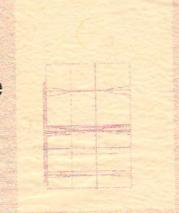




République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

Université de Blida



Thèse de Magistère

ETUDE THEORIQUE DE L'ADSORPTION DE L'ACETYLENE(C₂H₂) SUR LA SURFACE MgO(001)

Présenté par :

Saïda BOURAHLA

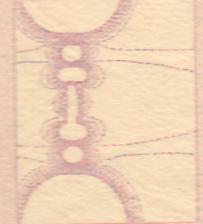
Soutenue le 10 Juin 2001

Devant le jury composé de :

K. Ferdjani
D. Kendil
H. Belkhir
M. Sidoumou
A. Boumeddiene

M.C. Institut d'Électronique. U. Blida
M.C. ENS Kouba (Alger)
M.C. Département de Physique. U. Annaba
M.C. Département de Physique. U. Blida
C.C. Département de Physique. U. Blida

Président
Examinateur
Examinateur
Rapporteur
Co-Rapporteur



Blida, Algérie
2001

REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ DE BLIDA
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



THÈSE DE MAGISTÈRE

SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE APPLIQUÉE
OPTION : MATÉRIAUX ET COMPOSANTS
LABRATOIRE SURFACES INTERFACES ET COUCHES MINCES

ÉTUDE THÉORIQUE DE L'ADSORPTION DE L'ACÉTYLÈNE C₂H₂ SUR LA SURFACE MgO (001)

Présenté par :

Saïda BOURAHLA

Soutenue le 10 Juin 2001

Devant le jury composé de :

K. Ferdjani	M.C. Institut d'Electronique. U. Blida	Président
D. Kendil	M.C. ENS Kouba (Alger)	Examineur
H. Belkhir	M.C. Département de Physique. U. Annaba	Examineur
M. Sidoumou	M.C. Département de Physique. U. Blida	Directeur de thèse
A. Boumeddiene	C.C. Département de Physique. U. Blida	Co-Directeur de thèse

Blida, Algérie
2001

A ma mère

A mon père

A mes sœurs et mes frères, mon frère Abdellah

A tous ceux que j'aime...

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire des surfaces et interfaces et couches minces, département de physique, Université de Blida, et au laboratoire du professeur M. Causà, Università di "Amedeo Avogadro" del piemonte orientale, dipartimento di Scienze e Technologie avanzate, Alessandria -Italie.

Je tiens de remercier le Docteur M. Sidoumou, pour m'avoir accueilli au laboratoire et témoigné un grand intérêt pour ce travail par ces encouragements. Durant deux ans, j'ai pu profité de ces nombreux conseils et remarques. Les discussions que nous avons eu, qui ont développé mon esprit critique, la confiance qu'il m'accordée et ses qualités pédagogiques auront largement contribué à ma formation. Je le remercié encore d'avoir accepté d'évaluer ce travail et d'en être rapporteur qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

M. A. Boumeddiene, qui, par la qualité de l'enseignement qu'il m'a dispensé, il y a quelques années est à l'origine de mon goût pour la physique. Ses compétences et son enthousiasme pour la recherche et ses conseils avisés ont contribué à la réussite de ce travail et c'est un grand honneur pour moi qu'il ait accepté de juger ce mémoire et d'en être co-rapporteur.

M. le Professeur M. Causà, m'accueilli un moi dans son laboratoire, Università di "Amedeo Avogadro" del piemonte orientale, dipartimento di Scienze e Technologie avanzate, Alessandria -Italie. La considération qu'il a porté à mes travaux, ses nombreux encouragements, l'apport de ses connaissances et les discussions fructueuses que nous avons eues ont été pour moi une aide précieuse.

M. K. Ferdjani, je l'en remercie très sincèrement pour son orientation et lui exprime ma gratitude pour m'avoir également accepté de présider le jury.

Je remercie M. D. Kendil d'avoir accepté d'évaluer ce travail et d'en être un membre de jury.

M. H. Belkhir, a accepté de juger ce travail et de faire partie de jury de cette thèse. Je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Je remercie M. M. Bentaiba pour son orientation et M. N. Bouaiad pour l'aide efficace.

Je remercie tous les membres de notre laboratoire surfaces, interfaces et couches minces, particulièrement M. M. Derbal et M. R. Aiad pour l'aide efficace et la disponibilité.

Mes remerciements vont également à tous les membres du laboratoire du Professeur M. Causà, qu'ils soient étudiants ou permanents, pour leur hospitalité, leur aide.

Qu'il me soit permis de remercier le groupe de chimie théorique de Turin-Italie, pour leur hospitalité, leur aide d'avoir des documents, aussi que des informations.

En fin, je ne saurais terminer sans remercier le doyen M. T. Aouak et tous les membres de faculté des sciences, département de physique qu'ils soient chercheurs, étudiants ou secrétaires, pour l'aide efficace, la disponibilité et le soutien qu'ils m'ont apporté dans la réalisation de ce travail.

Sommaire

Unités Atomiques	4
Notations	5
Introduction générale	7
Chapitre 1: Caractérisation du substrat et de l'adsorbat	
1.1. Le substrat l'oxyde de magnésium MgO(001)	9
1.2. L'adsorbat l'acétylène C ₂ H ₂	11
Chapitre 2: Aspect théorique	
2.1. Méthode de Hartree-Fock	13
2.1.1. Méthode de Hartree-Fock pour les molécules	14
a. Méthode de Hartree-Fock pour les systèmes à couches fermées	15
b. Méthode de Hartree-Fock pour les systèmes à couches ouvertes	18
2.1.2. Méthode de Hartree-Fock pour les systèmes périodiques	20
a. Equations pour les systèmes à couches fermées	21
b. Equations pour les systèmes à couches ouvertes	23
2.2. Méthode de densité fonctionnelle(DFT)	23
2.2.1. L'équation de Kohn-Sham	25
2.2.2. Méthodes de densité locale(LDA)	27
2.2.3. Méthodes du gradient corrigé (GGA)	28
2.2.4. Méthodes hybrides	28
2.2.5. Procédure de calcul	31
2.3. Les bases	32

2.3.1. Les orbitales atomiques de Slater et de Gauss	32
2.3.2. Bases minimales	33
2.3.3. Bases étendues	35
2.3.4. Fonctions de diffusion et de polarisation	37
2.3.5. Pseudo-potentiels	38
2.3.7. Les bases pour les systèmes périodiques	40
a. Fonctions des électrons de cœur	41
b. Fonctions des électrons de valence	42
- Cristaux moléculaires	42
- Cristaux covalents	42
- Cristaux ioniques	42
- Cristaux métalliques	42
2.4. Points spéciaux	43
Chapitre 3: Le logiciel CRYSTAL98	
3.1. Introduction	51
3.2. Caractéristiques du CRYSTAL98	52
3.2.1. GAUSSIAN94	53
3.2.2. Le traitement des séries de Coulomb et d'échange	57
3.2.3. Le traitement du terme d'échange-corrélation	60
3.2.4. Le rôle de la symétrie	62
3.2.5. L'intégration dans l'espace réciproque	62
3.2.6. Le choix des bases	63
3.2.7. Calcul des quantités observables	64
3.3. Conclusion	64
Chapitre 4: Etude de l'adsorption de l'acétylène C₂H₂ sur la surface MgO(001)	
4.1. Introduction	66
4.2. Détails du calcul	67
4.3. Résultats et comparaison	67
4.4. Conclusion	95

Conclusion générale	97
Annexe	99
Bibliographie	102

Unités Atomiques

Dans les calculs de structures électroniques, il est commode de travailler avec le système d'unité atomique (a.u.), qui est défini en supposant : $m_e = e = \hbar = 1$.

Symbole	Quantité	Valeur en a.u.	Valeur en unité SI
m_e	masse d'électron	1	$9,110 \cdot 10^{-31}$ kg
e	charge d'électron	1	$1,602 \cdot 10^{-19}$ C
\hbar	$\hbar/2\pi$ (unité de moment atomique)	1	$1,055 \cdot 10^{-34}$ J.S
h	constante de Planck	2π	$6,626 \cdot 10^{-34}$ J.S
a_0	rayon de Bohr (unité de distance atomique)	1	$5,292 \cdot 10^{-11}$ m
E_H	Hartree (unité d'énergie atomique)	1	$4,360 \cdot 10^{-18}$ J
C	vitesse de lumière	137,036	$2,998 \cdot 10^8$ m/s
μ_B	magnéton de Bohr ($e\hbar/2 m_e$)	1/2	$9,274 \cdot 10^{-24}$ J/T
μ_N	magnéton nucléaire	$2,723 \cdot 10^{-4}$	$5,051 \cdot 10^{-27}$ J/T
$4\pi\epsilon_0$	permittivité du vide	1	$1,113 \cdot 10^{-10}$ C ² /JM
μ_0	perméabilité du vide ($4\pi/C^2$)	$6,692 \cdot 10^{-4}$	$1,257 \cdot 10^{-6}$ N S ² /C ²

Autres unités d'énergie généralement utilisées sont kcal/mol et kJ/mol.

Les facteurs de conversion sont : 1 a.u. = 627,51 kcal/mol, et 1 kcal/mol = 4,184 kJ/mol.

Notations

Symbole	Signification
AO	Atomic Orbital
PW	Plane Wave
APW	Augmented Plane Wave
GTO	Gaussian Type Orbital
STO/KG	Slater Type Orbital
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbital
MO	Molecular Orbital
LEMAO	Least Energy Minimal Atomic Orbitals
CO	Crystalline Orbital
BF	Bloch Function
BZ	Brillouin Zone
IBZ	Irreducible Brillouin Zone
TB	Tight Binding
DOS	Density of States
SCF	Self Consistent Field
HF	Hartree-Fock
UHF	Unrestricted Hartree-Fock
RHF	Restricted Hartree-Fock
ROHF	Restricted Hartree-Fock Open Shell
ECP	Effective Core Potential
DFT	Density Functional Theory



LDA	Local Density Approximation
LSDA	Local Spin Density Approximation
GGA	Generalized Gradient Approximation
B3LYP	Becke's 3-parameter functional combined with the non-local correlation of Lee-Yang-Parr
TB	Tight Binding
KS	Kohn Sham
CS	Closed Shell
ACF	Adiabatic Connection Formula
TF	Thomas-Fermi
TFD	Thomas-Fermi-Dirac

* Les symboles en gras représentent des vecteurs.

Introduction générale

Introduction générale

Les études des monocouches de gaz physisorbées se sont développées au cours des deux dernières décennies afin de comprendre et modéliser les propriétés de la matière à deux et trois dimensions. Ceci a été rendu possible grâce aux progrès considérables de la technologie qui ont permis d'atteindre les conditions expérimentales qui faisaient défaut jusque-là, ce type d'étude demande généralement des basses températures et des vides poussés. Les premières investigations ont porté sur les gaz rares adsorbés sur le graphite car ce substrat est généralement inerte du point de vue chimique, il a une très faible corrugation géométrique ; possède la même symétrie qu'un arrangement bidimensionnel dense d'atomes. Ainsi, la maille primitive des gaz rares condensés sur cette surface est toujours triangulaire, que la phase soit commensurable ou non [1,2,3].

A la différence des interactions entre atomes des gaz rares, les interactions entre molécules dépendent non seulement de la distance entre leur centre de masse mais aussi de leur forme géométrique, de leur moment multipolaire électrique et de leurs orientations relatives. Aux interactions entre molécules viennent s'ajouter, dans les phases physisorbées, les interactions avec le substrat. Ainsi, la géométrie de la couche adsorbée résulte de la compétition entre les interactions adsorbat-adsorbat et adsorbat-substrat. Dans ce contexte, l'étude de l'adsorption des molécules sur un substrat de symétrie non-hexagonale comme, l'oxyde de magnésium MgO, peut mettre en évidence le rôle du substrat au travers de la commensurabilité ou non de la phase adsorbée. La surface (001) de MgO est constituée de cations magnésium et d'anions oxygène qui créent un champ électrique de surface important[4]. L'utilisation de molécules porteuses de moments multipolaires permanents pour sonder ce champ électrique et étudier son influence sur la géométrie de la phase adsorbée peut apporter beaucoup à la compréhension des interactions fondamentales qui régissent les processus de l'adsorption. L'étude de l'adsorption de différentes molécules a été faite sur cette surface[5-21].

Outre la symétrie carrée, MgO présente l'avantage d'exister sous forme de poudres très homogènes composées de cristallites cubiques limitées par des faces cristallographiques(001)[3,5] et sous forme de monocristaux très purs dont le clivage ne

permet d'obtenir que des faces (001). Il peut ainsi être étudié par différentes techniques expérimentales.

Les informations expérimentales données par différentes techniques[7-21] sont maintenant arrivées à un niveau de précision qui permet le développement des approches théoriques pour comprendre le mécanisme d'interaction.

Le premier chapitre de ce travail est consacré aux propriétés du substrat et de l'adsorbât.

L'aspect théorique a été traité dans le deuxième chapitre. La méthode de Hartree-Fock et celle de la densité fonctionnelle sont discutées pour les différents systèmes, moléculaires et périodiques à couches fermées et ouvertes. Les bases utilisées pour la génération des fonctions d'ondes moléculaires et cristallines, ainsi que la procédure des points spéciaux utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin sont étudiées.

Les caractéristiques du logiciel CRYSTAL98 utilisé sont données dans le troisième chapitre. Nous commençons par exposer les caractéristiques générales du programme et les interfaces graphiques liées à ce dernier et le programme Gaussian. Puis le traitement des différents termes dans les méthodes théoriques, ainsi que l'exploitation de la symétrie et le choix des bases.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous présentons et nous exploitons les résultats de nos calculs théoriques *ab initio*. Nous faisons une comparaison avec les calculs semi-classiques et les résultats expérimentaux. Dans la conclusion, nous rappelons les résultats importants et nous donnons quelques perspectives de prolongement de ce travail.

Chapitre 1

Caractérisation du substrat et de l'adsorbant

1.1. Le substrat l'oxyde de magnésium MgO(001)

L'oxyde de magnésium MgO est un composé iono-covalent, de degré d'ionicté 0,84[22], qui cristallise selon une structure cubique à faces centrées de type(NaCl)(fig.1.1.). La forte cohésion de cette structure est due à l'empilement alterné des cations Mg^{2+} et anions O^{2-} qui minimise les interactions répulsives entre charge du même signe. Ce type d'empilement et la différence de taille entre les ions Mg^{2+} ($r=0,86\text{\AA}$) et O^{2-} ($r=1,26$)[23,24]qui sont organisés en deux sous-réseaux carrés, sont à l'origine de la corrugation géométrique des faces (001).

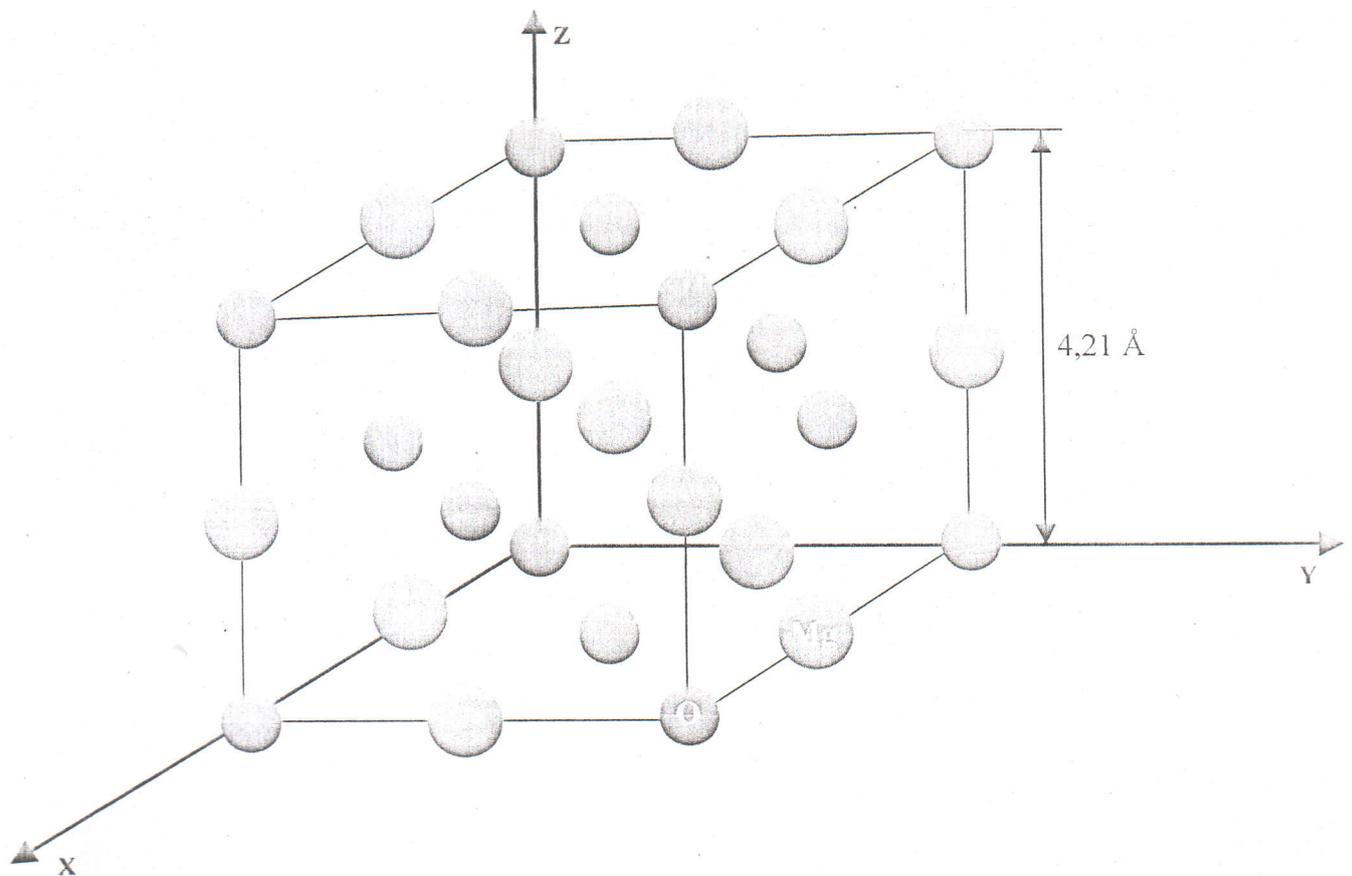


Figure.1.1- Représentation du réseau cubique à faces centrées (type NaCl) de l'oxyde de magnésium MgO.

Conventionnellement, les charges des ions magnésium et oxygène sont égales à +2 et -2 respectivement mais une controverse existe quant à l'existence de charges effectives différentes de ± 2 . En effet, des travaux théoriques ont déterminé une charge effective de volume $q^*=1,12$ et une charge effective de surface $q^*=1,14$ [25,26]. De plus, la comparaison entre des calculs réalisés à partir de potentiels semi-empiriques et des résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption de l'ammoniac NH_3 sur $\text{MgO}(001)$, conduit à une valeur $q^*=1,2\pm 0,1$ [17,4].

Des études théoriques et expérimentales portant sur l'énergie de surface ont montré que les faces de type (001)(fig.1.2.) sont les plus stables du point de vue thermodynamique par comparaison avec les faces (110), (111) et (211)[27,28].

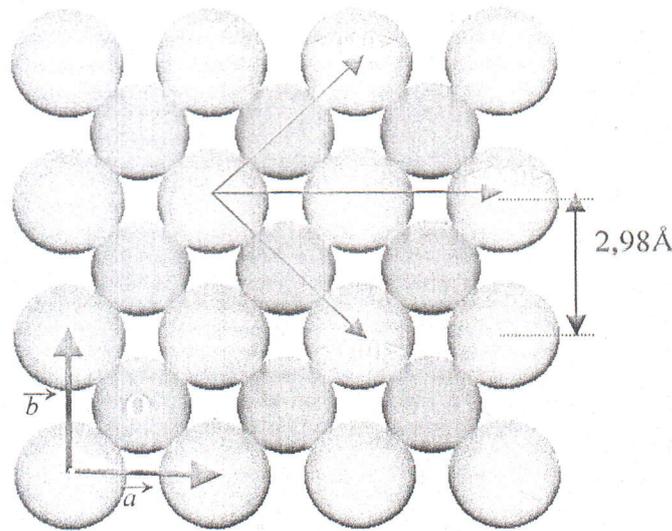


Figure.1.2- Représentation de la surface $\text{MgO}(001)$. La maille primitive est indiquée par les vecteurs de base de module $2,98 \text{ \AA}$.

Enfin, nous donnons sur le tableau 1.1, qui suit quelques caractéristiques physiques importantes de ce cristal.

Tableau.1.1-Principales caractéristiques physiques du cristal d'oxyde de magnésium MgO.
^a[23],^b[24].

Réseau cristallin	CFC(type NaCl):Fm3m ^a
Paramètre de maille	4,21 Å (T= 283 K) ^b
Densité	3,58 g.cm ³ ^b
Dureté	6 mohs ^b
Indice de réfraction	1,735 ^b
Point de fusion	3073 K ^b
Enthalpie de formation (standard)	30 w.cm ⁻¹ .K ⁻¹ (T =30 K) ^b
Entropie(standard)	6,4 cal.mol ⁻¹ . K ⁻¹ ^b
Conductivité thermique	30 w.cm ⁻¹ .K ⁻¹ (T =30 K) ^b
Température de Debye	743 K ^b
Largeur de bande interdite	7,65 ev ^b

1.2. L'adsorbat l'acétylène C₂H₂

L'acétylène(éthyne selon la nomenclature officielle), de formule H-C≡C-H, est le composé le plus simple de la série des hydrocarbures aliphatiques. Il a été découvert par Davy en 1836. Il est caractérisé par une liaison triple C≡C, qui est constituée d'une liaison σ et deux liaisons π plus stables. Ce gaz est obtenu au moyen de la réaction de décomposition par l'eau du carbure de calcium ou par décomposition du méthane.

L'acétylène C₂H₂ est une molécule linéaire de masse molaire 26,038g.mol⁻¹, que l'on trouve à l'état gazeux dans les conditions ordinaires(T=298K, P=76 Torr). Ce gaz est

incolore, non toxique mais narcotique, et il forme avec l'air des mélanges explosifs. Lorsqu'il y a excès d'oxygène, il brûle avec une flamme très lumineuse qui atteint des températures très élevées (jusqu'à 2800°C). Son instabilité dépend beaucoup de la pression du gaz, à basse pression il est métastable (inférieure à 2 barr). Nous donnons dans le tableau 1.2, quelques caractéristiques de la molécule.

Il existe deux formes cristallines de l'acétylène solide. La forme haute température (Phase I) d'une structure cubique stable au-dessus de 133K, et la forme basse température (Phase II) de structure orthorhombique, orientationnellement ordonnée, qui est stable en dessous de 133K. Le passage d'une structure à l'autre s'effectue par une transition du premier ordre[23].

Pour une étude *ab initio* du système $C_2H_2/MgO(001)$, il est nécessaire de comprendre les méthodes de calculs ainsi que les bases choisies et les procédures de résolution des équations de Schrödinger. Ceci est traité dans le second chapitre avec une description du logiciel utilisé dans le troisième chapitre.

Tableau.1.2- Caractéristiques physiques de la molécule d'acétylène C_2H_2 [24].

Longueur de liaison $C\equiv C$	(Å)	1,2030
Longueur de liaison $C-H$	(Å)	1,0600
Diamètre de Van der Waals de C	(Å)	$3,6\pm 0,1$
Diamètre de Van der Waals de H	(Å)	$2,4\pm 0,1$
Energie de liaison $C\equiv C$	(kcal.mol ⁻¹)	$145,2\pm 0,5$
Energie de liaison $C-H$	(kcal.mol ⁻¹)	$131,86\pm 0,02$
Groupe de symétrie		$D_{\infty h}$
Moment dipolaire	(D)	0
Moment quadripolaire	(D. Å)	$7,2\pm 0,5$

Chapitre 2

Aspect théorique

La méthode de Hartree-Fock a été très utilisée pendant les trois dernières décennies, pour les atomes, les molécules et les clusters[29]. Dans la méthode de Hartree-Fock on remplace le terme de l'interaction réelle entre les électrons par un terme appelé le champ self-consistent. La fonction d'onde d'un électron dans une molécule est exprimée comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO). La représentation de la fonction d'onde moléculaire sous forme d'un déterminant de Slater conduit dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock aux équations de Roothaan [32,74,75]. Ces équations sont la base de presque toutes les méthodes modernes non-empiriques de calcul des systèmes moléculaires complexes[32]. La corrélation dans l'état fondamental et la description des états excités sont traitées soit par la méthode d'interaction de configuration ou par la technique de perturbation. En parallèle, des méthodes semi-empiriques ont été développées[30-34].

Pour le traitement des systèmes périodiques, deux modèles émergent : le modèle du gaz d'électron homogène et celui des liaisons fortes(TB). Le gaz d'électron homogène a été un bon modèle appliqué aux métaux, et une référence pour le traitement des systèmes périodiques non-homogènes. Ces deux derniers modèles sont reformulés pour avoir un caractère *ab initio*. L'approche LCAO-HF a été généralisée pour les systèmes périodiques (CO-LCAO-HF) [28].

Pour tenir compte du terme de la corrélation électronique une autre méthode de calcul a été introduite en 1964 par Hohenberg et Kohn[34], il s'agit de la DFT(density functional theory).

2.1. Méthode de Hartree-Fock (HF)

On ramène toujours l'étude d'un système à plusieurs électrons (polyélectronique) à l'étude d'un système à un seul électron (monoélectronique) car la solution exacte de l'équation de Schrödinger n'est pas possible que pour les systèmes monoélectroniques.

L'Hamiltonien de l'atome polyélectronique a la forme (dans la suite j'utiliserai les unités atomiques) :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^m Z_a / |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a| + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{i-1} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-1} \quad (2.1)$$

le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons. Le second donne l'énergie potentielle des m électrons avec le noyau. La dernière somme correspond à l'énergie de répulsion entre les électrons. L'équation de Schrödinger correspondante n'est pas séparable à cause du terme d'interaction électronique, d'où le recours à des approximations.

Pour réduire cette complexité on utilise l'approximation de Hartree-Fock (HF). Cette dernière est basée sur la notion du champ self-consistent (SCF) introduit en 1927 par Hartree. L'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres électrons est remplacée par l'interaction de cet électron avec un champ moyen créé par la totalité des électrons des autres atomes [70-73]. Cette méthode néglige les effets relativistes et de spin. La fonction d'onde monoélectronique est le produit d'une partie spatiale et de spin appelée "spin-orbitale".

Parce que les électrons sont des fermions, toute fonction de plusieurs électrons doit être antisymétrique par rapport à la permutation de n'importe lequel des couples d'électrons. Une façon simple de construire ce type de fonction d'onde d'un système à m électrons est d'arranger les fonctions d'onde monoélectroniques suivant un déterminant de Slater [70-72].

$$\Psi_{\text{atom}} = \hat{A} \left[\prod_{i=1}^{i=m} (\psi_i(\mathbf{r}_i) \chi(i)) \right] \quad (2.2)$$

où $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ et $\chi(i)$ représentent les fonctions d'orbitale et de spin de l'électron i et \hat{A} opérateur d'antisymétrie. Pour les systèmes polyatomiques, les noyaux sont maintenus en positions relatives fixes par rapport aux électrons (séparation des mouvements nucléaire et électronique). Cette approche porte le nom d'approximation de Born-Oppenheimer. Elle est utilisée dans la quasi-totalité des calculs quantiques.

2.1.1. Méthode de Hartree-Fock pour les molécules

La séparation du mouvement nucléaire et électronique pour une molécule à N noyaux et m électrons permet d'écrire l'Hamiltonien sous la forme [31,32]:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^m \sum_{a=1}^N Z_a / |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a| + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{i-1} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-1} + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^{a-1} Z_a Z_b / |\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b| \quad (2.3)$$

où le dernier terme est la répulsion nucléaire avec Z le numéro atomique.

a. Méthode de Hartree-Fock pour les systèmes à couches fermées

Pour ce type de système (Restricted Hartree-Fock, RHF) la même orbitale moléculaire (MO) est utilisée pour définir les orbitales de spin α et β . La fonction d'onde totale est construite de m_d orbitales doublement occupées avec $m_d = m/2$, où m le nombre total d'électrons dans la molécule [74,75] :

$$\Psi_{CS} = \hat{A} \left[\prod_{i=1}^{i=m_d} (\psi_i(\mathbf{r}_{2i-1}\alpha) \psi_i(\mathbf{r}_{2i}\beta)) \right] \quad (2.4)$$

avec

$$\begin{aligned} E_{CS} &= \langle \Psi_{CS} | \hat{H} | \Psi_{CS} \rangle \\ &= 2 \sum_i^{m_d} \int d\mathbf{r} \{ \psi_i^*(\mathbf{r}) [-\nabla^2/2 + v(\mathbf{r})] \psi_i(\mathbf{r}) \} \\ &\quad + \sum_{ij}^{m_d} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' [\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r})] [\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}')]/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \\ &\quad - 1/2 \sum_{ij}^{m_d} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' [\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r})] [\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')]/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \end{aligned} \quad (2.5)$$

Cette expression de l'énergie est minimisée en utilisant le principe variationnel avec la condition d'orthonormalité des orbitales :

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (2.6)$$

L'équation de HF résultante prend la forme (avec \hat{f} l'opérateur de Fock) :

$$\begin{aligned} \hat{f} \psi_i(\mathbf{r}) &= [-\nabla^2/2 + v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|] \psi_i(\mathbf{r}) - \sum_j^{m_d} \int d\mathbf{r}' [\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')] / |\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \psi_j(\mathbf{r}) \\ &= \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.7)$$

d'où la densité de charge électronique $\rho(\mathbf{r})$ définie en termes des fonctions $\psi_j(\mathbf{r})$ comme suit :

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_j^{m_d} |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (2.8)$$

le facteur 2 est dû à la double occupation des orbitales.

Les trois premiers termes représentent, l'opérateur énergie cinétique, l'attraction nucléaire et la répulsion coulombienne interélectroniques agissant sur l'électron situé en \mathbf{r} . Le dernier terme est la correction provenant du fait que l'électron n'agit pas sur lui-même : le terme d'échange élimine le terme $j=i$ dans l'interaction coulombienne [76]. Wigner et Seitz ont exprimés l'effet d'échange par une fonction (appelée le trou de Fermi) qui décrit la probabilité pour que deux électrons de spin parallèle soient à une distance r [77,78]. Ecrivons l'équation (2.7) sous la forme [76,79] :

$$\begin{aligned} &[-\nabla^2/2 + v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|] \psi_i(\mathbf{r}) \\ &- \sum_j^{m_d} \int d\mathbf{r}' \{ [\psi_i^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') / \psi_i^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')] / |\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.9)$$

la densité de charge en un point \mathbf{r}' est donnée par la relation :

$$- \sum_j^{m_d} [\psi_i^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') / \psi_i^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')] \quad (2.10)$$

Cette densité dépend de la position des deux électrons et aussi de l'état quantique i du premier électron. Par intégration de cette équation sur $d\mathbf{r}'$ et avec la condition d'orthonormalité des ψ_i , on trouve $(-e)$. Le terme d'échange n'a pas d'équivalent en mécanique classique, parce qu'il apparaît comme une conséquence du principe de Pauli. Ce terme réduit l'interaction électrostatique, cette réduction étant grande quand les spins sont parallèles [72,77,78].

qu'il apparaît comme une conséquence du principe de Pauli. Ce terme réduit l'interaction électrostatique, cette réduction étant grande quand les spins sont parallèles[72,77,78].

L'inconvénient de cette méthode est du au fait qu'elle ne tient pas compte de la corrélation entre électrons de spin antiparallèle [11]. Notons que ce caractère est aussi absent dans le modèle de Thomas-Fermi-Dirac[78-82,29].

Si on exprime les orbitales moléculaires ψ_i comme une combinaison linéaire de n_b fonctions locales (réelles) ϕ (la base des orbitales atomiques AOs),

$$\psi_i = \sum_{\mu}^{n_b} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.11)$$

où $c_{\mu i}$ est le coefficient affecté à l'orbitale atomique ϕ_{μ} dans l'O.M ψ_i .

et en remplaçant dans l'équation(2.7), ψ_i par son expression (2.11) on obtient:

$$\sum_{\nu}^{n_b} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad ; \quad \mu = 1, \dots, n_b \quad (2.12)$$

en passant aux notations d'Einstein et en écrivant l'équation sous la forme matricielle on obtient:

$$FC = SCE \quad (2.13)$$

F et S sont les matrices de Fock et de recouvrement, respectivement. C et E sont les vecteurs et les valeurs propres.

Écrivons les éléments de matrice de Fock en termes des contributions monoélectroniques et biélectroniques dans la base des AOs :

$$F_{\mu\nu} = T_{\mu\nu} + Z_{\mu\nu} + B_{\mu\nu} + X_{\mu\nu} \quad (2.14)$$

où

$$T_{\mu\nu} = -1/2 \int \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \nabla_r^2 \phi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.15a)$$

est la contribution monoélectronique du terme d'énergie cinétique des électrons

$$Z_{\mu\nu} = \sum_{a=1}^N \int \phi_{\mu}(\mathbf{r}) Z_a / |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a| \phi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.15b)$$

est la contribution d'attraction nucléaire

$$B_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\rho}^{n_b} P_{\lambda\rho}(\mu\nu|\lambda\rho) \quad (2.15c)$$

est la contribution du terme de Coulomb

$$X_{\mu\nu} = -1/2 \sum_{\lambda\rho}^{n_b} P_{\lambda\rho}(\mu\lambda|\nu\rho) \quad (2.15d)$$

est la contribution du terme d'échange

avec

$$(\mu\nu|\lambda\rho) = \int \int \varphi_{\mu}(\mathbf{r}) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} \varphi_{\lambda}(\mathbf{r}') \varphi_{\rho}(\mathbf{r}') \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r}' \quad (2.15e)$$

et

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad (2.15f)$$

où $P_{\mu\nu}$ représente la matrice d'ordre de liaison entre les orbitales atomiques φ_{μ} et φ_{ν} .

L'énergie totale de la molécule est donnée par:

$$E_{CS} = 1/2 \sum_{\mu\nu}^{n_b} P_{\mu\nu} (F_{\mu\nu} + T_{\mu\nu} + Z_{\mu\nu}) \quad (2.15g)$$

b- Méthode de Hartree-Fock pour les systèmes à couches ouvertes

Pour la description des systèmes moléculaires avec un nombre impair d'électrons (molécules avec un nombre impair d'électrons, radicaux, états excités, dissociation des liaisons, etc.) les équations de Hartree-Fock-Roothan présentées plus haut pour les couches fermées, ne sont pas applicables. Ainsi le nombre des orbitales des électrons α est supérieur à celui des électrons β , les orbitales moléculaires doublement occupées des électrons α subiront donc une plus grande répulsion de la part des électrons α non appariés que les électrons β [32]. Alors il est nécessaire de généraliser la théorie de HF aux systèmes à couches ouvertes.

Dans la plupart des cas il faut plus d'un déterminant pour décrire l'état de spin des électrons de ces systèmes moléculaires à couches ouvertes. Notons que pour les systèmes moléculaires à couches fermées un seul déterminant suffit pour la description de l'état de spin des électrons du système étudié.

On distingue deux méthodes (ROHF et UHF). Dans la méthode ROHF (Restricted Hartree-Fock Open Shell), la fonction d'onde est la somme des déterminants de Slater [83]. Chaque déterminant contient un ensemble d'orbitales à couches fermées et un ensemble d'orbitales à couches ouvertes. Dans une configuration spéciale, la fonction d'onde ROHF est réduite à un seul déterminant (half-closed shell) avec deux ensembles d'orbitales, le premier ensemble doublement occupé et le second occupé par un seul électron. Cependant, il est possible de maintenir une description à un seul déterminant en utilisant la méthode UHF (Unrestricted Hartree-Fock), où la contrainte de double occupation est absente. De cette façon les électrons α occupent des orbitales autres que celles occupées par les électrons β [53]. La contrainte de double population permet à l'approche ROHF d'obtenir des solutions qui sont fonctions propres de l'opérateur de spin \hat{S}^2 . Cependant, les solutions UHF sont formées des états de spin mixtes. La méthode UHF donne des fonctions d'onde énergétiquement plus stables que celle de la méthode ROHF. Un autre avantage de la méthode UHF c'est qu'elle donne localement une densité de spin négative (système antiferromagnétique) que la ROHF ne permet pas.

Dans la méthode UHF et pour un système à m électrons la fonction d'onde du système est calculée en utilisant n_α orbitales moléculaires ψ^α et n_β orbitales ψ^β correspondants aux électrons de spin α et β , respectivement avec $m=2m_d+m_s$, $n_\alpha=m_d+m_s$ et $n_\beta=m_d$ et:

$$\psi^\alpha(x) = \psi^\alpha(\mathbf{r})\alpha(\sigma) \text{ et } \psi^\beta(x) = \psi^\beta(\mathbf{r})\beta(\sigma) \quad (2.16)$$

En utilisant les orbitales moléculaires comme combinaison linéaire des orbitales atomiques, on aboutit aux équations de Pople-Nesbet analogues à celles de HF-Roothaan [38,53]. Le diagramme moléculaire pour le cas UHF et ROHF est illustré dans la figure.2.1.

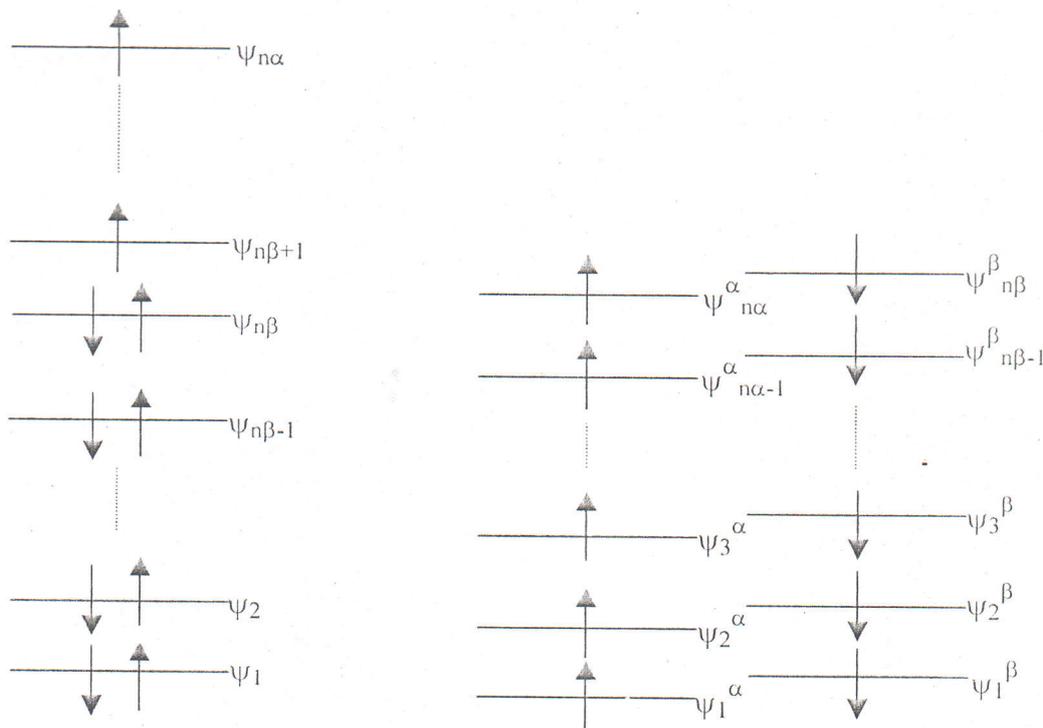


Figure.2.1- Le diagramme des orbitales moléculaires pour les méthodes UHF et ROHF (à droite UHF et ROHF à gauche).

2.1.2. Méthode de Hartree-Fock pour les systèmes périodiques

La formulation des équations de HF-Roothaan (eq(2.12) - eq(2.15)), pour les systèmes périodiques a été proposée dans les années soixante par différents auteurs[84 -86, 28]. Chaque orbitale cristalline (CO), $\psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{k})$ est une combinaison linéaire des fonctions de Bloch (BF), $\phi_\mu(\mathbf{r}; \mathbf{k})$ définie en termes des fonctions locales, $\phi_\mu(\mathbf{r})$ (orbitales atomiques AOs).

$$\psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \sum_{\mu} a_{\mu i}(\mathbf{k}) \phi_{\mu}(\mathbf{k}; \mathbf{r}) \quad (2.17)$$

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{G}} \phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{G}) \exp(i \mathbf{k} \mathbf{G}) \quad (2.18)$$

\mathbf{A}_{μ} indique les coordonnées du noyau dans la maille de référence dans laquelle ϕ_{μ} est centrée, et la somme $\sum_{\mathbf{G}}$ est étendue sur l'ensemble des vecteurs \mathbf{G} du réseau direct. Les fonctions locales sont exprimées comme une combinaison linéaire d'un certain nombre des fonctions gaussiennes (GTO), caractérisées par des coefficients d_j et des exposants α_j fixés, comme suit:

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}; \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{G}) = \sum_j^{ng} d_j g(\alpha_j; \mathbf{r} - \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{G}) \quad (2.19)$$

L'ensemble des équations obtenues sont analogues aux équations de (2.12) à (2.15).

a. Equations pour les systèmes à couches fermées

Dans la base des fonctions de Bloch la matrice de Fock devient :

$$F_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{G}} F_{\mu\nu}(\mathbf{G}) \quad (2.20)$$

où $F_{\mu\nu}(\mathbf{G})$ est un élément de matrice de l'opérateur de Fock entre la $\mu^{\text{ième}}$ AO localisée dans la maille de référence et la $\nu^{\text{ième}}$ AO localisée dans la maille \mathbf{G} . Les matrices représentées dans la base de Bloch (où l'espace \mathbf{k}) prendront la forme de blocs diagonaux. Comme les fonctions de Bloch sont des bases aux représentations irréductibles (IR) du groupe de translation (TG), chaque bloc a la dimension n_b des AOs de base dans la maille primitive.

Les coefficients des différentes fonctions de Bloch, $a_{\mu i}(\mathbf{k})$ sont calculés en résolvant pour chaque vecteur \mathbf{k} du réseau réciproque, l'équation matricielle suivante:

$$F(\mathbf{k})C(\mathbf{k}) = S(\mathbf{k})C(\mathbf{k})E(\mathbf{k}) \quad (2.21)$$

En principe, l'équation précédente doit être résolue pour tous les points \mathbf{k} (infini) dans la zone de Brillouin. En réalité, seulement un petit nombre fini de ces blocs correspondant à un échantillonnage convenable de points \mathbf{k} doivent être diagonalisés.

Les éléments de matrice $F(\mathbf{G})$ de la matrice de Fock dans l'espace direct, peuvent être écrits comme une somme des contributions monoélectroniques et biélectroniques dans la base des AOs :

$$F_{\mu\nu}(\mathbf{G}) = T_{\mu\nu}(\mathbf{G}) + Z_{\mu\nu}(\mathbf{G}) + B_{\mu\nu}(\mathbf{G}) + X_{\mu\nu}(\mathbf{G}) \quad (2.22a)$$

avec les expressions suivantes des différents termes:

$$T_{\mu\nu}(\mathbf{G}) = -1/2 \int \varphi_{\mu}(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{G}) d\mathbf{r} \quad (2.22b)$$

$$Z_{\mu\nu} = \sum_{a=1}^N \sum_{\mathbf{M}} \int \varphi_{\mu}(\mathbf{r}) Z_a / |\mathbf{r} - \mathbf{R}_a - \mathbf{M}| \varphi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{G}) d\mathbf{r} \quad (2.22c)$$

$$B_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\rho}^{n_b} \sum_{\mathbf{G}'} P_{\lambda\rho}(\mathbf{G}') \sum_{\mathbf{M}} (\varphi_{\mu}^{\mathbf{0}} \varphi_{\nu}^{\mathbf{G}} | \varphi_{\lambda}^{\mathbf{M}} \varphi_{\rho}^{\mathbf{M}+\mathbf{G}'}) \quad (2.22d)$$

$$X_{\mu\nu} = -1/2 \sum_{\lambda\rho}^{n_b} \sum_{\mathbf{G}'} P_{\lambda\rho}(\mathbf{G}') \sum_{\mathbf{M}} (\varphi_{\mu}^{\mathbf{0}} \varphi_{\nu}^{\mathbf{M}} | \varphi_{\lambda}^{\mathbf{G}} \varphi_{\rho}^{\mathbf{M}+\mathbf{G}'}) \quad (2.22e)$$

et

$$P_{\lambda\rho}(\mathbf{G}') = 2 \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\mathbf{G}'} \sum_j^{n_b} a_{\lambda j}^*(\mathbf{k}) a_{\rho j}(\mathbf{k}) \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_j(\mathbf{k})) \quad (2.22f)$$

L'énergie totale du système est donnée par:

$$E_{CS} = 1/2 \sum_{\mu\nu}^{n_b} \sum_{\mathbf{G}} P_{\mu\nu}(\mathbf{G}) (F_{\mu\nu}(\mathbf{G}) + T_{\mu\nu}(\mathbf{G}) + Z_{\mu\nu}(\mathbf{G})) \quad (2.22g)$$

où ε_F est l'énergie de Fermi. L'intégration dans l'équation(2.22f) se fait dans la première zone de Brillouin. $c_j(\mathbf{k})$ et $\varepsilon_j(\mathbf{k})$ sont les vecteurs et les valeurs propres de la matrice $F(\mathbf{k})$.

Dans les équations ((2.22c)-(2.22e), (2.22g)) les sommes sur \mathbf{G} , \mathbf{G}' et \mathbf{M} sont infinies. Donc il faut une procédure pour le traitement des séries de Coulomb et d'échange, et aussi la substitution de l'intégrale dans l'équation(2.22f) par une moyenne sur un ensemble fini des points \mathbf{k} .

b. Equations pour les systèmes à couches ouvertes

Dans ce cas, on aboutit à deux ensembles d'équations matricielles:

$$F^\alpha(\mathbf{k})C^\alpha(\mathbf{k}) = S(\mathbf{k})C^\alpha(\mathbf{k})E^\alpha(\mathbf{k}) \quad (2.23a)$$

$$F^\beta(\mathbf{k})C^\alpha(\mathbf{k}) = S(\mathbf{k})C^\alpha(\mathbf{k})E^\alpha(\mathbf{k}) \quad (2.23b)$$

où les matrices $F^\alpha(\mathbf{k})$, $F^\beta(\mathbf{k})$ et $S(\mathbf{k})$ sont obtenues par la transformée de Fourier des équations correspondantes dans l'espace directe comme dans l'équation(2.20).

Les matrices de densité totale (P) et de spin (P^{spin}) sont définies par:

$$P(\mathbf{G}) = P^\alpha(\mathbf{G}) + P^\beta(\mathbf{G}) \quad (2.24a)$$

$$P^{\text{spin}}(\mathbf{G}) = P^\alpha(\mathbf{G}) - P^\beta(\mathbf{G}) \quad (2.24b)$$

où $P^\alpha(\mathbf{G})$ et $P^\beta(\mathbf{G})$ sont obtenues comme dans l'équation(2.22f) en utilisant les valeurs propres obtenues des équations(2.23a) et(2.23b), respectivement.

Les matrices $F^\alpha(\mathbf{k})$ et $F^\beta(\mathbf{k})$ sont définis comme suit :

$$F_{\mu\nu}^\alpha(\mathbf{G}) = F_{\mu\nu}(\mathbf{G}) - X_{\mu\nu}^{\text{spin}}(\mathbf{G}) \quad (2.25a)$$

$$F_{\mu\nu}^\beta(\mathbf{G}) = F_{\mu\nu}(\mathbf{G}) + X_{\mu\nu}^{\text{spin}}(\mathbf{G}) \quad (2.25b)$$

La matrice de Fock $F(\mathbf{G})$ est définie comme dans eq(2.22a), où la matrice de densité totale $P(\mathbf{G})$ définie dans eq(2.24a) est utilisée dans les termes de Coulomb et d'échange. $X_{\mu\nu}^{\text{spin}}(\mathbf{G})$ est définie comme $X_{\mu\nu}(\mathbf{G})$ dans eq(2.22e), mais la matrice de densité de spin est utilisée au lieu la matrice de densité totale.

2.2. Méthode de la densité fonctionnelle (DFT)

Dans cette théorie (DFT) l'énergie d'un système électronique est exprimée en fonction de

sa densité. Cette idée est assez ancienne comme la mécanique quantique. Les premiers travaux sont dus à Thomas[80], Fermi[36, 81], Dirac[36, 82] et Wigner[77,78].

La méthode DFT repose sur le théorème de Hohenberg et Kohn [34] qui dit: pour un nombre d'électrons m donné, dans un potentiel extérieur $v(\mathbf{r})$ donné, en tenant compte rigoureusement de l'interaction coulombienne entre électrons, on démontre le résultat suivant: à une répartition dans l'espace de la charge électronique $\rho(\mathbf{r})$ donnée, il ne correspond qu'un seul potentiel extérieur $v(\mathbf{r})$ à une constante additive près.

Comparons les deux méthodes utilisées dans la partie résultats qui sont la DFT et HF. La fonctionnelle énergie $E[\rho]$ peut être divisée en trois parties, énergie cinétique $T[\rho]$, attraction entre noyau et électrons $E_{ne}[\rho]$ et répulsion entre électrons $E_{ee}[\rho]$. Il faut noter que la répulsion nucléaire-nucléaire est constante dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Le terme $E_{ee}[\rho]$ est divisé en deux parties, l'une de Coulomb et l'autre d'échange, $B[\rho]$ et $X[\rho]$, respectivement. Ce dernier terme contient implicitement l'énergie de corrélation. Les fonctionnelles $E_{ne}[\rho]$ et $X[\rho]$ sont données par leurs expressions classiques :

$$E_{ne}[\rho] = \sum_{a=1}^N \int Z_a \rho(\mathbf{r}) / |\mathbf{r} - \mathbf{R}_a| d\mathbf{r} \quad (2.26a)$$

$$X[\rho] = 1/2 \int \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.26b)$$

Thomas et Fermi (TF) ont été les premiers à donner la fonctionnelle d'énergie cinétique du gaz d'électron homogène qui s'écrit comme suit [82, 135]:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} \quad (2.27a)$$

Le coefficient introduit ci-dessus est donné par la relation :

$$C_x = 3/4(3/\pi)^{1/3} \quad (2.27b)$$

La fonctionnelle d'énergie a la forme suivante :

$$E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] + E_{ne}[\rho] + B[\rho] \quad (2.27c)$$

L'introduction du terme d'échange de Dirac $X_D[\rho]$ à cette expression d'énergie donne le modèle de Thomas-Fermi-Dirac (TFD)[82, 135], avec:

$$X_D[\rho] = -C_x \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (2.28a)$$

et

$$C_F = 3/10(3\pi^2)^{2/3} \quad (2.28b)$$

Ces deux derniers modèles donnent l'énergie totale avec une erreur de 15 à 50%. Les fonctionnelles T et K peuvent être améliorées par addition de termes qui dépendent non seulement de la densité mais aussi de ses dérivées. Une autre façon de dire la même chose est de considérer un gaz d'électron non-uniforme et de développer alors la densité en série de Taylor. Cette approche de construire le modèle de la DFT ne donne pas de résultats semblables à ceux obtenus par HF[135].

2.2.1. L'équation de Kohn-Sham

L'énergie d'un système à m électrons s'écrit:

$$E_{DFT} = -1/2 \sum_i^m \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{a=1}^N \int Z_a \rho(\mathbf{r}) / |\mathbf{r} - \mathbf{R}_a| d\mathbf{r} \\ + 1/2 \int \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (2.29)$$

le dernier terme est le terme d'échange-corrélation.

Les orbitales monoélectroniques $\{\psi_i(\mathbf{r}); i=1,m\}$ de l'équation (2.29) sont solutions de l'ensemble des équations de Kohn-Sham [35,36,135] :

$$[-\nabla^2/2 + \sum_{a=1}^N Z_a/|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a| + \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}')/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| + v_{xc}] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

où le potentiel d'échange-corrélation v_{xc} est donné par la dérivée de E_{xc} par rapport à la densité :

$$v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] / \delta \rho(\mathbf{r}) \quad (2.31)$$

avec une densité totale,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^m |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.32)$$

Les termes d'échange et de corrélation sont décrits par des fonctions de trou de Fermi et de Coulomb, respectivement [35,87]. Ces fonctions contiennent toutes les informations d'échange et de corrélation entre les électrons interagissant entre eux et l'influence de corrélation sur l'énergie cinétique.

Le problème majeur dans la DFT est de mettre sous forme analytique le terme d'échange-corrélation.

Il est utile de séparer $E_{xc}[\rho]$ en deux parties, un terme d'échange E_x et un terme de corrélation E_c . Chaque terme s'écrit en fonction de la densité d'énergie:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.33)$$

La corrélation entre électrons de spins parallèles est différente de celle des électrons de spins opposés. L'énergie d'échange est par définition la somme des contributions des densités de spin α et β ; le terme de corrélation contient des électrons de même spin. L'énergie cinétique, l'attraction nucléaire-électron et de Coulomb sont bien évidemment séparables. Ainsi on peut écrire les termes d'échange et de corrélation sous la forme :

$$E_x[\rho] = E_x^\alpha[\rho_\alpha] + E_x^\beta[\rho_\beta] \quad (2.34a)$$

$$E_c[\rho] = E_c^{\alpha\alpha}[\rho_\alpha] + E_c^{\beta\beta}[\rho_\beta] + E_c^{\alpha\beta}[\rho_\alpha, \rho_\beta] \quad (2.34b)$$

où $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$, avec ρ_α et ρ_β représentent les densités des électrons α et β , respectivement. Les fonctionnelles d'échange-corrélation peuvent s'écrire en fonction de la polarisation de spin ξ et le rayon r_s du volume effectif qui contient un électron:

$$\xi = (\rho_\alpha - \rho_\beta) / (\rho_\alpha + \rho_\beta) ; \quad 4/3\pi r_s^3 = \rho^{-1} \quad (2.35)$$

2.2.2. Méthodes de densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), il est supposé que localement la densité est celle d'un gaz d'électron uniforme, ou une fonction qui varie lentement [29,35,36,86,135]. L'énergie d'échange pour un gaz d'électron uniforme est donnée par l'expression de Dirac (eq.2.28a.) :

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -C_x \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (2.36a)$$

où $\varepsilon_x^{\text{LDA}}$ est la densité d'énergie d'échange donnée par :

$$\varepsilon_x^{\text{LDA}}[\rho] = -C_x \rho(\mathbf{r})^{1/3} \quad (2.36b)$$

Dans le cas où les densités des électrons α et β ne seraient pas égales, la LDA est remplacée par l'approximation de densité de spin locale (LSDA) [90,91,93,135]:

$$E_x^{\text{LSDA}}[\rho] = -2^{1/3} C_x \int [\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3}] d\mathbf{r} \quad (2.37a)$$

avec

$$\varepsilon_x^{\text{LSDA}}[\rho] = -2^{1/3} C_x [\rho_\alpha^{1/3} + \rho_\beta^{1/3}] \quad (2.37b)$$

ou par l'expression en introduisant ξ :

$$\varepsilon_x^{\text{LSDA}}[\rho] = -2^{1/3} C_x \rho^{1/3} [(1+\xi)^{4/3} + (1-\xi)^{4/3}] \quad (2.38)$$

Pour un système à couches fermées LSDA est égale à LDA. La méthode X_α proposée par Slater [76] peut être considéré comme la LDA où l'énergie de corrélation est négligée et le terme d'échange est donné par :

$$\varepsilon_{X_\alpha}[\rho] = -3/2 \alpha C_x \rho(\mathbf{r})^{1/3} \quad (2.39)$$

avec $\alpha = 2/3$. La méthode X_α utilise $\alpha = 1$, cependant une valeur de $3/4$ donne un meilleur accord pour les systèmes atomiques et moléculaires [92].

L'énergie de corrélation d'un gaz d'électron uniforme a été déterminée par les méthodes de Monte Carlo pour un nombre de densités différentes [135]. Si on veut utiliser ces résultats dans les calculs de la DFT, il est préférable d'avoir une formule d'interpolation analytique

convenable. Celle-ci a été construite par Vosko, Wilk et Nusair (VWN)[93] et est considérée en général la forme la plus précise. Elle interpole entre les limites non polarisée($\xi=0$) et polarisée($\xi=1$). Une forme modifiée a été donnée par Perdew et Wang[94] et est utilisée avec la fonctionnelle d'échange PW91.

En général l'approximation LSDA, sous-estime l'énergie d'échange électronique de 10% créant ainsi des erreurs plus grandes que l'énergie de corrélation totale. La corrélation électronique est surestimée d'un facteur très proche de deux et les longueurs de liaisons par conséquent sont surestimées. La LSDA donnent souvent des résultats avec une précision semblable à celle des méthodes de HF.

2.2.3. Méthodes du gradient corrigé (GGA)

On peut améliorer la LSDA, en considérant le gaz d'électron non-uniforme. Les énergies d'échange et de corrélation dépendent de la densité et de ses dérivées. De telles méthodes sont dites méthodes du gradient corrigé "Gradient Corrected or Generalized Gradient Approximation"(GGA). Les méthodes GGA sont souvent appelées des méthodes non-locales, quoique ceci est un peu trompeur, puisque les fonctionnelles dépendent seulement de la densité et de ses dérivées au point considéré, et non du volume, comme c'est le cas dans l'énergie d'échange de HF [135].

Perdew et Wang (PW86)[89] modifièrent l'énergie d'échange dans la LSDA. Becke[95,89]proposa une correction (B ou B88) pour l'énergie d'échange de la LSDA qui a un comportement asymptotique en r^{-1} pour la densité d'énergie d'échange.

Plusieurs formes de fonctionnelles du gradient corrigé pour l'énergie de corrélation ont été proposées. Une fonctionnelle très répandue est l'œuvre de Lee, Yang et Parr (LYP) [89,97]. Perdew proposa une correction sur le gradient dans la LSDA connue par l'acronyme P86[98]. Une modification eu lieu en 1991 par Perdew et Yang[89,96].

2.2.4. Méthodes hybrides

L'énergie d'échange-corrélation E_{xc} de Kohn-Sham dans la DFT est donnée par une formule *ab initio* rigoureuse connu comme "formule de connexion adiabatique" (ACF)[99,135]. Parmi plusieurs formes possibles la forme suivante convient le mieux pour notre travail :

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 v_{xc}^\lambda d\lambda \quad (2.40)$$

avec λ un paramètre caractérisant la force de couplage interélectronique et représente le terme de répulsion coulombienne entre électrons. v_{xc}^λ est l'énergie potentielle du terme d'échange-corrélation pour des valeurs intermédiaires du paramètre de la force de couplage λ ; où λ varie de 0 à 1. $\lambda=0$ correspond en système d'électrons indépendants. $\lambda=1$ correspond en système d'électrons liés. Pour des électrons interagissant partiellement, λ prend des valeurs comprises entre 0 et 1.

Pour éviter la surestimation de l'énergie totale du système traité on utilise pour le terme de l'énergie d'échange-corrélation l'approximation suivante B3LYP (l'échange de Becke-3 paramètre avec la corrélation de LYP) [99]:

$$E_{xc}[\rho] = E_{xc}^{LSDA}[\rho] + a_0(E_x^{exact}[\rho] - E_x^{LSDA}[\rho]) + a_x \Delta E_x^{B88}[\rho] + a_c \Delta E_c^{pw91}[\rho] \quad (2.41)$$

où a_0 , a_x et a_c sont des coefficients semi-empiriques. E_x^{exact} est l'énergie d'échange exacte, $\Delta E_x^{B88}[\rho]$ est la correction en gradient à la LSDA pour le terme d'échange [89,96], avec:

$$\Delta E_x^{B88}[\rho] = -\gamma \rho^{1/3} x_\sigma^2 / (1 + 6\gamma x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma) \quad (2.42a)$$

où

$$x_\sigma = |\nabla \rho_\sigma| / \rho_\sigma^{4/3}; \quad \gamma = 0.0042 \quad (2.42b)$$

le paramètre γ est ajusté aux données atomiques expérimentaux.

$\Delta E_c^{pw91}[\rho]$ est la correction 1991 à la corrélation de Perdew et Wang [89,98] et est donnée par la forme:

$$\Delta E_c^{pw91}[\rho] = \int dr \rho H(t, \mathbf{r}_s, \xi) \quad (2.43a)$$

avec

$$H = H_0 + H_1 \quad (2.43b)$$

et

$$H_0 = g^3 (\beta^2 / 2\alpha) \ln [1 + 2\alpha/\beta ((t^2 + At^4)/(1 + At^2 + A^2t^2))] \quad (2.43c)$$

$$A = (2\alpha/\beta) / \exp(-2\alpha \epsilon_c^{1,DA}(\mathbf{r}_s, \xi) / (g^2 \beta^2)) - 1 \quad (2.43d)$$

$$H_1 = 15.7559 [C_c(\mathbf{r}_s) - 0.003521] g^3 t^2 \exp(-100 g^4 (\mathbf{k}_s / \mathbf{k}_F)^2 t^2) \quad (2.43e)$$

$$t = |\nabla \rho| / 2g \mathbf{k}_s \rho \quad (2.43f)$$

$$\mathbf{k}_s = (4 \mathbf{k}_F / \pi)^{1/2} \quad (2.43g)$$

$$\mathbf{k}_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (2.43h)$$

$$g = [(1+\xi)^{2/3} + (1-\xi)^{2/3}] / 2 \quad (2.43i)$$

$$\alpha = 0.09 ; \quad \beta = v C_c(0), \quad C_c(0) ; \quad c = -0.001667 ; \quad v = (16/\pi)(3\pi^2)^{1/3} ;$$

$$C_c(\mathbf{r}_s) = \omega_1 + (\omega_2 + \omega_3 \mathbf{r}_s + \omega_4 \mathbf{r}_s^2) / (1 + \omega_5 \mathbf{r}_s + \omega_6 \mathbf{r}_s^2 + \omega_7 \mathbf{r}_s^3) \quad (2.43j)$$

Pour le terme de corrélation dans E_{xc}^{LSDA} , on utilise les paramètres donnés dans la référence[86].

Le second terme dans l'équation(2.41) rendre compte en partie de l'énergie d'échange du gaz d'électrons homogène avec l'échange exacte. Le coefficient a_0 reflète l'importance relative du caractère des indépendantes particules. En première approximation la valeur de a_0 est constante. Le troisième et le quatrième terme permettent un mélange optimum des corrections de l'énergie d'échange et de corrélation ; ces coefficients ont des valeurs inférieures à un, puisque la présence de E_x^{exact} réduit la nécessité de correction ΔE_x^{B88} . Pour une bonne mesure, on permet une flexibilité au coefficient a_c .

Les coefficients semi-empiriques de l'équation(2.41) ont été déterminés par interpolation par la méthode des moindres carrés linéaires, et ont donné les valeurs suivantes:

$$a_0 = 0.20 ; \quad a_x = 0.72 ; \quad a_c = 0.81 \quad (2.44)$$

L'approximation B3LYP est utilisée dans le prochain travail.

2.2.5. Procédure de calcul

Les orbitales de KS sont déterminées par une procédure analogue à celle des méthodes HF. Les orbitales sont une combinaison linéaire dans la base des orbitales atomiques. Les fonctions de bases sont les mêmes que celles utilisées dans HF, avec cependant une légère différence entre les densités électroniques obtenues des deux méthodes [29,100].

Le principe variationnel conduit à l'équation matricielle dans la base des orbitales atomiques, s'écrit sous la forme :

$$\hat{h}_{KS}C = SCE \quad (2.45)$$

\hat{h}_{KS} est défini dans l'équation(2.30).

La matrice de Kohn-Sham est analogue à celle de Hartree-Fock, et les termes monoélectronique et de Coulomb sont identiques aux éléments de matrice de Fock. La partie d'échange-corrélation est donnée en termes de densité électronique et de ses dérivées, soit:

$$\int \varphi_i(\mathbf{r}) v_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] \varphi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.46)$$

comme la fonctionnelle v_{xc} dépend implicitement des variables d'intégration par la densité électronique, ces intégrales ne peuvent pas être calculées analytiquement, mais doivent être déterminées par intégration numérique :

$$\int \varphi_i(\mathbf{r}) v_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] \varphi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \approx \sum_{k=1}^G v_{xc}[\rho(\mathbf{r}_k), \nabla\rho(\mathbf{r}_k)] \varphi_i(\mathbf{r}_k) \varphi_j(\mathbf{r}_k) \nabla v_k \quad (2.47)$$

Généralement, les points G sont choisis sur une sphère autour de chaque noyau avec une plus grande densité dans la direction radiale près du noyau et dans la direction angulaire dans la région de valence[100,101].

Pour un système périodique la fonction d'onde satisfait le théorème de Bloch. La densité électronique ρ d'un système à m électrons est donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_{BZ} d\mathbf{k} \sum_j^{\text{occupied-bands}} |\psi_j(\mathbf{k}; \mathbf{r})|^2 \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_j(\mathbf{k})) \quad (2.48)$$

où $\psi_j(\mathbf{k}; \mathbf{r})$ est une orbitale cristalline. θ est une fonction dite "heaviside step function", $\varepsilon_j(\mathbf{k})$ est la valeur propre correspondante à la $j^{\text{ième}}$ orbitale cristalline et ε_F est l'énergie de Fermi. Les orbitales cristallines s'écrivent comme combinaison linéaire des fonctions de Bloch, constituées des fonctions d'ondes atomiques. La procédure numérique utilisée pour les systèmes périodiques pour le calcul du terme d'échange-corrélation est dans la référence[89].

2.3. Les bases

Il est nécessaire d'utiliser un développement de la fonction d'onde dans une base des fonctions choisies. Cette approximation est la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomique ou LCAO. Chaque orbitale moléculaire est approchée par une combinaison linéaire des orbitales atomiques(AOs) finie.

Pour un compromis entre le temps de calcul et la précision, il faut qu'un petit nombre de fonctions de base donne une bonne précision[115].

2.3.1. Les orbitales atomiques de Slater et de Gauss

Le premier type de fonctions utilisées pour décrire les orbitales moléculaires sont les orbitales de Slater (STO) déduites des orbitales hydrogénoïdes[32]:

$$\varphi_p^S(r, \theta, \varphi) = N(n, l, \alpha) r^{n-1} Y_{lm}(\theta, \varphi) \exp(-\xi r) \quad (2.49)$$

où r, θ, φ sont les coordonnées polaires de l'électron ;

$N(n, l, \alpha)$ le facteur de norme;

n, l, m les nombres quantiques, principal, azimutal et magnétique et

ξ représente l'exposant de l'orbitale de Slater.

Pour simplifier les calculs, on prend le même exposant ξ pour les orbitales atomiques du nombre quantique principal n . L'inconvénient de ce type d'orbitale est que le calcul des

intégrales biélectroniques est assez complexe dès que les orbitales atomiques sont centrées sur des atomes différents[54].

Après les travaux de Boys[60], l'utilisation des fonctions gaussiennes suivantes:

$$\varphi(\mathbf{r}) = g(x,y,z) = N(n_i, n_j, n_k) x^{n_i} y^{n_j} z^{n_k} \exp(-\alpha r^2) \quad (2.50)$$

s'est très rapidement développée et s'est imposée dans les programmes de calcul moléculaire.

Les orbitales sont classées suivant leur type, c'est à dire suivant la valeur de la somme $n_i + n_j + n_k$:

$$n_i + n_j + n_k = 0 \quad \text{orbitale 1s} \quad (2.51a)$$

$$n_i + n_j + n_k = 1 \quad \text{orbitale 2p} \quad (2.51b)$$

$$n_i + n_j + n_k = 2 \quad \text{orbitale 3d} \quad (2.51c)$$

Les fonctions gaussiennes ont un avantage évident : le calcul des intégrales biélectroniques et quadricentrique, se fait analytiquement. Elles ont par contre le désavantage d'être moins bien adaptée à la description de la forme des orbitales atomiques. Il faut donc plusieurs orbitales gaussiennes pour obtenir la même précision qu'avec une seule orbitale de Slater [54,32,31].

2.3.2. Bases minimales

La base minimale est la plus petite base possible. Elle contient une seule fonction de base par type d'orbitale atomique occupée dans l'état fondamental. Ceci revient à dire que l'Hydrogène et l'Hélium sont décrits par une seule fonction de base de type (1s), Lithium et Béryllium, les fonctions (1s et 2s) et tous les autres éléments de la seconde période (B - Ne) par 5 fonctions de base (1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z). La description de la 3^{ième} période est analogue à celle du 2^{ième} en ajoutant les fonctions de type 3s et 3p (3p_x, 3p_y, 3p_z). Pour les éléments, Potassium et Calcium de la 4^{ième} période 4s et 3 orbitales de types 4p sont nécessaires plus la base de la 3^{ième} période. 5 orbitales en plus de type 3d est nécessaire pour le reste des éléments (Ga - Kr).

Les orbitales de Slater sont remplacées par une combinaison de K orbitales gaussiennes ($K = 2, \dots, 6$) [54-56] c'est à dire:

$$\phi^{ns}(l, \mathbf{r}) \rightarrow \sum_{k=1}^K \phi^{ns, k}(\alpha_{nk}, \mathbf{r}) \quad ; n=1, \dots, 5 \quad (2.52a)$$

$$\phi^{np}(l, \mathbf{r}) \rightarrow \sum_{k=1}^K \phi^{np, k}(\alpha_{nk}, \mathbf{r}) \quad ; n=2, \dots, 5 \quad (2.52b)$$

$$\phi^{nd}(l, \mathbf{r}) \rightarrow \sum_{k=1}^K \phi^{nd, k}(\alpha_{nk}, \mathbf{r}) \quad ; n=3, 4 \quad (2.52c)$$

Le choix d'une combinaison linéaire des orbitales gaussiennes avec ($K = 2, \dots, 6$) forme la

base minimale STO/KG.

Les exposants α et les coefficients d sont déterminés par la méthode de moindre carré

selon les équations:

$$\phi^{\mu}(\xi, \mathbf{r}) = \xi^{3/2} \phi^{\mu}(1, \xi \mathbf{r}) \quad (2.53a)$$

et

$$E_{1s} = \int (\phi_{1s} - \phi'_{1s})^2 d\mathbf{r} \quad (2.53b)$$

$$E_{2s} + E_{2p} = \int (\phi_{2s} - \phi'_{2s})^2 d\mathbf{r} + \int (\phi_{2p} - \phi'_{2p})^2 d\mathbf{r} \quad (2.53c)$$

La même procédure est utilisée pour les autres orbitales atomiques. Pour simplifier les

calculs le même exposant α_{nk} est commun aux orbitales du même nombre quantique principal

n . Pour une orbitale atomique STO d'exposant $\xi \neq 1$ les coefficients d restent les mêmes, mais

les exposants sont multipliés par $\xi^{3/2}$.

L'exposant ξ est différent du cas d'une molécule d'un atome, d'où une optimisation de ce

facteur pour les orbitales de valence pour permettre le changement de la taille est faite [54-

56] jusqu'au Xénon. Mais un ensemble standard des exposants ξ est choisi pour ce but.

Pour les éléments du 3^{ème} [55] et 4^{ème} [56] période, les 5 orbitales du type d ont été

construites comme combinaison linéaire de 6 fonctions du second ordre ($x^2, y^2, z^2, xy, xz,$

yz). Les représentations pour Potassium, Calcium, Rubidium et Strontium ne sont pas

strictement minimales (elles incluent les fonctions $4p$ et $5p$, respectivement) qui ne sont pas

occupées à l'état fondamental et sont nécessaires pour une bonne description des liaisons dans certains composés. Cependant, ces bases ne donnent pas une bonne description de la géométrie moléculaire dans la région de valence.

2.3.3. Bases étendues

Les bases minimales ne sont pas adéquates pour la prédiction exacte de la géométrie moléculaire car elles ne décrivent pas bien les électrons de valence. Les bases étendues donnent une souplesse à ces orbitales permettant une forme anisotrope aux atomes et une distorsion angulaire. Les orbitales de valence sont divisées en deux parties, une partie interne et une partie externe.

Les bases étendues sont notées par (K-LMG). Pour les éléments de la première ligne du tableau périodique la base 4-31G a été donnée[57] par la forme suivante :

$$\varphi_{1s}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^K d_{1s,k} g_s(\alpha_{1k}, \mathbf{r}) \quad (2.54a)$$

$$\varphi'_{2s}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^L d'_{2s,k} g_s(\alpha'_{2k}, \mathbf{r}) \quad (2.54b)$$

$$\varphi'_{2px}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^L d'_{2p,k} g_{px}(\alpha'_{2k}, \mathbf{r}) \quad (2.54c)$$

$$\varphi''_{2s}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^M d''_{2s,k} g_s(\alpha''_{2k}, \mathbf{r}) \quad (2.54d)$$

$$\varphi''_{2px}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^M d''_{2p,k} g_{px}(\alpha''_{2k}, \mathbf{r}) \quad (2.54e)$$

Les fonctions φ' et φ'' représentent les parties interne et externe de la couche de valence. Pour les atomes lourds on choisit $K=4$, $L=3$, $M=1$ c'est à dire la base 4-31G. Les paramètres α et d sont déterminés par la méthode LEMAO-NG. Cette méthode repose sur la minimisation de l'énergie de l'atome à l'état fondamental. Les orbitales atomiques obtenues sont remplacées par :

$$\varphi^{\text{molecule}}(\mathbf{r}) = \xi^{3/2} \varphi^{\text{atom}}(\xi\mathbf{r}) \quad (2.55)$$

pour les molécules. Les facteurs ξ sont ajustés de telle façon que l'énergie moléculaire soit minimale. Pour simplifier le calcul, cette procédure a été appliquée aux orbitales de valence exclusivement. Les valeurs des facteurs ξ sont données dans des tableaux pour les différents éléments [57]. Les bases 4-31G, 5-31G et 6-31G ont été obtenues en optimisant tous les coefficients pour donner une énergie UHF (Unrestricted Hartree-Fock method) minimale de l'état fondamental de l'atome[58].

Deux autres bases étendues[58,59] ont été données; la base 6-21G et la base 3-21G pour les atomes de la première et la deuxième ligne du tableau périodique. La base 6-21G est obtenue par minimisation des énergies atomiques par la méthode UHF, tous les coefficients d et les exposants α sont variés avec la condition de normalisation. Pour les atomes H, He, B, C, N, O, F et Ne l'état atomique fondamental est utilisé. Un état excité est utilisé pour obtenir une bonne description simultanée des orbitales de type s et p pour Be. Pour Li, les fonctions de base de type s ont été déterminées en utilisant l'état fondamental et les coefficients de contraction pour les fonctions p ont été trouvés en utilisant un état excité choisis en maintenant les autres paramètres constants. Pour trouver des fonctions de base pour la couche de valence plus proche à celles des couches plus internes parfaites, un état a été fait avec 8-21G. La prochaine étape est de formuler K-21G avec K=3 en maintenant la partie de valence constante ; ceci est fait en réoptimisant les paramètres de φ_{1s} à l'état fondamental.

Pour le cas des molécules ces orbitales sont calculées comme dans l'équation(2.56). Les facteurs ξ optimisés obtenus ont une variation importante, où l'utilisation de ces bases est faite sans modification[6].

Les fonctions de base de Na à l'Ar sont définies par[59]:

$$\varphi_{1s}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^K d_{1s,k} g_s(\alpha_{1k}, \mathbf{r}) \quad (2.56a)$$

$$\varphi_{2s}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^L d_{2s,k} g_s(\alpha_{2k}, \mathbf{r}) \quad (2.56b)$$

$$\varphi_{2p}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^L d_{2p,k} g_p(\alpha_{2k}, \mathbf{r}) \quad (2.56c)$$

$$\varphi'_{3s}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^2 d'_{3s,k} g_s(\alpha'_{3k}, \mathbf{r}) \quad (2.56d)$$

$$\varphi'_{3p}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^2 d'_{3p,k} g_p(\alpha'_{3k}, \mathbf{r}) \quad (2.56e)$$

$$\varphi''_{3s}(\mathbf{r}) = g_s(\alpha''_3, \mathbf{r}) \quad (2.56f)$$

$$\varphi''_{3p}(\mathbf{r}) = g_p(\alpha''_3, \mathbf{r}) \quad (2.56g)$$

La même procédure a été suivie pour obtenir la base 6-21G aux éléments (Na-Ar).

Huzinaga a déterminé des bases avec la minimisation d'énergie avec (10s6p) fonctions pour la première lignes des éléments [60]. Celle ci a été étendue à (14s9p) par Van Duijneveldt [61] et jusqu'à (18s13p) par Partridge [62]. Dunning a utilisé les primitives GTO de Huzinaga pour dériver différentes contractions [63]. Une base de type DZ (double Zeta) peut être trouvée par la contraction de (9s5p/4s) à [4s2p/2s]. La contraction est 6,1,1,1 pour les fonctions s, 4,1 pour les fonctions p et 3,1 pour l'Hydrogène. Une base de type TZ (triple Zeta) est une contraction de (10s6p/5s) à [5s3p/3s], avec la contraction 5,3,1,1,1 pour les fonctions s, 4,1,1 pour les fonctions p et 3,1,1 pour l'Hydrogène. Mcloan et Chandler ont développé un ensemble semblable des bases contractées des primitives de Huzinaga pour les éléments du second ligne [64]. Une base de type DZ a été dérivée en contractant (12s8p) à [5s3p], et le type TZ par la contraction de [13s9p] à [6s4p] avec 6,3,1,1,1,1 pour les fonctions s et 4,2,1,1,1 pour les fonctions p. Les bases de type Dunning-Huzinaga n'ont pas la restriction des bases du style de Pople d'exposants égaux pour les fonctions s et p, et elles sont en quelque sorte plus flexible, mais demandent trop de calculs. Pour certains cas les bases étendues ne sont pas suffisantes pour une description adéquate des molécules de densité de charge non-sphérique ou largement diffusées.

2.3.4. Fonctions de diffusion et de polarisation

Un atome de Carbone par exemple, dans une molécule, a une densité de charge de symétrie non sphérique. Pour tenir compte de cette distorsion, des fonctions de type d et f sont incluses dans la base. Ces orbitales atomiques sont les fonctions de polarisation qui permettent de tenir compte de la polarisation induite par un champ électrique externe ou par la formation de la molécule. La présence de ces fonctions dans l'atome d'Hydrogène et les atomes lourds est notée par des étoiles *, * respectivement. Comme la base 4-31G** est la base standard 4-31G augmentée par des orbitales de type d sur les atomes lourds et des fonctions de type p

pour les atomes d'Hydrogène(STO/4 -31G** \leftrightarrow STO/4 -31G(d, p)). Il y a des cas où il est nécessaire d'introduire plus de deux fonctions de polarisation.

De plus, pour des molécules avec des densités électroniques hautement diffusées, tels que des anions, liaisons hydrogènes(molécules avec faible interaction) ou des molécules dans l'état de Rydberg(où les électrons sont loin du centre nucléaire), il est habituellement nécessaire d'inclure des fonctions de diffusion. Ces fonctions possèdent des exposants de petites valeurs pour une description adéquate de la densité de charge électronique loin du noyau[31].

Il existe d'autres bases en ajoutant des fonctions de polarisation multiples qui sont utilisées pour décrire les interactions de corrélation électronique ; mais généralement ne sont pas nécessaire dans les calculs Hartree-Fock[31].

Pour les systèmes qui contiennent des éléments de la troisième période ou plus du tableau périodique, il y a un grand nombre des électrons de cœur qui ne sont pas en général importants dans le sens chimique. Cependant, il est nécessaire d'utiliser un grand nombre de fonctions de base pour exprimer les orbitales correspondantes, sans cela les orbitales de valence ne sont pas proprement décrites. Dans la partie inférieure du tableau périodique les effets relativistes sont compliqués. Ces deux problèmes peuvent être résout par l'introduction du potentiel effectif du cœur (ECP) pour représenter tous les électrons de cœur.

2.3.5. Pseudo-potentiels

Les succès des méthodes de pseudo-potentiel reposent sur le fait assez communément admis, que les électrons des couches internes (électrons de cœur) des atomes n'influent pas en première approximation sur le comportement de ces atomes lorsqu'il se trouve dans une molécule.

Quelques exemples importants de ce type des méthodes :

- "Non-empirical" HF PPs(Durand 1975,Barthelat et al 1977)[65] ;
- "shape-consistent" HF PPs par Rappé et al (1981)[28] ;
- "soft-core" PPs par Hamann et al (1979)[28] ;
- "norm-conserving" LDF PPs par Bachelet et al (1982)[28] ;
- HF "effective core potentials" récemment tabulés par Hay and Wadt pour les métaux de transition de Sc à Hg[66], pour le groupe Na à Bi[67]et de K à Au[68] incluons les orbitales plus externes de cœur.

Le pseudo-potentiel dérivé par ces méthodes doit être hermitien, a une forme analytique simple et a les mêmes propriétés générales de celles du potentiel exacte. De plus, la valeur propre du pseudo Hamiltonien doit être très proche de la valeur propre de Hartree-Fock, et il faut que les fonctions propres soient très voisines des orbitales exactes de HF (tous électrons).

La forme du pseudo-potentiel généré par Hay and Wadt [66 - 69] a la forme suivante:

$$W_{ps} = C + W_0 + SL \quad (2.57a)$$

$$C = -Z_n/r \quad (2.57b)$$

$$W_0 = \sum_{k=1}^M r^{nk} C_k \exp(-\alpha_k r^2) \quad (2.57c)$$

$$SL = \sum_{l=0}^3 \left[\sum_{k=1}^{Ml} r^{nkl} C_{kl} \exp(-\alpha_{kl} r^2) \right] P_l \quad (2.57d)$$

où Z_n est la charge nucléaire effective, P_l l'opérateur de projection du moment angulaire lié aux nombres quantiques angulaires et M , n_k , α_k , M_l , n_{kl} , C_{kl} , α_{kl} sont des paramètres pseudo-potentiels atomiques.

Le pseudo-potentiel (ECP) de Durand – Barthelat et Stuttgart- Dresten contient les termes de Coulomb et semi-local (une application du ECP de Durand-Barthelat est pour les atomes Li à Ca et Ga à Kr avec la base PS-31G par référence à 6-31G [65,69]). Dans le ECP du Durand-Barthelat le coefficient α dans le terme SL dépend seulement de l c'est à dire :

$$SL = \sum_{l=0}^3 \exp(-\alpha_l r^2) \left[\sum_{k=1}^{Ml} r^{nkl} C_{kl} \right] P_l \quad (2.58)$$

Pour la plupart des atomes il est possible de dériver des pseudo-potentiels atomiques qui reproduisent très fidèlement le spectre des énergies des orbitales obtenues par un calcul de tous électrons. Les problèmes qui restent posés concerne:

- Le cas où il n'y a pas de séparation nette entre la région du cœur et la région de valence;
- le cas où les premiers états atomiques excités sont très proches du fondamental.

Un des énormes avantages des techniques de pseudo-potential pour les atomes très lourds est de pouvoir introduire les corrections relativistes les plus importantes directement dans la dérivation du potentiel.

La limite intrinsèque des méthodes de pseudo-potential est de supposer que les électrons de cœur ne sont pas influencés par les excitations atomiques ou par la formation de la molécule. Cela revient à supposer que la polarisabilité du cœur soit nulle. Cette limite est sévère surtout pour les atomes les plus lourds. Une première approche pour corriger cette approximation consiste à ajouter au Hamiltonien un terme lié à la polarisabilité des cœurs. Une approche (perturbation) consiste à des corrections énergétiques dues à la polarisation des cœurs et à l'interaction entre les électrons de cœur et de valence en second ordre de perturbation.

Les orbitales de cœur remplacées par le ECP de Durand-Barthelat et de Hay-Wadt (grand cœur) sont : du Li-Ne, Na-Ar et la 1^{ière}, la 2^{ième} et la 3^{ième} series.

Les orbitales de cœur remplacées par le ECP de Hay-Wadt (petit cœur) sont : du K-Cu, Rb-Ag et Cs-Au.

2.3.6. Les bases pour les systèmes périodiques

La fonction d'onde, solution de l'équation de Schrödinger est exprimée comme combinaison linéaire des fonctions de base choisies. Ces fonctions doivent générer les orbitales cristallines (CO) $\psi(\mathbf{r}; \mathbf{k})$, fonctions propres de l'Hamiltonien monoélectronique qui reflète la périodicité de translation du système. Chaque orbitale cristalline caractérisée par un vecteur d'onde \mathbf{k} doit satisfaire au théorème de Bloch :

$$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{G}; \mathbf{k}) = \psi(\mathbf{r}; \mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{G}) \quad (2.59)$$

où \mathbf{G} est un vecteur de translation du réseau direct.

La base des ondes planes (PWs) est le choix le plus naturel. Elles forment une base universelle, orthonormée avec un comportement asymptotique correct, qui est en principe complète, mais le nombre des PWs introduit une énergie cinétique $\mathbf{k}^2/2m$ toujours inférieure à une valeur maximale. Chaque orbitale cristalline est une combinaison linéaire des PWs:

$$\psi(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{K}} c(\mathbf{k}; \mathbf{K}) \exp[i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\mathbf{G}] \quad (2.60)$$

Ces PWs sont solution des équations monoélectroniques dans le cas limite du gaz d'électrons homogène. D'autre part, pour reproduire des caractères locaux de fonctions d'onde, un grand nombre des PWs est nécessaire. Ce problème peut être dépassé si le calcul est limité aux électrons de valence avec un pseudo-potentiel (PP). Mais cette procédure a rencontré des difficultés pour des systèmes de maille primitive de quelque atomes et/ou des région de basse densité, parce que le nombre des PWs nécessaires pour décrire des électrons de valence peut devenir très grand (le cas des cristaux moléculaires, des structures bidimensionnelles par la technique des multicouches). Donc au lieu des PWs, des fonctions de Bloch (BF) $\phi_{\mu}(\mathbf{r}; \mathbf{k})$ construites d'un nombre limité de fonctions locales $\phi_{\mu}(\mathbf{r})$ peuvent être utilisées, qui donnent une bonne description des distributions électroniques dans les deux régions de valence et de cœur[69,28,37]. Mais cette base (AO-BF) présente des caractéristiques indésirables ; premièrement, elle n'est pas universelle. Deuxièmement, elle n'est pas orthonormée et les termes de recouvrement doivent être introduits dans le calcul. Troisièmement, des BFs exprimées en termes des AOs diffuses sont souvent presque linéairement dépendantes et que cette base ne peut pas reproduire des PWs.

Les bases mixtes incluent des BFs et des PWs seront mieux pour une description adéquate des caractères des deux bases. Des BFs seraient utiles pour la description des électrons fortement liés, et les PWs pour la description de souplesse des états de valence.

L'utilisation des ondes planes augmentée (APWs) est une façon pour décrire les électrons localisés au voisinage du noyau. Dans ce cas, les fonctions de base sont des ondes plane dans la région interstitielle et dans la région sphérique est le produit des harmoniques sphériques et une fonction radiale approprié pour assurer la continuité à la surface. Les bases moléculaires sont transférées aux systèmes périodique avec des modifications[28,37]. Ces modifications apportées portent sur les orbitales des électrons de valence et dépendent de la nature du matériau cristallin.

a. Fonctions des électrons de cœur

Dans le cas des fonctions de cœur, des fonctions atomiques ou moléculaires standards peuvent être adaptées sans modification car dans le cas où des effets d'un champ cristallin très fort seraient présentes la déformation est petite, et peuvent être décrites par une variation

linéaire des paramètres dans le calcul SCF. Une description adéquate des états de cœur est importante pour éviter les erreurs de superposition des bases.

b. Fonctions des électrons de valence

- Cristaux moléculaires

Des bases moléculaires standards peuvent être utilisés avec confiance pour les cristaux moléculaires.

- Cristaux covalents

Les bases standards minimales et étendues sont habituellement adéquates. Dans le cas des bases étendues le meilleur exposant de la couche plus diffusée est toujours un peu plus grand que celui proposé pour les molécules.

- Cristaux ioniques

La classification des cristaux ioniques ou covalents est conventionnelle; des systèmes peuvent être iono-covalents. Aux cristaux ioniques ; pour le cas des anions, la référence à la solution isolée est possible seulement pour les halides parce que dans ce cas, les ions X^- sont stables dans HF. Pour les autres anions (O^{2-} , N^{3-} , H^{2-}) la sphère de Watson est souvent utilisée (l'atome est au centre d'une sphère chargée simulant le champ cristallin), mais cette approche est arbitraire car le choix du rayon de la sphère est arbitraire, d'où une optimisation de la base dans le système périodique est nécessaire. La situation des cations est plus favorable, parce que la référence à la solution isolée est plus sensible.

- Cristaux métalliques

Des gaussiennes très diffusées sont nécessaires pour reproduire la densité presque uniforme caractérisant des systèmes métalliques. Une optimisation complète de la base atomique est probablement impossible. Des fonctions assez diffusées peuvent créer des problèmes numériques. Dans la définition de la couche de valence chaque exposant peut être

varier dans un intervalle relativement petit : les grands exposants peuvent donner des problèmes de dépendance linéaire ; pour éviter ce problème on utilise des petits exposants.

2.4. Points spéciaux

Différents types des points dans la zone de Brillouin sont utilisés: 1- points de haute symétrie de grande importance dans la description des propriétés des cristaux solides ; 2- points critiques de Van Hove définissant des singularités dans la densité d'état électronique ou de phonon important pour les propriétés optiques et thermodynamiques des solides ; 3- points spéciaux introduits en 1973 par Baldereschi et Chadi-Cohen et appliqués avec succès dans des calculs pour les cristaux en donnant une moyenne d'une fonction périodique du vecteur d'onde.

Les points spéciaux dans la première zone de Brillouin notée par la suite BZ, sont utiles dans les calculs des différentes propriétés des cristaux : la densité de charge électronique, la structure de bande, l'énergie totale, la dynamique du réseau, les caractéristiques optiques et diélectriques, les défauts locaux et les états de surface. Différentes méthodes de génération des points spéciaux ont été proposées et appliquées aux réseaux cristallins [47].

Nous allons discuter les méthodes d'intégration dans la BZ quand $f(\mathbf{k})$ est une fonction périodique du vecteur d'ondes \mathbf{k} ayant la symétrie ponctuelle du cristal :

$$f(\mathbf{k}+\mathbf{K})=f(\mathbf{k})=f(g\mathbf{k}) \quad (2.61)$$

où \mathbf{K} est un vecteur de translation du réseau réciproque et g varie sur toutes les opérations de symétrie du groupe ponctuel \tilde{G} d'ordre n_G du cristal.

L'intégrale tridimensionnelle suivante:

$$\bar{f} = 1/V_B \int_{BZ} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (2.62)$$

est calculée dans le volume de la première zone de Brillouin. Cette intégrale est généralement difficile à calculer. L'évaluation numérique de (2.62) exige la connaissance de $f(\mathbf{k})$ en des points dans la BZ.

L'approche générale pour l'intégration numérique de $f(\mathbf{k})$ est comme suit[52]:

$$f(\mathbf{k}) = \chi(\mathbf{k}) + R(\mathbf{k}) \quad (2.63)$$

où $\chi(\mathbf{k})$ est la fonction à interpoler, $R(\mathbf{k})$ est le reste. Alors

$$\frac{1}{V_B} \int_{BZ} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \frac{1}{V_B} \int_{BZ} \chi(\mathbf{k}) d\mathbf{k} + \frac{1}{V_B} \int_{BZ} R(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (2.64)$$

le premier terme donne la formule d'intégration numérique, le second peut être utilisé pour estimer la précision de cette formule. Posons la fonction à interpoler sous forme d'un développement dans la base $\chi(\mathbf{k})$:

$$\chi(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N C_i \chi_i(\mathbf{k}) \quad (2.65)$$

où les coefficients C_i sont déterminés à partir du système de N équations suivant:

$$f(\mathbf{k}_j) = \sum_{i=1}^N C_i \chi_i(\mathbf{k}_j) \quad ; \quad j=1,2,\dots,N \quad (2.66)$$

Si le déterminant $|\chi_i(\mathbf{k}_j)|$ est différent de zéro, la solution du système (2.66) donne pour les coefficients C_i une expression linéairement dépendante de $f(\mathbf{k}_j)$. La formule numérique de l'intégrale de $f(\mathbf{k})$ devient:

$$\frac{1}{V_B} \int_{BZ} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \sum_{i=1}^N \omega_i f(\mathbf{k}_i) \quad (2.67)$$

où ω_i est le facteur de pondération.

Les méthodes d'intégration numérique appliquées dans la théorie de l'état solide peuvent être divisées en trois groupes. Suivant la forme de la fonction à interpoler $\chi(\mathbf{k})$ [10,9].

Dans le premier groupe de méthodes, la zone irréductible de la BZ est divisée en sous-volumes très petits dans lesquels la fonction $f(\mathbf{k})$ est développée en fonction du vecteur

d'onde en séries de Fourier [47-51]. Le problème de ces méthodes est dû à la façon de diviser la région d'intégration et aux formes de ces sous-volumes. Ceci est important particulièrement dans le cas des bandes dégénérées. L'avantage de ce premier groupe est son applicabilité aux fonctions $f(\mathbf{k})$ de classe relativement variée. En particulier, ces méthodes peuvent être appliquées pour le calcul des différentes propriétés physiques des métaux. Un inconvénient de ces méthodes est l'obligation de considérer le calcul pour des dizaines et des centaines des points dans la région d'intégration. De plus, la périodicité de $f(\mathbf{k})$ n'est pas prise en compte dans l'espace réciproque. Parmi ces méthodes citons "Root sampling method (RS)", "Linear discrete method (LD)", "Quadratic discrete method (QD)", "Linear analytic method (LA)" et "Hybrid method (HM)" [49,50,51]. La méthode la plus utilisée est "Linear analytic method" [49].

Dans la deuxième approche [52], l'idée des directions spéciales (SD) dans la zone de Brillouin est utilisée pour représenter la fonction $f(\mathbf{k})=f(k,\theta,\phi)$. Dans la BZ, l'intégrale tridimensionnelle (2.62) de $f(\mathbf{k})$ est remplacée par la somme des intégrales unidimensionnelles.

La dernière approche à ce problème utilise la base des ondes planes, connue sous le nom de "la méthode des points spéciaux" (SP).

L'utilisation des ondes planes comme fonction d'interpolation des intégrales dans la BZ apparaît comme la forme convenable pour la plupart des calculs pratiques.

En utilisant les propriétés de la symétrie et la périodicité dans l'espace réciproque on peut développer $f(\mathbf{k})$ en séries de Fourier c'est-à-dire en combinaison linéaire d'ondes planes [39,42,44,45,47,48]:

$$f(\mathbf{k}) = \sum_{m=0}^{\infty} f_m A_m(\mathbf{k}) \quad (2.68)$$

où

$$A_m(\mathbf{k}) = (1/n_G) \sum_{\mathbf{G} \in |C_n|} \exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} \quad (2.69)$$

où \mathbf{G} est un vecteur de translation du réseau direct.

avec les propriétés suivantes :

$$1/V_B \int_{BZ} A_m(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \delta_{m0} \quad ; m=0,1,2,\dots \quad (2.70a)$$

$$1/V_B \int_{BZ} A_m(\mathbf{k}) A_n(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \delta_{mn} / n^2 \zeta \quad (2.70b)$$

$$A_m(\mathbf{gk}) = A_m(\mathbf{k}) \quad (2.70c)$$

$$A_m(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = A_m(\mathbf{k}) \quad (2.70d)$$

Par substitution de (2.68) dans (2.62) et tenant compte de (2.70) on aboutit à :

$$\bar{f} = 1/V_B \sum_{m=0}^{\infty} f_m \int_{BZ} A_m(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = f_0 \quad (2.71)$$

Ainsi la moyenne \bar{f} n'est que le premier terme de l'expression (2.68).

Pour estimer f on utilise quelques termes des séries $A_m(\mathbf{k})$ comme fonction qui interpole la fonction $f(\mathbf{k})$ dans un ensemble des points \mathbf{k}_i ($i=1,2,\dots,N$) dans la première zone de Brillouin irréductible (IBZ). La zone irréductible est obtenue par la division de la BZ sur l'ordre du groupe ponctuel.

Écrivons $f(\mathbf{k})$ sous la forme:

$$f(\mathbf{k}) = \sum_{m=0}^{M-1} f_m A_m(\mathbf{k}) + F(\mathbf{k}) \quad (2.72)$$

où la partie résiduelle est:

$$F(\mathbf{k}) = \sum_{m=M}^{\infty} f_m A_m(\mathbf{k}) \quad (2.73)$$

On obtient alors :

$$\sum_{i=1}^N \omega_i f(\mathbf{k}_i) = \sum_{m=0}^{M-1} f_m \sum_{i=1}^N \omega_i A_m(\mathbf{k}_i) + \sum_{i=1}^N \omega_i F(\mathbf{k}_i) \quad (2.74)$$

Si les points \mathbf{k} sont choisis de telle sorte que :

$$\sum_{i=1}^N \omega_i A_m(\mathbf{k}_i) = \delta_{m0} \quad ; \quad m < M \quad (2.75)$$

Alors la moyenne de $f(\mathbf{k})$ sur la BZ est :

$$\bar{f} = 1/V_B \int_{BZ} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = f_0 = \sum_{i=1}^N \omega_i f(\mathbf{k}_i) - \sum_{i=1}^N \omega_i F(\mathbf{k}_i) \quad (2.76)$$

La partie résiduelle dans la formule d'intégration numérique est :

$$F = - \sum_{i=1}^N \omega_i F(\mathbf{k}_i) = - \sum_{m=M}^{\infty} f_m \sum_{i=1}^N \omega_i A_m(\mathbf{k}_i) \tag{2.77}$$

Choisisant M pour que $F(\mathbf{k}) \ll f_0$ ($f_0 \neq 0$) ; on aura la forme approximative de \bar{f} :

$$\bar{f} \approx \sum_{i=1}^N \omega_i f(\mathbf{k}_i) \tag{2.78}$$

Pour une fonction uniforme les coefficients f_m diminuent rapidement quand m augmente. Donc, pour M suffisamment grand dans(2.75), une bonne approximation est obtenue pour l'expression (2.78). Les facteurs ω_i dans l'équation (2.76) satisfont la relation :

$$\sum_{i=1}^N \omega_i = 1 \tag{2.79}$$

Chadi et Cohen ont proposé la méthode suivante pour la génération de points spéciaux[42]. Si $A_m(\mathbf{k}_1)=0$ pour m appartient à l'ensemble $\{M\}_1$ et $A_m(\mathbf{k}_2)=0$ pour m appartient à l'ensemble $\{M\}_2$, alors l'équation (2.75) peut être satisfaite pour m dans les deux ensembles $\{M\}_1$ et $\{M\}_2$ pour l'ensemble des points:

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_1 + g_i \mathbf{k}_2 \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, n_{\tilde{G}} \tag{2.80}$$

i varie sur toutes les opérations de symétrie du groupe ponctuel \tilde{G} . Le facteur de poids est $1/n_{\tilde{G}}$. La répétition de cette procédure donne des points supplémentaires. Si $A_m(\mathbf{k}_3)=0$ pour m dans l'ensemble $\{M\}_3$ alors :

$$\mathbf{k}_j = \mathbf{k}_1 + g_j \mathbf{k}_2 \quad ; \quad i, j = 1, 2, \dots, n_{\tilde{G}} \tag{2.81}$$

avec une pondération égale à $1/(n_{\tilde{G}})^2$

De cette façon, l'ensemble des points spéciaux peut être obtenu par la connaissance des vecteurs générateurs.

De cette façon, l'ensemble des points spéciaux peut être obtenu par la connaissance des vecteurs générateurs.

Le point de valeur moyenne \mathbf{k}' n'est pas forcément un point spécial[43]. On distingue trois types des vecteurs d'onde. Le point de valeur moyenne, les points générateurs et les points spéciaux [42,40].

La méthode de Chadi-Cohen pour la génération des points spéciaux a des inconvénients[47]. Elle exige qu'à chaque étape il faut calculer $A_m(\mathbf{k})=0$. Dans les différents ensembles construits par cette méthode les groupes comportant le point $\mathbf{k}=0$ sont manquant. Les points obtenus dans une étape ne sont pas forcément contenus dans l'ensemble obtenu dans l'étape suivante. Comme le calcul de la fonction $f(\mathbf{k})$ pour un nouveau ensemble de points \mathbf{k} est lourd, cet ensemble de SP n'est pas convenable pour l'investigation de la convergence des résultats obtenus dans la BZ. Ainsi la méthode de Monkhorst et Pack apparaît plus adoptable pour la génération des points spéciaux. Nous allons décrire cette méthode[44 -47,28].

Pour un nombre q donné des points:

a\ On définit une séquence de nombres :

$$U_r = \frac{2r-q-1}{2q} \quad \text{avec } r=1,2,\dots,q \quad (2.82)$$

b\ On choisit les q^3 points \mathbf{k} :

$$\mathbf{k}_{prs} = U_p \mathbf{B}_1 + U_r \mathbf{B}_2 + U_s \mathbf{B}_3 \quad (2.83)$$

où \mathbf{B}_i sont les vecteurs du réseau réciproque ; U_p et U_s sont définis de la même façon comme U_r .

c\ On choisit la première zone irréductible de Brillouin (IBZ). Si un point \mathbf{k}_{prs} est dans cette zone, il est considéré comme un point spécial et sa pondération $\omega=1$. S'il est à l'extérieur de IBZ, on trouve son équivalent par symétrie dans la IBZ donc sa pondération est augmenté de un, sinon le point est nouveau et sa pondération $\omega=1$.

d\ On normalise tous les poids par la division sur q pour obtenir la relation de normalisation $\sum_{i=1}^N \omega_i = 1$. Si le groupe ponctuel a un grand nombre d'opérations de symétrie, cette procédure peut réduire considérablement le nombre total des points \mathbf{k} .

On va démontrer qu'on obtient un ensemble de points spéciaux qui satisfont l'équation(2.82) en utilisant cette procédure. Dans ce but, il est suffisant de démontrer que les points \mathbf{k}_{prs} satisfont l'équation (2.75).

En fait, de la définition de $A_m(\mathbf{k})$ on montre que :

$$\sum_{p,r,s=1}^q A_m(\mathbf{k}_{prs})=0 \quad (2.84)$$

Pour $m \leq M$, il est possible de démontrer une relation plus générale. On définit :

$$S_{mn}(q) = (1/q^3) \sum_{p,r,s=1}^q A_m^*(\mathbf{k}_{prs}) A_n(\mathbf{k}_{prs}) = 0 \quad (2.85)$$

Nous allons démontrer que $S_{mn}(q) = \delta_{mn}$ si $m < M$ et $n < M$. L'équation (2.84) est un cas particulier de l'équation (2.85) (avec $m=0$ et $n \neq 0$).

Substituons $A_m(\mathbf{k})$ par sa expression dans(2.85), on aura :

$$S_{mn}(q) = (1/n_{\tilde{G}} m_{\tilde{G}}) \sum_{a=1}^{n_{\tilde{G}}} \sum_{b=1}^{m_{\tilde{G}}} \prod_{j=1}^3 W_j^{ab}(q) \quad (2.86)$$

$$W_j^{ab}(q) = (1/q) \sum_{r=1}^q \exp(\pi i/rq) (2r-q-1) (G_{bj} - G_{aj}) \quad (2.87)$$

G_{aj} est un nombre entier qui exprime la composante G_a sur le $j^{\text{ième}}$ vecteur principal. La somme pour a et b est sur les membres des "stars" de $m_{\tilde{G}}$ et $n_{\tilde{G}}$, respectivement. On a les possibilités :

$$W_j^{ab}(q) : 1 \quad ; \quad | G_{bj} - G_{aj} | = 0, 2q, 4q, \dots \quad (2.88a)$$

$$(-1)^{q+1} \quad ; \quad | G_{bj} - G_{aj} | = q, 3q, 5q, \dots \quad (2.88b)$$

$$0 \quad ; \quad \text{sinon} \quad (2.88c)$$

Si on considère $| G_j | < q/2$ seulement, on a $| G_{bj} - G_{aj} |$ toujours inférieure à q . Dans ce cas, $S_{mn}(q)$ est non nul sauf pour $G_{bj} = G_{aj}$. Donc, $S_{mn}(q) \neq 0$ si $m=n$ et $S_{mn}(q) = 1$. Monkhorst et Pack ont calculé non seulement des ensembles de points identiques à ceux de Chadi et Cohen mais aussi des ensembles intermédiaires avec les mêmes propriétés. Des calculs ont donné des points spéciaux pour le réseau hexagonal[45] et pour les réseaux cubiques[44]. Pour les systèmes cubiques il est plus commode d'utiliser q pair[44].

Les méthodes de calcul décrites dans ce chapitre ainsi que les bases et les procédures d'interpolation et d'extrapolation sont programmées dans le logiciel CRYSTAL98. Les différentes caractéristiques de ce dernier avec les interfaces graphiques utilisées sont traitées dans le chapitre suivant.

Chapitre 3

Le logiciel CRYSTAL98

3.1. Introduction

Il existe plusieurs logiciels qui traitent les systèmes périodiques. Parmi eux citons quelque uns :

-PWSCF LDF PW PP

S. Baroni, P. Giannozzi, S. De Gironcoli, A. Dal Corso, D'Alfè (Trieste, Lausanne).

Développements récents : parallélisme avancé, pseudo-potentiels ultrasoft, optimisation géométrique par la méthode du gradient conjugué.

Distribution: basée sur une collaboration scientifique, une version de ce logiciel est gratuite de la part des auteurs (e-mail : dalcorso@irrmass-g14.epfl.ch);

-GTOFF LDFT LCGTO AE/PP

J.C. Boettger (Los Alamos) and S.B. Trickey (Florida).

Développements récents: traitement relativiste scalaire, densité anisotropique des moments, fonction diélectrique microscopique.

Distribution: collaborations choisies (e-mail : jcb@kohnsham.lanl.gov);

-BAND GCDFT STO, PW numerical AE/PP

E.J. Baerends, G. te Velde, G. Wiesenekker (Amsterdam).

Développements récents: parallélisme.

Distribution : sur autorisation soit sur le site (<http://www.scm.com>) ou par une copie envoyée à l'adresse (e-mail : info@scm.com). Une maintenance de 20 ans. BAND est valable sur tous systèmes UNIX;

-WIEN GCDFT LAPW AE

P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz (Vienne)

Développements récents: forces atomiques, GCDFT.

Distribution: l'accord plus un free, pour plus d'information (e-mail : kschwarz@tuwien.ac.it; <http://www.tuwien.ac.at/theochem/wien97>);

-CPMP L(GC)DFT-CP PW PP

J. Hutter and Abteilung Parrinello of MPI Stuttgart.

Développements récents : la dynamique moléculaire à pression constante, l'espace des PP de Goedecker, la possibilité de contraintes de symétrie.

Distribution: le code est gratuit pour les utilisateurs académiques des auteurs(e-mail : pr@pr.mpi-stuttgart.mpg.de) en collaboration directe;

-CASTEP, CETEP LDFT-CP PW PP

M.C. Payne et al. (Theory of Condensed Matter Group, Univ. Cambridge).

Développements récents: haute performance sur CRAY T3E.

Distribution: dans informations valables sur les sites (<http://www.msi.com> ; <http://www.dl.ac.uk/TCSC/projects/UKCP/ukcp.html>);

-VASP GCDFT-CP PW PP

J. Hafner, M. Gillan, G. Kresse and J. Furthmüller(Keele, Vienne, Jena).

Développements récents : pseudo-potentiels ultrasoft.

Distribution: basée sur une collaboration choisie, pour plus d'informations (<http://tph.tuwien.ac.at/~vasp>);

-SIESTA GCDFT GTO/Numerical PP

P. Ordejón, E. Artacho, J.M. Soler (Oviedo, Madrid).

Développements récents: forces atomiques;

-CRYSTAL HF/GCDFT LCGTO AE/PP

R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, M. Causà, N.M. Harrison, R. Orlando, E. Aprà (Turin, Daresbury).

Développements récents : viennent par la suite.

Distribution: l'autorisation pour l'utilisation de ce logiciel est faite sur demande. Pour plus d'informations(<http://www.dl.ac.uk/Software/CRYSTAL> ou <http://hal9000.cisi.unito.it>).

La DFT est évidemment l'approche idéale. CRYSTAL étant le seul logiciel qui permet une solution Hartree-Fock parmi ceux cités ci-dessus.

CRYSTAL98 est la quatrième version du logiciel, développée par le groupe de chimie théorique de l'université de Turin et le groupe des sciences des matériaux du laboratoire de Daresbury[102].

3.2. Caractéristiques de CRYSTAL98

CRYSTAL98 est un logiciel de calcul *ab initio* pour le traitement des systèmes périodiques en particulier. Cette version du logiciel traite les termes de la matrice de Fock dans l'espace direct [28,37,38,69,102].

Ce logiciel résout les équations de HF, ainsi que celles de KS avec des fonctionnelles locales, non locales et hybrides, tels que B3LYP, qui combine l'échange HF avec les

fonctionnelles de Becke[95] et de Lee-Yang-Parr[96]selon la formule proposée par Becke[99]. En plus les calculs à couches fermées et ouvertes (RHF, ROHF, UHF) sont réalisables.

Ce logiciel se compose d'une suite de trois programmes :

integrals , SCF et properties

La structure générale du programme est illustrée sur la figure.3.1.

Des interfaces graphiques sont utilisées avec CRYSTAL98 comme XCrySDen (X-Window Crystalline Structure and Densities) , Crgra98 (Crystal graph) et MOLDRAW(voir Annexe C).

3.2.1. GAUSSIAN94

Ce logiciel est capable de prédire différentes propriétés de molécules comme[31] :

- La structure moléculaire et l'énergie associée ;
- la structure et l'énergie des états de transition ;
- l'énergie de bande et de réaction ;
- les orbitales moléculaires ;
- les moments multipolaires
- le spectre infrarouge et de RAMAN;
- les fréquences de vibration;
- la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité;
- les propriétés thermochimiques.

Les calculs sont faits avec la méthode de Hartree-Fock et de densité fonctionnelle pour les systèmes en phase gazeuse ou solution.

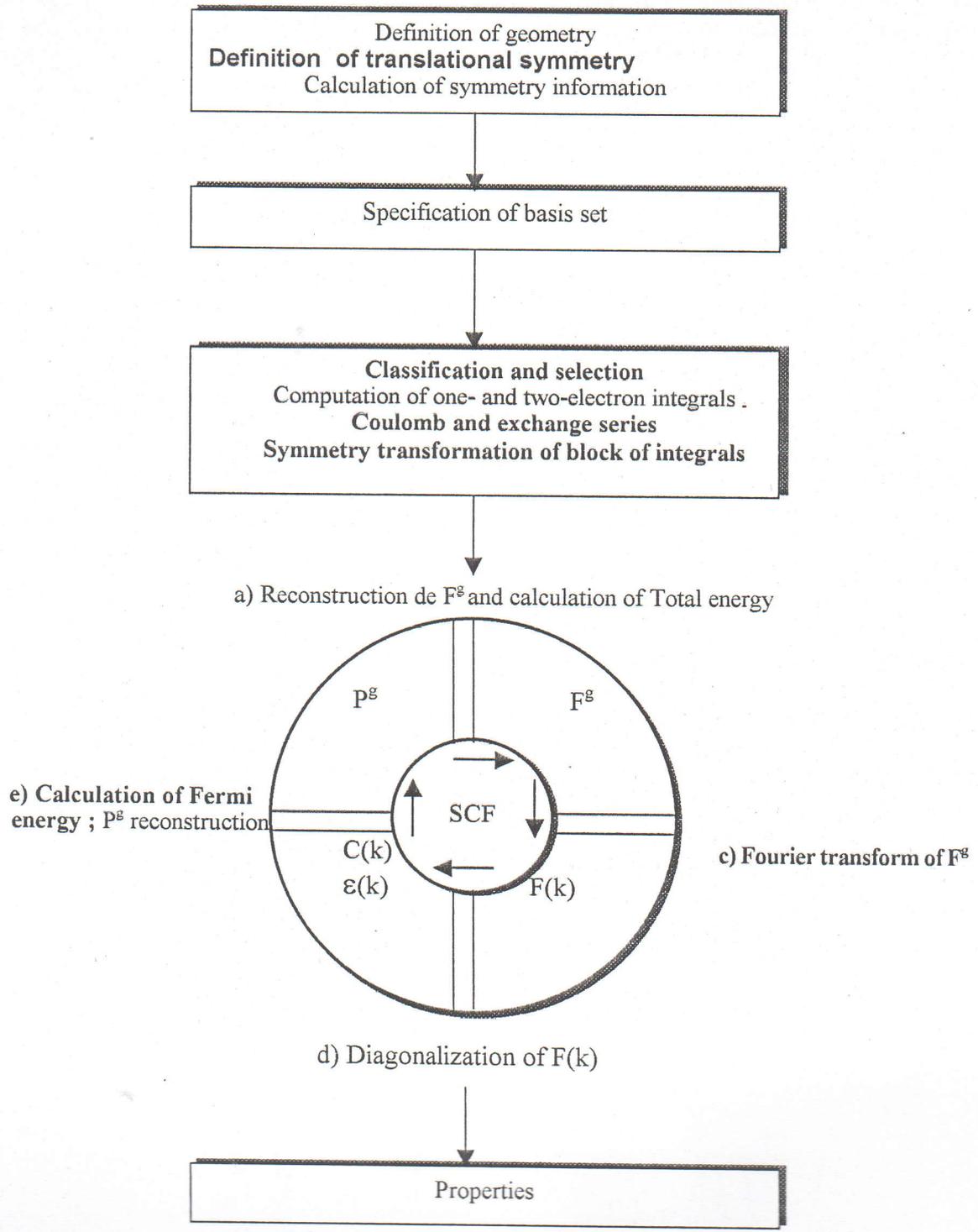


Figure. 3.1- Schéma représentatif du logiciel CRYSTAL98.

Quelques étapes du calcul sont communes entre la DFT et HF (par exemple, le traitement des séries de Coulomb). La différence importante concerne, la contribution d'échange (et corrélation) à la matrice de l'Hamiltonien et l'énergie totale: dans le cas de HF les intégrales d'échanges sont calculées analytiquement, les séries d'échange sont tronquées après un certain nombre de termes. Dans la DFT [89], le potentiel d'échange- corrélation est exprimé en terme d'une base auxiliaire de fonctions gaussiennes GTF, et à chaque itération SCF la base auxiliaire est ajustée par la forme analytique du potentiel d'échange- corrélation qui change avec la densité calculée.

CRYSTAL peut traiter les molécules, les systèmes unidimensionnels (polymères), bidimensionnels (slabs), tridimensionnels (cristaux) avec une précision similaire ce qui permet le calcul des différences d'énergie comme l'énergie de surface, l'énergie du réseau d'un cristal moléculaire, les interactions entre chaînes atomiques avec une bonne précision, ainsi que les différences d'énergie entre cristaux de mailles de différente taille, forme et nombre d'atomes.

Le programme tient compte automatiquement de la symétrie spatiale, par la spécification du numéro du groupe selon les notations cristallographiques internationales.

Une variété des options géométriques sont valables, qui permettent une manipulation simple de la maille (création des défauts, distorsion de la maille, construction des supercellules, extraction des molécules du "bulk", coupe de "slabs" du "bulk", etc.).

Dans CRYSTAL98, on trouve des bases comportant tous les électrons et des bases de pseudo-potentiels comportant seulement les électrons de valence.

Chaque orbitale cristalline CO $\psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{k})$ est une combinaison linéaire des fonctions de Bloch (BF), $\phi_\mu(\mathbf{r}; \mathbf{k})$, définies en termes des fonctions locales, $\phi_\mu(\mathbf{r})$ (orbitales atomiques, AOs) :

$$\psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \sum_{\mu} c_{\mu i}(\mathbf{k}) \phi_{\mu}(\mathbf{r}; \mathbf{k}) \quad (3.1)$$

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{G}} \phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{G}) \exp(i \mathbf{kG}) \quad (3.2)$$

\mathbf{A}_{μ} est le vecteur position d'un noyau dans la maille de référence dans laquelle ϕ_{μ} est centrée.

La somme $\sum_{\mathbf{G}}$ est étendue sur l'ensemble des vecteurs \mathbf{G} du réseau direct. Les fonctions locales sont exprimées en une combinaison linéaire d'un certain nombre des fonctions gaussiennes (GTO), caractérisées par des coefficients et des exposants fixés.

Une fonction gaussienne de type s normalisée est associée à chaque couche (la gaussienne adjointe d'une couche définie). L'exposant de cette gaussienne est le plus petit des exposants de gaussiennes dans la contraction. La gaussienne adjointe est utilisée pour estimer le recouvrement des orbitales atomiques et choisir le niveau d'approximation adopté pour le calcul des intégrales.

Les coefficients des fonctions de Bloch, $a_{\mu i}(\mathbf{k})$ sont calculés par la solution de l'équation matricielle suivante pour chaque vecteur \mathbf{k} :

$$F(\mathbf{k})C(\mathbf{k}) = S(\mathbf{k})C(\mathbf{k})E(\mathbf{k}) \quad (3.3)$$

où $S(\mathbf{k})$ est la matrice de recouvrement sur les fonctions de Bloch et $E(\mathbf{k})$ représente la matrice diagonale d'énergie et $F(\mathbf{k})$ est la matrice de Fock dans l'espace réciproque de la forme suivante:

$$F(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{G}} F^{\mathbf{G}} \exp(i \mathbf{k} \mathbf{G}) \quad (3.4)$$

où $F^{\mathbf{G}}$ est la matrice de Fock dans l'espace direct, qui peut être écrite comme une somme des contributions monoélectronique et biélectronique dans la base des orbitales atomiques :

$$F_{12}^{\mathbf{G}} = H_{12}^{\mathbf{G}} + B_{12}^{\mathbf{G}} \quad (3.5)$$

la contribution monoélectronique est la somme de termes d'attraction nucléaire et cinétique donnée par l'expression:

$$H_{12}^{\mathbf{G}} = T_{12}^{\mathbf{G}} + Z_{12}^{\mathbf{G}} = \langle \varphi_1^0 | T | \varphi_2^{\mathbf{G}} \rangle + \langle \varphi_1^0 | Z | \varphi_2^{\mathbf{G}} \rangle \quad (3.6)$$

le terme biélectronique est la somme des contributions de Coulomb et d'échange, avec:

$$B_{12}^{\mathbf{G}} = C_{12}^{\mathbf{G}} + X_{12}^{\mathbf{G}} = \sum_{3,4} \sum_{\mathbf{Q}} P_{34}^{\mathbf{Q}} \sum_{\mathbf{S}} [(\varphi_1^0 \varphi_2^{\mathbf{G}} | \varphi_3^{\mathbf{S}} \varphi_4^{\mathbf{S}+\mathbf{G}}) - 1/2 (\varphi_1^0 \varphi_3^{\mathbf{S}} | \varphi_2^{\mathbf{G}} \varphi_4^{\mathbf{S}+\mathbf{G}})] \quad (3.7)$$

Le regroupement des termes d'interaction de Coulomb (interaction électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau) est nécessaire à cause de la divergence de chaque terme individuel qui est due à la taille infinie des systèmes périodiques.

Les éléments de matrice de densité $P_{3,4}^Q$ dans la base des AOs sont donnés par :

$$P_{34}^Q = 2 \int_{BZ} d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{Q}} \sum_J^{n_b} c_{3j}^*(\mathbf{k}) c_{4j}(\mathbf{k}) \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_j(\mathbf{k})) \quad (3.8)$$

L'énergie totale par maille est donnée par l'expression:

$$E^{\text{elec}} = 1/2 \sum_{1,2} \sum_{\mathbf{G}} P_{1,2}^{\mathbf{G}} (H_{12}^{\mathbf{G}} + B_{12}^{\mathbf{G}}) \quad (3.9)$$

3.2.2. Le traitement des series de Coulomb et d'échange

Le problème dans les équations précédentes est les sommes infinies sur \mathbf{G} , \mathbf{S} et \mathbf{Q} qui sont étendues à tous vecteurs du réseau direct.

Pour le traitement des contributions de Coulomb à l'énergie totale et à la matrice de Fock, la technique du calcul est présentée dans les références[28,104,105,134].

Considérons la contribution biélectronique à la matrice de Fock ($C_{12}^{\mathbf{G}}$) et à l'énergie totale :

$$E_{\text{cc}}^{\text{Coul}} = 1/2 \sum_{1,2} \sum_{\mathbf{G}} P_{1,2}^{\mathbf{G}} \sum_{3,4} \sum_{\mathbf{Q}} P_{3,4}^{\mathbf{Q}} \sum_{\mathbf{S}} (\varphi_1^0 \varphi_3^{\mathbf{S}} | \varphi_2^{\mathbf{G}} \varphi_4^{\mathbf{S}+\mathbf{G}}) \quad (3.10)$$

Les indices (1, 2, 3 et 4) réfèrent aux AOs de la maille primitive, les trois autres (\mathbf{G} , \mathbf{Q} et \mathbf{S}) sont des vecteurs de translation du réseau direct. Les charges totales q_1 et q_2 associées aux deux distributions de recouvrement : $\{g_{10} g_{2\mathbf{G}}\}$ et $\{g_{3\mathbf{S}} g_{4\mathbf{S}+\mathbf{Q}}\}$ diminuent exponentiellement vers zéro avec la croissance de $|\mathbf{G}|$ et $|\mathbf{Q}|$ (par exemple, g_1 est la fonction gaussienne adjointe à la couche à laquelle φ_1 appartient).

Un paramètre de recouvrement de Coulomb, S_c est définie de façon que, quand la valeur de q_1 ou q_2 est très petite de S_c , l'intégrale biélectronique est négligée et les sommes sur \mathbf{G} et \mathbf{Q} sont tronquées. Le paramètre ITOL1 est défini par $\text{ITOL1} = -\log_{10} S_c$.

où X_l^m sont les harmoniques sphériques réelles et N_l^m sont les coefficients de normalisation correspondants.

L'attribution de l'interaction entre $\rho_1 = \{102G\}$ et ρ_λ soit à la zone exacte de courte portée ou à l'autre approximative de longue portée est remplie par comparaison de la pénétration entre ρ_λ et ρ_1 avec le paramètre ITOL2 (si $ITOL2 > -\log S_{1\lambda}$), alors ρ_λ est attribuée à la zone exacte B_λ . L'expression multipolaire, dans la zone approchée, est tronquée à $L = l^{\max}$. La valeur par défaut de L est 4; la valeur maximale possible est 6, le minimum est 2.

Dans l'approche CS, les séries d'échange ne demandent aucune manipulation particulière comme les séries de Coulomb, mais une sélection précise des termes de contribution importante dans l'opérateur de Fock et l'énergie totale est nécessaire [28,106,107,108,134]. La contribution de ce terme à l'énergie totale est :

$$E^{ex} = 1/2 \sum_{1,2} \sum_G P_{12}^G \left[-1/2 \sum_{3,4} \sum_Q P_{3,4}^Q \sum_S (\varphi_1^0 \varphi_3^S | \varphi_2^G \varphi_4^{S+G}) \right] \quad (3.14)$$

où le terme entre parenthèse est la contribution d'échange à l'élément $12G$ dans la matrice de Fock dans l'espace direct. La somme sur S peut être tronquée après quelques termes, puisque la distribution de recouvrement $\{\varphi_1^0 \varphi_3^S\}$ a une décroissance exponentielle avec l'augmentation de S ; la même chose pour la seconde distribution. Dans CRYSTAL, la somme sur S est tronquée quand la charge associée soit à $\{g_{10}g_{3S}\}$ ou $\{g_{2G}g_{4S+G}\}$ est plus petite à 10^{-ITOL3} .

La situation est plus compliquée quand les sommes G et Q sont analysées. Considérons le cas $\varphi_1 = \varphi_3$, $\varphi_2 = \varphi_4$; $S=0$ et $Q=G$:

$$e_{12}^G = -1/4 (P_{12}^G)^2 (1010|2G2G) = -(P^G)^2 / (4|G|) \quad (3.15)$$

P^G indique l'élément de matrice P dominant à longue portée. Puisque le nombre des termes de ce genre par unité de distance augmente comme $|G|^{d-1}$, où d est la dimension du système. La convergence de ces séries dépend du comportement de longue portée de la matrice d'ordre de liaison.

Le comportement des éléments de matrice P ne peut pas être prédit parce qu'il dépend d'une manière compliquée, de la nature physique des composés [104,110], les contraintes d'orthogonalités et la qualité de la base.

La somme sur G est tronquée quand le recouvrement $\int dr \varphi_1^0 \varphi_2^G$ est plus petit d'une valeur limite donnée par P_{ex}^G (où $ITOL4 = -\log_{10}(P_{ex}^G)$) et pour Q quand le recouvrement $\int dr \varphi_3^0 \varphi_4^Q$ est plus petit de P_{ex}^Q (avec $ITOL5 = -\log_{10}(P_{ex}^Q)$).

3.2.3. Le traitement du terme d'échange- corrélation

Les modifications dans CRYSTAL98 pour tenir compte des calculs DFT [89] nécessite l'élimination de l'échange de HF et calculer les éléments de matrice du potentiel d'échange-corrélation (ie, la solution SCF des équations de Kohn-Sham au lieu celles de Hartree-Fock). Toutes les autres contributions sont les mêmes dans les deux méthodes.

Les éléments de matrice de l'opérateur du potentiel v_{xc} dans la base des orbitales atomiques exprimées en terme de fonctions gaussiennes prendront la forme :

$$v_{xc}^{\mu,\nu G} = \int dr \varphi_{\mu}(\mathbf{r}-\mathbf{S}_{\mu}) v_{xc}(\mathbf{r}) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{S}_{\nu}-\mathbf{G}) \quad (3.16)$$

Les fonctionnels plus importants de différentes formes analytiques proposées sont programmées dans ce logiciel. En général, ces potentiels ont des formes analytiques compliquées, même au niveau local. Pour les systèmes périodiques les éléments de matrice sont calculés numériquement. Une méthode numérique plus efficace pour diminuer le coût de calcul a été proposée. Elle consiste à exprimer ce terme en une base auxiliaire des fonctions gaussiennes contractées $\{g_a(\mathbf{r})\}$ comme suit:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \sum_a^N C_a g_a(\mathbf{r}) \quad (3.17)$$

cette expression permet le calcul des intégrales de l'équation (3.16) comme une combinaison linéaire des intégrales $\chi_a^{\mu,\nu G}$ dans la base des fonctions auxiliaires, avec:

$$v_{xc}^{\mu,vG} = \sum_a^N C_a \chi_a^{\mu,vG} \quad (3.18a)$$

où

$$\chi_a^{\mu,vG} = \int dr \varphi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{S}_\mu) g_a(\mathbf{r}) \varphi_v(\mathbf{r} - \mathbf{S}_v - \mathbf{G}) \quad (3.18b)$$

A chaque itération SCF, la base auxiliaire est ajustée à la forme analytique qui change avec la densité de charge calculée. Les meilleurs coefficients C_a sont calculés par la solution avec la méthode de moindre carré de l'équation suivante:

$$A\mathbf{c} = \mathbf{b} \quad (3.19)$$

où A est la matrice de recouvrement entre les fonctions de la base auxiliaire, avec:

$$A_{ab} = \int_{unit-cell} dr g_a(\mathbf{r}) g_b(\mathbf{r}) \quad (3.20)$$

A_{ab} c'est le vecteur des coefficients C_a , et \mathbf{b} est le vecteur de densité des intégrales de recouvrement entre les fonctions ajustées et le potentiel d'échange(et corrélation), avec:

$$b_a = \int_{unit-cell} dr g_a(\mathbf{r}) v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (3.21)$$

les intégrales b_a et les éléments de matrice A sont calculés numériquement.

Les intégrales b_a sont plus simples que les éléments de matrice $v_{xc}^{\mu,vG}$ puisque elles sont limitées à la maille primitive.

Pour faire ces calculs numériques, la méthode de partition atomique proposée par Becke[89,103], combinée à la méthode de quadrature de Gauss-Legendre (radiale) et Lebedev (angulaire) sont utilisées.

3.2.4. Le rôle de la symétrie

Un point important lié à la vitesse et la précision des calculs est l'exploitation de la symétrie. La symétrie ponctuelle est exploitée à différents niveaux dans CRYSTAL, dans les représentations de l'espace direct (orbitale atomique AO) et réciproque (fonctions de Bloch BF).

A cet aspect, il faut noter que les contributions à la matrice de Fock $F_{\mu\nu}(\mathbf{G})$ sont calculées seulement pour un ensemble d'indices $\mu\nu\mathbf{G}$ appartenant à un ensemble irréductible (ie, à l'ensemble minimum nécessaire pour avoir la matrice complète en utilisant la symétrie ponctuelle). Le gain au temps de calcul et l'espace mémoire peut être d'ordre du nombre des opérations de symétrie h du groupe ponctuel. De plus, la symétrie de translation est utilisée pour limiter le premier indice à la maille primitive.

L'espace disque pour l'emmagasinage d'intégrales biélectroniques est réduit et la reconstruction de la matrice de Fock à chaque étape du calcul SCF est accélérée par l'emmagasinage des sommes symétriques de ces intégrales.

La symétrie ponctuelle est aussi exploitée dans les parties du programme qui fonctionnent dans la représentation des fonctions de Bloch[28,111].

Des orbitales cristallines de symétrie adaptée (Symmetry -Adapted Crystalline Orbitals) ont été construites[112,113] et sont importantes dans le cas des systèmes de large maille primitive.

3.2.5. Procédure d'intégration dans l'espace réciproque

Dans CRYSTAL98, l'ensemble des points spéciaux échantillonnés appartient au réseau de Monkhorst d'où \mathbf{B}_1/S_1 , \mathbf{B}_2/S_2 , \mathbf{B}_3/S_3 . \mathbf{B}_1 , \mathbf{B}_2 et \mathbf{B}_3 sont les vecteurs du réseau réciproque; S_1 , S_2 et S_3 (dans CRYSTAL98 sont notés par IS1, IS2 et IS3) sont des entiers appelés "Shrinking factors". Dans le cas tridimensionnel on a $IS1=IS2=IS3=IS$. A deux dimensions on a $IS3=1$ et au cas unidimensionnel on a $IS2=IS3=1$. Sauf les points de Monkhorst qui appartient à la zone irréductible (IBZ) sont considérés, avec une certaine pondération[28,38]. Dans la sélection des points spéciaux \mathbf{k} pour des cristaux non-centro symétrique, "time - reversal - symmetry" est exploitée ($\epsilon_n(\mathbf{k}) = \epsilon_n(-\mathbf{k})$)[116].

Deux situations complètement différentes doivent être considérés, dépendantes du système traité isolant (ou semi-conducteur) ou conducteur. La détermination de ϵ_F est

les éléments de matrices de densité sont réduits à une somme de fonctions intégrées sur l'ensemble $\{\mathbf{k}_i\}$ avec les pondérations ω_i , la somme est limitée aux bandes occupées. Le cas des conducteurs est plus compliqué; deux paramètres supplémentaires ISHF et ISP entrent en considération. ISHF est le nombre des ondes planes $A_m(\mathbf{k})$ utilisée pour représenter la dépendance \mathbf{k} des valeurs propres. ISP(ISP1,ISP2,ISP3) sont les facteurs de Gilat qui définissent "Gilat net" analogue au "Monkhorst net". La valeur de ISP est plus grande que IS (par un facteur deux) qui donne un réseau plus dense.

Chaque point \mathbf{k}_j' a une petite sphère S_j centrée à ce point avec un volume $v=v_{BZ}/S1S2S3$ qui est égale à l'inverse de densité des points de Gilat. Dans un conducteur une ou plusieurs bandes sont partiellement occupées. Pour simplifier on prend une bande (la $n^{\text{ième}}$ bande). Une expression approchée de $\epsilon_n(\mathbf{k})$ est donnée par :

$$\epsilon_n(\mathbf{k}) \approx \tilde{\epsilon}_n(\mathbf{k}) = \sum_{m=1}^{ISHF} \tilde{\epsilon}_n A_m(\mathbf{k}) \quad (3.22)$$

où les coefficients $\tilde{\epsilon}_n$ sont obtenus à partir de $\epsilon_n(\mathbf{k})$ aux points de Monkhorst sélectionnés.

On considère une autre approximation: $\hat{\epsilon}_n(\mathbf{k})$ de $\epsilon_n(\mathbf{k})$ qui correspond à une expression linéaire $\tilde{\epsilon}_n(\mathbf{k})$ autours de chaque point \mathbf{k}_j' de Gilat, dans sa propre sphère. On utilise cette approximation pour $\epsilon_n(\mathbf{k})$, il est possible d'obtenir ϵ_F et définir des pondérations, $\omega_{i n}'$, pour chaque point de Monkhorst et chaque bande. La précision de cette procédure augmente, en augmentant ISI, ISP et ISHF.

Dans un système de haute symétrie, il est plus commode d'utiliser des valeurs magiques à IS, d'où un nombre petit des points du réseau de Monkhorst, bien que ce choix ne corresponde pas à une efficacité maximale. Les valeurs utilisées pour ISHF et ISP ne sont pas applicables pour un non-conducteur. Cependant, un non-conducteur peut donner naissance à un conducteur dans les premières étapes du calcul self-consistent[38].

3.2.6. Le choix des bases

Le problème de sélection des bases de gaussiennes contractées dans le cas des cristaux a des caractères communs et d'autres différents avec les bases moléculaires.

Les orbitales gaussiennes diffusées jouent un rôle critique dans les calculs HF-CO-LCAO de structures périodiques, en particulier le cas tridimensionnel.

Le nombre des intégrales à calculer augmente énormément avec l'augmentation des exposants. Le risque de la dépendance pseudo-linéaire augmente rapidement, donc pour éviter ce problème, une haute précision est exigée. D'autre part, des AOs très diffusées ne sont pas nécessaires dans le cas tridimensionnel et particulièrement pour les structures compactes. Pour les molécules, elles sont nécessaires pour décrire la distribution électronique dans la direction du vide[28,38]. D'autre problème, lié au calcul d'énergie de liaison par la différence entre l'énergie du cristal par maille et la somme des énergies des atomes isolés, en utilisant les mêmes orbitales atomiques pour les atomes isolés et le cristal, d'où la surestimation de l'énergie de liaison Hartree-Fock (Basis Set Superposition Error). Pour cela des corrections ont été faites[114,115].

En général, les bases atomiques optimisées aux molécules sont utilisées pour les systèmes périodiques.

3.2.7. Calcul des quantités observables

L'énergie électronique totale est l'observable fondamental. L'énergie de Hartree-Fock peut être corrigée en tenant compte du terme de corrélation par la théorie de densité fonctionnelle.

CRYSTAL donne les caractéristiques suivantes, à partir de la fonction d'onde HF-CO-LCAO SCF :

- La structure de bande, la densité d'état;
- la densité de charge électronique, le gradient de densité de charge et les facteurs de structure par rayon X;
- les multipole et sphéropole atomique, l'analyse de population de Mulliken, l'analyse topologique de la densité de charge;
- la distribution des moments d'électron, les profils de Compton et les quantités liées;
- le potentiel électrostatique, le champ électrique et son gradient[28,37,38].

3.3. Conclusion

Ce logiciel a été écrit en FORTRAN77, et testé sur un grand nombre de computers, de PC aux stations et CRAYS.

Le coût de calcul dépend de quelques facteurs. Un ensemble de ses facteurs peut être contrôlé en ajustant les paramètres de calcul, selon la précision demandée dans les résultats.

Le coût de calcul dans l'étape "integrals" est lié au nombre des intégrales calculées exactement, donc des paramètres suivants:

- *Le nombre des fonctions dans la maille primitive:*

pour une base donnée, le nombre des intégrales biélectroniques calculées exactement dépend presque linéairement de la taille de la maille, cependant le nombre des intégrales monoélectroniques a une dépendance quadratique;

- *la symétrie du système:*

à haute symétrie une petite fraction des intégrales est calculée, le reste est généré par symétrie;

- *les exposants des gaussiennes de valence:*

le critère de choix des intégrales à calculer est basé sur le recouvrement des gaussiennes de bas exposants, en évitant les fonctions très diffusées (exposant 0.1 Bohr^{-2} ou moins);

- *le type des fonctions de base:*

le coût de calcul est plus grand dans le cas des orbitales de type d que pour les orbitales de type s et p. Le calcul pur des couches sp est moins lourd que pour les couches s et p. Le programme SCF direct élimine l'emmagasinage des intégrales biélectroniques calculées à chaque cycle SCF. Dans cette étape de calcul le maximum de temps passe dans les opérations matricielles telles que, la multiplication et la diagonalisation. Le temps SCF est proportionnel au nombre de cycle SCF et au nombre des points \mathbf{k} dans l'espace réciproque, dans lequel la matrice de Fock soit diagonalisée.

Dans ce qui suit, on va traiter les résultats *ab initio* HF et DFT de l'étude d'adsorption de l'acétylène C_2H_2 sur la surface (001) de l'oxyde de magnésium MgO , en utilisant CRYSTAL98 avec les interfaces graphiques XCrySDen et Crgraph, MOLDRAW et le logiciel Gaussian94.

Chapitre 4

Etude de l'adsorption de l'acétylène C_2H_2
sur la surface $MgO(001)$

4.1. Introduction

Les surfaces des oxydes de métaux jouent un rôle important dans les processus chimiques et technologiques. Ils sont utilisés dans la catalyse hétérogène et dans les composants électronique[5]. L'oxyde de magnésium en poudre très homogène composé des cristallites cubiques limitées par des faces cristallographiques et sous forme de monocristaux très purs ont été utilisées comme substrat pour un grand nombre des atomes et molécules : CO [7-9], CO₂ [10-12], C₂H₂[13-15], C₂H₆[16] NH₃[5,17] H₂O[18-21]. Les informations expérimentales données par différentes techniques ont maintenant atteint un niveau de précision qui permet de comprendre le mécanisme d'interaction.

En particulier, l'adsorption de l'acétylène a été étudiée. La technique de diffraction d'électron lent (LEED)[13] et un spectre de l'acétylène adsorbée sur MgO(001) obtenue par diffraction de neutrons[14] montrent la structure (2x2) en "chevron" d'orientation 45°. Un calcul semi-classique[117] a été fait pour étudier la nature d'adsorption, la géométrie de cette molécule sur la surface MgO(001) et d'interpréter l'orientation de la molécule sur cette surface. L'orientation obtenue explique la compétition égale entre les interactions substrat-adsorbat et adsorbat-adsorbat.

Nous présentons des calculs *ab initio* avec le logiciel CRYSTAL98[37]. Nous avons fait une analyse théorique de la surface MgO(001). Le choix de la base à utiliser par la suite dans les calculs a été déterminé par l'optimisation géométrique de la surface MgO(001). Nous avons fait une vérification de l'effet du nombre de couches sur l'énergie de surface. En utilisant cette base, on a fait l'étude théorique de l'acétylène C₂H₂ adsorbée sur cette surface de MgO. Nous faisons ensuite une comparaison entre nos résultats et ceux obtenus dans l'expérimental et par le calcul semi-classique. Nous avons fait aussi une analyse et une comparaison entre la structure optimale, l'énergie d'adsorption et d'interaction latérale trouvée avec méthode HF et la DFT ainsi que l'analyse des différentes courbes de densités d'états, de densités de charge et les structures de bande.

4.2. Détails du calcul

Deux problèmes concernant la surface MgO(001) ont été traités: premièrement, le nombre de couches appropriées à utiliser dans la simulation des propriétés de la surface cristalline, et deuxièmement, le choix de la base dans le cas bidimensionnel. Une optimisation des exposants de la base choisie a été effectuée parmi les différentes bases tridimensionnelles. Pour le nombre de couches utilisées, une simple vérification a été faite dans ce travail en calculant l'énergie de surface pour différents nombres de couches de l'oxyde de magnésium.

Les détails techniques pour l'étude de l'adsorption de l'acétylène sont comme suit. Le taux de couverture $\theta=1$ a été simulé par l'adsorption d'une molécule C₂H₂ sur chaque ion de magnésium Mg, $\theta=0,5$ a été simulé par une supercellule [121] $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ et celui de $\theta=0,25$ par une supercellule 2x2. Des calculs *ab initio* ont été effectués: Hartree-Fock [28,104-107] et densité fonctionnelle [34,35,89] en utilisant l'approximation Becke-3paramètres avec la corrélation de Lee-Yang-Parr (B3LYP) [93,99].

Pour l'adsorbant, l'ensemble des bases qui a été optimisé dans le cas tridimensionnel a été utilisé dans ce travail [122]. Différentes bases ont été jaugées pour la molécule de l'acétylène. Une base étendue avec des fonctions de polarisation 6-31G(d) [123] a été utilisée, pour un compromis raisonnable entre la précision et le temps de calcul.

Les paramètres standards de tolérance ont été utilisés pour le calcul des différents termes dans les équations monoélectroniques de Hartree-Fock et Kohn-Sham [28,37,38,69].

L'optimisation a été faite avec la méthode Hartree-Fock puis par celle de la densité fonctionnelle en utilisant l'approximation B3LYP.

4.3. Résultats et discussion

Le modèle de "slab" est appliqué dans l'étude des propriétés des surfaces cristallines où le cristal semi-infini est simulé par un certain nombre de couches atomiques parallèles à la face libre et reproduit la géométrie du cristal. La relaxation et/ou la reconstruction peuvent être considérées en maintenant les couches les plus internes fixées à la géométrie tridimensionnelle optimisée et en minimisant l'énergie par rapport à la géométrie des couches plus externes [119,120].

La surface (001) de MgO est un cas particulier d'une surface non reconstruite, où le modèle de "slab" est vérifié[28]. La coordination des ions de la surface est réduite de six à cinq seulement. Une base convenable a été choisie parmi les différentes bases trouvées dans le cas tridimensionnel. En faisant l'optimisation géométrique pour une seule couche de MgO(001) (tab.4.1.). La base choisie à ce niveau est optimisée par la suite(tab.4.2.). Ce tableau montre que l'erreur produite sur l'énergie en utilisant la base tridimensionnelle au cas bidimensionnel produit une erreur inférieure à $5 \cdot 10^{-3}$ a.u. /cellule. Donc on peut travailler avec la base du cas tridimensionnelle de la référence [122]. Elle comporte 18 orbitales atomiques pour chaque atome (4s, 9p et 5d). La base d'oxygène est notée par 8-411G(d). La première couche de type s comporte 8 gaussiennes contractées puis il y a trois couches de type sp de contraction 4, 1, 1 et une couche de type d. Pour le magnésium, la base est 8-511G(d). Elle comporte une couche s de contraction 8, 3 couches sp de contraction 5, 1, 1 et une couche de type d. Les exposants des couches plus diffusées sp et d de chaque atome ont été optimisés en cherchant le minimum de l'énergie cristalline avec la méthode de Hartree-Fock. Ces bases ont été utilisées dans notre travail.

Les valeurs obtenues pour l'énergie de surface confirment l'effet négligeable du nombre de couches sur cette grandeur (tab.4.3.), qui a été mentionnée dans la référence[27]. Evidemment, il a été démontré que les propriétés de surface convergent rapidement avec l'épaisseur du slab quand le système est ionique. Ceci est due à la décroissance exponentielle du potentiel de Madelung bidimensionnel selon la direction de coordonnée z [118]. Il a été démontré que la troisième couche induit une modulation dans le potentiel de surface d'ordre 10^{-4} , qui n'a aucune conséquence importante sur les propriétés physiques[28]. Donc, dans nos calculs, nous allons utiliser une seule couche de MgO(001) pour l'étude de l'adsorption de l'acétylène. Il est intéressant de noter que la différence entre la valeur absolue de l'énergie totale $|E|$ et celle de l'énergie cinétique $|K|$ est relativement grand, et diminue en augmentant le nombre de couches, qui est liée au fait que dans le "slab" finie le paramètre de maille à l'équilibre est en général différent du celui du "bulk".

Tab.4.1- Les valeurs optimisées d'énergie et de paramètre de maille del'oxyde de magnésium MgO(001) obtenues avec la méthode HF . ^a [27,38], ^b [37], ^c [122], ^d [133].

Bases (Mg , O)	-E(a.u.)	a opt (Å)
B1: 8-61G ; 8-51G ^a	274,61812	2,79
B2 : 8-511G ; 8-411G ^b	274,63653	2,8
B3 : 8-511G(d) ; 8-411G(d) ^b	274,64473	2,78
B4 : 8-511G(d) ; 8-411G(d) ^c	274,64553	2,78
B5 : 8-511G(d) ; 8-411G(d) ^d	274,64390	2,78
B6 : 8-511G ; 8-411G ^b	274,63773	2,80

Tab.4.2- Valeurs des exposants des couches de valence non-optimisées et optimisées .

	La base :8-511G(d); 8-411G(d) ^c non optimisée	La base :8-511G(d) ; 8-411G(d) ^c optimisée
-E(a.u.)	274,64553	274,64892
3sp(expt)Mg,O	0,689	0,671
	0,475	0,464
4sp(expt)Mg,O	0,345	0,185
	0,183	0,1605
d(expt)Mg,O	0,657	0,457
	0,600	0,320

Tab.4.3- Les énergies totale(*E*), cinétique(*K*) et de surface(*S*) en fonction du nombre de couches calculées avec la méthode HF(nos calculs) et des références[25,26,27].

nombre de couches n	-E(a.u.)	K (a.u.)	S (a.u.)	S (a.u.) [25,26,27]
1	274,63162	274,14901	0,02503	0,01996-0,02912
2	549,31531	548,57807	0,02402	
3	823,99690	823,06171	0,02406	
4	1098,67858	1097,51616	0,02406	
5	1373,36026	1371,97064	0,02406	
6	1648,48042	1646,42513	0,02405	

L'étude de la relaxation et l'ondulation de cette surface avec deux ou trois couches a donné un très petit changement d'énergie (0,0004 a.u./cellule) en bon accord avec les données issues de la technique LEED. La relaxation et l'ondulation sont d'ordre 0,3% et 1% respectivement, qui sont très petites par rapport à la distance entre les couches de MgO(001) [27,28].

Les résultats de ce travail et ceux des autres calculs théoriques et expérimentaux confirment le caractère iono-covalent de MgO. Une légère variation de la charge nette a été trouvée entre les deux cas tridimensionnel et bidimensionnel(tab.4.4.).

Tab.4.4- Analyse de population de Mulliken et comparaison avec les autres résultats.

charge net (a.u.)	référence
1,837 (3 dimensions)	HF[122]
1,617 (2 dimensions)	ce travail(HF)
1,14 (3 dimensions)	tight binding[25,26]
1,12 (2 dimensions)	tight binding[25,26]
1,682 ; 1,46 (3 dimensions)	semi-empérique [129,130,131]
1,2±0,1	Expérience[17,4]
1,979	HF[132]

Différentes bases ont été jaugées pour la molécule de l'acétylène isolée, avec la méthode HF(tab.4.5.). Pour la base STO/NG (N=2, 3, 6), l'énergie tend vers une valeur plus stable en augmentant le nombre N, où les fonctions d'onde sont plus souples. L'énergie obtenue avec la base 3-21G est légèrement inférieure à celle de STO/NG. L'énergie issue de la base 6-31G est suffisante au lieu d'introduire des fonctions de polarisation à la base 6-21G parce qu'elle est inférieure à celle des bases 6-21G(d) et 6-21G(d, p). En plus, l'introduction des fonctions de polarisation à la base 6-31G donne des valeurs d'énergie plus stables de différence d'ordre de grandeur de 0,2 a.u. La variation de l'énergie de la molécule tend vers une valeur minimale ce qui implique qu'il y a une distorsion de la forme sphérique de l'hydrogène et du carbone. La non uniformité de la distribution de charge dans la molécule de l'acétylène est introduite aussi par la présence d'un moment quadripolaire et octapolaire. Pour un compromis raisonnable entre la précision et le temps de calcul une base étendue avec des fonctions de polarisation (6-31G(d)) a été utilisée dans ce travail.

Tab.4.5- L'énergie totale de La molécule de l'acétylène C₂H₂ isolée obtenue par différentes bases(avec la méthode HF).

Base utilisée	-E(a.u.)	Logiciel utilisé
STO/2G	73,60239	GAUSSIAN94
STO/3G	73,85285	GAUSSIAN94
STO/6G	73,60263	GAUSSIAN94
3-21G	73,39529	GAUSSIAN94
6-21G	73,74387	GAUSSIAN94
4-31G	73,71088	GAUSSIAN94
6-31G	73,79251	GAUSSIAN94
6-21G(d)	73,76547	CRYSTAL98
6-21G(d, p)	73,77508	CRYSTAL98
6-31G(d)	73,81711	GAUSSIAN94
6-31G(d, p)	73,82117	GAUSSIAN94
6-311G	73,81075	GAUSSIAN94



Notre étude *ab initio* du système C₂H₂ / MgO(001) a été faite par la méthode de Hartree-Fock pour différents taux de recouvrement. Le taux de couverture $\theta=1$ peut être immédiatement écarté en raison de la trop petite surface occupée par une molécule de C₂H₂ adsorbée égale à 8,88 Å². Le taux de couverture $\theta=0,5$ est aussi à exclure. Cette situation étant énergétiquement défavorable à cause de l'interaction quadripolaire. Le cas $\theta=0,25$ est aussi moins stable énergétiquement que la structure en "chevron". L'optimisation de structure en "chevron" a été faite. La molécule est maintenue parallèle à la surface, l'angle entre l'axe de la molécule et la direction [100] a été optimisée. On obtient une courbe d'énergie potentielle très plate, d'où la probabilité de la vibration de cette molécule dans le plan (001) (fig.4.1., tab.4.6.). Une optimisation verticale a donnée $z=3,292$ Å (fig.4.2., tab.4.6.).

Tab.4.6-Position du centre de masse de chaque molécule dans la cellule 2X2, déterminée par Tensor LEED[124], Diffraction de Neutrons [14], résultats semi-classique [117] et nos calculs *ab initio*.

Molécule	Technique	x (Å)	y (Å)	z (Å)	θ (deg)	Φ (deg)
1	Tensor LEED (semi-empirique)	0,22± 0,10	0,16± 0,1	2,50± 0,05	108± 5	67±10
	Semi-classique	0	0	2,49	90	60
	Neutrons	0	0	/	90±15	45±15
	RHF (nos calculs)	0	0	3,292	- 90	45
	DFT(nos calculs)	0	0	3,092	90	45
2	Tensor LEED (semi-empirique)	2,7± 0,10	3,06± 0,10	2,50 ± 0,05	89± 5	118±10
	Semi-classique	2,98	2,98	2,49	90	120
	Neutrons	2,98	2,98	/	90±15	135±15
	RHF (nos calculs)	2,98	2,98	3,292	90	135
	DFT(nos calculs)	2,98	2,98	3,092	90	135

L'optimisation de la distance carbone-carbone pour l'acétylène isolée et adsorbée ne montre aucune variation considérable, le même commentaire pour la distance hydrogène-carbone (tab.4.7.). Ces résultats sont confirmés par la densité de charge différentielle $\Delta\rho$ (la charge différentielle entre le système C₂H₂/MgO(001), MgO(001) et la monocouche de C₂H₂)(fig.4.3.), qui montre une très petite polarisation des orbitales π dans la direction de l'ion Mg⁺² et une répulsion à courte distance entre l'ion O⁻² et la molécule de l'acétylène.

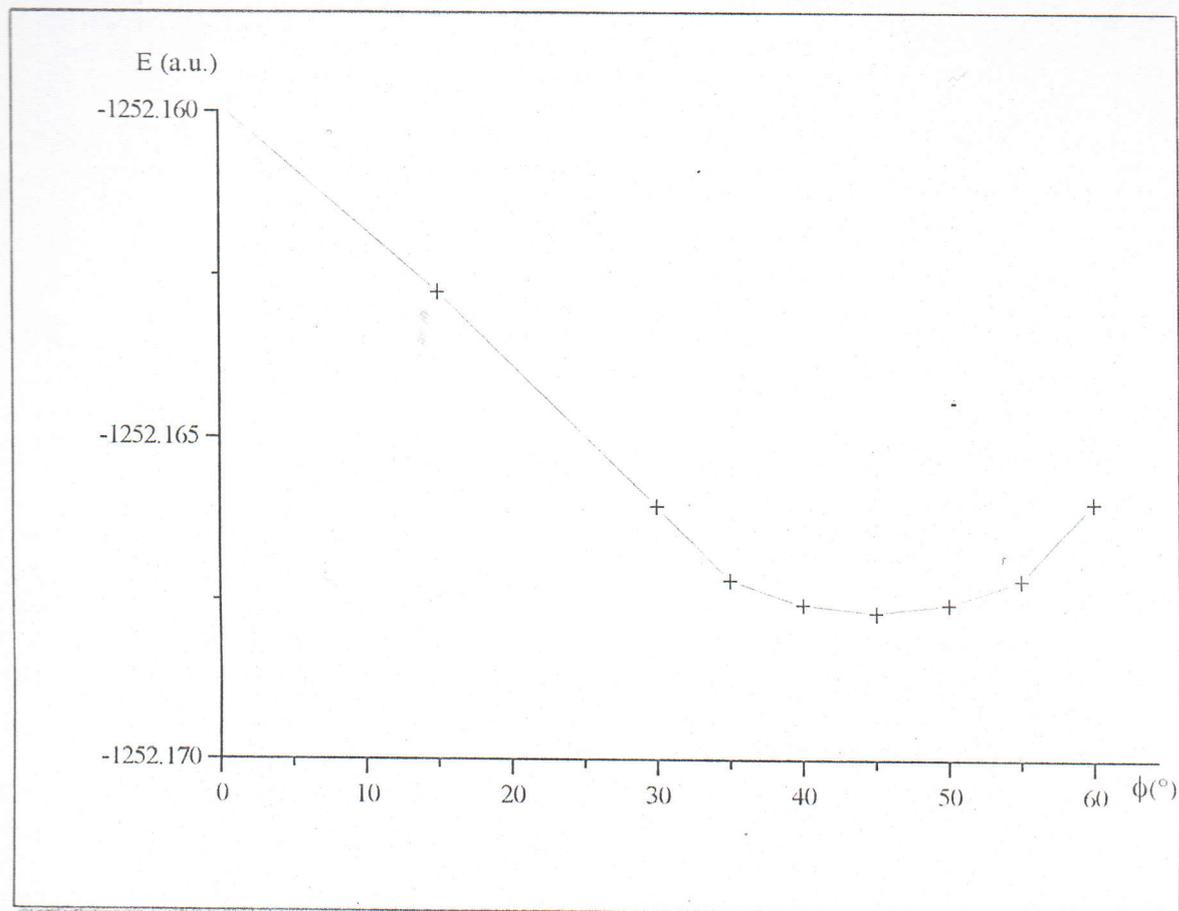


Fig.4.1-L'énergie totale du système $C_2H_2/MgO(001)$ en fonction de l'orientation ϕ des molécules de structure en "chevron" avec la méthode de Hartree-Fock(HF).

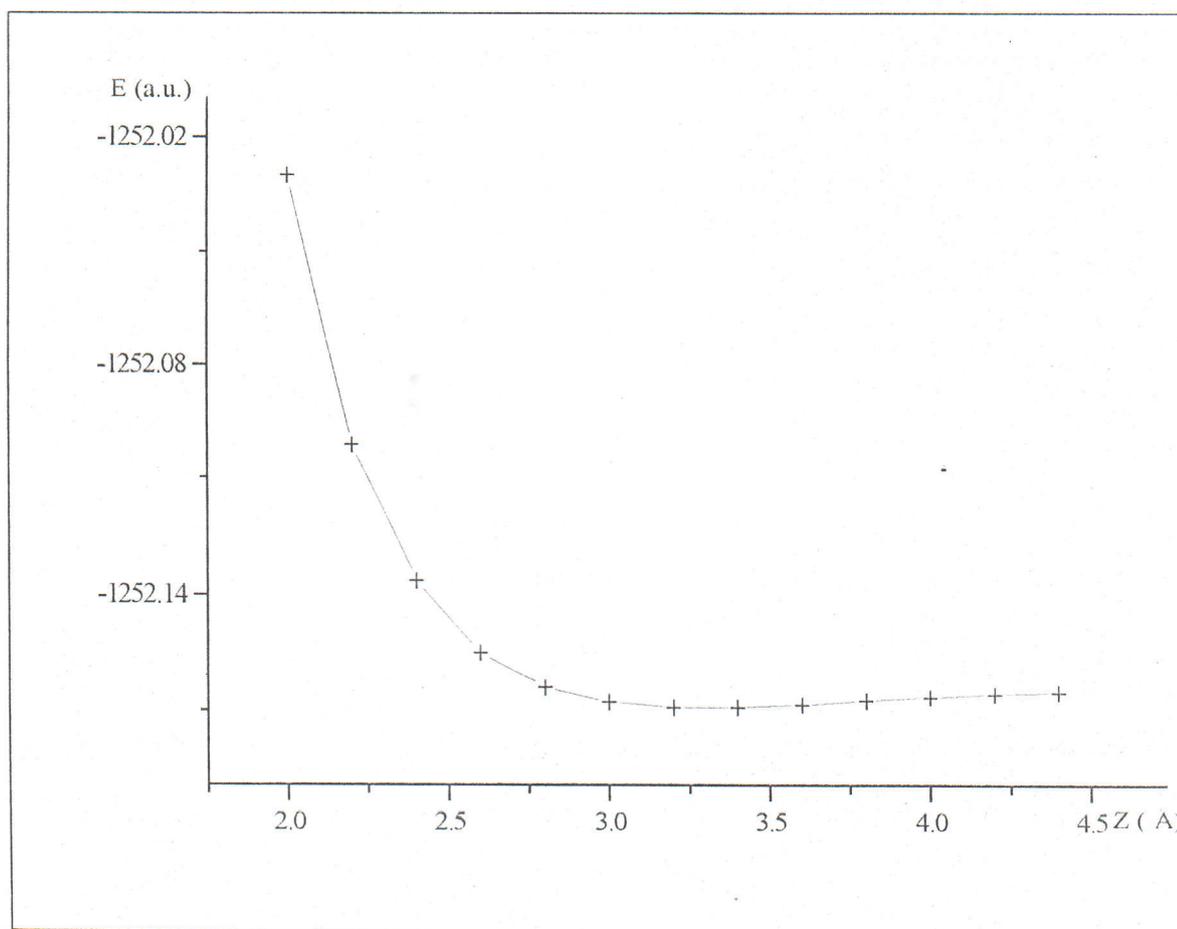


Fig.4.2-L'énergie totale du système $C_2H_2/MgO(001)$ en fonction de la distance verticale z pour l'orientation $\phi = 45^\circ$ avec la méthode HF.

Tab.4.7- Les distances carbone-carbone et carbone -hydrogène avec différentes méthodes [117]** et nos calculs*.

** : ref [24].

Technique	C ₂ H ₂ adsorbée		C ₂ H ₂ isolée	
	C--C distance (Å)	C--H distance (Å)	C--C distance (Å)	C--H distance (Å)
HF*	1,2015	1,0598	1,1880	1,0575
DFT (B3LYP)*	1,2015	1,0598	1,2030	1,0700
Semi-classique	1,2000 ± 0.0500	1,0605	/	/
expérimental (IR)**	/	/	1,2030	1,0600

La valeur de l'énergie d'adsorption est 13,192 kJ.mol⁻¹ par molécule de C₂H₂, avec une contribution d'environ 50% d'énergie d'interaction adsorbat-adsorbat (tab.4.8.). Cette contribution latérale est confirmée par $\Delta\rho$ (la charge différentielle entre C₂H₂ adsorbée et isolée) (fig.4.6.), d'où une très grande variation de la structure électronique.

Pour l'optimisation avec la méthode de la densité fonctionnelle (B3LYP), la distance d'équilibre z est légèrement différente de la géométrie d'équilibre de Hartree-Fock (tab.4.6.), avec une contribution de 50% du terme de corrélation aux énergies d'interaction : le terme d'interaction adsorbat-adsorbat et adsorbat-substrat. Ainsi qu'une large contribution d'interaction latérale à l'énergie d'adsorption.

La géométrie obtenue avec les deux méthodes de calcul, HF et la DFT sont en bon accord avec les expérimentaux et les calculs semi-classiques(tab.4.6, fig.4.7.).

L'énergie d'adsorption obtenue avec la DFT de valeur $E_{ad} = 25,204$ kJ.mol⁻¹ est en bon accord avec celle de l'expérimental et celles obtenue avec la méthode HF et le calcul semi-classique (tab.4.8.), qui peut être due au terme de corrélation.

Tab.4.8- Valeurs d'énergie d'adsorption et latérale obtenues par différentes méthodes [13]***, [117]** et nos calculs*.

	Semi-classique**	RHF(CRYSTAL98)*	DFT(B3LYP)(CRYSTAL98)*	Expérience***
-E _{ad} (kJ.mol ⁻¹ /C ₂ H ₂)	43,932	13,192	25,204	28,870 ± 2,092
-E _{lat} (kJ.mol ⁻¹ /C ₂ H ₂)	15,062	7,050	14,770	12,970 ± 2,092

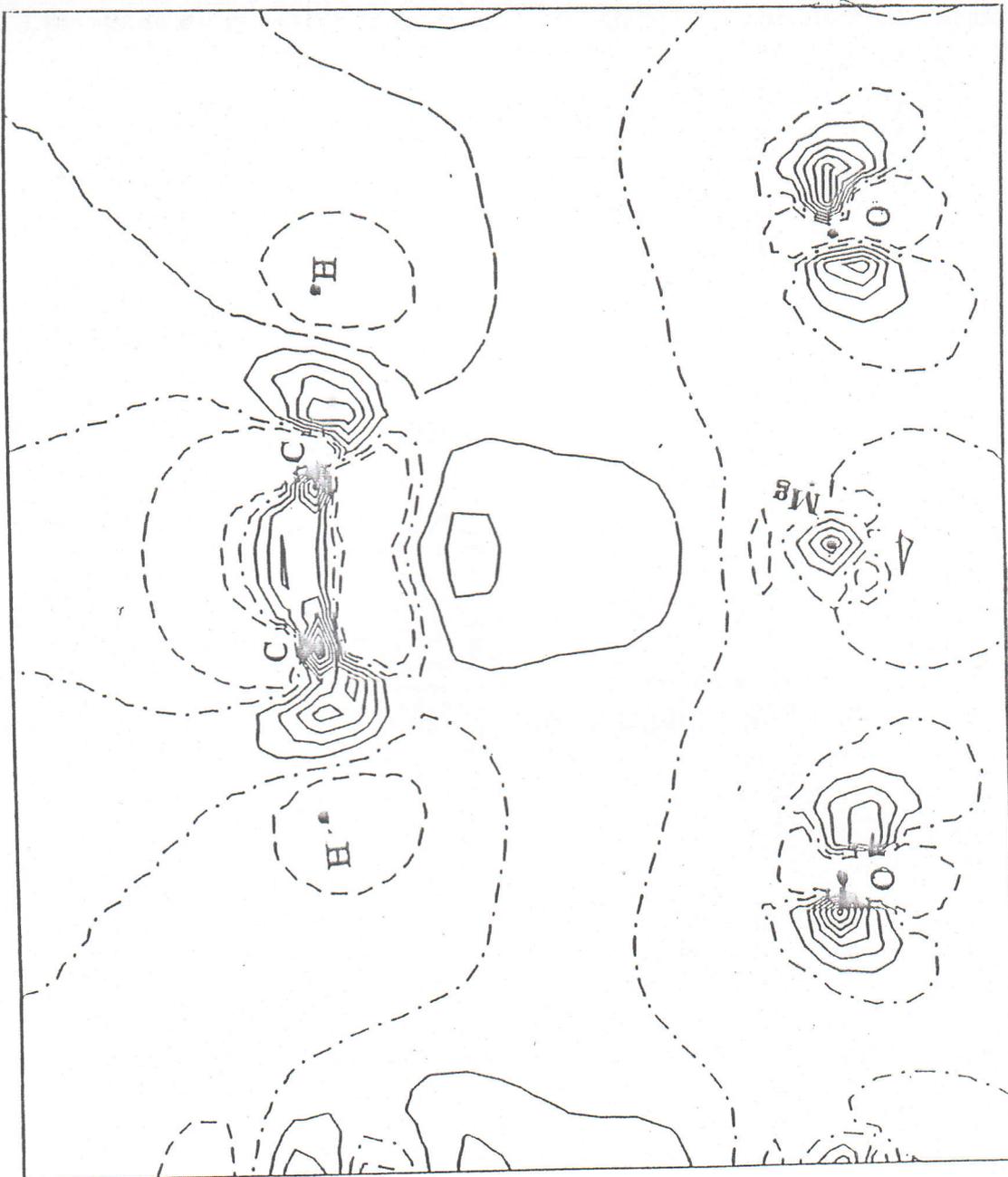


Fig. 4.3- La densité de charge différentielle entre le système $C_2H_2/MgO(001)$, $MgO(001)$ et la monocouche de C_2H_2 obtenue par la méthode HF. La différence entre les lignes d'équidensités est $\Delta\rho = 0,0002$ a.u. Les lignes continues, en tirets, points-tirets correspondent à la charge différentielle positive, négative et nulle par rapport à la référence.

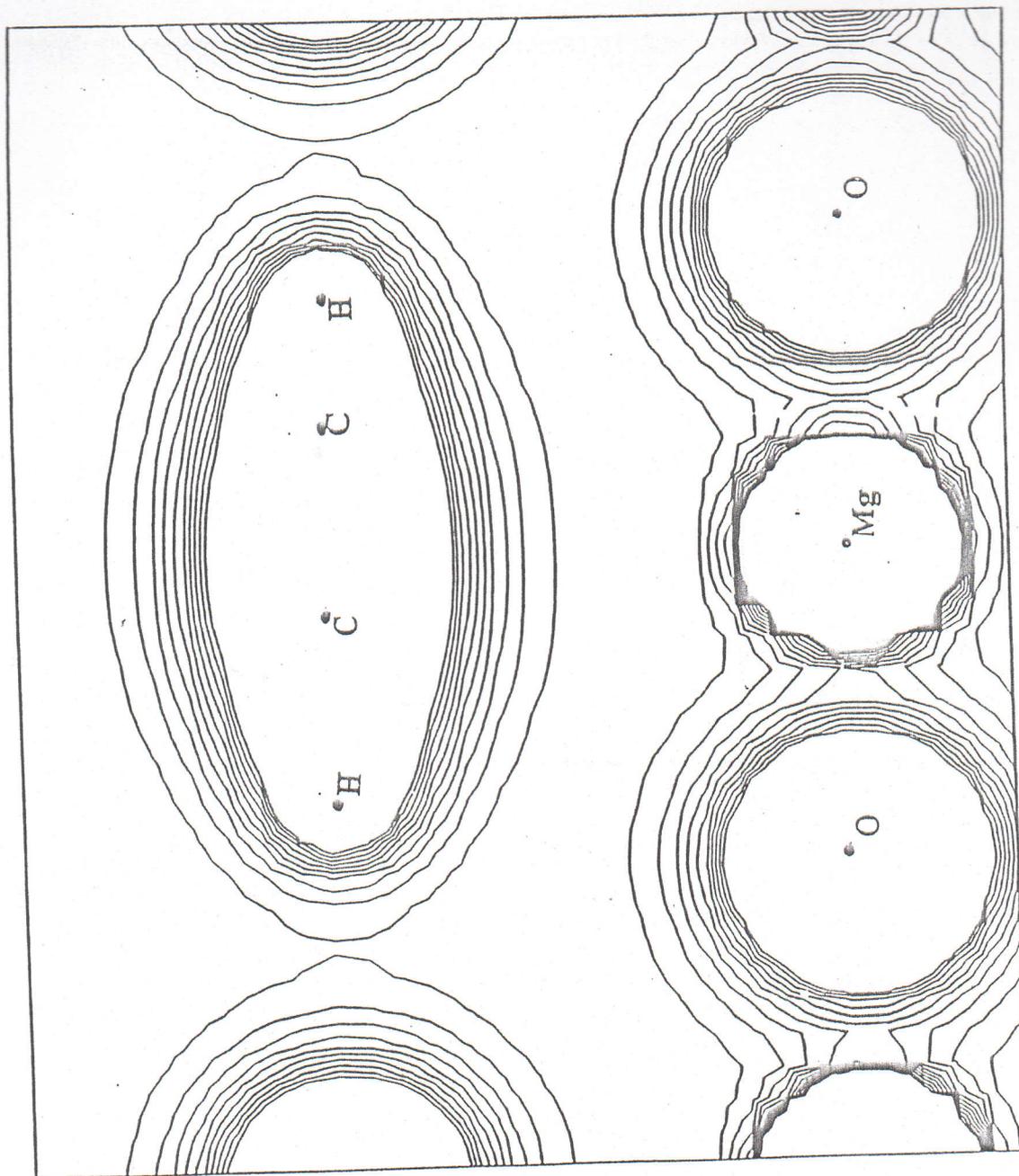


Fig.4.4- La densité de charge totale du système C₂H₂/MgO(001) obtenue par la méthode IIF.
La différence entre les lignes d'équi-densités est $\Delta\rho = 0.01$ a.u par rapport à la référence.

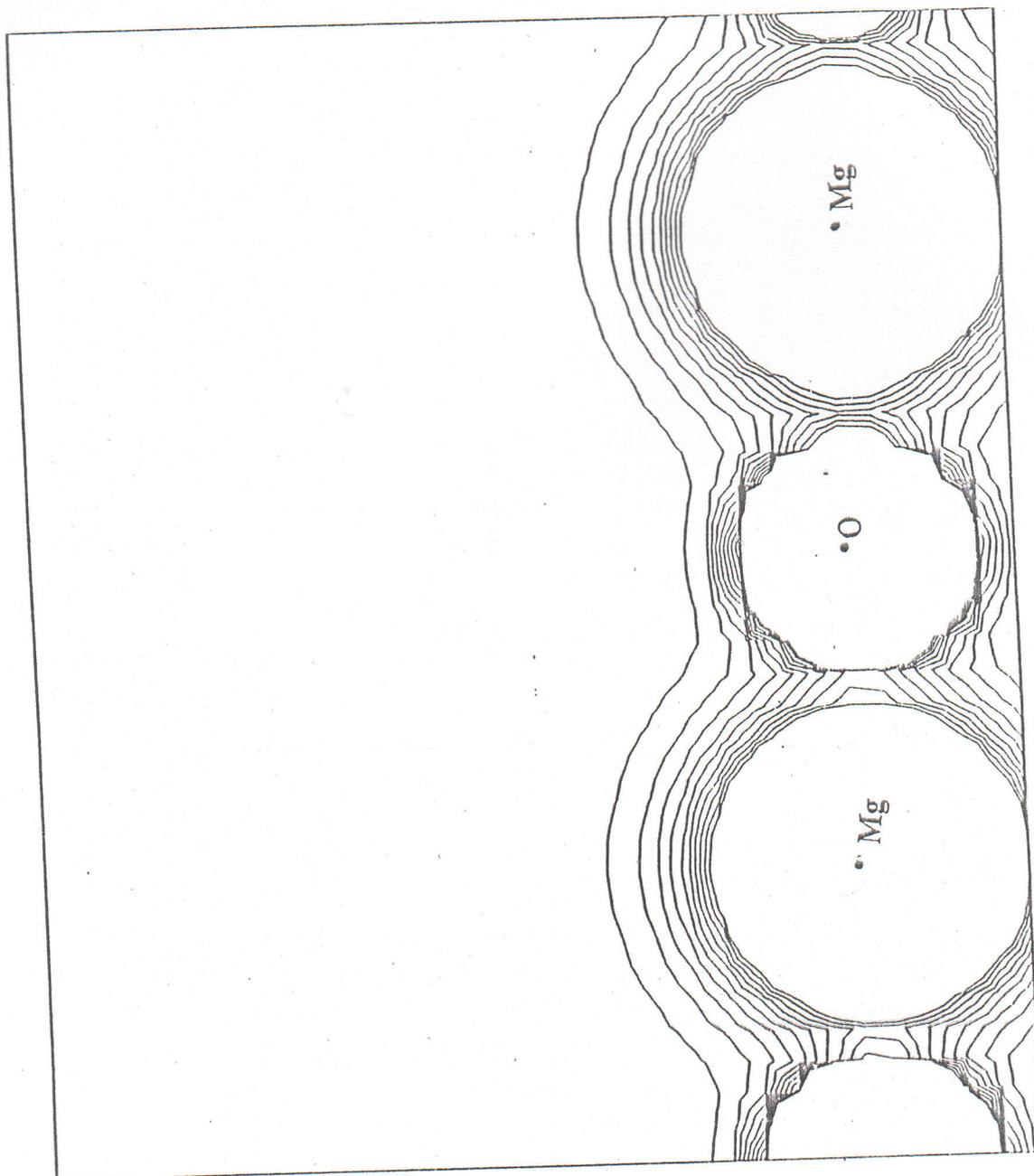


Fig.4.5- La densité de charge totale du MgO(001) obtenue par la méthode HF. La différence entre les lignes d'équi-densités est $\Delta\rho = 0.005$ a.u par rapport à la référence.

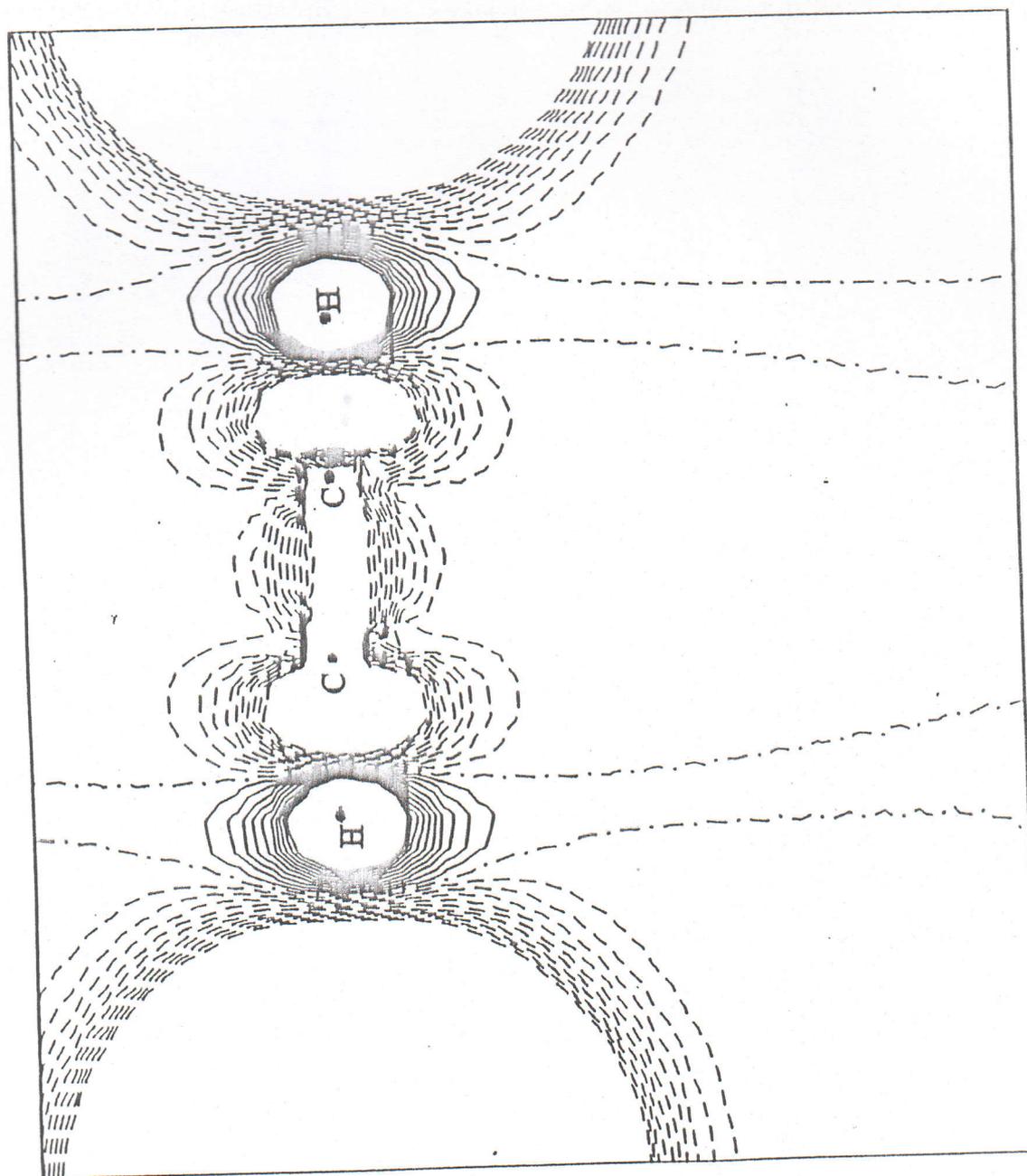


Fig.4.6- La densité de charge différentielle entre C_2H_2 adsorbé et isolé obtenue par la méthode HF. La différence entre les lignes d'équi-densités est $\Delta\rho = 0,0002$ a.u par rapport à la référence.

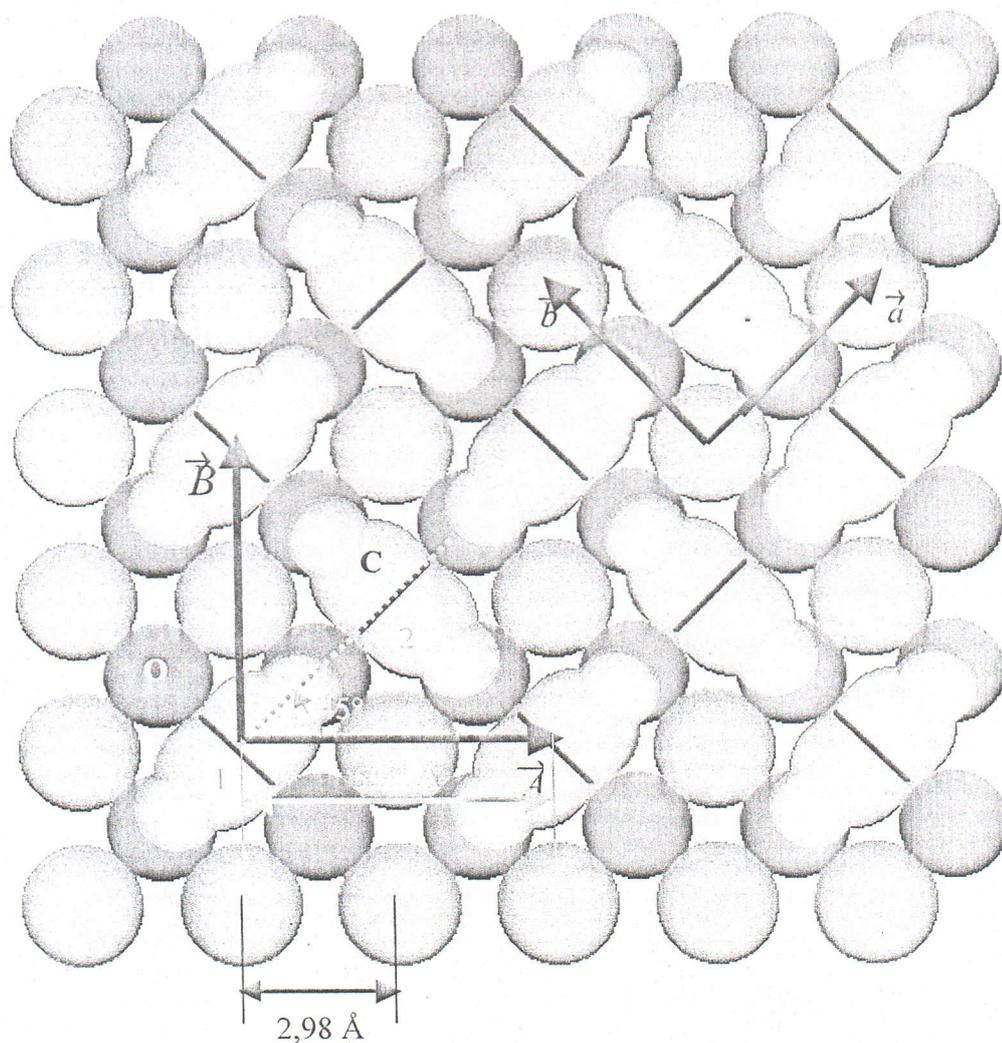


Fig.4.7-Le réseau commensurable de la monocouche de C_2H_2 sur la surface $MgO(001)$.

Les structures de bande obtenues par les méthodes HF et DFT sont qualitativement similaires, mais présentent une différence quantitative importante : l'énergie de gap est surestimée dans HF et sousestimée dans la DFT (fig.4.8, fig.4.13.). Elle est de 9,15 eV dans la première méthode et 4,86 eV dans la seconde.

L'analyse de la structure de bande et de la densité d'état (DOS) à partir de la méthode de Hartree-Fock donne les résultats suivants (fig.4.8-4.12.) :

- Aucune contribution importante des atomes de magnésium aux bandes de valence;
- deux contributions des atomes d'oxygène: - une moyenne au voisinage -29,9eV,
- une importante au voisinage du niveau de Fermi ϵ_F ;
- deux pics intermédiaires à -10eV et 6,3eV des atomes de carbone ;
- une contribution faible des atomes d'hydrogène au voisinage 6,8eV et -21eV.

Cependant, la structure de bande et la densité d'état à partir de la DFT donnent les résultats suivants (fig.4.13-4.17.) :

- Une contribution négligeable des atomes de magnésium aux bandes de valence ;
- un large pic associé aux atomes d'oxygène au voisinage de ϵ_F et une contribution intermédiaire pour -21eV ;
- deux pics moyens au voisinage de -16eV et -7eV pour les atomes de carbone;
- une contribution faible des atomes d'hydrogène au voisinage de -13eV et 1,4eV.

La valeur faible d'énergie d'adsorption obtenue à partir de la DFT montre que l'acétylène est physisorbé. La densité de charge totale du système C₂H₂ / MgO(001) (fig.4.4.) et celle de l'oxyde de magnésium MgO(001) (fig.4.5.) confirme qu'il n'y a aucune bande.

La distribution de charge avec cette dernière méthode, montre qu'il y a une grande variation dans la distribution électronique. Cette variation est due à la formation de la monocouche de C₂H₂ qui est évident dans le changement de la charge net $Q(c)$ et le moment quadripolaire $Q_{xy}(c)$ du carbone où les orbitales π sont très polarisables (tab.4.9.).

Les bandes plates montrent la faible hybridation entre les orbitales π des molécules d'acétylène (fig.4.8, fig.4.13.). Ce résultat est confirmé par la densité de charge totale (fig.4.4., fig.4.5.).

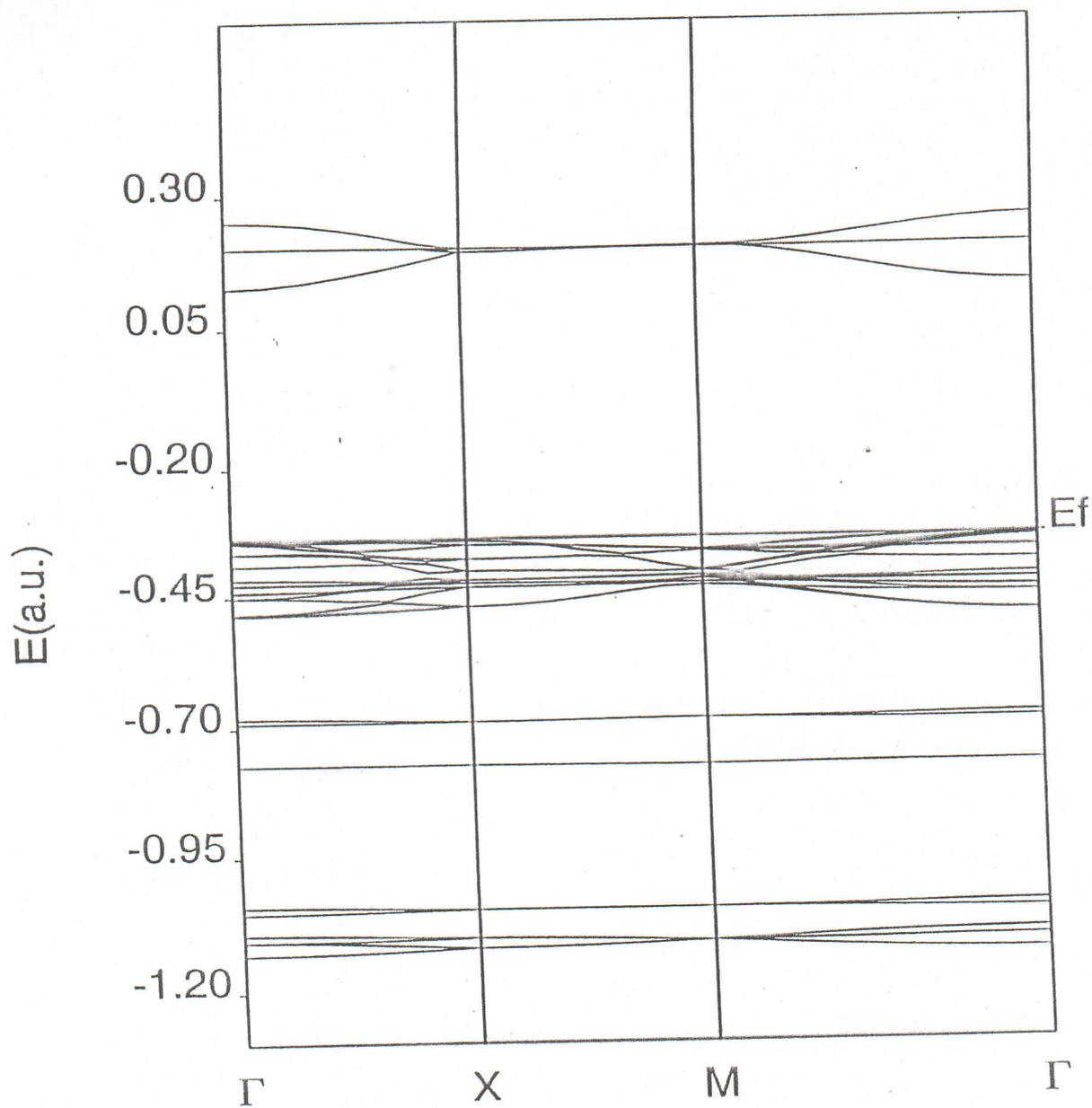


Fig.4.8- La structure de bande HF du système $C_2H_2/MgO(001)$ de bandes de valence et quelques bandes virtuelles.

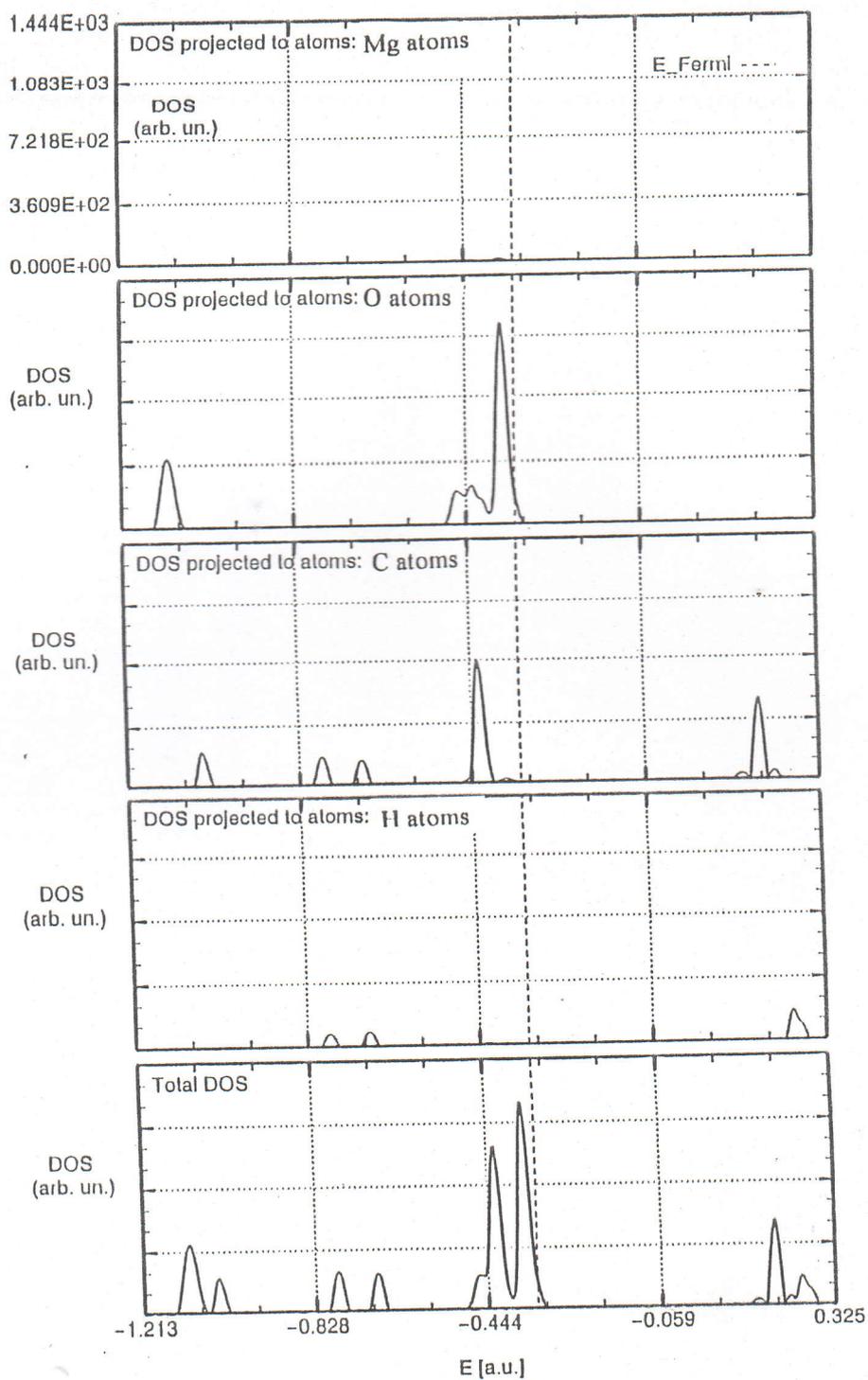


Fig.4.9- La densité d'état totale et projetée pour différents atomes(HF).

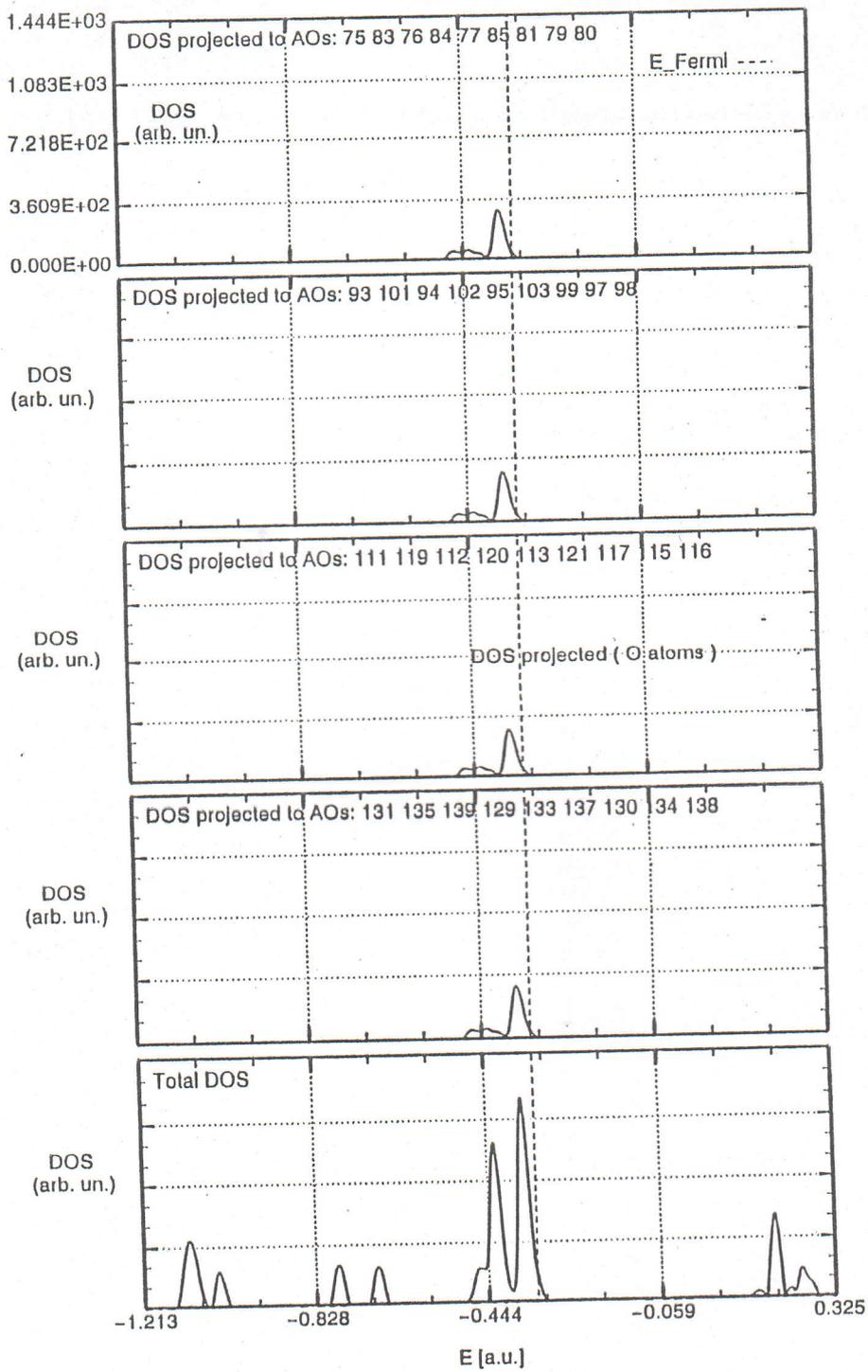


Fig.4.10- La densité d'état projetée aux atomes d'oxygène(HF)(orbitales de valence).

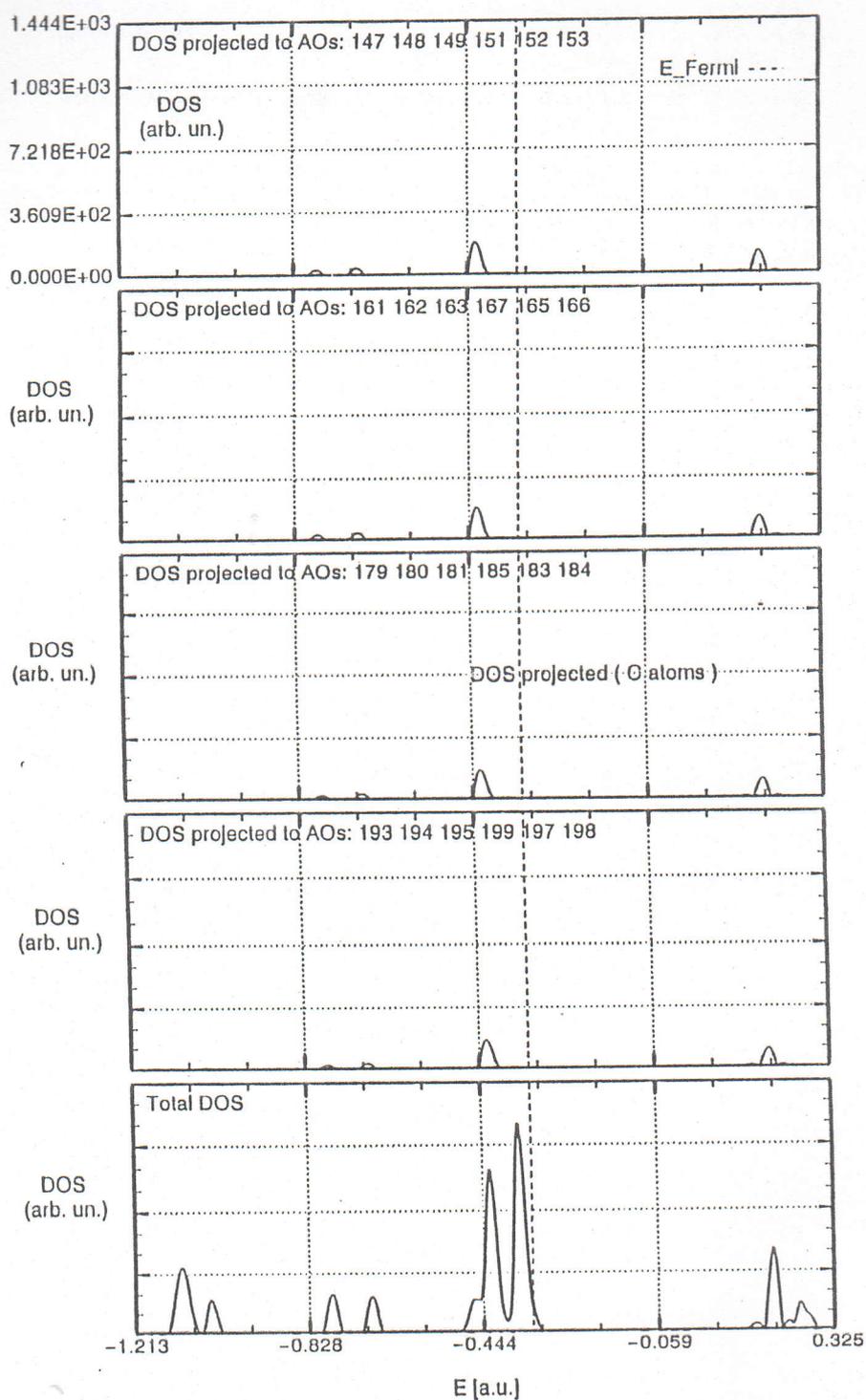


Fig.4.11- La densité d'état projetée aux atomes de carbone(HF)(orbitales de valence).

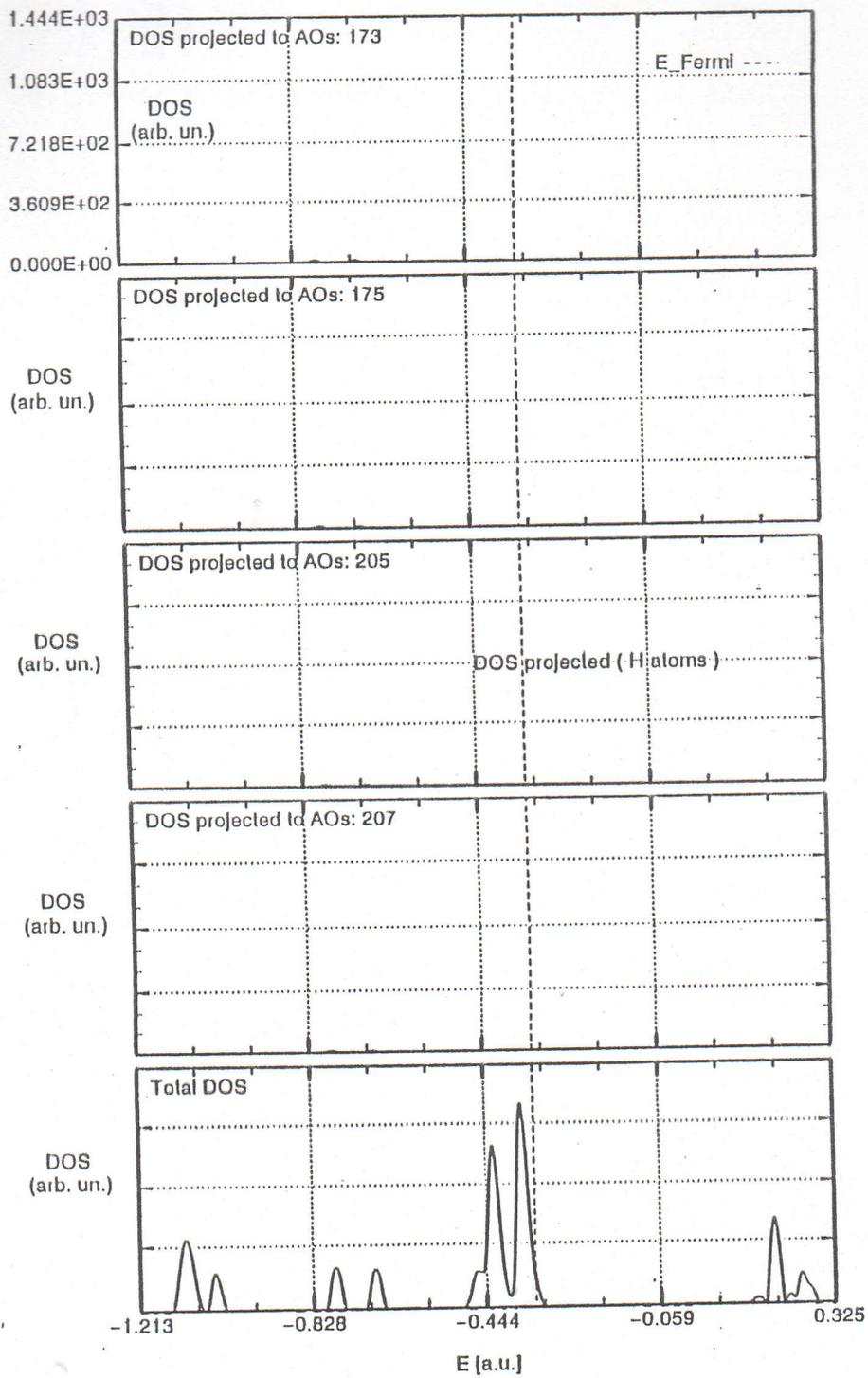


Fig.4.12- La densité d'état projetée aux atomes d'hydrogène(HF)(orbitales de valence).

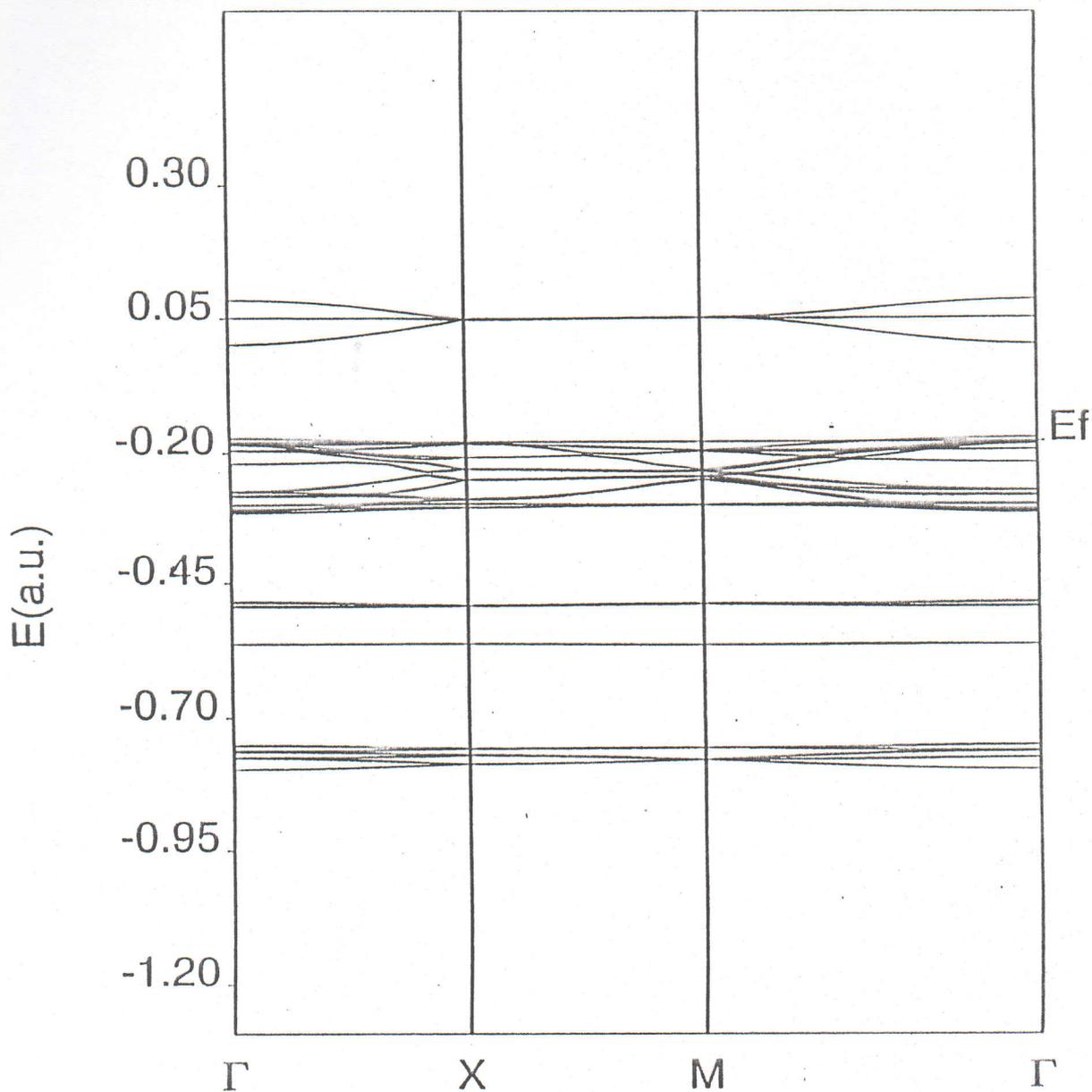


Fig.4.13- Structure de bande DFT du système C₂H₂/MgO(001) de bandes de valence et quelques bandes virtuelles.

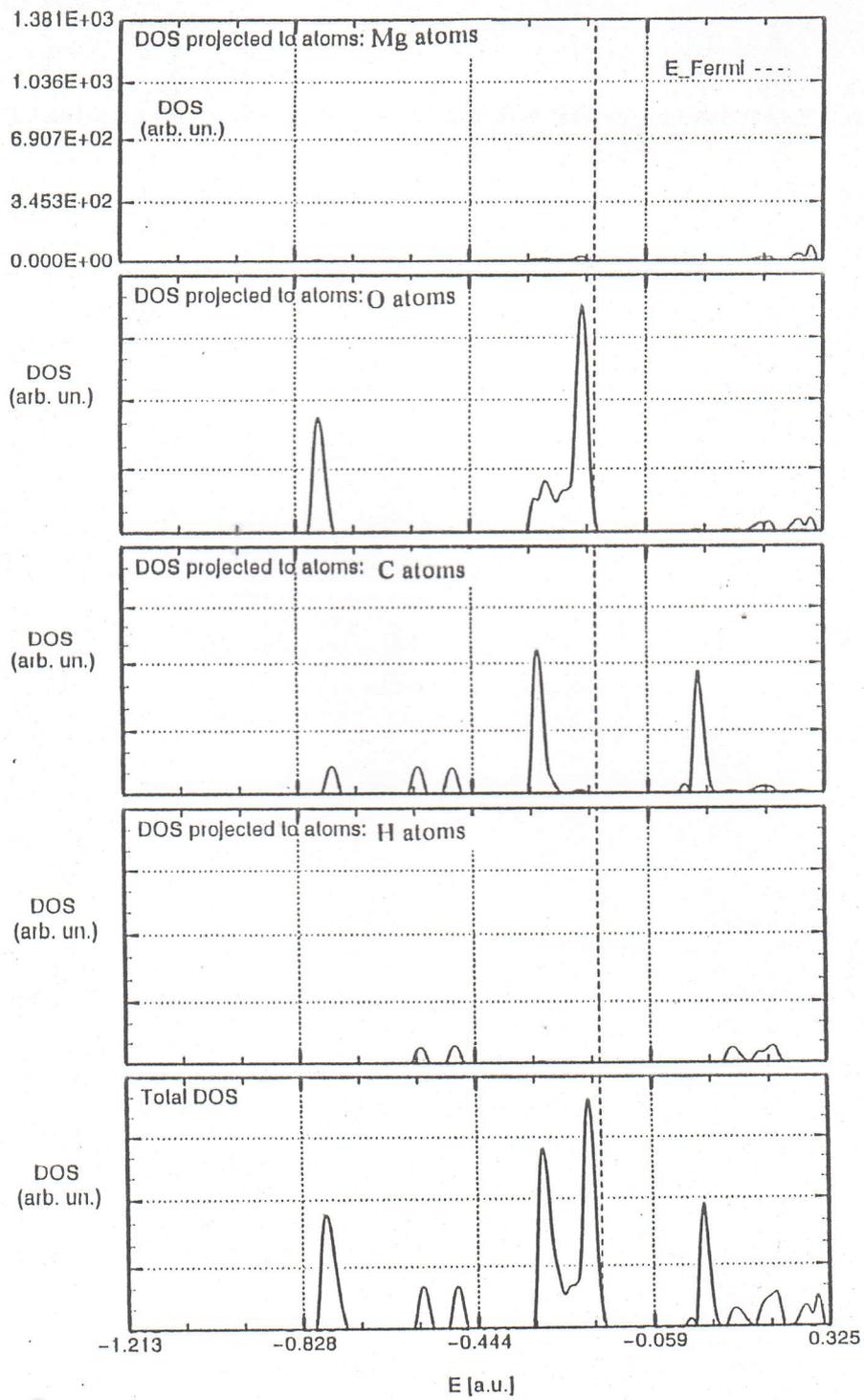


Fig.4.14- La densité d'état totale et projetée pour différents atomes(DFT).

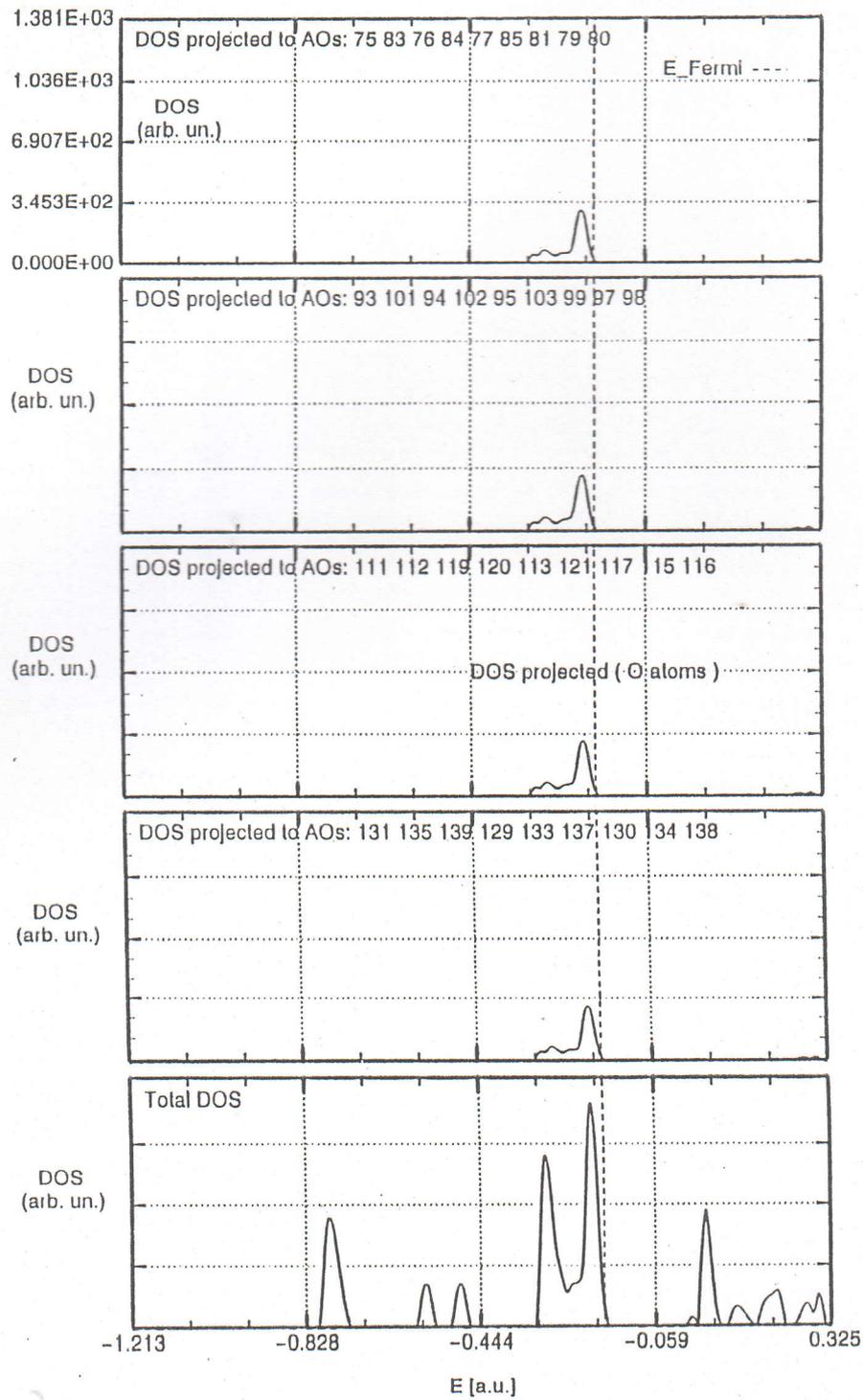


Fig.4.15- La densité d'état projetée aux atomes d'oxygène(DFT)(orbitales de valence).

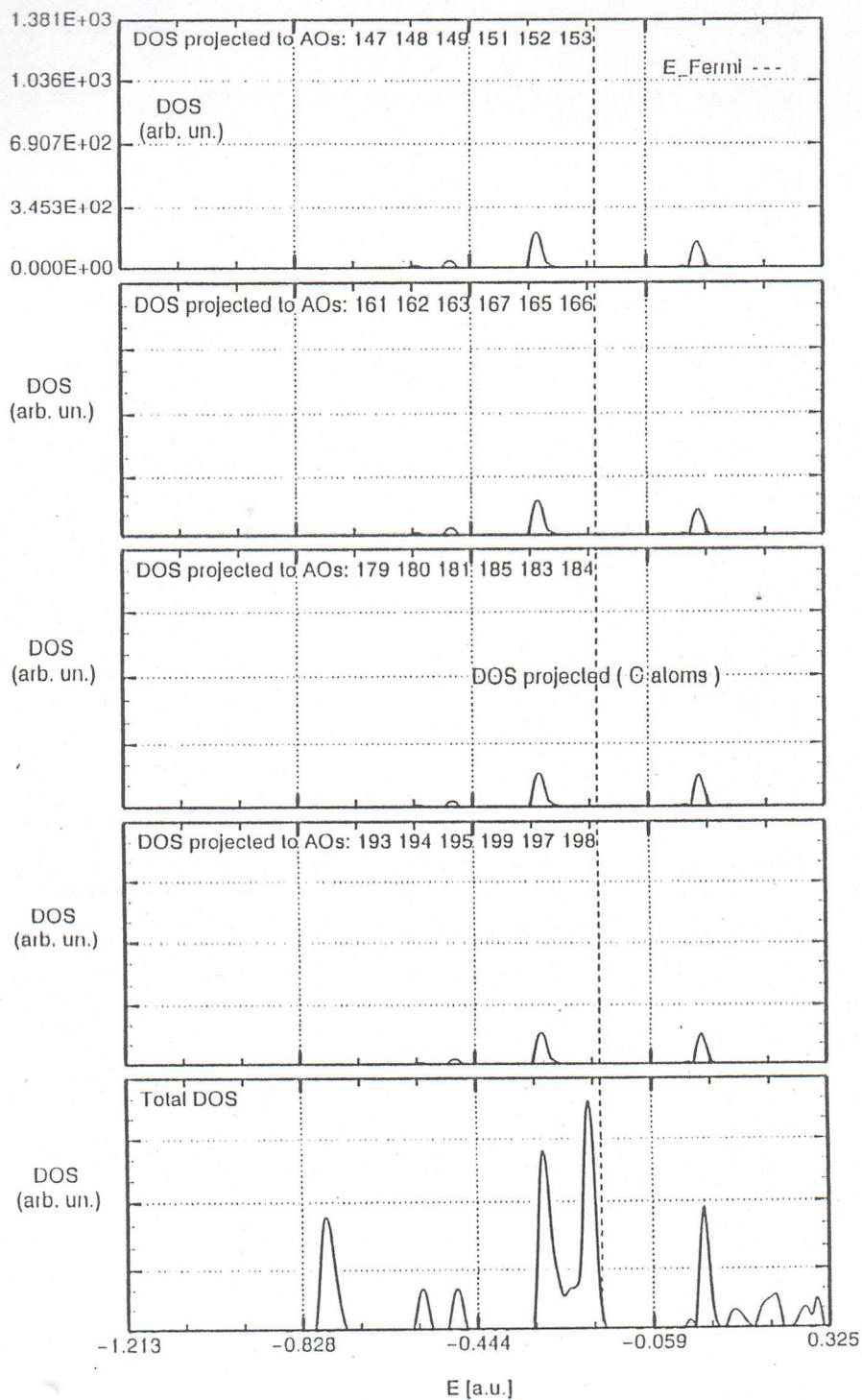


Fig.4.16- La densité d'état projetée aux atomes de carbone(DFT)(orbitales de valence).

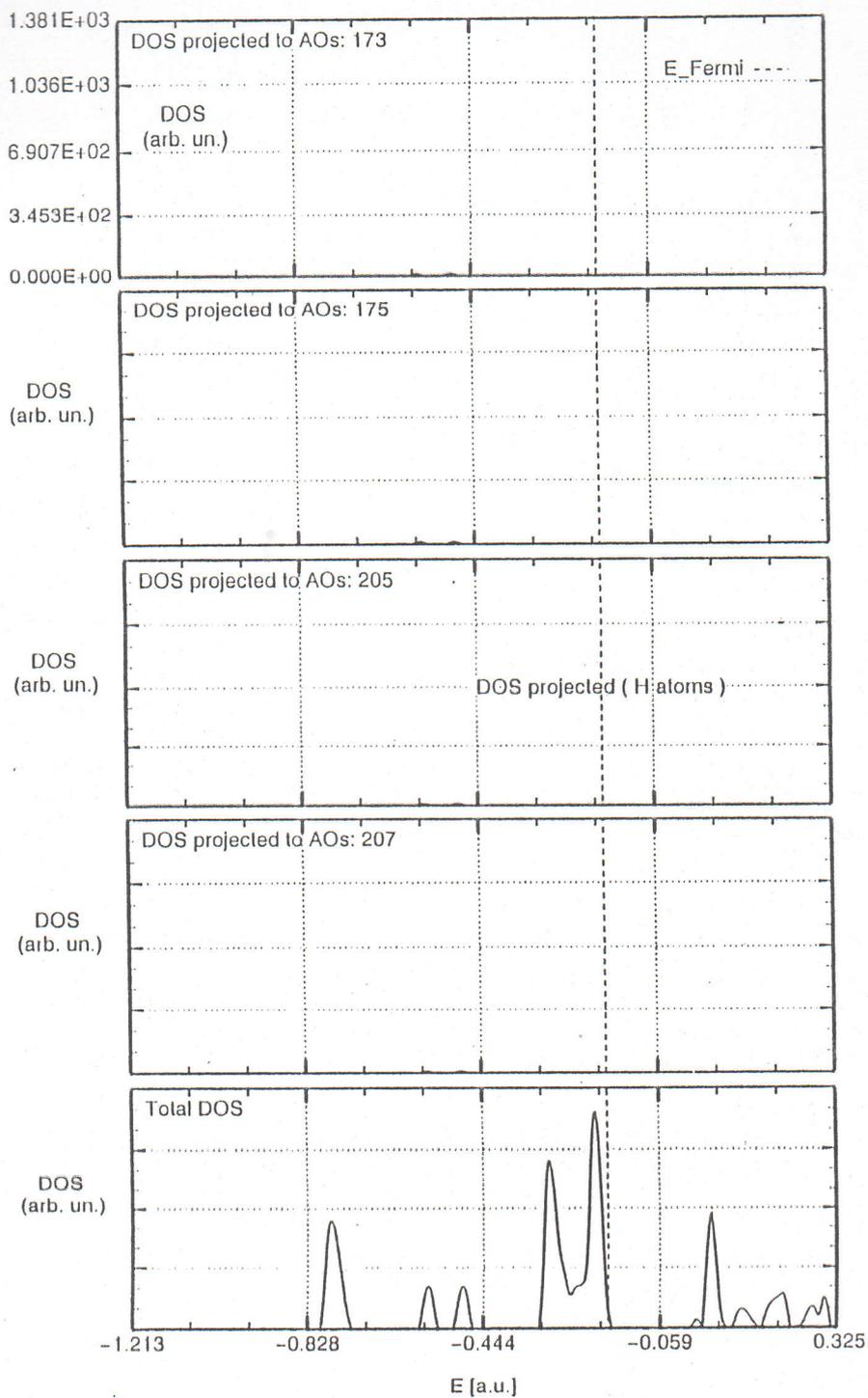


Fig.4.17- La densité d'état projetée aux atomes d'hydrogène(DFT)(orbitales de valence).

Tab.4.9- Charge nette Q , dipôle (μ_{xy}) et moments quadripolaires (Q_z^2 , Q_{xy}) pour différents atomes rapportés à l'unité atomique par la DFT.

System	Q (Mg)	Q (O)	Q (C)	Q (H)	μ_{xy} (C)	Q_z^2 (O)	Q_z^2 (Mg)	Q_z^2 (C)	Q_{xy} (C)
C ₂ H ₂ isolé			-0,199	0,199	-0,356			0,509	-3,052
MgO(001)	1,788	-1,788				-0,145	0,225		
C ₂ H ₂ monocouche			-0,141	0,141	-0,342			0,137	-1,067
C ₂ H ₂ /MgO (001)	1,785	-1,788	-0,186	0,186	-0,311	-0,168	0,205	0,134	-1,548

Les calculs *ab initio* comparés aux résultats expérimentaux et semi-classiques montrent que l'interaction adsorbat-adsorbant résulte de l'interaction quadripôle et le gradient du champ électrique et l'interaction adsorbat-adsorbant est de genre quadripôle-quadripôle de contribution d'environ 50% à l'énergie d'adsorption. Le terme de corrélation a une moitié contribution à l'énergie d'adsorption.

La symétrie carrée du substrat et la symétrie pgg de la monocouche adsorbée implique l'existence de quatre domaines équivalents sur la surface.

Il est intéressant de comparer les résultats de nos études à ceux issus d'autres travaux expérimentaux entrepris pour C₂H₂ adsorbée sur NaCl(001) [125-127] et le graphite(0001) [128]. Les travaux théoriques et expérimentaux consacrés à l'adsorption de cette molécule sur NaCl(001) et MgO(001) ont mis en évidence des phases solides commensurables ayant en commun la symétrie d'ordre quatre et l'arrangement des molécules en "T". Ce type d'arrangement obtenu sur des substrats ioniques de symétrie carrée se trouve également, expérimentalement et théoriquement, sur le plan (0001) du graphite qui est un substrat covalent de symétrie hexagonale.

L'ensemble des résultats n'est pas surprenant si l'on se réfère à la structure du plan plus dense de la phase à basse température du cristal tridimensionnel d'acétylène où les molécules sont disposées en "T". Dans le cas du cristal 3D de C₂H₂, la stabilité de cette structure est généralement expliquée par le fait que les liaisons entre molécules perpendiculaires, qui impliquent un proton et les électrons π de la triple liaison C \equiv C, sont de type donneur-accepteur.

La différence entre les valeurs expérimentales et calculées peuvent être expliquées par l'utilisation d'une seule couche de MgO , le calcul à $T=0K$ et l'expérimental est à $T=90K$.

4.4. Conclusion

L'analyse théorique de l'oxyde de magnésium $MgO(001)$ nous permet de conclure que la base du cas tridimensionnel est valable au cas bidimensionnel. L'effet du nombre de couches est négligeable sur l'énergie de surface, d'où une seule couche peut être suffisante pour le modèle de "slab", ceci est correct pour les systèmes ioniques où le potentiel de Madelung bidimensionnel a une décroissance exponentielle selon la direction de coordonnée z . Cette étude montre le caractère iono-covalent de l'oxyde de magnésium par comparaison aux autres résultats théoriques, expérimentaux et semi-empiriques.

Différentes bases ont été testées pour la molécule d'acétylène et ont donné des valeurs d'énergie d'écart pas très importantes. Pour un compromis entre le coût de calcul et la précision une base étendue avec des fonctions polarisées a été choisie.

Les calculs *ab initio* présents donnent de bons résultats. En utilisant le modèle de supercellule au substrat pour l'étude de l'adsorption d'acétylène sur la surface $MgO(001)$, à différent taux de recouvrement, a donné une structure optimisée (2x2) en "chevron". La structure issue de ce calcul est en bon accord avec celle de l'expérimental et les résultats semi-classiques.

L'énergie d'adsorption et d'interaction latérale obtenue par la densité fonctionnelle(B3LYP) sont en bon accord avec l'expérimental que celles de la méthode HF et le calcul semi-classique, où le terme de corrélation a une très grande contribution aux deux termes d'énergie d'interaction.

Ce calcul confirme l'adsorption physique de la molécule, d'où une répulsion à courte distance entre O^{2-} et la molécule C_2H_2 prouvée par la densité de charge différentielle entre le système $C_2H_2/ MgO(001)$, $MgO(001)$ et la monocouche de C_2H_2 . D'ailleurs, les bandes plates montrent qu'aucune bande n'est formée, ceci est confirmé par la densité de charge totale du système et celle de l'oxyde de magnésium. L'interaction latérale est très importante, justifiée par la densité de charge différentielle de la monocouche d'acétylène par rapport à la molécule, déformée légèrement due à l'interaction latérale.

Les calculs *ab initio* HF et DFT(B3LYP) montrent que les interactions sont physiques et essentiellement électrostatiques, sans aucun transfert de charge important ; un tel processus est à la base des calculs semi-classiques qui ne sont pas capables de tenir compte de la distribution électronique dans le système.

Conclusion générale



Conclusion générale

Nous avons étudié l'adsorption d'une monocouche d'acétylène sur la surface (001) de l'oxyde de magnésium par un calcul *ab initio*, et fait la comparaison avec des résultats semi-classiques et expérimentaux. Cette étude *ab initio* est faite par CRYSTAL98. Ce logiciel traite les systèmes périodiques tridimensionnels, bidimensionnels et unidimensionnels ainsi que les molécules. En utilisant la théorie de la densité fonctionnelle avec les différentes approximations introduites, et celle de Hartree-Fock qui sont adaptées dans ce programme, la résolution des équations de Hartree-Fock, Kohn-Sham et le calcul de propriétés des systèmes périodiques sont fait dans la première zone de Brillouin sur un nombre des points spéciaux échantillonnés. L'intégration dans cette zone est difficile seulement pour le cas des conducteurs. Les fonctions d'onde dans ces équations monoélectroniques sont exprimées en termes des fonctions localisées. Chaque orbitale moléculaire est une combinaison linéaire des gaussiennes. Pour les systèmes périodiques, chaque orbitale cristalline est une combinaison linéaire des fonctions de Bloch, qui sont de leur part combinaison linéaire des orbitales atomiques exprimées comme combinaison des fonctions gaussiennes. Les bases des systèmes périodiques ne sont pas assez différentes de celles des molécules. Des critères de tolérance ont été introduits pour le calcul des différents termes dans ces équations, ainsi que des méthodes numériques pour le traitement du terme d'échange-corrélation. Des interfaces graphiques qui fonctionnent avec ce logiciel permettent la visualisation des différentes propriétés des systèmes traités.

Nous avons fait une analyse de la surface MgO(001) ; pour le choix de la base par comparaison entre les différentes bases du cas tridimensionnel, aussi que l'optimisation de la base choisie. La base optimisée ne montre aucune variation prépondérante du cas de trois dimensions à celui de deux dimensions. Une vérification de l'effet du nombre de couches confirme que les propriétés de surface convergeant rapidement avec l'épaisseur de slab quand le système est ionique, qui est due à la décroissance exponentielle du potentiel de Madelung bidimensionnel selon la direction de coordonnée z . Pour l'acétylène, nous avons utilisé une base étendue avec des fonctions polarisées pour un compromis raisonnable entre la précision et le coût de calcul. Nous avons utilisé les paramètres standards de troncation, pour l'étude

complète de l'adsorption de l'acétylène sur cette surface à différents taux de recouvrement avec une supercellule formée d'une seule couche de l'oxyde de magnésium MgO(001).

Nous avons montré l'existence d'une structure commensurable (2x2) qui contient deux molécules adsorbées au-dessus des atomes de magnésium et présente une structure pgg ; en faisant l'optimisation géométrique par la méthode de Hartree-Fock et avec celle de la densité fonctionnelle d'échange de Becke et de corrélation de Lee-Yang-Parr. La géométrie obtenue avec ces deux méthodes est en bon accord avec l'expérimental et les calculs semi-classiques. L'énergie obtenue avec la densité fonctionnelle est beaucoup mieux que celle de Hartree-Fock et le calcul semi-classique comparée à celle de l'expérimental. L'énergie d'adsorption est de valeur $E_{ad} = -25,204 \text{ kJ.mol}^{-1}$, l'énergie d'interaction latérale $E_{lat} = -14,770 \text{ kJ.mol}^{-1}$, ce qui a mis en évidence le rôle prépondérant des interactions électrostatiques ; d'où une répulsion à courte distance entre O^{-2} et la molécule C_2H_2 prouvée par la densité de charge différentielle. L'interaction latérale est très importante prouvée par la densité de charge différentielle de la monocouche d'acétylène par rapport à la molécule, déformée légèrement à cause de l'interaction latérale.

Signalons que c'est la première fois qu'une telle étude *ab initio* est réalisée pour l'acétylène, système physisorbé où les interactions électrostatiques sont prépondérantes.

La structure de la monocouche d'acétylène adsorbée sur MgO(001) étant maintenant clairement établie, nous pensons qu'un prolongement intéressant de ce travail pourrait consister à étudier le système avec plusieurs couches de MgO, et un cristal tridimensionnel de l'acétylène. Dans un autre registre, il serait intéressant d'utiliser d'autres logiciels pour l'étude de ce système avec différentes méthodes.

Annexe

C.1. XCrySDen

A été réalisé par Anton Kokalj(e-mail : Tone.Kokalj@ijs.si), mais l'idée initiale a été donnée par le professeur Mauro Causà(e-mail : Causa@al.unipmn.it). Ce programme contient deux parties : "Structure Builder" et "Property Analyzer" (fig.C.1.).

C.1.1. Structure Builder

Avec "Structure Builder" une nouvelle structure(cristal, slab, polymère, molécule) peut être construite. Ainsi que l'édition d'un fichier existant du CRYSTAL.

a- Geometrical Manipulator

Des manipulations géométriques ne sont pas triviales et il est nécessaire de les vérifier par visualisation (fig.C.2.).

C.1.2. Property Analyser

"Property analyser" est désigné pour faire l'analyse des propriétés pour CRYSTAL. Une bonne interface est faite pour reproduire les courbes de densités électroniques, le potentiel électrostatique, les structures de bande et la densité d'état.

C.2. Crgra98-Graphical Package

Ce programme traite les données écrites par CRYSTAL98 de l'unité fortran25, pour donner des fichiers résultats postscript. Cette version est dérivée de la version PC réalisée par le professeur Mauro Causà, et adaptée par Ales Zupan. Crgra98 permet la visualisation des propriétés calculées(structure de bande, densité d'état totale et projetée, densité de charge et

potentiel électrostatique). Propriétés calculées (structure de bande, densité d'état totale et projetée, densité de charge et potentiel électrostatique).

C.3. MOLDRAW

Un programme pour visualiser la géométrie en utilisant les données écrites dans l'unité fortran93 du logiciel CRYSTAL (e-mail: Ugliengo@ch.unito.it).

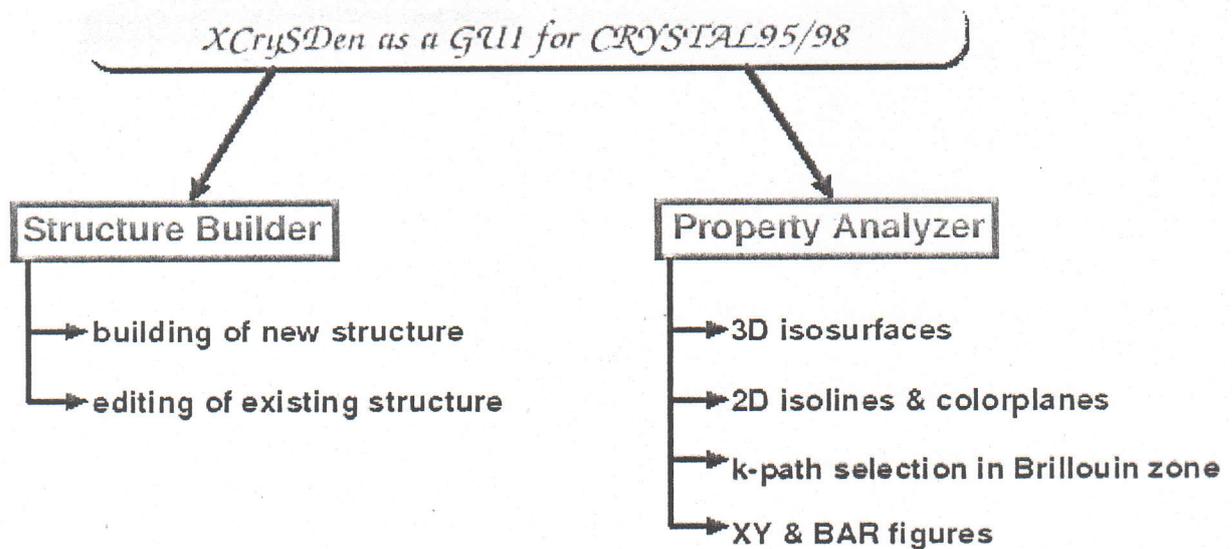


Figure.C.1- Schéma représentatif de XcrySDen

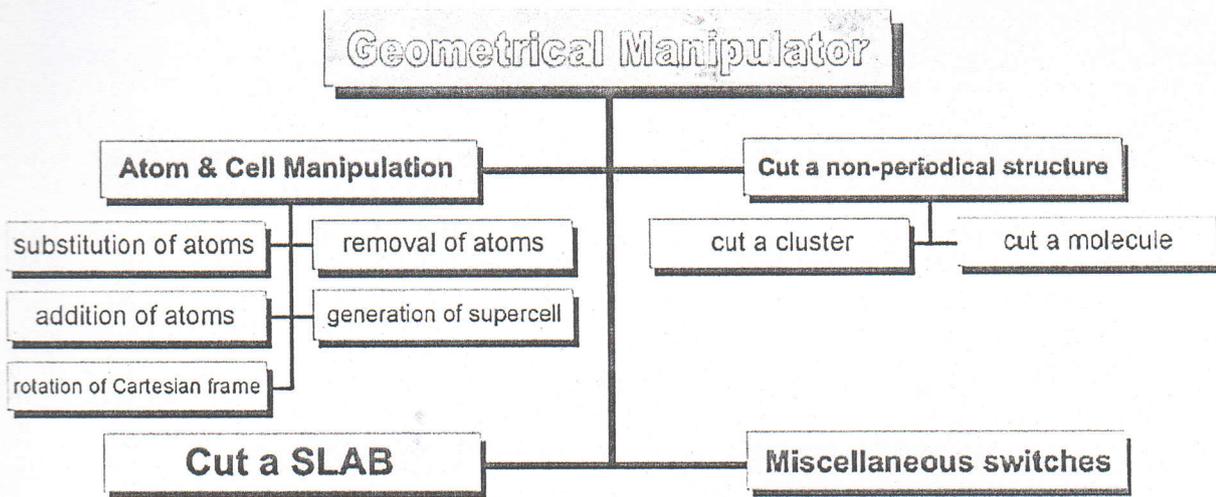


Figure.C.2- Schéma représentatif de "Geometrical Manipulator".

Bibliographie

Bibliographie

- [1]- D..M. Young et A.D. Crowell, Adsorption Physique des Gaz.
- [2]- T. ANGOT, thèse de Doctorat, Université d'Aix Marseille II(1990).
- [3]- K. Madih, thèse de Doctorat, Université d'Aix Marseille II(1986).
- [4]- M. Sidoumou, thèse de Doctorat, Université d'Aix Marseille II(1993).
- [5]-D.A. Arthur, D.L. Meixner, M. Boudart and S.M. George, J. Chem. Phys. 95. 8521 (1991).
- [6]- M. Trabelsi, thèse de Doctorat, Université d'Aix Marseille II(1993).
- [7] - S. Furuyama, H. Fujii , M. Kawamura and T. Morimoto, J. Phys. Chem. 82 (1978) 1028.
- [8] – E.A. Paukshtis, R.I.Soltanov and N.E. Yurchenko, Reaction Kinet. Catal. Lett. 16 (1981) 93.
- [9] – J.W. He , C.A. Estrada, J.S. Corneille, M.C. Wu and D.W. Goodman, Surf.Sci. 261 (1992) 164.
- [10] – D.L. Meixner, D.A. Arthur and S.M. George, Surf. Sci. 261 (1992) 141.
- [11] – J. Heidberg and D. Meine, Surf. Sci. Lett. 279 (1992) L175.
- [12] – J. Suzanne, V. Panella, D. Ferry and M. Sidoumou, Surf.Sci. Lett. 293 (1993) L912.
- [13] - D. Ferry, J. Suzanne, P.N.M. Hoang and C. Girardet, Surf. Sci.375(1997)315.
- [14] – D. Ferry and J. Suzanne, Surf.Sci. Lett. 345 (1996)19.
- [15] – J.P. Coulomb, Y. Lahrer, M. Trabelsi and I. Mirebeau, Mol. Phys. 81 (1994)1259.
- [16] – M. Trabelsi and J.P. Coulomb, Surf. Sci.272 (1992) L352.
- [17] – M. Sidoumou, V. Panella, and J. Suzanne, J. Chem.Phys.101,1 (1994).
- [18] – J. Heidberg, B. Redlich and D. Wetter, Ber. Bunsenges.Phys. Chem. 99 (1996) 1333.
- [19] – D. Wetter, Dissertation, Universität Hannover (1996).
- [20] – H. Weiss, Proceedings of the 16th European Conference on Surface (Genova,1996), Surf. Sci (sous presse).
- [21] – D. Ferry, A. Glebov, V. Senz, J. Suzanne, J.P. Toennies and H. Weiss, J. Chem. Phys. 105 (1996)1697.
- [22]- C. Kittel, Physique de l'état solide, 5^{ième} Ed. (Dunod Université, 1983).
- [23]- CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th Ed. (CRC Press Inc., 1997-1998).

- [24]- C. Giacobazzo, H.L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gill, G. Zacott, M. Catti (edition) C. Giacobazzo, Fundamentals of Crystallography, Berlin-Ibadan (1998).
- [25]- S. Russo and C. Noguera, Surf.Sci.262(1992)245.
- [26]- S. Russo and C. Noguera, Surf.Sci.262(1992)259.
- [27]- M. Causà, R. Dovesi, C. Pisani and C. Roetti, Surf.Sci.551(1986).
- [28]- C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, Hartree-Fock *Ab initio* Treatment of Crystalline Systems, Lectures Notes in Chemistry, volume 48. Springer Verlag, Heidelberg (1988).
- [29]- J.K.Labaowski, J.K. Andzelm. (eds), Density Methods in Chemistry, 1991, Springer-Verlag New York, Inc.
- [30]- E.R. Davidson and D. Feller, Chem. Rev.86(1986)681.
- [31]- James B. Feresman and Aileen Frish, Gaussian 94, Gaussian, Inc. Pittsburg (P.A)1995.
- [32]- V. Minkine, B. Simkine, R. Miniafv, Théorie de la Structure Moléculaire, Ed. Moscou 1982.
- [33]- Thomas M. Klapötke and Axel Schul, Quantum Chemical Methods in Main Group Chemistry, (1998) John Wiley and Sons, Ltd (chap7).
- [34]- P. Hohenberg, W. Kohn, Phys.Rev. B864,136(1964).
- [35]- W. Kohn, L.J. Sham, Phys.Rev.A1133,140(1965).
- [36]- T.Ziegler, Chem.Rev.91,651(1991).
- [37]- V.R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causà, N.M. Harrison, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, CRYSTAL98 User's Manual, University of Torino, Italy.
- [38]- C. Pisani (Ed), Quantum-Mechanical *Ab initio* Calculation of the Properties of Crystalline Materials, Lecture Notes in Chem; Vol.67, Springer-Verlag, Berlin 1996.
- [39]- D.J.Chadi and M.L.Cohen, Phys.Rev.B7, 692(1973).
- [40]- A.Balderschi, Phys.Rev.B7, 5212(1973).
- [41]- J.D.Joannopoulos and M.L.Cohen, J.Phys.C.6.1572(1973).
- [42]- D.J. Chadi and M.L.Cohen, Phys.Rev, B8, 5747 (1973).
- [43]- S.L.Cunningham, Phys.Rev.B10, 4988(1974).
- [44]- H.J.Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev.B13, 5188(1976).
- [45]- J.D.Pack and H.J. Monkhorst, Phys.Rev.B16, 1748(1977).
- [46]- D.J.Chadi, Phys.Rev.B16, 1746(1977).
- [47]- R.A.Evarstov and V.P.Smirnov, Phys.stat.sol. (b) 119, 9(1983).
- [48]- R.A.Evarstov and V.P.Smirnov, Phys.stat.sol. (b)99, 463(1980).
- [49]- G.Gilat and L.J. Raubenheimer, Phys.Rev.144.390(1966).
- [50]- G.Gilat, J.Comp.Phys. 10, 432(1972).

- [51]- G.Gilat and G.Dolling, Phys.Letters 8, 304(1964).
- [52]- Dans [47].
- [53]- J.A. Pople and R.K. Nesbet, J.Chem.Phys.22,571(1954).
- [54]- W.J.Hehre , R.F. Stewart and J.A. Pople, J.Chem.Phys. 51,2657(1969).
- [55]- William.J.Pietro ,Beverly. A.Levi ,Warren.J.Hehre and Robert F.Stewart ,Inorg.Chem.19 .2225(1980).
- [56]- W.J. Pietro ,E.S. Blurock ,R.F. Hout ,W.J. Hehre ,W.J. De Frees and R.F. Stewart ,Inorg. Chem.20,3650(1981).
- [57]- R. Ditchfield ,W.J. Hehre and J.A. Pople ,J.Chem.Phys.54,724(1971).
- [58]- J.S. Binkley ,J.A. Pople and W.J. Hehre ,J.Am.Chem.Soc,102,939(1980).
- [59]- M.S. Gordon ,J. Stephen Binkley ,J.A. Pople ,W.J. Pietro and W.J. Hehre ,J.Am.Chem. Soc.104,2797(1982).
- [60]- S. Huzinaga ,J.Chem.Phys .,42,1293(1965).
- [61]- F. B. Van Duijneveldt ,IBM Tech.Res.Rep.RJ 945(1971).
- [62]- H. Patridge ,J.Chem.Phys .,90,1043(1989).
- [63]- T.H. Dunning ,J.Chem.Phys .,55,716(1971).
- [64]- A.D. Mclean and G.S. Chandler, J.Chem.Phys.,72,5639(1980).
- [65]- Y. Bouteiller, C. Mijoule, M. Nizam ,J.C. Barthelat ,J.P. Dandey ,M. Pellissier and B. Silvi, Mol.Phys.65, 295(1988).
- [66]- P.J. Hay and W.R. Wadt, Chem.Phys.82, 270(1985).
- [67]- W.R. Wadt and P.J. Hay, J.Chem.Phys.82, 284(1985).
- [68]- P.J. Hay and W.R. Wadt, Chem.Phys.82, 299(1985).
- [69]- R. Dovesi, R. Orlando, C. Roetti, C. Pisani, Phys.stat.sol.(b)217,63(2000).
- [70] - C.Froese Fischer, The Hartree-Fock for Atoms, John Wiley and Sons , Inc ,New york(1977).
- [71] - D.R. Hartree and W. Hartree, Proc.Roy.Soc. A150, 9(1935).
- [72] - S.Raimes, The Wave Mechanics of Electrons in Metals, North Holland Amsterdam (1961).
- [73] - D.R. Hartree and W. Hartree, Proc.Roy. Soc.A157, 49(1936).
- [74] - G.G. Hall, Proc Roy.Soc.A205, 541(1951).
- [75] - S.F. Boys.Proc.Roy.Soc.A201, 125(1950).
- [76] - J.C. Slater, Phys.Rev.81, 385(1951).
- [77] - Wigner and Seitz, Phys.Rev. 43,804(1933).
- [78] - Wigner and Seitz, Phys.Rev. 46,509(1933).

- [79] – J.C. Slater and H.M. Krutter, *Phys.Rev.*47, 559(1935).
- [80] – L.H. Thomas, *Proc.Camb.Phil.Soc.*23, 542 (1926).
- [81] – E. Fermi, *Zeit. für, Phys*, 48,73(1928).
- [82] – P.A.M. Dirac, *Proc.Camb.Phil.Soc.*26,376(1930).
- [83] – C.C. J. Roothaan, *Rev.Modern.Phys.*32,179(1960).
- [84] – J.M. ANDRE, L. Gouverneur and G.Leroy, *Internat.J.Quantum.Chem.*1,451(1967)
- [85] – G. DEL RE, J. LADIK and G. BICZŐ, *Phys.Rev.*155, 997 (1967).
- [86] – A. KARPFFEN, *Internat.J.Quantum Chem.*19,1207(1981).
- [87]-R. Erdahl and V.H. Smith, Jr. (eds), *Density Matrices and Density Functionals*, 553-581. 1987, D. Freidel Publishing Company.
- [88]-A.D. Becke, *J.Chem.Phys.*88, 1053 (1988).
- [89]-M.D.Towler, A. Zupan and M. Causà, *Comp.Phys.Comm.*98, 181 (1996).
- [90]-J.P.Perdew and Alex.Zunger, *Phys.Rev.B*23, 5048 (1981).
- [91]-Référence dans [90].
- [92]- J.C. Slater, Timothy M. Wilson and J.H. Wood. *Phys.Rev.*179, 28(1969).
- [93]- S.H.Vosko, L. Wilk and M.Nusair, *Can.J.Phys.*58, 1200(1980).
- [94]- J.P.Perdew and Y. Wang, *Phys.Rev.*B45, 13244(1991).
- [95]- A.D.Becke, *Phys.Rev.*A38, 3098(1988).
- [96]- J.P.Perdew, J.H.Chevary, S.H.Vosko, K.A.Jackson, M.R.Pederson, D.J.Singh and C.Fiolhais, *Phys.Rev.*B46, 6671(1992).
- [97]- C.Lee, W.Yang and R.G.Parr, *Phys.Rev.*B37, 785(1988).
- [98]- J.P.Perdew, *Phys.Rev.*B33, 8822(1986).
- [99]- A.D.Becke, *J.Chem.Phys.*98, 5648(1993).
- [100]- J. Andzelm and E. Wimmer, *J.Chem.Phys.*96, 1280(1992).
- [101]- Benny G.Johnson, Peter M.W.Gill and John A.Pople. *J.Chem.Phys.*98, 5612(1993).
- [102]- C. Pisani, *J. Mol. Structure*, 463(1999)125-137.
- [103] – Dans [89].
- [104]- R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti and V.R. Saunders, *Phys.Rev.*B28,5781(1983).
- [105]- V.R. Saunders, C. Freyria-Fava, R. Dovesi, L. Salasco and C. Roetti, *Mol. Phys.* 77, 629(1992).
- [106]- M. Causà, R. Dovesi, R. Orlando, C. Pisani and V.R. Saunders, *J.Phys. Chem.* .92, 909(1988).
- [107]- C. Pisani and R. Dovesi, *Int.J.Quantum.Chem.*17, 501(1980).
- [108]- R. Dovesi, C. Pisani and C. Roetti, *Int.J.Quantum.Chem.*17, 517(1980).

- [109]- C. Pisani, E. Aprà and M. Causà, *Int.J.Quantum.Chem.*38, 395(1990).
- [110]- C. Pisani, E. Aprà, M. Causà and R. Orlando, *Int.J.Quantum.Chem.*38, 419(1990).
- [111]- R. Dovesi, *Int.J.Quantum.Chem.*29, 1755(1986).
- [112]- C. Zicovich-Wilson and R. Dovesi, *Int.J.Quantum.Chem.*67, 299(1998).
- [113]- C. Zicovich-Wilson and R. Dovesi, *Int.J.Quantum.Chem.*67, 311(1998).
- [114]- M. Gutowski and G. Chalassinski, *J.Chem.Phys.*98, 5540(1993).
- [115]- Thomas M. Klapötke and Axel Schul, *Quantum Chemical Methods in Main Group Chemistry*,(1998) John Wiley and Sons , Ltd (chap7).
- [116]- Joseph Callaway, *ACADEMIC PRESS* New York and London.1974 (chap.3).
- [117]- F. Daniel, Thèse de Doctorat, Université d'Aix Marseille II, (1997).
- [118]- M. Causà, R. Dovesi, C. Pisani and C. Roetti, *Surf.Sci.*215,259(1989).
- [119]- Tasker PW (1979a) *Phil Mag* A39: 119-136.
- [120]- Tasker PW (1979b) *J.Phys.C. Solid State Phys* 12:4977-4984.
- [121]- C.A. Scamehorn, N.M. Harrison and M.I. McCarthy, *J.Chem.Phys.*101 (1994) 1547.
- [122]- M.P. Habas, R. Dovesi and A. Lichanot, *J. Phys. Condens.*10 (1998) 6897.
- [123] - G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley and J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.* 89, 2193 (1988).
- [124]- D. Ferry, P.N.M. Hoang, J. Suzanne, J.P. Bibérian and M.A. Van Hove, *Phys.Rev.Lett.*78 (1997) 4237.
- [125]- S.K. Dunn and G.E. Ewing, *J.Phys.Chem.*97 (1992) 7993.
- [126]- S.K. Dunn and G.E. Ewing, *J.Vac.Technol.*A11 (4)(1993) 2078.
- [127]- S.K. Dunn and G.E. Ewing, *Faraday Discuss.* 96(1993) 00.
- [128]- C. Peters and J.A. Morrison, *Surf.Sci.*165 (1986) 355.
- [129]- J.C. Phillips, *Physics Today*, Vol 23, 23(1970).
- [130]- J.C. Phillips, *Phys.Rev.Lett.* 22,705(1969).
- [131]- Dans [129].
- [132]- M. Causà, R. Dovesi, C. Pisani and C. Roetti, *Acta Cryst.*B42, 274(1986).
- [133]- M. Catti, G. Valerio, R. Dovesi and M. Causà, *Phys.Rev.B.*49, 14179(1994).
- [134]- K. Doll, V.R. Saunders and N.M. Harrison, *J. Quantum. Chem* (sous presse).
- [135]- F. Jensen, *Introduction to COMPUTATIONAL CHEMISTRY*, JOHN WILEY & SONS Ltd, Chichester (1999).

RÉSUMÉ

Ce travail est une étude théorique de l'adsorption d'une molécule polaire, l'acétylène C_2H_2 sur la surface $MgO(001)$, et la comparaison avec les résultats expérimentaux et semi-classiques. Après avoir fait une étude de la surface $MgO(001)$ pour le choix de la base du cas tridimensionnel au cas bidimensionnel, et voir aussi l'effet du nombre de couche sur l'énergie de surface, nous avons fait un calcul *ab initio* complet Hartree-Fock (HF) et densité fonctionnelle (DFT) en utilisant le logiciel CRYSTAL98 de l'adsorption de l'acétylène sur cette surface. Elle conduit à une structure (2x2) avec une supercellule qui contient 2 molécules arrangées en "chevron" adsorbées au-dessous des atomes de magnésium et présente une structure Pgg. Cette structure est comme celle trouvée dans l'expérimental et le calcul semi-classique. L'énergie d'adsorption et d'interaction latérale de valeurs $E_{ad} = -25,204 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $E_{lat} = -14,77 \text{ kJ.mol}^{-1}$ respectivement, est en bon accord avec les résultats expérimentaux et semi-classiques avec une contribution d'environ 50% du terme de corrélation aux deux termes d'énergie d'interaction que celle issue du calcul HF et semi-classique. Ces valeurs d'énergie ont mis en évidence le rôle prépondérant des interactions électrostatiques confirmé par les densités de charge et les structures de bande. Ces résultats confirment la physisorption de cette molécule.

Mots clés

CRYSTAL
Ab initio
Densité fonctionnelle
Hartree-Fock
Corrélation
Adsorption
Physisorption

SUMMARY

We present a study of interaction of a polar molecule, namely acetylene C_2H_2 , with the $MgO(001)$ surface, and the comparison with experimental and semi-classical results. We have analysed two problems about $MgO(001)$ surface of the computational conditions to be adopted: first, how thick the slab parallel to the surface under study to be for appropriately simulating the surfaces properties of the crystal, and second whether the basis set that had proved adequate for the bulk is still acceptable for surface atoms or needed some changes. *Ab initio* Hartree-Fock (HF) and density functional (DFT) calculations using CRYSTAL98 software show a (2x2) structure with a unit cell having two glide planes, containing two molecules adsorbed on magnesium atoms and arranged in a T-shape. The geometry obtained at both levels of theory is similar that of experiment and semi-classical calculation. The energy obtained with the DFT method is in a good agreement with experiment than that of HF and semi-classical calculations, where the adsorption energy value is $E_{ad} = -25,204 \text{ kJ.mol}^{-1}$ with $E_{lat} = -14,77 \text{ kJ.mol}^{-1}$ the lateral energy, where the correlation term has a very large contribution to the interaction energy. Our calculations compared to other results show the important role of electrostatic interaction confirmed by charge densities and band structures. This study proves the physisorption of this molecule.

Keywords

CRYSTAL
Ab initio
Density functional
Hartree-Fock
Correlation
Adsorption
Physisorption