

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences
Département de Physique

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Matériaux et Composants

**ETUDE THEORIQUE COMPARATIVE DE L'ADSORPTION
DES PARTICULES DES METAUX DE TRANSITION
RUTHENIUM (Ru) ET RHODIUM (Rh) SUR LA SURFACE
PROPRE D'OXYDE DE MAGNESIUM MgO(001)**

Par

Mohamed ELBAA

Devant le jury composé de

K. FERDJANI	Maître de Conférences	U.S.D de Blida	Président
D. KENDIL	Maître de Conférences	E.N.S, Kouba	Examineur
N. GABOUZE	Maître de Recherche	U.D.T.S, Alger	Examineur
M. BENTAIBA	Maître de Conférences	U.S.D de Blida	Rapporteur
A. BOUMEDDIENE	Chargé de cours	U.S.D de Blida	Co-promoteur

Blida, Septembre 2005

RESUME

L'étude des propriétés structurale, électronique et de spin des particules de métal Ru_x et Rh_x ($x = 1, \dots, 4$) seuls et en présence de la surface $MgO(001)$ est établie à l'aide d'un calcul SCF-LCAO-(HF, DFT) périodique. Les structures géométriques stables $Ru_x(Rh_x)$ et $Ru_x(Rh_x)/MgO(001)$ représentées par le modèle cluster et slab sont définies par les énergies de formation et d'adsorption optimales.

Le type de liaison M-M ($M = Ru, Rh$) et $M(Ru, Rh)-MgO(001)$ est discuté à partir de l'analyse qualitative de la densité d'état et de charge. La nature d'adsorption est déterminée en fonction des valeurs de l'énergie d'adsorption, de la distance M-MgO(001) et du type de liaison adsorbât-adsorbant.

ملخص

لقد تم دراسة الخواص الهندسية و الإلكترونية، و خواص اللف الإلكتروني للجسيمات Rh_x و Ru_x معزولة وبحضور السطح $MgO(001)$ باستعمال المبدأ الأول (ab initio) المعتمد على تقريب SCF-LCAO-(HF,DFT) الدوري. البنية الهندسية المستقرة $Ru_x(Rh_x)$ و $Ru_x(Rh_x)/MgO(001)$ الممثلة بنموذج الجسيمات الكبيرة (cluster) و الطبقات الذرية الدورية (slab) تحدد عن طريق طاقات التكوين و الإمتزاز المثلى. نوقشت نوع الرابطة $M-M$ ($M = Ru, Rh$) و $M(Ru, Rh)-MgO(001)$ من خلال التحليل النوعي لكثافات الحالة و الشحنة. طبيعة الإمتزاز حدد بدلالة قيم طاقة الإمتزاز، فاصلة و نوعية الرابطة $M-MgO(001)$.

ABSTRACT

The study of structural, electronic and spin properties of the microcluster Ru_x et Rh_x ($x = 1, \dots, 4$) alone and in the presence of MgO(001) Surface is established by ab initio SCF-LCAO-(HF, DFT) periodic approaches. The stable geometrical structures $Ru_x(Rh_x)$ and $Ru_x(Rh_x)/MgO(001)$ represented by cluster and slab model are defined by optimal formation and adsorption energy.

The type of bonding M-M ($M = Ru, Rh$) and M(Ru, Rh)-MgO(001) is discussed from the qualitative analysis of the density of state and charge. The nature of adsorption is given according to the value of the adsorption energy, the distance and type of the bonding M-MgO(001).

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de surface, interface et couche mince « LASICOM » du département de physique, faculté des sciences, Université Saad Dahlab de Blida. Je tiens à remercier le Dr K. Ferdjani, maître de conférences à l'Université Saad Dahlab de Blida et directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et d'avoir accepté de présider le jury du mémoire.

Je tiens à remercier le Dr M. Sidoumou, maître de conférences et ex-directeur du laboratoire « LASICOM » et mon ex-rapporteur, qui a initié ce travail.

Je remercie respectueusement le Dr M. Bentaiba, maître de conférences et chef de département de physique à l'Université Saad Dahlab de Blida, d'avoir accepté d'être le rapporteur de mon mémoire, ainsi que pour son encouragement constant et la grande confiance qu'il m'a accordée.

Il m'est également très agréable de remercier mon co-promoteur A. Boumeddiene qui a dirigé et suivi le développement de ce travail. Je le remercie profondément pour ces conseils, les idées, l'aide et l'encouragement qu'il n'a cessé de me prodiguer. Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans sa bienveillance de tous les instants

Le Dr. D. Kendil, maître de conférences à l'ENS Kouba, a accepté de juger ce mémoire, je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Le Dr. N. Gabouze, maître de recherche à l'UDTS-Alger, je lui exprime ma gratitude pour avoir également accepté de faire partie du jury mémoire.

Mes remerciements vont également à tous les membres du laboratoire « LASICOM », particulièrement M. Derbal, F. Bouamra, A. Ali Messaoud et ainsi R Aiad du laboratoire de chimie pour leurs encouragements et disponibilités.

J'adresse mes sincères remerciements à tous mes collègues du laboratoire et à tous mes amis pour leur soutien et leur aide amicale constants tout au long de ce travail.

Ma profonde reconnaissance s'adresse à mes parents qui m'ont appris à aimer la science et qui m'ont inlassablement encouragé lors de la préparation de ce mémoire, qu'ainsi à mon frère et à mes sœurs et à toute ma famille.

Et enfin je remercie tous les membres de département de physique et de chimie à l'Université Saad Dahlab de Blida et à tous ceux qui m'ont apporté une aide pour la réalisation de ce travail.

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.

Figure 1.1 Cellule élémentaire des structures cristallines (a) du Ruthénium (b) du Rhodium.....	15
Figure 1.2 Cellule élémentaire de la structure cristalline d'Oxyde de Magnésium MgO...	18
Figure 1.3 Structure Cristalline (a) et réseau réciproque (b) de la surface MgO(001). $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ sont les vecteurs de translation fondamentaux de la cellule primitive. $\vec{a}_1^*$ et $\vec{a}_2^*$ désignent les vecteurs de translation fondamentaux du réseau réciproque. La première zone de Brillouin est limitée par le trait (.....). (Δ, Σ, Z) et (Γ, X, M) sont de l'ordre les directions et les points de haute symétrie.....	18
Figure 1.4 Densité de charge totale (a), différentielle (c) et structure de bande d'énergie de la surface MgO(001).....	20
Figure 1.5 Densité d'état totale et projetée sur les atomes O, Mg et les orbitales atomiques s, p de l'oxygène, avec un calcul B3PW, du bulk MgO (—) et de la surface MgO(001) (—) représentée par le modèle Slab d'épaisseur n=1.....	21
Figure 2.1 Evolution des méthodes de calcul.....	22
Figure 3.1 Sites d'adsorption géométrique possible de la surface MgO(001) a) Magnésium Mg b) Oxygène O c) interstitiel O-O (Mg-Mg).....	34
Figure 3.2 Atome de métal M(Ru, Rh) présenté dans différentes cellule élémentaire de la surface MgO(001) a) $\theta=1/1$ ((1x1)p) a) $\theta=1/2$ (($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)p) c) $\theta=1/4$ ((2x2)p) d) $\theta=1/8$ ((2 $\sqrt{2}$ x2 $\sqrt{2}$)p).....	34
Figure 3.3 a) Modèle géométrique de particules de métal Mx (Ru _x , Rh _x) 1- dimère 2- trimère 3- tétramère. b) Modèle slab d'épaisseur n = 3 de la surface MgO(001)	36
Figure 3.4 Variation d'énergie d'adsorption de la structure Rh/MgO(001) en fonction de distance Rh-MgO(001) pour différente sites d'adsorption et un calcul a) UHF b) B3PW c) B3LYP.....	45
Figure 3.5 Variation d'énergie d'adsorption de la structure Ru/MgO(001) en fonction de distance Ru-MgO(001) pour différente site d'adsorption et un calcul a) UHF b) B3PW c) B3LYP.....	46

Figure 3.6	Variation de l'énergie d'adsorption d'atomes Ru et Rh en fonction de distance M-O avec un calcul B3PW et un tau de couverture (a) $\theta = 1/1$ (b) $\theta = 1/2$ c) $\theta = 1/4$ d) $\theta = 1/8$	49
Figure 3.7	Variation de l'énergie de formation des monocouches M(Ru, Rh) en fonction des structures cristallines hexagonale et carrée.....	52
Figure 3.8	Variation d'énergie d'adsorption de la structure M_x (Ru, Rh)/MgO(001) ($x=2-4$) en fonction des distances M-MgO(001) , M-M et l'angle α entre les atomes formant le trimère avec un calcul B3PW.....	56
Figure 3.9	Représentation des réseaux commensurables des structures monomère, dimère, trimère et tétramère M/MgO(001).....	59
Figure 3.10	Variation d'énergie d'adsorption de différentes structures M/MgO(001) en fonction de distance M-O.....	64
Figure 3.11	Densité de charge totale et différentielle des particules stables Ru_x ($x=2, 3$ et 4).....	67
Figure 3.12	Densité de charge totale et différentielle des particules stables Rh_x ($x=2, 3$ et 4).....	68
Figure 3.13	Densité de charge totale et différentielle du système (a) monomère Ru/MgO(001) (b) dimère Ru/MgO(001) (c) monomère Rh/MgO(001) (d) dimère Rh/MgO(001)	73
Figure 3.14	Densité de charge totale et différentielle du système trimère Ru/MgO(001) pour les directions a) [110] b) [100] et tétramère Ru/MgO(001) c) [110] d) [100].....	74
Figure 3.15	Densité de charge totale et différentielle du système trimère Rh/MgO(001) pour les directions a) [110] b) [100] et tétramère Rh/MgO(001) c) [110] d) [100].....	75
Figure 3.16	Structure de bande des particule de métal M_x /(Ru, Rh)MgO(001) a) M/MgO(001) b) M_2 /MgO(001) c) M_3 /MgO(001) d) M_4 /MgO(001).....	77
Figure 3.17	Densité d'état totale et projetée sur les orbitale atomique P de O et d de Ru et Rh de système a) Rh/MgO(001) b) Ru/MgO(001)	78
Figure 3.18	Densité d'état totale et projetée sur les orbitale atomique p de O et d de Ru et Rh de système a) Rh_2 /MgO(001) b) Ru_2 /MgO(001).....	79
Figure 3.19	Densité d'état totale et projetée sur les orbitale atomique p de O et d de Ru et Rh de système a) Rh_3 /MgO(001) b) Ru_3 /MgO(001).....	80
Figure 3.20	Densité d'état totale et projetée sur les orbitale atomique p de O et d de Ru et Rh de système a) Rh_4 /MgO(001) b) Ru_4 /MgO(001).....	81

Tableau 1.1 Propriétés physiques des métaux de transition Ru et Rh.....	15
Tableau 1.2 Grandeurs physiques de l'oxyde de magnésium MgO	17
Tableau 1.3 Energie de la surface MgO(001) en fonction du nombre de couche atomique.....	19
Tableau 1.4 : Degré d'ionicté, transfert de charge et population de recouvrement des atomes O et Mg de la surface MgO(001) et du bulk MgO avec différentes méthodes de calculs.....	19
Tableau 3.1 Exposants optimales des bases de STOLLP de Ru et Rh adaptées à la structure M(Ru, Rh)/MgO(001).....	32
Tableau 3.2 Energies totale et de formation du particules Ru _x calculées avec CRYSTAL 98.....	38
Tableau 3.3 Energies totale et de formation des particules Rh _x calculées avec CRYSTAL 98.....	39
Tableau 3.4 Configurations électronique et différente de spin n _α -n _β optimales des particules des métaux Ru _x et Rh _x	40
Tableau 3.5 Influence de la configuration électronique sur l'énergie totale et de formation des structures Ru _x et Rh _x stables.....	42
Tableau 3.6 Energie d'adsorption du système M(Ru, Rh)/MgO(001) aux sites d'adsorption O, Mg et O-O.....	48
Tableau 3.7 Variation d'énergie d'adsorption en fonction des configurations électronique de la structure M (Ru, Rh)/MgO(001).....	48
Tableau 3.8 Energie d'adsorption de la structure M(Ru, Rh)/MgO(001) en fonction de distance M-O avec les méthodes UHF, B3PW et B3LYP.....	50
Tableau 3.9 Energies de formation des monocouches Ru et Rh des structures cristallines carrée et hexagonale.....	53
Tableau 3.10 Energie d'adhérence de la structure monocouche M(Ru, Rh)/MgO(001)...	54
Tableau 3.11 Energie d'adsorption des structures dimère, trimère et tétramère M(Ru, Rh)/MgO(001).....	57
Tableau 3.12 Energies totale et d'adsorption des structures M _x (Rh, Ru)/MgO(001) obtenues par un calcul B3PW pour différentes configurations.....	60
Tableau 3.13 Energie totale de formation par atome de la monocouche M _x (Ru, Rh) isolées et en interaction avec la surface MgO(001) par un calcul DFT.....	61

Tableau 3.14	Energie de formation de monocouche stable et instable M(Ru, Rh) isolées et en interaction avec la surface MgO(001).....	61
Tableau 3.15	Configuration électronique et densité de spin du microcluster M_x (Ru, Rh) isolé et en interaction avec la surface MgO(001).....	62
Tableau 3.16	paramètres de maille des différentes structures géométrique du microcluster M_x (Ru, Rh).....	62
Tableau 3.17	Comparaison des résultats obtenues pour le système Rh/MgO(001) avec d'autre travaux.....	63
Tableau 3.18	Energie d'adsorption optimale de système M(Pd, Rh, Ru, Ti)/MgO(001) pour des taux de couvertures et des distances M-O optimales.....	64
Tableau 3.19	Charges de recouvrement et populations des orbitales atomique des atomes M avant et après la formation des particules M_x ($x = 2 - 4$).....	66
Tableau 3.20	a) charge de recouvrement et quantité de charge transférée dans les O.A de valence des atomes O, Mg et Ru de structure Ru_x /MgO(001) ($x=1-4$) b) population des O.A de valence des atomes O, Mg et Ru formant la structure Ru_x /MgO(001) ($x = 1-4$)	70
Tableau 3.21	a) charge de recouvrement et quantité de charge transférée dans les O.A de valence des atomes O, Mg et Rh de structure Rh_x /MgO(001) ($x=1-4$) b) population des O.A de valence des atomes O, Mg et Rh formant la structure Rh_x /MgO(001) ($x = 1-4$).....	71

TABLE DES MATIERES

RESUME.....	
REMERCIEMENTS.....	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	
TABLE DE MATIERES.....	
INTRODUCTION.....	12
1. PROPRIETES DES METAUX DE TRANSITION Ru, Rh ET DE LA SURFACE MgO(001).....	14
1.1 Introduction.....	14
1.2 Propriétés des métaux de transition Ru et Rh.....	14
1.2.1 Métaux de transition Ru et Rh massifs (3d).....	14
1.2.2 Métaux de transition Ru et Rh de faible dimensionnalité.....	16
a- propriétés magnétiques	16
b- Surfaces, films minces et agrégats de métaux de transition (3d, 4d, 5d).....	16
1.3 Propriétés de la surface de l'oxyde de magnésium MgO(001).....	17
2. METHODES DE CALCUL AB-INITIO.....	22
2.1 Introduction.....	22
2.2 Approximation de Hartree-Fock (HF) périodique.....	23
2.2.1 Matrice de Fock d'un système à couches fermées.....	25
2.2.2 Matrice de Fock d'un système à couches ouvertes (UHF-Pople-Nesbet).....	27
2.3 L'approximation de la fonctionnelle densité.....	27
2.3.1 Approximation de la fonctionnelle densité locale (LDA – LSDA).....	29
2.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	29
2.3.3 Modèles hybrides de fonctionnelles d'énergie d'échange et de corrélation...29	
2.4 Les bases.....	30
2. ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES ET DE SPIN	
DES PARTICULES DE METAL Ru _x ET Rh _x LIBRES ET SUPPORTEES.....	31
3.1 Introduction.....	31
3.2 Détails de calcul.....	31
3.3 Résultats et discussions.....	35

3.3.1 Introduction.....	35
3.3.2 Etude des propriétés structurale particule de métal Ru _x (Rh _x) seule et adsorbées	35
3.3.2.1 Particules de métal Ru _x (Rh _x) seuls	35
3.3.2.2 Particules de métal Ru _x (Rh _x) adsorbées.....	43
a- monocouche de monomère Ru (Rh).....	43
3.3.2.3 Modifications des propriétés structurales des particules de métal isolées.....	60
3.3.2.4 Comparaison avec d'autres résultats.....	63
3.3.3 Propriétés électroniques.....	65
3.3.3.1 Particule de métal isolée.....	65
3.3.3.2 Particules de métal supportées.....	69
CONCLUSION.....	82
REFERENCES.....	83

INTRODUCTION

Les particules de métal ou semiconducteur appelées aussi agrégats ou clusters sont considérées comme un nouvel état de la matière. Un état intermédiaire entre les phases gazeuse et solide.

Actuellement les particules de métal ne sont plus considérées comme un pont entre les molécules et les solides, mais comme des particules aux propriétés propres. Les agrégats sont classés selon leur aspect dimensionnel en trois groupes ; les grands, les intermédiaires et les petits. Les grands agrégats possèdent des propriétés très proches de celles des solides de même nature. Les agrégats intermédiaires et de petite taille sont fondamentalement différents des solides, leurs propriétés dépendent de leur dimension et de la géométrie selon laquelle sont disposés les atomes qui les composent. Les agrégats existent à l'état libre, en suspension dans les liquides, injectés comme dopants dans des systèmes microporeux où déposés sur des substrats.

Les propriétés spécifiques des agrégats leur confèrent d'importantes applications dans des domaines très variés tels que l'électronique, la photographie, l'optique, le magnétisme, la catalyse hétérogène... [1-6].

Certains métaux de transition n'exhibent des propriétés magnétiques que sous forme d'agrégats [7]. L'idée fût alors de transférer ces propriétés spécifiques aux couches minces en faisant croître celles-ci par dépôt d'agrégats. A partir de là, de nombreux travaux se sont intéressés au comportement de dépôt d'agrégats ou agrégats supportés sur des substrats métalliques ou d'oxyde de métaux. Des études expérimentales ont trouvé que les agrégats supportés migrent sur la surface d'un substrat, se regroupent et donnent naissance à des îlots 3d ou 2d dendritiques. Aujourd'hui les études sur la croissance cristalline aussi bien que le comportement magnétique de dépôt d'agrégats sont étroitement liés.

Les métaux de transition des séries 4d et 5d sont non magnétiques dans le volume [8]. Cependant, des calculs ab-initio montrent que la diminution du nombre des plus proches voisins devrait provoquer l'apparition d'un moment magnétique sur une monocouche ou agrégats de métaux de transition 4d et 5d [9].

Depuis les calculs de Reddy et Coll qui montraient que les agrégats libres de Ru, Rh et Pd sont magnétiques, de nombreux calculs ont été effectués en considérant des configurations diverses d'agrégats libres ou supportés et des chaînes d'atomes. Les calculs ont montré que les agrégats Ru et Rh supportés sur des surfaces métalliques sont magnétiques quelle que soit leurs configurations géométriques.

D'autre part l'utilisation des agrégats de taille donnée comme briques élémentaires lors de la croissance de films minces sur substrat, il devient possible de générer les matériaux originaux, en jouant sur des paramètres comme la taille de l'agrégat initial et les propriétés structurales et électroniques qui lui sont propres. A titre d'exemple, le dépôt d'agrégat selon le mode de croissance Volmer et Weber [10] est exploité pour réaliser des nanostructures.

Le sujet de mémoire de Magister proposé dans ce travail prend en considération les motifs exposés dans la présente introduction. Nous avons étudié théoriquement les propriétés structurales, électroniques et de spin d'agrégat de petite taille Rh_x ($x = 1-4$) et Ru_x ($x = 1-4$) libres et supportés sur la surface MgO(001). Pour cela nous avons utilisé un calcul ab-initio SCF-LCAO-(HF, DFT) périodiques.

Nous présentons dans le premier chapitre les données disponibles sur les propriétés des métaux Rh et Ru, des agrégats Rh et Ru et de la surface MgO(001).

Dans le deuxième chapitre, sont résumés les méthodes de calcul SCF-LCAO-(HF, DFT) périodiques.

Le troisième chapitre comprend les détails de calcul, l'étude des propriétés structurales et électroniques et de spin des agrégats Rh_x et Ru_x libres et supportés.

Enfin nous terminons par une conclusion générale.

CHAPITRE 1

PROPRIETES DES METAUX DE TRANSITION Ru, Rh

ET DE LA SURFACE MgO(001)

1.1 Introduction

Les métaux de transition Ru et Rh existent à l'état massif (tridimensionnelle) et dans des systèmes de faible dimensionnalité. On entend par système de faible dimensionnalité les agrégats libres (0d) ou supportés sur un substrat, les chaînes d'atomes (1d), les films minces ou les surfaces libres (2d). Ils suscitent un grand intérêt tant sur le plan technologique que fondamental, du fait de leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques originales. Le mode de croissance et d'influence des effets de taille, de forme, d'organisation spatiale, d'environnement local sur les propriétés optiques, magnétiques et électroniques sont des axes de recherche privilégiés.

1.2 Propriétés des métaux de transition Ru et Rh

1.2.1 Métaux de transition Ru et Rh massifs (3d)

Le Ruthénium et Rhodium sont des métaux gris-blanc. Le premier a été découvert pour la première fois par J. A. Sniadecki (Pologne) en 1808, puis à nouveau par Karlovich Klaus (Russie) en 1844, son nom vient du latin "Ruthénia" qui veut dire Russie, et le deuxième par William Hyde Wollaston (Angleterre) en 1803, son nom vient du grec « Rhondon » signifiant Rose [11, 12]. Le Ruthénium et le Rhodium ne réagissent pas avec l'air, l'eau et les acides, ils réagissent seulement avec les bases fondues. Le Ruthénium et le Rhodium sont utilisés comme catalyseurs dans les réactions chimiques, dans le raffinement de pétrole, la corrosion et la réalisation de contacts résistants

Le Ruthénium cristallise dans une structure hexagonale compacte ($P6/mmm$) de paramètres de maille $a_1 = a_2 = 2.70 \text{ \AA}$ et $a_3 = 4.28 \text{ \AA}$. La structure cristalline du Rhodium est cubique F ($Fm3m$) de paramètre de maille $a = 3.80 \text{ \AA}$ [13] (figure 1.1). les grandeurs physiques remarquables du Ruthénium et le Rhodium sont résumées dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Propriétés physiques des métaux de transition Ru et Rh [13].

	Ru	Rh
Masse atomique relative	101.07	102.905
Point de fusion	2334 °C	1966 °C
Point d'ébullition	47150 °C	3727 °C
Densité (à 293 K)	12370 Kg/m ³	12410 Kg/m ³
Rayon atomique	1.89 Å°	1.83 Å°
Rayon ionique (+4)	0.69 Å°	0.67 Å°
Rayon covalent	1.25 Å°	1.25 Å°
Configuration électronique	[Kr] 4d ⁷ 5s ¹	[Kr] 4d ⁸ 5s ¹
Energie de cohésion	6.5 eV	5.9 eV

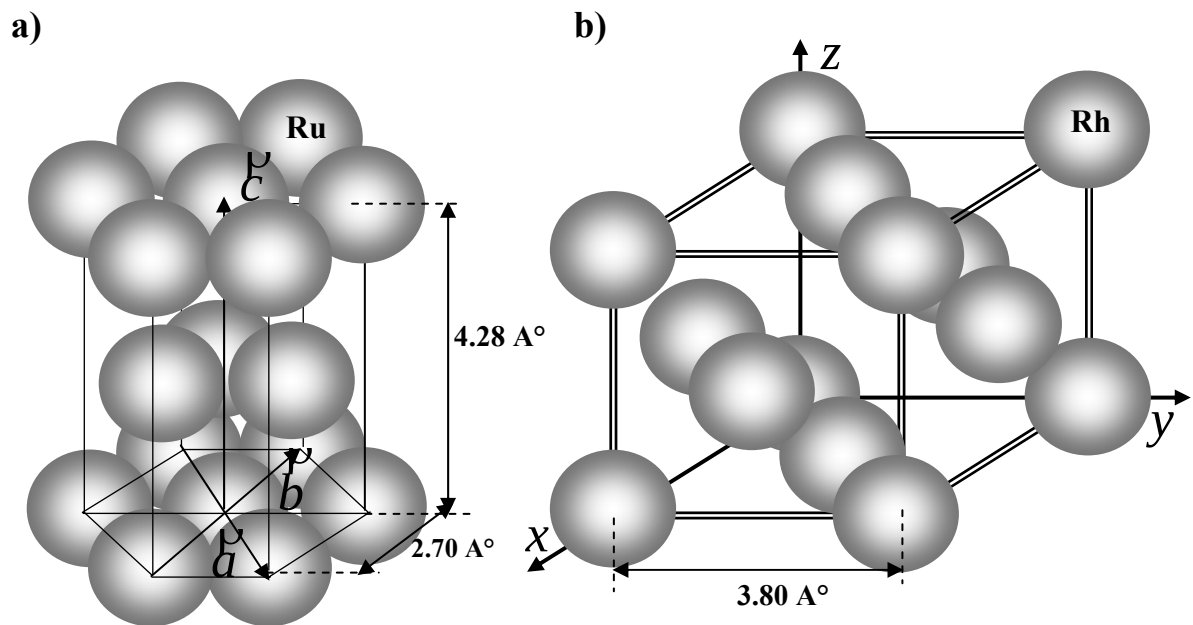


Figure 1.1: cellule élémentaire des structures cristallines
 (a) du Ruthénium (b) du Rhodium

1.2.2 Métaux de transition Ru et Rh de faible dimensionnalité :

Le dépôt d'agrégats préformés en phase gazeuse est apparu vers la fin des années 80 comme une technique complémentaire à la déposition d'atomes. L'idée fut alors de transférer les propriétés spécifiques des agrégats aux couches minces en faisant croître celles-ci par dépôt d'agrégats préformés. Cependant, une fois qu'ils sont déposés, les agrégats migrent sur le substrat, s'agglomèrent entre eux et donnent naissance à des structures complexes (3d) et 2d (dendrites). Le modèle numérique DLA (Diffusion Limited Aggregation) [14, 15] est utilisé pour simuler la génération de formes dendritiques. La compréhension du mécanisme de nucléation et de la coalescence des agrégats suggère quelles conditions choisir pour contrôler la croissance dans toutes ses étapes et l'orienter vers les propriétés structurales, électroniques et magnétiques désirées.

a- propriétés magnétiques :

Les propriétés magnétiques sont dues aux électrons. Le magnétisme des métaux de transition est déterminé essentiellement par les électrons de l'O.A d. Les métaux de transition de faible dimensionnalité qui présentent du magnétisme se divisent en deux grandes familles : ceux qui sont magnétiques dans le massif (O.A : $3d^x$) et ceux qui ne sont pas magnétiques dans le massif (O.A : $4d^x$; $5d^x$) mais qui peuvent le devenir, par réduction de la dimensionnalité. Dans les systèmes de faible dimension, l'environnement atomique est différent de celui des atomes dans le volume de fait de la diminution du nombre des plus proches voisins. Du point de vue de la structure électronique, cela entraîne des changements importants dans la densité d'état locale des métaux de transition. Par conséquent, on peut s'attendre à des modifications dans les propriétés magnétiques.

a.1- Surfaces, films minces et agrégats de métaux de transition (3d, 4d, 5d):

Pour les métaux de transition, les calculs ab-initio ont prédits l'apparition d'un moment magnétique élevé à la surface non relaxée ou dans les films ultraminces. Les mêmes calculs ont montré qu'une diminution de la taille, donc du nombre des plus proches voisins, entraîne un rétrécissement de la densité d'état qui s'accompagne d'une augmentation du moment magnétique. Le caractère magnétique des surfaces et des films minces de métaux de transition (3d) est également déterminé par la compétition entre les interactions d'échanges électronique intra-atomiques et inter-atomiques. En effet, comme

le transfert d'électrons d'un atome à un autre dépend de la séparation entre les atomes (distance inter-atomiques) et comme la bande « d » est partiellement remplie, les métaux de transition (3d) auront tendance à être fortement magnétiques si le réseau est dilaté (faible densité atomique) et moins si le réseau est contracté (forte densité atomique).

Des calculs ab-initio ont montré également que la diminution du nombre des plus proches voisins devrait provoquer l'apparition d'un moment magnétique sur une monocouche de métaux de transition (4d, 5d).

On explique de la même manière le magnétisme des agrégats de métaux de transition. De nombreux calculs ont montré que les agrégats de Ru et Rh libres et supportés sur des substrats métalliques et d'oxyde de métaux sont magnétiques quelle que soit leurs structures géométriques.

1.3 Propriétés de la surface de l'oxyde de magnésium MgO(001)

L'Oxyde de magnésium cristallise dans une structure cubique F de type NaCl (figure 1.2) de symétrie d'espace $Fm\bar{3}m$, de paramètre de maille $a = 4.21 \text{ \AA}$ à $T = 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [16, 17, 18]. Les grandeurs physiques remarquables de l'oxyde de magnésium sont indiquées dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Grandeurs physiques de l'oxyde de magnésium MgO [17, 19].

Densité	3.58 g.cm^3
Point de fusion	3073 K
Indice de réfraction	1.7350
Conductivité thermique	$30 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $T = 30 \text{ K}$
$r (\text{Mg}^{+2})$	$0.86 \text{ \AA}$
$r (\text{O}^{-2})$	$1.26 \text{ \AA}$

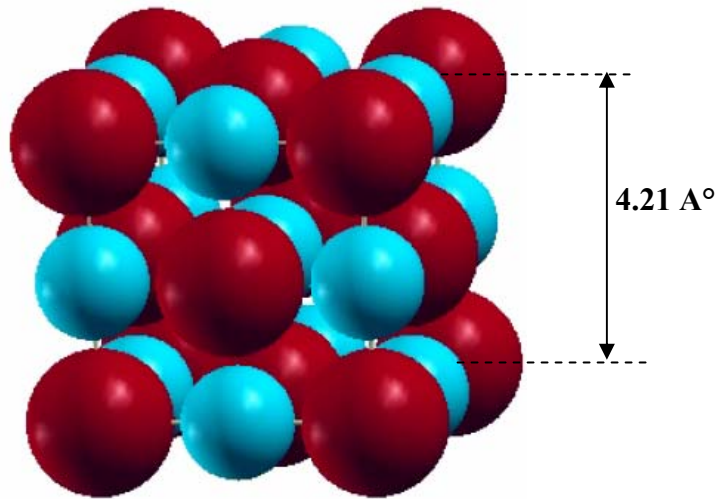


Figure 1.2 : cellule élémentaire de la structure cristalline d'Oxyde de Magnésium MgO

La surface MgO(001) de structure cristalline carrée ($P4mm$) avec un paramètre de maille $a = 2.98 \text{ Å}$ est faiblement relaxée [20 - 23] (figure 1.3).

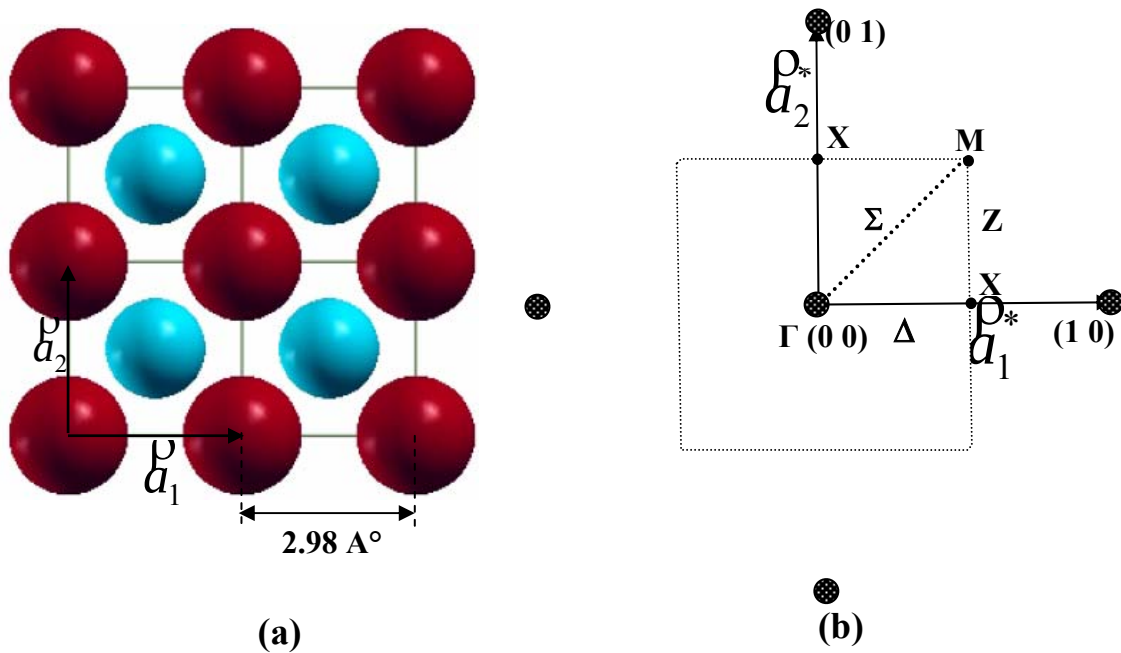


Figure 1.3: Structure Cristalline (a) et réseau réciproque (b) de la surface MgO(001).

$\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ sont les vecteurs de translation fondamentaux de la cellule primitive.
 $\vec{a}_1^*$ et $\vec{a}_2^*$ désignent les vecteurs de translation fondamentaux du réseau réciproque. La première zone de Brillouin est limitée par le trait (.....)
 (Δ , Σ , Z) et (Γ , X , M) sont de l'ordre les directions et les points de haute symétrie

Les énergies de surface [4, 21] mesurées expérimentalement et prédites par le calcul ab-initio en fonction du nombre de couche atomique (n) sont très proches (tableau 1.3).

Tableau 1.3 : Energie de la surface MgO(001) en fonction du nombre de couches atomiques.

Nombre de couches n	Méthode de calcul	Energie de surface S (a.u.)
1	RHF	0.0252
	B3PW	0.0274
	B3LYP	0.0223
2	RHF	0.0242
	B3PW	0.0294
	B3LYP	0.0207
3	RHF	0.0242
	B3PW	0.0301
	B3LYP	0.0198
Exp [24]		0.021-0.024

Le degré d'ionicté de la surface MgO(001) est inférieur à celui du bulk MgO (tableau 1.4). Le caractère ionique de la surface MgO(001) [25] apparaît nettement dans le tracé de la densité de charge totale et différentielle (figure 1.4.a.b).

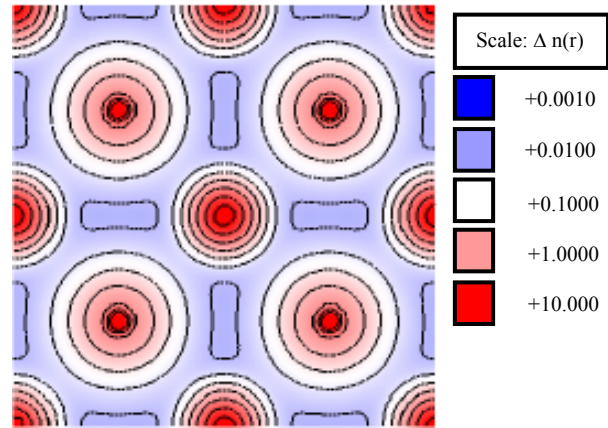
L'énergie de gap de la surface MgO(001) obtenue avec le calcul B3PW est surestimée (8 eV) (figure 1.4.c) par rapport à celle de l'expérimental (7.3 eV) [16]. La bande de valence au voisinage du niveau de Fermi se compose seulement des O.A. p de l'atome O (figure 1.5).

Tableau 1.4 : Degré d'ionicté, transfert de charge et population de recouvrement des atomes O et Mg de la surface MgO(001) et du bulk MgO avec différentes méthodes de calculs.

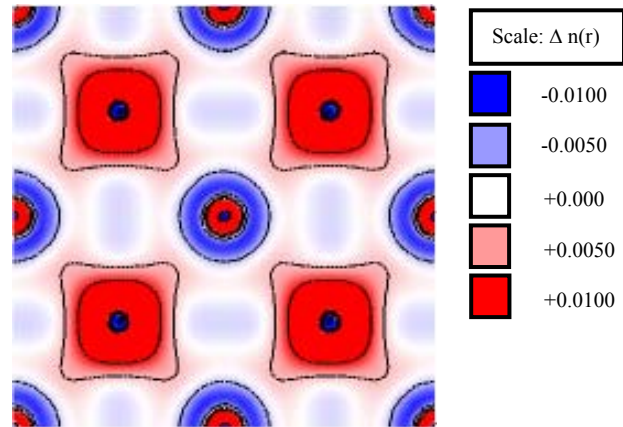
	Méthode de calcul	X(Mg ^{+x})	Y(O ^{-y})	Transfert de charge	q _{Mg-O}
Surface [26]	RHF	1.83-1.848*	1.83-1.848*	0.17-0.152*	0.01-0.018*
	B3PW	1.78-1.798*	1.78-1.798*	0.22-0.202*	0.04-0.023*
	B3LYP	1.78-1.788*	1.78-1.788*	0.22-0.212*	0.05-0.025*
	EXP	1.2 [27..]	1.2 [27]	-	-
Bulk [26]	RHF	1.89-1.894*	1.89-1.894*	0.11-0.106*	0.011-0.019*
	B3PW	1.83-1.861*	1.83-1.861*	0.17-0.139*	0.06-0.027*
	B3LYP	1.82-1.83*	1.82-1.83*	0.18-0.170*	0.065-0.029*
	EXP	1.2 [27]	1.2 [27]	-	-

(*: nos calculs)

a)



b)



c)

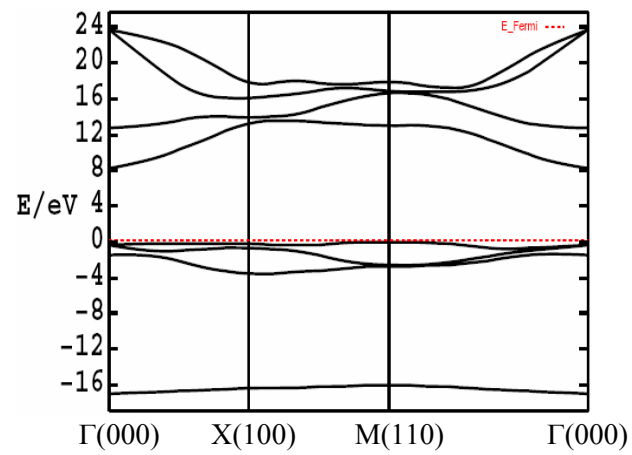


Figure 1.4 densité de charge totale (a), différentielle (c) et structure de bande d'énergie de la surface MgO(001)

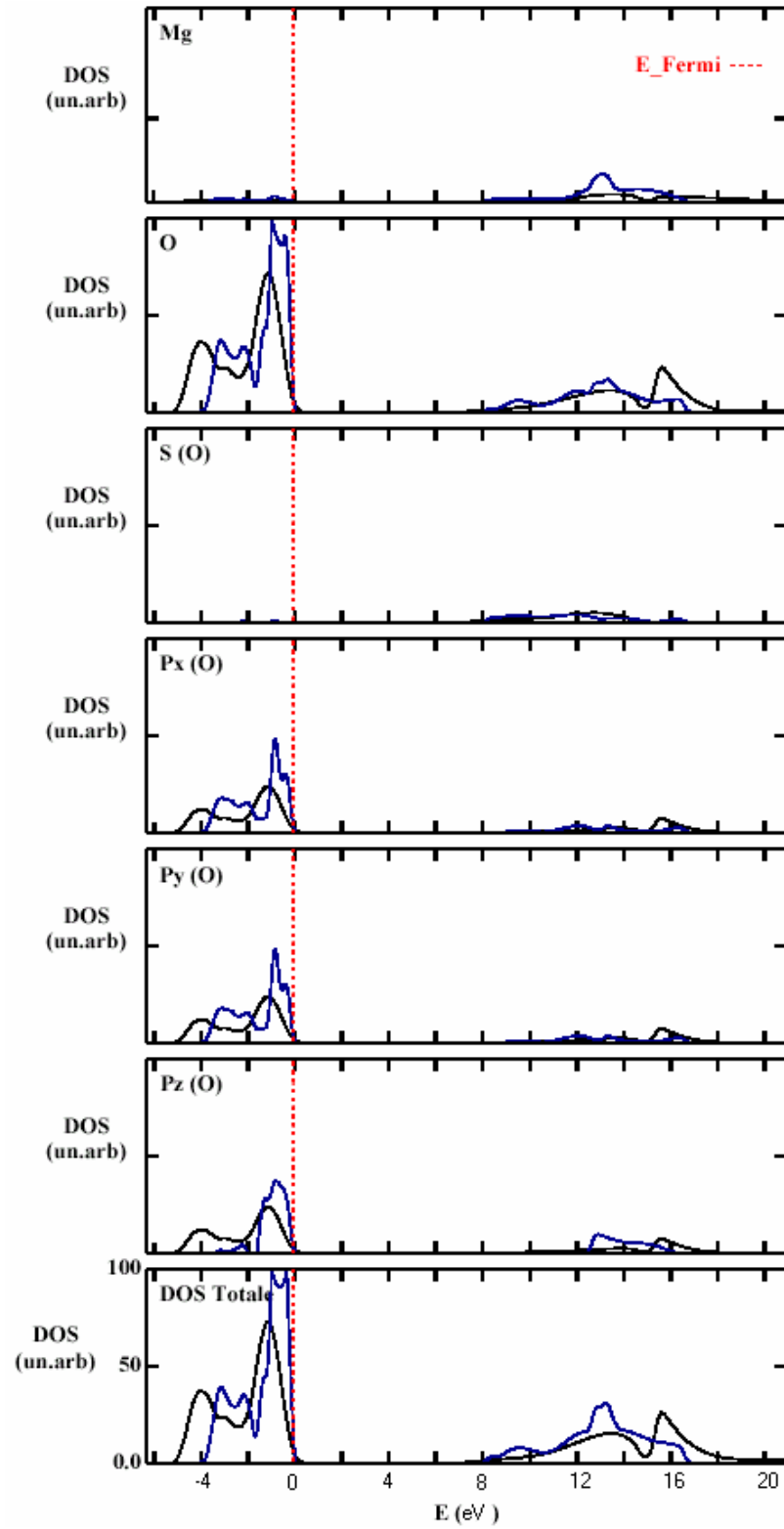


Figure 1.5 : Densité d'état totale et projetée sur les atomes O, Mg et les orbitales atomiques s, p de l'oxygène, avec un calcul B3PW, du bulk MgO (—) et de la surface MgO(001) (—) représentée par le modèle Slab d'épaisseur $n=1$.

CHAPITRE 2

METHODES DE CALCUL AB-INITIO

2.1 Introduction

Actuellement la prédiction par le calcul ab-initio des propriétés structurales et électroniques d'un système physique est considérée comme une étape nécessaire à l'étude expérimentale. Les résultats prédits sont utilisés pour une meilleure orientation de l'expérience. De même, la disponibilité d'un résultat expérimental permet d'améliorer les modèles et méthodes de calcul existants. Cette complémentarité entre le calcul ab-initio et l'expérience est à l'origine des idées nouvelles dans le développement de nouveaux matériaux ou de procédés expérimentaux plus performants. A titre exemple on peut citer le domaine de la physique des systèmes de faible dimensionnalité où les calculs ab-initio sont incontournables dans la compréhension des mécanismes de formation des nanostructures.

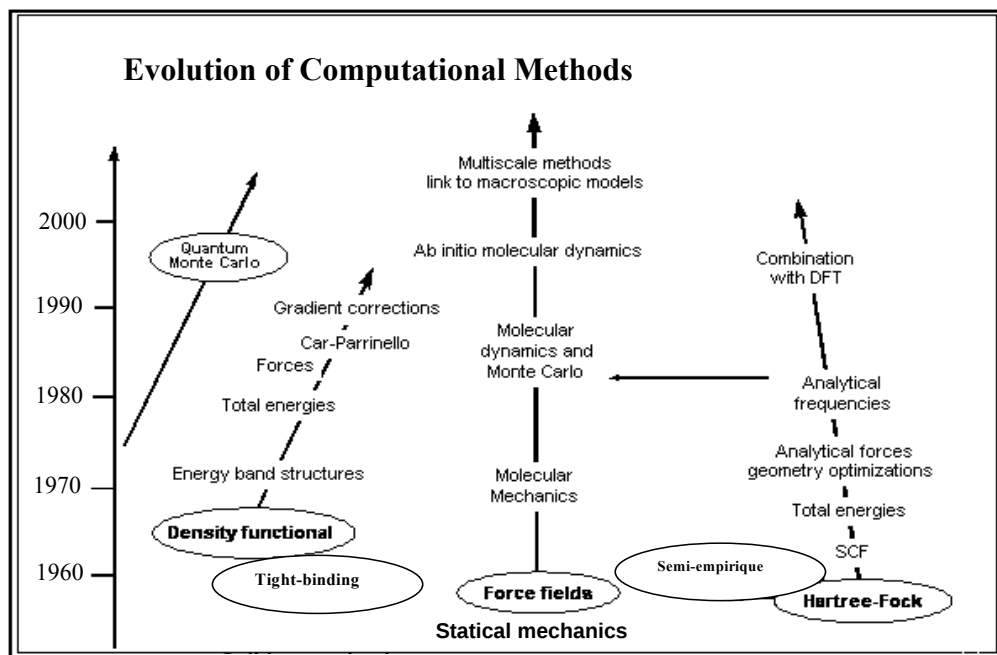


Figure 2.1 Evolution des méthodes de calcul

Pour comprendre les détails de calcul développés dans le chapitre 3, nous avons jugé utile de résumer dans le présent chapitre l'essentiel des méthodes de calcul ab-initio utilisant les approximations de Hartree-Fock et de la fonctionnelle densité périodiques [26, 28-30].

2.2 Approximation de Hartree-Fock (HF) périodique

L'approximation de HF est l'une des premières méthodes de calcul SCF-LCAO appliquée à des systèmes périodiques [31, 32]. Elle fut introduite pour la première fois à travers la méthode cellulaire proposée par Wigner et Seitz [33, 34].

Dans le calcul HF-LCAO-SCF périodiques, les grandeurs et propriétés physiques sont calculées par cellule puis généralisées à tout le réseau cristallin à l'aide de la symétrie translatrice et le théorème de Bloch [35-37]. L'effort de calcul HF-SCF-LCAO périodique est considérable et ne peut être exécuté entièrement dans le réseau direct. Pour atténuer cet effort, une adaptation de la symétrie du réseau au calcul HF-SCF-LCAO avec l'introduction du concept de la zone de Brillouin [38-42] du réseau réciproque comme lieu de calcul sont nécessaires.

L'approche de HF-SCF-LCAO périodique est analogue à celle du système moléculaire [40]. La différence entre les deux approches apparaît essentiellement dans la définition des fonctions orbitales intervenant dans le déterminant de Slater [33]. Par analogie avec les fonctions orbitales moléculaires, les fonctions d'onde (ϕ) d'un système périodique sont appelées fonctions orbitales cristallines (O.C) monoélectronique [44]:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\omega} a_{\omega i} \varphi_{\omega}(\Omega, \mathbf{r} - \mathbf{g} - \mathbf{S}_{\omega}). \quad (1)$$

dans laquelle φ_{ω} est appelée orbitale atomique cristalline (O.C.A)

$\mathbf{g} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ vecteur de translation du réseau direct et vecteur position de la cellule de référence.

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$: vecteurs de translation fondamentaux du réseau direct.

$\mathbf{S}_{\omega}$: vecteur position de l'atome dans la cellule de référence.

$\Omega = (n, l, m)$.

$\mathbf{r}$: vecteur position de l'électron par rapport à la cellule ($\mathbf{g} = \mathbf{0}$).

φ_{ω} : la $\omega^{ième}$ orbitale de l'atome de vecteur position $\mathbf{S}_{\omega}$

Dans le réseau réciproque $l'(A.C.O)_\omega$ et $l'(O.C)_i$ sont définies dans une base de fonction de Bloch (B. F) par les relations [36, 45]:

$$\varphi_\omega(\vec{k}, \vec{r}) = N^{-1/2} \sum_{\vec{g}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}} \varphi_\omega(\Omega, \vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_\omega) , \quad (2)$$

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) = N^{-1/2} \sum_{\omega} \sum_{\vec{g}} a_{\omega i}(\vec{k}) \varphi_\omega(\Omega, \vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_\omega) e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}} . \quad (3)$$

La sommation est faite sur toutes les cellules élémentaires de vecteur position $\vec{g}$ formant le réseau direct.

La présence de vecteur d'onde $\vec{k}$ dans les $(A.O.C)_\omega$ nécessite, par analogie au découpage cellulaire effectué dans le réseau direct (RD), un découpage du réseau réciproque (RR) en zone, appelée Zone de Brillouin.

Les valeurs de $\vec{k}$ permises sont ainsi limitées à certains points $\vec{k}_i$ dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (IFBZ). Les points $\vec{k}_i$ appelés « points spéciaux » [39-41], choisis selon les considérations de symétrie ponctuelle de RR, permettent une réduction considérable de l'effort de calcul HF-SCF-LCAO.

$l'(A.C.O)_\omega$ exprimée aux points $\vec{k}_i$:

$$\varphi_\omega(\vec{k}_i, \vec{r}) = N^{-1/2} \sum_{\vec{g}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{g}} \varphi_\omega(\Omega, \vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_\omega) , \quad (4)$$

$$\varphi_i(\vec{k}_i, \vec{r}) = N^{-1/2} \sum_{\omega} \sum_{\vec{g}} a_{\omega i}(\vec{k}_i) \varphi_\omega(\Omega, \vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_\omega) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{g}} .$$

Avec $\vec{k} = u\vec{a}_1^* + v\vec{a}_2^* + w\vec{a}_3^*$

$\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*$: vecteurs de translation fondamentaux de RR.

Les meilleures orbitales cristallines (O.C) et les énergies qui leur sont associées sont déterminées à partir des équations integro-différentielles de Roothaan-Pople-Nesbet, réécrites pour un système périodique sous la forme [43, 45]:

$$F(\vec{k}) A(\vec{k}) = S(\vec{k}) A(\vec{k}) E(\vec{k}) , \quad (5)$$

$$F^\alpha(\vec{k}) A^\alpha(\vec{k}) = S^\alpha(\vec{k}) A^\alpha(\vec{k}) E^\alpha(\vec{k}) , \quad (6)$$

$$F^\beta(\vec{k}) A^\beta(\vec{k}) = S^\beta(\vec{k}) A^\beta(\vec{k}) E^\beta(\vec{k}) ,$$

dans lesquelles :

$F(\vec{k})$: la matrice de Fock dans le réseau réciproque.

$$F(\vec{k}) = \sum_{\vec{g}} F(\vec{g}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}}$$

$F(\mathcal{G})$: la matrice de Fock dans le réseau direct.

$A(\mathcal{K})$: matrice des vecteurs propres $a_{\alpha}(\mathcal{K})$ de l'approximation LCAO (3)

$S(\mathcal{K})$: matrice de recouvrement entre les fonctions de Bloch $\varphi_{\omega}(\mathcal{K}, \mathcal{P})$

$E(\mathcal{G})$: matrice énergie diagonale.

Les coefficients $a_{\alpha}(\mathcal{K})$ sont déterminés en résolvant le système d'équation (5) (resp.(6)) avec la méthode SCF.

2.2.1 Matrice de Fock d'un système à couches fermées

La matrice de Fock est représentée par l'opérateur de Fock $\hat{F}$ agissant dans une base de RD formée de fonction (A.C.O) $(\varphi_{\omega}(\Omega, \mathcal{P} - \mathcal{G} - \mathcal{S}_{\omega}))$ ou dans la base réciproque formée de fonction (B.F) $(\varphi_{\omega}(\mathcal{K}, \mathcal{P}))$ d'une cellule de référence $\mathcal{G}$.

- Notation des opérateurs dans le programme CRYSTAL.

1. Dans le réseau réciproque :

$$F(\mathcal{K}) = F(12\mathcal{K}) = F_{12}^{\mathcal{K}} = \sum_{\mathcal{G}} F_{12}^{\mathcal{K}} \cdot e^{i\mathcal{K} \cdot \mathcal{G}}. \quad (7)$$

2. Dans le réseau direct :

$$\begin{aligned} F_{12}^{\mathcal{G}} &= \langle 1\mathcal{P} | \hat{F} | 2\mathcal{P} \rangle \\ &= \langle \varphi_1(\Omega, \mathcal{P} - \mathcal{S}_1) | \hat{F} | \varphi_2(\Omega', \mathcal{P} - \mathcal{S}_2 - \mathcal{G}) \rangle. \end{aligned} \quad (8)$$

On adoptera les mêmes symboles pour les opérateurs intervenant dans la détermination de l'opérateur $F_{12}^{\mathcal{G}}$ (resp. $F_{12}^{\mathcal{K}}$).

La matrice de Fock est composée de deux parties ; l'une regroupant les intégrales monoélectroniques $(H_{12}^{\mathcal{G}})$ et l'autre les intégrales biélectroniques $(B_{12}^{\mathcal{G}})$ [46, 47]:

$$F_{12}^{\mathcal{G}} = H_{12}^{\mathcal{G}} + B_{12}^{\mathcal{G}}, \quad (9)$$

dans laquelle :

$$H_{12}^{\mathcal{G}} = T_{12}^{\mathcal{G}} + Z_{12}^{\mathcal{G}}. \quad (10)$$

$T_{12}^{\mathcal{G}}$ et $Z_{12}^{\mathcal{G}}$ sont les matrices énergie cinétique et coulombienne noyau-électron (E_{n-e}), définies par les expressions suivantes :

$$T_{12}^{\mathcal{G}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int \varphi_1(\Omega, \mathcal{P} - \mathcal{S}_0) \nabla^2 \varphi_2(\Omega, \mathcal{P} - \mathcal{G} - \mathcal{S}_2) d\mathcal{P}. \quad (11)$$

$$Z_{12}^g = - \sum_{\vec{r}} \sum_a \int \varphi_1(\Omega, \vec{r} - \vec{S}_a) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}' - \vec{S}_a|} \varphi_2(\Omega, \vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_a) d\vec{r}, \quad (12)$$

$\sum_a$: sommation sur tous les atomes « a » de la cellule $\vec{g}$

$\sum_{\vec{r}}$: sommation sur toutes les cellules du réseau direct.

Le terme biélectronique (B_{12}^g) est définie par une combinaison linéaire des integrales de coulomb (C_{12}^g) et d'échange biélectronique (X_{12}^g) :

$$B_{12}^g = C_{12}^g + X_{12}^g, \quad (13)$$

Avec

$$C_{12}^g = \sum_{\vec{r}} \sum_{3,4} \sum_{\vec{h}} P_{34}^l \int \varphi_1(\Omega, \vec{r} - \vec{S}) \varphi_2(\Omega, \vec{r} - \vec{S} - \vec{g}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_3(\Omega, \vec{r}' - \vec{S} - \vec{l}) \varphi_4(\Omega', \vec{r}' - \vec{S} - \vec{l} - \vec{h}) d\vec{r} d\vec{r}', \quad (14)$$

(C_{12}^g) exprime l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron (E_{ee})

$$X_{12}^g = - \frac{1}{2} \sum_{\vec{r}} \sum_{3,4} \sum_{\vec{h}} P_{34}^l \int \varphi_1(\Omega, \vec{r} - \vec{S}) \varphi_3(\Omega, \vec{r} - \vec{S} - \vec{h}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_2(\Omega', \vec{r}' - \vec{S} - \vec{g}) \varphi_4(\Omega', \vec{r}' - \vec{S} - \vec{l} - \vec{h}) d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (15)$$

P_{34}^l est la matrice densité d'énergie dans le réseau direct.

L'énergie totale par cellule est exprimée à l'aide des matrices énergie et densité par la relation :

$$E = E_k + E_{ex} + E_c, \quad (16)$$

$$E_k = \sum_{1,2} \sum_{\vec{g}} P_{12}^g T_{12}^g \quad : \text{énergie cinétique} \quad (17)$$

$$E_{ex} = \frac{1}{2} \sum_{1,2} \sum_{\vec{g}} P_{12}^g X_{12}^g \quad : \text{énergie d'échange.} \quad (18)$$

$$E_c = E_{ne} + E_{ee} + E_{nn} \quad : \text{énergie coulombienne.} \quad (19)$$

$$E_{ne} = E_{en} = \frac{1}{2} \sum_{1,2} \sum_{\vec{g}} P_{12}^g Z_{12}^g \quad : \text{énergie d'interaction électron-noyau.} \quad (20)$$

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{1,2} \sum_{\vec{g}} P_{12}^g C_{12}^g \quad : \text{énergie d'interaction électron-électron} \quad (21)$$

$$E_{nn} = \frac{1}{2} \sum_h \sum_{a,b} \frac{Z_a \cdot Z_b}{|S_a - S_b - h|} : \text{énergie d'interaction noyau-noyau.} \quad (22)$$

- Les différentes d'énergies avec la matrice densité d'énergie sont calculées et données en Output par le programme CRYSTAL.
- Le calcul des énergies définies par les équations (45, 48) nécessite au préalable le calcul de la matrice densité d'énergie P_{12}^g

2.2.2 Matrice de Fock d'un système à couches ouvertes (UHF-Pople-Nesbet)

La matrice de Fock du système d'équation (6) de Pople-Nesbet est établie dans une base de fonctions de Bloch (3) avec les fonctions orbitales atomiques

$$\varphi_{\omega}^{\alpha}(\Omega, \mathcal{P} - \mathcal{G} - \mathcal{S}_{\omega}) \text{ et } \varphi_{\omega}^{\beta}(\Omega, \mathcal{P} - \mathcal{G} - \mathcal{S}_{\omega}) \quad (23)$$

Les éléments de matrice $S_{\omega\nu\mathcal{G}}, F_{\mu\nu\mathcal{G}}^{\alpha}, F_{\omega\nu\mathcal{G}}^{\beta}, P_{\omega\nu\mathcal{G}}^{\alpha}$ et $P_{\omega\nu\mathcal{G}}^{\beta}$ sont déterminés par cellule élémentaire ($\mathcal{G}$) d'une manière analogue à celle de la molécule à couches ouvertes.

2.3 L'approximation de la fonctionnelle densité

L'approximation de HF est peu précise, pour l'étude des systèmes physiques larges ou la corrélation entre les électrons est importante. La fonctionnelle densité se présente comme une approximation alternative à celle de HF. Elle tient compte de l'effet de corrélation entre les électrons et offre des possibilités réelles de calcul pouvant être appliquées à de larges systèmes périodiques.

Dans l'approximation de la fonctionnelle densité [37, 49-52] l'énergie totale d'un système polyélectronique soumis à un potentiel statique $V(\mathcal{P})$ est définie par la fonctionnelle énergie :

$$E[\rho(\mathcal{P})] = \int \rho(\mathcal{P}) V(\mathcal{P}) d\mathcal{P} + \frac{1}{2} \int [\rho(\mathcal{P}) \rho(\mathcal{P}')] \frac{1}{|\mathcal{P} - \mathcal{P}'|} d\mathcal{P} d\mathcal{P}' + E_{kxc}[\rho(\mathcal{P})] + \sum_{A>B} \frac{Z_A - Z_B}{r_{AB}}, \quad (24)$$

dans laquelle :

- $\rho(\mathcal{P})$ représente la densité des électrons à la position $\mathcal{P}$
- Le deuxième et le dernier terme expriment respectivement les interactions de coulomb entre les électrons (E_{ee}) et les noyaux (E_{NN}). La charge d'un électron est remplacée par la densité d'électrons locale $\rho(\mathcal{P})$.

- $E_{kxc}[\rho]$ est une fonctionnelle de la densité contenant à la fois l'énergie cinétique, d'échange et de corrélation entre les électrons.

La fonctionnelle énergie $E_{kxc}(\rho)$ utilisée dans la pratique est celle proposée par Kohn-Sham [37, 53-55] :

$$E_{kxc}(\rho) = T(\rho) + E_{xc}(\rho). \quad (25)$$

Les fonctionnelles énergie cinétique $T(\rho)$, d'échange et de corrélation $E_{xc}(\rho)$ sont séparées. L'énergie minimale et l'état fondamental d'un système polyélectronique sont obtenus en résolvant l'équation monoélectronique de Kohn-Sham :

$$H_{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad (26)$$

dans laquelle l'Hamiltonien de Kohn-Sham (H_{KS}) s'écrit comme suit :

$$H_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eN}(\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(\mathbf{r}), \quad (27)$$

$V_{eN}(\mathbf{r})$ et $V_{ee}(\mathbf{r})$ expriment les potentiels d'interaction de coulomb entre l'électron de vecteur position $\mathbf{r}$ avec le reste des électrons et noyaux α :

$$V_{eN}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|}, \quad (28)$$

$$U_{ee}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (29)$$

Le potentiel $\mu_{xc}(\mathbf{r})$ représentant les effets d'échange et de corrélation est définie par la fonctionnelle dérivative :

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (30)$$

La densité électronique est exprimée en fonction des O.A de Kohn-Sham :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (31)$$

Où $\phi_i(\mathbf{r})$ désigne l'orbitale cristalline d'un électron.

Pour les systèmes à spin polarisé, la densité électronique est la somme de deux contributions :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), \quad (32)$$

Où $\rho_{\uparrow}$ et $\rho_{\downarrow}$ désignent respectivement les densités électroniques associées aux états de spin up ($\uparrow$) et down ($\downarrow$).

2.3.1 Approximation de la fonctionnelle densité locale (LDA – LSDA)

Il existe de nombreux modèles de fonctionnelles d'énergie d'échange et de corrélation. L'approximation LDA [52] (Local Densité Approximation) ou LSDA (Local Spin Densité Approximation) est à la base de la plupart des modèles qui sont proposés. L'énergie d'échange et de corrélation est calculée à partir des relations suivantes :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (33)$$

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (34)$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(\mathbf{r})$.

2.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La fonctionnelle densité locale (LDA) est améliorée on y ajoutant les termes correctifs qui figurent dans le développement de la densité électronique. Ceci convient en particulier à l'étude d'un gaz d'électron non homogène où la contribution du gradient de la densité électronique $(\nabla \rho(\mathbf{r}))$ dans l'énergie $E_{xc}(\rho)$ n'est pas négligeable [49]. L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit comme suit [56] :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(\mathbf{r})) = E_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) + \int \varepsilon_{xc}^{(2)} |\nabla \rho(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} + \dots, \quad (35)$$

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(\mathbf{r})) = E_{xc}^{LSDA}(\rho(\mathbf{r})) + \int \varepsilon_{xc}^{(2)} |\nabla \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} + \dots. \quad (36)$$

2.3.3 Modèles hybrides de fonctionnelles d'énergie d'échange et de corrélation

L'utilisation de la combinaison de plusieurs termes d'échange et de corrélation établis dans des approximations différentes offre une meilleure précision sur l'énergie totale. Parmi les fonctionnelles hybrides celles de Becke sont les mieux adaptées aux codes de calcul. Les combinaisons de Becke sont présentées sous la forme suivante [53] :

$$E_{xc}^{B3PW} = AE_{x(s)} + (1-A)E_{x(HF)} + BE_{x(B)} + CE_{c(PW)} + (1-C)E_{c(VWN)}, \quad (37)$$

$$E_{xc}^{B3LYP} = AE_{x(s)} + (1-A)E_{x(HF)} + BE_{x(B)} + CE_{c(LYP)} + (1-C)E_{c(VWN)} , \quad (38)$$

dans lesquelles :

$E_x(S)$, $E_x(HF)$ et $E_x(B)$ sont les fonctionnelles d'échange respectives de Slater, de HF et de Becke.

$E_c(LYP)$ et $E_c(VWN)$ sont les fonctionnelles de corrélation de Lee- Yang- Parr (LYP) et de Vosko- Wilk- Nusair (VWN) déterminées à partir de l'approximation LSDA-GGA.

$E_c(PW)$ fonctionnelles de corrélation de Pedrow-Wang 1991 (PW91) établies à partir de l'approximation LSDA-GGA

A=0.2, B=0.72 et C=0.81 sont les trois paramètres empiriques de Becke.

2.4 Les bases

Il est nécessaire dans un calcul SCF-LCAO de définir une base de fonctions spin-orbitales ($f(\mathbf{r})$) dans laquelle sont projetées les orbitales atomiques cristallines (O.C.A) :

$$\varphi_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \mathbf{g} - \mathbf{S}_{\omega}) = \sum_{i=1}^s a_{\omega i} f_i(\mathbf{r}) . \quad (39)$$

Les fonctions $f(\mathbf{r})$ sont choisies de façon à ce qu'elles représentent fidèlement les O.A et assurent une convergence rapide du calcul SCF. Les fonctions $f(\mathbf{r})$ peuvent être simples ou écrites sous forme des combinaisons linéaires de fonctions O.A de Slater (STO), de fonction gaussienne (GTO) ou de fonctions O.A approximatives de Slater (STO-NG) [48, 57- 60]

CHAPITRE 3

ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES ET DE SPIN DES PARTICULES DE METAL Ru_x ET Rh_x LIBRES ET SUPPORTEES

3.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre l'étude des propriétés structurales, électroniques et de spin des particules de métal Ru_x et Rh_x ($x = 1-4$) libres et supportées sur la surface MgO(001). Les différentes propriétés sont prédites en utilisant des calculs ab-initio SCF-LCAO-(HF, DFT) périodiques. Les particules de métal et la surface MgO(001) sont représentées respectivement par les modèles cluster et slab. Les calculs sont réalisés avec le code CRYSTAL 98 [61].

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons donné les détails et les conditions qui conviennent à ce type de calcul.

La seconde partie comprend dans l'ordre l'étude des propriétés structurales et électroniques.

Les résultats obtenus sont discutés et comparés avec ceux des autres travaux.

3.2 Détails de calcul

La qualité des bases de fonction O.A est un facteur déterminant dans un calcul ab-initio HF et DFT périodiques [52, 36, 44, 31, 62]. En particulier quand il s'agit d'étudier un système périodique 2d formé d'atomes ne possédant pas de bases. Ces dernières sont données seulement par les atomes libres et parfois pour les atomes dans les molécules, dont la plupart sont disponibles dans la bibliothèque du code CRYSTAL 98. Les bases convenables sont sélectionnées selon les critères suivants :

- i) Convergence de la méthode de calcul, de préférence une convergence rapide.
- ii) L'énergie totale minimale du système à étudier doit être négative.

- iii) La valeur négative de l'énergie totale doit être raisonnable, comparable aux valeurs expérimentales et théoriques des autres travaux

En général les bases des atomes libres ou atomes de molécules ne sont adaptées aux critères de sélection qu'après optimisation de leurs exposant et coefficients de contraction [48-57]. Les bases de fonction O.A retenues sur la base des critères de sélection sont les suivantes :

O (8-411G(d)) Mg (8-511G(d))
 Ru (ECP – STOLLP ; 976-311(631d)G)
 Rh (ECP – STOLLP)

Tableau 3.1 : Exposants optimales des bases de STOLLP [63] de Ru et Rh adaptées à la structure M(Ru, Rh)/MgO(001)

couches	Ru		Rh	
	Avant l'optimisation	Après l'optimisation	Avant l'optimisation	Après l'optimisation
4sp	7.9365700	7.8365700	7.9177440	7.9177440
	5.9842450	5.9999990	6.8412070	6.8412070
	4.8822200	4.9922200	2.9598400	2.8998400
	1.1446240	1.4446240	1.3343410	1.3123410
5sp	0.5230170	0.6230170	0.0494520	0.0948
	3.7546090	4.0546090	4.1360790	4.0660790
	2.9165710	2.3165710	2.946281	2.876281
	1.0486750	0.9486750	1.122304	1.133304
	0.5073200	0.2073200	0.666177	0.646177
4d	6.0099130	6.0099130	7.0328920	7.0628920
	2.1042800	2.1042800	2.3098190	2.3098190
	0.9215000	0.9215000	0.998228	0.988228
	0.3885980	0.2885980	0.417057	0.417057
	0.1528360	0.1528360	0.164447	0.154447

Les résultats d'un calcul ab-initio SCF-LCAO-(HF, DFT) périodique est fonction de la méthode de calcul. Cela provient essentiellement du modèle de potentiel d'échange et de corrélation propre à chaque méthode de calcul. Les critères de sélection de la méthode de calcul et des bases de fonction O.A sont identiques. Toutefois, la nature à couche ouverte des systèmes à étudier et la non disponibilité des bases auxiliaires des atomes Ru et Rh limitent la sélection aux seules méthodes UHF, B3LYP et B3PW.

Les structures géométriques des particules de métal Ru_x et Rh_x libres sont obtenues à partir des modèles géométriques représentés en figure 3.3.a. L'état stable d'une particule de métal est définie par son énergie de formation minimale.

La géométrie des particules de métal supportées est établie en relation avec les propriétés suivantes :

- i) structures géométriques des particules de métal libres (figure 3.3)
- ii) au voisinage des sites favorables à l'adsorption des monomères Ru et Rh (figure 3.1).
- iii) Périodicité de la monocouche de monomère Ru et Rh (figure 3.2)

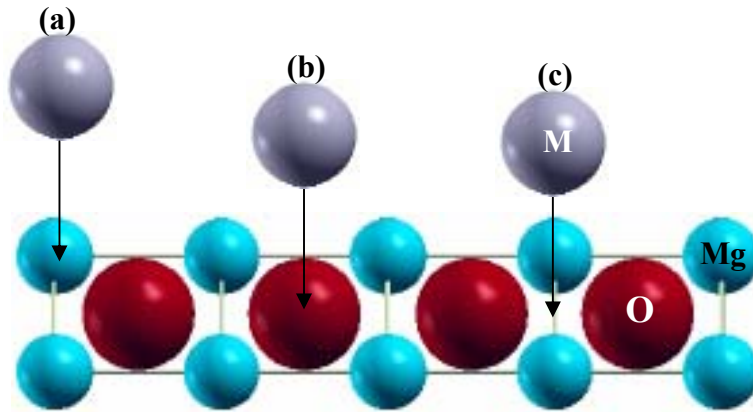


Figure 3.1 : Sites d'adsorption géométriques possibles de la surface MgO(001)

a) Magnésium Mg b) Oxygène O c) interstitiel O-O (Mg-Mg)

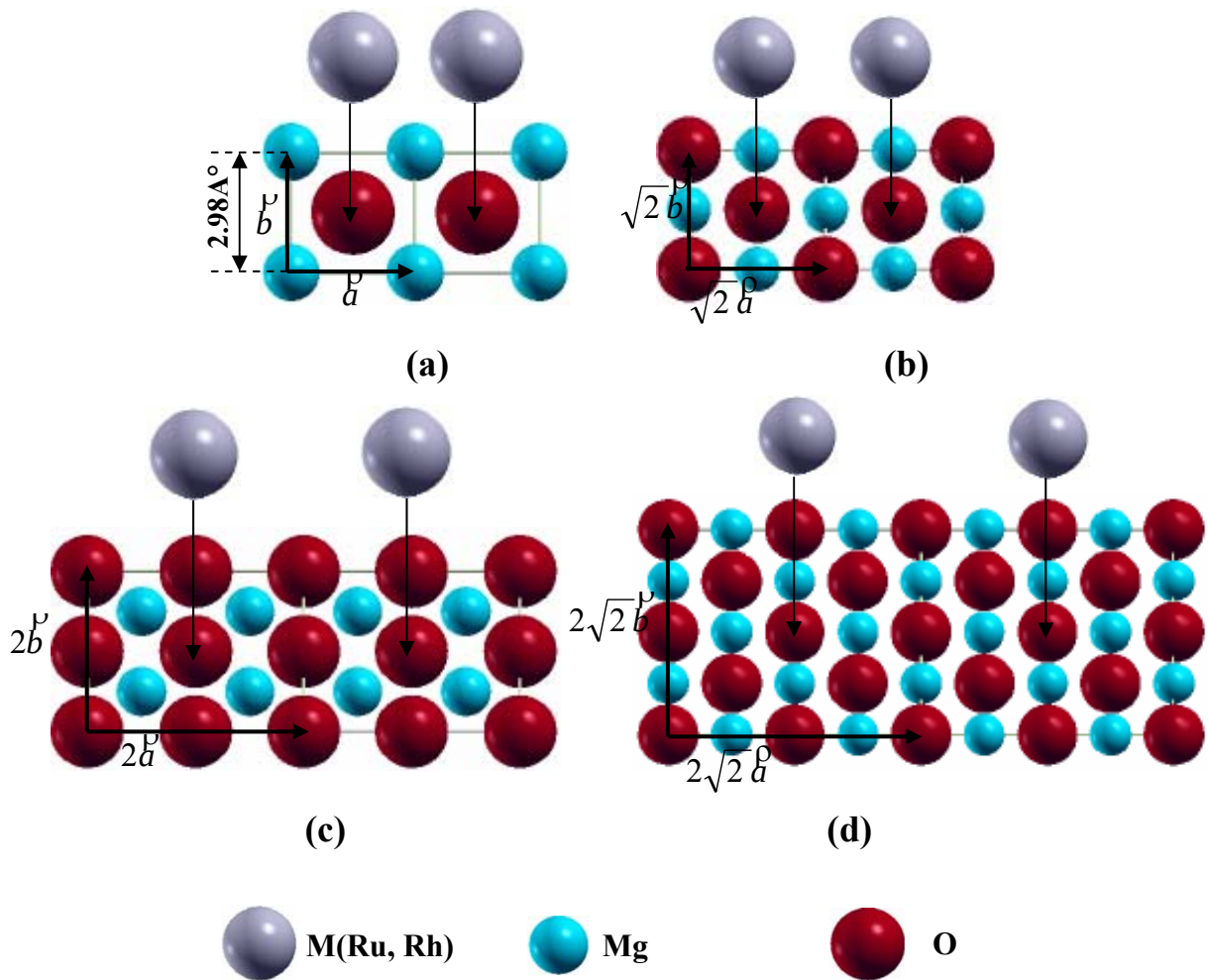


Figure 3.2: Atome de métal M(Ru, Rh) présenté dans différentes cellules élémentaires

de la surface MgO(001) a) $\theta=1/1$ ((1x1)p) a) $\theta=1/2$ (($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)p)

c) $\theta=1/4$ ((2x2)p) d) $\theta=1/8$ (($2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$)p)

3.3 Résultats et discussions

3.3.1 Introduction

Nous présentons dans cette partie les résultats de calcul des propriétés structurale et électronique des particules de métal Ru_x et Rh_x isolées et adsorbées sur la surface $MgO(001)$. Cela suppose que les particules de métal existent à l'état fondamental. De ce fait, il devient nécessaire dans un calcul ab-initio de prédire d'abord l'existence de l'état stable de système à étudier. Nous décrivons dans la première étape les propriétés structurales des particules de métal Ru_x et Rh_x seules et adsorbées. Nous montrons que les particules de métal Ru_x et Rh_x existent dans des structures géométriques stables. Les paramètres de maille des monocouches Ru_x et Rh_x adsorbées sont comparés aux angles et longueurs de liaison entre atomes d'une particule de métal seule de même type.

Dans la seconde étape, nous avons confiné les résultats de calcul structural. Les états stables des particules de métal Ru_x et Rh_x sont justifiés à l'échelle de l'électron par la présence de liaison chimique.

En résumé de l'étude des propriétés structurale et électronique nous présentons avec discussions et comparaison avec d'autres travaux, une synthèse des résultats obtenus. Nous définissons sur la base des valeurs caractéristiques de l'énergie d'adsorption, des paramètres géométriques et le type de liaison à l'interface $Mx-MgO(001)$, la nature de l'adsorption.

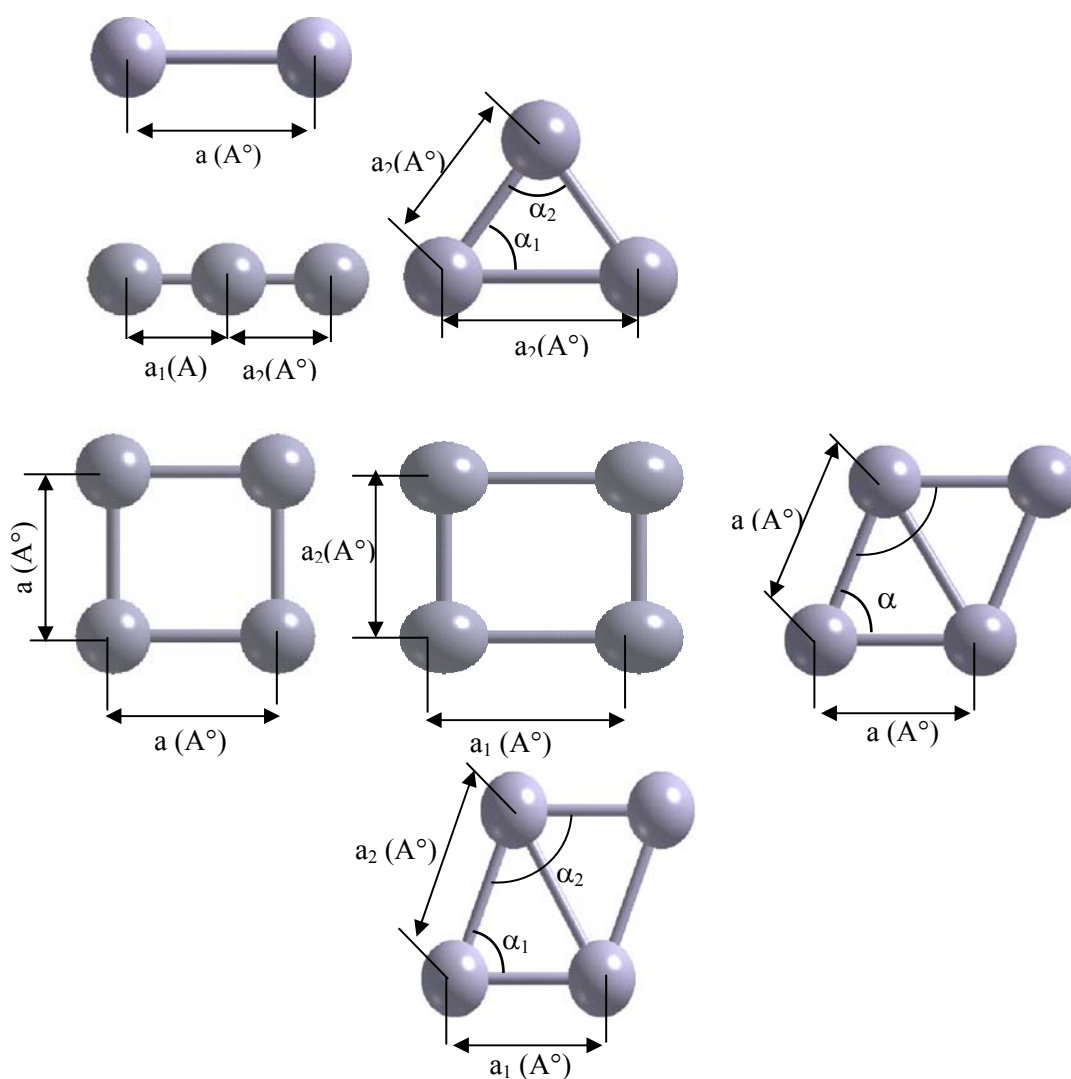
Enfin nous terminons par une conclusion générale.

3.3.2 Etude des propriétés structurales des particules de métal $Ru_x(Rh_x)$ seules et adsorbées

3.3.2.1 Particules de métal $Ru_x(Rh_x)$ seules

L'état stable d'une particule de métal $Ru_x(Rh_x)$ est obtenu à partir d'une structure géométrique arbitraire. Les modèles de structures géométriques proposés caractérisent des particules de métal instables (figure 3.3.a). Les angles et longueurs de liaison entre les atomes d'une structure géométrique stable sont calculés avec le programme de calculs CRYSTAL 98. Dans nos calculs, les structures géométriques sont représentées par le modèle CLUSTER. Nous avons étudié également la performance de la méthode de calcul et de la contribution de la configuration électronique dans l'existence d'une particule de métal stable.

a)



b)

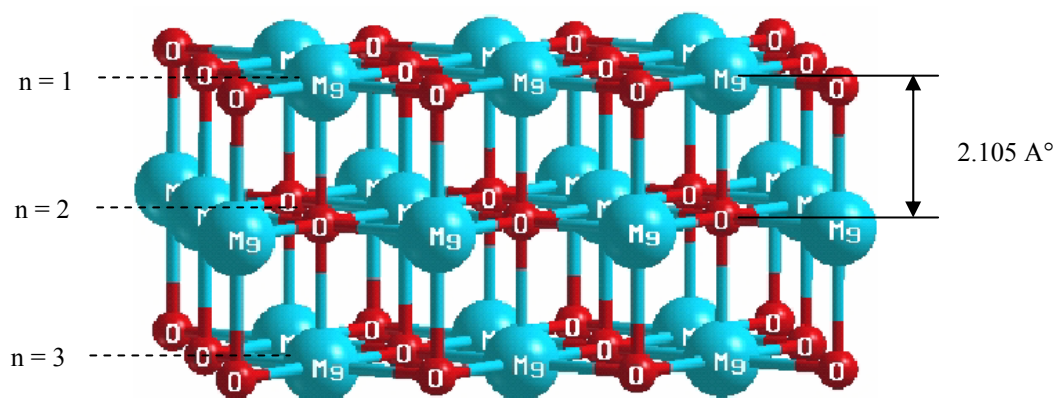


Figure 3.3 : a) Modèle géométrique de particules de métal M_x (Ru_x , Rh_x)

1- dimère 2- trimère 3- tétramère

b) Modèle slab d'épaisseur $n = 3$ de la surface $MgO(001)$

La structure géométrique optimale d'une particule de métal M_x stable est définie par la valeur négative minimale de l'énergie de formation :

$$E_f = E_{tot}/x - E_{at}, \quad (1)$$

dans laquelle E_{tot} et E_{at} représentent respectivement l'énergie totale optimale de la particule de métal M_x et l'énergie d'un atome de métal M .

Les énergies totale (E_{tot}) et atomique (E_{atm}) sont calculées avec les méthodes UHF, B3PW et B3LYP. Les valeurs de l'énergie totale et atomique obtenues avec les trois méthodes de calcul sont différentes (tableaux 3.2 et 3.3). Les différences respectives $\Delta E_{tot, atm}$ (UHF - B3PW) et $\Delta E_{tot, atm}$ (UHF - B3LYP) sont de l'ordre de (22 – 24) eV et de (20 - 22) eV. La présence d'une forte corrélation entre les électrons des particules de métal Ru_x et Rh_x explique l'écart important entre un calcul HF et DFT. La comparaison des valeurs de calcul DFT, montre que les énergies totale et atomique minimales sont obtenues avec le modèle de potentiel d'échange et de corrélation hybride B3PW (tableaux 3.2 et 3.3). La contribution de l'énergie de corrélation dans les énergies totale et atomique influe sur la valeur de l'énergie de formation (1) des particules Ru_x et Rh_x . On obtient avec un calcul UHF, où la contribution n'intervient pas, une énergie de formation positive. L'énergie de répulsion entre atomes Ru (Rh) est alors prédominante et ne permet pas de mettre en évidence l'existence de structures géométriques des particules Ru_x et Rh_x . Contrairement au calcul HF, l'énergie de formation obtenue avec un calcul B3PW et B3LYP est négative. Elle caractérise à la fois l'existence de structures géométriques stables et moins stables (tableaux 3.2 et 3.3). Ainsi ils se forment deux structures géométriques trimère $Ru_3(Rh_3)$, l'une stable où les atomes Ru (Rh) sont disposés au sommet d'un triangle équilatéral et l'autre linéaire moins stable. De même le tétramère Ru_4 et Rh_4 sont stables dans une structure géométrique carrée et moins stable dans d'autres structures géométriques planes (tableaux 3.2 et 3.3).

Les longueurs de liaison Ru-Ru dans les structures trimère Ru_3 (2.376 Å) et tétramère Ru_4 (2.20 Å) stables sont inférieures à celles des structures respectives Rh_3 (2.427 Å) et Rh_4 (2.38 Å). Les dimères Ru_2 et Rh_2 sont caractérisés par des longueurs de liaison très proches. Les longueurs respectives des liaisons Ru-Ru et Rh-Rh sont égales à 2.23 Å et 2.244 Å. Nous constatons que les valeurs caractéristiques des longueurs de liaison Ru-Ru dans toutes les structures Ru_x (x : 2-4) sont inférieures aux distances interatomique (Ru-Ru = 3.78 Å) et de valence (Ru-Ru = 2.50 Å). Dans les structures Rh_x (x:2-4), les longueurs de liaison sont également inférieures aux distances atomiques.

Tableau 3.2 : Energies totale et de formation des particules Ru_x
calculées avec CRYSTAL 98.

Structure Cristalline		Méthode de calcul	Paramètre de maille	E_{totale}/n (u.a)	E_{atm} (u.a)	$E_{\text{formation}}$ (eV)
Dimère		UHF	$a = 2.33 \text{ \AA}^\circ$	-94.009058	-94.028061	0.517
		B3PW	$a = 2.22 \text{ \AA}^\circ$	-94.845749	-94.808641	-1.009
		B3LYP	$a = 2.24 \text{ \AA}^\circ$	-94.752704	-94.714267	-1.045
Trimère	Equi-Latéral	UHF	$a = 2.84 \text{ \AA}^\circ$	-94.021826	-94.028061	0.169
		B3PW	$a = 2.37 \text{ \AA}^\circ$	-94.881387	-94.808641	-1.979
		B3LYP	$a = 2.39 \text{ \AA}^\circ$	-94.786924	-94.714267	-1.991
	Linéaire	UHF	$a = 2.80 \text{ \AA}^\circ$	-94.015027	-94.028061	0.354
		B3PW	$a = 2.30 \text{ \AA}^\circ$	-94.842594	-94.808641	-0.923
		B3LYP	$a = 2.31 \text{ \AA}^\circ$	-94.749614	-94.714267	-0.961
Tétramère	Carrée	UHF	$a = 2.92 \text{ \AA}^\circ$	-4441.34178	-4441.33811	-0.099
		B3PW	$a = 2.20 \text{ \AA}^\circ$	-4443.68713	-4443.60135	-2.334
		B3LYP	$a = 2.32 \text{ \AA}^\circ$	-4443.46843	-4443.38114	-2.375
	rectangle	UHF	$a_1 = 4.10 \text{ \AA}^\circ$ $a_2 = 3.60 \text{ \AA}^\circ$	-4441.33811	-4441.33811	0.0001
		B3PW	$a_1 = 3.00 \text{ \AA}^\circ$ $a_2 = 2.00 \text{ \AA}^\circ$	-4443.60244	-4443.60135	-0.0295
		B3LYP	$a_1 = 3.03 \text{ \AA}^\circ$, $a_2 = 1.98 \text{ \AA}^\circ$	-4443.38248	-4443.38114	-0.036
	Hexa-Gonale	UHF	$a = 2.38 \text{ \AA}^\circ$, $\alpha = 120^\circ$	-4441.33803	-4441.33811	0.0023
		B3PW	$a = 2.36 \text{ \AA}^\circ$, $\alpha = 120^\circ$	-4443.67973	-4443.60135	-2.132
		B3LYP	$a = 2.38 \text{ \AA}^\circ$, $\alpha = 120^\circ$	-4443.45968	-4443.38114	-2.137
	Oblique	UHF	$a_1 = a_2 = 2.62 \text{ \AA}^\circ$ $\alpha = 129^\circ$	-4441.33185	-4441.33811	0.171
		B3PW	$a_1 = a_2 = 2.50 \text{ \AA}^\circ$ $\alpha = 152.4^\circ$	-4443.67697	-4443.60135	-2.057
		B3LYP	$a_1 = a_2 = 2.52 \text{ \AA}^\circ$ $\alpha = 141.12^\circ$	-4443.45718	-4443.38114	-2.068

Tableau 3.3 : Energies totale et de formation des particules Rh_x
calculées avec CRYSTAL 98

Structure Cristalline		Méthode de calcul	Paramètre de maille	E_{totale}/n (u.a)	E_{atm} (u.a)	$E_{\text{formation}}$ (eV)
Dimère		UHF	$a = 2.62 \text{ \AA}^\circ$	-109.663297	-109.69185	0.777
		B3PW	$a = 2.23 \text{ \AA}^\circ$	-110.547356	-110.522383	-0.679
		B3LYP	$a = 2.24 \text{ \AA}^\circ$	-110.453791	-110.427638	-0.711
Trimère	Equi-latéral	UHF	$a = 2.94 \text{ \AA}^\circ$	-109.685449	-109.69185	0.006
		B3PW	$a = 2.43 \text{ \AA}^\circ$	-110.563247	-110.522383	-1.112
		B3LYP	$a = 2.44 \text{ \AA}^\circ$	-110.467047	-110.427638	-1.072
	linéaire	UHF	$a = 2.77 \text{ \AA}^\circ$	-109.683880	-109.69185	0.007
		B3PW	$a = 2.38 \text{ \AA}^\circ$	-110.544396	-110.522383	-0.599
		B3LYP	$a = 2.32 \text{ \AA}^\circ$	-110.449149	-110.427638	-0.585
Tétramère	carrée	UHF	$a = 2.85 \text{ \AA}^\circ$	-109.664921	-109.69185	0.732
		B3PW	$a = 2.38 \text{ \AA}^\circ$	-110.572589	-110.522383	-1.366
		B3LYP	$a = 2.40 \text{ \AA}^\circ$	-110.476407	-110.427638	-1.327
	Rectangle	UHF	$a_1 = 3.88 \text{ \AA}^\circ$ $a_2 = 2.8 \text{ \AA}^\circ$	-109.583901	-109.69185	2.937
		B3PW	$a_1 = 2.5 \text{ \AA}^\circ$ $a_2 = 2.36 \text{ \AA}^\circ$	-110.572516	-110.522383	-1.364
		B3LYP	$a_1 = 2.44 \text{ \AA}^\circ$ $a_2 = 2.4 \text{ \AA}^\circ$	-110.475923	-110.427638	-1.313
	Hexagonale	UHF	$a = 2.85 \text{ \AA}^\circ, \alpha = 120^\circ$	-109.687187	-109.69185	0.127
		B3PW	$a = 2.47 \text{ \AA}^\circ, \alpha = 120^\circ$	-110.572515	-110.522383	-1.364
		B3LYP	$a = 2.48 \text{ \AA}^\circ, \alpha = 120^\circ$	-110.475516	-110.427638	-1.302
	oblique	UHF	$a_1 = 2.78 \text{ \AA}^\circ$, $a_2 = 2.58 \text{ \AA}^\circ, \alpha = 115^\circ$	-109.662455	-109.69185	0.800
		B3PW	$a_1 = 2.58 \text{ \AA}^\circ$, $a_2 = 2.39 \text{ \AA}^\circ, \alpha = 112^\circ$	-110.570886	-110.522383	-1.319
		B3LYP	$a_1 = 2.64 \text{ \AA}^\circ$, $a_2 = 2.4 \text{ \AA}^\circ, \alpha = 111.45^\circ$	-110.469438	-110.427638	-1.137

Tableau 3.4 : Configurations électroniques et densités de spin n_α - n_β optimales des particules des métaux Ru_x et Rh_x

Structure géométrique		Particules M_x	Configuration électronique	Densité de spin n_α - n_β
Dimère	-	Ru_2	$5s^2 4d^6$	6
	-	Rh_2	$5s^1 4d^8$	4
Trimère	Linéaire	Ru_3	$5s^0 4d^8$	8
		Rh_3	$5s^2 4d^7$	5
	Equilatéral	Ru_3	$5s^0 4d^8$	8
		Rh_3	$5s^2 4d^7$	5
Tétramère	Carrée	Ru_4	$5s^2 4d^6$	6
		Rh_4	$5s^0 4d^9$	8
	rectangle	Ru_4	$5s^2 4d^6$	6
		Rh_4	$5s^0 4d^9$	8
	Hexagonale	Ru_4	$5s^2 4d^6$	6
		Rh_4	$5s^0 4d^9$	8
	Oblique	Ru_4	$5s^2 4d^6$	6
		Rh_4	$5s^0 4d^9$	8

(Rh-Rh = 3.66 Å) et de valence (Rh-Rh = 2.50 Å). Les faibles valeurs des longueurs de liaison montrent que la cohésion entre les atomes des particules Rh_x et Ru_x est le résultat d'interaction à très courte distance.

L'énergie de formation des particules Ru_x et Rh_x stables croît quand la taille de celles-ci augmente (tableaux 3.2 et 3.3). Les particules de taille importante sont alors plus stables. La relation entre la stabilité et la taille est une propriété intéressante des particules de métal.

La relation entre la stabilité et la taille est une propriété structurale intéressante des particules de métal. Elle permet à la fois de comprendre le mécanisme de formation et le comportement des propriétés électroniques et ferromagnétiques des nanomatériaux métalliques.

La configuration électronique des atomes Ru et Rh est sans influence sur l'état physique des particules respectives Ru_x et Rh_x . Les structures géométriques, stables et instables, existent dans les mêmes configurations électroniques des atomes Ru et Rh. Les deux structures géométriques, linéaire et triangulaire des trimère Ru_3 et Rh_3 , sont obtenues

avec les configurations électroniques respectives Ru ($5s^04d^8$) et Rh ($5s^24d^7$). Les configurations électroniques Ru ($5s^24d^6$) et Rh ($5s^04d^9$) sont caractéristiques des structures géométriques respectives des tétramères Ru₄ et Rh₄.

D'autre part nous constatons que les atomes Ru (Rh) des structures dimère, trimère et tétramère stables ont des configurations électroniques différentes.

Les valeurs respectives des énergies totale et de formation des particules de même atome Ru_x et Rh_x stables, calculées avec différentes configurations électroniques des atomes Ru et Rh, sont très proches. En particulier celles de particules Ru_x sont négligeables. Dans le cas des particules Rh_x, les écarts entre la valeur calculée avec la configuration électronique fondamentale Rh ($5s^14d^8$) et celle des configurations électroniques excitées Rh ($5s^24d^7$, $5s^04d^8$, $5s^24d^8$, $5s^04d^9$, $5s^14d^9$) sont appréciables (tableau 3.5). Ceci peut-être expliqué par le nombre variable des électrons dans l'orbital atomique d.

Les particules de métal Ru_x (Rh_x) de même taille sont caractérisées par une densité de spin indépendante de leur état stable ou instable. La densité de spin varie en fonction de la taille et la nature des particules de métal. Elle croît quand la taille des particules Rh_x augmente et aléatoire dans le cas des particules Ru_x.

Tableau 3.5 : Influence de la configuration électronique sur l'énergie totale et de formation des structures Ru_x et Rh_x stables

		$5s^2 4d^6$	$5s^0 4d^7, 5s^1 4d^7, 5s^1 4d^7$	$5s^0 4d^8, 5s^2 4d^8$
E_{totale} (u.a)	Ru	-94.808641	-94.779735	-94.779735
	Ru_2	-189.691498	-189.691491	-189.691064
	Ru_3	284.643326	-284.644162	-284.644163
	Ru_4	-17774.748535	-17774.748532	17774.748517
$E_{\text{formation}}$ (eV)	Ru	-	-	-
	Ru_2	-1.009	-1.009	-1.003
	Ru_3	-1.971	-1.979	-1.979
	Ru_4	-2.33	-2.334	-2.334

		$5s^2 4d^7$	$5s^0 4d^8, 5s^1 4d^8, 5s^2 4d^8$	$5s^0 4d^9, 5s^2 4d^9$
E_{totale} (u.a)	Rh	-110.522383	-110.512250	-110.512241
	Rh_2	-221.093921	-221.094715	-221.094715
	Rh_3	-331.689742	-331.689589	-331.689268
	Rh_4	-442.290343	-442.290356	-442.290356
$E_{\text{formation}}$ (eV)	Rh	-	-	-
	Rh_2	-0.668	-0.679	-0.679
	Rh_3	-1.112	-1.110	-1.107
	Rh_4	-1.366	-1.366	-1.366

3.3.2.2 Particules de métal Ru_x (Rh_x) adsorbées

Dans la phase primaire du processus d'adsorption, les atomes se stabilisent à la surface d'un substrat dans une structure en monocouche ou clusters. Prédire l'état stable de l'une des deux structures géométriques nécessite l'emploi d'un grand nombre d'atomes. En générale plusieurs couches atomiques sont nécessaires à la formation d'une monocouche stable. De même les structures clusters ne sont stables qu'après avoir atteint une taille convenable.

La réalisation des calculs à l'aide du code CRYSTAL98 limite l'étude des propriétés de structures périodiques à quelques dizaines d'atomes. De ce fait, l'état stable prédit par nos calculs concerne l'adsorption d'une seule monocouche Ru (Rh) ou d'adsorbats de particules de métal Ru_x (Rh_x) de taille maximale formée de 4 atomes (microclusters).

a- monocouche de monomère Ru (Rh):

La structure géométrique de la monocouche adsorbée est définie par la densité et le degré de dispersion des atomes Ru (Rh) sur la surface MgO(001). Les atomes Ru (Rh) adsorbée aux sites réguliers de la surface MgO(001) forment une monocouche périodique. La distance entre deux sites réguliers voisins de la surface MgO(001) représente la période minimale entre les atomes Ru (Rh). La structure géométrique de la monocouche dépend de la grandeur de la période et des angles formés par les liaisons (Ru-Ru-Ru). La formation d'une monocouche d'adsorbats Ru (Rh) présente un intérêt que si elle est caractérisée par une structure géométrique stable. En conséquence l'essentielle de l'étude structurale développée dans ce paragraphe porte sur l'existence d'une monocouche stable.

Nous avons présenté dans les détails de calcul les cellules modèles qu'on utilise pour déterminer la structure géométrique stable (figure3.2). Les sites d'adsorption à l'intérieur d'une même cellule élémentaire sont de nature différente. Le site favorable à l'adsorption des atomes Ru correspond à une énergie d'adsorption optimale [64]:

$$\begin{aligned} M(g) + MgO(001)_{slab} &\rightarrow M(g)/MgO(001) , \\ E_{ads} &= E_{M/MgO(001)_{opt}} - (E_{MgO(001)} + E_M)_{opt} , \end{aligned} \quad (2)$$

dans laquelle $E_{M/MgO(001)_{opt}}$ représente l'énergie totale optimale de système M/MgO(001), $E_{MgO(001)}$ et E_M sont respectivement les énergies totale optimale de la surface MgO(001) et de l'atome adsorbé.

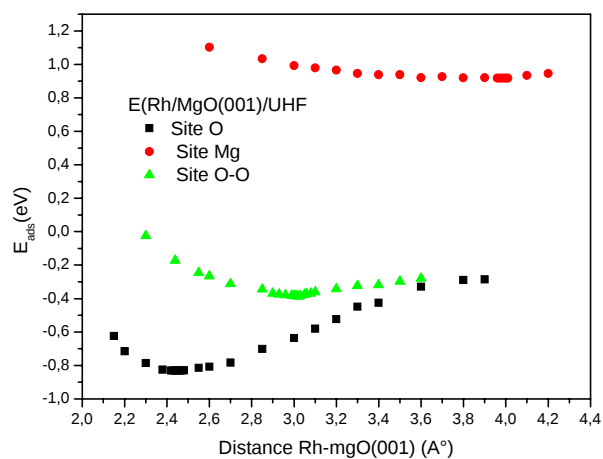
La symétrie joue un rôle important dans un calcul SCF ab-initio. Elle est intégrée dans les différentes de calcul dont l'exécution repose en grande partie sur des considérations de symétrie. L'utilisation des propriétés de symétrie réduit sensiblement la durée nécessaire à la convergence d'un calcul. Contrairement à la place qu'elle occupe dans une procédure de calcul, la symétrie limite la description aux structures adsorbat-adsorbant possédant des propriétés de symétrie. De ce fait, le site favorable à l'adsorption d'un atome Ru (Rh) est choisi parmi un nombre réduit de sites réguliers O, Mg et O-O (Mg-Mg) de la surface MgO(001).

L'énergie totale $E_M/\text{MgO}(001)$ (x) est une fonction à plusieurs variables discrètes et continues. Les plus importantes sont résumées dans les détails de calcul. Les méthodes de calcul (UHF, B3PW, B3LYP), les sites (O, Mg, O-O) et la périodicité du site favorable représentée par le taux de couverture (θ) sont les variables discrètes. La distance adsorbat-adsorbant est l'unique variable continue. L'étude de la variation de l'énergie totale $E_M/\text{MgO}(001)$ fait apparaître la contribution de chacune des variables.

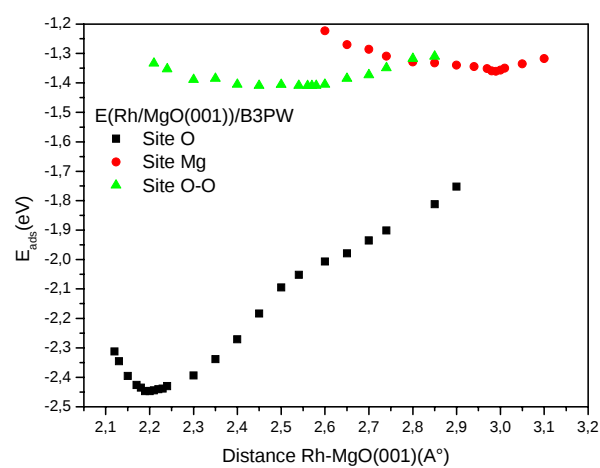
Nous avons représenté en (figures 3.4 - 3.5) le tracé des courbes paramétrées de l'énergie d'adsorption E_{ads} (équation 2) en fonction de la distance M(Ru, Rh)-MgO(001). Les variables discrètes sont considérées comme des paramètres. Nous constatons que toutes les courbes possédant un extremum. La valeur de l'énergie d'adsorption correspondante à un extremum est négative (tableau 3.6). Il résulte que indépendamment de la méthode de calcul, de la nature du site d'adsorption et de la périodicité de ce dernier, l'adsorption de monomère M(Ru, Rh) conduit à la formation d'une structure géométrique M(Ru, Rh)/MgO(001) stable.

L'adsorption peut induire des modifications de la distribution des électrons, en particulier dans les orbitales atomiques de valence. En conséquence, les configurations électroniques de l'état d'équilibre des atomes de métal isolés et adsorbés ne sont pas forcément identiques. Dans une étude il s'agit de trouver jusqu'à quel point la configuration électronique de l'atome adsorbé peut affecter l'état stable de la structure M(Ru, Rh)/MgO(001). Cela revient à étudier l'influence de la configuration électronique sur la valeur optimale de l'énergie d'adsorption. Cette dernière varie très peu lorsqu'on change de configuration électronique. Les variations sont de l'ordre de 10^{-5} eV (tableau 3.7). Ceci montre que les atomes de métal M (Ru, Rh) adsorbés de configurations électroniques excitées sont stabilisés par la surface MgO(001).

a)



b)



c)

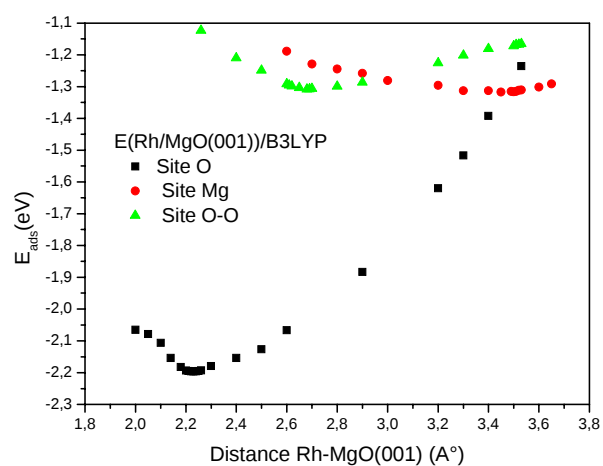
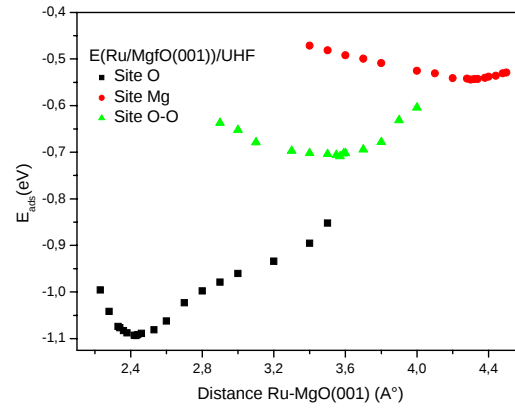


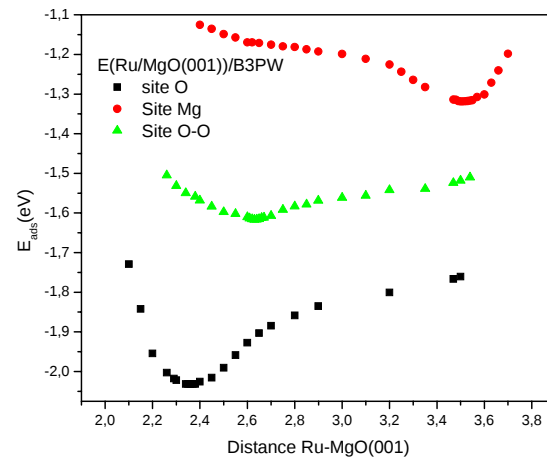
Figure 3.4 : Variation d'énergie d'adsorption de la structure Rh/MgO(001) en fonction de distance Rh-MgO(001) pour différente site d'adsorption et un calcul

a) UHF b) B3PW c) B3LYP

a)



b)



c)

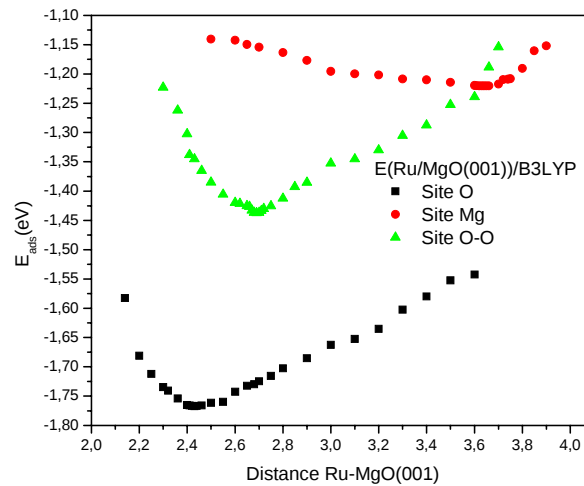


Figure 3.5 : Variation d'énergie d'adsorption de la structure Ru/MgO(001) en fonction de distance Ru-MgO(001) pour différente sites d'adsorption et un calcul

a) UHF b) B3PW c) B3LYP

La comparaison des valeurs optimales de l'énergie d'adsorption (tableau 3.6) montre que le site O est le plus favorable à l'adsorption des atomes de métal Ru et Rh. L'énergie d'adsorption minimale, égale à -2.03 eV et -2.44 eV dans les structures respectives Ru/MgO(001) et Rh/MgO(001), est calculée au site O. Elle résulte d'un calcul DFT utilisant le modèle d'énergie d'échange et de corrélation hybride B3PW.

Les atomes de métal adsorbés au site O forment une monocouche périodique. La période minimale entre deux atomes de métal adsorbés est égale à la distance entre deux sites O voisins (2.98 Å). Cela présente un taux de couverture maximal ($\theta = 1/1$). Cependant l'adsorption peut avoir lieu avec des taux de couverture inférieur à 1/1. Les monocouches formées sont alors caractérisées par une densité atomique plus faible. Il s'en suit que non seulement la période change mais également on peut s'attendre à un changement de la monocouche adsorbée. Celle-ci peut avoir en effet deux phases. L'adsorption et l'adhérence conduisent respectivement à la formation de monocouche en phase gazeuse et solide. Les périodes relatives aux deux phases ne sont pas nécessairement identiques. Elles sont déterminées respectivement dans les phases gazeuse et solide par la valeur optimale des énergies d'adsorption (1) et d'adhérence. L'énergie d'adhérence [64] est définie par la relation suivante :

$$\begin{aligned} \text{M-layer} + \text{MgO(001)} - \text{slab} &\rightarrow \text{M/MgO(001)-slab} , \\ E_{\text{adh}} &= E_{\text{M/MgO(001)-slab}} - (E_{\text{M-layer}} + E_{\text{MgO(001)}}) . \end{aligned} \quad (3)$$

L'adsorption d'atomes Ru et Rh au site O est caractérisée par une énergie d'adsorption variable. L'allure des courbes représentant la variation de l'énergie d'adsorption et les valeurs optimales correspondantes dépendent du taux de couverture (Figure 3.6). La valeur optimale de l'énergie d'adsorption augmente quand on diminue le taux de couverture. Elle devient positive dans le cas de l'adsorption d'atome Ru avec un taux de couverture inférieur à 1/2. Ceci est valable également dans le cas d'un calcul UHF de l'énergie d'adsorption d'atome Rh (tableau 3.8). Les valeurs négatives de l'énergie d'adsorption optimales obtenues avec les différents taux de couverture indiquent l'existence de monocouches Ru et Rh en phase gazeuse. L'état stable des monocouches Ru et Rh en phase gazeuse diffère par l'énergie d'adsorption et le taux de couverture (tableau 3.8). L'énergie d'adsorption (-2.44 eV) de l'atome Rh est inférieure à celle de l'atome Ru (-2.03 eV). De même la monocouche Rh en phase gazeuse existe dans un domaine de taux de couverture large ($1/1 - 1/8$). Celui de la monocouche Ru est réduit aux valeurs 1/1 et 1/2.

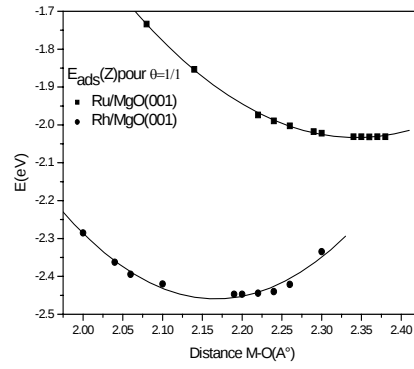
Tableau 3.6 : Energie d'adsorption du système M(Ru, Rh)/MgO(001) aux sites d'adsorption O, Mg et O-O

Site d'adsorption	Méthodes de calcul	Ru($5s^1 4d^7$)/MgO(001)		Rh ($5s^0 4d^9$, $5s^2 4d^7$)/MgO(001)	
		E_{ads} (eV)	Densité de spin $n_\alpha - n_\beta$	E_{ads} (eV)	Densité de spin $n_\alpha - n_\beta$
O	UHF	-1.09	4	-0.85	1
	B3PW	-2.03	4	-2.44	1
	B3LYP	-1.767	4	-2.20	1
Mg	UHF	-0.544	4	+1.043	1
	B3PW	-1.320	4	-1.360	1
	B3LYP	-1.221	4	-1.316	1
O-O	UHF	-0.709	4	-0.261	1
	B3PW	-1.617	4	-1.410	1
	B3LYP	-1.437	4	-1.398	1

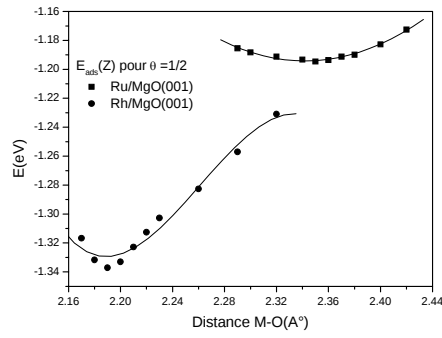
Tableau 3.7 : Variation d'énergie d'adsorption en fonction des configurations électroniques de la structure M (Ru, Rh)/MgO(001)

			UHF	B3PW	B3LYP
Ru/MgO (001)	E_{ads} (eV)	$E_{ads}(5s^2 4d^6)$	-1.093405	-2.031854	-1.767367
		$E_{ads}(5s^1 4d^7)$	-1.093405	-2.031854	-1.767367
		$E_{ads}(5s^0 4d^8)$	-1.093405	-2.031854	-1.767367
	ΔE_{ads} (eV)	$E_{ads}(5s^1 4d^7) - E_{ads}(5s^2 4d^6)$	-0.000003	0	-0.000011
		$E_{ads}(5s^1 4d^7) - E_{ads}(5s^0 4d^8)$	-0.000036	-0.000016	-0.000005
		$E_{ads}(5s^2 4d^6) - E_{ads}(5s^0 4d^8)$	-0.000033	0.000016	0.000006
Rh/MgO (001)	E_{ads} (eV)	$E_{ads}(5s^2 4d^7)$	-0.850257	-2.448239	-2.196359
		$E_{ads}(5s^1 4d^8)$	-0.850257	-2.448239	-2.196359
		$E_{ads}(5s^0 4d^9)$	-0.850257	-2.448239	-2.196359
	ΔE_{ads} (eV)	$E_{ads}(5s^2 4d^7) - E_{ads}(5s^0 4d^9)$	0.000002	-0.000006	0
		$E_{ads}(5s^2 4d^7) - E_{ads}(5s^1 4d^8)$	-0.000003	0	-0.000003
		$E_{ads}(5s^1 4d^8) - E_{ads}(5s^0 4d^9)$	0.000005	-0.000006	0.000003

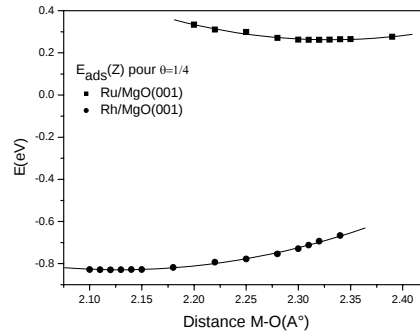
a)



b)



c)



d)

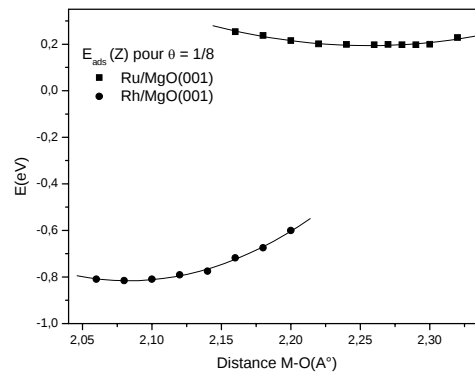


Figure 3.6 : Variation de l'énergie d'adsorption d'atomes Ru et Rh en fonction de distance M-O avec un calcul B3PW et un taux de couverture

a) $\theta = 1/1$ b) $\theta = 1/2$ c) $\theta = 1/4$ d) $\theta = 1/8$

Tableau 3.8 : Energie d'adsorption de la structure M(Ru, Rh)/MgO(001) en fonction de distance M-O avec les méthodes UHF, B3PW et B3LYP

Méthode de calcul	Taux de couverture	Ru/MgO(001)		Rh/MgO(001)	
		$E_{\text{ads}}(\text{eV})$	$Z(\text{Ru-O}) (\text{\AA}^\circ)$	$E_{\text{ads}}(\text{eV})$	$Z(\text{Rh-O}) (\text{\AA}^\circ)$
UHF	1/1	-1.093	2.43	-0.85	2.45
	1/2	-0.65	2.43	-0.52	2.44
	1/4	0.53	2.50	0.85	2.34
	1/8	0.477	2.45	0.836	2.35
B3PW	1/1	-2.03	2.36	-2.44	2.2
	1/2	-1.19	2.35	-1.34	2.19
	1/4	0.26	2.31	-0.83	2.12
	1/8	0.197	2.29	-0.815	2.08
B3LYP	1/1	-1.767	2.43	-2.20	2.23
	1/2	-1.058	2.42	-1.217	2.22
	1/4	0.28	2.36	-0.792	2.13
	1/8	0.215	2.32	-0.735	2.12

Les monocouches Ru et Rh en phase gazeuse se stabilisent à des distances différentes de la surface MgO(001). Les distances respectives Ru-O et Rh-O diminuent quand le taux de couverture tend vers les faibles valeurs. Les valeurs optimales des distances respectives Ru-O et Rh-O sont égales à 2.36 $\text{\AA}^\circ$ et 2.2 $\text{\AA}^\circ$. Elles sont obtenues avec un calcul B3PW et un taux de couverture maximale (1/1).

L'étude des propriétés structurales de la monocouche Ru(Rh) en phase solide comporte deux aspects. Dans le premier aspect, nous avons établi les conditions de l'existence d'une monocouche Ru (Rh) cristalline dans un état isolé. Le second aspect porte sur l'adhérence de la monocouche Ru (Rh) en phase solide sur la surface MgO(001).

La structure géométrique de la monocouche Ru(Rh) isolée est définie par l'énergie de formation :

$$E_f = E_{\text{tot. Monocouche}} - E_{\text{atm}} , \quad (3)$$

où E_{atm} et $E_{\text{tot. Monocouche}}$ représentent respectivement les énergies atomique et totale de la monocouche.

Nous avons supposé dans nos calculs que la cohésion entre les atomes Ru (Rh) conduit à la formation de structures cristallines bidimensionnelles compactes.

En conséquence, le calcul de l'énergie totale est limité aux structures cristallines hexagonales et carrées.

Ces dernières existent dans un état stable si l'énergie de formation minimale correspondante est négative. Le tracé des courbes de la figure 3.7 indique que les monocouches Ru et Rh stables existent dans les structures cristallines carrée et hexagonale. La comparaison des valeurs minimales de l'énergie de formation montre que les monocouches Ru et Rh de structures cristallines respectives hexagonale et carrée sont les plus stables (tableau 3.9). Les valeurs respectives de l'énergie de formation minimale des monocouches Rh et Ru de structures cristallines carrée et hexagonale sont égales à -1.780 eV et -1.252 eV. Les valeurs sont celles d'un calcul B3PW (tableau 3.9).

La monocouche Ru (Rh), même instable dans son état isolé, se stabilise en adhérant sur la surface d'un substrat. La stabilité est meilleure quand la structure cristalline de la monocouche déposée se superpose à celle de la surface du substrat. En théorie cela signifie que l'adhérence peut ne pas affecter la structure cristalline mais seulement l'état de la monocouche isolée. Il s'en suit que les effets de l'adhérence peuvent se manifester uniquement dans les propriétés électroniques, énergétiques et l'état de spin. On retrouve cette idée dans nos calculs où seules sont retenues les monocouches Ru et Rh instables possédant la structure cristalline carrée de la surface MgO(001). Les énergies de formation, obtenues avec un calcul B3PW et un paramètre de maille égale à 2.98 Å, sont plus importantes que celles des structures cristallines stable (tableau 3.9). Nous constatons que la densité de spin, la configuration électronique et la structure cristalline sont identiques dans les états stables et instables de la monocouche Rh. Dans le cas de la monocouche Ru, à l'exception de la structure cristalline, les mêmes propriétés sont également préservées.

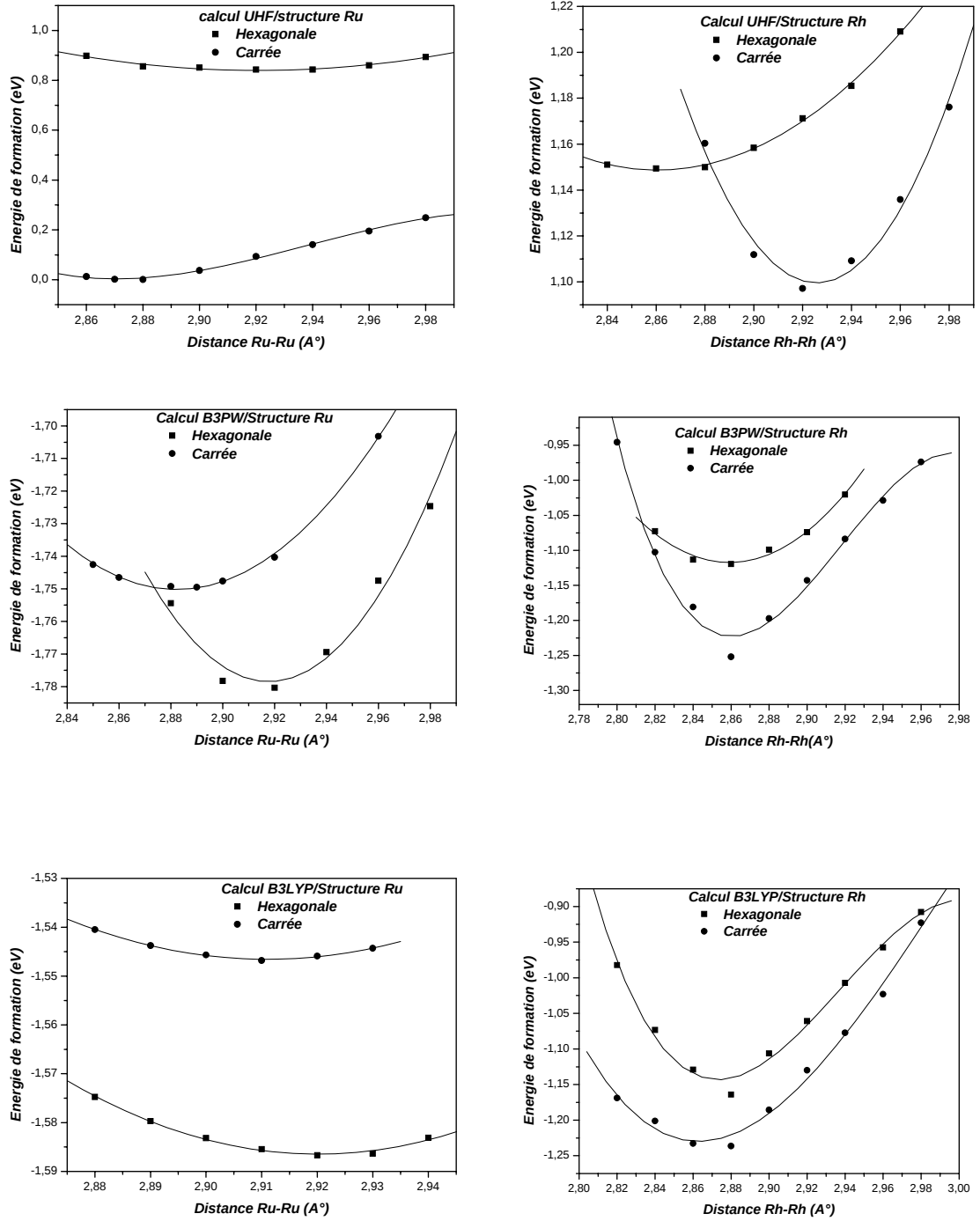


Figure 3.7 : variation de l'énergie de formation des monocouches M(Ru, Rh) en fonction des structures cristallines hexagonale et carrée

Tableau 3.9 : Energies de formations des monocouches Ru etRh
des structures cristallines carrée et hexagonale

Méthode de calcul	Structure Cristalline	X (M-M) _{opt} (Å°)	Ru				
			Config. élect	Densité de spin $n_{\alpha}-n_{\beta}$	E _{mono} (u.a)	E _{atm} (u.a)	E _{formation} (eV)
UHF	Hexagonale	2.92	5s ¹ 4d ⁷	4	-93.9970801	-94.0280610	0.843
	Carrée	2.88			-94.0280213		0.001
		2.98			-94.0189117		0.248
B3PW	Hexagonale	2.92	5s ² 4d ⁶	4	-94.8740679	-94.8086419	-1.780
	Carrée	2.89			-94.8729332		-1.749
		2.98			-94.8545685		-1.249
B3LYP	Hexagonale	2.92	5s ² 4d ⁶	4	-94.7725763	-94.7142676	-1.586
	Carrée	2.91			-94.7711104		-1.546
		2.98			-94.7564826		-1.148

Méthode de calcul	Structure Cristalline	X (M-M) _{opt} (Å°)	Rh				
			Config. élect	Densité de spin $n_{\alpha}-n_{\beta}$	E _{mono} (u.a)	E _{atm} (u.a)	E _{formation} (eV)
UHF	Hexagonale	2.88	5s ² 4d ⁷	1	-109.649790	-109.691856	1.144
	Carrée	2.92			-109.651535		1.097
		2.98			-109.646636		1.230
B3PW	Hexagonale	2.86	5s ⁰ 4d ⁹	1	-110.563523	-110.522383	-1.119
	Carrée	2.86			-110.568389		-1.252
		2.98			-110.556224		-0.921
B3LYP	Hexagonale	2.88	5s ⁰ 4d ⁹	1	-110.470418	-110.427638	-1.164
	Carrée	2.88			-110.473073		-1.236
		2.98			-110.461548		-0.922

Tableau 3.10 : Energie d'adhérence de la structure monocouche M(Ru, Rh)/MgO(001)

Système	Méthode de calcul	E _{adhérence} (eV)	Distance M-MgO(001) (Å°)	Densité de spin n _α -n _β	Config. Electr.	Réseau commensurable
Ru/MgO(001)	UHF	-1.342	2.43	4	5s ¹ d ⁷	Carré
	B3PW	-0.782	2.36			
	B3LYP	-0.618	2.43			
Rh/MgO(001)	UHF	-2.061	2.45	1	5s ⁰ 4d ⁹	Carré
	B3PW	-1.527	2.2		5s ² 4d ⁷	
	B3LYP	-1.273	2.23			

L'adhérence se manifeste par la formation d'interface entre deux phases solides bidimensionnelles représentées par la monocouche de métal Ru (ou Rh) et la surface MgO(001). L'étude théorique d'une telle interface ressemble à celle menée précédemment sur l'interface monocouche Ru(Rh) (phase gazeuse)/MgO(001) (x). Les propriétés structurales, électroniques et de spin sont alors identiques dans les deux types d'interface. Seules les énergies d'adsorption et d'adhérence sont différentes. De ce fait, l'étude des propriétés de l'interface monocouche Ru(Rh) (phase solide)/MgO(001) relative à l'adhérence porte sur le calcul de l'énergie d'adhérence et les informations qu'elle peut contenir. L'analyse des valeurs caractéristiques de l'énergie d'adhérence (2) montre que les calculs UHF, B3LYP et B3PW reproduisent des valeurs négatives de l'énergie d'adhérence. Les valeurs obtenues sont différentes l'une de l'autre (tableau 3.10). Il en résulte que l'adhérence prédite par différentes méthodes de calcul conduit à des dépôts de monocouches de métal Ru (Rh) stables et d'autres moins stables.

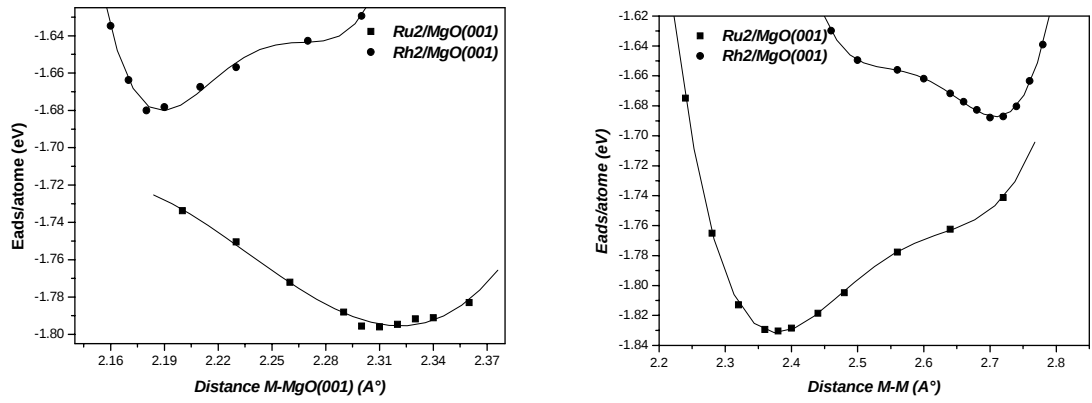
L'étude de l'adsorption des particules de métal Ru_x et Rh_x sur la surface $MgO(001)$ est effectuée sur la base des résultats précédents concernant l'adsorption de monomère de métal Ru et Rh. Le site O favorable à l'adsorption, la périodicité relative au taux de couverture $\theta = 1/1$, la symétrie périodique en présence de la surface $MgO(001)$ sont les propriétés géométriques que partagent les particules et les monomères de métal Ru et Rh adsorbées. L'adsorption des particules Ru_x et Rh_x aux sites O avec un taux de couverture maximal se distingue de celle des monomères par la distance de l'interface $M(Ru, Rh)-MgO(001)$ et l'orientation des liaisons $M(Ru, Rh)-O$. L'adsorption affecte, à travers l'orientation des liaisons $M(Ru, Rh)-O$, les longueurs et angles de liaison entre atomes d'une particule de métal adsorbées. L'énergie d'adsorption d'une particule de métal varie en fonction de la structure géométrique de celle-ci. Cela est due à la variété des structures géométriques propres à la particule de métal adsorbée dont le nombre est équivalent à celui des orientations de la liaison $M(Ru, Rh)-O$. Il s'agit dans le présent calcul de trouver parmi les différentes structures géométriques de la particule de métal adsorbée celle qui est la plus stable.

Le critère de sélection d'une structure géométrique particulière de la particule de métal adsorbée est l'énergie d'adsorption. La structure géométrique stable, si elle existe, est caractérisée par une énergie d'adsorption minimale négative.

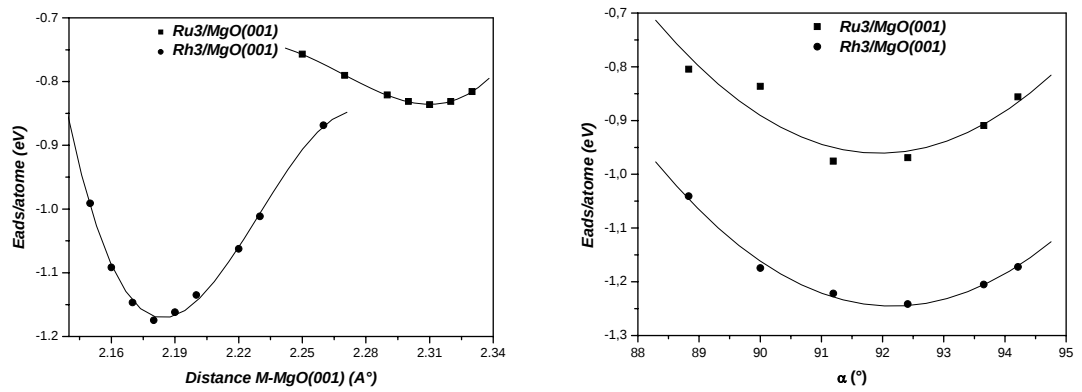
Les variations de l'énergie d'adsorption des particules de métal Ru_x et Rh_x en fonction des paramètres géométriques et de la distance d'interface $M(Ru_x, Rh_x)-MgO(001)$ sont représentées en figure 3.8. Les valeurs de l'énergie d'adsorption sont calculées à l'aide de la relation (2) dans laquelle nous avons remplacé l'énergie atomique (E_{atm}) par l'énergie totale de la particule de métal isolées. Les paramètres géométriques sont ceux des structures géométriques modèles de la figure 3.9.

Nous avons représenté en figure 3.8 un exemple de courbe dont le tracé est effectué avec les valeurs obtenues avec un calcul B3PW. Nous retenons de la figure 3.8 essentiellement deux caractéristiques apparentes. Les courbes ont même allure et passent toutes par un minimum. La position d'un minimum change en fonction de la méthode de calcul, la nature et la taille de la particule de métal adsorbée. Les valeurs caractéristiques de l'énergie d'adsorption, calculées au minimum de chacune des courbes, sont indiquées dans le tableau 3.11. Nous constatons que toutes les valeurs minimales caractéristiques de l'énergie d'adsorption sont négatives. Les structures dimère, trimère et tétramère des particules de métal adsorbées sur la surface $MgO(001)$ sont ainsi prédites par les trois

a)



b)



c)

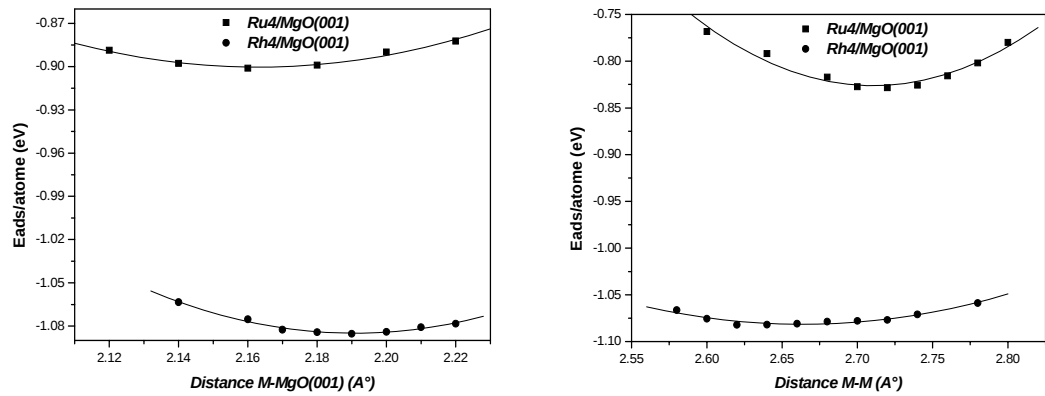


Figure 3.8 : Variation d'énergie d'adsorption de la structure M_x (Ru, Rh)/MgO(001) ($x = 2 - 4$) en fonction des distances $M-MgO(001)$, $M-M$ et l'angle α entre les atomes formant le trimère avec un calcul B3PW.

Tableau 3.11 : Energie d'adsorption des structures dimère, trimère
et tétramère M(Ru, Rh)/MgO(001)

Dimère M/MgO(001)	Méthodes de calcul	Densité de spin $n_{\alpha}-n_{\beta}$	Distances géométriques		$E_{\text{ads}}/\text{atome}$ (eV)
			X(M-M) (Å°)	Z(M- MgO(001)) (Å°)	
$\text{Ru}_2(5s^1 4d^7)/\text{MgO}$ (001)	UHF	4	2.96	2.43	-0.872
	B3PW	4	2.38	2.31	-1.83
	B3LYP	4	2.36	2.30	-1.615
$\text{Rh}_2(5s^2 4d^7)/\text{MgO}$ (001)	UHF	2	2.98	2.45	-0.830
	B3PW	2	2.70	2.18	-1.687
	B3LYP	2	2.82	2.20	-1.44

Trimère M/MgO(001)	Méthodes de calcul	Densité de spin $n_{\alpha}-n_{\beta}$	Distances (Å°)			α (°)	$E_{\text{ads}}/\text{atome}$ (eV)
			X(1ppv) (Å°)	X(2ppv) (Å°)	Z (Å°)		
$\text{Ru}_3(5s^2 4d^6)/\text{MgO}$ (001)	UHF	8	2.816	4.0243	2.43	91.211	-0.806
	B3PW	8	2.86	4.088	2.31	91.192	-0.975
	B3LYP	8	2.802	4.087	2.34	93.655	-0.824
$\text{Rh}_3(5s^2 4d^7)/\text{MgO}$ (001)	UHF	3	2.98	4.21	2.45	90	-0.862
	B3PW	3	2.83	4.087	2.18	94.411	-1.241
	B3LYP	3	2.77	4.087	2.26	94.924	-0.955

Tétramère M/MgO(001)	Méthodes de calcul	Densité de spin $n_{\alpha}-n_{\beta}$	Distances (Å°)			$E_{\text{ads}}/\text{atome}$ (eV)
			X(1ppv) (Å°)	X(2ppv) (Å°)	Z (Å°)	
$\text{Ru}_4/\text{MgO}(001)$	UHF	4	2.66	3.76	2.35	-0.091
	B3PW	4	2.72	3.85	2.16	-0.901
	B3LYP	4	2.74	3.87	2.18	-0.866
$\text{Rh}_4/\text{MgO}(001)$	UHF	6	2.98	4.21	2.45	-0.868
	B3PW	6	2.62	3.71	2.19	-1.085
	B3LYP	6	2.62	3.71	2.34	-0.917

méthodes de calcul. Les structures géométriques prédites par le calcul B3PW sont plus stables.

Les particules de métal Rh_x ($x = 2 - 4$) se stabilisent à des distances égales de la surface $MgO(001)$. La distance des interfaces $Rh_{x(x=2-4)}/MgO(001)$ est égale à $2.18 \text{ \AA}$. Les interfaces formées par le dimère Ru_2 et le trimère Ru_3 avec la surface $MgO(001)$ sont plus larges ($2.31 \text{ \AA}$) que celle formées par le tétramère Ru_4 avec la même surface ($2.16 \text{ \AA}$) (tableau 3.11).

Les distances entre plus proches voisins Ru ou Rh des structures trimères Ru_3 et Rh_3 sont plus grandes que celles des structures dimères et tétramères. Les seconds voisins sont très éloignés l'un de l'autre, plus particulièrement dans les structures trimères Ru_3 et Rh_3 . Cela est dû à la position de l'atome Mg situé entre les deux sites O favorables à l'adsorption des atomes Ru et Rh. Entre seconds voisins des structures trimères Ru_3 et Rh_3 , les distances sont nettement supérieures aux distances interatomiques. Nous avons représenté en figure 3.9 les réseaux commensurables de la surface $MgO(001)$ en présence des adparticules de métal Ru_x et Rh_x stables.

La densité de spin d'une particule de métal Ru_x ou Rh_x adsorbée prédite par les trois méthodes de calcul est constante. La valeur de la constante change en fonction de la taille de la particule de métal adsorbée.

L'énergie d'adsorption des particules de métal Ru_x et Rh_x stables varie très peu quand on change les configurations électroniques respectives des atomes Ru et Rh (tableau 5.11). Les valeurs optimales de l'énergie d'adsorption des particules de métal Rh_x ($x = 2-4$) sont obtenues avec la même configuration électronique ($Rh : 5s^2 4d^7$). Les particules de métal Ru_x ($x = 2-4$) se stabilisent sur la surface $MgO(001)$ dans des configurations électroniques différentes.

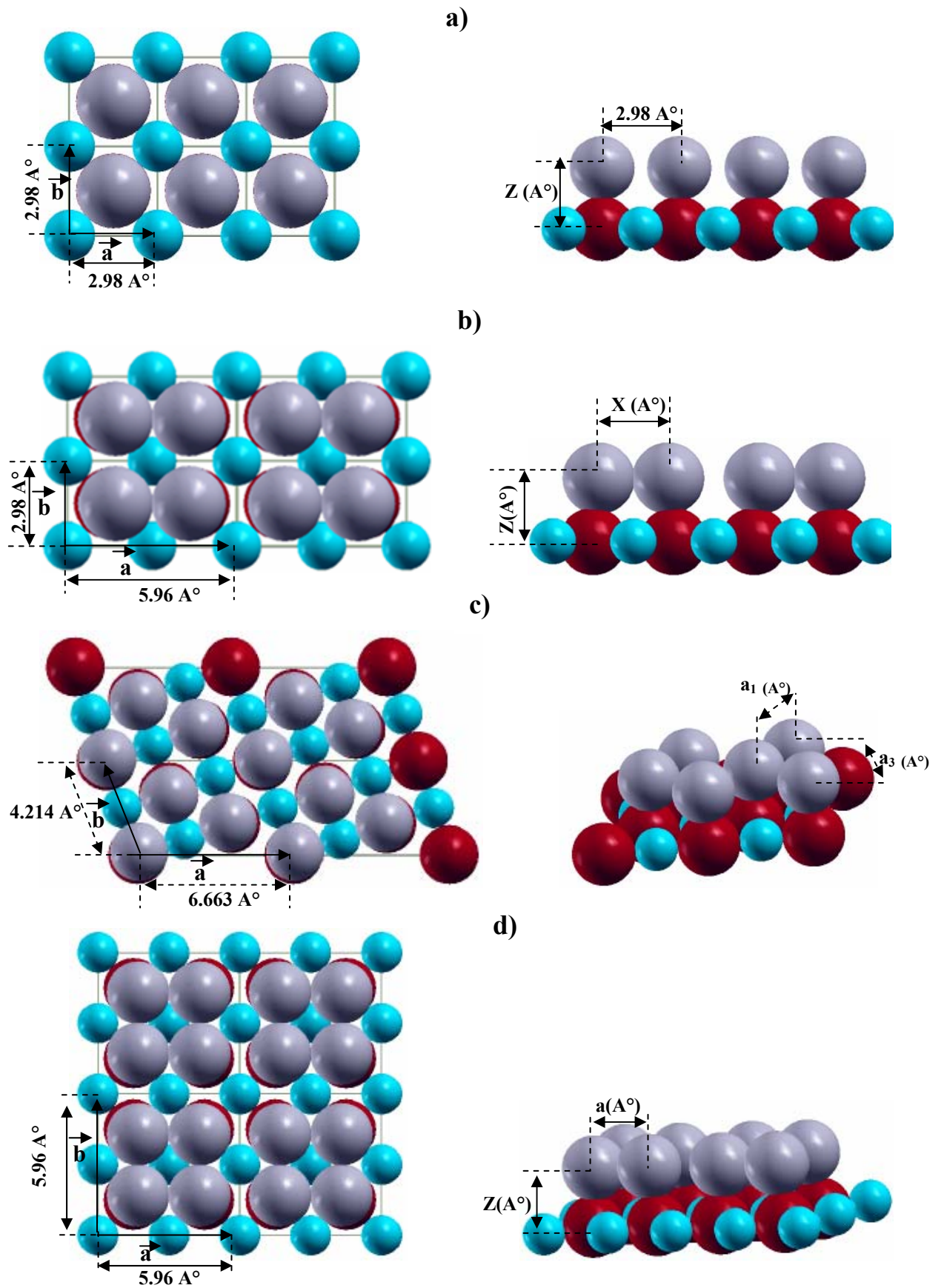


Figure 3.9 : Représentation des réseaux commensurables des structures monomère, dimère, trimère et tétramère M/MgO(001)

Tableau 3.12 : Energie d'adsorption des structures Mx(Rh, Ru)/MgO(001) obtenues par un calcul B3PW pour différentes configurations

Système	Configuration électronique	$E_{\text{ads}}/\text{atome}$ (eV)
Ru ₂ /MgO(001)	5s ² 4d ⁶	-1.830
	5s ⁰ 4d ⁷ , 5s ¹ 4d ⁷ , 5s ² 4d ⁷	-1.830
	5s ⁰ 4d ⁸ , 5s ² 4d ⁸	-1.819
Ru ₃ /MgO(001)	5s ² 4d ⁶	-0.975
	5s ⁰ 4d ⁷ , 5s ¹ 4d ⁷ , 5s ² 4d ⁷	-0.959
	5s ⁰ 4d ⁸ , 5s ² 4d ⁸	-0.967
Ru ₄ /MgO(001)	5s ² 4d ⁶	-0.898
	5s ⁰ 4d ⁷ , 5s ¹ 4d ⁷ , 5s ² 4d ⁷	-0.893
	5s ⁰ 4d ⁸ , 5s ² 4d ⁸	-0.901
Rh ₂ /MgO(001)	5s ² 4d ⁷	-1.687
	5s ⁰ 4d ⁸ , 5s ¹ 4d ⁸ , 5s ² 4d ⁸	-1.634
	5s ⁰ 4d ⁹ , 5s ² 4d ⁹	-1.634
Rh ₃ /MgO(001)	5s ² 4d ⁷	-1.241
	5s ⁰ 4d ⁸ , 5s ¹ 4d ⁸ , 5s ² 4d ⁸	-1.218
	5s ⁰ 4d ⁹ , 5s ² 4d ⁹	-1.226
Rh ₄ /MgO(001)	5s ² 4d ⁷	-1.085
	5s ⁰ 4d ⁸ , 5s ¹ 4d ⁸ , 5s ² 4d ⁸	-1.080
	5s ⁰ 4d ⁹ , 5s ² 4d ⁹	-1.085

3.3.2.3 Modifications des propriétés structurales des particules de métal isolées

Pour faire apparaître l'influence de l'adsorption sur le comportement des adsorbats métalliques Ru et Rh, nous avons effectué une étude comparative des propriétés prédites par les calculs précédents. Nous avons résumé les principales propriétés de la monocouche d'atome et des particules de métal Ru et Rh isolées sous forme de tableaux avec celles calculées en présence de la surface MgO(001). Concernant les énergies de formation, elles sont plus faibles lorsque la monocouche d'atome et les particules de métal sont adsorbées sur la surface MgO(001) (tableau 3.9). Ainsi l'adsorption favorise la formation de monocouche d'atome et des particules de métal Ru et Rh. Les dernières se stabilisent plus facilement sur la surface MgO(001) que dans leur état isolé.

L'adsorption préserve la structure géométrique des particules de métal Ru_x et Rh_x isolés mais avec des paramètres géométriques modifiés. Ceux des particules de métal Ru_x et Rh_x adsorbées sont plus élevées (tableau 3.11).

Tableau 3.13 : Energie totale et de formation par atome de la monocouche M_x (Ru, Rh) isolée et en interaction avec la surface MgO(001) par un calcul DFT

Microcluster			E_{totale} (u.a)	$E_{\text{formation}}$ (eV)	Méthode de calcul
Dimère	Ru	isolé	-94.752704	-1.045	B3LYP
		adsorbé	-94.818313	-0.263	B3PW
	Rh	isolé	-110.453791	-0.711	B3LYP
		adsorbé	-110.532809	-0.283	B3PW
Trimère	Ru	isolé	-94.786924	-1.991	B3LYP
		adsorbé	-94.8226191	-0.380	B3PW
	Rh	isolé	-110.553923	-0.858	B3PW
		adsorbé	-110.5386176	-0.4417	B3PW
Tétramère	Ru	isolé	-4443.46843	-2.375	B3LYP
		adsorbé	-4443.62831	-0.733	B3PW
	Rh	isolé	-110.572589	-1.366	B3PW
		adsorbé	-110.560207	-1.029	B3PW

Tableau 3.14 : Energie de formation du monocouche stable et instable M(Ru, Rh) isolées et en interaction avec la surface MgO(001)

	Monocouches instables		Monocouches Stables		Monocouches adhérentes		Monocouche adsorbées	
	Ru	Rh	Ru	Rh	Ru	Rh	Ru	Rh
Energie de Formation (eV)	-1.249	-0.921	-1.78	-1.252	-1.093	-0.830	-1.246	-0.92
Structure Cristalline	Carrée	carrée	Hexagonale	carrée	carrée	carrée	Carrée	carrée
Méthodes de calcul	B3PW	B3PW	B3PW	B3PW	UHF	UHF	B3PW	B3PW
Densité de spin n_α - n_β	4	1	4	1	4	1	4	1
Config. Electronique	$5s^2 4d^6$	$5s^0 4d^9$	$5s^2 4d^6$	$5s^0 4d^9$	$5s^1 4d^7$	$5s^0 4d^9$	$5s^1 4d^7$	$5s^2 4d^7$
Paramètre de maille (Å°)	2.98	2.98	2.92	2.86	2.98	2.98	2.98	2.98

Tableau 3.15 : Configuration électronique et densité de spin du microcluster $M_x(\text{Ru}, \text{Rh})$ isolé et en interaction avec la surface $\text{MgO}(001)$

		Configuration de microcluster		Densité de spin n_α - n_β	
		isolé	adsorbé	isolé	Adsorbé
Dimère	Ru	$5s^2 4d^6$	$5s^1 4d^7$	6	4
	Rh	$5s^1 4d^8$	$5s^2 4d^7$	4	2
Trimère	Ru	$5s^0 4d^8$	$5s^2 4d^6$	8	8
	Rh	$5s^2 4d^7$	$5s^2 4d^7$	5	3
Tétramère	Ru	$5s^2 4d^6$	$5s^1 4d^7$	8	4
	Rh	$5s^0 4d^9$	$5s^2 4d^7$	6	6

Tableau 3.16 : paramètres de maille des différentes structures géométriques du microcluster $M_x(\text{Ru}, \text{Rh})$

Micro-cluster		Isolé		Adsorbé	
		Structure cristalline	Paramètres de maille	Structure cristalline	Paramètres de maille
dimère	Ru	-	$a = 2.244 \text{ \AA}$	-	$a = 2.38 \text{ \AA}$
	Rh	-	$a = 2.236 \text{ \AA}$	-	$a = 2.7 \text{ \AA}$
trimère	Ru	Triangle équilatérale	$a_1 = a_2 = 2.39 \text{ \AA}$, $\alpha = 120^\circ$	Triangle isocèle	$a_1 = 2.86 \text{ \AA}$ $a_2 = 4.088 \text{ \AA}$ $\alpha = 91.192^\circ$
	Rh	Triangle équilatérale	$a_1 = a_2 = 2.858 \text{ \AA}$ $\alpha = 120^\circ$	Triangle isocèle	$a_1 = 2.83 \text{ \AA}$ $a_2 = 4.087 \text{ \AA}$ $\alpha = 94.411 \text{ \AA}$
tétramère	Ru	carrée	$a = 2.32 \text{ \AA}$	carrée	$a = 2.72 \text{ \AA}$
	Rh	carrée	$a = 2.38 \text{ \AA}$	carrée	$a = 2.62 \text{ \AA}$

Tableau 3.17 : Comparaison des résultats obtenues pour le système
Rh/MgO(001) avec d'autres travaux

Taux de couverture		Nos calculs (B3PW)	GGA [64]	BLYP [5, 64]	FLAPW [64]	Exp. [64]
1/1	E_{ads} (eV)	-2.44	-3.99	-1.82 *	-	-
	E_{adh} (eV)	-1.53	-1.11	-	-0.84	-
	Rh-O ($^{\circ}$ A)	2.2	2.1	2.088*	2.34	1.95
1/2	E_{ads} (eV)	-1.34	-2.25	-	-	-
	E_{adh} (eV)	-1.611	-1.71	-	-	-
	Rh-O ($^{\circ}$ A)	2.19	2.07	-	-	-
1/4	E_{ads} (eV)	-0.83	-	-	-	-
	E_{adh} (eV)	-1.109	-	-	-	-
	Rh-O ($^{\circ}$ A)	2.12	-	-	-	-
1/8	E_{ads} (eV)	-0.15	-2.05	-	-	-
	E_{adh} (eV)	-1.792	-2.05	-1.8	-	-
	Rh-O ($^{\circ}$ A)	2.08	1.99	2.1	-	-

(* = [5])

La configuration électronique et la densité de spin sont affectées par l'adsorption. La densité de spin diminue quand les particules de métal Ru_x et Rh_x se stabilisent sur la surface MgO(001).

3.3.2.4 Comparaison avec d'autres résultats :

Nos résultats confrontés à ceux des autres travaux montrent une ressemblance dans le comportement générale des adsorbats métalliques de métaux de transition sur la surface MgO(001) (figure 3.3). Le réseau commensurable (1x1)p de l'interface M(Ru, Rh, Pd, Ti,...)-MgO(001), le site d'adsorption favorable O et le taux de couverture maximale ($\theta=1/1$) sont des résultats communs à la plupart des calculs de prédiction [1-4, 26, 30, 64-70]. Ils existent cependant des différences qui sont en relation avec le type de calcul et l'élément métallique adsorbé. Les plus remarquables sont l'énergie d'adsorption et la distance de l'interface M(Ru, Rh,...)-MgO(001) (tableaux 3.17, 3.18). La comparaison faite dans des travaux récents sur l'adsorbat Rh [64, 71], montrent que la distance de l'interface Rh-MgO(001), les énergies d'adsorption et d'adhérence dépendent de la méthode de calcul et du taux de couverture. Toutefois les valeurs calculées, y compris celles de nos calculs sont très proches des valeurs expérimentales [72].

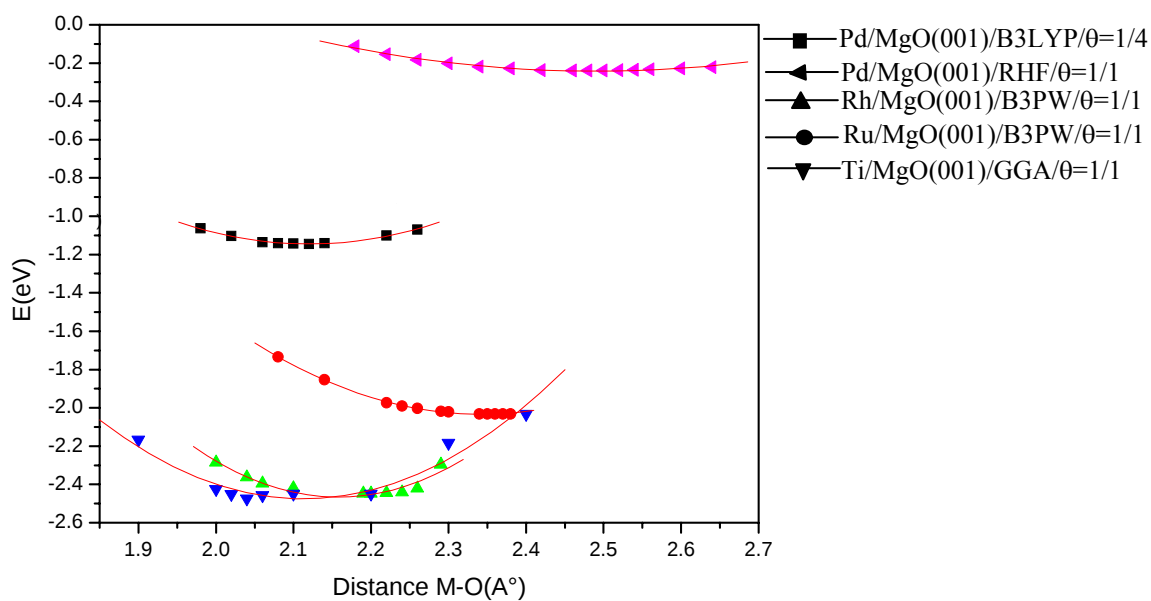


Figure 3.10 : Variation d'énergie d'adsorption de différentes structures M/MgO(001) en fonction de distance M-O

Tableau 3.18 : Energie d'adsorption optimale de système M(Pd, Rh, Ru, Ti)/MgO(001) pour des taux de couvertures et des distances M-O optimales

Système	Méthode de calcul	Taux de couverture	Distance Z(M-MgO(001)) (Å°)	E _{adsorption} (eV)
Pd/MgO(001) [26]	B3LYP	1/4	2.12	-1.14
Pd/MgO(001) [26]	RHF	1/1	2.48	-0.23
Rh/MgO(001)	B3PW	1/1	2.2	-2.44
Ru/MgO(001)	B3PW	1/1	2.36	-2.032
Ti/MgO(001) [30]	GGA	1/1	2.06	-2.474

3.3.3 Propriétés électroniques

Le but de l'étude des propriétés électroniques est de comprendre la nature des liaisons responsables de la cohésion entre les atomes d'une particule de métal Ru_x (ou Rh_x). Il s'agit en particulier d'étudier la distribution des charges électroniques provoquées par une interaction à courte distance. Pour cela nous disposons seulement de méthodes d'analyse qualitatives.

3.3.3.1 Particules de métal isolées :

L'analyse de la population de Mulliken montre que l'interaction assurant la cohésion des particules de métal est sans effet sur la charge des O.A 4sp. L'interaction affecte seulement la charge des O.A 5sp et 4d. Il se produit un transfert de charge entre l'O.A 5sp et 4d.

Les quantités de charge transférées dépendent de la nature et de la taille des particules de métal. Le transfert de charge est plus important entre les O.A 5sp et 4d des particules de métal Rh_x . Dans le cas des particules Ru_x , le transfert de charge s'effectue dans le sens 5sp vers 4d, il est dans le sens contraire dans les particules Rh_x . La charge transférée entre les O.A 5sp et 4d croît quand la taille des particules Ru_x augmente, elle diminue dans le cas des particules Rh_x (tableau 3.19.a et c).

L'analyse détaillée de la répartition des charges transférées montre que l'excès (ou la perte) de charge est plus important dans l'O.A s. Les quantités de charges redistribuées sur les O.A p_x , p_y et p_z sont très proches. Dans les O.A d, la charge en excès ou perdue est aléatoirement redistribuée. La charge de recouvrement est appréciable entre les plus proches voisins mais négligeable entre les seconds voisins.

Le tracé de la figure 3.10 et 3.11 montre que la densité de charge totale est constante aux cœurs des atomes (valeur rouge). En s'éloignant du cœur des atomes, la densité de charge totale diminue jusqu'à atteindre dans les régions interatomiques des valeurs minimales limites. La valeur atteinte (+0.100) dans la région comprise entre les plus proches voisins indique la présence de recouvrement entre les O.A de valence.

Le tracé de la densité de charge différentielle confirme la redistribution des charges de la population de Mulliken et le recouvrement entre les O.A de valence. Le recouvrement concerne seulement les O.A de valence des atomes voisins. La discontinuité de la charge différentielle indique que les liaisons de valence sont antiliantes. Les liaisons latérales et axiale entre les plus proches voisins sont de type π^* et σ^* .

Tableau 3.19 : Charges de recouvrement et populations des orbitales atomiques des atomes M avant et après la formation des particules M_x ($x=2-4$)

a)

Particule	4sp		5sp		4d		Charge de recouvrement
	avant	après	avant	après	avant	après	
Ru2 (4sp ⁸ 5sp ² 4d ⁶)	6.865	6.868	2.136	1.802	7.000	7.332	0.377
Ru3 (4sp ⁸ 5sp ⁰ 4d ⁸)	6.863	6.876	2.136	1.987	7.002	7.139	0.278
Ru4 (4sp ⁸ 5sp ² 4d ⁶)	6.216	6.205	2.800	2.599	7.004	7.210	0.276 (1ppv) 0.027 (2ppv)

b)

		Ru ₂		Ru ₃		Ru ₄	
		avant	Après	avant	après	avant	après
5sp	S	0.987	0.539	0.986	0.678	1.471	1.055
	p _x	0.383	0.423	0.384	0.438	0.443	0.515
	p _y	0.383	0.420	0.384	0.434	0.443	0.515
	p _z	0.383	0.420	0.382	0.437	0.433	0.514
4d	d _{2z-x2-y2}	2	1.476	1.002	1.370	1.002	1.373
	d _{xz}	1	1.464	1	1.388	1	1.464
	d _{yz}	1	1.500	1	1.557	2	1.464
	d _{x2-y2}	1	1.428	2	1.287	1.002	1.280
	d _{xy}	2	1.464	2	1.535	2	1.629

c)

Particule	4sp		5sp		4d		Charge de recouvrement
	avant	après	avant	après	avant	après	
Rh2 (4sp ⁸ 5sp ¹ 4d ⁸)	6.092	6.101	1.953	2.936	8.956	7.963	0.471
Rh3 (4sp ⁸ 5sp ² 4d ⁷)	6.091	6.092	1.955	2.757	8.955	8.151	0.205
Rh4 (4sp ⁸ 5sp ⁰ 4d ⁹)	6.092	6.089	1.952	2.668	8.956	8.243	0.268 (1ppv) -0.037 (2ppv)

d)

		Rh ₂		Rh ₃		Rh ₄	
		avant	après	avant	après	avant	après
5sp	s	0.058	0.974	0.060	0.740	0.057	0.604
	p _x	0.632	0.664	0.631	0.681	0.631	0.692
	p _y	0.632	0.649	0.632	0.669	0.632	0.693
	p _z	0.631	0.649	0.632	0.667	0.632	0.679
4d	d _{2z-x2-y2}	1.956	1.499	1.988	1.890	1.989	1.738
	d _{xz}	2	1.483	2	1.438	2	1.720
	d _{yz}	2	2.000	1	1.527	1	1.484
	d _{x2-y2}	2	1.498	1.967	1.717	1.967	1.625
	d _{xy}	1	1.483	2	1.579	2	1.676

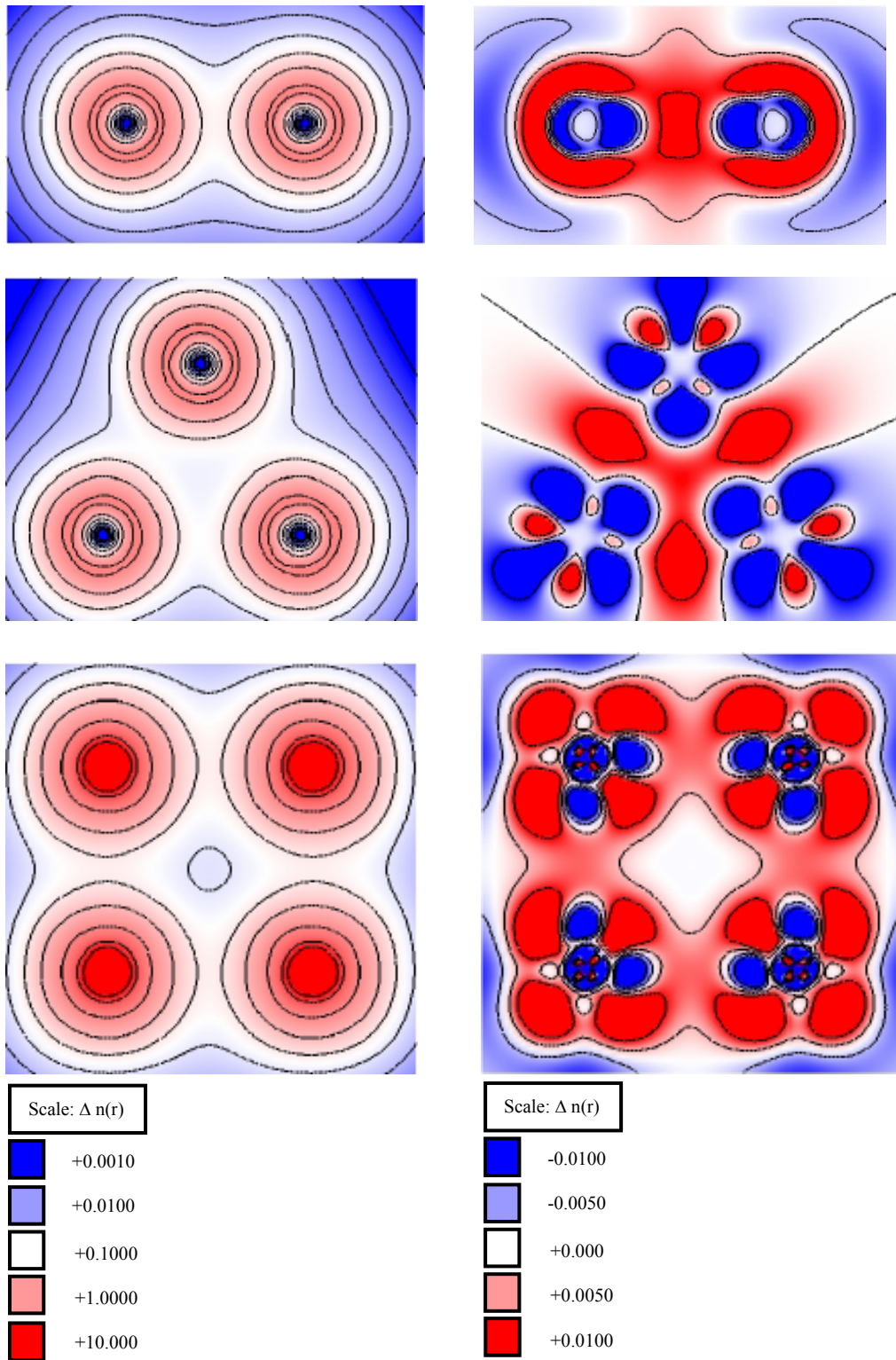


Figure 3.11 : Densité de charge totale et différentielle des particules stables Ru_x (x=2, 3 et 4)

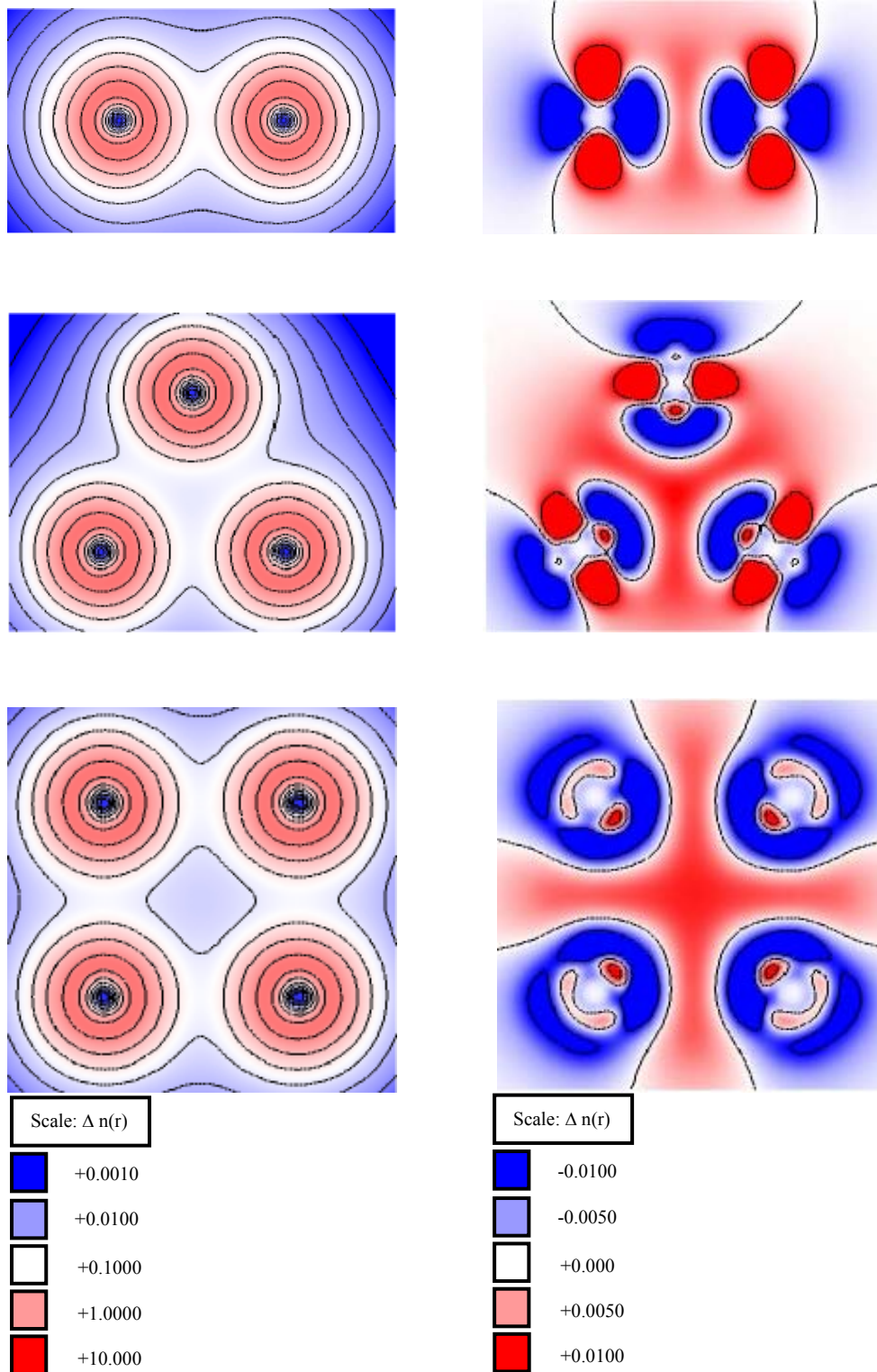


Figure 3.12 : Densité de charge totale et différentielle des particules stables Rh_x ($x=2, 3$ et 4)

3.3.3.2 Particules de métal supportées :

Pour étudier les propriétés électroniques des systèmes périodiques, nous disposons en plus de l'analyse de la population de Mulliken et de la densité de charge, la structure de bandes d'énergie et de la densité d'état.

L'analyse de la population de Mulliken montre que l'adsorption et l'adhérence provoquent une redistribution des charges entre la surface MgO(001) et les adsorbats de particules de métal. La redistribution des charges provient d'un transfert de charge et de l'apparition d'une charge de recouvrement entre les atomes O, Mg et l'adatom Ru(Rh). Le bilan de l'analyse de la population de Mulliken relatif aux transferts de charge s'établit comme suit :

- i) Transfert de charge entre les O.A de valence des atomes O, Mg et l'adatom Ru(Rh).
- ii) Transfert de charge vers les espaces de recouvrement entre les adatoms et les adatoms-Mg.
- iii) Transfert de charge interne aux atomes O, Mg et à l'adatom Ru(Rh).

Le transfert de charge (i) s'effectue uniquement dans le sens O(3sp) vers les adatoms (5sp, 4d) ou de O(3sp) vers Mg(3sp). Aucun transfert de charge n'est enregistré vers les O.A Mg(3sp). A l'exception de la structure Ru₄, le transfert de charge à partir des O.A O(3sp) vers les O.A 5sp et 4d est de loin le plus important. Le transfert de charge vers l'O.A Mg(3sp) dépend de la nature de l'adatom. Dans le cas des particules de métal supportées Rh_x, le transfert de charge vers Mg(3sp) est nul. La quantité de charge en excé dans les O.A Rh(5sp, 4d) provient à la fois des O.A O(3sp) et Mg(3sp). Les quantités de charges transférées à partir des O.A O(3sp), Mg(3sp) ou de O(3sp) vers Mg(3sp) sont insuffisantes pour provoquer une modification de l'ionicté de Mg⁺² et O⁻². La nature ionique de la surface MgO(001) est ainsi très peu affectée par le transfert de charge. Les particules de métal supportées sont alors soumises au champ électrique surfacique. Ajouté à l'excé de charge dans les O.A 5sp et 4d, le champ électrique crée au voisinage de la surface MgO(001) par les ions Mg⁺² et O⁻² peut induire un moment dipolaire dans les adatoms.

Le transfert de charge (ii) montre qu'une partie de la charge est transférée dans la région adatom-Mg-adatom se trouvant au dessus de l'atome Mg. L'absence de charge dans la région séparant l'atome O de l'adatom indique la présence d'une liaison O-adatom par transfert de charge.

Tableau 3.20 : a) charge de recouvrement et quantité de charge transférée dans les O.A de valence des atomes O, Mg et Ru de structure $Ru_x/MgO(001)$ ($x=1-4$)
b) population des O.A de valence des atomes O, Mg et Ru formant la structure $Ru_x/MgO(001)$ ($x=1-4$)

a)

Particule de métal supporté	Orbitale de valence					Charge de recouvrement			
	O(3sp)	Mg (3sp)	Ru (4sp)	Ru (5sp)	Ru (4d)	O-Ru	O-Mg	Ru - Ru	Ru -Mg
Ru	-0.207	+0.025	+0.037	+0.486	-0.370	-0.008	+0.014	+0.228	+0.012
Ru ₂	-0.210	+0.023	+0.017	+0.335	-0.190	-0.013	+0.017	+0.300	+0.008
Ru ₃	-0.218	+0.021	+0.010	+0.107	-0.026	-0.034	+0.001	+0.096	+0.000
	-0.214	+0.021	+0.016	+0.162	+0.133	-0.032	+0.001	+0.096	+0.000
Ru ₄	-0.171	+0.126	+0.042	-0.064	+0.034	-0.047	+0.009	+0.198	+0.026
	-0.171	+0.115	+0.042	-0.064	+0.034	-0.047	+0.013	+0.198	+0.020
	-0.171	+0.092	+0.042	-0.064	+0.034	-0.047	+0.016	+0.198	+0.014

b)

		n	s	p			d				
				p _x	p _y	p _z	d _{2z2-x2-y2}	d _{xz}	d _{yz}	d _{x2-y2}	d _{xy}
Ru/MgO(001)	O 2sp ⁸ 3spd ⁰	2	1.437	1.249	1.249	1.196					
		3	0.536	0.664	0.664	0.622					
	Mg 2sp ⁸ 3spd ⁰	2	1.928	1.945	1.945	1.938					
		3	0.151	0.088	0.088	0.108					
	Ru 5sp ¹ 4d ⁷	4					1.212	1.304	1.304	1.499	1.312
5		0.639	0.759	0.759	0.466						
Ru ₂ /MgO(001)	O 2sp ⁸ 3spd ⁰	2	1.439	1.246	1.227	1.187					
		3									
	Mg 2sp ⁸ 3spd ⁰	2	1.927	1.945	1.945	1.939					
		3	0.151	0.089	0.089	0.105					
	Ru 5sp ¹ 4d ⁷	4					1.187	1.468	1.626	1.541	1.319
5		0.449	0.589	0.610	0.490						
Ru ₃ /MgO(001)	O 2sp ⁸ 3spd ⁰	2	1.437	1.252	1.249	1.191					
		3	0.529	0.661	0.662	0.622					
	Mg 2sp ⁸ 3spd ⁰	2	1.928	1.945	1.945	1.938					
		3	0.150	0.089	0.089	0.105					
	Ru ₁ =Ru ₃ 5sp ² 4d ⁶	4					1.135	1.494	1.442	1.485	1.557
5		0.476	0.585	0.565	0.468						
Ru ₄ /MgO(001)	O 2sp ⁸ 3spd ⁰	2	1.435	1.269	1.269	1.181					
		3	0.543	0.667	0.667	0.644					
	Mg ₁ 2sp ⁸ 3spd ⁰	2	1.919	1.943	1.943	1.930					
		3	0.186	0.093	0.093	0.165					
	Mg ₂ =Mg ₃ 2sp ⁸ 3spd ⁰	2	1.921	1.945	1.944	1.929					
3		0.178	0.091	0.093	0.164						
Ru ₄ /MgO(001)	Mg ₄ 2sp ⁸ 3spd ⁰	2	1.923	1.945	1.945	1.929					
		3	0.168	0.091	0.091	0.153					
	Ru 5sp ⁰ 4d ⁸	4					0.840	1.769	1.769	1.403	1.468
		5	0.846	0.600	0.600	0.488					

Tableau 3.21 : a) Charge de recouvrement et quantité de charge transférée dans les O.A de valence des atomes O, Mg et Rh de structure $Rh_x/MgO(001)$ ($x=1-4$)

b) Population des O.A de valence des atomes O, Mg et Rh formant la structure $Rh_x/MgO(001)$ ($x=1-4$)

a)

Particule de métal supporté	Orbitale de valence					Charge de recouvrement			
	O (3sp)	Mg (3sp)	Ru (4sp)	Ru (5sp)	Ru (4d)	O-Rh	O-Mg	Rh - Rh	Rh -Mg
Rh	-0.254	-0.011	-0.018	+0.928	-0.686	-0.035	+0.013	+0.120	+0.007
Rh ₂	-0.256	-0.013	-0.029	-0.063	+0.318	-0.039	+0.013	+0.108	+0.007
Rh ₃	-0.260	-0.012	-0.022	-0.049	+0.236	-0.069	+0.012	-0.214	+0.007
	-0.257	-0.013	-0.019	+0.039	+0.344	-0.071	+0.013	-0.214	+0.007
Rh ₄	-0.252	-0.016	-0.014	+0.280	-0.039	-0.047	+0.01	+0.130	+0.006
	-0.252	-0.012	-0.014	+0.280	-0.039	-0.047	+0.013	+0.130	+0.006
	-0.252	-0.005	-0.014	+0.280	-0.039	-0.047	+0.016	+0.130	+0.005

b)

		n	s	P			d				
				p _x	p _y	p _z	d _{2z2-x2-y2}	d _{xz}	d _{yz}	d _{x2-y2}	d _{xy}
Rh/MgO(001)	O 2sp ⁸ 3spd ⁰	2	1.430	1.267	1.267	1.168					
		3	0.524	0.647	0.647	0.620					
	Mg 2sp ⁸ 3spd ⁰	2	1.931	1.946	1.946	1.941					
		3	0.136	0.085	0.085	0.094					
	Rh 5sp ² 4d ⁷	4					1.087	1.964	1.964	1.834	1.420
		5	0.462	0.848	0.848	0.725					
Rh ₂ /MgO(001)	O 2sp ⁸ 3spd ⁰	2	1.430	1.266	1.269	1.170					
		3	0.523	0.647	0.646	0.620					
	Mg 2sp ⁸ 3spd ⁰	2	1.931	1.946	1.946	1.940					
		3	0.134	0.085	0.085	0.094					
	Rh 5sp ² 4d ⁷	4					1.102	1.948	1.962	1.772	1.497
		5	0.454	0.833	0.859	0.727					
Rh ₃ /MgO(001)	O 2sp ⁸ 3spd ⁰	2	1.431	1.269	1.269	1.167					
		3	0.521	0.646	0.647	0.618					
	Mg 2sp ⁸ 3spd ⁰	2	1.931	1.946	1.946	1.941					
		3	0.135	0.085	0.086	0.093					
	Rh ₁ =Rh ₃ 5sp ² 4d ⁷	4					1.072	1.959	1.963	1.676	1.717
		5	0.409	0.821	0.760	0.719					
Rh ₄ /MgO(001)	O 2sp ⁸ 3spd ⁰	2	1.431	1.261	1.261	1.178					
		3	0.521	0.647	0.647	0.625					
	Mg ₁ 2sp ⁸ 3spd ⁰	2	1.931	1.945	1.945	1.941					
		3	0.133	0.085	0.085	0.092					
	Mg ₂ =Mg ₃ 2sp ⁸ 3spd ⁰	2	1.930	1.946	1.946	1.940					
		3	0.135	0.086	0.086	0.091					
	Mg ₄ 2sp ⁸ 3spd ⁰	2	1.930	1.946	1.946	1.941					
		3	0.139	0.088	0.088	0.091					
	Rh 5sp ² 4d ⁷	4					1.242	1.861	1.862	1.589	1.650
		5	0.539	0.841	0.832	0.736					

Le transfert de charge interne (iii) aux atomes O et Mg est différent de celui qui se manifeste à l'intérieur des adatoms. Dans les atomes O et Mg, la charge est transférée à partir des O.A de valence 3sp vers les O.A de cœur (2sp). Concernant les adatoms, le transfert de charge se limite aux O.A de valence 5sp et 4d. Le sens du transfert entre les O.A 5sp et 4d est aléatoire. La charge transférée à partir de l'atome O provient essentiellement de l'O.A O(3p_z). En présence des particules de métal Rh_x, l'excé de charge dans l'atome Mg est réparti en quantités presque égales entre les O.A s, p_x, p_y et p_z, l'excé de charge dans l'O.A Mg(p_z) est prédominant en présence des particules de métal Ru_x. La charge en excé dans les O.A de valence 5sp et 4d des adatoms est partagée entre les O.A s, p_x, p_y et en quantités plus faibles entre les O.A d_{xz}, d_{yz} et d_{2z2-x2-y2}.

La redistribution de charges représentée en figure 3.12-3.14 coïncide parfaitement avec l'analyse de la population de Mulliken. L'interprétation de la densité de charge totale en présence des atomes O et Mg est la même que celle développée précédemment pour les particules de métal isolées [§.3.2.3.1]. La distribution des charges en excès est représentée dans le tracé de la densité de charge différentielle par différentes couleurs. Nous constatons que les charges en excès (couleur rouge) sont localisées sur les atomes et dans la région séparant les adatoms. La couleur bleue désigne une diminution importante de la distribution des charges. En terme de liaison, la couleur signifie aussi une absence de recouvrement entre les O.A de valence. Ceci représente une caractéristique de la liaison antiliante ou à caractère ionique. L'orientation perpendiculaire à la surface MgO(001) de la région en bleu foncé situé entre l'atome O et l'adatome détermine une liaison O-adatome du type σ^* . Le recouvrement latéral entre les adatoms (couleur rouge) caractérise une liaison adatome-adatome liante de type π . La couleur rouge fortement localisée sur les atomes O et Mg confirme la présence de liaison O-Mg ionique.

Les propriétés électroniques de l'interface adatome-MgO(001) sont discutées à partir de l'analyse de la structure de bandes d'énergie. En présence des particules de métal supportées, la bande interdite de la surface MgO(001) est fortement réduite (figure 3.15). L'énergie de gap correspondante diminue de 8 eV à une valeur inférieure à 2 eV. Dans le cas de tétramère supporté la bande interdite a tendance à disparaître donnant ainsi à la surface MgO(001) un caractère métallique.

Cependant la réduction du gap ne peut être attribuée aux seules particules de métal mais également à la méthode de calcul. La bande de valence externe, large de 6 eV, se compose

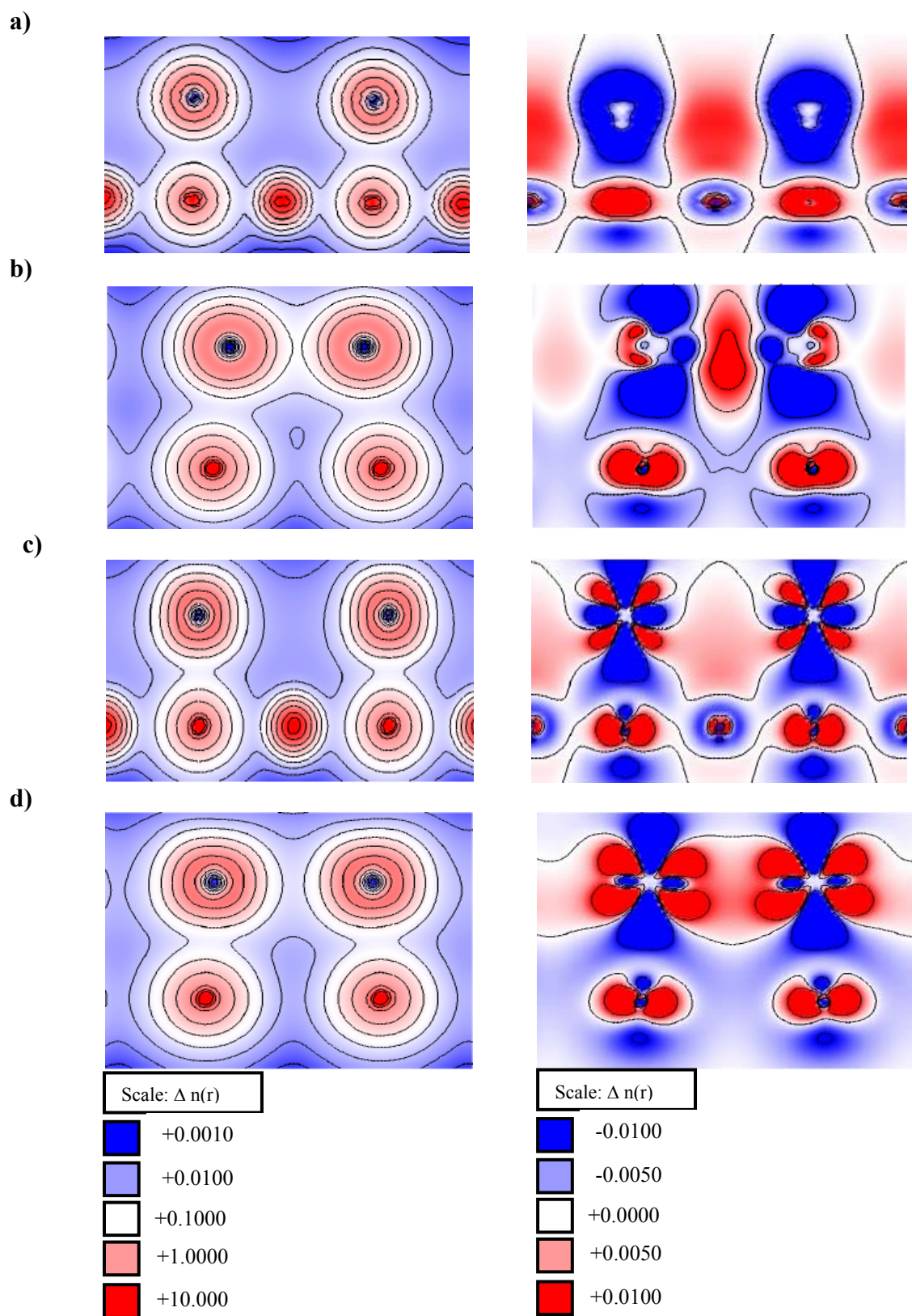


Figure 3.13 : Densité de charge totale et différentielle du système

a) monomère Ru/MgO(001) b) dimère Ru/MgO(001)

c) monomère Rh/MgO(001) d) dimère Rh/MgO(001)

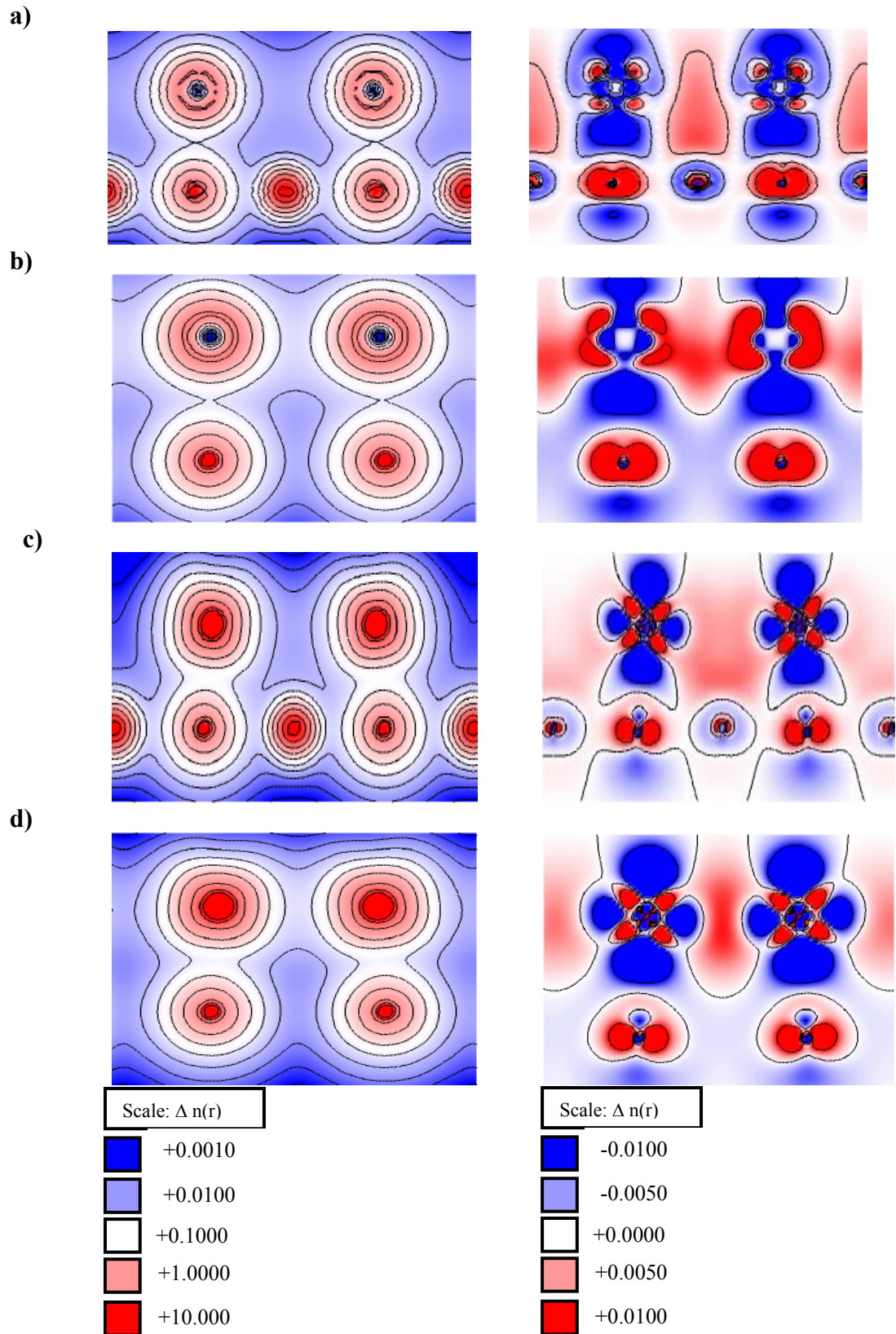


Figure 3.14 : Densité de charge totale et différentielle du système trimère Ru/MgO(001) pour les directions a) [110] b) [100] et tétramère Ru/MgO(001) c) [110] d) [100].

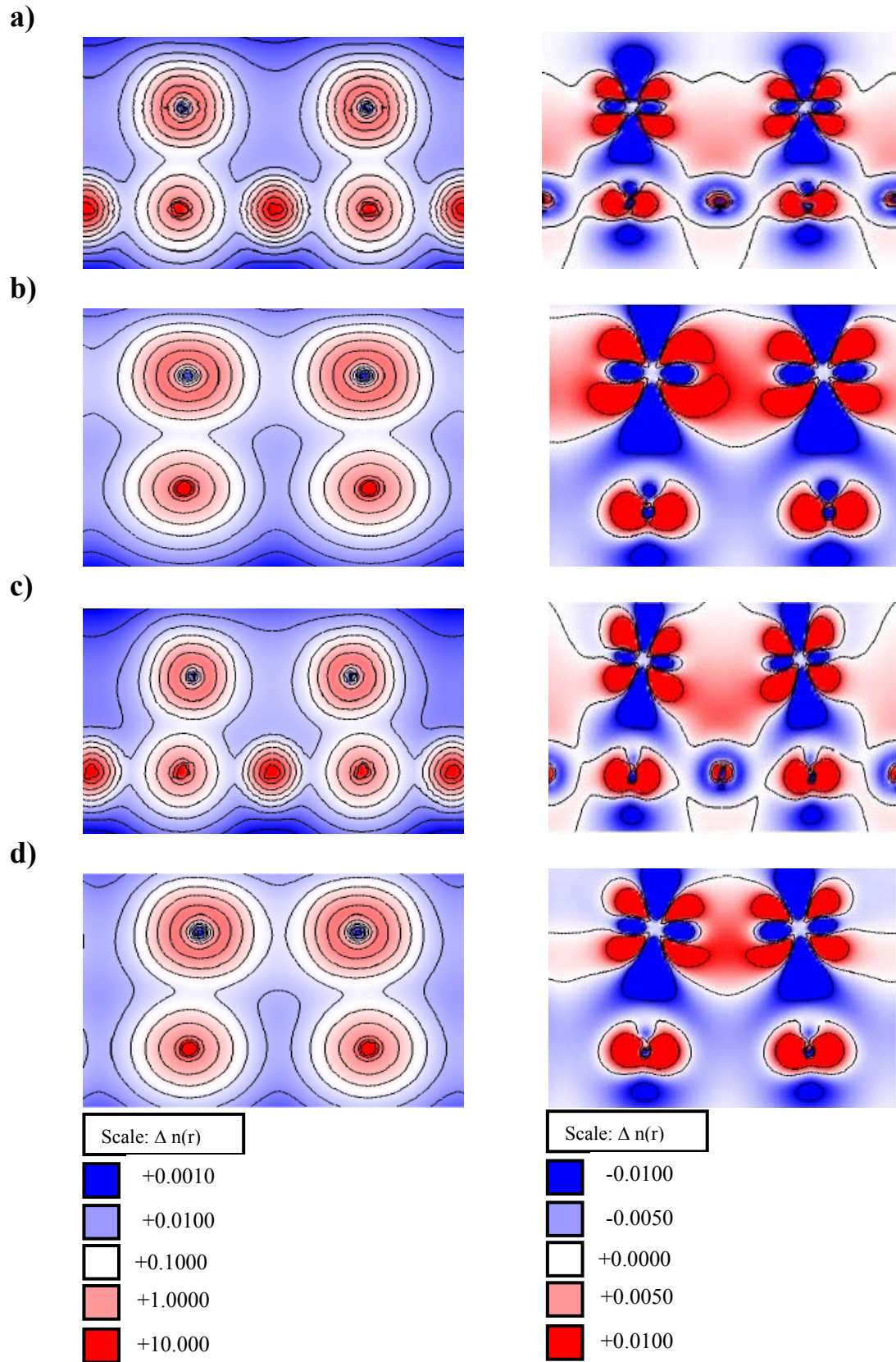


Figure 3.15 : Densité de charge totale et différentielle du système trimère Rh/MgO(001) pour les directions a) [110] b) [100] et tétramère Rh/MgO(001) c) [110] d) [100]

de plusieurs niveaux d'énergie. La taille des particules de métal détermine la densité des niveaux d'énergie dans la bande de valence.

L'analyse de la densité d'état nous renseigne sur la composition en O.A de valence et permet d'identifier les O.A associées à un niveau d'énergie. La figure 3.16 montre que la bande de valence au voisinage du niveau de Fermi jusqu'à -8 eV se compose uniquement des O.A p(O) et d (adatome). Pour réduire le nombre de figures nous avons représenté seulement les O.A ayant une contribution significative. On retrouve la même composition en O.A quelque soit la taille des particules de métal supportées Ru_x et Rh_x (figures 3.16-3.19). Les niveaux d'énergie situés au voisinage du niveau de Fermi jusqu'à -4 eV sont formés seulement de la combinaison des O.A d_{xz} , d_{yz} et $d_{2z^2-x^2-y^2}$. L'absence de mixage entre les O.A p(O) et d(adatome) sur une bande d'énergie large de -4 eV confirme la discussion précédente sur la présence d'une liaison O-adatome par transfert de charge.

En résumé de l'étude précédente, nous retenons comme résultats remarquables la grandeur de l'énergie d'adsorption, la distance de séparation entre les particules de métal supportées et la surface MgO(001) et enfin la liaison entre ces derniers par transfert de charge.

Les distances obtenues (tableaux 3.8, 3.11) montrent que l'interaction responsable de la formation des interfaces particules de métal supportées (Ru_x , Rh_x)/MgO(001) est une interaction à courte distance. La stabilité des interfaces est assurée par des liaisons antiliantes résultantes d'un transfert de charge localisé sur les atomes.

On y ajoutant les valeurs caractéristiques de l'énergie d'adsorption (tableaux 3.8, 3.11), cela présente un ensemble de propriétés du domaine de la chimisorption.

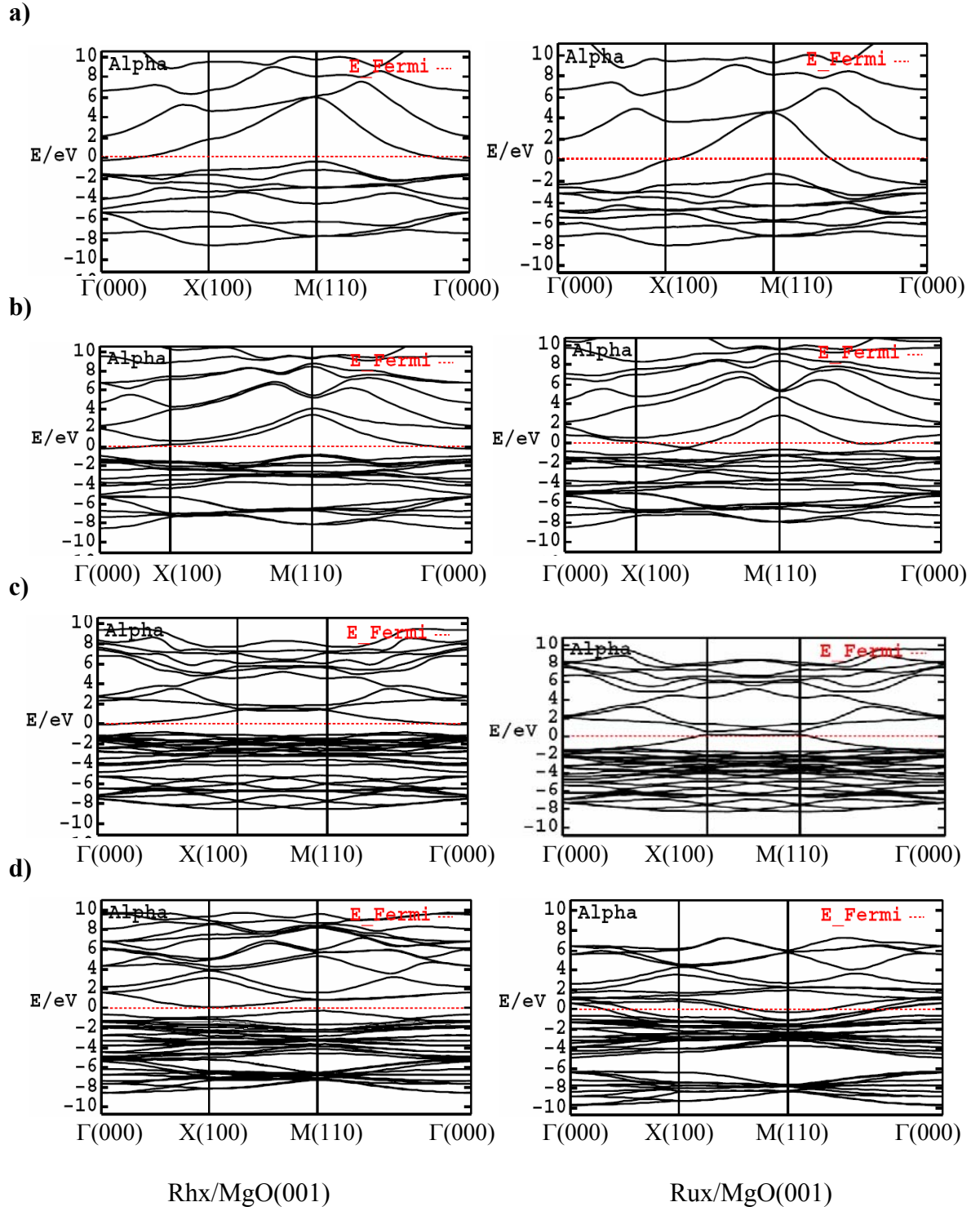


Figure 3.16 : Structure de bande des particule de métal M_x /(Ru, Rh)MgO(001)

a) M/MgO(001) b) M_2 /MgO(001)

c) M_3 /MgO(001) d) M_4 /MgO(001)

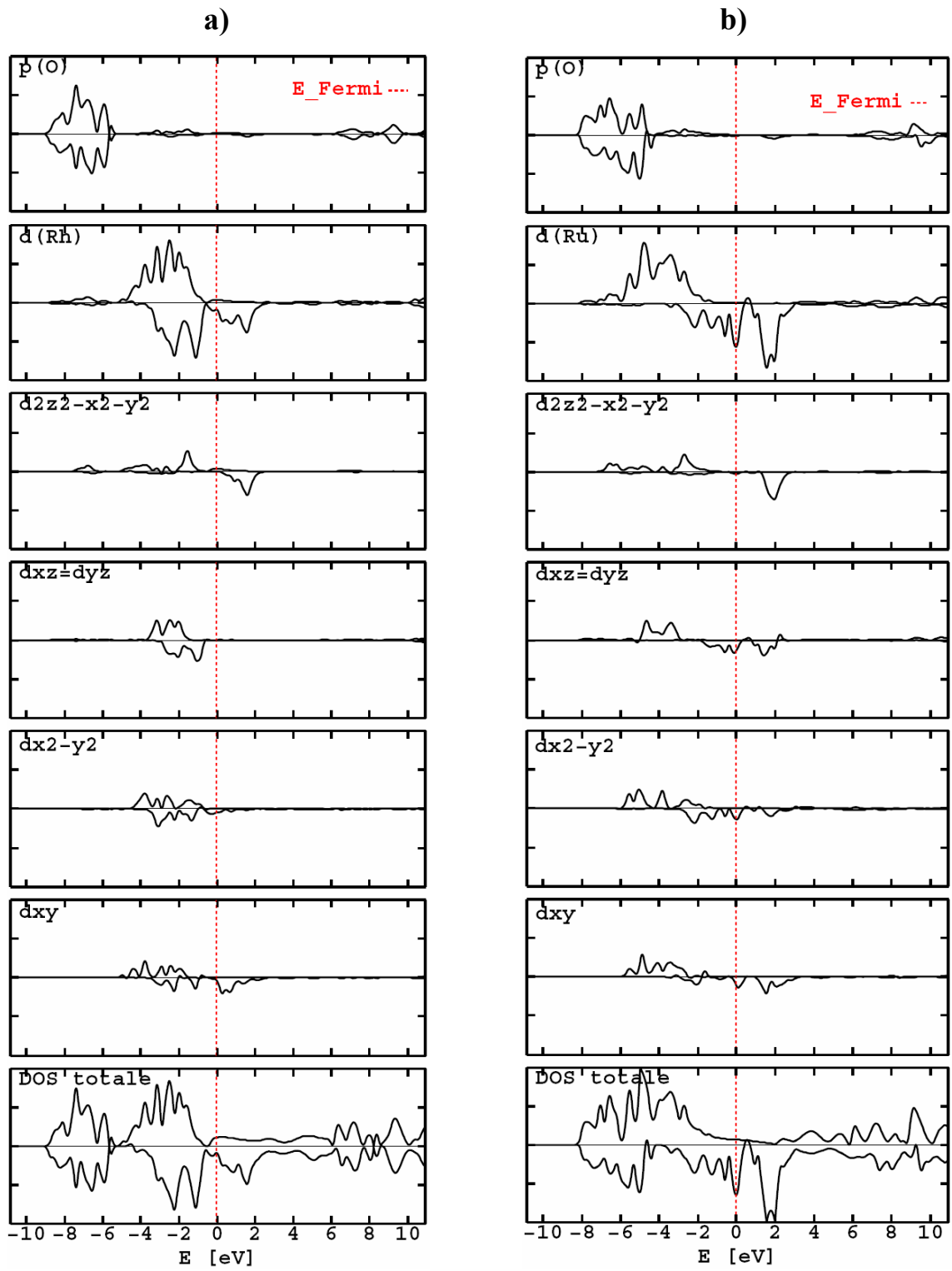


Figure 3.17 : Densité d'état totale et projetée sur les orbitale atomique P de O et d de Ru et Rh de système a) Rh/MgO(001) b) Ru/MgO(001)

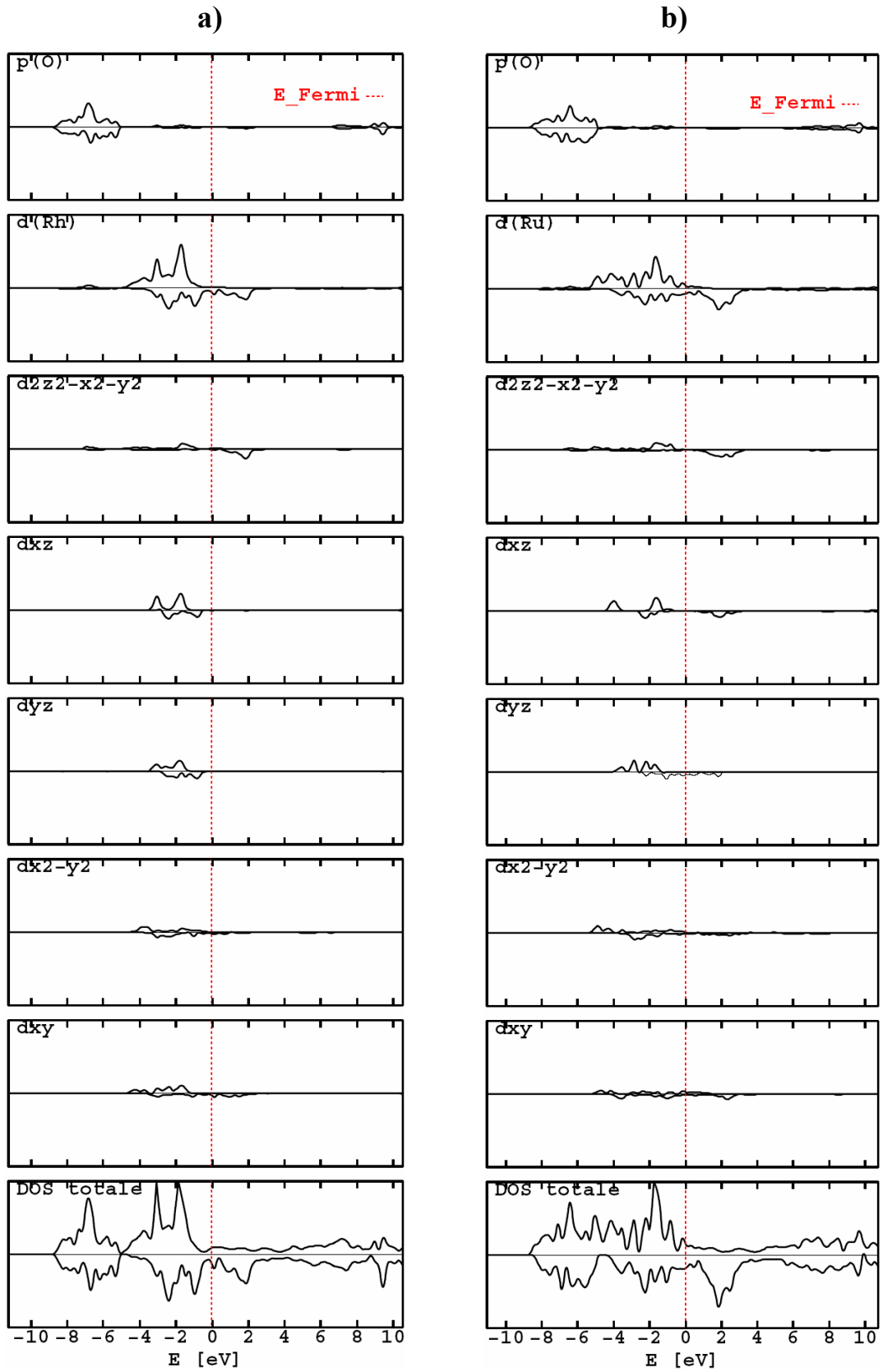


Figure 3.18 : Densité d'état totale et projetée sur les orbitale atomique p de O et d de Ru et Rh de système a) $\text{Rh}_2/\text{MgO}(001)$ b) $\text{Ru}_2/\text{MgO}(001)$

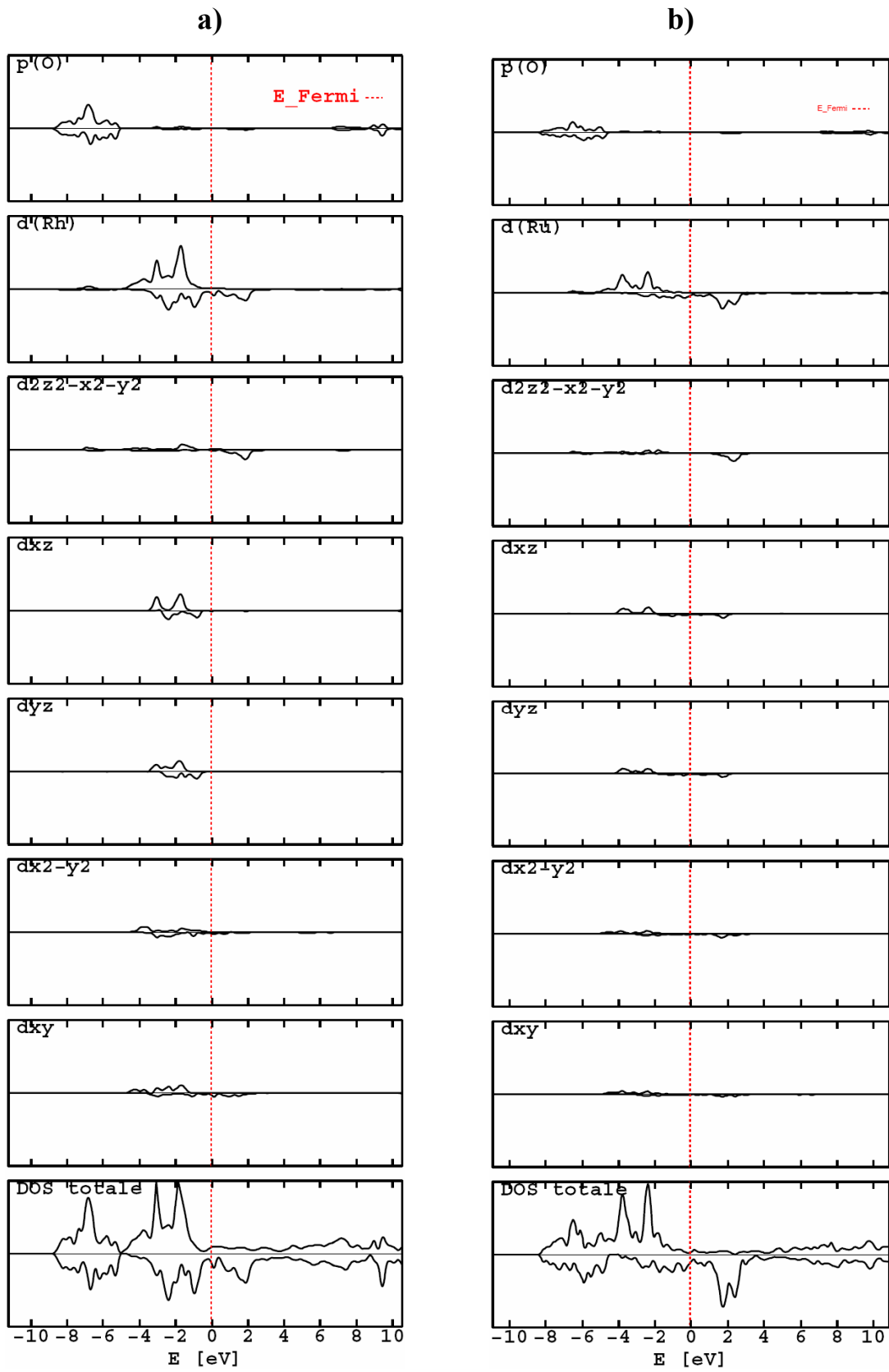


Figure 3.19 : Densité d'état totale et projetée sur les orbitale atomique p de O et d de Ru et Rh de système a) Rh₃/MgO(001) b) Ru₃/MgO(001)

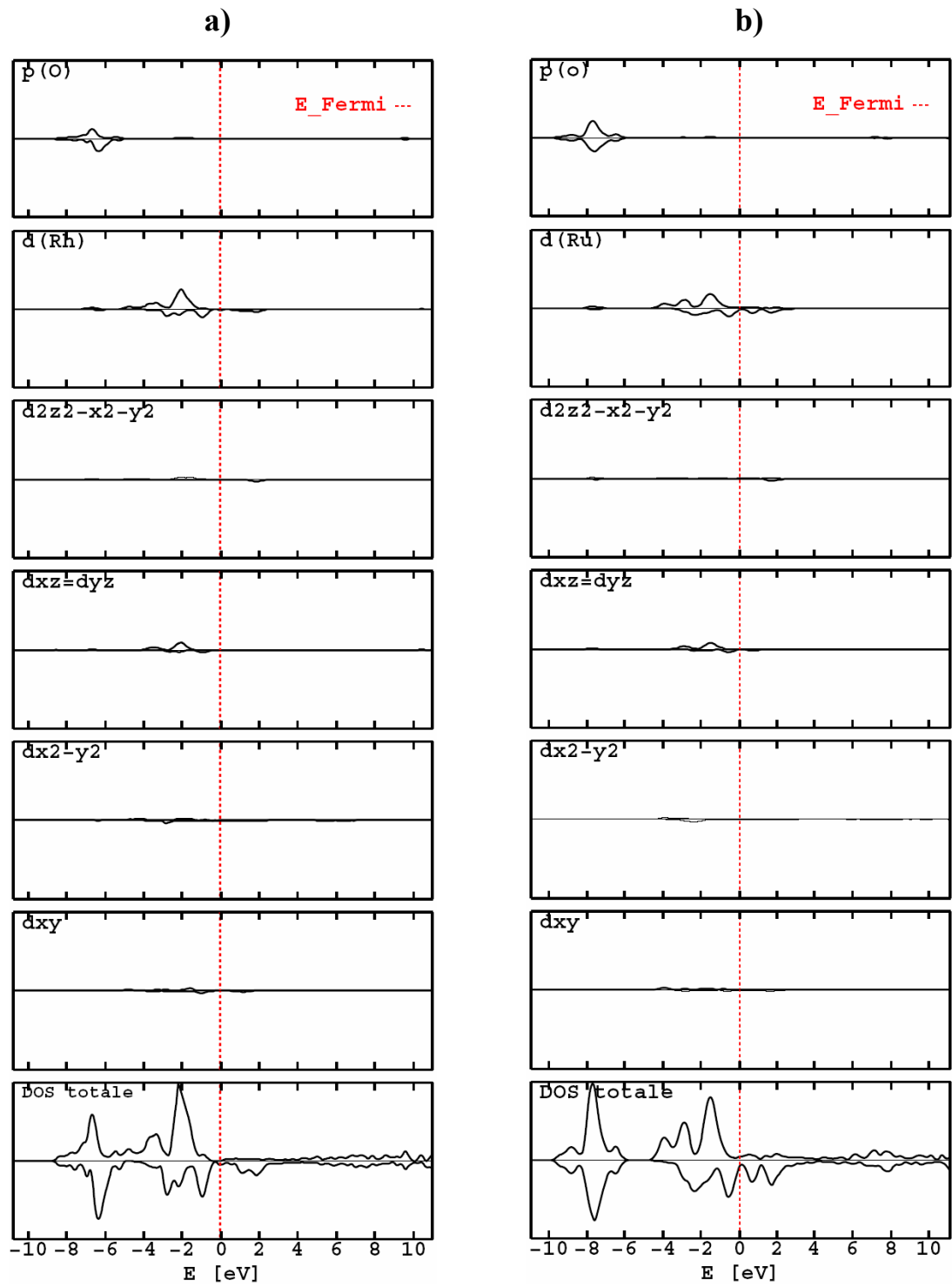


Figure 3.20 : Densité d'état totale et projetée sur les orbitale atomique p de O et d de Ru et Rh de système a) $\text{Rh}_4/\text{MgO}(001)$ b) $\text{Ru}_4/\text{MgO}(001)$

CONCLUSION

Dans ce travail nous avons effectué une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et de spin des particules de métal Ru_x et Rh_x libres et supportées sur la surface $MgO(001)$.

Nous avons prédit pour chaque particule de métal Ru_x et Rh_x , libre ou supportée, une structure géométrique stable.

Nous avons montré que la surface $MgO(001)$ facilite la formation de particules de métal Ru_x et Rh_x stables et préserve la densité de spin de celles-ci.

Nous avons montré que les particules de métal supportées Ru_x et Rh_x existent également dans une structure en monocouche.

Nous avons déterminé une interaction à courte distance et une liaison par transfert de charge entre les particules de métal supportées et la surface $MgO(001)$.

Nous avons calculé des énergies d'adsorption et des distances particule de métal $Ru_x(Rh_x)$ - $MgO(001)$ qui sont du domaine de la chimisorption.

Comme perspective à cette étude, il peut être envisagé d'augmenter la taille des agrégats Rh_x et Ru_x jusqu'à obtenir des nanostructures 3d et 2d stables possédant des propriétés magnétiques. En ce qui concerne la croissance d'agrégats ou de couches minces nanostructurés, il est nécessaire d'approfondir les connaissances actuelles sur les mécanismes responsables de la réorganisation des agrégats sur la surface d'un substrat. Puis il faudrait étudier l'effet de la température du substrat sur les propriétés magnétiques, structurales et électroniques des agrégats supportés.

REFERENCES

1. Matveev A. V., Neymen K.M., Yudanov I. V. and Rösch N., « Adsorption of transition metal atoms on oxygen vacancies and regular sites of the MgO(001) surface », *Surf. Sci.*, 426 (1999) 123-139.
2. Yudanov I. V., Pacchioni G., Neyman K. and Rösch N., « Systematic density functional study of the adsorption of Transition metal atoms on the MgO(001) surface » *J. Phys. Chem. B* 101(1997) 2786-2792.
3. Ferrari A. M. and Pacchioni G., «Metal deposition on oxide surfaces: A quantum-chemical study of the interaction of Rb, Pd and Ag atoms with the surface vacancies of MgO », *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 9032-9037.
4. Musolino V., Selloni A. and Car R., «First principles study of adsorbed Cu_n (n = 1-4) microclusters on MgO(001) : Structural and electronic properties », *J. Chem. Phys.*, V.108, N°12 (1998) 5044-5053.
5. Striling A., Gunji I., Endou A., Oumi Y., Kubo M., and Miyamoto A., «Γ- point density functional calculations on the adsorption of Rhodium and palladium particles on MgO(001) surface and their reactivity », *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93-6 (1997) 1175-1178.
6. Suzuki T., Hishita S., Oyoshi K. and Souda R., «Initial stage growth mechanisms of metal adsorbates – Ti, Zr, Fe, Ni, Ge and Ag – on MgO(001) surface », *Surf. Sci.* 442 (1999) 291-299.
7. Moseler M., Häkkinen H. and Landman U., «Supported magnetic nanoclusters : Softlanding of Pd clusters on a MgO surface », *Phys. Rev. Lett.* 89, 176103 (2002)
8. Garcia-Cruz L. M. and Baquero R., «Magnetism in Rh monolayers », *Revista Mexicana de Fisica* Vol. 49 N° 4 (2003) 317-328.
9. Wu R. and Freeman A. J., « Metal-ceramic interfaces: Overlayer-induced reconstruction and magnetism of 4d transition-metal monolayers », *Phys. Rev.*, Vol. 51 N° 8 (1995) 5408-5411
10. Haireche S., «Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'étain par la technique APCVD », Thèse de Magister Université Saad Dahlab de Blida (2003).
11. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th Ed.(CRC Press Inc., 1997-1998).

12. American Mineralogist « new name in mineral », MCMXIX vol. 60, pp. 946(1975).
13. Grigoriev I. S. and Meilikhov E. Z., «Hand Book of physical quantities », CRC press Inc., (1997).
14. Kessler D. A., Olami Z., Oz J., Procaccia I., Somfai E. and Sander L. M., «Diffussion-limited aggregation and viscous fingering in a wedge: Evidence for a critical angle », Physical Review E, V.57, N°6 (1998) 6913-6916.
15. Parkinson J., Kadler K. E. and Brass A., «Simple Physical Model of Collagen Fibrillogenesis Based on Diffusion Limited Aggregation », J. Mol. Biol. 247 (1994) 823-831.
16. Demirdjen B., « Structure et dynamique de films de glace supportés. Influence de l'adsorption de HCl, implications pour l'environnement », Thèse de Doctorat, Université de Méditerranée AIX-MARSEILLE II (2000).
17. Ferry D., « Interaction de l'acétylène C₂H₂ et de l'eau H₂O avec la surface (001) de l'oxyde de magnésium MgO. Etude expérimental et théorique » Thèse de Doctorat, Université de Méditerranée AIX-MARSEILLE II (1997).
18. Gerson A. R. and Bredow T., « MgO(100) surface relaxation and vacancy defects : a semi-empirical quantum-chemical study », Phys. Chem. Chem. Phys., 1 (1999) 4889-4896
19. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th Ed.(CRC Press Inc., 1994).
20. Yan Y., Chisholm M. F., Pennycook S. J. and Pantelides S. T., « Structures of pure and Ca-segregated MgO(001) surfaces », Surface Science 442 (1999) 251-255.
21. Nada R., Hess A. C. and Pisani C., « Topological defects at the (001) surface of MgO: energetics and reactivity », Surface Science 336 (1995) 535-361.
22. Duriez C., Chapon C., Henry C. R and Rickard J. M., « Structural characterisation of MgO(100) surfaces », Surface science 230 (1990) 123-136.
23. Causà M., Doveci R., Pisani C. and Roetti C., « Ab initio Hartree-Fock Study of the MgO(001) surface », Surface Science 175 (1986) 551-560.
24. Towler M. D., Harrison N. M. and McCarthy M. I., « ab initio study of the surface and interfacial properties of a layer MgO/NiO film », Physical Review B V.52, N°7 (1995) 5375-5383
25. Kittel C., « Physique de l'état solide », 5^{ème} Ed. (Dunod Université, 1983).
26. Lachenani H., «Etude théorique de l'adsorption de l'atome et le dimère du palladium sur la surface MgO(001) », Thèse de Magistère, Université Saad Dahlab de Blida (2003).

27. Sidoumou M., Panella V. and Suzanne J., «Interaction of ammonia molecules with the MgO(100) surface: Application to the measure of the effective ionic surface charge », Chem. Phys. 101, 1 (1994).
28. Bouamra F., «Etude théorique de l'adsorption du gaz carbonique Co sur la surface MgO(001) », Thèse de magister, Université Saad Dahlab de Blida (2001).
29. Bourahla S., «Etude théorique de l'adsorption de l'acétylène C₂H₂ sur la surface MgO(001) », Thèse de magister, Université Saad Dahlab de Blida (2001).
30. Ouir S., «Etude théorique de l'adsorption et de l'adhérence des particules de métal de transition titane (ti) sur la surface propre d'oxyde de magnésium MgO(001) », Thèse de Magistère, Université Saad Dahlab de Blida (2005).
31. Causà M., Doveci R., Orlando R. and Pisani C., « Treatment of the Exchange Interaction in Hartree-Fock Linear Combination of Atomic Orbital Calculations of periodic systems », J. Phys. Chem., 92 (1988) 909-913.
32. Doveci R., Pisani C., Orlando R., Roetti C. and Saunders V. R., «Treatment of Coulomb interactions in Hartree-Fock Calculations of Periodic Systems », Phys. Rev. B, Vol. 28 N° 10 (1983) 5781-5791.
33. Slater J. C., « Electronic Energy Bands in Metals », Phys. Rev., V.45 (1934) 794-801.
34. Wigner E. and Seitz F., « On the Constitution of metallic Sodium. II », Phys. Rev., Vol.46 (1934) 509-521.
35. Fletcher G. C., «The electron band theory of solids », Monash University (NHC 1971).
36. Pisani C. and Dovesi R., «Exact-Exchange Hartree-Fock Calculations for periodic systems. I. Illustration of the method », International journal of quantum chemistry, Vol. XVLL, (1980)501-516.
37. Towlder M. D., Zupan A. and Causà M., «Density functional theory in periodic systems using local Gaussian basis sets », computer physics communications 98 (1996)181-205.
38. Baldereshi A., «Mean-Value Point in the Brillouin Zone », Physical Review B, V.7, N°12 (1973)5212-5215.
39. Cunningham S. L., «Special points in the Two-dimensional Brillouin zone », Physical review, Vol. 10, N°12 (1974) 4988-4994.
40. Chadi D. J., and Cohen M. L., «Special points in the Brillouin zone », Physical Review B, Vol.8 N°12 (1973) 5747-5753.
41. Monkhorst H. J. and Pack J. D., «Special points for Brillouin zone integrations » Physical Review B, Vol 13 N°12 (1976) 5188-5192.
42. Kittel C., «Théorie quantique du solide », Dunod – paris, Chap. 10 (1967) 214-232.

43. Doveci R., Orlando R., Roetti C., Pisani C. and Saunders V. R., «The periodic Hartree-Fock method and its implementation in the CRYSTAL code », *Phys. Stat. Sol. (b)* 217, 63 (2000) 63-88.
44. Doll K., Saunders V. R. and Harrison N. M., «Analytical Hartree-Fock Gradients for Periodic Systems », *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 82, (2001) 1-13.
45. Doveci R., « On the Role of Symmetry in the ab initio Hartree-Fock Linear-Combination- of- Atomic- Orbitals Treatment of Periodic Systems », *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. XXIX (1986) 1755-1774.
46. Doveci R., Causà M., Orlando R., Roetti C. and Saunders V. R., «Ab initio approach to molecular crystals: A periodic Hartree-Fock study of crystalline urea », *J. Chem. Phys.* 92(12) (1990)7402-7411.
47. Orlando R., Doveci R., Roetti C. and Saunders V. R., « ab initio Hartree-Fock calculations for periodic compounds: application to semiconductors », *J. Phys: Condens. Matter* 2 (1990) 7769-7789.
48. Hehre W. J., Stewart R. F. and Pople J. A., «Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-type Atomic Orbitals », *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 50 N°6 (1969) 2657-2664
49. Voorhis T. V. and Scuseria G. E., «A novel form for the exchange-correlation energy functional », *Journal of chemical Physics*, Vol. 109, N°2 (1998) 400-410.
50. Pedrow. J. P., « Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas », *Phys. Rev.*, Vol. 33, N° 12 (1986) 8822-8824.
51. Mermin N. D., «Thermal properties of the inhomogeneous electron gas », *Phys. Rev.*, Vol. 137 N°5A (1965) 1441-1443.
52. Ziegler T., « Approximate Density Functional Theory as a periodic Tool in Molecular Energetics and Dynamics », *Chem. Rev.* 91 (1991) 651-667.
53. Csonka G. I., Nguyen N. A. and Kolossvary I., «Simple Tests for density functional methods », *Journal of computational Chemistry*, Vol. 18, N°12 (1997)1534-1545.
54. Zaremba E., «Density Matrices and Density functionals », D. Reidel Publishing Company (1987) 339-357.
55. BOUŘ P., «Comparison of Hartree-Fock and Kohn-Sham determinants as wave functions », *Journal of Computational Chemistry*, Vol. 21 N° 1 (2000) 8-16.
56. Pedrow J. P., Chevary J. A., Vosko S. H., Jackson K. A., Pederson M. R., Singh D. J. and Fiolhais C., «Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation », *Phys. Rev. B*, Vol.46, N° 11, (1992) 6671-6687.

57. Löwdin P. O., «Studies of Atomic Self-Consistent Fields. I. Calculation of Slater Functions », *Phys. Rev.*, Vol. 90 N°1 (1953) 120-125.
58. Pietro W. J., Levi B. A., Hehre W. J. and Stewart R. F., «Molecular Orbital Theory of the Properties of Inorganic and Organometallic Compounds. 1. STO-NG Basis Sets for Third-Row Main-Group Elements », *Inorganic Chemistry*, Vol. 19 N°8 (1980) 2225-2229.
59. Binkley J. S., Pople J. A. and Hehre W. J., « Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 21. Small Split-Valence Basis sets for First-Row Elements », *Journal of American Chemical Society*, Vol. 102 N°3 (1980) 939-946
60. Klapötke T. M., Schulz A. and Harcourt R. D., « Quantum Chemical Methods in Main-Group Chemistry », John Wiley & Sons-Editorial offices (1998) 105-122.
61. Saunders V.R., Dovesi R., Roetti C., Causa M., Harrison N.M., Orlando R. and Zicovich-Wilson, «C.M. Crystal 98 User's Manual », University of Torino, Italy, (1998)
62. Zicovich-Wilson C. M. and Doveci R., «On the use of Symmetry-Adapted Crystalline Orbitals in SCF-LCAO Periodic calculation. II. Implementation of the Self-Consistent-Field Scheme and Examples » *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 67, (1998) 311-320.
63. Wadt W. R. and Jeffrey Hay P., «Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi », *J. Chem. Phys.* Vol. 82 N°1 (1985)284-298.
64. Nokbin S., Limtrakul J. and Hermansson K., «DFT plane-wave calculations of the Rh/MgO(001) interface », *Surface Science* 566-568 (2004) 977-982.
65. Zhukovskii Y. F., Kotomin E. A., Fuks D. Dorfman S. and Gordon A., « Hartree-Fock study of adhesion and charge redistribution on The Ag/MgO(001) interface », *Surface Science* 482-485 (2001) 66-72.
66. Zhukovskii Y.F., Kotomin E.A., Jacobs P. W. M., Stoneham A. M. and Harding J. H., « Comparative theoretical study of the Ag-MgO(100) and (110) interfaces », *Surface Science* 441 (1999) 373-383.
67. Goniakowski J., «Adsorption of Palladium on the MgO(100) surface: Dependence on the metal coverage », *Phys. Rev. B*, Vol. 58 N°3 (1998) 1189-1191.
68. Ferrari A. M., Xiao C., Neyman K. M., Pacchioni G. and Rösch N., «Pd and Ag dimers and tetramers adsorbed at the MgO(001) surface: A density Functional study », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol.1 (1999) 4655-4661.
69. Zhukovskii Y.F., Kotomin E.A., Jacobs P. W. M., Stoneham A. M. and Harding J. H., «Modelling of Silver adhesion on Mgo(100) surface with defects », *J. Phys: Condens. Matter* 12 (2000) 55-66.

70. Goniakowski J., «Electronic structure of MgO-supported Palladium films: influence of the adsorption site », *Phys. Rev. B*, Vol. 57 N° 3 (1998) 1935-1941.
71. Bogicevic A. and Jennison D.R., «Effect of oxide vacancies on Metal Island nucleation » *Surf. Sci.* 515 (2002) L481-L486
72. Emrich R.J., Mansour A.N., Sayers D.E., McMillan S.T. and Katzer J.R., «Preparation and characterisation of ultrafine metal particle » *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4261.