

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences

Département de Physique

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Matériaux et Composants

ETUDE THEORIQUE DE L' ADSORPTION ET DE L' ADHERENCE DES
PARTICULES DE METAL DE TRANSITION TITANE (Ti) SUR LA
SURFACE PROPRE
D'OXYDE DE MAGNESIUM MgO(001)

Par

Souad OUIR

Devant le jury composé de :

M. BENTAIBA	Maître de conférences, U.de Blida	Président
O. MOHAMMEDI	Maître de conférences, U.de Blida	Examineur
M. ABAIDIA	Maître de conférences, U.de Boumerdés	Examineur
K. FERDJANI	Maître de conférences, U.de Blida	Rapporteur
A. BOUMEDDIENE	Chargé de Cours, U.de Blida	Co-promoteur

Blida, Décembre, 2004

ملخص

قمنا خلال هذا العمل بدراسة الخصائص الهندسية و الإلكترونية للجسيمات المعدن Ti_x ($x = 1, \dots, 4$) معزولة و ممتازة فوق السطح $MgO(001)$ اعتمادا علي طريقة المبدأ الأول (*ab-initio*) الدوري. مثل السطح $MgO(001)$ و جسيمات المعدن Ti_x عبر نموذج الطبقات الذرية الدورية (*SLAB*) و الجزيئات الكبيرة (*CLUSTER*). عرفت البنيات الهندسية Ti_x و $Ti_x / MgO(001)$ المستقرة بالقيم المثلى لطاقت التلاحم و الإمتزاز. نوقش نوع الرابطة $Ti-Ti$ و $Ti-MgO$ من خلال تحليل كثافة الحالة و الشحن. حددت طبيعة الإمتزاز على أساس نتائج القيم المناسبة لكل من طاقة الإمتزاز ، فاصلة السطح البيئي و نوعية الرابطة $Ti_x - MgO(001)$.

RESUME

Les propriétés structurales et électroniques des particules de métal Ti_x ($x = 1 - 4$) isolées et adsorbées sur la surface propre $MgO(001)$ sont prédites à l'aide d'un calcul *ab-initio* périodique. La surface $MgO(001)$ et les particules de métal Ti_x sont représentées par le modèle slab et cluster.

Les structures géométriques Ti_x et $Ti_x / MgO(001)$ ($x = 1, \dots, 4$) stables sont définies par les énergies de cohésion et d'adsorption optimales. Le type de la liaison $Ti-Ti$ et $Ti-MgO(001)$ est discuté à partir de l'analyse de la densité d'état et de charge. La nature de l'adsorption est établie sur la base des valeurs relatives à l'énergie d'adsorption, à la distance adsorbats-adsorbant et au type de liaison à l'interface $Ti_x - MgO(001)$.

ABSTRACT

The structural and electronic properties of the isolated and adsorbed microclusters Ti_x ($x=1... 4$) on $MgO(001)$ surface are predicted by *ab-initio* periodic approaches. The surface $MgO(001)$ and the microclusters Ti_x are represented by Slab and Cluster model. The stable geometric structure Ti_x and $Ti_x/MgO(001)$ ($x = 1, \dots, 4$) are defined by the optimal cohesive and adsorption energy. The type of bounding $Ti-Ti$ and $Ti-MgO(001)$ are discussed from the analysis of the density of stat and charge. The nature of adsorption is determined from the result of relative value to the adsorption energy, the interface separation and the type of bounding at interface $Ti_x-MgO(001)$.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été mené au sein du laboratoire « LASICOM » du département de physique, faculté des sciences, Université Saad Dahlab de Blida. Je tiens à remercier le Docteur K. Ferdjani, Maître de conférences à l'Université Saad Dahlab et Directeur du laboratoire, pour avoir accepté d'être le rapporteur de mon mémoire, ainsi que pour son encouragement constant et la grande confiance qu'il m'a accordée. Je lui en suis très reconnaissante.

J'adresse mes plus sincères remerciements à mon co-promoteur A. Boumeddiene pour avoir accepté de diriger ces recherches. Ses remarques et les nombreuses discussions constructives que nous avons eues ensemble ont permis au mémoire de gagner en fond et en forme.

Mes remerciements vont également au Dr Bentaiba, Maître de conférences et Chef de Département de Physique à l'Université Saad Dahlab, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de mémoire.

Madame Mohammedi, Maître de conférences à l'Université Saad Dahlab, a accepté d'examiner et de juger ce travail et je l'en remercie. J'espère qu'elle y a trouvé un nouvel outil qui sera bénéfique pour son groupe.

Je tiens à remercier vivement Dr Abaidia, Maître de conférences à l'Université de Boumerdès, d'avoir accepté de participer au jury et pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce mémoire.

Un grand merci à tous les autres membres du laboratoire « LASICOM » ainsi qu'à mes amis thésards, passés et présents.

J'aimerais remercier tout particulièrement le Dr. Hanachi de l'Université de Bordeaux I (France) pour la documentation qu'il a mise à ma disposition.

Je ne sais comment remercier mon mari M.Yacine et lui exprimer toute ma reconnaissance pour son aide précieuse et son soutien durant ces années. Son expérience des systèmes informatiques a été pour moi un atout certain et m'a permis de mener à bien ce travail. Comme je tiens à remercier mon beau frère Tewfik pour son aide et sa disponibilité.

Un remerciement particulier va à mes parents pour leur support moral et matériel, ils trouveront ici l'expression de ma gratitude et mes remerciements.

Je remercie également tout le personnel du Département de Physique de l'Université Saad Dahlab.

TABLE DES MATIERES

RESUME.....	1
REMERCIEMENTS.....	2
TABLE DE MATIERES.....	4
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	5
INTRODUCTION.....	9
1. PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES DE LA SURFACE MgO (001) ET DU METAL DE TRANSITION Ti	12
1.1. Surface de l'oxyde de magnésium MgO(001).....	12
1.2. Propriétés du métal Ti.....	21
2. METHODES DE CALCUL.....	23
2.1. Approximation de Hartree-Fock périodique.....	23
2.2. Théorie de la fonctionnelle de densité.....	28
2.2.1. Approximation de la densité locale	29
2.2.2. Approximation du gradient généralisé	30
2.2.3. fonctionnelles hybrides.....	31
2.3. Les bases.....	32
2.3.1. Les bases contractées.....	32
2.3.2. Les bases avec un potentiel effectif de cœur (ECP).....	33
2.3.3. Les bases auxiliaires.....	33
3. ETUDE DES PROPRIETES DES PARTICULES DE METAL Ti_x ET DES STRUCTURES $Ti_x / MgO(001)$	34
3.1. Détails de calcul.....	36
3.2. Propriétés géométriques et électroniques des particules de métal Ti_x	41
3.2.1. Structures et paramètres géométriques.....	41
3.2.2. Propriétés électroniques.....	43
3.3. Propriétés géométriques et électroniques des structures $Ti_x/MgO(001)$	46
3.3.1. Structures géométriques.....	46
3.3.2. Propriétés électroniques.....	59
3.4. Discussions et comparaison.....	70
3.5. Nature de l'adsorption.....	80
CONCLUSION.....	81
REFERENCES.....	82

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.

Figure 1.1	Structure cristalline de l'oxyde de magnésium MgO bulk et de la surface idéale parallèle au plan réticulaire (001).....	13
Figure 1.2	Structure de bandes d'énergie du bulk MgO et de la surface MgO(001) avec un calcul UHF, B3LYP et B3PW.....	16
Figure 1.3	Densité d'état totale et projetée sur les atomes O, Mg et les orbitales atomiques s, p de l'oxygène, avec un calcul RHF, du bulk MgO et de la surface MgO(001).....	18
Figure 1.4	Densité d'état totale et projetée sur les atomes O, Mg et les orbitales atomiques s, p de l'oxygène, avec un calcul B3LYP, du bulk MgO et de la surface MgO(001).....	19
Figure 1.5	Densité d'état totale et projetée sur les atomes O, Mg et les orbitales atomiques s, p de l'oxygène, avec un calcul B3PW, du bulk MgO et de la surface MgO(001).....	20
Figure 1.6	Structures cristallines du métal Ti , phase α de paramètres de mailles a et c et phase β de paramètre a.....	21
Figure 2.1	Algorithme de résolution SCF des équations de Roothaan et Hall.....	28
Figure 3.1	Modèles de particules de métal Ti_x (x= 2, 3 et 4) et de la surface MgO(001).....	35
Figure 3.2	Sites d'adsorption géométriques de la surface MgO(001).....	40
Figure 3.3	Densité de charge totale et différentielle des particules de métal Ti_x (x=2, 3 et 4).....	45
Figure 3.4	Variation de l'énergie d'adsorption en fonction de la distance Ti-(O , Mg , O-O). Les valeurs de l'énergie d'adsorption sont celles d'un calcul UHF, B3LYP et GGA et un taux de couverture $\theta=1/1$	47
Figure 3.5	Densité d'état projetée (LDOS) sur les trois couches atomiques externes de la surface MgO (001) seule et en présence de l'adotome Ti.....	49
Figure 3.6	Cellules élémentaires de la surface MgO(001).....	50
Figure 3.7	Energie d'adsorption en fonction de la distance Ti-O. les valeurs sont obtenues avec un calcul UHF, B3LYP et GGA et un taux de couverture variable.....	51

Figure 3.8	Structure monomère Ti / MgO(001) dans la cellule de référence (1x1) P de la surface MgO(001).....	53
Figure 3.9	Variation de l'énergie d'adsorption par atome en fonction de la distance Ti-O et Ti-Ti de la structure dimère Ti /MgO(001). La valeur de l'énergie est celle d'un calcul GGA	54
Figure 3.10	Structure dimère Ti / MgO(001) dans la cellule de référence (1x2)P de la surface MgO(001).....	54
Figure 3.11	Structure trimère Ti / MgO(001) dans la cellule de référence ($\sqrt{2} \times 3\sqrt{2}/2$)P de la surface MgO(001).....	55
Figure 3.12	Variation de l'énergie d'adsorption par atome en fonction de la distance Ti-MgO(001) (a) et de l'angle α entre deux atomes Ti (b) de la structure Ti_3 /MgO(001). Les valeurs de l'énergie sont celles d'un calcul GGA...	56
Figure 3.13	Structure tétramère Ti / MgO(001) dans la cellule de référence (2x2)P de la surface MgO(001).....	57
Figure 3.14	Variation de l'énergie d'adsorption par atome en fonction de la distance Ti-MgO(001)(a) et de l'angle de liaison α entre deux atomes Ti (b) de la structure Ti_4 /MgO(001). Les valeurs de l'énergie sont celles d'un calcul GGA.....	58
Figure 3.15	Structure de bandes d'énergie des structures Ti_1 /MgO(001), Ti_2 /MgO(001), Ti_3 /MgO(001) et Ti_4 /MgO(001).....	60
Figure 3.16	Densité d'état totale et projeté sur les atomes O, Mg et Ti et les orbitales atomiques s, p et d de l'atome Ti du Ti_1 /MgO(001).....	63
Figure 3.17	Densité d'état totale et projeté sur les orbitales atomiques d de l'atome Ti du Ti_1 /MgO(001).....	64
Figure 3.18	Densité d'état totale et projeté sur les atomes O, Mg et Ti et les orbitales atomiques s, p et d de l'atome Ti du Ti_x /MgO(001) ($x=2,3,4$).....	65
Figure 3.19	Densité d'état totale et projeté sur les orbitales atomiques d de l'atome Ti du Ti_x /MgO(001) ($x=2,3,4$).....	66
Figure 3.20	Distribution de la densité de charge totale et différentielle de la structure Ti_1 /MgO(001) et Ti_2 / MgO(001).....	67
Figure 3.21	Distribution de la densité de charge totale et différentielle de la structure Ti_3 /MgO(001) suivant la direction [110] et [010].....	68
Figure 3.22	Distribution de la densité de charge totale et différentielle de la structure Ti_4 /MgO(001) suivant la direction (a) [100] et (b) [110].....	69
Figure 3.23	Densité de charge totale et différentielle de la surface MgO(001).....	75

Figure 3.24	Densité d'état (LDOS) projetée sur la monocouche Ti_1 et la surface MgO (001) obtenue avec un calcul GGA.....	76
Figure 3.25	Densité de charge totale des particules Ti_x avant et après l'interaction avec la surface MgO(001).....	77
Figure 3.26	Densité de charge différentielle des particules Ti_x avant et après l'interaction avec la surface MgO(001).....	78
Figure 3.27	Structure de bandes d'énergie des structures $Ti_x / MgO(001)$ ($x=1, 2, 3$ et 4) et de la surface MgO(001) seule	79
Tableau 1.1	valeurs expérimentale et théorique de la relaxation des atomes Mg et O de la surface MgO(001).....	13
Tableau 1.2	Energie de la surface MgO(001) avec le modèle Slab à n couches atomiques.....	14
Tableau 1.3	Degré d'ionocité des atomes Mg et O, la charge de recouvrement et le transfert de charge de la surface MgO(001) et du bulk MgO.....	15
Tableau 1.4	Variation de l'énergie de gap de la surface MgO(001) et du bulk MgO avec différentes méthodes de calculs.....	17
Tableau 1.5	Propriétés physiques du Titane.....	22
Tableau 3.1	Valeurs des exposants et coefficients des couches de valence de l'atome Ti seul et dans la structure $Ti_x / MgO(001)$	37
Tableau 3.2	Energie d'interaction par atome Ti d'une particule de métal Ti_x	41
Tableau 3.3	Longueurs et angles de liaison entre les atomes Ti et la densité de spin d'une particule de métal Ti_x	42
Tableau 3.4	Population des couches atomiques de l'atome Ti des particules de métal Ti_x ($x=1, 2, 3$ et 4).....	44
Tableau 3.5	Variations de la charge dans les $O.A_c$ et $O.A_v$ de l'atome Ti et de la charge de recouvrement entre les atomes Ti des particules de métal Ti_x	44
Tableau 3.6	Valeurs optimales de l'énergie d'adsorption calculées aux sites O, Mg et O-O a l'aide du modèle Slab d'épaisseur n et un calcul UHF, B3LYP et GGA.....	48

Tableau 3.7	Distances optimales entre adatome Ti et la surface MgO(001). Les Valeurs optimales sont calculées avec différents taux de couverture et un calcul UHF, B3LYP et GGA.....	52
Tableau 3.8	Quantité de charge transférée des O.A de valence vers les O.A de cœur de l'atome Ti et de l'atome Ti vers les atomes Mg et O dans les structures $Ti_x / MgO(001)$ avec $x=1,2,3$ et 4.....	61
Tableau 3.9	Quantité de charge transférée des O.A de valence de l'atome Ti dans les structures $Ti_x / MgO(00)$	61
Tableau 3.10	Valeurs optimales des distances (Ti-Ti) des micro clusters Ti_x isolés et adsorbés avec la méthode GGA.....	70
Tableau 3.11	Distribution de charges sur les orbitales de l'atome Ti des structures Ti_x seules et adsorbées sur la surface MgO(001).....	72
Tableau 3.12	Distribution de charges sur les orbitales des atomes Mg et O de la surface MgO(001) seule et en présence d'atome Ti.....	73
Tableau 3.13	Charge de recouvrement entre plus proche voisin du micro cluster Ti_x isolés et adsorbés sur la surface MgO(001).....	73
Tableau 3.14	Valeurs optimales de l'énergie d'adsorption par atome et des distances Ti-MgO(001)) des structures $Ti_x / MgO(001)$ avec la méthode GGA...	80

INTRODUCTION

Les oxydes de métaux (MgO, TiO₂, Al₂O₃, SnO₂, ...) sous forme de cristaux, nanocristaux ou couches minces jouent un rôle important dans plusieurs applications technologiques [1-5]. En présence de matériaux adsorbés ou déposés en couches minces, les oxydes de métaux sont utilisés comme substrat dans divers domaines de la catalyse hétérogène, du contrôle de pollution ou de la croissance cristalline [5-8]. La diversité dans l'application a fait de l'étude théorique et expérimentale de la structure oxyde de métaux / (adsorbant, couches minces) un sujet de recherche pluridisciplinaire réparti entre la science des matériaux, la chimie des surfaces et la nanotechnologie. Actuellement de nombreux travaux sur la catalyse hétérogène s'intéressent à la relation entre la réactivité des sites en surface, l'énergie d'adsorption et la nature de la liaison à l'interface oxyde de métaux – adsorbant. Le calcul de l'énergie d'adhérence, des propriétés structurales, la modélisation des agrégats observée dans les mécanismes de croissance cristalline à l'aide de micro-cluster sont également nécessaires à la compréhension de la formation de couches minces de matériaux cristallins sur des substrats d'oxyde de métaux [9-18].

La réactivité de la surface est une propriété fondamentale dans la sélection d'un substrat destiné à être utilisé en technologie. Le degré de rugosité, la diminution du nombre des proches voisins, les défauts de surface constituent avec les impuretés et les charges ioniques présentes à la surface les propriétés géométriques et chimiques qui sont à l'origine de la réactivité surfacique. La réactivité varie également selon l'orientation cristalline de la surface d'un même matériau [19-21]. Une diminution du nombre des proches voisins est une caractéristique d'une surface fortement réactive. La réactivité de la surface propre des oxydes de métaux, résultante des charges ioniques régulières, peut être ainsi améliorée par la création de lacunes ou l'injection d'impuretés en surface. La possibilité d'affecter le nombre des proches voisins en surface est exploitée en théorie ou de nombreux modèles de surface à réactivité contrôlée sont proposés.

La synthèse de plusieurs résultats expérimentaux et de différents calculs théoriques montrent que la structure cristalline de la surface des oxydes de métaux se compose de couches atomiques relaxées [3,5,22]. La distance entre les couches atomiques et le paramètre de maille en surface différent de ceux du bulk. A l'équilibre, après relaxation, il en résulte une surface reconstruite stable. La réduction de la charge par hydrolisation avec

la relaxation et le champ de Madlung sont les mécanismes prédominants qui conduisent à une surface d'oxyde de métaux stable [5].

La surface réelle de l'oxyde de magnésium (MgO) obtenue par clivage, polissage ou d'autres techniques présente à l'échelle atomique une rugosité importante et contient différentes sortes de défauts [20,23,24]. L'existence simultanée d'une forte rugosité, de sites réguliers (O^- , Mg^{++} , ...) et de sites aléatoires, représentant les défauts, déterminent une forte réactivité de la surface de l'oxyde de magnésium. Les sites aléatoires, entourés d'un nombre de proches voisins inférieur à celui des sites réguliers sont plus réactifs. La structure géométrique et le comportement chimique de la surface de l'oxyde de magnésium parallèle au plan de clivage idéal (001) sont ceux d'une surface périodique parfaite [2,8,10,18,23]. En particulier, les sites ioniques et cationiques ont un degré d'ionité proche de celui des ions en bulk et une distribution régulière dans des couches atomiques faiblement relaxées et dilatées. La surface parfaite MgO(001) est ainsi non reconstruite peu réactive mais s'apprête plus facilement à l'analyse expérimentale et à la modélisation théorique. Dans un calcul *ab-initio*, la surface propre MgO(001) ou en présence d'adsorbant est définie par une entité bidimensionnelle périodique, de période identique à celle d'un plan réticulaire qui lui est parallèle. De ce fait, la surface MgO(001) est souvent représentée à l'aide de modèles cluster à symétrie ponctuelle, slab et cluster périodiques. Les défauts de surface, caractéristiques d'une surface réelle sont souvent modélisés à l'aide de modèles slab et cluster, toutefois la distribution aléatoire des défauts constitue l'utilisation limite des modèles périodiques.

Les particules de métal constituent un état de la matière intermédiaire entre les phases solide et gazeuse. En catalyse hétérogène, les deux phases sont celles du flux d'atomes métal adsorbés et les couches minces de métal déposées sur un substrat. L'activité catalytique, les propriétés structurales et électroniques de l'interface métal – oxyde de métal sont partiellement affectées par la taille et le degré de dispersion des particules de métal sur la surface adsorbante. La compréhension des mécanismes de formation de couches minces de métal à partir d'agrégats de petites tailles ou d'îlots de métal déposés repose en grande partie sur le comportement des particules de métal. Actuellement peu de connaissances fondamentales existent sur la relation entre les propriétés structurales, électroniques et dimensionnelles des particules de métal. L'évolution de l'état de spin en fonction de la taille est une autre propriété des particules de

métal dont le contrôle promet énormément dans le développement de nanomatériaux magnétiques nouveaux [5].

Nous proposons dans ce mémoire de magistère d'étudier théoriquement le comportement de l'adsorption et de l'adhérence des particules de métal de transition Titane (Ti) sur la surface propre de l'oxyde de magnésium MgO(001). Pour cela nous avons utilisé des calculs *ab initio* SCF-LCAO « Champ Self Consistant- Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques » basés sur les approximations de Hartree-Fock (HF) et de la fonctionnelle de densité (DFT) périodiques. Les calculs sont réalisés à l'aide des codes de calcul GAUSS98 et CRYSTAL98. Les propriétés structurales et électroniques des particules de métal Ti_x seules et en interaction avec la surface propre MgO(001) sont calculées à l'état fondamental. Prédire la nature physisorbée ou chimisorbée, le type d'interaction mis en jeu entre les particules de métal Ti et la surface MgO(001) et aussi l'influence de la symétrie carré du substrat sur les propriétés des particules de métal Ti adsorbées est notre objectif.

Nous présentons dans le premier chapitre les données expérimentales et théoriques disponibles sur les propriétés physiques, structurales et électroniques de la surface MgO(001) et du métal Ti.

Dans le deuxième chapitre, sont résumées les méthodes de calcul *ab-initio*.

Le troisième chapitre comprend les détails de calcul, les résultats et discussions de l'étude des propriétés des particules Ti_x et des structures $Ti_x / MgO(001)$.

Enfin, les propriétés remarquables caractéristiques des structures $Ti_x / MgO(001)$ optimales et les perspectives qui ressortent de cette étude sont résumées dans une conclusion générale.

CHAPITRE 1

PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES DE LA SURFACE MgO(001) ET DU METAL DE TRANSITION Ti

L'étude théorique des propriétés de particules de métal Ti seules, adsorbées ou déposées sur la surface MgO(001) développée dans le présent mémoire est effectuée avec un nombre minimal de grandeurs physico-chimiques. La structure cristalline, le groupe de symétrie d'espace de la surface MgO(001), la configuration électronique et les bases de fonction orbitales atomiques des atomes Ti, Mg et O sont un minimum nécessaire à un calcul SCF-LCAO- HF et DFT périodiques. Les paramètres expérimentaux caractéristiques de MgO et du métal Ti massif ou en couches minces sont également utiles à l'interprétation des résultats obtenus. Nous présentons dans cette partie l'essentiel de ces propriétés dont celles obtenues à l'aide de calculs *ab-initio*.

1.1. Surface de l'Oxyde de Magnésium (MgO(001))

L'oxyde de magnésium MgO cristallise dans une structure cubique F type NaCl de paramètre $a=4.21 \text{ \AA}$ et de symétrie d'espace $F_{m\bar{3}m}$ (Figure 1.1). La surface parallèle au plan réticulaire (001), obtenue à partir d'un clivage naturel de MgO, est de structure cristalline carrée et de symétrie d'espace $P_{4/mmm}$ (Figure 1.1). La corrugation géométrique de la surface MgO(001), résultante de la différence de taille entre les ions Mg^{2+} ($r=0.86 \text{ \AA}$) et O^{2-} ($r=1.26 \text{ \AA}$), est relativement importante[26,27]. Les atomes Mg et O des plans atomiques les plus externes, faiblement relaxés (tableau 1.1), déterminent une surface MgO(001) stable non reconstruite.

La structure géométrique obtenue avec un calcul *ab-initio* se résume dans la plupart des travaux aux calculs de l'épaisseur du slab, de la relaxation et du réseau commensurable de la surface MgO(001). La structure de bandes d'énergie, la densité d'état et la distribution de charge représentent l'essentiel des propriétés électroniques de la surface MgO(001).

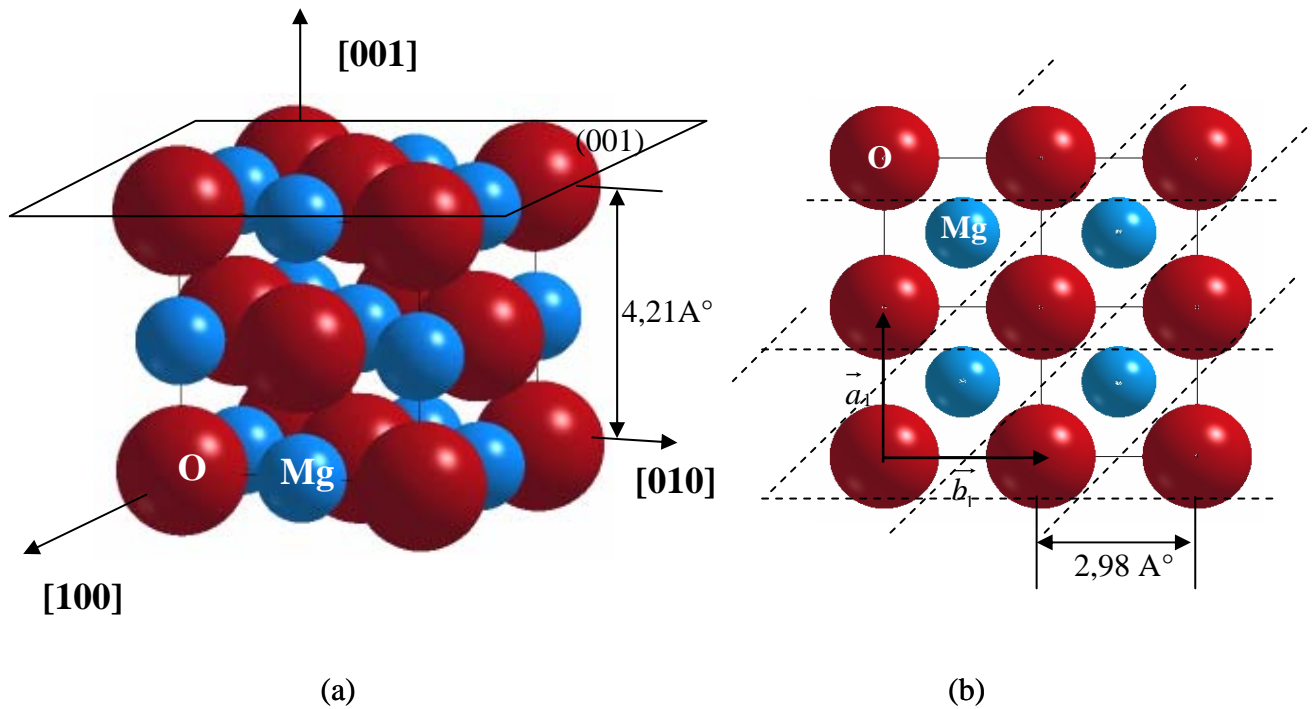


Figure 1.1: Structure cristalline de l'oxyde de magnésium MgO bulk (a) et de la surface idéale parallèle au plan réticulaire (001) (b).

\vec{a}_1 et \vec{b}_1 désignent les vecteurs de translation fondamentaux de la surface MgO(001). La cellule élémentaire primitive (P) type Wigner Seitz (W.S) (-----) contient deux atomes : Mg et O.

Tableau 1.1 : Valeurs expérimentales et théoriques de la relaxation des atomes Mg et O de la surface MgO(001).

Techniques	Relaxation (%)
LEED « Low Energy Electron Diffraction » [2,28]	+1±2
RHEED « Reflection High-Energy Electron Diffraction » [2,28]	0 à +3
GIXS « Grazing Incidence X-ray Scattering » [28]	-0.6±0.4
Tight – Binding Model [2,28]	-1.4 ± 1.4
Shell-model [2,28]	+0.4
<i>Ab-initio</i> – (HF, B3LYP, LDA et GGA) [7,28]	-0.6 à +0.4

La convergence des propriétés géométriques et électroniques de la surface MgO(001) vers celles du bulk MgO ainsi que celles des valeurs de l'énergie de surface vers la valeur expérimentale sont une référence dans le calcul du nombre maximal n de couches atomiques définissant l'épaisseur de la surface.

Les approximations RHF, B3LYP et B3PW et les bases de fonctions [8-511G(d)] et O [8-411G(d)] sont les conditions de calcul optimales pour l'étude des propriétés de la surface MgO(001) dans son état fondamental.

Des calculs SCF-LCAO-(RHF, B3LYP, B3PW) périodiques [2,29-31], montrent que les plans atomiques les plus externes présentent une relaxation négligeable dont résulte une surface MgO(001) non reconstruite. L'énergie de surface est définie dans le

modèle slab par la relation :

$$E_s = \frac{(nE_b - E^n)}{2} \quad (1.1)$$

dans laquelle E_b et E^n représentent respectivement les énergies du bulk MgO et du Slab à n couches atomiques. Les valeurs de l'énergie de surface avec n variant de 1 à 4 sont en bon accord avec celles de l'expérimental. Une comparaison des mêmes valeurs montre que l'énergie de la surface MgO(001) est indépendante de n (tableau 1.2). L'épaisseur du slab est ainsi définie seulement par le degré d'influence du nombre de couches atomiques sur le comportement des propriétés électroniques de la surface MgO(001).

Tableau 1.2 : Energie de la surface MgO(001) avec le modèle Slab à n couches atomiques.

Nombre de couches atomiques n	E_s (u.a)
1	0.025
2	0.024
3	0.024
4	0.024
Exp [2]	0.021-0.024

L'analyse de la distribution des charges montre que le degré d'ionicté des atomes Mg et O de la surface MgO(001) est atténué par rapport à celui du bulk MgO (Tableau 1.3)

avec une préservation du caractère ionique de la surface MgO(001). Le transfert de charges et la population de recouvrement entre les atomes Mg et O de la surface sont faibles (Tableau 1.3). D'autre part le degré d'ionicté, le transfert de charges et la population de recouvrement à la surface convergent vers celles du bulk MgO quand l'épaisseur n du slab varie de 1 jusqu'à 3.

La structure électronique de la surface MgO(001) est décrite par une structure de bandes d'énergie plates plus large que celle du bulk MgO (Figure 1.2). Une valeur optimale de l'énergie de gap est produite avec un calcul HF périodique (Tableau 1.4). Le caractère plat des bandes d'énergie est attribué au comportement ionique de la surface MgO(001).

Tableau 1.3 : Degré d'ionicté des atomes Mg et O ($X(\text{Mg}^{+x}), Y(\text{O}^{-y})$), la charge de recouvrement ($q_{\text{Mg-O}}$) et le transfert de charge de la surface MgO(001) et du bulk MgO.

		n	$Y(\text{O}^{-y})$	$X(\text{Mg}^{+x})$	$q_{\text{Mg-O}}$	Transfert De charge
RHF [2,29,31]	surface	1 - 3	1.81 - 1.94 1.84 - 1.87*	1.82 - 1.94 1.84 - 1.87*	0.005 - 0.017 0.019 - 0.010*	0.17 - 0.059 0.151-0.128*
	bulk		1.86 - 1.93 1.89*	1.86 - 1.93 1.89*	0.011 - 0.009 0.01*	0.061- 0.11 0.110*
B3LYP [29,31,23]	surface	1 - 3	1.76 - 1.86 1.78 - 1.81*	1.76 - 1.89 1.78 - 1.81*	0.05 - 0.014 0.025-0.015*	0.236 - 0.136 0.212-0.185*
	bulk		1.85 - 1.82 1.82*	1.85 - 1.82 1.82*	0.065 - 0.001 0.050*	0.18 - 0.148 0.170*
B3PW [29,31]	surface	1 - 3	1.77 - 1.88	1.77 - 1.88	+0.04- - 0.016	0.224 - 0.118
	bulk		1.83 - 1.88	1.83 - 1.88	+0.06- -0.01	0.12 - 0.17
GGA*	surface	1-3	1.77 - 1.79	1.77 - 1.79	0.026-0.015	0.220-0.176
	bulk		1.86	1.86	0.006	0.186

(* : Nos calculs)

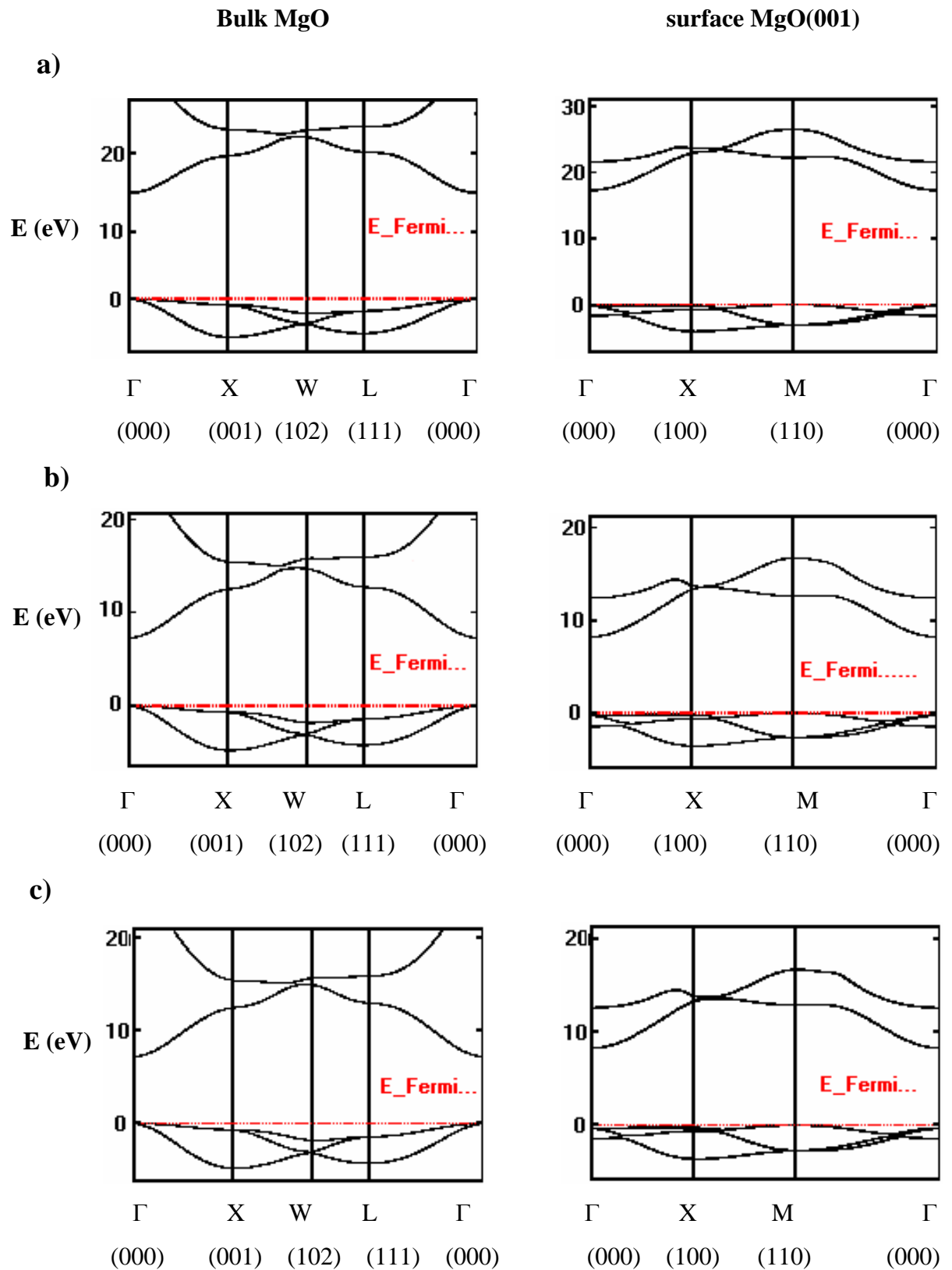


Figure 1.2 : Structure de bandes d'énergie du bulk MgO et de la surface MgO(001) avec un calcul (a) RHF, (b) B3LYP et (c) B3PW.

L'énergie de gap (E_g) de la surface MgO(001) dépend de la méthode de calcul et du nombre de couche atomique n (Tab.I-4). La valeur de E_g , plus importante en surface, converge également vers celle du bulk MgO quand n croit de 1 à 3 (tableau 1.4).

Le spectre de la densité d'état de la surface MgO(001) et du bulk MgO sont différents. Le passage du bulk MgO à la surface MgO(001) se traduit par une augmentation de l'amplitude et un rétrécissement du spectre de la densité d'état (DOS) dans la bande de valence au voisinage du niveau de Fermi (Figure 1.3-5), les liaisons pendantes présentes en surface sont à l'origine de ces modifications. La densité d'état totale (DOS) de la surface MgO (001) ou celle du bulk MgO se compose principalement des orbitales atomiques P_x , P_y et P_z de l'atome d'oxygène (Figure 1.3-5).

Tableau 1.4 : Energie de gap (E_g) de la surface MgO(001) et du bulk MgO obtenue par différentes méthodes de calculs.

		Surface			bulk
n		1	2*	3*	
Eg(eV)	RHF [29,31]	7.80 – 8, 8.75*	8.21	8.14	6.80 - 8.3, 7.98*
	B3LYP [29]	9.25, 8.50*	7.99	7.51	7.21
	B3PW [29]	9.25	-	-	6.9
	GGA*	6.55	5.85	5.67	5.28
	Exp [26,27]	7.3			7.7

(* : Nos calculs)

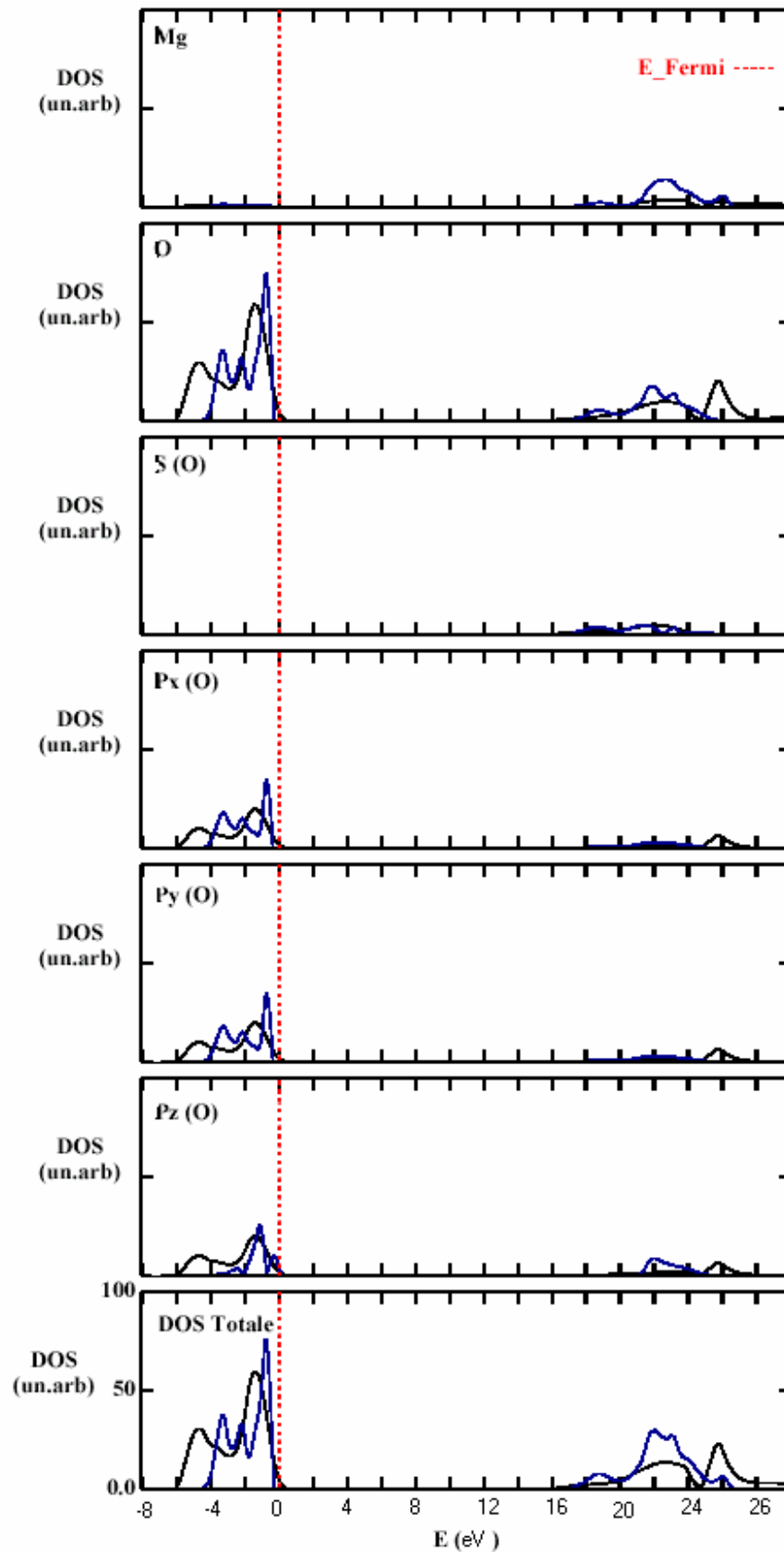


Figure 1.3 : Densité d'état totale et projetée sur les atomes O, Mg et les orbitales atomiques s, p de l'oxygène, avec un calcul RHF, du bulk MgO (—) et de la surface MgO(001) (—) représentée par le modèle Slab d'épaisseur $n=1$.

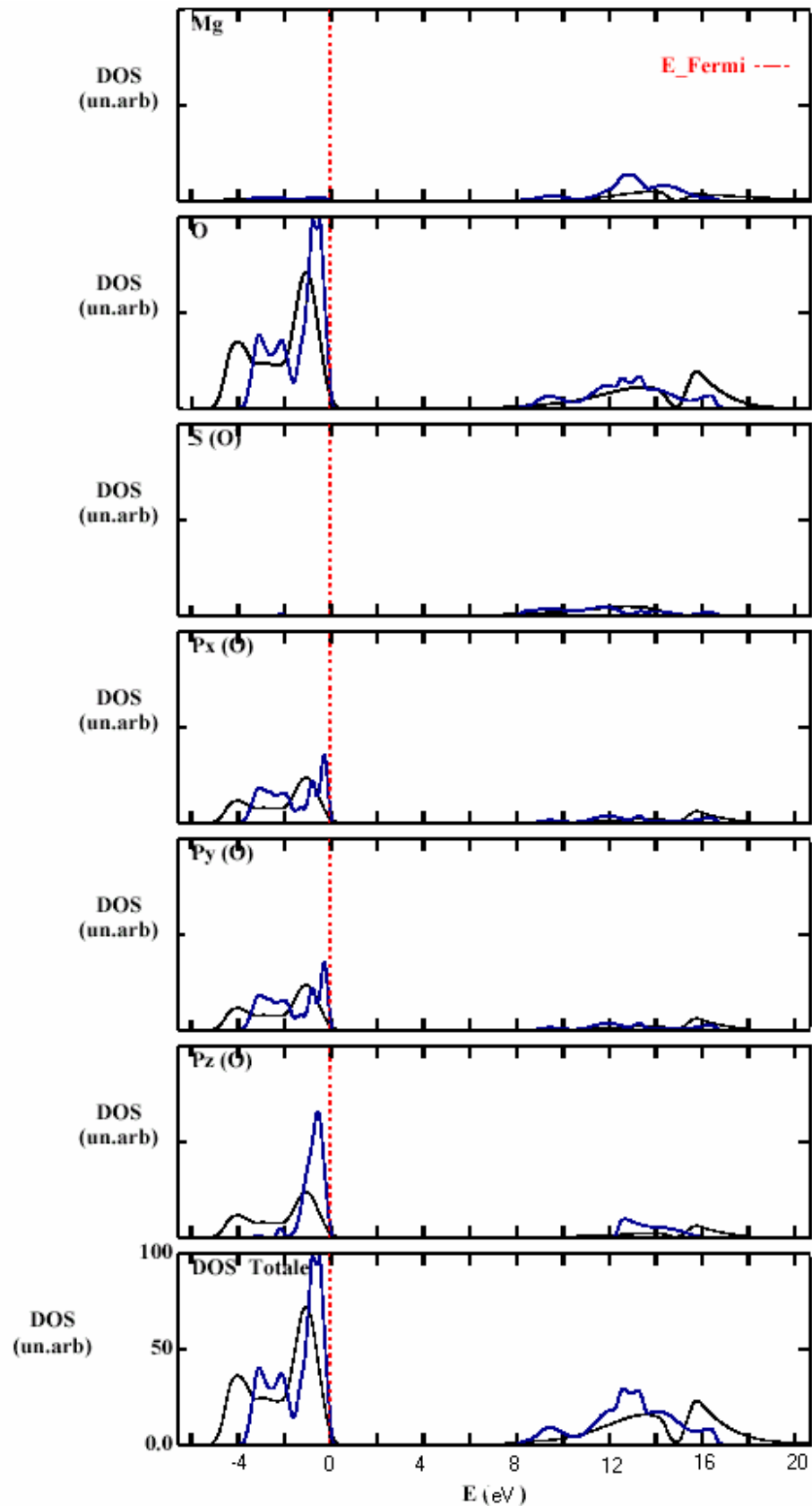


Figure 1.4 : Densité d'état totale et projetée sur les atomes O, Mg et les orbitales atomiques s, p de l'oxygène, avec un calcul B3LYP, du bulk MgO (—) et de la surface MgO(001) (—) représentée par le modèle Slab d'épaisseur $n=1$.

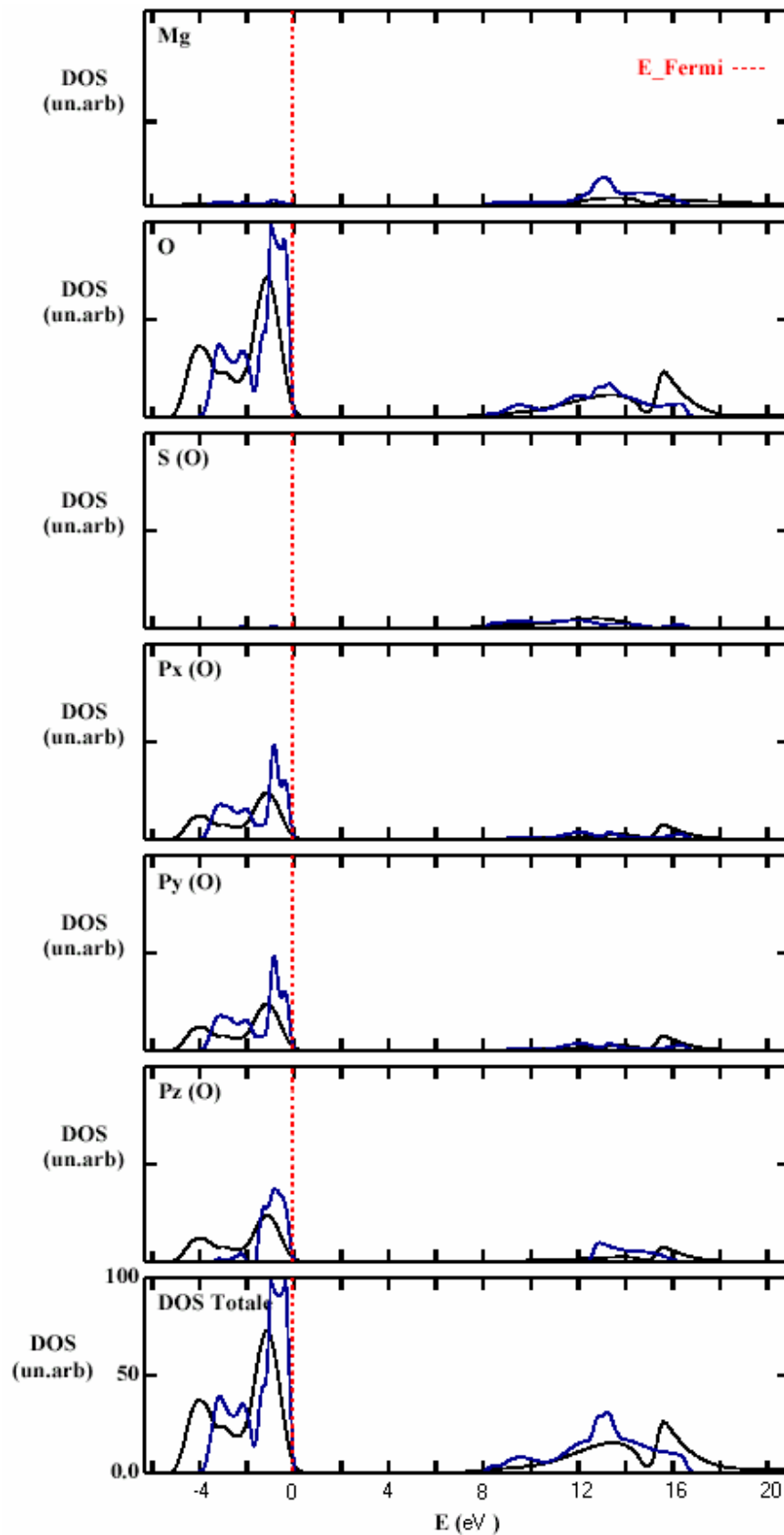


Figure 1.5 : Densité d'état totale et projetée sur les atomes O, Mg et les orbitales atomiques s, p de l'oxygène, avec un calcul B3PW, du bulk MgO (—) et de la surface MgO(001) (—) représentée par le modèle Slab d'épaisseur $n=1$.

1.2. Propriétés du métal Ti

Le Titane a été découvert par William Gregor (Angleterre) en 1791, la racine du nom vient de Titans, fils de la Terre et du ciel dans la mythologie grecque. C'est un métal brillant, gris foncé qui peut être très fortement poli et il ne se ternit pratiquement pas. Il présente, à température élevée, une grande attirance pour l'oxygène, l'azote, le carbone et l'hydrogène, d'autre part, sa résistance à la corrosion est remarquable due à la formation d'un film protecteur. Le titane ne réagit pas avec les bases et la plupart de acides [26,32]. Il possède deux phases cristallines différentes (Figure 1.6). La phase bêta (β) de structure cubique I, stable au-dessus de 882 °C (1155°K), et la phase alpha (α) de structure hexagonale compact (hc), stable en dessous de 882 °C.

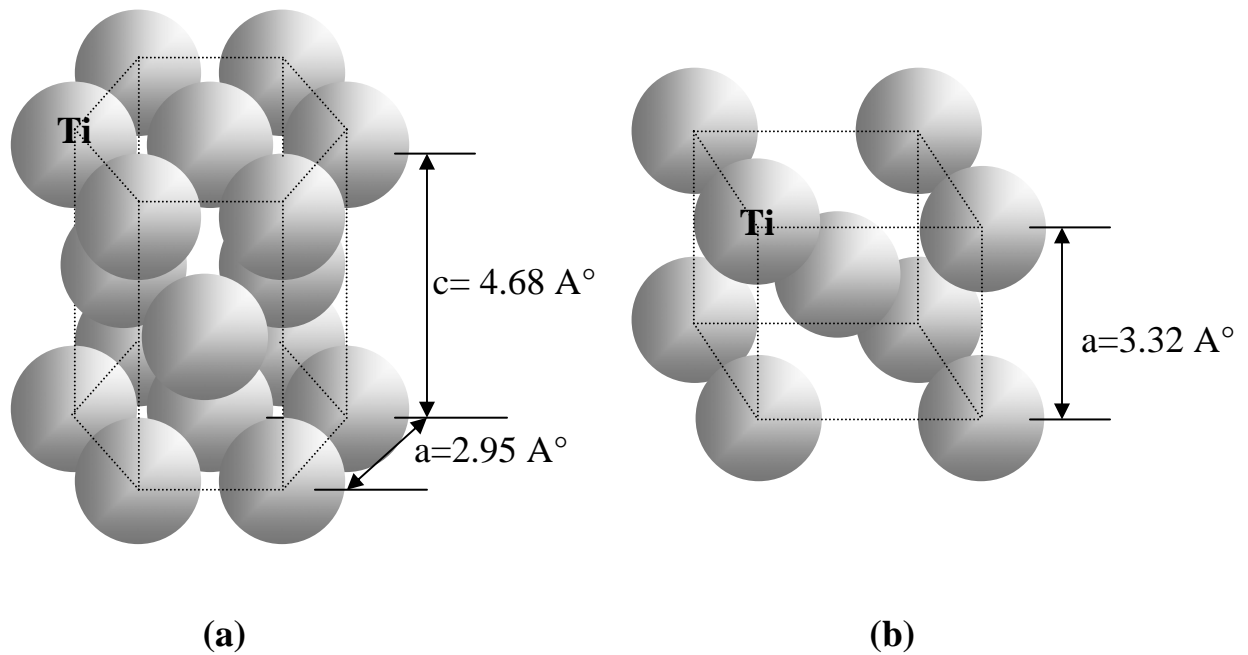


Figure 1.6 : Structures cristallines du métal Ti (a) phase α de paramètres de mailles a et c et (b) phase β de paramètre a .

Les grandeurs physiques caractéristiques du bulk Ti sont rassemblées dans le tableau 1.5.

Tableau 1.5 : Propriétés physiques du Titane [33].

Configuration électronique de :	
L'état fondamental	$3d^24s^2$
L'état excité	$3d^24s^14p^1$ $3d^34s^1$
Rayon atomique	1.47 Å.
Rayon covalent	1.32 Å.
Energie de cohésion	4.6 eV
Point de fusion	1660°C
Point d'ébullition	3260°C.

Peu de données existent sur les propriétés physiques, structurales et électroniques du métal Ti en couches minces. Les rares données expérimentales disponibles sont de nature structurale. L'analyse RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) et XRD (X-Ray Diffraction) de monocouches de métal Ti déposées sur un substrat MgO par la technique EBE (Electron Beam Evaporation) montre l'existence de deux phases [34,35]. Jusqu'à une épaisseur inférieure ou égale 4nm, la structure du métal Ti est tétragonale (ou cubique), similaire à la structure carrée de la surface MgO(001). Les paramètres de maille de la structure tétragonale sont $a=4.17 \text{ \AA}$ et $c=4.062 \text{ \AA}$. Au delà de 4nm la structure cristalline du métal Ti change. On retrouve des structures hexagonale, rhomboédrique ou désordonnées.

CHAPITRE 2

METHODES DE CALCUL

Actuellement la prédiction par les calculs *ab-initio* et la simulation sont devenues des outils nécessaires à la réalisation d'une expérience. Avoir à sa disposition des grandeurs physiques prédits par les calculs *ab-initio* permet une meilleure orientation de l'expérience, atténuant ainsi la durée et le coût de celle-ci.

Ils existent dans divers domaines de la physique et de la chimie des matériaux de nombreux codes de calcul *ab-initio*. La plupart sont destinés à l'étude des propriétés d'un système physique à N corps à partir de l'équation de Schrödinger. L'énergie totale de l'état fondamental d'un système polyelectronique peut être obtenue avec un calcul SCF en introduisant seulement les constantes et les fonctions orbitales atomiques[36, 37].

La méthode de Hartree-Fock (HF) est l'une des premières méthodes à être adaptée à un code de calcul. Destinée dans un premier temps au traitement des systèmes polyelectroniques à symétrie sphérique et ponctuelle, elle fut élargie par la suite aux systèmes périodiques [38-41]. Elle est généralement appliquée à des systèmes de faibles dimensions géométriques où la corrélation entre les électrons est négligeable. En tenant compte de l'énergie de corrélation, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)[42,43], s'est avérée la mieux adaptée à l'étude de systèmes périodiques.

Afin de mieux comprendre la procédure de calcul développée dans les détails de calcul (chapitre 3), nous avons jugé utile de décrire brièvement dans le présent chapitre les méthodes de calcul HF et DFT périodiques. Toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a), c'est-à-dire avec $\hbar = m_e = e = 1$, m_e étant la masse de l'électron et e la charge élémentaire.

2.1. Approximation de Hartree-Fock périodique

L'état fondamental d'un système physique à N corps est décrit à partir de l'équation de Schrödinger[44] :

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

Dans laquelle H , ψ et E désignent dans l'ordre l'Hamiltonien, la fonction d'onde et l'énergie du système.

L'étude de la structure électronique et optique d'un tel système s'effectue sur la base de l'approximation adiabatique [45]. Le mouvement des électrons étant séparé de celui des noyaux, les deux structures sont traitées séparément. L'étude de la structure électronique concerne seulement les électrons et par conséquent le système à N corps est réduit à un système polyelectronique. L'Hamiltonien d'un système polyelectronique est écrit selon l'expression :

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \right) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.2)$$

où \vec{r}_i , \vec{r}_j et \vec{R}_{α} représentent respectivement les vecteurs position des l'électrons i , j et le noyau α . Z_{α} est le nombre atomique du noyau α . Les termes de l'équation (2.2) représentent dans l'ordre l'énergie cinétique des électrons, l'énergie potentiel d'interaction entre les électrons et le noyau et l'énergie d'interaction entre deux électrons i et j .

Les propriétés électroniques d'un système polyelectronique sont décrites à partir de l'équation (2.1) ou l'Hamiltonien électronique H est donné par l'expression (2.2). Parmi les méthodes de résolution proposées, celle d'un calcul SCF basée sur les approximations de HF est la plus utilisée. Elle est particulièrement convenable à la description de la structure électronique des atomes et molécules de petite taille. La méthode cellulaire [46-48] proposée par Wigner et Seitz pour le traitement des systèmes périodiques repose également sur les approximations de HF.

Dans les approximations de HF, les équations (2.1) et (2.2) relatives à un système périodique se transforment en un système d'équation monoélectronique, appelée équation de HF [49,50]:

$$F(i)\psi(i) = \varepsilon_i \psi(i) \quad (2.3)$$

où $F(i)$ et $\psi(i)$ représentent respectivement l'opérateur de Fock et l'orbitale cristalline (C.O). Les O.C sont exprimées sous forme de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (O.A) (L.C.A.O) [51]:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{\infty} a_{\mu i} \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{A}_{\mu} - \vec{g}) \quad (2.4)$$

avec $\varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{A}_{\mu} - \vec{g})$ représente une fonction O.A localisée. \vec{r} désigne le vecteur position d'un électron appartenant à un atome de vecteur position \vec{A}_{μ} se trouvant dans une cellule de référence \vec{g} .

L'énergie totale du système polyelectronique est donnée par la somme :

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (2.5)$$

Les O.C sont définies dans le réseau réciproque par les fonctions de Bloch :

$$\psi(\vec{K}_i, \vec{r}) = \sum_{\mu} a_{i\mu}(\vec{K}_i) \varphi_{\mu}(\vec{K}_i, \vec{r}) \quad (2.6)$$

$$\varphi_{\mu}(\vec{K}_i, \vec{r}) = N^{-1/2} \sum_{\vec{g}} \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{A}_{\mu} - \vec{g}) e^{i \vec{K}_i \cdot \vec{g}} \quad (2.7)$$

$$\vec{K}_i = S_1 \vec{a}_1^* + S_2 \vec{a}_2^* + S_3 \vec{a}_3^* \quad (2.8)$$

où \vec{a}_1^* , \vec{a}_2^* et \vec{a}_3^* désignent les vecteurs de translation fondamentaux du réseau réciproque et \vec{K}_i les points spéciaux dans la première zone de Brillouin irréductible (IFBZ) [52-56].

Les expressions analytiques des O.C sont établies selon la procédure de Roothaan- Pople – Nesbet [57]. Les fonctions φ_i sont supposées connues et forment une base d'ordre finie dans laquelle sont projetées les O.C. Les coefficients de linéarité $a_{\mu i}$ sont calculés à partir des équations Roothaan – Hall :

$$\sum_{\nu}^N (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) a_{\nu i} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, N \quad (2.9)$$

Ou sous la forme matricielle :

$$F(\vec{K}) A(\vec{K}) = S(\vec{K}) A(\vec{K}) E(\vec{K}) \quad (2.10)$$

avec
$$F(\vec{K}) = \sum_{\vec{g}} F(\vec{g}) e^{i \vec{K} \cdot \vec{g}} \quad (2.11)$$

où $F(\vec{K})$ et $F(\vec{g})$ représentent respectivement la matrice de Fock dans le réseau réciproque et direct.

$A(\vec{K})$ et $S(\vec{K})$: matrice des vecteurs propres $a_{i\mu}(\vec{K})$ et de recouvrement entre les fonctions O.A de base.

$$S(\vec{K}) = \sum_{\vec{g}} S(\vec{g}) e^{i\vec{K}\vec{g}} \quad (2.12)$$

avec
$$S(\vec{g}) = \int \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{A}_{\mu}) \varphi_{\nu}(\vec{r} - \vec{A}_{\nu} - \vec{g}) d\vec{r} \quad (2.13)$$

$E(\vec{K})$ est la matrice d'énergie diagonale.

La matrice de Fock dans l'espace direct est la somme des contributions monoélectronique et biélectronique.

$$F_{\mu\nu}(\vec{g}) = H_{\mu\nu}(\vec{g}) + B_{\mu\nu}(\vec{g}) \quad (2.14)$$

avec
$$H_{\mu\nu}(\vec{g}) = T_{\mu\nu}(\vec{g}) + Z_{\mu\nu}(\vec{g}) \quad (2.15)$$

dans laquelle les énergies cinétique ($T_{\mu\nu}$) et d'interaction coulombienne entre nucléons ($Z_{\mu\nu}$) sont définies par les intégrales :

$$T_{\mu\nu}(\vec{g}) = -\frac{1}{2} \int \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{A}_{\mu}) \nabla^2 \varphi_{\nu}(\vec{r} - \vec{A}_{\nu} - \vec{g}) d\vec{r} \quad (2.16)$$

$$Z_{\mu\nu}(\vec{g}) = -\sum_{a=1}^N \sum_M \int \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{A}_{\mu}) \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a - \vec{g}|} \varphi_{\nu}(\vec{r} - \vec{A}_{\nu} - \vec{g}) d\vec{r} \quad (2.17)$$

Le terme biélectronique est la somme des termes de coulomb ($C_{\mu\nu}$) et d'échange ($X_{\mu\nu}$).

$$B_{\mu\nu}(\vec{g}) = C_{\mu\nu}(\vec{g}) + X_{\mu\nu}(\vec{g}) \quad (2.18)$$

avec :

$$C_{\mu\nu}(\vec{g}) = \sum_{\lambda\rho} \sum_{\vec{g}'} P_{\lambda\rho}(\vec{g}') \sum_M \int \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{A}_{\mu}) \varphi_{\nu}(\vec{r} - \vec{A}_{\nu} - \vec{g}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_{\lambda}(\vec{r}' - \vec{A}_{\lambda} - \vec{M}) \varphi_{\rho}(\vec{r}' - \vec{A}_{\rho} - \vec{M} - \vec{g}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.19)$$

$$X_{\mu\nu}(\vec{g}) = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda\rho} \sum_{g'} P_{\lambda\rho}(\vec{g}') \sum_M \int \varphi_\mu(\vec{r} - \vec{A}_\mu) \varphi_\lambda(\vec{r} - \vec{A}_\lambda - \vec{M}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_\nu(\vec{r}' - \vec{A}_\nu - \vec{g}) \varphi_\rho(\vec{r}' - \vec{A}_\rho - \vec{M} - \vec{g}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.20)$$

Les indices λ, ρ réfèrent aux O.A de la maille primitive. $\vec{g}, \vec{g}', \vec{M}$ représentent les vecteurs de translation du réseau direct. Les relations précédentes sont définies en fonction de la matrice densité dont les éléments sont calculés à l'aide de l'intégrale :

$$P_{\lambda\rho}(\vec{g}) = \frac{2}{V_{ZB} V_{BZ}} \int d\vec{K} e^{i\vec{K}\cdot\vec{g}} \sum_{j=1} a_{\lambda j}(\vec{K}) a_{\rho j}(\vec{K}) \theta[\varepsilon_F - \varepsilon_j(\vec{K})] \quad (2.22)$$

ε_F représente l'énergie de Fermi. L'intégration est étendue à tout le volume V_{BZ} de la première zone de Brillouin. Le nombre 2 traduit la double occupation des niveaux d'énergie d'un système. L'utilisation de la fonction discrète θ indique que seul les états d'énergie occupés ont une densité non nulle.

L'énergie totale du système est donnée par :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \sum_g P_{\mu\nu}(\vec{g}) [F_{\mu\nu}(\vec{g}) + T_{\mu\nu}(\vec{g}) + Z_{\mu\nu}(\vec{g})] \quad (2.21)$$

L'opérateur de Fock est défini par les O.C qui sont en même temps des vecteurs propres de ce même opérateur. Pour résoudre ce dilemme, on utilise la méthode de résolution itérative [58] dont l'itération d'ordre zéro utilise des fonctions O.C d'essai. On estime ainsi la matrice densité intervenant dans la séquence initiale d'un calcul SCF. L'algorithme d'un calcul SCF correspondant est représenté en figure 2.1. Le critère de convergence d'un tel calcul tient compte à la fois de l'énergie électronique totale et de la matrice densité.

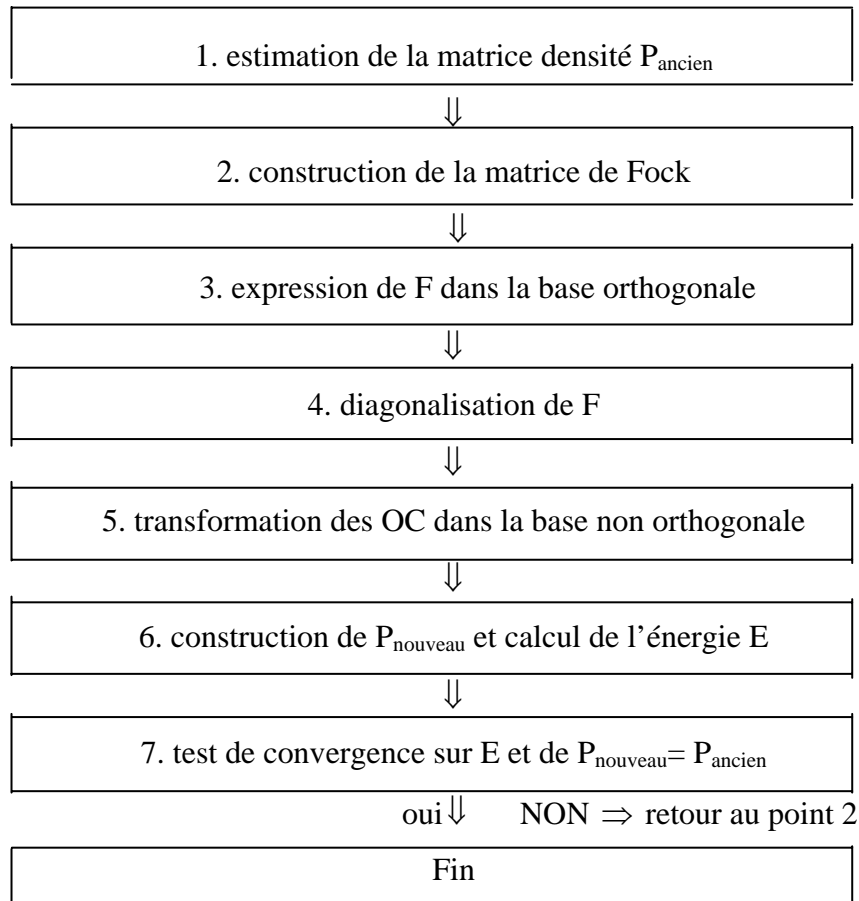


Figure 2.1: Algorithme de résolution SCF des équations de Roothaan et Hall.

2.2. Théorie de la fonctionnelle de densité

L'énergie totale d'un système polyelectronique non homogène est définie par une relation du type :

$$E(\rho) = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F(\rho) \quad (2.23)$$

Où $F(\rho)$ est une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) dont la forme explicite est inconnue. $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel agissant sur les électrons.

Par analogie avec l'approximation de HF, Kohn et Sham (KS) ont proposé une forme développée de l'énergie totale (2.23) [59-63]. L'Hamiltonien monoélectronique correspondant est la somme de plusieurs contributions :

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\Delta + V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.24)$$

avec :

$$V_H(\vec{r}) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(\vec{r})} = \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.25)$$

$$V_{ext}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(\vec{r})} = - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{r} - R_I|} \quad (2.26)$$

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.27)$$

où V_H désigne le terme de Hartree, V_{ext} est le terme d'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et V_{xc} le terme d'échange - corrélation.

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équation de Kohn-Sham qui sont semblables aux équations de Hartree-Fock :

$$H_{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.28)$$

La densité électronique est exprimée en fonction des O.C de KS :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.29)$$

où $\phi_i(\vec{r})$ représente l'orbitale cristalline d'un électron.

Les relations précédentes sont également applicables à des systèmes à spin polarisé.

La densité électronique correspondante est séparée en deux termes :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \quad (2.30)$$

où ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} désignent respectivement les densités associées aux états de spin *up* (\uparrow) et *down* (\downarrow).

2.2.1. Approximation de la densité locale

La forme exacte du potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(\vec{r})$ est inconnue. Des modèles de potentiel $V_{xc}(\vec{r})$ sont alors proposés pour le calcul de l'énergie totale. L'approximation de la densité locale (LDA, *Local Density Approximation*, ou LSDA,

Local Spin Density Approximation) est un modèle de potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(\vec{r})$. L'énergie d'échange et de corrélation est déterminée sur la base de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC, *Variational Quantum Monte-Carlo*) [64-70]. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (2.31)$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétrée pour différentes valeurs de la densité électronique.

La LDA a permis de déterminer la structure électronique des solides. Il est cependant connu qu'elle surestime les énergies de liaisons et sous-estime les gaps dans un matériau isolant. Ces erreurs proviennent du modèle du gaz d'électron homogène, car elle n'est correcte que dans la limite d'une distribution de densité variant infiniment lentement.

2.2.2. Approximation de gradient généralisé

La plupart des corrections portent sur l'amélioration de l'approximation LDA. L'idée repose sur l'hypothèse que la densité électronique locale d'un gaz d'électron non homogène est variable. Des termes correctifs faisant intervenir le gradient de la densité électronique ($\nabla\rho(r)$) sont alors rajoutés à l'énergie d'échange et de corrélation de l'approximation LDA. Dans l'approximation GGA(*Generalized Gradient Approximations*) les énergies d'échange et de corrélation sont représentées par des expressions séparées[71]. Les expressions correspondantes sont les suivantes :

Energie d'échange

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA} - \sum_{\sigma} \int d\vec{r} \rho_{\sigma}(\vec{r})^{4/3} F_x(x_{\sigma}) \quad (2.32)$$

avec :

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \quad (2.33)$$

$$F_x(x_{\sigma}) = \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} \quad (2.34)$$

où x_{σ} représente un terme de gradient de densité électronique réduit.

$F_x(x_{\sigma})$ est la fonction de BECKE (1988)(**B88**) [72].

Le paramètre β est déterminé ici de manière à reproduire au mieux l'énergie d'échange exactes des gaz rares, obtenues à partir de calculs de type Hartree-Fock.

Energie de corrélation

Les corrections relatives de l'énergie de corrélation sont beaucoup plus complexes à formuler que celles du terme d'échange. Il n'en demeure pas moins que leurs prises en compte se révèlent absolument indispensable à l'obtention de résultats quantitativement satisfaisants.

Les corrections utilisées dans nos calculs sont celles développées par Lee, Yang et Parr (**LYP**) [73] dont les expressions sont les suivantes :

$$E_c^{LYP}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow) = -a \int dr \frac{\gamma(r)}{1+d\rho^{1/3}} \left\{ \rho + 2b\rho^{-5/3} \left[2^{2/3} C_F \rho_\uparrow^{8/3} + 2^{2/3} C_F \rho_\downarrow^{8/3} - pt_w + \frac{1}{9} (\rho_\uparrow t_w^\alpha + \rho_\downarrow t_w^\beta) + \frac{1}{18} (\rho_\uparrow \nabla^2 \rho_\uparrow + \rho_\downarrow \nabla^2 \rho_\downarrow) \right] \exp(-c\rho^{-1/3}) \right\} \quad (2.35)$$

$$\gamma(r) = 2 \left(1 - \frac{\rho_\uparrow^2(r) + \rho_\downarrow^2(r)}{\rho^2(r)} \right),$$

$$t_w(r) = \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(r)|^2}{\rho(r)} - \frac{1}{8} \nabla^2 \rho,$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3},$$

$$a = 0.04918, \quad b = 0.132, \quad c = 0.2533, \quad d = 0.349.$$

2.2.3. Fonctionnelles hybrides

Lorsqu'ils avaient proposé la DFT en 1965, KOHN et SHAM avaient déjà évoqué la possibilité d'utiliser des modèles d'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}(\rho)$ hybrides [74]. Ils avaient établi une expression formelle de l'énergie $E_{xc}(\rho)$ dont les termes d'échange et de corrélation sont ceux des approximations respectives de HF et de la LDA. L'utilisation de la combinaison de plusieurs termes d'échange et de corrélation définis dans des approximations différentes offre une meilleure précision sur l'énergie totale. A titre d'exemple on peut citer le modèle hybride de BECKE [75] à trois paramètres (**B3**) :

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0 (E_x^{exact} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{LYP} \quad (2.36)$$

où les coefficients a_0, a_x et a_c sont des paramètres semi-empiriques. E_x^{exact} représente l'énergie d'échange exacte de Hatree-Fock.

Aujourd'hui, il existe de nombreuses variantes de modèles hybrides. Des résultats remarquablement précis sont obtenus avec des modèles hybrides du type B3LYP et B3PW.

2.3. Les bases

Il est nécessaire dans la procédure de calcul SCF-LCAO de Roothan de définir au préalable une base de fonction de dimension finie (f_n^B).

$$\varphi_\mu(\vec{r} - \vec{g} - \vec{A}_\mu) = \sum_p^n K_{\mu p} f_p^B(\vec{r}) \quad (2.37)$$

La sélection d'une base repose sur un certain nombre de critères. Les plus importants sont la convergence de la méthode de calcul utilisée et le résultat obtenu. La valeur calculée d'une grandeur physique doit avoir une signification physique et comparable à celle des autres travaux. Les fonctions de base (f_p^B) doivent à la fois décrire au mieux les O.A et rendre plus facile le calcul des valeurs intégrales (Eq.2.16, 2.19, 2.20). La qualité ainsi désirée est devenue possible par la combinaison des orbitales de type Slater (STO) et Gaussiennes (GTO) [37, 75, 76].

2.3.1. Les bases contractées

Les calculs SCF-LCAO utilisant des GTO convergent rapidement mais les résultats sont peu précis. Contrairement aux GTO, la qualité de la représentation physique à l'aide des STO est meilleure mais la convergence de calcul est mauvaise. Des fonctions approximatives de Slater sont alors définies par une combinaison de fonctions arbitraires Slater et Gaussiennes (STO-GTO) [77-81] :

$$f^B = \sum_{i=1}^n d_i GTO(\alpha_i) \quad (2.38)$$

La combinaison (2.38) est appelée contraction de gaussiennes primitives. d_i et α_i représentent respectivement les coefficients et les exposants. Le nombre (n) de GTO primitives représente le degré de contraction. Les bases diffèrent par le nombre n et la répartition des O.A entre le cœur et la valence d'un atome. Les bases contractées sont

identifiées à l'aide de symboles. A titre d'exemple, nous citons avec lecture les symboles suivants :

- STO-nG : base contractée de n GTO primitive simulant une fonction de Slater (base minimale).
- K-nlmG : base splite-valence dont les orbitales atomiques des cœurs sont décrites par une seule contraction de K GTO primitive , alors que les orbitales de valence sont divisées en trois fonctions, représentées par n, l et m GTO primitives. On peut améliorer la base en introduisant des orbitales de polarisation. Cette amélioration consiste à inclure des orbitales virtuelles dans le calcul.
- DZ, TZ : Dans les bases Double Zeta et Triple Zeta , toutes les fonctions de bases sont doublées et triplées.

2.3.2. Les bases avec un potentiel effectif de cœur (ECP ou Pseudo-potentiel)

Les électrons d'un atome ne jouent pas le même rôle, ceux des couches internes ne participent pas directement aux liaisons chimiques, alors que les électrons de la couche de valence sont plus actifs. Il est parfois avantageux de représenter l'influence des électrons du cœur par un potentiel effectif du type [37, 82] :

$$U_{\text{ECP}}(r) = \sum a_i r^{n_i} e^{-\alpha_i r^2} \quad (2.39)$$

Les paramètres a_i , n_i et α_i dépendent du moment angulaire. L'utilisation d'un potentiel ECP est particulièrement avantageuse dans le calcul d'énergie de systèmes composés d'éléments des groupes IV et V où les effets relativistes sont importants.

2.3.3. Les bases auxiliaires

L'énergie totale dans la DFT est une fonction de la densité de charge (2.2). L'expression exacte de la densité de charge n'est pas connue. En conséquence la densité de charge intervenant dans le calcul SCF-KS (2.2) est définie par une expression approximative du type LCAO(2.1.) :

$$\rho \cong \rho = \sum_k a_k \chi_k \quad (2.40)$$

dans laquelle χ_k est une fonction Gaussienne. L'ensemble des fonctions χ_k forme une base « auxiliaire » dont les critères de sélection sont similaires à ceux des bases ordinaires (2.3) [37, 83].

CHAPITRE 3

ETUDE DES PROPRIETES DES PARTICULES DE METAL Ti_x ET DES STRUCTURES $Ti_x/MgO(001)$

Nous présentons dans cette troisième partie l'étude théorique de l'adsorption et de l'adhérence des particules de métal Ti_x sur la surface propre de l'oxyde de magnésium $MgO(001)$. Les particules de métal Ti_x et la structure particule de métal $Ti_x / MgO(001)$ sont modélisées respectivement à l'aide de micro-clusters Ti_x ($x= 1, \dots, 4$) et slab à n couches atomiques [58, 84] (figure 3.1). Les propriétés structurale, électronique et l'état de spin des particules de métal Ti_x seules et des structures $Ti_x / MgO(001)$ sont déterminés à l'état fondamental.

Nous avons utilisé dans notre étude théorique un calcul *ab-initio* SCF-LCAO basé sur les approximations UHF, B3LYP et GGA périodiques. Les calculs sont réalisés à l'aide des programmes de calcul CRYSTAL98 [85] et GAUSSIAN98 [86].

Nous décrivons dans la première étape les détails de calcul, particulièrement les critères de sélection des conditions de calcul, des bases de fonctions et des bases de fonctions auxiliaires nécessaires au calculs SCF-LCAO-(UHF , B3LYP et GGA) périodiques.

La seconde étape comprend dans l'ordre le calcul des propriétés des particules de métal Ti_x puis celles des structures $Ti_x / MgO(001)$. En premier lieu nous nous sommes intéressés à l'étude en fonction de x ($x = 1, \dots, 4$) de la structure géométrique et l'état de spin des particules de métal Ti_x seules. Les angles et les longueurs optimales de liaisons entre atomes Ti sont calculés pour chacune des particules. Le type de liaison qui en résulte est discuté à partir de l'analyse de la densité de la charge totale et différentielle. Par la suite nous avons étudié le comportement des adsorbats Ti_x en phases gazeuse et cristalline bidimensionnelle sur la surface $MgO(001)$. Nous montrons que les structures Ti_x ($x= 1, \dots, 4$) / $MgO(001)$ possèdent chacune un état stable. La nature physisorbée ou chimisorbée des particules de métal Ti_x sur la surface $MgO(001)$ est déterminée à travers

une optimisation de l'énergie d'adsorption. Les propriétés géométriques remarquables tels que le site favorable à l'adsorption, la distance adsorbat-substrat et le réseau commensurable caractéristiques de l'état stable sont alors déduits.

La non disponibilité de valeurs expérimentales de l'énergie d'adsorption ne permet pas de conclure sur la nature exacte de l'adsorption. De ce fait, un complément d'informations relatives à la structure électronique devient nécessaire, en particulier la description des liaisons entre les atomes Ti, O et Mg de l'interface Ti_x -MgO(001). Parmi les différents aspects caractéristiques de la structure électronique, nous avons procédé à l'analyse de la population de Mulliken, la densité d'état et la densité de charge totale et différentielle au voisinage du niveau de Fermi. Les résultats obtenus dans les différentes étapes de calcul sont discutés et comparés avec ceux d'autres travaux.

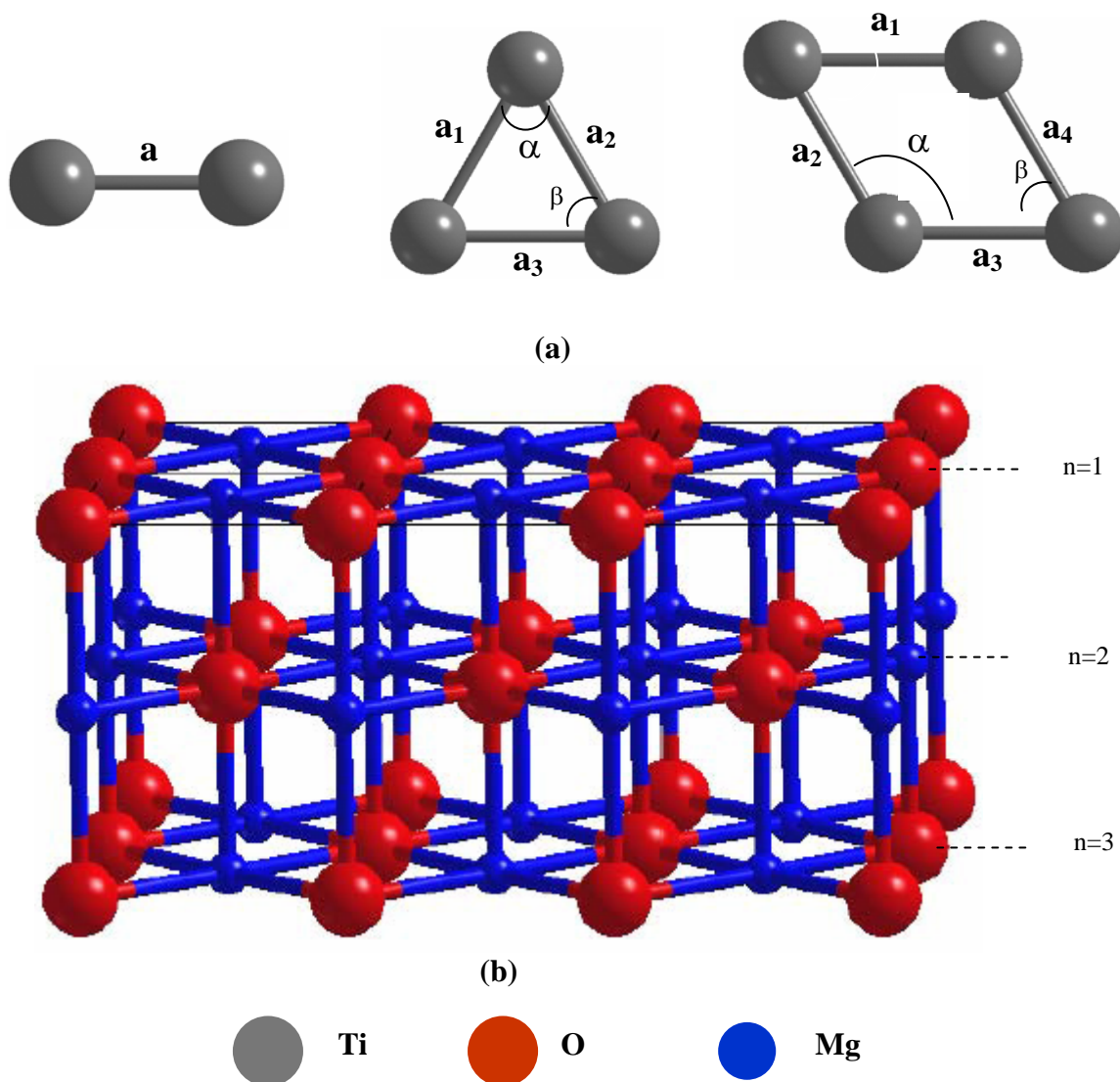


Figure 3.1: Modèles de particules de métal Ti_x ($x= 2, 3$ et 4) (a) et de la surface MgO(001).

3.1. Détails de calcul

Les conditions de calculs sont établies suite à une optimisation préliminaire des paramètres à influence importante tels que les bases de fonctions orbitales et les méthodes de calcul. Les conditions de calculs sont supposées convenables, si elles produisent une énergie d'adsorption optimale, calculée à partir de la relation [12, 16]:

$$E_{\text{adsorption}} = E_{\text{Ti}_x/\text{MgO}(001)} - (E_{\text{MgO}(001)} + E_{\text{Ti}_x}) \quad (3.1)$$

dans laquelle :

- $E_{\text{Ti}_x/\text{MgO}(001)}$ représente l'énergie totale optimale de la surface MgO(001) en présence de particule Ti_x .
- $E_{\text{MgO}(001)}$ et E_{Ti_x} sont les énergies totales respectives de la surface MgO(001) et de la particule Ti_x séparées.

La surface MgO(001) seule ou en présence des particules de métal Ti, considérée comme un système périodique bidimensionnel (2d), est représentée par le modèle Slab à n couches atomiques parallèles au plan réticulaire (001).

De par la nature des couches ouvertes de l'atome Ti ($3d^2 4s^2$), nous avons effectué des calculs HF, B3LYP et GGA à spin polarisé.

Les bases sélectionnées pour les atomes Ti [86-411(d31)G], Mg [8-511G(d)] et O [8-411G(d)] sont choisies parmi celles définies pour des atomes libres, d'atomes dans une molécule ou dans un système tridimensionnel (3d) périodique, disponibles dans les références et dans la bibliothèque du programme de calcul CRYSTAL98 [85]. Dans l'étude des structures $\text{Ti}_x/\text{MgO}(001)$, La présence de liaisons pendantes de l'atome Ti rend nécessaire l'optimisation des exposants et coefficients de contraction des fonctions O.A de valence en tridimensionnel, conduisant ainsi à une description meilleure des mêmes O.A en bidimensionnel. L'optimisation des exposants et coefficients de contraction de la base Ti [86-411(d31)G], dans les structures $\text{Ti}_x/\text{MgO}(001)$, montre que seuls les exposants changent (Tableau 3.1). Quant à l'optimisation des bases Mg [8-511G(d)] et O [8-411G(d)], elle est sans influence sur l'énergie totale de la structure $\text{Ti}_x/\text{MgO}(001)$.

Tableau 3.1 : Valeurs des exposants et coefficients des couches de valence de l'atome Ti seul et dans la structure $Ti_x / MgO(001)$.

	Ti seul				Ti dans la structure $Ti_x/MgO(001)$ bidimensionnelle			
	Exposants	Coefficients de contraction			Exposants	Coefficients de contraction		
		s	p	d		s	p	d
4sp	0.7945	1.0	1.0	-	0.7645	1.0	1.0	-
5sp	0.3354	1.0	1.0	-	0.3054	1.0	1.0	-
3d	11.733	-	-	0.0903	11.733	-	-	0.0903
	3.0075	-	-	0.3638	3.0075	-	-	0.3638
	0.8939	-	-	0.6085	0.9939	-	-	0.6085
4d	0.2529	-	-	1.0	0.2029	-	-	1.0

Les bases retenues Mg [8-511G(d)], O [8-411G(d)] et Ti [86-411(d31)G] optimisée sont celles utilisées dans nos calculs SCF-LCAO-(UHF, B3LYP, GGA) périodiques. Dans un calcul SCF-LCAO-GGA périodique la densité électronique est définie par une deuxième base, appelée auxiliaire. A cet effet, nous avons choisi les bases auxiliaires, proposées par DOVESI et DAMIN [85], adaptées aux atomes Mg et O en bidimensionnels, ou les OA sont représentées selon la forme suivante :

Mg :	O :
BASIS ⁽¹⁾	BASIS
0 ⁽²⁾	0
12 ⁽³⁾ 5 ⁽⁴⁾	8 5
(5) (6) (7) (8) (9)	1 0 12 0.1 2000.
1 0 12 0.13 2000.	1 2 4 0.1 5.
1 2 4 0.1 5.	1 3 3 0.2 2.5
1 3 3 0.2 2.5	1 4 2 0.4 1.3
1 4 2 0.4 1.3	1 5 1 1. 1.
1 5 1 1. 1.	

⁽¹⁾ : Base auxiliaire.

⁽²⁾ : Type générale.

- (³): le nombre atomique (Z).
 (⁴): le nombre de groupes de fonctions.
 (⁵): le type de la base.
 (⁶): le type des orbitales atomiques.
 (⁷): le nombre de gaussienne.
 (⁸): exposant minimal.
 (⁹): exposant maximal.

La base auxiliaire de l'atome Ti, établie par N.M.HARRISON et al [85], est construite pour l'étude d'un système tridimensionnel. Pour cela, nous avons optimisé les exposants dans la structure Ti/MgO(001).

Base auxiliaire initiale	Base auxiliaire finale
Ti :	Ti :
BASIS	BASIS
0	0
22 5	22 5
1 0 13 0.1 4000.	1 0 13 0.1 4100.
1 2 1 0.5 0.5	1 2 1 0.5 0.5
1 3 2 0.3 0.9	1 3 2 0.32 0.92
1 4 1 0.8 0.8	1 4 1 0.8 0.8
1 5 3 0.45 3.3	1 5 3 0.45 3.3

Après une série d'optimisation d'autres paramètres, Les conditions convenables pour l'étude des structures $Ti_x / MgO(001)$ sont les suivantes :

- modèles : Slab, Molécule et Cluster.
- méthodes : UHF, B3LYP, GGA.
- bases ordinaires : Mg [8-511G(d)], O [8-411G(d)] et Ti [86-411(d31)G] optimisée.
- bases auxiliaires : mentionnées précédemment.
- configurations électroniques : $Mg^{-2} (2s^2 2p^6)$, $O^{+2} (2s^2 2p^6)$ et $Ti(3d^2 4s^2)$.
- paramètre de maille expérimental de la surface MgO(001) : 2.98 Å.
- groupe de symétrie : P4mm.
- sites d'adsorption : O, Mg, O-O.

Les propriétés géométriques et électroniques des particules de métal Ti_x isolées sont déterminées pour $x=2, \dots, 4$. Les calculs sont réalisés à l'aide du modèle molécule et cluster. La structure géométrique stable est déterminée après optimisation des angles et longueurs de liaisons entre atomes Ti. Le type de liaison correspondant est discuté à partir de la population de Mulliken, de la densité de charge totale et différentielle.

L'étude de l'adsorption et de l'adhérence des particules de métal Ti_x sur la surface MgO(001) consiste à décrire les structures géométriques $Ti_x/MgO(001)$ stables. La surface MgO(001) est représentée à l'aide du modèle slab à n couches atomiques. La valeur de n est fixée selon l'importance de son influence sur l'énergie d'adsorption et la densité d'état de la structure monomère Ti/MgO(001) stable. Le site d'adsorption favorable est choisi parmi les sites réguliers de la surface MgO(001). Les structures géométriques $Ti_x/MgO(001)$ stables sont définies par les énergies d'adsorption optimales. La structure monomère Ti/MgO(001) est à la base de l'étude de l'adsorption et de l'adhérence des particules de métal Ti_x sur la surface MgO(001). Le degré de dispersion des atomes Ti sur la surface MgO(001) est déterminé par les taux de couverture (θ) égaux à $\frac{1}{1}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}$. Les cellules élémentaires correspondantes sont dans l'ordre (1x1)P, (1x2)P, (2x2)P et (4x2)P respectivement où P représente la cellule primitive de la surface MgO(001). Les paramètres géométriques de la structure monomère Ti/MgO(001) stable sont définis par les distances optimales Ti-MgO(001) et Ti-Ti. Les structures $Ti_x/MgO(001)$ avec $x=2, 3$ et 4 sont obtenues à partir de la structure monomère Ti/MgO(001) stable, définie par une énergie d'adsorption optimale. Le déplacement des atomes Ti dans les cellules de référence (1x2)P, $(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})P$ et (2x2)P donne lieu à des structures dimère, trimère et tétramère Ti/MgO(001). Les structures géométriques $Ti_x/MgO(001)$ retenues sont celles possédant un état d'équilibre stable. Le type de liaison responsable de la fixation des particules Ti_x sur la surface MgO est défini à partir de l'analyse de la structure électronique des adsorbats Ti_x , de la surface MgO(001) et de l'interface Ti_x -MgO(001). Les modifications apportées aux propriétés structurales et électroniques des particules de métal Ti_x et de la surface MgO(001) par la formation de l'interface Ti_x -MgO(001) sont représentées à partir d'une comparaison des états stables des deux systèmes isolés et en interaction.

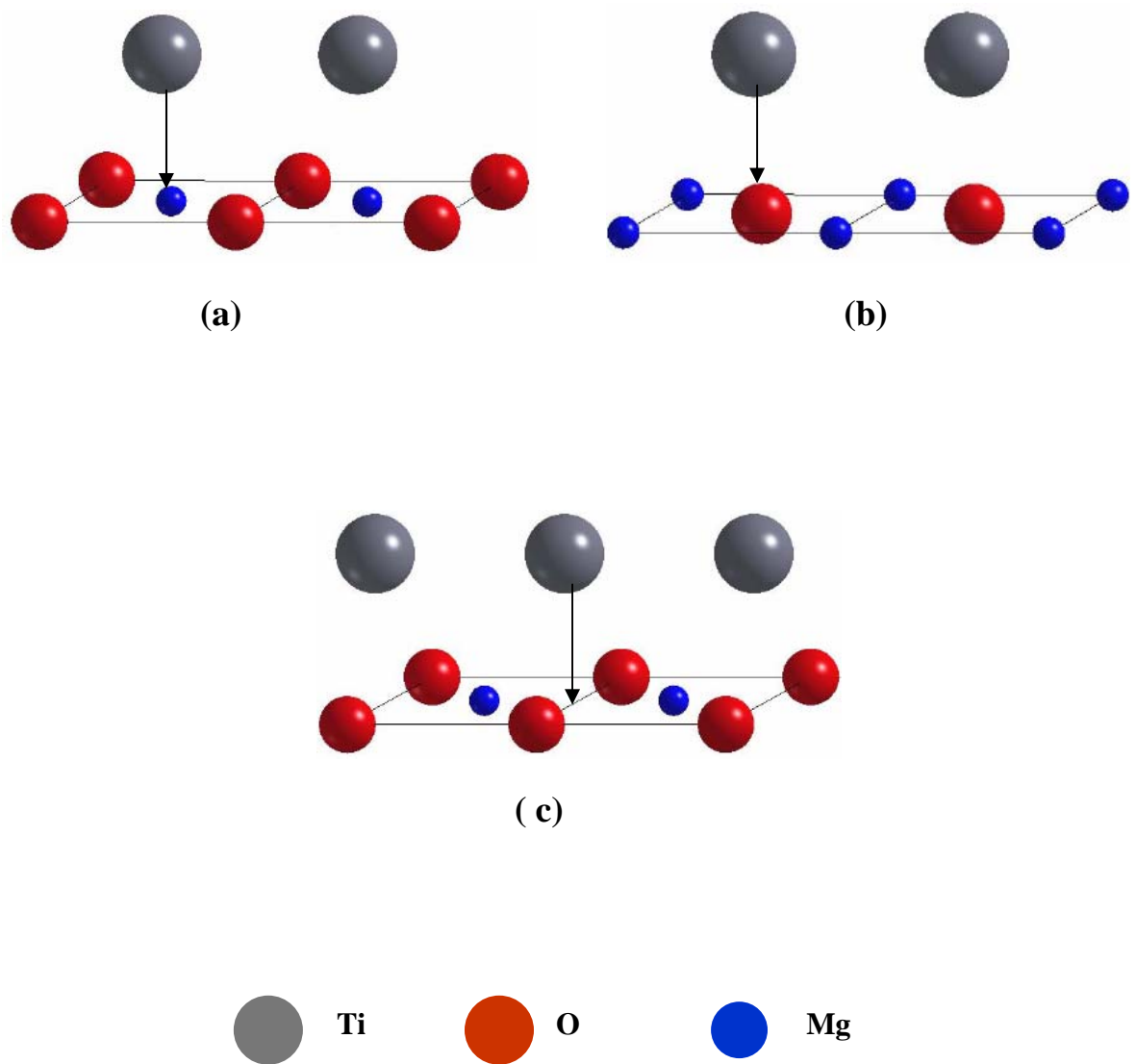


Figure 3.2 : Sites d'adsorption géométriques de la surface MgO(001) :
a) magnésium (Mg) b) d'oxygène (O) c) interstitiel (O-O)

3.2. Propriétés géométriques et électroniques des particules de métal Ti_x

3.2.1. Structures et paramètres géométriques

Les structures modèles de particules de métal Ti_x représentées en figure 3.1.a sont réalisées et optimisées séparément à l'aide des codes de calcul Gaussien 98 et CRYSTAL 98. Un calcul GGA ou B3LYP montre que les particules de métal Ti_x , jusqu'à $x=4$, sont caractérisées par une densité de spin ($n_\uparrow - n_\downarrow$) égale à 2 où n représente le nombre d'électron. En faisant varier les angles et les longueurs de liaison entre les atomes Ti, nous avons obtenu des structures géométriques finales Ti_3 et Ti_4 indépendantes de la méthode de calcul. Les structures géométriques optimales retenues sont celles qui présentent une énergie d'interaction attractive prédominante. Une comparaison des valeurs de l'énergie totale d'interaction (Tableau 3.2-colone 7) montre que les structures Ti_x stables sont obtenues avec un calcul GGA et B3LYP. Avec une énergie d'interaction plus importante (-0.140 u.a), la structure tétramère Ti_4 obtenue avec un GGA est la plus stable.

Tableau 3.2 : Energie d'interaction par atome Ti d'une particule de métal Ti_x .

Programmes de calcul	méthodes	particules	configurations	Energie totale/atome (u.a)	Energie atomique (u.a)	U(r) (u.a)
Crystal98	UHF	Ti2	$4s^1 3d^3, 4s^0 3d^4$	-848.1129	-848.1216	+0.0087
		Ti3	$4s^0 3d^4$	-848.1231		-0.0015
		Ti4	$4s^0 3d^4$	-848.0785		+0.0431
	B3LYP	Ti2	$4s^2 3d^2$	-849.1207	-849.0623	-0.0584
		Ti3	$4s^2 3d^2$	-849.1255		-0.0632
		Ti4	$4s^2 3d^2$	-849.1364		-0.0741
	GGA	Ti2	$4s^2 3d^2$	-849.2425	-849.1572	-0.0853
		Ti3	$4s^2 3d^2$	-849.2517		-0.0945
		Ti4	$4s^2 3d^2$	-849.2519		-0.0947
Gauss98	UHF	Ti2	$4s^2 3d^2$	-848.0326	-848.0567	+0.0241
		Ti3	$4s^0 3d^4$	-848.0684		-0.0117
		Ti4	$4s^0 3d^4$	-848.0313		+0.0254
	B3LYP	Ti2	$4s^2 3d^2$	-849.1993	-849.1062	-0.0931
		Ti3	$4s^2 3d^2$	-849.2120		-0.1038
		Ti4	$4s^2 3d^2$	-849.2161		-0.1099
	GGA	Ti2	$4s^2 3d^2$	-849.2445	-849.1182	-0.1263
		Ti3	$4s^2 3d^2$	-849.2531		-0.1349
		Ti4	$4s^2 3d^2$	-849.2583		-0.1400

L'optimisation des paramètres géométriques d'une particule de métal Ti_x est effectuée avec différentes configurations électroniques de l'atome Ti. Les angles et longueurs de liaison calculés avec les configurations électroniques fondamentale ($3d^2 4s^2$) et excitées ($3d^1 4s^2 p^1$, $3d^3 4s^1$, $3d^4 4s^0$) coïncident. Les méthodes de calcul B3LYP et GGA appliquées aux structures trimère Ti_3 et tétramère Ti_4 reproduisent des valeurs optimales très proches (Tableau 3.3). On obtient une longueur de liaison voisine de 2 Å dans les deux structures, celle de la structure dimère varie de 1.76 Å à 1.8 Å. Ainsi dans les trois structures, la longueur de liaison Ti-Ti est inférieure aux distances atomique (2.94 Å) et de valence (2.64 Å) entre atomes Ti. La différence peut être attribuée aux limites des méthodes de calcul DFT et explique la présence d'une forte interaction attractive entre les atomes Ti.

Tableau 3.3 : Longueurs et angles de liaison entre les atomes Ti et la densité de spin d'une particule de métal Ti_x .

Programmes de Calcul	méthodes	particules	Distances (Å°)	Angles (deg) α, β	$n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$
Crystal98	UHF	Ti2	a=2.50	-	8
		Ti3	$a_1=a_2=a_3=2.76$	60	12
		Ti4	$a_1=a_2=a_3=a_4=2.56$	120, 60	16
	B3LYP	Ti2	a=1.76	-	2
		Ti3	$a_1=a_2=1.99, a_3=2.00$	60	2
		Ti4	$a_1=a_2=a_3=a_4=2.00$	120, 60	2
	GGA	Ti2	a=1.78	-	2
		Ti3	$a_1=a_2= a_3=2.06$	60	2
		Ti4	$a_1=a_2=a_3=a_4=2.06$	60, 120	2
Gauss98	UHF	Ti2	a=1.70	-	2
		Ti3	$a_1=a_2=2.79; a_3=2.13$	44.88, 67.56	2
		Ti4	$a_1=a_2=a_3=a_4=2.14$	60, 120	2
	B3LYP	Ti2	a=1.81	-	2
		Ti3	$a_1=a_2= a_3=2.09$	60	2
		Ti4	$a_1=a_2=a_3=a_4=2.02$	60, 120	2
	GGA	Ti2	a=1.79	-	2
		Ti3	$a_1=a_2= a_3=2.12$	60	2
		Ti4	$a_1=a_2=a_3=a_4=2.05$	60, 120	2

Les atomes Ti du tétramère Ti_4 sont situés dans un même plan avec une disposition géométrique hexagonale ($\alpha=120$, $\beta=60$). Indépendamment du code de calcul utilisé, les méthodes de calcul UHF, B3LYP et GGA reproduisent les mêmes angles de liaison. De même la structure hexagonale de Ti_4 confirme celle de Ti_3 dont les atomes occupent les

sommet d'un triangle équilatéral ($\alpha=60$). En effet, une rotation convenable autour des axes principaux permet de superposer les deux structures. Une situation à partir de laquelle on peut prévoir que la phase cristalline 2d du trimère Ti se confond avec celle du tétramère Ti. D'autre part la structure hexagonale 2d ainsi obtenue peut être identifiée à celle du plan réticulaire (0001) de la phase α du bulk Ti.

3.2.2. Propriétés électroniques

La connaissance des propriétés électroniques contribue à la compréhension de la cohésion qui existe entre les atomes de particules. En particulier, la façon dont les atomes sont associés peut être expliquée par le type de liaison. Cependant, cette approche présente un inconvénient qui est celui de l'absence de modèles de liaisons spécifiques aux particules composés d'atomes de métaux de transition. En conséquence, l'étude des propriétés électroniques s'effectue essentiellement sur la base de modèles moléculaires dont la plupart sont adaptés aux programmes de calcul. Ceci s'applique également au programme de calcul CRYSTAL98 avec lequel nous décrivons le comportement des charges atomiques de particules de métal Ti_x à partir de l'analyse de la population de Mulliken, de la densité de charge totale et différentielle relatives aux modèles moléculaire.

La formation de particules de métal Ti_x provoque une redistribution de charge entre les O.A de cœur et de valence d'un atome Ti (Tableau 3.4). On note dans toutes les structures géométriques Ti_x un transfert de charge des O.A de cœur ($1s2sp3sp$) vers les O.A de valence ($4sp3d$). La quantité de charge transférée croît quand la taille de la particule Ti_x augmente (Tableau 3.5). L'excès de charge dans les O.A de valence (+1.317) de la structure tétramère Ti_4 provient en partie (+1.279) seulement des O.A de cœur. La charge manquante (+0.038) est transférée à partir des atomes Ti les plus proches. D'autre part le tracé de la densité de charge totale (Figure 3.3-a, c, e) montre que seules les O.A de valence participent à la liaison entre atomes Ti. L'excès de charge dans les O.A de valence se manifeste d'une manière précise dans la densité de charge différentielle (couleur blanche) (Figure 3.3-b, d, f). La couleur noire au centre et dans les régions où les O.A de valence des atomes Ti se recouvrent indique une diminution de charge. La charge de recouvrement représente une partie de l'excès de charge des O.A de valence (Tableau 3.5). La discontinuité de la densité de charge différentielle traduit une liaison antiliante entre atome Ti voisins. La liaison dans la structure dimère Ti_2 est du type σ^* .

Dans les structures trimère et tétramère les liaisons respectives entre plus proches et second voisins sont du type π^* et σ^* .

Tableau 3.4 : Population des couches atomiques de l'atome Ti des particules de métal Ti_x (x=1, 2, 3 et 4).

	n	S	P			d				
			P_x	P_y	P_z	$d_{2z}^2 - \frac{d_{x^2-y^2}}{2}$	d_{xz}	d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}
Ti₁	1	2.000								
	2	2.000	2.00	2.00	2.00					
	3	2.00	2.00	2.00	2.00	1.000	1.000	0.	0.	0.
	4	0.	0.	0.	0.					
Ti₂	1	2.00								
	2	1.927	2.054	2.052	2.052					
	3	1.744	1.610	1.648	1.648	0.615	0.993	0.500	0.845	0.993
	4	0.348	0.359	0.307	0.307					
Ti₃	1	2.000								
	2	1.926	2.053	2.053	2.052					
	3	1.743	1.617	1.633	1.651	0.708	0.760	1.220	0.663	0.632
	4	0.334	0.314	0.325	0.316					
Ti₄(3,4)	1	2.000								
	2	1.926	2.053	2.053	2.051					
	3	1.747	1.615	1.617	1.659	0.441	0.825	0.984	0.929	0.765
	4	0.334	0.327	0.326	0.310					
Ti₄(1,2)	1	2.000								
	2	1.926	2.053	2.053	2.051					
	3	1.747	1.615	1.617	1.659	0.691	0.913	0.737	0.779	0.881
	4	0.334	0.330	0.334	0.318					

Tableau 3.5 : Variations de la charge dans les O.A_c et O.A_v de l'atome Ti et de la charge de recouvrement entre les atomes Ti des particules de métal Ti_x .

		Q		Q _{transferée}	Charge de recouvrement
		O.A _c	O.A _v		
Ti₁		18	4		
Ti₂		16.735	5.267	+1.265	0.221
Ti₃		16.728	5.272	+1.272	0.233
Ti₄	(1,2)	16.721	5.317	+1.279	0.023
	(3,4)	16.721	5.241	+1.279	0.003

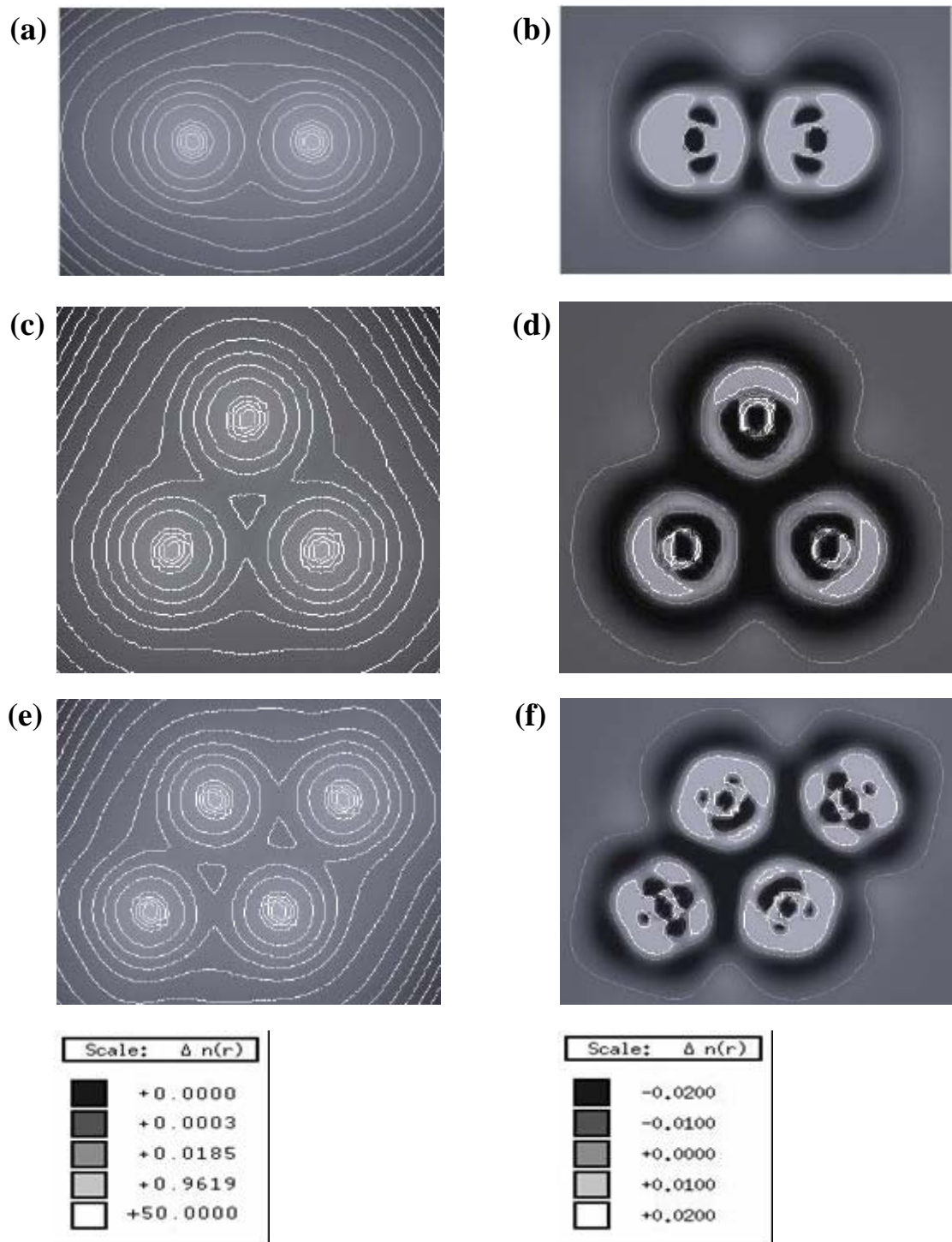


Figure 3.3 : Densité de charge totale ρ des particules de métal Ti_x ($x=2, 3$ et 4) (a, c, e) et différentielle $\Delta\rho(Ti_x) = \rho(Ti_x) - \sum\rho(Ti)$ (b, d, f).

3.3. Propriétés géométriques et électroniques des structures $Ti_x / MgO(001)$

3.3.1. Structures géométriques

A l'équilibre, l'adsorption ou l'adhérence des particules de métal Ti_x sur la surface $MgO(001)$ se manifeste par la présence d'interactions horizontale entre les atomes Ti et verticale localisée à l'interface $Ti_x-MgO(001)$. Deux systèmes avec des structures géométriques différentes se superposent ainsi afin de former des structures $Ti_x/MgO(001)$ stables. Le trimère (Ti_3) ou le tétramère (Ti_4) de structures respectives en triangle équilatéral et hexagonale interagissent avec la structure carrée de la surface $MgO(001)$. La longueur de la liaison Ti-Ti du dimère Ti seul et le paramètre de maille de la surface $MgO(001)$ sont également dans un rapport différent. Ainsi le processus suivant lequel s'établit à l'interface un équilibre stable entre les deux structures géométriques s'accompagne le plus souvent de modifications dans les propriétés structurales des systèmes en contact. L'étude théorique développée dans cette partie consiste à décrire la structure géométrique optimale de l'interface $Ti_x-MgO(001)$ dont résulte des modifications que peuvent subir les structures géométriques des particules Ti_x et de la surface $MgO(001)$. Dans notre procédure de calcul, les modifications sont restreintes aux paramètres géométriques des particules de métal Ti_x , à la distance $Ti_x-MgO(001)$ et à l'épaisseur n de la surface $MgO(001)$.

a) Epaisseur de la surface $MgO(001)$

La structure cristalline, les paramètres de maille et la distance entre les plans atomiques de la surface $MgO(001)$ sont supposés constants. ceci est justifiée par la nature non reconstruite de la surface $MgO(001)$. L'épaisseur optimale de la surface $MgO(001)$ est définie par l'amplitude de la variation de l'énergie d'interaction avec l'adsorbat Ti_x et des propriétés structurales et électroniques de l'interface $Ti_x-MgO(001)$, en particulier l'énergie d'adsorption et la densité d'état dans la bande de valence au voisinage du niveau de Fermi. La structure géométrique convenable au calcul de l'épaisseur n est celle de l'adsorption d'un atome Ti sur la surface $MgO(001)$ avec un taux de couverture maximal $\theta=1/1$. Dans nos calculs, nous avons étudié la variation de l'énergie d'adsorption en fonction de la distance Ti- $MgO(001)$, l'épaisseur n et la nature du site d'adsorption étant considérées comme paramètres. Un exemple de courbes d'optimisation est représenté en Figure 3.4.

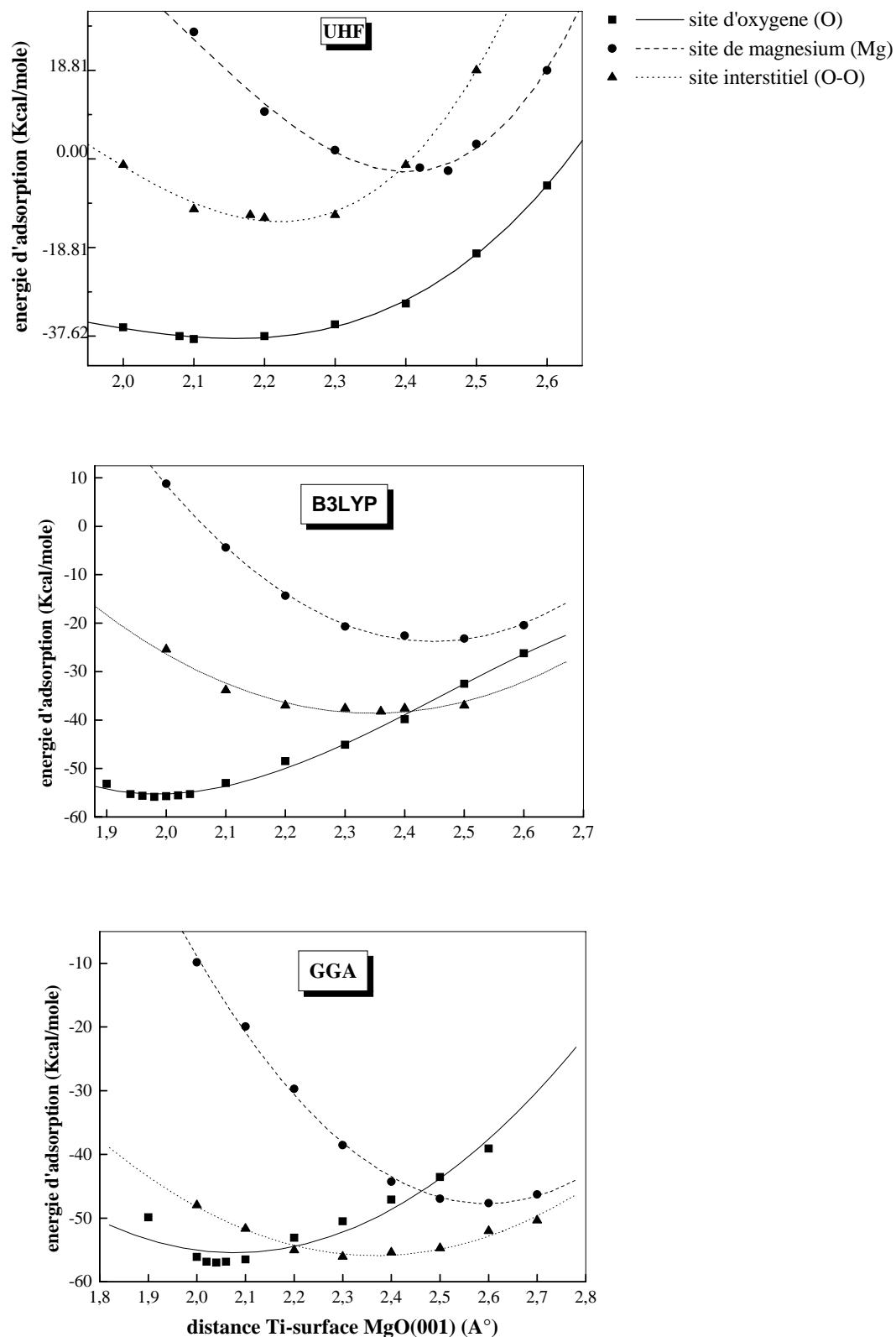


Figure 3.4 : Variation de l'énergie d'adsorption en fonction de la distance Ti-(O , Mg , O-O). Les valeurs de l'énergie d'adsorption sont celles d'un calcul UHF, B3LYP et GGA et un taux de couverture $\theta=1/1$.

Une comparaison des valeurs optimales de l'énergie d'adsorption montre que le site O est le plus favorable (tableau 3.6) et ceci est en bon accord avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques [27, 28, 87]. On constate également une faible variation de l'énergie d'adsorption quand n croit de 1 à 3.

Tableau 3.6 : Valeurs optimales de l'énergie d'adsorption calculées aux sites O, Mg et O-O à l'aide du modèle Slab d'épaisseur n et un calcul UHF, B3LYP et GGA.

Méthodes	sites	Energies d'adsorption (Kcal/mole)		
		n couches de MgO(001)		
		1	2	3
UHF	O	-38.56	-40.13	-40.13
	Mg	-21.69	-25.71	-26.33
	O-O	-29.31	-37.62	-37.62
B3LYP	O	-55.87	-56.04	-56.16
	Mg	-23.20	-47.65	-46.40
	O-O	-38.25	-40.16	-40.91
GGA	O	-57.87	-57.14	-56.62
	Mg	-47.65	-50.69	-50.69
	O-O	-55.81	-54.08	-53.33

L'analyse de la figure 3.5 montre que le spectre de la densité d'état (LDOS) de la surface MgO(001) est faiblement affecté par la présence des atomes Ti. L'influence de l'épaisseur sur des propriétés physiques telles que l'énergie d'adsorption et la densité d'état est négligeable. La surface MgO(001) peut être aussi représentée par un modèle Slab à une couche atomique.

b) Adsorbat Ti_x

Les structures géométriques des particules de métal Ti_x en interaction sont établies sur la base de structures géométriques de particules de métal Ti_x isolées (3.2.1.). Ainsi l'optimisation des paramètres géométriques des particules de métal Ti_x isolées détermine

les nouvelles structures géométriques et les modifications qui en résultent de l'influence de la surface MgO(001).

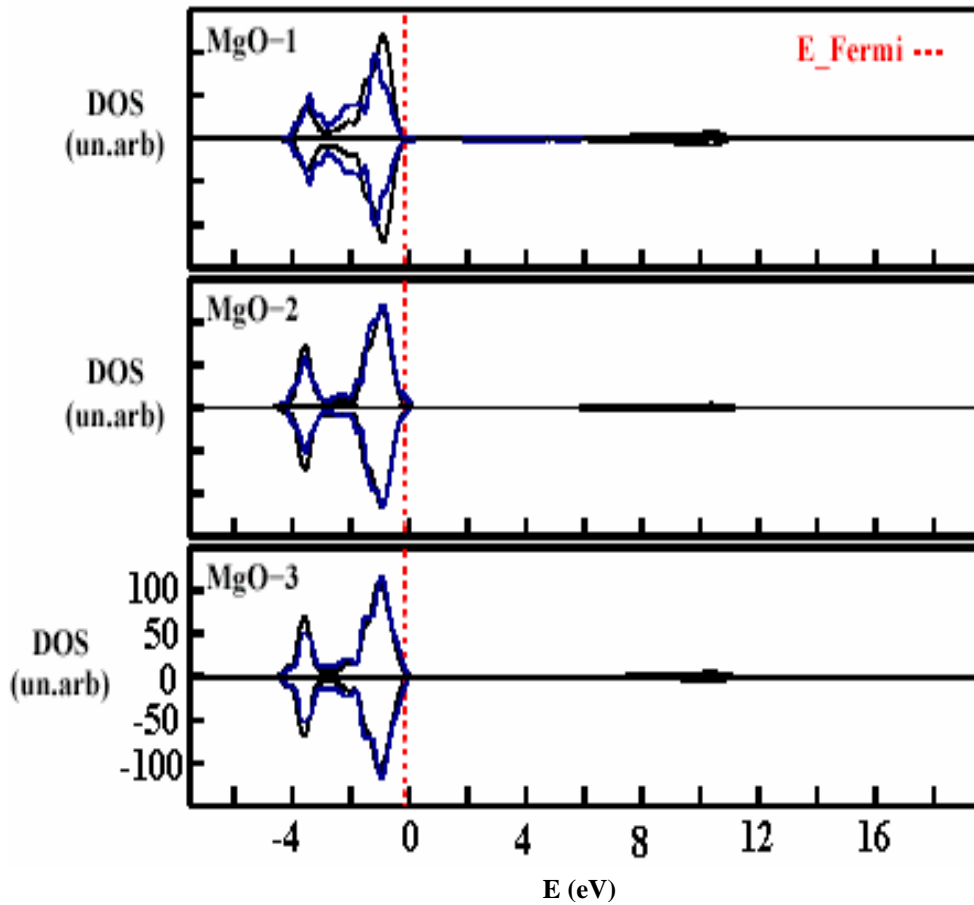


Figure 3.5 : Densité d'état projetée (LDOS) sur les trois couches atomiques externes de la surface MgO (001) seule (—) et en présence de l'adatom Ti (—).

1) Monomère Ti / MgO(001) :

La structure monomère Ti / MgO(001) est à la base de l'étude de l'adsorption ou de l'adhérence des particules de métal sur la surface MgO(001). Dans un mécanisme de croissance cristalline, la formation de particule de métal est due à l'adsorption et la diffusion d'atomes à la surface d'un substrat [88, 89]. Les structures Ti_x se distinguent de la structure monomère Ti / MgO(001) par le degré de dispersion et la taille des particules Ti_x adsorbée. Le site d'adsorption géométrique O convenable à l'adsorption de monomère Ti coïncide avec celui des particules de métal Ti_x , seul l'orientation et la longueur de liaison Ti-O changent. Un rapprochement entre les adsorbats monomères donne lieu à une structure géométrique de particule Ti_x . La disposition carrée des sites O à la surface MgO(001) réduit le nombre de paramètres géométriques de la structure monomère

Ti / MgO(001) aux distances Ti-O et Ti-Ti. Cette dernière étant une constante fixée par le taux de couverture θ (figure 3.6). La structure monomère Ti / MgO(001) stable est définie par une énergie d'adsorption optimale. Le tracé des courbes représentatives de la variation de l'énergie d'adsorption en fonction de la distance Ti-O avec différents taux de couverture (figure 3.7) détermine à la fois la structure monomère Ti / MgO(001) et la distance Ti-O optimales.

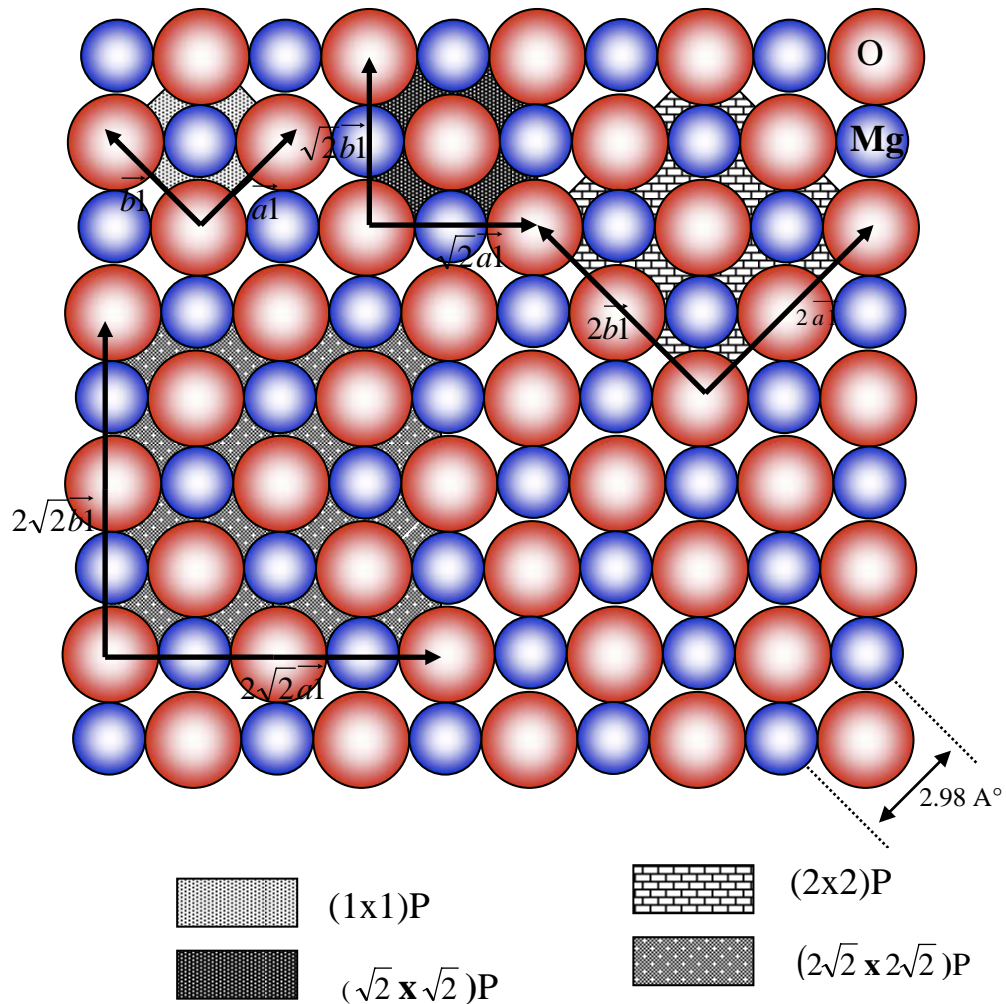


Figure 3.6 : Cellules élémentaires de la surface MgO(001)

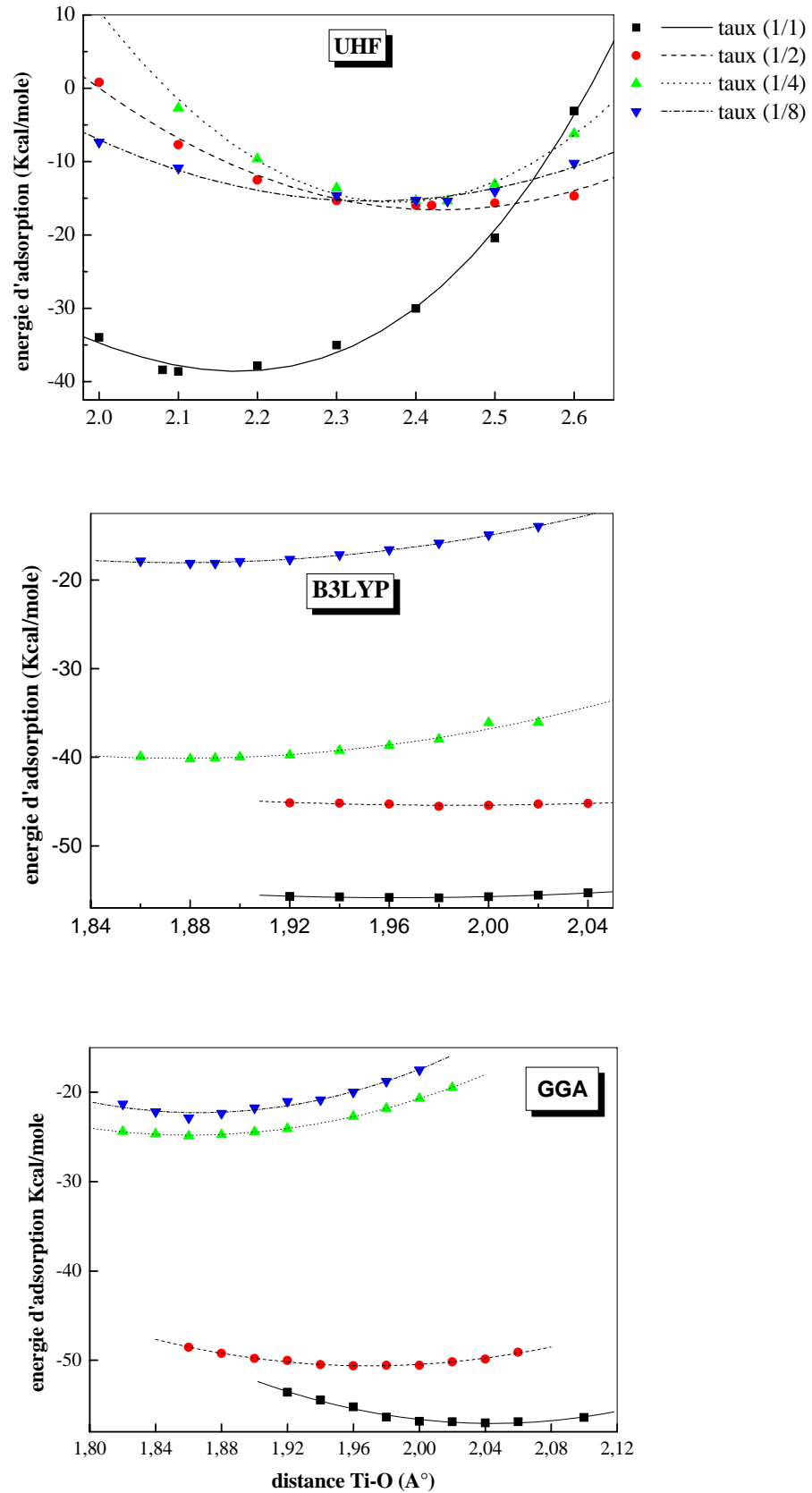


Figure 3.7 : Energie d'adsorption en fonction de la distance Ti-O. Les valeurs sont obtenues avec un calcul UHF, B3LYP et GGA et un taux de couverture variable.

Les propriétés géométriques de la structure monomère Ti / MgO(001) sont déduits à partir de la figure 3.7. L'existence des minimums de courbes montre que l'adsorption de monomère Ti sur la surface MgO(001) conduit à la formation d'une structure monomère Ti / MgO(001) fortement stable. La relation entre l'amplitude des minimums de courbes et le taux de couverture détermine le degré de stabilité de la structure monomère Ti / MgO(001). Indépendamment de la méthode de calcul, la structure monomère Ti / MgO(001) réalisée avec un taux de couverture maximal ($\theta=1/1$) est la plus stable. Les méthodes de calcul DFT et plus particulièrement la GGA, sont convenables à l'étude des propriétés de la structure monomère Ti / MgO(001).

Tableau 3.7: Distances optimales entre adatom Ti et la surface MgO(001). Les Valeurs optimales sont calculées avec différents taux de couverture et un calcul UHF, B3LYP et GGA.

	Méthodes	Taux de couverture (θ)			
		1/1	1/2	1/4	1/8
Distances Ti-Ti (Å°)		2.98	4.21	5.96	11.92
Distances Ti-MgO Z (Å°)	UHF	2.10	2.42	2.44	2.44
	B3LYP	1.98	1.98	1.86	1.86
	GGA	2.04	1.96	1.86	1.86

La distance Ti-O de la structure monomère Ti / MgO(001) optimale est égale à 2.04 Å°. La valeur calculée est inférieure à la distance de valence (2.05 Å°) et atomique (2.87 Å°) entre les atomes Ti et O [33] ; mais proche de celle obtenue avec un calcul LDA-LMTO (2.18 Å°) [87]. En terme d'interaction, la valeur 2.04 Å° traduit une interaction à courte distance entre l'adsorbat Ti et la surface MgO(001).

La structure cristalline carrée de la monocouche Ti adsorbée peut être identifiée à celle du plan réticulaire (001) de la phase β du métal Ti (1.2.). Les paramètres de maille de la monocouche Ti adsorbée et du plan réticulaire (001) sont déterminés à des températures différentes et ne peuvent être comparés. Le réseau commensurable de la surface MgO(001)

en présence d'adsorbats monomère Ti se compose de la superposition de deux structures carrées. La maille élémentaire de taille (1x1) P contient trois atomes (Ti (0,0,1), O (0,0,0), Mg (1/2,1/2,0)) (figure 3.8).

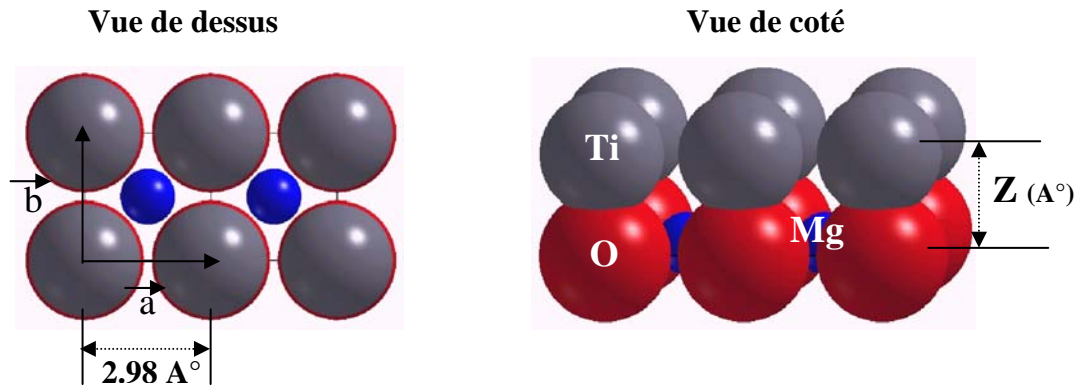


Figure 3.8 : Structure monomère Ti / MgO(001) dans la cellule de référence (1x1) P de la surface MgO(001).

2) Dimère Ti / MgO(001) :

Le modèle géométrique de la structure dimère Ti / MgO(001) utilisé dans la procédure de calcul est celui de la structure monomère Ti / MgO(001). Un atome Ti situé au dessus du site O est rapproché d'un autre atome Ti voisin ($\theta = 1/1$) jusqu'à ce qu'ils forment un dimère. Le déplacement des atomes Ti est effectué dans une cellule de référence (1x2) P. la formation de dimère stable sur la surface MgO(001) se produit si l'énergie d'adsorption de la structure dimère Ti / MgO(001) devient optimale. Cela nous ramène à l'étude de la variation de l'énergie d'adsorption en fonction des distances Ti-Ti et Ti-O (figure 3.9).

L'analyse des courbes de la figure 3.9 montre que celles-ci passent par des positions énergétiques optimales. Il en résulte qu'en présence d'interaction avec la surface MgO(001), l'adsorbat Ti existe à l'état stable sous forme de dimère Ti.

Le dimère se forme à une distance Ti-MgO(001), proche de celle du monomère Ti (2.06 Å) et se stabilise à une distance inter atomique Ti-Ti égale à 2.66 Å (figure 3.10).

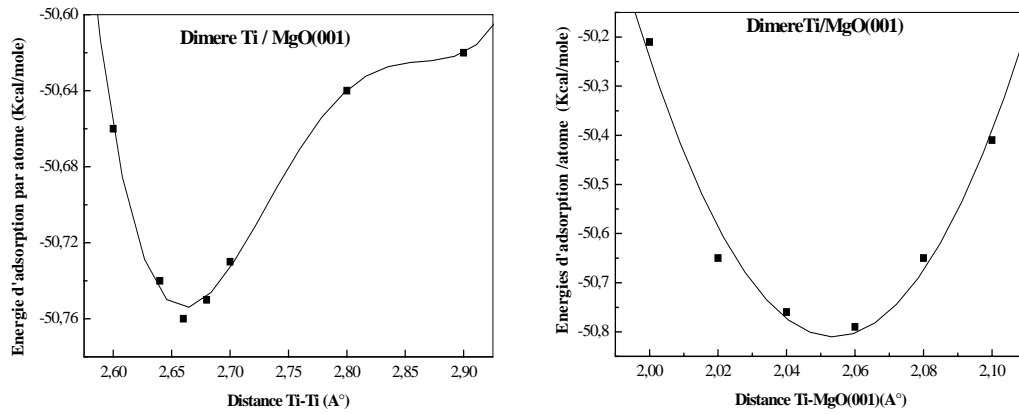


Figure 3.9 : Variation de l'énergie d'adsorption par atome en fonction de la distance Ti-O et Ti-Ti de la structure dimère Ti /MgO(001). La valeur de l'énergie est celle d'un calcul GGA .

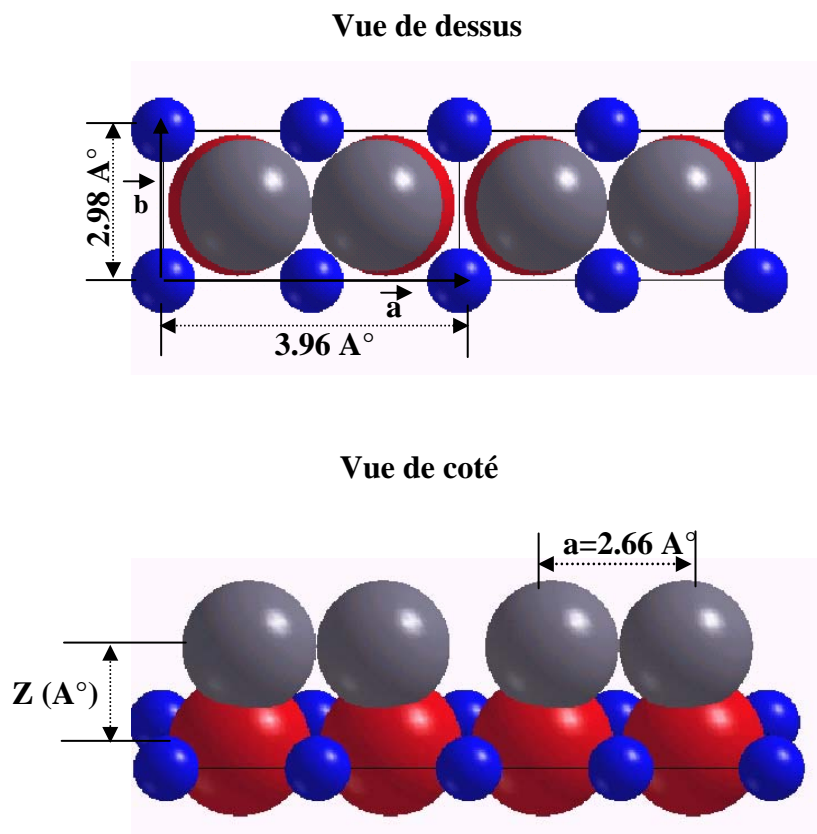


Figure 3.10 : Structure dimère Ti / MgO(001) dans la cellule de référence (1x2)P de la surface MgO(001).

3) Trimère Ti / MgO(001) :

L'étude des propriétés structurales du trimère Ti en interaction avec la surface MgO(001) suppose que la structure triangle équilatéral du trimère Ti isolé (3.2.1) ne subit pas de grandes modifications. De ce fait, nous avons considéré un modèle géométrique qui tient compte à la fois de la structure en triangle du trimère Ti isolé et des propriétés géométriques de la structure monomère Ti / MgO(001). Le modèle géométrique proposé est réalisé dans une cellule élémentaire de référence ($\sqrt{2} \times 3\sqrt{2}/2$) P. Les atomes Ti situés au dessus des sites O forment alors un triangle isocèle ($a_1=a_2=2.98 \text{ \AA}$, $a_3=4.21 \text{ \AA}$) dans la cellule de référence. L'existence d'une structure géométrique d'adsorbat trimère Ti stable est prédit suivant une procédure analogue à celle du dimère Ti (3.4.1). Nous obtenons ainsi une structure géométrique Ti_3 stable située à une distance Ti-MgO(001) égale à 2.04 \AA . Les atomes Ti formant le trimère Ti stable occupent les sommets d'un triangle isocèle ($a_1=a_2=2.75 \text{ \AA}$, $a_3=4.02 \text{ \AA}$) (figure 3.11). Les valeurs de la distance Ti-MgO(001), des paramètres a_1 , a_2 et a_3 sont déduits des courbes d'optimisation (figure 3.12).

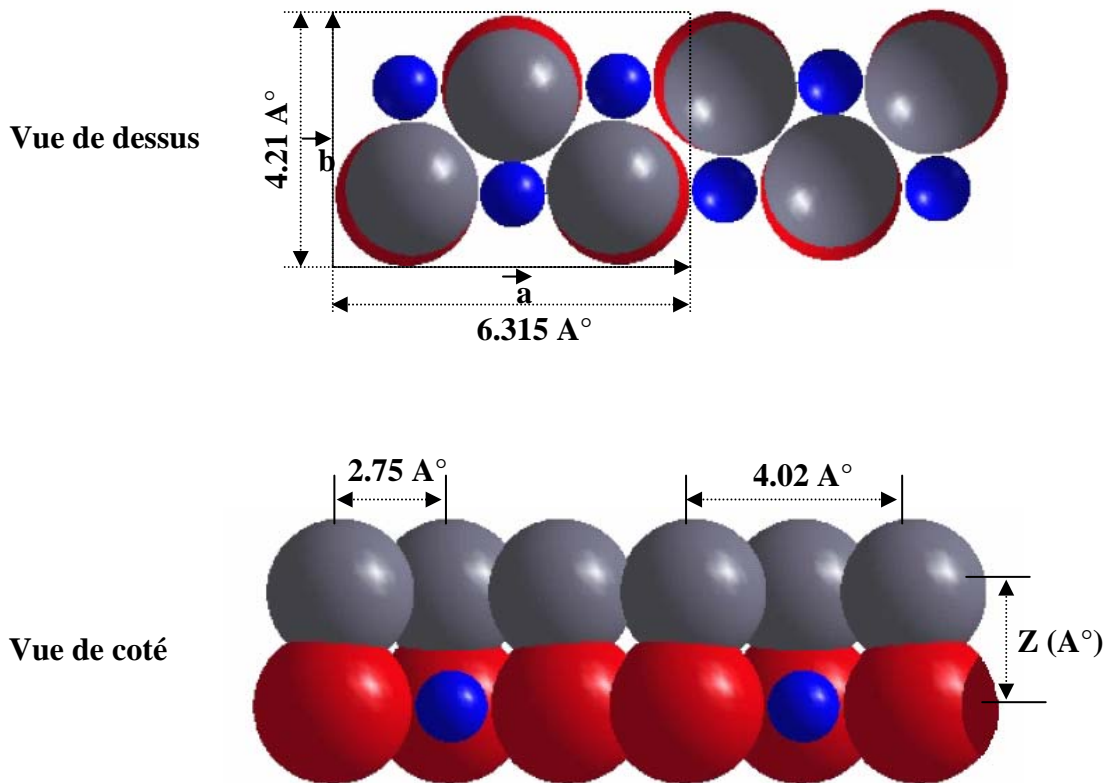


Figure 3.11 : Structure trimère Ti / MgO(001) dans la cellule de référence ($\sqrt{2} \times 3\sqrt{2}/2$)P de la surface MgO(001).

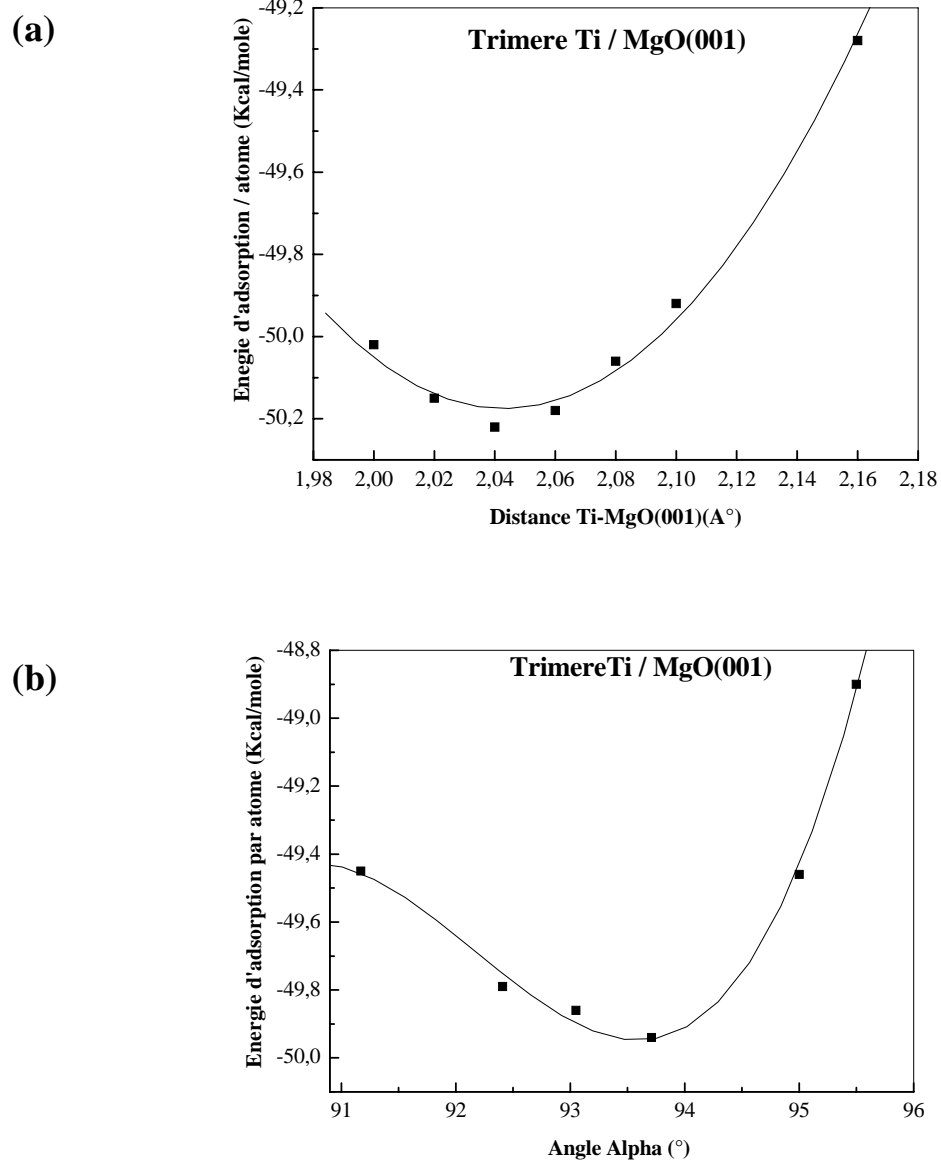


Figure 3.12 : Variation de l'énergie d'adsorption par atome en fonction de la distance Ti-MgO(001) (a) et de l'angle α entre deux atomes Ti (b) de la structure $Ti_3 / MgO(001)$. Les valeurs de l'énergie sont celles d'un calcul GGA.

4) Tétramère Ti / MgO(001) :

Le modèle tétramère Ti / MgO(001) proposé prend en considération les résultats d'analyse structurale obtenus par la technique RHEED (1.2) et la structure géométrique monomère Ti / MgO(001). Les quatre atomes Ti, situés initialement au dessus des sites O voisins ($\theta=1/1$) sont rapprochés les uns des autres (figure 3.13). Les angles de liaison entre les atomes Ti et la position du tétramère par rapport à la surface MgO(001) sont également optimisés. Comme dans le cas précédent, une structure géométrique est supposée stable si elle présente une énergie d'adsorption optimale. L'analyse des courbes représentatives de la variation de l'énergie d'adsorption (figure 3.14) montre que la structure géométrique carrée du tétramère Ti est préservée avec des paramètres géométriques différents ($a_1=a_2=a_3=a_4=2.78 \text{ \AA}$). Le tétramère adsorbé se stabilise à une distance égale à 2.04 \AA de la surface MgO(001).

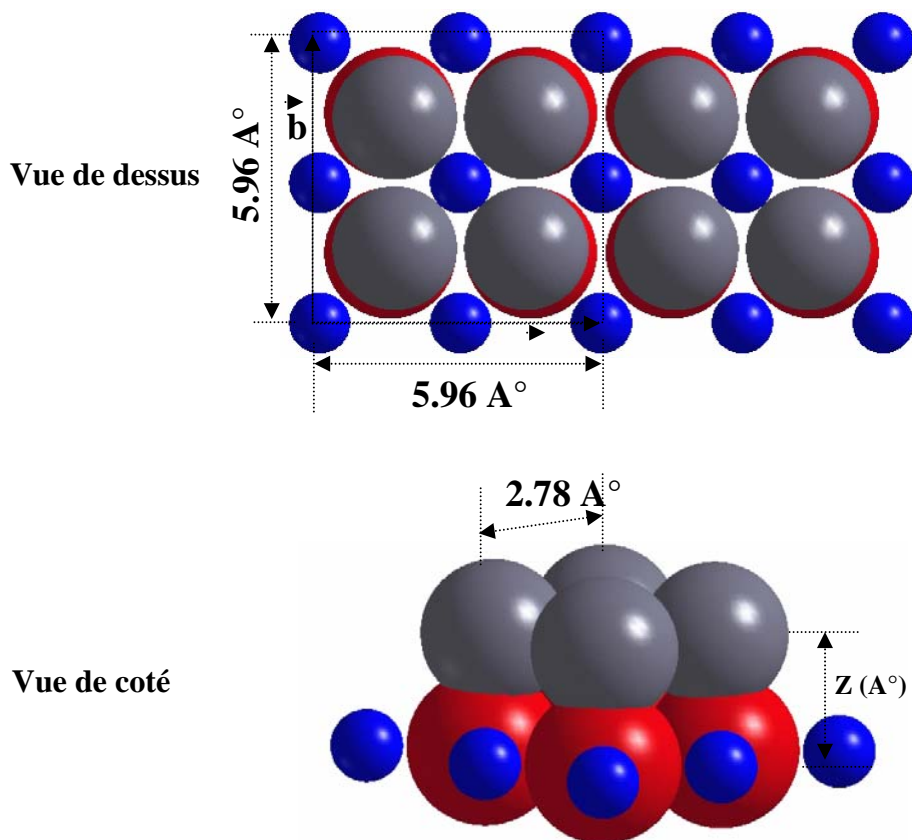


Figure 3.13 : Structure tétramère Ti / MgO(001) dans la cellule de référence (2x2)P de la surface MgO(001).

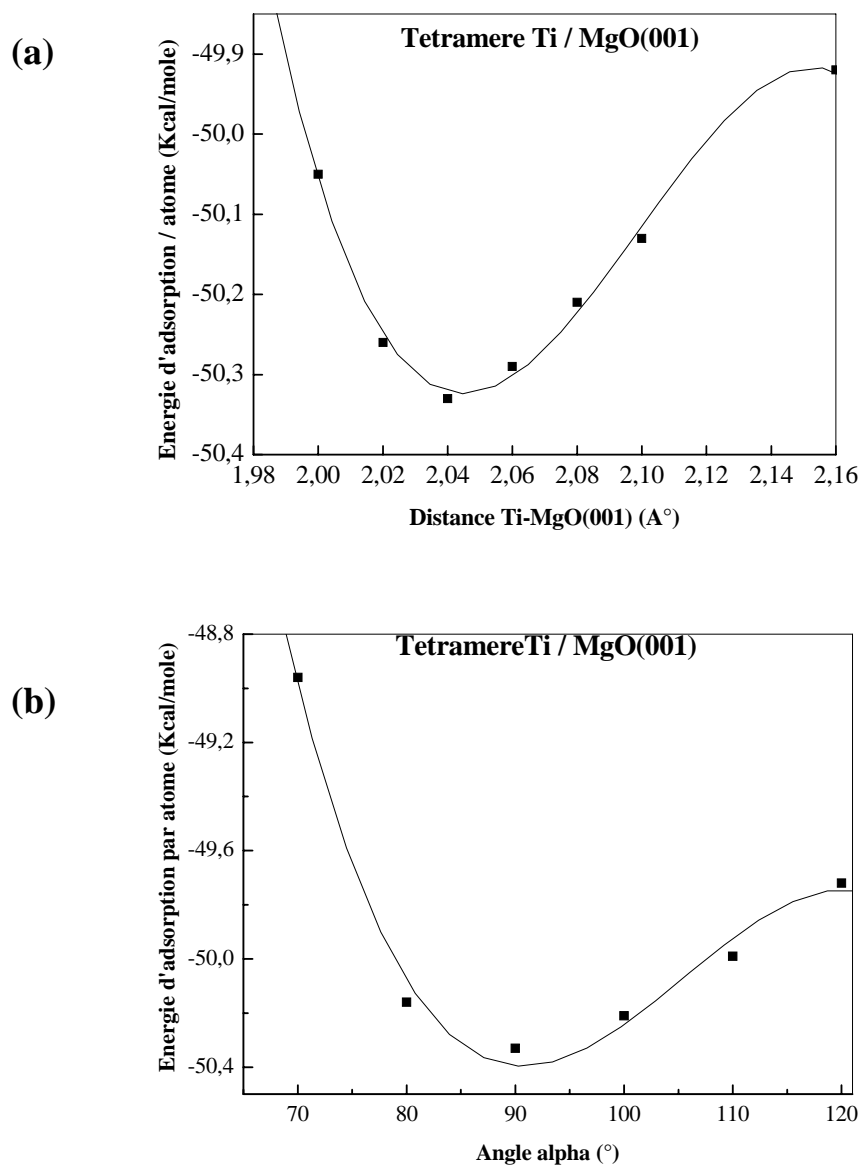


Figure 3.14 : Variation de l'énergie d'adsorption par atome en fonction de la distance Ti-MgO(001)(a) et de l'angle de liaison α entre deux atomes Ti (b) de la structure $Ti_4 / MgO(001)$. Les valeurs de l'énergie sont celles d'un calcul GGA.

3.3.2. Propriétés électroniques

L'adsorption des particules de métal Ti_x modifie le comportement électrique de la surface $MgO(001)$. La structure de bandes d'énergie au voisinage du niveau de Fermi de la surface $MgO(001)$ en présence d'adsorbats Ti_x est identique à celle d'un métal (figure 3.15). La bande de valence externe a une largeur égale à 3 eV. La valeur est calculée au centre (Γ) de la première zone de Brillouin. Nous constatons que la largeur de la bande de valence externe est la même dans toutes les structures $Ti_x / MgO(001)$. La taille des particules de métal Ti affecte seulement la densité et la composition en O.A des niveaux d'énergie. La bande de valence de la structure tétramère $Ti_4 / MgO(001)$ est caractérisée par une densité du niveau d'énergie plus importante. Les niveaux d'énergie sont dégénérés et proviennent essentiellement de la combinaison des O.A de valence sp (O) et sd (Ti). Cependant la plupart des niveaux d'énergie sont composés seulement des O.A d (Ti).

Les structures $Ti_x / MgO(001)$ stables peuvent être prédites à des échelles dimensionnelles et temporelles différentes. Dans l'étude structurale précédente, l'état stable est défini à l'échelle atomique par les positions géométriques optimales des atomes formant la structure $Ti_x / MgO(001)$. La prédiction de structures $Ti_x / MgO(001)$ stables peut se faire autrement, à une échelle plus faible, par la présence de liaisons chimiques entre les adsorbats Ti_x et la surface $MgO(001)$.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés en particulier à la liaison à l'interface Ti_x - $MgO(001)$. Le type de liaison est défini après analyse de la structure électronique des adsorbats Ti_x , de la surface $MgO(001)$ et de l'interface Ti_x - $MgO(001)$. La formation de structures $Ti_x / MgO(001)$ stables s'accompagne d'un transfert de charge provenant des atomes Ti vers les atomes O et Mg. Dans l'atome Ti se produit une redistribution de charge dans les O.A. On assiste à un transfert de charge des O.A de valence (3d4sp) vers les O.A de cœur (1s2sp3sp). Les quantités de charge transférées des O.A de valence vers les O.A de cœur de l'atome Ti ou de l'atome Ti vers les atomes O et Mg diffèrent selon la structure Ti_x (tableau 3.8). La charge des O.A de cœur (1s) des atomes O et Mg n'est pas affectée, seule la charge de valence (2sp3spd) augmente. La charge perdue par les O.A de valence 3d4sp (Ti) provient essentiellement des O.A d_{xz} , d_{yz} et d_{xy} (tableau 3.9).

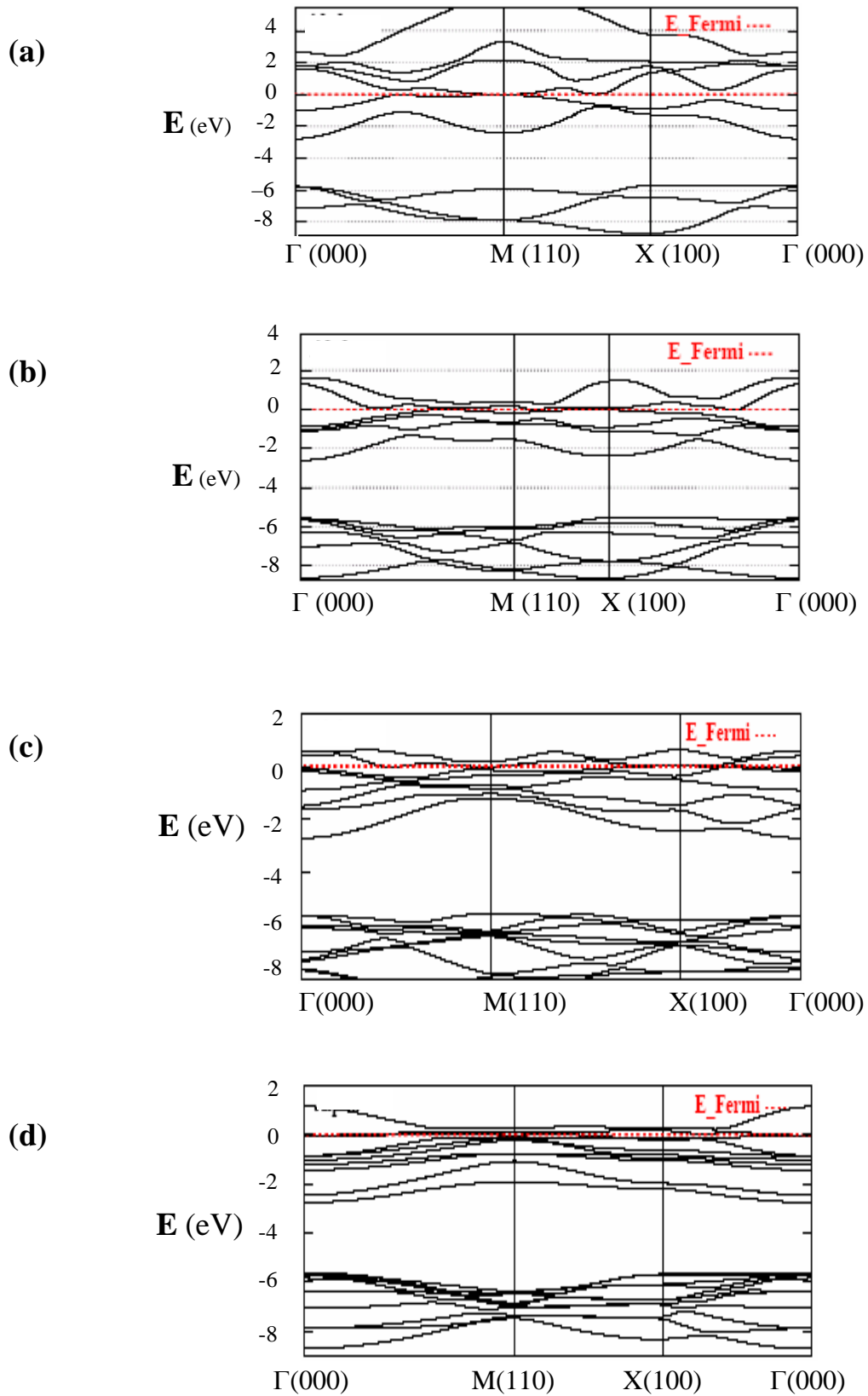


Figure 3.15 : Structure de bandes d'énergie des structures (a) $\text{Ti}_1/\text{MgO}(001)$, (b) $\text{Ti}_2/\text{MgO}(001)$, (c) $\text{Ti}_3/\text{MgO}(001)$ et (d) $\text{Ti}_4/\text{MgO}(001)$.

Tableau 3.8 : Quantité de charge transférée des O.A de valence vers les O.A de cœur de l'atome Ti et de l'atome Ti vers les atomes Mg et O dans les structures $Ti_x / MgO(001)$ avec $x=1,2,3$ et 4.

Structure $Ti_x/MgO(001)$	Charge transférée des O.A _v (Ti) vers :				
	X	Mg		O	
O.A _c		O.A _v	O.A _c	O.A _v	
1	+0.078		+0.036		+0.289
	0.000	0.078	0.000	+0.036	
2	+0.071		+0.035		+0.286
	0.000	+0.071	0.000	+0.035	
3	+0.076		+0.032		+0.285
	0.000	+0.076	0.000	+0.032	
4	+0.090		+0.041		+0.250
	0.000	+0.090	0.000	+0.041	

Tableau 3.9 : Quantité de charge transférée des O.A de valence de l'atome Ti dans les structures $Ti_x / MgO(00)$.

Charge transférée									
O.A de valence		$Ti_1 / MgO(001)$		$Ti_2 / MgO(001)$		$Ti_3 / MgO(001)$		$Ti_4 / MgO(001)$	
S		+0.096		+0.098		+0.097		+0.084	
p	p_x	-0.212	-0.046	-0.207	-0.042	-0.209	-0.050	-0.205	-0.051
	p_y		-0.057		-0.062		-0.054		-0.062
	p_z		-0.109		-0.103		-0.105		-0.092
d	d_{2z²-x²-y²}	-0.287	+0.496	-0.284	+0.489	-0.287	+0.483	-0.231	+0.427
	d_{xz}		-0.370		-0.479		-0.266		-0.225
	d_{yz}		-0.370		-0.248		-0.371		-0.225
	d_{x²-y²}		+0.315		+0.264		-0.027		+0.103
	d_{xy}		-0.358		-0.310		-0.106		-0.311

Le spectre de la densité d'état totale (DOS) dans la bande de valence [-3,0] eV se compose des O.A des atomes O et Ti (figure 3.16-a). La contribution prédominante provient essentiellement des O.A de l'atome Ti, celle de O est très faible. L'analyse détaillée montre que le DOS totale se confond avec le DOS projeté (PDOS) sur l'O.A d(Ti) (figure 3.16-b). Dans la bande d'énergie [-1,0]eV, le spectre PDOS est réduit à la somme des densités projetées sur les O.A $d_{x^2-y^2}$, d_{yz} et d_{xz} . A partir de -1eV, jusqu'à -3eV, seule la contribution des O.A d_{z^2} et d_{xy} subsiste (figure 3.17). Les spectres DOS des structures $Ti_x / MgO(001)$ ($x=2, 3$ et 4) stables sont similaires et présentent la même composition en O.A (figure 3.18-19). Il en résulte que toutes les structures $Ti_x / MgO(001)$ stables sont caractérisées par une absence d'hybridation et de mixage entre les O.A respectives de l'atome Ti et des atomes formant l'interface Ti_x -MgO(001).

Le tracé de la densité de charge totale et différentielle confirme les résultats de l'analyse de la structure de bandes d'énergie, de la population de Mulliken et de la densité d'état. La densité de charge totale (figure 3.20-22) indique la présence d'espace de recouvrement entre les O.A des atomes à l'interface Ti_x -MgO(001). Le recouvrement se limite aux O.A de valence. Dans les structures monomère et trimère $Ti / MgO(001)$, le recouvrement est localisé dans la région comprise entre les adsorbats Ti_x et l'atome O de la surface MgO(001). Le recouvrement entre les O.A des atomes Ti existe seulement dans les structures dimère et tétramère $Ti / MgO(001)$.

La densité de charge différentielle (Figure 3.20-22) présente une discontinuité à l'interface Ti_x -MgO(001) et entre les adsorbats Ti. On note un excès de charge (couleur rouge) dans les O.A de valence de l'atome O et dans la région au dessus de l'atome Mg. La charge provient des O.A de valence de l'adsorbat Ti. Le transfert et la redistribution de charge entre atomes à l'interface Ti_x -MgO(001) sont semblables à ceux déterminés à partir de l'analyse de la population de Mulliken. La discontinuité de la charge différentielle le long de la direction [001] passant par le centre des atomes O et Ti caractérise une liaison Ti-O de type σ antiliante. Dans toutes les structures $Ti_x / MgO(001)$, les adsorbats Ti_x ne partagent pas de liaison avec l'atome Mg.

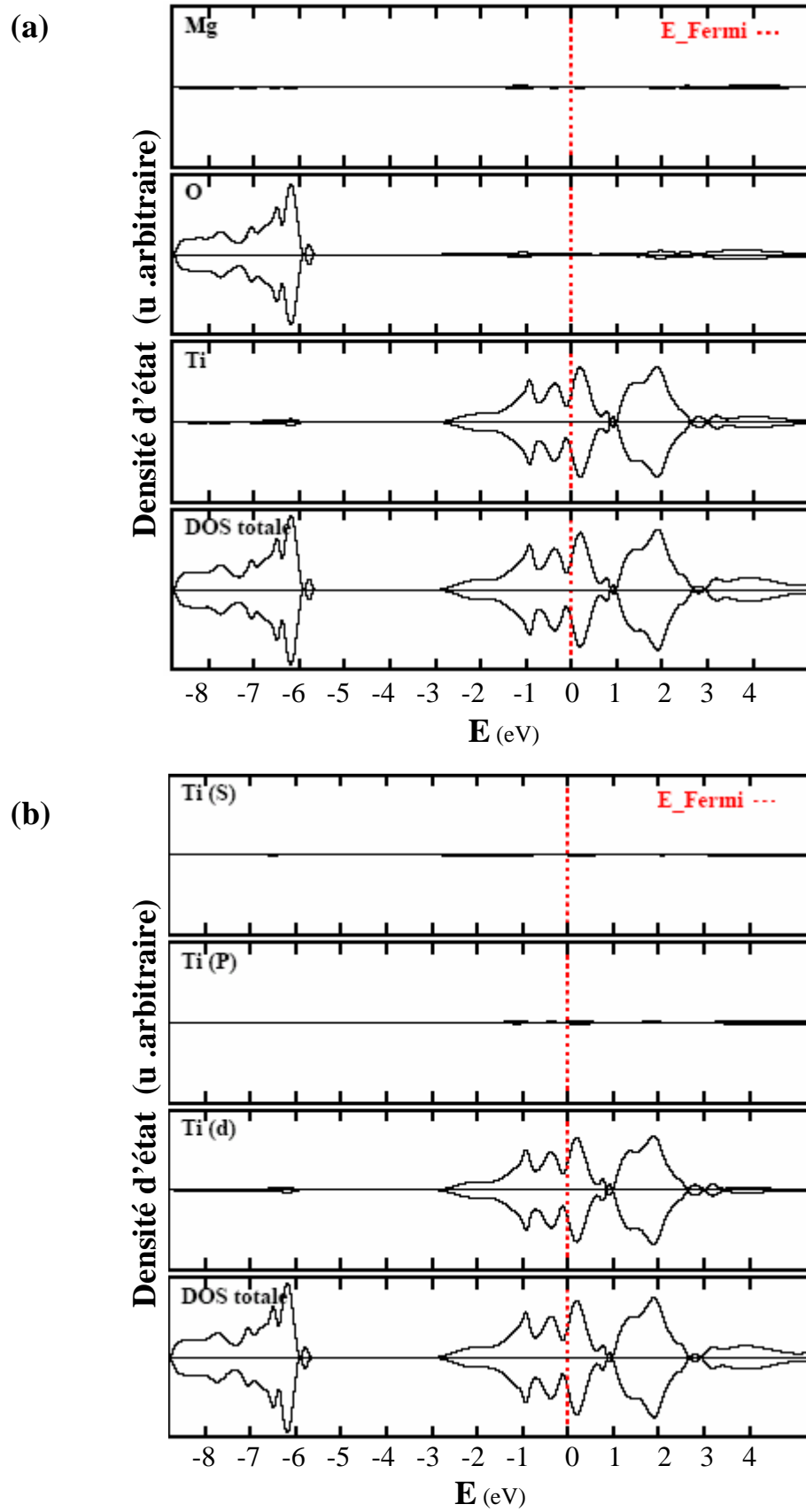


Figure 3.16 : Densité d'état totale et projetée sur (a) les atomes O, Mg et Ti, (b) les orbitales atomiques s, p et d de l'atome Ti du $\text{Ti}_1/\text{MgO}(001)$.

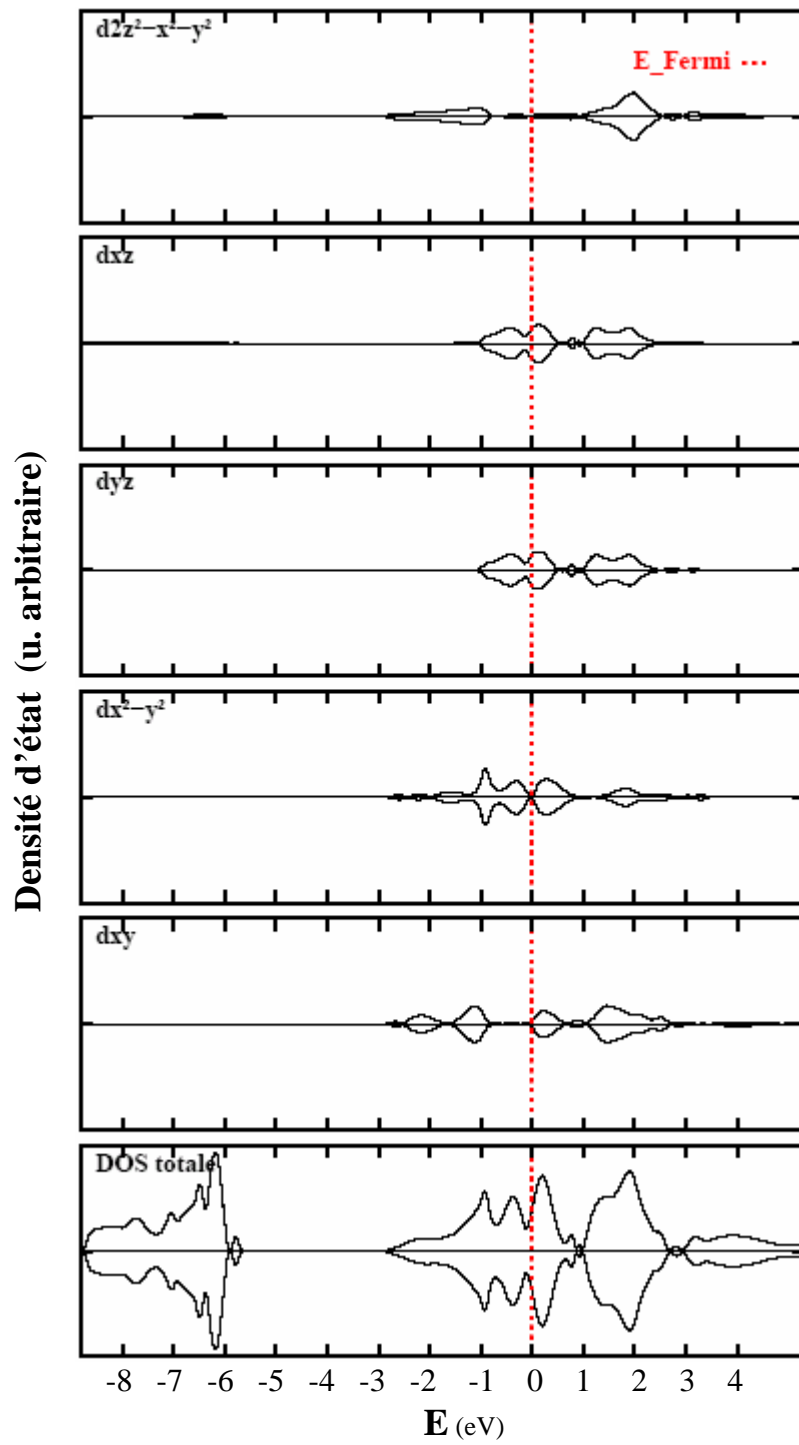


Figure 3.17 : Densité d'état totale et projetée sur les orbitales atomiques d de l'atome Ti du $Ti_1/MgO(001)$

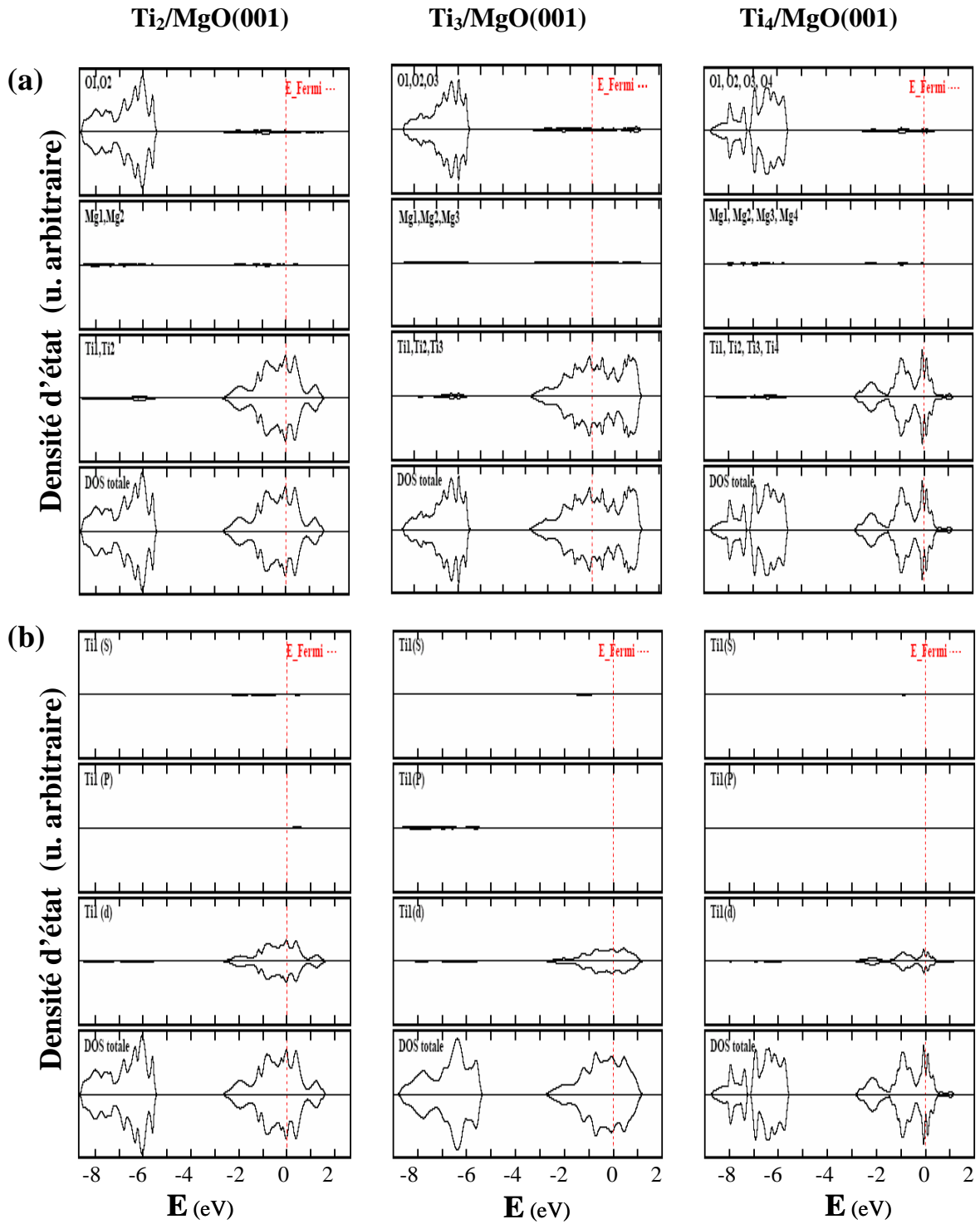


Figure 3.18 : Densité d'état totale et projetée sur (a) les atomes O, Mg et Ti, (b) les orbitales atomiques s, p et d de l'atome Ti du $\text{Ti}_x/\text{MgO}(001)$ ($x=2, 3, 4$).

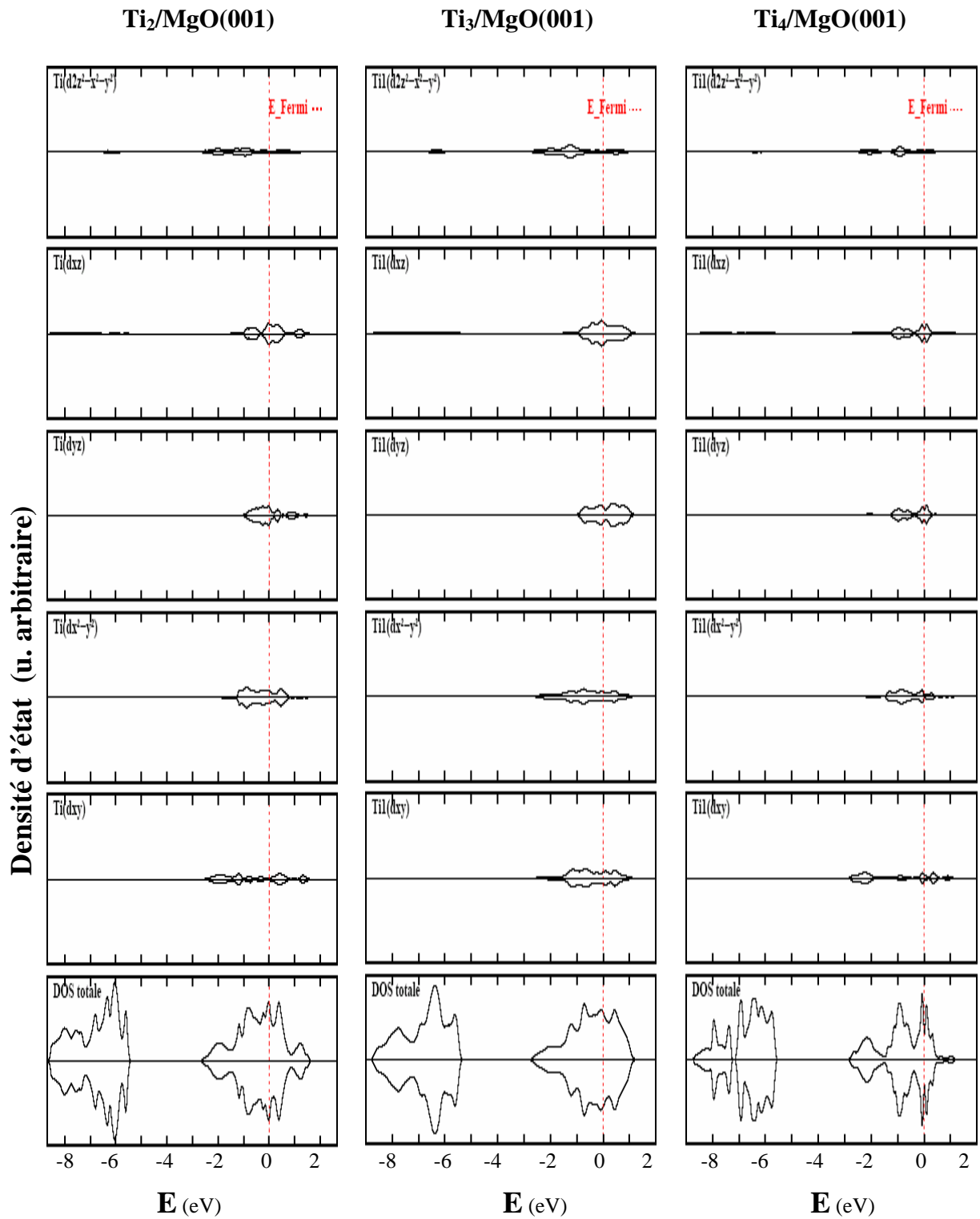


Figure 3.19 : Densité d'état totale et projetée sur les orbitales atomiques d de l'atome Ti du Ti_x/MgO(001) (x=2, 3, 4).

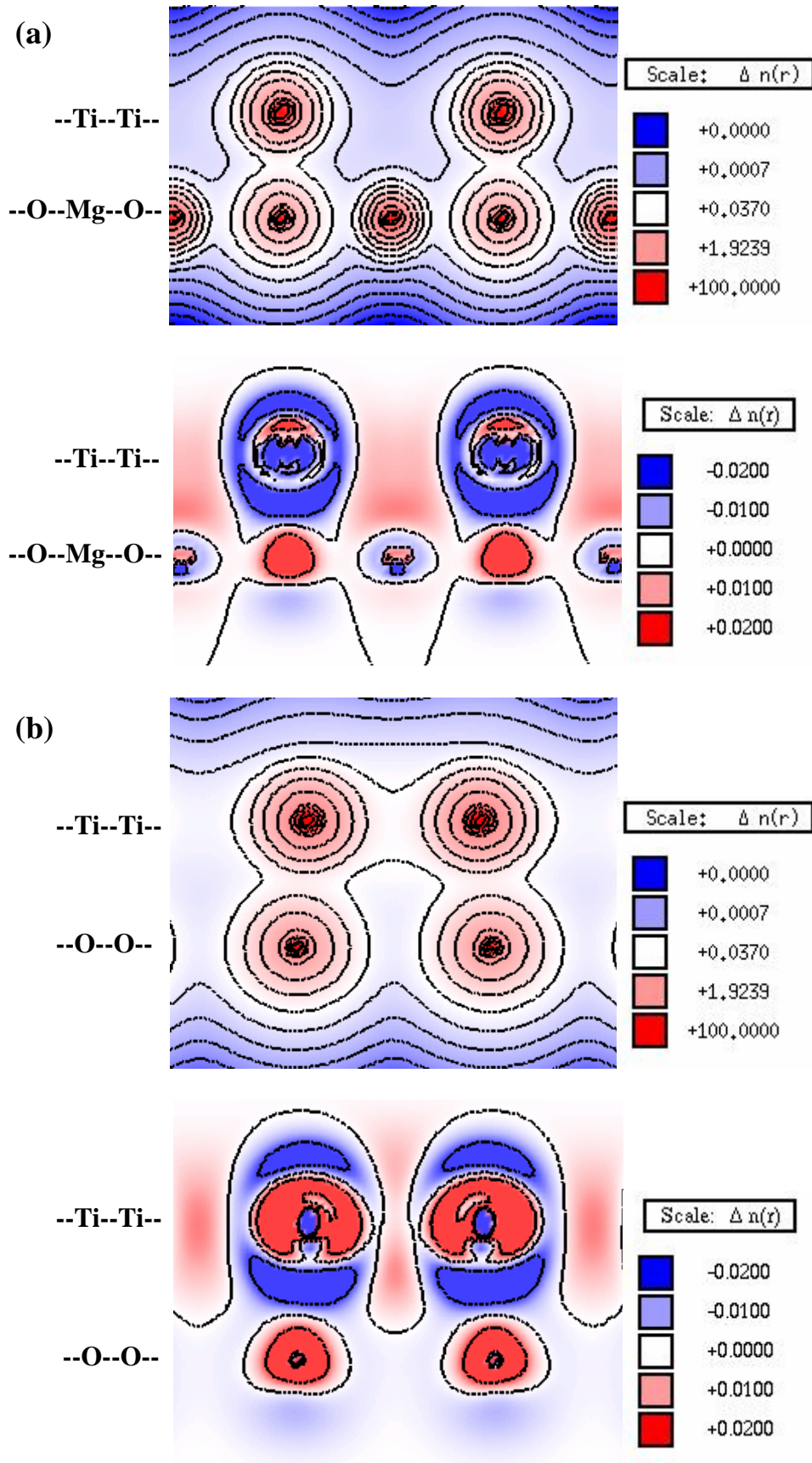


Figure 3.20 : Distribution de la densité de charge totale et différentielle de la structure
 (a) $Ti_1/MgO(001)$ et (b) $Ti_2 / MgO(001)$.

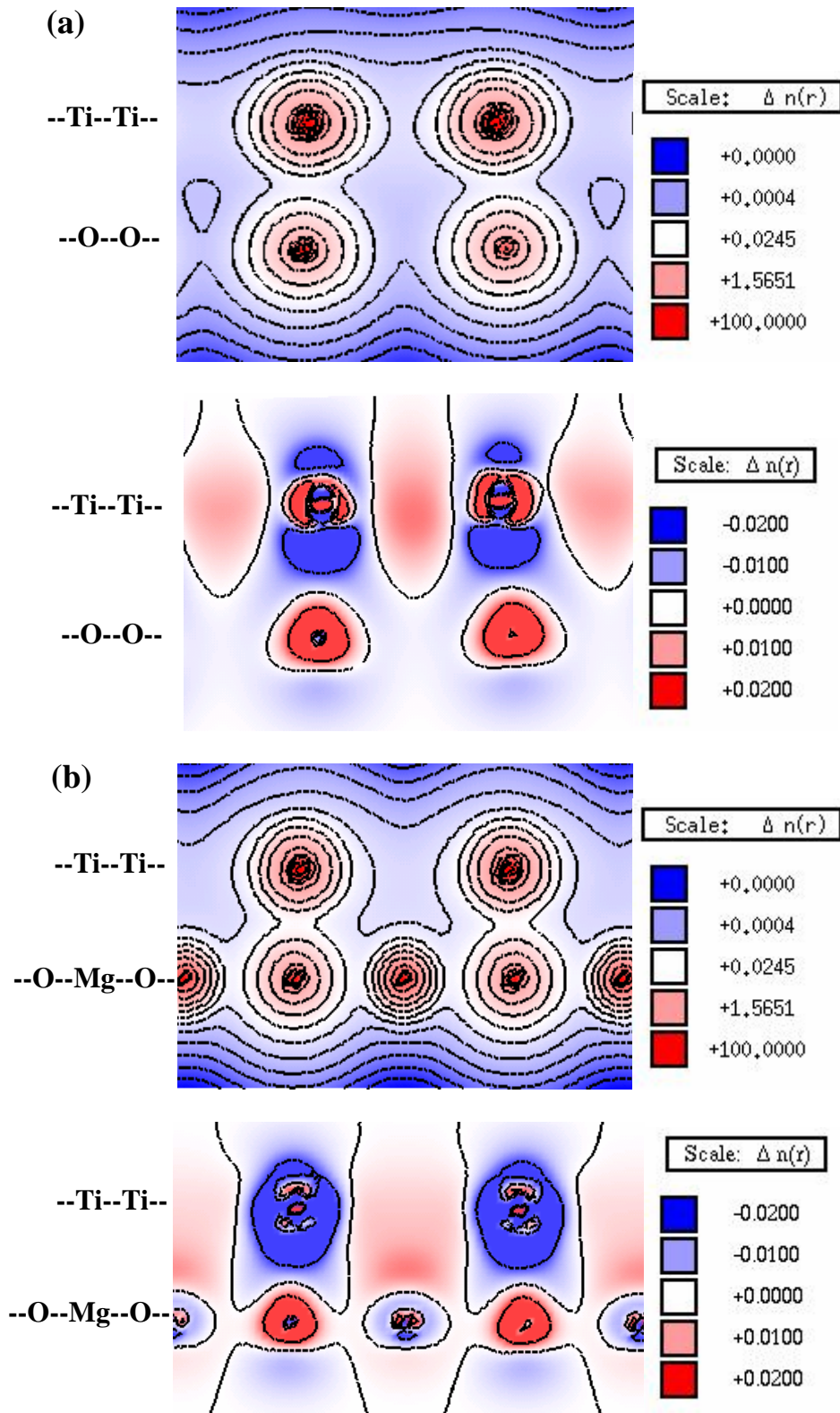


Figure 3.21 : Distribution de la densité de charge totale et différentielle de la structure $\text{Ti}_3/\text{MgO}(001)$ suivant la direction (a) $[110]$ et (b) $[010]$.

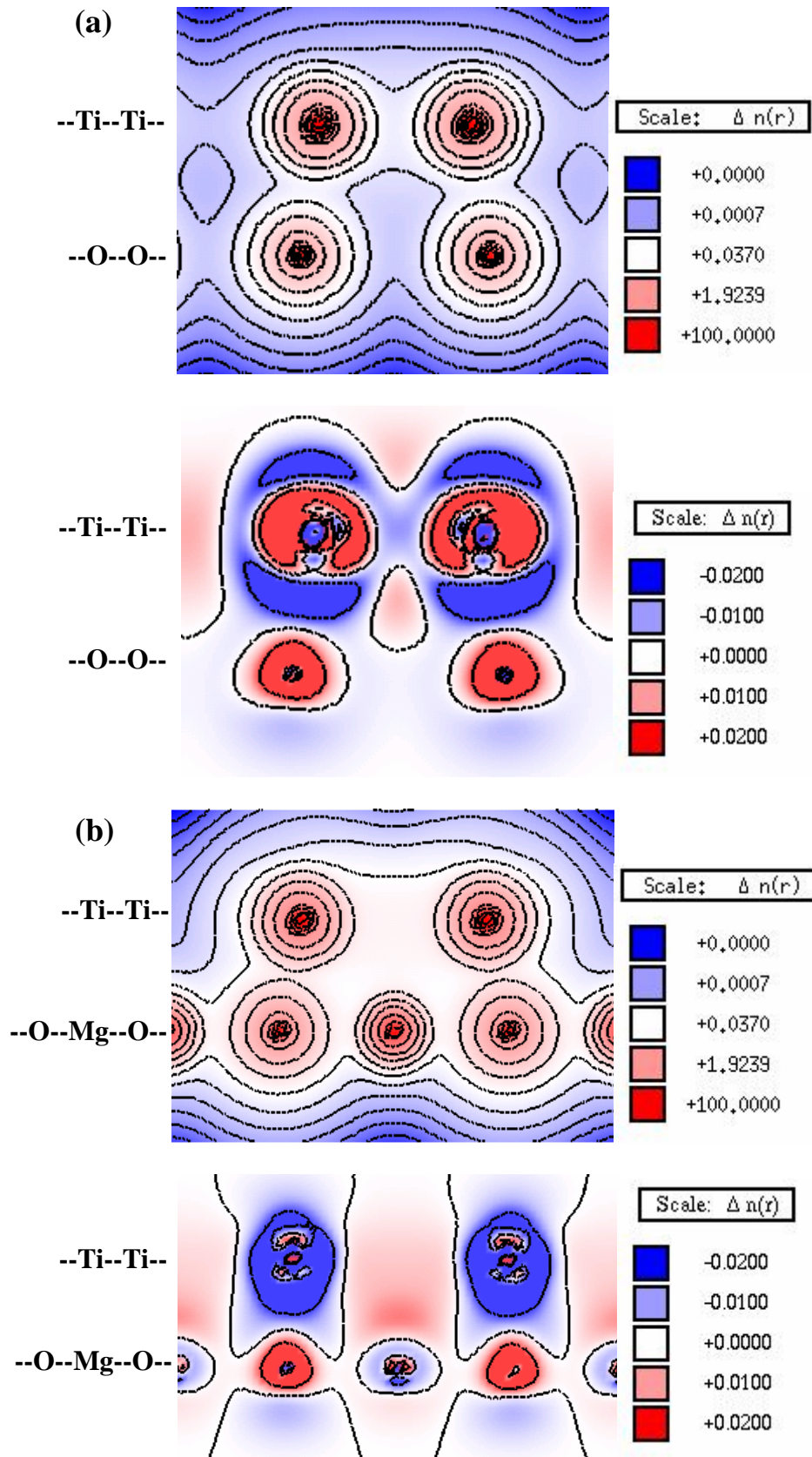


Figure 3.22: Distribution de la densité de charge totale et différentielle de la structure $\text{Ti}_4/\text{MgO}(001)$ suivant la direction (a) [100] et (b) [110].

3.4. Discussions et comparaison

En général, l'adsorption ou l'adhérence affecte simultanément les états stables des systèmes en interaction. Il en résulte des modifications, parfois importantes, dans les propriétés structurale et électronique des adsorbats et de la surface adsorbante.

Nous proposons dans cette partie de comparer les propriétés respectives des particules de métal Ti_x et de la surface MgO(001) isolées et en interaction.

a) Propriétés géométriques

Les particules de métal Ti_x se stabilisent à la surface MgO(001) dans des structures géométriques différentes de celle d'avant adsorption. Les longueurs de liaison Ti-Ti dans les structures géométriques adsorbées sont plus importantes. L'adsorption de monomère Ti conduit à la formation d'une structure géométrique bidimensionnelle carrée de paramètre de maille égal à 2.98 Å. La cellule élémentaire primitive de la monocouche se confond avec celle de la surface MgO(001). La présence de l'atome Mg entre deux sites O favorables est à l'origine de la structure triangle isocèle du trimère Ti. Avec une structure géométrique carrée, le tétramère et la monocouche de monomère Ti adsorbés sont les plus proches des structures obtenues expérimentalement [27, 28].

Tableau 3.10 : Distances (Ti-Ti) optimales des particules de métal Ti_x isolées et adsorbées. Les valeurs sont celles d'un calcul GGA.

X	Ti_x seul		Ti_x adsorbé	
	Structure géométrique	Paramètres géométriques	Structure géométrique	Paramètres géométriques
2	-	$a=1.78$	-	$a=2.66$
3	Triangle équilatéral	$a_1=a_2=a_3= 2.06$ $\alpha=\beta=60^\circ$	Triangle isocèle	$a_1=a_2= 2.75, a_3= 4.02$ $\alpha=93.92, \beta=43.03$
4	hexagonale	$a_1=a_2=a_3=a_4= 2.06$ $\alpha=60^\circ, \beta=120^\circ$	carrée	$a_1=a_2=a_3=a_4= 2.78,$ $\alpha=90^\circ, \beta=90^\circ$

b) Propriétés électroniques :

Les particules de métal Ti seules ou adsorbées forment un système polyelectronique à couches ouvertes. L'état stable d'un tel système est prédit à partir d'une configuration électronique arbitraire de l'atome Ti. Dans nos calculs, nous avons utilisé les configurations électroniques fondamentales (O ($2s^2 2p^6$), Mg ($2s^2 2p^6$), Ti ($3d^2 4s^2$)) et excitées (Ti : $3d^1 4s^2 p^1$, $3d^3 4s^1$, $3d^4 4s^0$). Nous constatons que les structures géométriques stables des particules de métal Ti_x seules ou adsorbées sont obtenues avec la même configuration électronique ($3d^2 4s^2$).

Le transfert de charge décrit dans l'étude de propriétés électroniques est à l'origine d'une nouvelle distribution de la charge atomique. La redistribution de charge concerne essentiellement les O.A de valence s, p et d. La charge atomique des particules de métal Ti diminue légèrement au profit de la surface MgO(001). La charge perdue provient de l'O.A d(Ti) (Tableau 3.11). Par ailleurs, la charge de la surface propre MgO(001) subit une faible augmentation par la présence d'adatom Ti. Cette dernière provient de l'augmentation de la charge de l'atome O et principalement des O.A p, ainsi qu'une redistribution de charge des O.A de valence s, p et d (tableau 3.12). Quelque soit la taille de la particule adsorbée, les atomes de la surface MgO(001) présentent les mêmes modifications.

En présence d'interaction avec la surface MgO(001), la charge de recouvrement dans les structures dimère et trimère Ti diminue (Tableau 3.13). Ceci est lié aux modifications des paramètres géométriques. Dans la structure tétramère Ti_4 , la charge de recouvrement entre plus proches voisins est plus importante (Tableau 3.13). L'adsorption de particules de métal Ti provoque une faible augmentation de la charge de recouvrement entre les atomes O et Mg de la surface MgO(001) (figure 3.23-a-b). La figure 3.23-c représente la différence de charge entre la surface MgO(001) seule et en présence de l'adsorbat Ti_1 . Elle indique une diminution de charge de l'atome Mg et une augmentation de charge de l'atome O.

La densité d'état projetée sur la monocouche du monomère LDOS (Ti) seule et en interaction avec la surface MgO(001) est représentée en figure 3.24. Le spectre LDOS (Ti) ne représente pas de modifications importantes. Les positions énergétiques par rapport au niveau de Fermi sont confondues. La largeur du spectre diminue tandis que l'amplitude augmente.

Tableau 3.11 : Distribution de charges sur les orbitales de l'atome Ti des structures Ti_x seules et adsorbées sur la surface MgO(001).

x	Ti_x seul				Ti_x adsorbé					
	n=1	n=2	n=3	n=4	n=1	n=2	n=3	n=4		
1	22.000				21.887					
	S	2.000	2.000	2.0	2.0	2.000	1.926	1.795	0.381	
	P	p_x		2.000	2.0	0.0		2.051	1.670	0.324
		p_y		2.000	2.0	0.0		2.051	1.670	0.324
		p_z		2.000	2.0	0.0		2.051	1.674	0.257
	D	$d_{2z^2-x^2-y^2}$			1.				0.689	
		d_{xz}			1.				0.630	
		d_{yz}			0.				0.630	
		$d_{x^2-y^2}$			0.				1.122	
d_{xy}				0.				0.642		
2	22.002				21.861					
	S	2.000	1.927	1.744	0.348	2.000	1.926	1.794	0.383	
	P	p_x		2.054	1.610	0.359		2.050	1.671	0.328
		p_y		2.052	1.648	0.307		2.051	1.665	0.319
		p_z		2.052	1.648	0.307		2.051	1.674	0.263
	D	$d_{2z^2-x^2-y^2}$			0.615				0.682	
		d_{xz}			0.993				0.521	
		d_{yz}			0.500				0.752	
		$d_{x^2-y^2}$			0.845				1.071	
d_{xy}				0.993				0.690		
3	22.000				21.887					
	S	2.000	1.926	1.743	0.334	2.000	1.926	1.795	0.382	
	P	p_x		2.053	1.617	0.314		2.051	1.666	0.320
		p_y		2.053	1.633	0.325		2.051	1.671	0.327
		p_z		2.052	1.651	0.316		2.051	1.673	0.261
	D	$d_{2z^2-x^2-y^2}$			0.708				0.676	
		d_{xz}			0.760				0.734	
		d_{yz}			1.220				0.629	
		$d_{x^2-y^2}$			0.663				0.780	
d_{xy}				0.632				0.894		
4	22.038				21.900					
	S	2.000	1.926	1.747	0.334	2.000	1.926	1.787	0.369	
	P	p_x		2.053	1.615	0.330		2.051	1.658	0.319
		p_y		2.053	1.617	0.334		2.051	1.658	0.319
		p_z		2.051	1.659	0.318		2.051	1.668	0.274
	D	$d_{2z^2-x^2-y^2}$			0.691				0.620	
		d_{xz}			0.913				0.775	
		d_{yz}			0.737				0.775	
		$d_{x^2-y^2}$			0.779				0.910	
d_{xy}				0.881				0.689		

Tableau 3.12 : Distribution de charges sur les orbitales des atomes Mg et O de la surface MgO(001) seule et en présence d'atome Ti.

		MgO(001) seule			Ti ₁ /MgO(001)				
		n=1	n=2	n=3	n=1	n=2	n=3		
Mg			10.468			10.304			
	S		2.000	1.817	0.540	2.000	1.910	0.201	
	P	p _x		1.929	0.108		1.936	0.098	
		p _y		1.929	0.108		1.936	0.098	
		p _z		1.923	0.089		1.923	0.169	
	d	d _{2z²-x²-y²}				0.005			0.005
		d _{xz}				0.001			0.004
		d _{yz}				0.001			0.004
		d _{x²-y²}				0.004			0.005
		d _{xy}				0.014			0.015
O			9.530			9.812			
	S		1.998	1.547	0.731	1.999	1.441	0.610	
	P	p _x		1.299	0.697		1.234	0.664	
		p _y		1.299	0.697		1.234	0.664	
		p _z		0.857	0.393		1.201	0.755	
	d	d _{2z²-x²-y²}				0.002			0.001
		d _{xz}				0.000			0.003
		d _{yz}				0.000			0.003
		d _{x²-y²}				0.002			0.002
		d _{xy}				0.008			0.001

Tableau 3.13 : Charge de recouvrement entre plus proches voisins des particules de métal Ti_x isolés et adsorbées sur la surface MgO(001).

X	Ti _x seul	Ti _x adsorbé
2	0.221	0.196
3	0.233	0.185
4	0.186	0.192

De la même manière, nous avons représenté en figure 3.24 la densité d'état projetée sur la surface MgO(001) (LDOS(MgO)). L'alignement du niveau de Fermi permet de superposer le LDOS (MgO(001)) de la structure monomère Ti / MgO(001) sur celui de la surface MgO(001) seule. Les modifications induites par la formation de l'interface $Ti_x - MgO(001)$ comprennent des états additionnels dans la bande interdite avec un décalage du spectre vers des énergies plus faibles.

La densité de spin ($n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$) est indépendante de la taille des particules de métal Ti_x modélisées par des micro clusters ($x=1, \dots, 4$). La valeur caractéristique de la densité de spin égale à 2 dans les structures Ti_x isolées, s'annule sous l'effet de l'adsorption.

Le tracé de la densité de charge totale et différentielle visualise l'effet de l'adsorption sur la structure électronique des particules de métal Ti_x (figure 3.25-26). On note plus particulièrement la présence du même type de liaison entre atomes Ti voisins.

La structure de bandes d'énergie de la surface MgO(001) est modifiée par la présence des particules de métal Ti. Un décalage des bandes vers des énergies plus faibles (-6 eV) par rapport au niveau de Fermi avec une apparition de nouvelles bandes dans la bande interdite (Figure 3.27). La position des bandes au voisinage du niveau de Fermi n'est pas affectée par la taille de la particule adsorbée. En constate que la surface MgO(001) en présence de particule de métal Ti change de caractère.

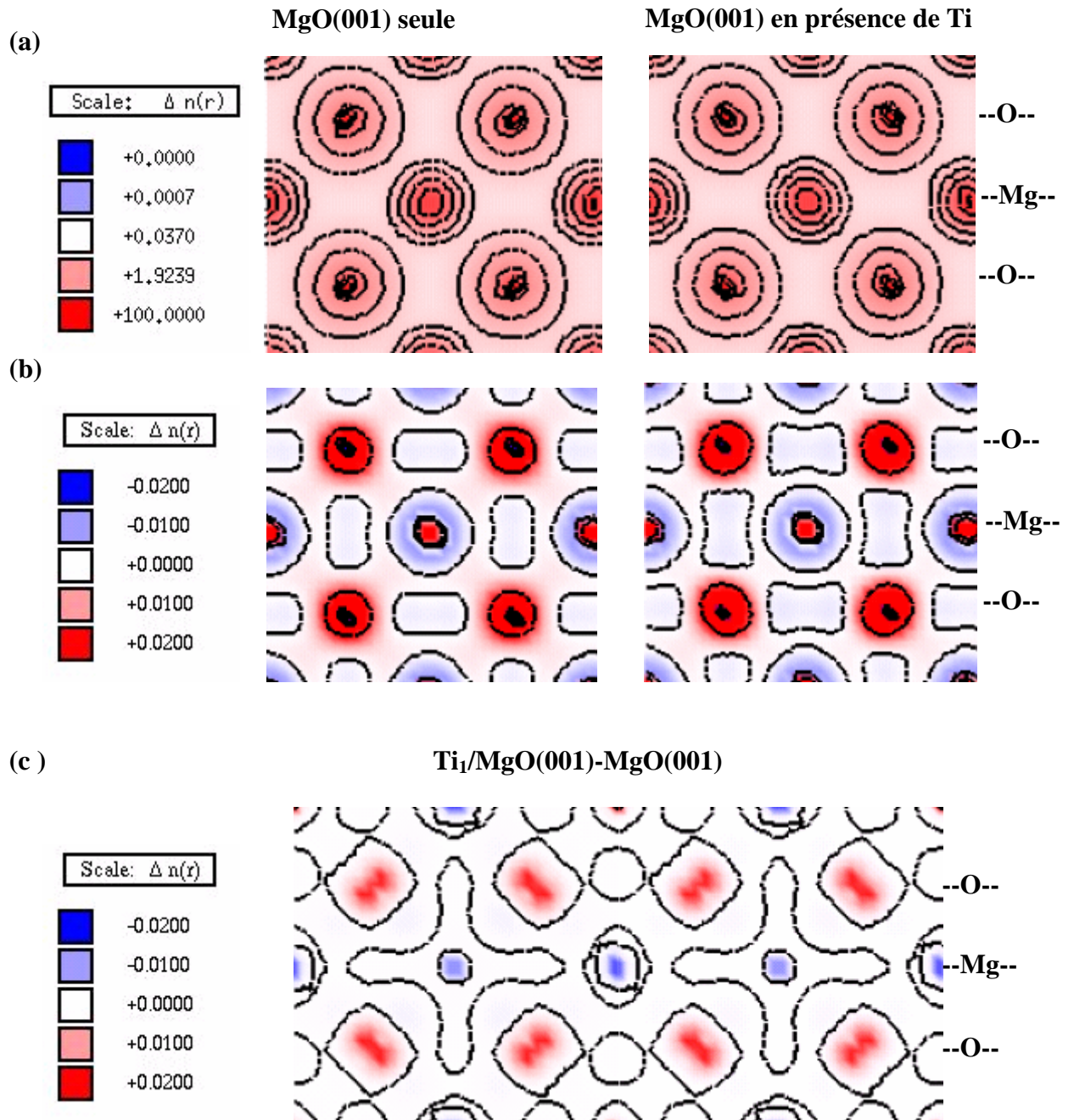


Figure 3.23 : Densité de charge totale $\rho(\text{MgO}(001))$ (a) et différentielle $\Delta\rho = \rho(\text{MgO}) - \rho(\text{Mg}) - \rho(\text{O})$ (b) $\Delta\rho = \rho(\text{Ti/MgO}) - \rho(\text{MgO})$ (c) de la surface MgO(001) seule et en présence d'atome Ti.

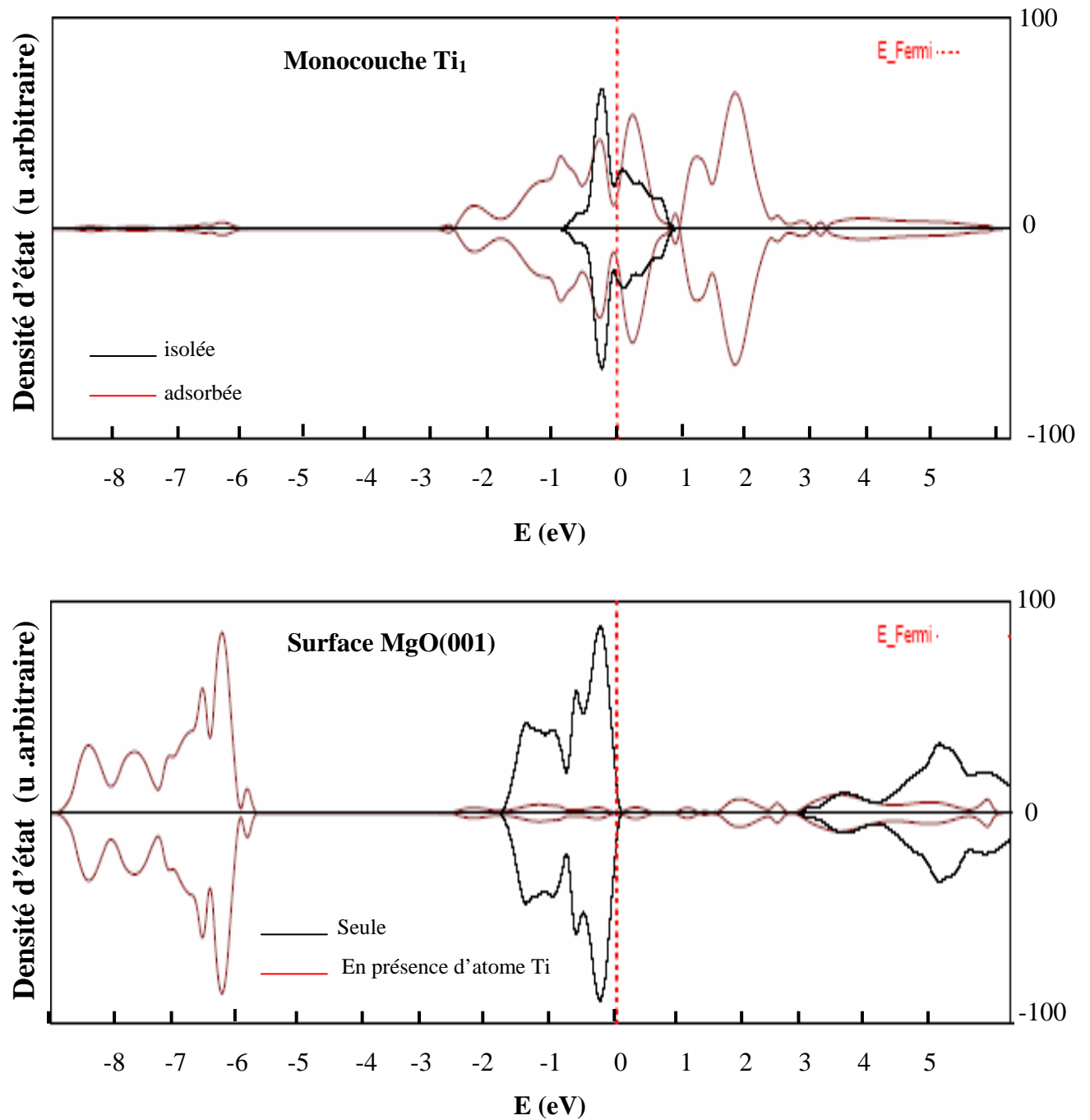


Figure 3.24 : Densité d'état (LDOS) projetée sur la monocouche Ti_1 et la surface MgO(001) obtenue avec un calcul GGA.

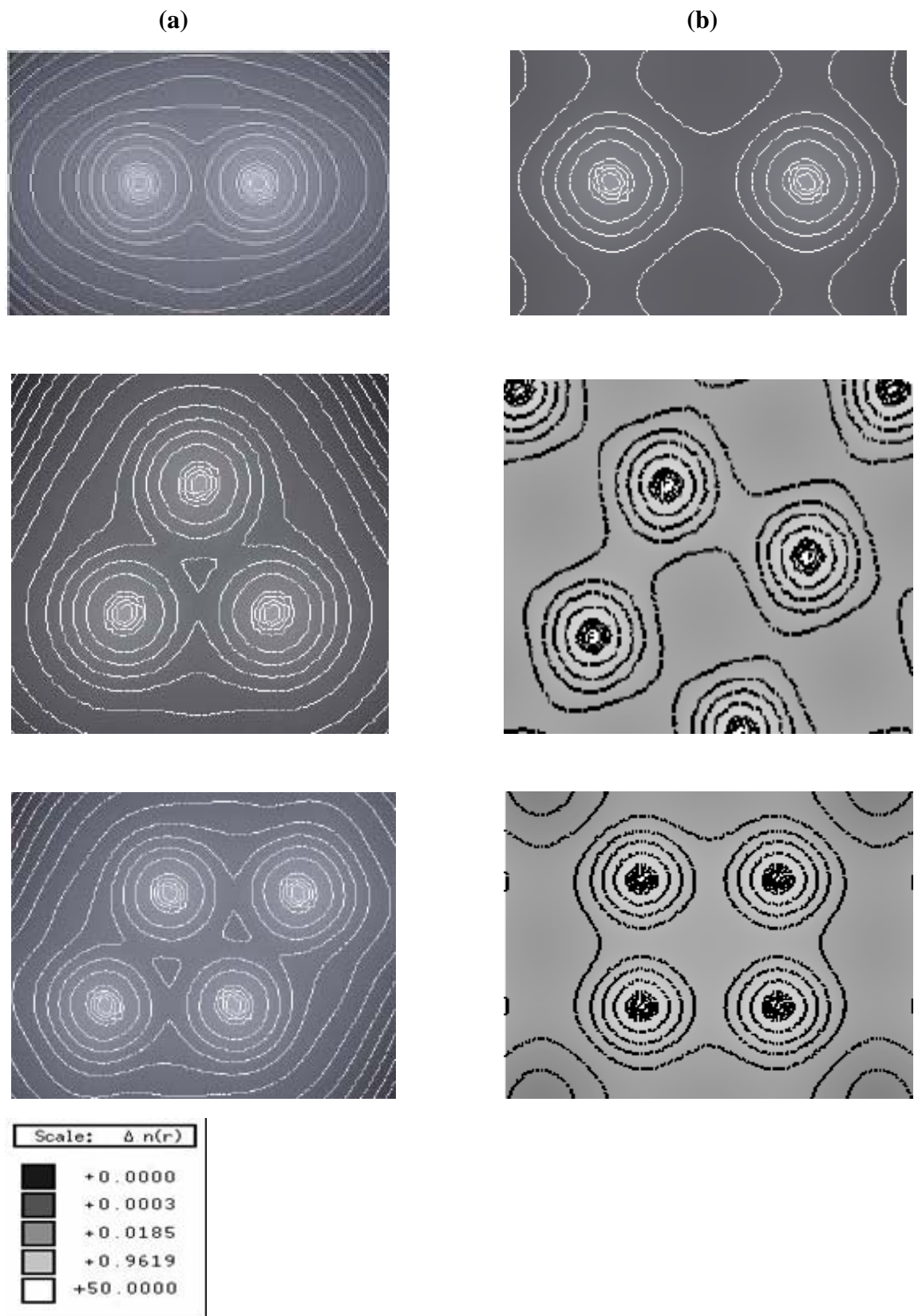


Figure 3.25 : Densité de charge totale de la particule Ti_x ($x=2, 3, 4$) avant (a) et après (b) l'interaction avec la surface $MgO(001)$.

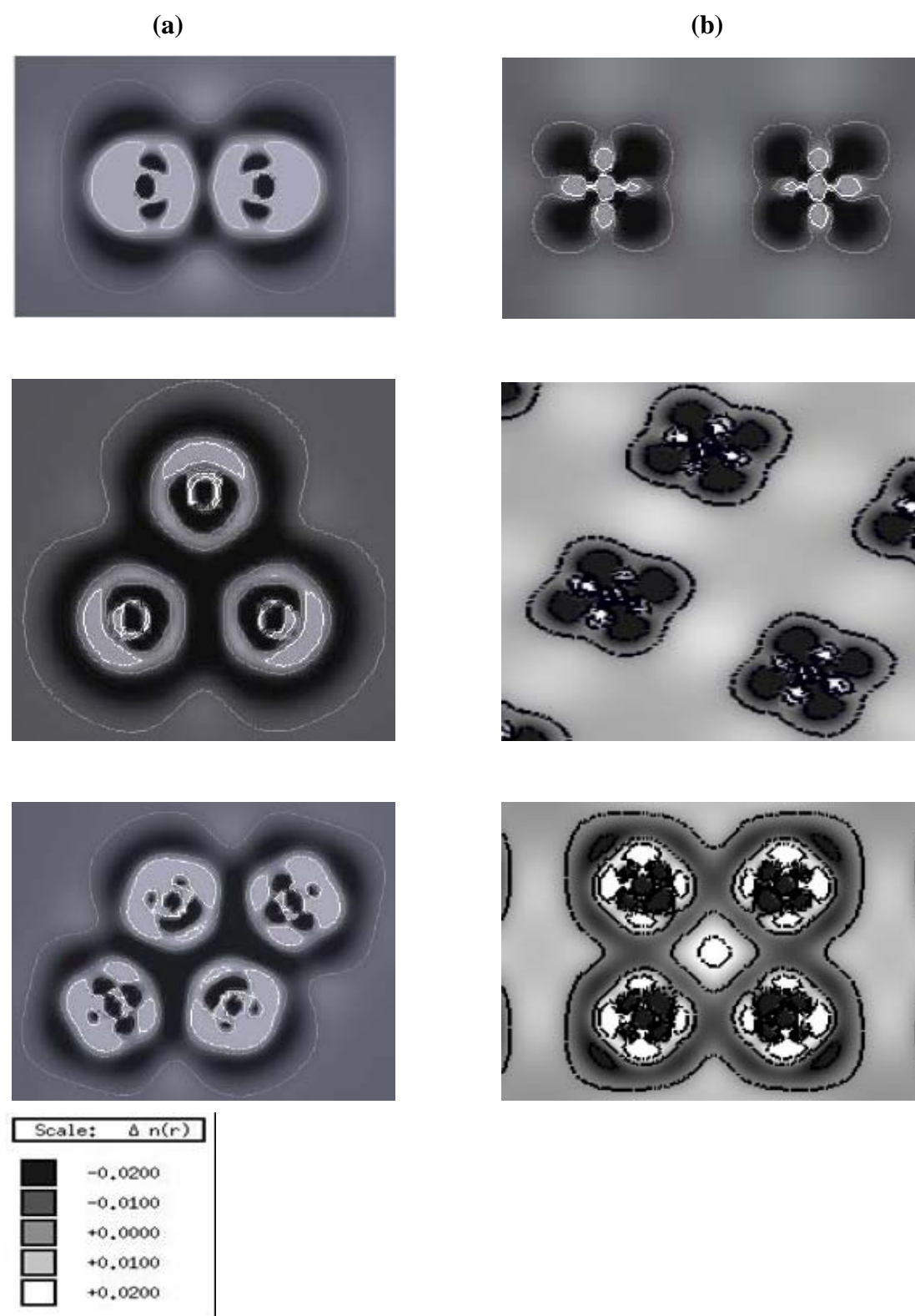


Figure 3.26 : Densité de charge différentielle de la particule Ti_x ($x=2$, 3 et 4) seules (a) et adsorbées (b) sur la surface $MgO(001)$.

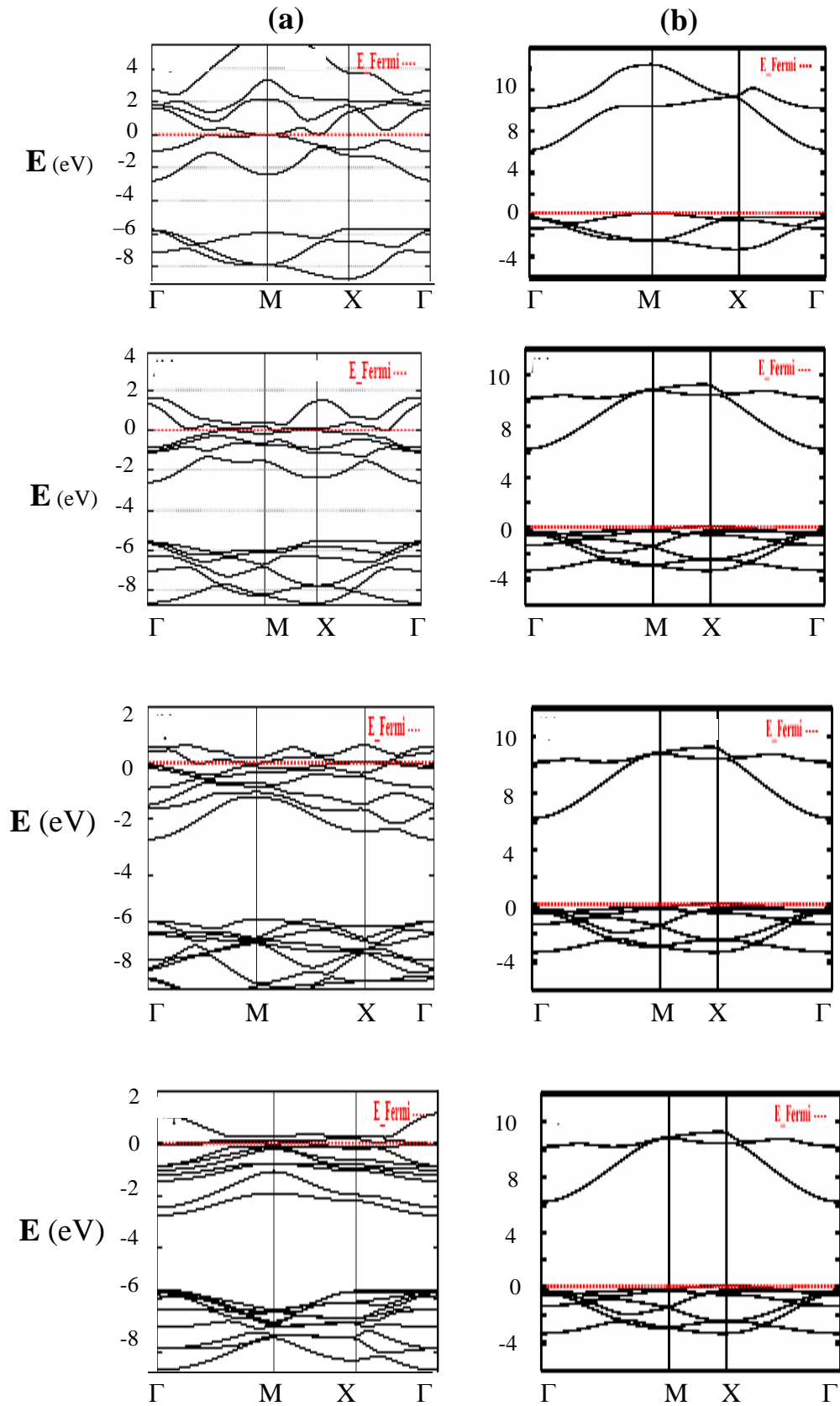


Figure 3.27 : Structure de bandes d'énergie des structures $\text{Ti}_x/\text{MgO}(001)$ ($x=1, 2, 3$ et 4) (a) et de la surface $\text{MgO}(001)$ (b).

3.5. Nature de l'adsorption

La nature de l'adsorption des particules de métal Ti sur la surface MgO(001) est discutée à partir des distances optimales Ti_x - MgO(001), des énergies d'adsorption et du type de liaison correspondant.

Les structures stables Ti_x / MgO(001) sont caractérisées par la distance optimale Ti-surface MgO(001) comprise entre 2.04 Å et 2.06 Å (Tableau 3.14). Les valeurs ainsi calculées, comparées aux distances inter atomiques (2.87 Å) et de valences (2.05 Å), indiquent la présence à l'interface Ti-surface MgO(001) d'une interaction à courte distance. D'autre part, la liaison anti-liante Ti-O (3.4.2.) avec des valeurs importantes de l'énergie d'adsorption (tableau 3.14) sont caractéristiques d'une chimisorption des particules de métal Ti_x sur la surface MgO(001).

Tableau 3.14 : Energies d'adsorption optimales par atome et les distances Ti-MgO(001)) correspondantes des les structures Ti_x / MgO(001). Les valeurs sont celles d'un calcul GGA.

	Distances Ti-MgO Z (Å)	E_{adsorption/atome} (Kcal/mole)
Monomère Ti / MgO	2.04	-57.00
Dimère Ti / MgO	2.06	-50.79
Trimère Ti / MgO	2.04	-50.22
Tétramère Ti / MgO	2.04	-50.33

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons effectué une étude théorique sur l'adsorption et l'adhérence d'atomes et de particules de métal Ti_x de petite taille ($x=2, 3$ et 4) sur la surface propre $MgO(001)$.

Nous avons montré qu'une monocouche de métal Ti adhère sur la surface $MgO(001)$ suivant deux mécanismes de croissance cristalline :

- i) par atomes
- ii) par particules de métal

Nous avons prédit l'existence de structures géométriques stables des particules de métal Ti_x seules et adsorbées sur la surface $MgO(001)$.

Nous avons montré que les propriétés structurales et électroniques des particules de métal Ti sont affectées par la présence de la surface $MgO(001)$.

Nous avons montré que le site O est le plus favorable à l'adsorption d'atomes ou de particules de métal Ti.

Nous avons déterminé dans chacune des structures $Ti_x/MgO(001)$ la présence d'une liaison Ti-O σ^* et une énergie d'adsorption de l'ordre de $50 \text{ Kcal. Mol}^{-1}$. Les propriétés ainsi obtenues sont caractéristiques d'une chimisorption des atomes et des particules de métal Ti sur la surface $MgO(001)$.

Prédire l'existence de particules de métal ou de structures (atomes, particules) de métal/oxyde de métal stables ne présente un intérêt que si leurs dimensions géométriques sont réalisables à l'échelle de l'expérience. De ce fait nous comptons élargir l'étude développée dans ce mémoire à des particules de métal et de structures (atomes, particules) de métal /oxyde de métal possédant des dimensions géométriques plus larges. Par la suite nous pourrons envisager une étude de structures (atomes, particules) de métal/ oxyde de métal réelles dans lesquelles on fait intervenir les défauts de surface et la dynamique du réseau dans les propriétés structurale et électronique.

REFERENCES

1. Boch, P., ‘‘Propriétés et applications des céramiques’’, Paris, Hermès science publication (2001).
2. Towler, M.D., Harrison, N.M. and McCarthy, M.I., Phys. Rev. B, V.52, n° 7(1995).
3. Sensato, F.R., Custudio, R., Calatayud, M., Beltran, A., André, J., Sambrano J.R. and Longo, E., Surf.Sci., 500 (2002), 408-420.
4. Kado, T., App. Lett., 69 (10) (1996).
5. Freud,H.J., Surf. Sci., 500 (2002), 271-299.
6. Sensato, F.R., Custodio, R., Longo E., Beltran, A. and Andrés, J., Catalysis Today, 85, (2003),145-152 .
7. Yan, Y., Chisholm, M.F., Penny, S.J., Surf. Sci., 442 (1999), 251-255.
8. Musolino, V., Selloni, A. and Car, R., Journal of Chemical Physics, Vol.108, n° 12, (1998).
9. Jonnard, P. and Bonnelle, C., Surf.Sci., 436 (1999), L724-L728.
10. Goniakowski, J., Noguera, C., Phys. Rev. B, V. 60, n° 23, (1999).
11. Goniakowski, J., Phys. Rev. B, V. 57, n° 3, (1998).
12. Musolino, V., Selloni, A. and Car, R., Surf. Sci., 402-404 (1998) 413-417.
13. Damin, A., Dovesi, R., Zecchina, A. and Ugliengo, P., Surf. Sci., 479 (2001) 255-272.
14. Musolino, V., Melloni, A. and Car, R., Phys. Rev. Lett., V. 83, n° 16, (1999).
15. Zhukovskii, Y., Kotomin, E.A., Fuks, D., Dorfman, S. and Gordon, A., Surf. Sci., 482-485, (2001), 66-72.
16. Markovit, A., Skalli, M.K., Minot, C., Pacchioni, G., Lopez, N. and Illas, F., J. Chem. Phys., V. 115, n° 17, (2001).
17. Vhatveev, A., Neyman, K.M., Yudanov, I.V. and Rosch, N., Surf. Sci., 426 (1999) 123-139.
18. Bogicevic, A. and Jennison, D.R., Surf. Sci., 437, (1999), L741-L747.
19. Minot, C., ‘Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis’, 241-249, (2001).
20. Pacchioni, G. and Pecarmona, P., Surf. Sci., 412/413, (1998), 657-671.

21. Zhukovkii, Y.F., Kotomin, E.A., Jacobs, P.W.M., Stoneham, A.M. and Harding, J.H., *J.Phys. :Condens.Matter*, 12, (2000), 55-66.
22. Lindan, P.J.D., Muscat, J., Bates, S., Harrison, N.M. and Gillan, M., *Faraday Discuss.*, 106, (1997), 135-154.
23. Sushko, P.V., Shluger, A.L. and Catlow, C.R.A., *Surf. Sci.*, 450 (2000) 153-170.
24. Sangwal, K., Sanz, F. and Gorostiza, P., *Surf. Sci.*, 424 (1999) 139-144.
25. Mottet, C., Thèse de Doctorat, Université de Méditerranée AIX-MARSEILLE II (1997).
26. *Handbook of Chemistry and Physics*, 78th Ed.(CRC Press Inc., 1997-1998).
27. Demirdjian, B., These de Doctorat, Université de Méditerranée AIX-MARSEILLE II (2000).
28. Gerson, A.R. and Bredow, T., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, (1999), 4889-4896.
29. Lachenani, H., Thèse de Magistère, Université de Blida (2003).
30. Bourahla, S., Thèse de Magistère, Université de Blida (2001).
31. Bouamra, F., Thèse de Magistère, Université de Blida (2001).
32. Mercier, J.P., Zambelli, G. and Kurz, W., 'Introduction à la Science des Matériaux', (1999).
33. Kahn, O. and Koenig, M.F., 'Données fondamentale pour la chimie', Hermann,(1972).
34. Kado, T., *Appl. Phys. Lett.*, 69(15), (1996).
35. Kado, T., *Materials Science Forum*, Vol. 287-288 ,PP, (1998) , 531-534.
36. Orlando, R., Dovesi, R., Vgliengo, P., Roetti, C., Saunder, V., *International Journal of Inorganic Materials*, 1, 147-155,(1999).
37. Pisani, C., "Quantum-Mechanical *Ab-initio* calculation of the properties of crystalline materials", Torino,(1996).
38. Fischer, C.F., 'The Hartree-Fock method for atoms', United stat of America,(1929).
39. Raimès, S., "The wave mechanics of electrons in metals", Amsterdam, (1961).
40. Slater, J.C., *Phys. Rev*, V.81, n°.3, (1951), 385-390.
41. Saunder, V.R., *Faraday. Symp. Chem. Soc*, 19, (1984), 79-84.

42. Towler, M.D., Zupan, A., Causa, M., Computer Physics Communication, 98, (1996),181-205.
43. Payne, M.C. and al, Rev. Mod. Phys, V.64, n°.4, (1992),1045-1097.
44. Minkine, V., Simkine, B. and miniæv, R., ‘‘Théorie de la structure moléculaire’’, Moscou, (1982).
45. Klapotke, T.M. and chulz, A., ‘‘Quantum Chemical method in main-Group chemistry’’, England, (1998).
46. Wigner, E. and Seitz, F., Phy. Rev, V.43, (1933), 804-810.
47. Shockley, W., Phy. Rev, V.52, (1937), 866-872.
48. Krutter, H.M., Phy. Rev, V.48, (1935), 664-671.
49. Piani, C., Dovei, R., International Journal of Quantum Chemistry, V.XVII, (1980), 501-516.
50. Dovesi, R., Orlando, R., Roetti, C., Piani, C. and Saunders, V.R., Phys. Stat. Sol, (b)217, 63, (2000).
51. Dovesi, R., International Journal of Quantum Chemistry, V.XXIX, (1986), 1755-1774.
52. Chadi, D.J. and Cohen, M.L., Phy. Rev.B, V.8, n°.12, (1973), 5747-5753.
53. Monkhort, H.J. and Pack, J.D., Phy. Rev.B, V.13, n°.12, (1976), 5180-5192.
54. Cunningham, S.L., Phy. Rev.B, V.10, n°.12, (1974), 4988-4994.
55. Evaretov, R.A. and Smirnov, V.P., Phys. Stat. Sol, (b)99, (1980), 463-470.
56. Evaretov, R.A. and Smirnov, V.P., Phys. Stat. Sol, (b)119,(1983), 9-40.
57. Roothaan, C.C.J., Rev. Mod. Phys, 23, 69, (1951).
58. Piani, C., Dovesi, R. and Roetti, C., ‘‘Hartree-Fock *Ab-initio* treatment of crystalline systems’’, Torino, Italy, (1988).
59. Kohn, W. and Sham, L.J., Phys. Rev, V.140, n°.41, (1972), 1133-1138, .
60. Ziegler, T., Chem. Rev, 91,(1991), 657-667.
61. Kollmar, C., Z.Naturforsch, 54 a, (1999), 101-109.
62. Payne, M.C., Tetr, M.P. and Allan, D.C., Rev. Mod. Phys, V.64, n°.4, (1992), 1045-1097.

63. Causa, M., Dovesi, R. and Piani, C., *Phy. Rev.B*, V.36, n°.2, (1987), 891-897.
64. Becke, A.D., *Phy. Rev.A.*, V.38, n°.6, (1988), 3098-4000.
65. Vosko, S.H., Wilk, L. and Nuair, M., *Can. J. Phys.*, 58, (1980), 1200-1211.
66. Perdew, J.P. and Wang, Y., *Phys. Rev B.*, V.45, n°.23, (1992), 13244 – 13249.
67. Perdew, J.P., *Rays, Rev.B.*, V.33, n°.12, (1986), 8822 – 8824.
68. Perdew, J.P., *Phys. Rev.B.*, V.23, n°.10, (1980), 5048 – 5079.
69. Gori-Giorgi, P. and all, *Con-mat*, 00110444 V1, (2001).
70. Barth, V. and Hedin, L., *J. Phys. C : solid state Phys.* V.5, (1972), 1622 – 1642.
71. Perdew, J.P., *Phys. Rev.B.*, V.46, n°.11, (1992), 6671 – 6687.
72. Becke, A.D. , *J. Chem. Phys.*, V.88, n°.2, (1987), 1054 – 1062.
73. Yang, L.w. and Parr, R., *Phys. Rev. B.*, 37, 785, (1988).
74. Becke, A.D., *J. Chem. Phys*, 98 (7), (1992), 5648 – 5652.
75. Jensen, F., ‘‘Introduction to computational chemistry’’, England, (1999).
76. Davidson, E.R. and Feller, D., *Chem. Rev*, 86, (1986), 681-696.
77. Gordon, M.S., Binkley, J., Pople, J.A. and all, *J.Am.Chem.Soc.*, 104, (1982), 2797-2803.
78. O-ohata, K., Taketa, H. and Huzinaga, S., *J.Phys.Soc of japan*, V.21, n° .11, (1966), 2306-2312.
79. Henre, W.J., Stewart, R.F. and Pople, J.A., *J.Chem.Phy.*, V.51, n°.6, (1969), 2657-263.
80. Pietro, W.J., Levi, B.A., Hehre, W.J. and Stewart, R.F., *Am. Chem. Soc.*, V.19, n° .8, (1980), 2225-2229.
81. Stewart, R.F., *J. Chem. Phys.*, V.50, n° .6, (1985), 2485-2495.
82. Hay, P.J. and Wadt, W.R., *J. Chem. Phys.*, V.82, n° .1, (1985), 299-310.
83. Labanowski, J.K. and Anzelm, J.W., ‘‘Density functional method in chemistry’’, pringer-Verlag, New-York, (1991).
84. Minot, C. and Markovit, A., *Journal of molecular structure (Theochem)* 424, (1998), 119-134.

85. Saunders, V.R., Dovesi, R., Roetti, C., Causa, M., Harrison, N.M., Orlando, R. and Zicovich-Wilson, "C.M., Crystal 98 User's Manual", University of Torino, Italy, (1998).
86. Forsman, J.B. and Frisch, A.E., "Exploring chemistry with electronic structure method", a guide to using Gaussian, (1998).
87. Schonberger, U., Anderen, O.K. and Mthfeel, M., *Acta metal. Mater*, V.40, supp, pp, (1992), 501-510.
88. Torre, J.D., Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, (2000).
89. Baumer, M. and Freud, H.J., *Progress in surface Science*, 61, (1999), 127-198.