

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 DE MOLECULES H₂O SUR LA SURFACE
PROPRE D'OXYDE DE MAGNESIUM MgO(001)**

Par

BOUTAHRAOUI Belkacem

Devant le jury composé de

M. BEZZINA	Professeur	U.S.D de Blida	Président
S. HANINI	Maître de Conférences	C.U de Médéa	Examineur
M. BENTAIBA	Professeur	U.S.D de Blida	Examineur
K. FERDJANI	Maître de Conférences	U.S.D de Blida	Rapporteur
A. BOUMEDDIENE	Chargé de cours	U.S.D de Blida	Co-promoteur

Blida, Juillet 2006

RESUME

Nous présentons dans ce travail une étude théorique des propriétés structurales et électroniques de la molécule H₂O libre et supportée par la surface MgO(001). Le site favorable à l'adsorption de molécules H₂O, les paramètres géométriques et la distribution de charge de l'interface H₂O/ MgO(001) sont prédites à l'aide d'un calcul ab initio SCF-LCAO-(RHF, B3LYP) périodiques. La liaison entre les molécules H₂O supportées et la surface MgO(001) est déterminée à partir de l'analyse qualitative de la population de Mulliken, la structure de bandes d'énergie, de la densité d'état et des densités de charge totale et différentielle. Notre analyse montre l'existence d'interactions électrostatiques faibles entre les molécules H₂O supportées et la surface MgO(001). L'énergie d'adsorption obtenue avec un calcul B3LYP est de -22.2087 kcal/mole. Ces résultats sont caractéristiques d'une physisorption des molécules H₂O sur la surface MgO(001).

ملخص

نبين من خلال هذا العمل الدراسة النظرية للخصائص الهندسية و الالكترونية لجزيئ الماء H_2O معزولا و ممتزا على السطح $MgO(001)$ ، مؤكدين بذلك الموقع المفضل لامتزاز جزيئات الماء، والمتغيرات الهندسية وتوزيع الشحنة البينية للنظام $H_2O/MgO(001)$ اعتمادا على طريقة المبدأ الاول (ab-initio) الدوري $(HF, B3LYP)$ -SCF-LCAO. حددت الرابطة بين جزيئات الماء H_2O الممتزة والسطح $MgO(001)$ انطلاقا من التحليل الكيفي لتوزيع ميليكان، بنية شريط الطاقة، كثافة الحالة وكثافة الشحن الكلية والفرق في الكثافة. تحليلنا أثبت وجود تفاعل كهروساكن ضعيف بين جزيئات الماء H_2O الممتزة والسطح $MgO(001)$. طاقة الامتزاز المحصل عليها بطريقة B3LYP هي $(-22.2087 \text{ Kcal/mole})$. هذه النتائج تبين الخاصية الفيزيائية لامتزاز جزيئات الماء H_2O على السطح $MgO(001)$.

ABSTRACT

We present in this work a theoretical study of the structural and electronic properties of the H₂O molecule free and supported by MgO(001) surface. The favourable site to the adsorption of H₂O molecules, the geometrical parameters and the charge distribution of the interface H₂O/MgO(001) are predicted by using a periodical ab initio calculation SCF-LCAO-(RHF, B3LYP). The type of bonding between the water molecules supported and MgO(001) surface is determined by the qualitative analysis of the Mulliken population, the structure of energy band, the density of states and the total and differential density of charge. Our analysis shows the existence of weak electrostatic interactions between the water molecules H₂O supported and MgO(001) surface. The energy of adsorption obtained thanks to a calculation B3LYP is -22.2087 kcal/mole. These results are characteristic of the physisorption of the H₂O molecules on MgO(001) surface.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de surfaces, interfaces et couches minces « LASICOM » du département de physique, faculté des sciences, Université Saad Dahlab de Blida. Je tiens à remercier le Dr K. Ferdjani, maître de conférences à l'Université Saad Dahlab de Blida et directeur du laboratoire, pour avoir accepté d'être le rapporteur de mon mémoire, ainsi que pour son encouragement constant et la grande confiance qu'il m'a accordée.

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

Je remercie respectueusement le Pr M. Bezzina, doyen de faculté des sciences à l'Université Saad Dahlab de Blida, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de mémoire.

Le Dr. S. Hanini, maître de conférences au C.U de Médéa, a accepté de juger ce mémoire, je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Le Pr. M. Bentaiba, chef de département de physique à l'Université Saad Dahlab de Blida, je lui exprime ma gratitude pour avoir également accepté de faire partie du jury de ce mémoire.

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

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

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

Et enfin je remercie tous ceux qui m'ont apporté une aide pour la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

RESUME.....	
REMERCIEMENTS.....	
TABLE DES MATIERES.....	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	
INTRODUCTION	12
1. ETAT D'ART DE L' ADSORPTION DE L'EAU SUR LA SURFACE DU SOLIDE.....	14
1.1. Introduction.....	14
1.2. Propriétés de l'eau	15
1.3. Substrat MgO(001).....	18
1.4. Adsorption de l'eau sur la surface des solides.....	22
2. METHODES DE CALCUL ab-initio.....	23
2.1. Introduction.....	23
2.2. Méthodes Hartree-Fock périodiques.....	25
2.3. Méthodes DFT.....	29
2.4. Bases.....	31
2.5. Population de Mulliken.....	33
3. ETUDE DES PROPRIETES DE LA MOLECULE D'EAU LIBRE ET SUPPORTEE SUR LA SURFACE MgO(001).....	34
3.1. Introduction.....	34
3.2. Détails de calcul.....	34
3.2.1 Molécule H ₂ O.....	39
3.2.2 Monocouche H ₂ O.....	39
3.2.3 Surface MgO(001).....	40
3.3. Propriétés géométriques et électroniques de la molécule H ₂ O libre.....	43
3.4. Propriétés structurales et électroniques de la monocouche H ₂ O libre.....	47
3.5. Propriétés structurales et électroniques de la surface MgO(001) seule.....	54
3.6. Propriétés structurales du système H ₂ O/MgO(001).....	59
3.6.1. Molécule H ₂ O supportée.....	59
3.6.2. Monocouche H ₂ O supportée.....	62

3.7. Propriétés électroniques de l'interface H ₂ O-MgO(001).....	68
3.8. Modifications des propriétés structurales et électroniques.....	77
3.8.1 Géométriques.....	77
3.8.2 Electroniques.....	78
3.9. Nature de l'adsorption.....	85
CONCLUSION.....	86
REFERENCES.....	89

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Diagramme des phases cristallines de l'eau.....16	16
Figure 1.2	Représentation de la structure hexagonale de la glace.....18	18
Figure 1.3	Cellule élémentaire de la structure cristalline cubique F de l'oxyde de magnésium (MgO). Le paramètre de maille est de 4.21 Å.....20	20
Figure 1.4	(a) Cellule élémentaire (2 x 2) p de la surface de l'oxyde de magnésium parallèle au plan réticulaire (001). Le module des vecteurs de translation fondamentaux \vec{a}_1 et \vec{a}_2 est de 2.98 Å (b) première zone de Brillouin en trait pointillé de la surface MgO(001) dans laquelle sont présentés les points (Γ , X, M) et directions (Δ ,Z, Σ) de haute symétrie. \vec{a}_1^* et \vec{a}_2^* représentent les vecteurs de translation fondamentaux du réseau réciproque de la surface MgO(001).....21	21
Figure 3.1	modèles géométriques de la monocouche H ₂ O (a) géométrie de la molécule H ₂ O (b) réseau carré (1x1)p avec une base monoatomique (H ,O , H) (c) réseau hexagonale (1x1)p avec une base monoatomique (H ,O , H) (d ₁₋₃) réseau rectangulaire (1x1)p avec une base (d ₁) monoatomique (H ,O , H). (d ₂) diatomique (2H, 2O,2H) (d ₃) triatomique (3H, 3O,3H) Les paramètres \vec{a}_1 et \vec{a}_2 des modèles géométriques (d ₂₋₃) sont des multiples des paramètres de maille de la surface MgO(001) (tableau 3.5).....37	37
Figure 3.2	(a) Orientations de la molécule H ₂ O de la monocouche H ₂ O et (b) modèle SLAB d'épaisseur n= 3 de la surface MgO(001) (c) modèles de cellules élémentaires de la surface MgO(001).....38	38
Figure 3.3	Modèle géométriques représentant la dispersion des molécules H ₂ O supportées en fonction du taux de couverture (θ) sur la surface MgO(001) . Les taux de couverture sont réalisés dans les cellules (a ₁₋₃ : (1x1)p, (2x1)p et (3x2)p), (b : (2x1)p) , (c : (2x2)p) et (d : (3x2)p).....41	41
Figure 3.4	Energie totale de la molécule H ₂ O libre en fonction de la longueur O-H et l'angle de liaison H-O-H45	45
Figure 3.5	Densité de charge (a) totale et(b) différentielles de la molécule H ₂ O libre...46	46

Figure 3.6	Energie totale de la monocouche H ₂ O libre de réseau carré en fonction du (a) paramètre de maille (b) la distance d _{O-H} et (c) l'angle H-O-H.....	48
Figure 3.7	Structure de bandes d'énergie de la monocouche H ₂ O libre.....	50
Figure 3.8	Densité d'état totale de la monocouche H ₂ O libre.....	51
Figure 3.9	Densité d'état projetée (PDOS) de la monocouche H ₂ O libre.....	52
Figure 3.10	Densité de charge (a) totale et (b) différentielle de la monocouche H ₂ O Libre.....	53
Figure 3.11	Densité d'états projetée sur la surface MgO(001) pour différentes couches et le bulk MgO.....	55
Figure 3.12	Structure de bandes d'énergie de la surface MgO(001) obtenues avec un calcul (a) RHF et (b) B3LYP.....	57
Figure 3.13	Densité de charge totale et différentielle de la surface MgO(001) obtenues avec un calcul (a) RHF et (b) B3LYP.....	58
Figure 3.14	Axes de rotation Δ, ox et oz de la molécule H ₂ O au dessus d'un site d'adsorption	59
Figure 3.15	Energie d'adsorption par cellule (1x1) p en fonction de la rotation autour des axes (a) ox (b) oy (c) oz.....	64
Figure 3.16	Energie d'adsorption par cellule (1x1) p en fonction de la distance z = Mg—H ₂ O , d _{O-H} et l'angle H—O—H.....	65
Figure 3.17	Energie d'adsorption par cellule (2x1) p en fonction de la distance z = Mg—H ₂ O , l' écart par rapport au site Mg, la distance d _{O-H} et l'angle θ _{H-O-H}	66
Figure 3.18	Energie d'adsorption par cellule (3x2) p en fonction de la distance z = Mg-H ₂ O , l' écart par rapport au site Mg, la distance d _{O-H} et l'angle θ _{H-O-H} ...	67
Figure 3.19	Structure de bandes d'énergie d'un calcul B3LYP et de cellules (a) (1x1)p, (b) (2x1) p et (c) (3x2) p de la surface MgO(001) en présence de la monocouche H ₂ O.....	71
Figure 3.20	Densité d'état projeté (LDOS) sur la monocouche H ₂ O et la surface MgO(001) de cellule (1x1)p.....	72
Figure 3.21	Densité d'état projetée (PDOS) sur les atomes O , H, Mg de l'interface monocouche H ₂ O / MgO(001) de (1x1)p.....	73
Figure 3.22	Densité d'état projetée (PDOS) sur les O.A s , p et d de l'atome O de la surface MgO(001) de cellule (1x1)p.....	74

Figure 3.23	Densité d'état projetée (PDOS) sur l'O.A p de l'atome O de la surface MgO(001) de cellule (1x1)p.....	75
Figure 3.24	Densité de charge totale et différentielle dans le plan (a) de la monocouche H ₂ O, (b) plan(100) et (c) plan (1-10).....	76
Figure 3.25	Structure de bandes d'énergie de (a) la monocouche H ₂ O libre (b) de la surface MgO(001) seule et (c) en présence de lamonocouche H ₂ O de cellule (1x1)p.....	81
Figure 3.26	Densité d'état projetée (LDOS) de (a) la monocouche H ₂ O libre et supportée (b) de la surface MgO(001) seule et en présences de la monocouche H ₂ O...	82
Figure 3.27	Densité de charge totale et différentielle de la monocouche H ₂ O (a) libre et (b) supportée de cellule (1x1)p.....	83
Figure 3.28	Densité de charge totale et différentielle de la surface MgO(001) (a)seule et (b)en présence de la monocouche H ₂ O de cellule (1x1)p.....	84
Tableau 1.1	Propriétés physiques et thermodynamiques de la molécule d'eau isolée....	15
Tableau 1.2	Formes cristallographiques de l'eau.....	16
Tableau 1.3	Paramètres de maille, symétrie et densité des phases cristallines (glace) de l'eau	17
Tableau 1.4	grandeurs physico-chimiques caractéristiques de d'oxyde de magnésium..	19
Tableau 1.5	Energies de surface et de gap électronique de la surface de l'oxyde de magnésium parallèle aux plans réticulaires (hkl).....	21
Tableau 3.1	Valeurs optimisées des coefficients exposants.....	42
Tableau 3.2	Energie, longueur et angle de liaison optimales de la molécule H ₂ O libre obtenus avec un calcul RHF, B3LYP et B3PW.....	43
Tableau 3.3	Comparaison de l'énergie totale, du moment dipolaire électrique et des paramètres géométriques de la molécule H ₂ O libre.....	44
Tableau 3.4	Population de Mulliken de la molécule H ₂ O libre.....	44
Tableau 3.5	Energie totale et paramètres de maille de la monocouche H ₂ O libre.....	47
Tableau 3.6	Population de Mulliken. de la monocouche H ₂ O (a) charge des O.A de valence des atomes O et H d'une molécule H ₂ O (b) charge de recouvrement entre les atomes voisins de la molécule H ₂ O (figure 3.1(b)).....	49
Tableau 3.7	Energies (a) totale (E) et de surface (S) (b) d'adsorption en fonction du nombre de couches atomiques par cellule (1x1) p.....	54

Tableau 3.8	Population de Mulliken de la surface MgO(001) : (a) Charge nette de la population de recouvrement (b) distribution de charge sur les O.....	56
Tableau 3.9	Energie d'adsorption de la molécule aux sites réguliers de la surface MgO(001).....	59
Tableau 3.10	Energie d'adsorption en fonction du taux de couverture de la molécule H ₂ O sur la surface MgO(001). (*) orientations différentes des molécules H ₂ O.....	60
Tableau 3.11	Comparaison de l'énergie d'adsorption de la molécule H ₂ O avec l'expérimental (*) : orientations différentes des molécules H ₂ O.....	62
Tableau 3.12	Comparaison de l'énergie d'adsorption avec d'autres calculs.....	62
Tableau 3.13	Paramètres de maille de la monocouche H ₂ O supportée stable (figure 3.3).....	63
Tableau 3.14	Energie d'adhérence de la monocouche H ₂ O Obtenue avec un calcul B3LYP.....	63
Tableau 3.15	Population de Mulliken des atomes à l'interface H ₂ O---MgO(001) : (a) charge de recouvrement entre la molécule H ₂ O supportée et la surface MgO(001) (b) charge de recouvrement entre molécules H ₂ O supportées voisines (c) distribution de charge sur les O.A des atomes d'interface...	69
Tableau 3.16	Modifications des paramètres géométriques de la surface MgO(001) , de la molécule et de la monocouche H ₂ O.....	77
Tableau 3.17	Valeurs comparatives du moment dipolaire électrique et des paramètres géométriques de la molécule H ₂ O supportée par la surface MgO(001). Les valeurs expérimentales (colonne 5) sont celles de la molécule H ₂ O libre.....	78
Tableau 3.18	Population de Mulliken de la surface MgO(001), de la molécule et de la monocouche H ₂ O.....	79
Tableau 3.19	Comparaison des énergies de gap de la monocouche H ₂ O et de la surface MgO(001) libre et en interaction.....	80

INTRODUCTION

La réduction globale de la colonne d'ozone au cours des 15 dernières années est estimée à environ 6%. Cette réduction est attribuée aux espèces chimiques résultant de la dégradation à haute altitude des substances, très majoritairement d'origine anthropique, contenant du chlore et du brome (chlorofluorocarbones CFC, halon et bromure de méthyle).

Les observations pratiquées dans la stratosphère ont montré que de grandes quantités de chlore sous une forme chimiquement active, susceptible de détruire l'ozone en présence de rayonnement solaire (monoxyde de chlore), pouvaient être présentes dans certaines circonstances météorologiques. Ainsi, dans le vortex ou dépression polaire la température peut décroître jusqu'à -80°C et déclencher la formation de nuages appelés nuages stratosphériques polaires. Les réactions hétérogènes qui prennent alors place à la surface des cristaux de glace, entraînent l'activation chimique des substances chlorées (HCl , ClONO_2), c'est à dire capables de détruire rapidement l'ozone en présence de lumière solaire [1, 2]. Lorsque la température se réchauffe, les nuages disparaissent, les chlores et bromes actifs retournent progressivement à des formes inertes. La destruction de l'ozone cesse. De tels processus peuvent également agir à l'extérieur du vortex polaire, sans doute de façon moins intense, mais probablement sur des périodes plus longues. Toutefois, l'importance relative de ces différents mécanismes dans la destruction de l'ozone aux latitudes moyennes, reste encore un sujet controversé.

L'impact des interactions gaz-glace a donc des implications importantes pour la chimie atmosphérique et en conséquence sur notre environnement. Les échanges entre la glace et le milieu extérieur se font par la surface. Il est donc raisonnable de vouloir comprendre le rôle de la surface de la glace dans ces processus d'interaction.

L'étude de l'interaction des molécules d'eau avec la surface des solides présente un grand intérêt pour la compréhension des mécanismes de nombreux processus fondamentaux dans des domaines aussi divers que la biologie, la géologie, les sciences de l'atmosphère, la catalyse et bien d'autres encore. Ainsi, au cours de ces dernières années

un nombre croissant d'études théoriques et expérimentales ont été entreprises en grand nombre sur des surfaces métallique et, dans une moindre mesure, sur des surfaces isolantes [3, 4]. Parmi ces dernières, les surfaces d'oxydes ioniques sont récemment devenues l'objet d'enjeux considérables en raison de leurs propriétés acido-basiques et de leur utilisation dans des processus industriels.

Dans ce contexte, l'étude de l'interaction de l'eau ou de l'adhérence de la glace avec la surface MgO (001) revêt un intérêt particulier car cette surface est un support de métaux catalytiques en catalyse hétérogène et elle est considérée comme une surface ionique modèle. A l'exception de l'étude récente de Heidberg et ses collaborateurs [3, 4], qui ont utilisé des monocristaux clivés sous ultravide, tous les autres travaux expérimentaux [3, 4] ont été conduits sur des poudres ou des films épitaxiaux de MgO présentant des défauts de diverses natures, ce qui a compliqué considérablement l'interprétation des résultats et conduit à des controverses. Il apparaît donc nécessaire de réaliser des expériences reproductibles sur des surfaces cristallines de très bonne qualité (obtenues par clivage de monocristaux sous ultravide) pour établir des comparaisons entre résultats théoriques [5, 6] et expérimentaux [3, 4] afin d'aboutir à une meilleure compréhension du système $\text{H}_2\text{O}/\text{MgO}(001)$.

Le travail de magister proposé dans ce mémoire porte sur l'étude théorique de l'interaction de l'eau avec la surface MgO(001). Nous avons décrit les phénomènes d'adsorption et de l'adhérence des phases liquide et solide bidimensionnelles de l'eau sur la surface MgO(001). La nature de l'adsorption ainsi que les propriétés structurales et électroniques de l'interface $\text{H}_2\text{O}/\text{MgO}(001)$ sont déterminées par des calculs ab-initio SCF- LCAO – (HF, DFT) périodiques. Les calculs sont réalisés à l'aide des codes de calculs GAUSSIAN et CRYSTAL.

Nous présentons dans le premier chapitre l'état de l'art sur l'adsorption de l'eau sur la surface des oxydes de métaux.

Dans le deuxième chapitre, sont résumées les méthodes de calcul ab-initio SCF- LCAO – (HF, DFT) périodiques.

Le troisième chapitre comprend Les détails de calcul, l'étude des propriétés structurales et électroniques de la molécule et de la monocouche H_2O libres et supportées par la surface MgO(001). Les résultats sont discutés et comparés avec d'autres travaux. Enfin nous terminons par une conclusion générale.

CHAPITRE 1

ETAT DE L'ART DE L'ADSORPTION DE L'EAU SUR LA SURFACE DU SOLIDE

1.1 Introduction

L'importance et l'influence de la molécule d'eau dans les processus physico-chimiques et biologiques qui conditionnent la vie et notre environnement confèrent à cette molécule un caractère particulier qui fascine l'homme depuis l'Antiquité. Déjà Aristote avait inclus l'eau parmi les quatre éléments fondamentaux avec la terre, l'air et le feu.

Les philosophes anciens considéraient l'eau comme un élément de base caractérisant toutes les substances liquides. Les scientifiques n'abandonnèrent pas cette idée avant la seconde moitié du 18^e siècle. En 1781, Henry Cavendish réalisa la synthèse de l'eau en faisant exploser un mélange d'hydrogène et d'air ; l'eau devenait alors une molécule. Cependant, les résultats de ses expériences ne furent pas clairement interprétés avant 1783, lorsque Antoine Laurent de Lavoisier suggéra que l'eau n'était pas un élément, mais un composé d'oxygène et d'hydrogène (noté HO seulement). Dans une communication scientifique présentée en 1804, Josef Louis Gay-Lussac et Alexander von Humboldt démontrèrent conjointement que l'eau était constituée de deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène, comme l'exprime la formule actuelle H₂O. Physiciens et chimistes ont ensuite entrepris, à partir du 19^e siècle, des études systématiques pour tenter de comprendre et expliquer les propriétés originales de cette molécule dans les différents états de la matière. Outre les travaux menés par des sommités telles que Fowler, Hall, Pauling, l'intérêt porté à l'étude de l'eau peut se mesurer à la quantité impressionnante d'ouvrages publiés dont certains, sont de véritables encyclopédies. Autres ont quant à eux réalisé une synthèse des connaissances et des études portant sur l'interaction de l'eau avec les surfaces [7].

1.2 Propriétés de l'eau

Les connaissances des propriétés intrinsèques de la molécule et la prise en compte des caractéristiques des phases solides de l'eau constituent généralement le préalable à toute étude de l'interaction de cette molécule avec les surfaces. Nous allons donc présenter dans ce qui suit quelques caractéristiques de l'eau, en phase gazeuse et solide, qui nous semblent importantes pour l'interprétation de nos résultats.

Nous avons rassemblé dans le tableau 1.1 les propriétés physiques et thermodynamiques fondamentales et le diagramme de phase de la molécule d'eau isolée. La figure 1.1 montre le diagramme des phases de la molécule d'eau.

Tableau 1.1 : Propriétés physiques et thermodynamiques de la molécule d'eau isolée [8, 9].

Masse molaire (g.mole ⁻¹)	18.0151
Rayon de Van der Waals de la molécule (Å)	1.41
Angle de liaison H-O-H (deg.)	104.5
Longueur de la liaison O-H (Å)	0.957
Energie de dissociation O-H (Kcal.mole ⁻¹)	119.14
Moment dipolaire (D)	1.85
Polarisabilité moyenne (10 ⁻²⁴ cm ³)	1.444
Groupe de symétrie	C _{2v}

Point triple	273.16 K (4.60 Torr)
Point critique	647.14 K
Point de fusion (P _{atmos.})	273.15 K
Point d'ébullition (P _{atmos.})	373.15 K
Chaleur latente de fusion	1.43 Kcal.mole ⁻¹
Chaleur latente de sublimation	12.16 Kcal.mole ⁻¹

$$\text{Pression de vapeur saturante de la glace pure : } \ln[p(\text{mbar})] = -\frac{6150}{T(K)} + 24.32$$

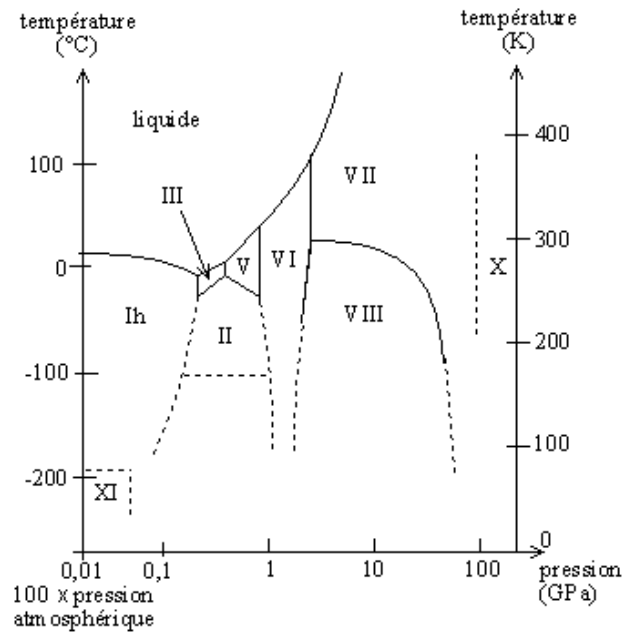


Figure 1.1 : Diagramme des phases cristallines de l'eau

Comme le montre la figure 1.1, le diagramme des phases de l'eau est extrêmement riche. Actuellement, 14 formes cristallographiques (tableau 1.2) de l'eau solide sont connues, dont 11 sont des phases cristallines (tableau 1.3) et 3 sont des phases amorphes ne se distinguant entre elles que par leurs densités [8, 9].

Tableau 1.2 : Formes cristallographiques de l'eau [8, 9].

Forme Cristallographique	Longueur de liaisons O-O (Å°)	Angles O-O-O (deg.)	Nombre de Molécules/maille
Ich	2.76	109	4
I _c	2.75	109.5	8
II	2.77-2.84	81-128	12
III	2.75-2.80	87-144	12
IX (III)	2.75-2.80	87-144	12
IV	2.79-2.92	88-128	16
V	2.76-2.80	84-128	28
VI	2.80-2.82	76-128	12
VII	2.90	109.5	5
VIII	2.88	109.5	5

Tableau 1.3 : Paramètres de maille, symétrie et densité des phases cristallines (glace) de l'eau.

Phases solide	Systèmes Cristallins	Groupes de symétrie	Paramètres de maille (Å)	Densité (g/cm ³)
I _h	Hexagonal	P6 ₃ /mmc	a=4.48 / 4.493 (143 K)* / 4.523 (273 K)* c=7.31 / 7.337 (143 K)* / 7.367 (273K)*	0.931
I _c	Cubique	Fd ₃ m	a=6.35	0.93
II	Rhomboédrique	R $\bar{3}$	a=7.78 ($\alpha=113.1^\circ$)	1.18
III, IX	Tétragonal	P4 ₁ 2 ₁ 2	a=6.79, c=6.79	1.16
IV	Rhomboédrique	R _{3c}	a=7.60, $\alpha=70.1^\circ$	1.27
V	Monoclinique	A ₂ /a	a=9.22, b=9.22, c=10.35 ($\beta=109.2^\circ$)	1.24
VI	Tétragonal	P4 ₂ /mmc	a=6.27, c=5.79	1.33
VII	Cubique	Pn ₃ m	a=3.41	1.56
VIII	Tétragonal	I4 ₁ /amd	a=4.80, c=6.99	1.56
X	Cubique	Pn ₃ m	a=2.83	2.51

Les trois formes de glace amorphe connues à ce jour sont des composés métastables. Récemment, Jenniskens et Blake [8] ont montré, par diffraction électronique, que durant le réchauffement d'un film de glace de 15K à 188K, les trois formes amorphes se succèdent :

- Dans le domaine 15 à 38 K, une forme amorphe haute densité, noté HDA (1.1 g/cm³) conduit à une coordination tétraédrique pour les premiers voisins et se caractérise par la présence de molécules interstitielles.
- Cette forme se transforme progressivement dans le domaine 38-68 K en une forme basse densité notée LDA (0.94 g/cm³), elle a une structure basée sur celle de la glace hexagonale mais plus désordonnée par une certaine dispersion des valeurs des distances O-O (entre 2.76Å et 3.15Å), ainsi que des angles O-O-O qui varient entre 76° et 140°.
- Enfin à 131 K se produit la formation d'une troisième forme de glace amorphe dite restreinte I_{ar} qui précède la cristallisation de la glace amorphe en glace cubique I_c et ceci d'une manière irréversible. Les formes I_{ar} et I_c coexistent jusqu'aux environs de 188 K, au-delà de cette température la glace adopte une structure hexagonale.

Toutes les formes cristallines de la glace ont en commun la tétra coordination des atomes d'oxygène qui correspond à la liaison de chaque molécule d'eau à quatre voisines par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes. La condensation de l'eau à partir de la phase vapeur conduit à la formation de la phase hexagonale qui est la forme la plus stable de la glace dans les conditions de pression normale.

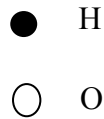
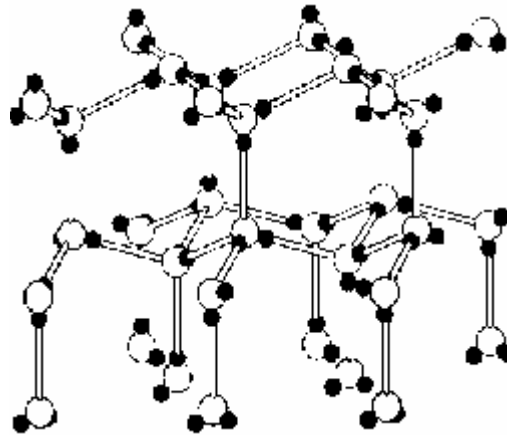


Figure 1.2 Représentation de la structure hexagonale de la glace

1.3 Substrat MgO(001)

L'oxyde de magnésium MgO est un composé iono-covalent, de degré d'ionicté 0.84, qui cristallise selon une structure cubique à faces centrées de type NaCl (figure 1.3) [8, 9, 10]. La forte cohésion de cette structure est due à l'empilement alterné des cations Mg^{2+} et des anions O^{2-} qui minimise les interactions répulsives entre charges de même signe. Ce type d'empilement et la différence de taille entre les ions Mg^{2+} ($r = 0.86 \text{ \AA}$) et O^{2-} ($r = 1.26 \text{ \AA}$) qui sont organisés en deux sous réseaux carrés, sont à l'origine de la

corrugation géométrique des faces (001). Conventionnellement, les charges des ions magnésium et oxygène sont égales à +2 et -2 respectivement mais une controverse existe quant à l'existence de charges effectives différentes de ± 2 . D'autres grandeurs physico-chimiques caractéristiques de l'oxyde de magnésium sont résumées dans le tableau 1.4.

Tableau 1.4 : grandeurs physico-chimiques caractéristiques de d'oxyde de magnésium [9, 11]

Réseau cristallin	CFC (type NaCl) : Fm3m O_h^5
Paramètre de réseau	4.21 Å à T = 283 K
Densité	3.58 g.cm ³
Dureté	6 mohs
Indice de réfraction	1.7350
Point de fusion	3073 K
Enthalpie de formation (standard)	-143.84cal.mole ⁻¹
Entropie (standard)	6.4 cal.mole ⁻¹ .K ⁻¹
Conductivité thermique	30 w.cm ⁻¹ .K ⁻¹ à T = 30K
Température de Debye	743 K
Largeur de bande interdite	7.65 eV

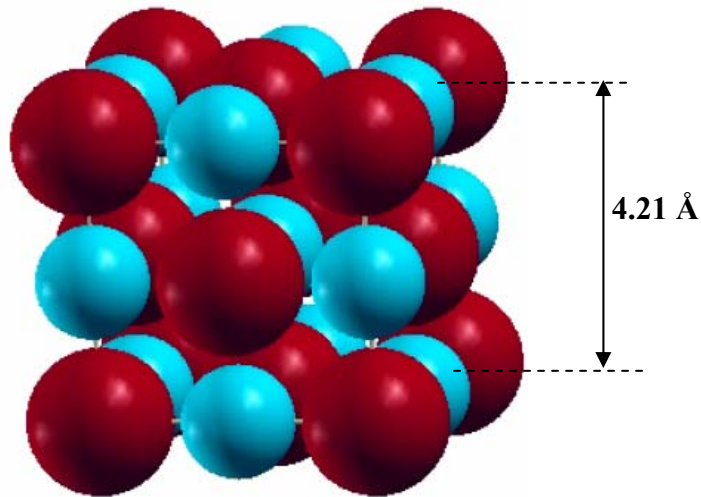


Figure 1.3 : Cellule élémentaire de la structure cristalline cubique F de l'oxyde de magnésium (MgO). Le paramètre de maille est de 4.21 Å.

La surface MgO(001) [12-15] peut être préparée de différentes façons : épitaxie de film de MgO sur Fe(001), Mo(001) ou LiF/NaCl(001), clivage de monocristal sous atmosphère inerte (N₂ sec) puis chauffage à 1200 K sous atmosphère oxygénée pendant quelques minutes, ou encore clivage de monocristal sous ultravide. Des études de caractérisation sur les surfaces obtenues par ces divers modes de préparation ont été réalisées par diffusion d'atomes d'hélium, décoration de surface, spectroscopie de photoélectrons X, et microscopie à force atomique. Elles ont montré que le clivage de monocristal sous ultravide conduit à des surfaces d'excellente qualité. Signalons qu'aucune reconstruction latérale de cette surface n'a été mise en évidence jusqu'à présent alors que deux types de reconstruction perpendiculaires ont été observées.

Un autre avantage de MgO et que ce substrat existe également sous forme de poudre homogène que l'on obtient par combustion de rubans de magnésium dans une atmosphère à faible taux d'hygrométrie. Elle est composée de cristallites cubiques ne présentant que des faces (001). Cette opportunité à disposer de ce substrat sous deux formes (monocristal et poudre) bien caractérisées permet d'entreprendre des études d'adsorption par des techniques expérimentales très diverses.

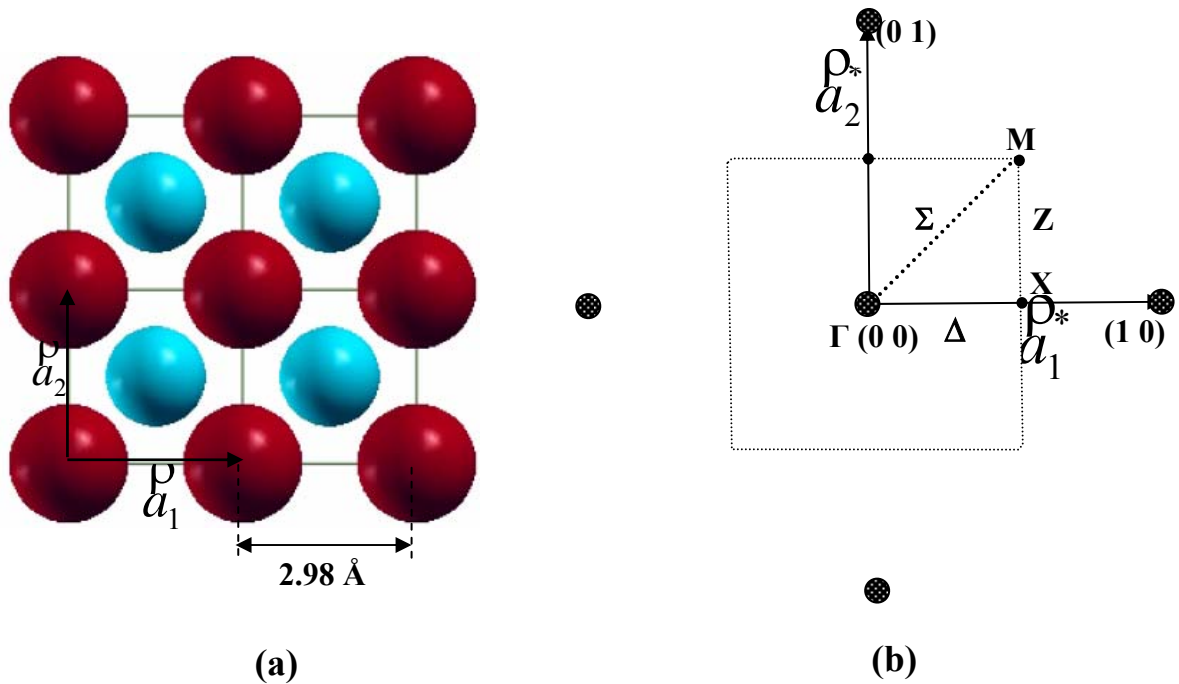


Figure 1.4 : (a) Cellule élémentaire (2 x 2) p de la surface de l'oxyde de magnésium parallèle au plan réticulaire (001). Le module des vecteurs de translation fondamentaux \vec{a}_1 et \vec{a}_2 est de 2.98 Å (b) première zone de Brillouin en trait pointillé de la surface MgO(001) dans laquelle sont présentés les points (Γ , X, M) et directions (Δ , Z, Σ) de haute symétrie. \vec{a}_1^* et \vec{a}_2^* représentent les vecteurs de translation fondamentaux du réseau réciproque de la surface MgO(001).

Des études théoriques et expérimentales portant sur l'énergie de surface [13, 16] ont montré que les faces de type (001) (figure 1.4) sont les plus stables du point de vue thermodynamique par comparaison avec les faces (110), (111) et (211) [3, 8, 17].

Tableau 1.5 : Energies de surface et de gap électronique de la surface de l'oxyde de magnésium parallèle aux plans réticulaires (hkl).

Surface	Energie de surface ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$)	Gap électronique (eV)
MgO(001)	0.98	7.3
MgO(110)	2.29	6.7
MgO(111)	3.86	-
MgO(211)	4.35	2.3

1.4. Adsorption de l'eau sur la surface des solides

L'adsorption de l'eau sur MgO (001) a été le sujet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux [3-6]. La plupart des modèles théoriques indiquent que l'eau s'adsorbe à l'état moléculaire sur une surface parfaite (001) et que la dissociation ne peut avoir lieu que sur des défauts comme les marches, les coins ou les lacunes. L'adsorption de l'eau sur des monocristaux MgO a été étudiée par de nombreuses techniques : analyse du profil de raie de diffraction d'électrons lents (SPA-LEED), diffraction d'électrons lents (LEED) [4], diffusion d'atomes d'hélium (HAS) [3], spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et désorption programmée en température (TPD).

Ces expériences ont montré l'existence, dans le domaine de la monocouche, de deux phases solides ordonnées en fonction de la température et du degré de recouvrement. Des calculs de dynamique moléculaire (MD) ont été entrepris sur la structure et la croissance de l'eau sur MgO de 150 K à 300 K. Ces calculs montrent que l'eau forme sur MgO (001) une monocouche plane très stable en température dans laquelle il existe de faibles liaisons hydrogène entre les molécules. La géométrie $(3 \times 2)_p$ trouvée dans les calculs est cohérente avec la symétrie observée expérimentalement. En augmentant le nombre de molécules d'eau la monocouche reste stable entre 150 K et 300 K, le reste des molécules tend à former des bicouches de glace I_h au dessus de la structure $(3 \times 2)_p$ à 150 K. De plus cette structure disparaît et il se forme des agrégats d'eau liquide 3D à 300 K.

CHAPITRE 2

METHODES DE CALCUL ab initio

2.1 Introduction

Les propriétés structurales et électroniques de la matière sont déterminées en utilisant comme base les principes de la mécanique quantique. Pour cela on dispose de trois grandes famille de méthodes : i) quantiques ii) semi-empiriques iii) mécanique moléculaire

L'équation centrale de ces méthodes est sans doute l'équation de Schrödinger (1926), qui s'écrit pour les états stationnaires d'un système physique à N noyaux et n électrons :

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

Dans laquelle E et ψ désignent l'énergie et l'état fondamental du système. L'Hamiltonien H est la somme de plusieurs contributions :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_\nu \frac{Z_\nu e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\nu}} + \frac{1}{2} \sum_j \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_\nu \frac{1}{M_\nu} \nabla_\nu^2 + \frac{1}{2} \sum_\nu \sum_\beta \frac{Z_\nu Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\nu\beta}} \quad (2.2)$$

Où

ϵ_0 est la permittivité électrique du vide.

M_ν est la masse du noyau ν .

$r_{i\nu}$ est la distance séparant le i ième électron du ν ième noyau.

r_{ij} est la distance séparant le i ième électron du j ième.

$R_{\nu\beta}$ est la distance séparant les noyaux ν et β dont les charges sont respectivement Z_ν et

Z_β

Les cinq termes ci-avant peuvent être interprétés comme suit:

1. énergie cinétique des électrons.

2. énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux.
3. énergie de répulsion électrostatique entre électrons.
4. énergie cinétique des noyaux.
5. énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux.

La difficulté de l'utilisation de l'équation (2.1) se trouve dans sa résolution. Pour cela on utilise l'approche qui consiste à traiter séparément à travers l'approximation adiabatique l'aspect électronique et phononique du système.

On considère donc que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés, L'équation de Schrödinger propre aux électrons du système s'écrit :

$$H_{el} \Psi_{el}(r, R) = E_{eff}(R) \Psi_{el}(r, R) \quad (2.3)$$

Où H_{el} , E_{eff} et Ψ_{el} représentent dans l'ordre l'Hamiltonien, l'énergie et l'état fondamental du système à n électrons.

La fonction d'onde électronique Ψ_{el} correspond à un jeu de positions R de noyaux figés. En d'autre terme, elle ne dépend pas du mouvement des noyaux mais seulement de leur positions.

L'équation (2.3) ne contient plus que des termes cinétiques relatifs aux électrons, des termes d'interactions électron-noyau et électron-électron.

L'hamiltonien H_{el} ne prend donc pas en considération les interactions entre les électrons et des champs extérieurs au système (par exemple la résonance paramagnétique électronique RPE) ou entre les électrons et les spins nucléaires (visibles par exemple en résonance magnétique nucléaire RMN).

$$H^{el} = -\sum \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{en u.a.} \quad (2.4)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger pour cet hamiltonien électronique mène aux fonctions d'ondes électroniques. Une fonction d'onde électronique donnée dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires, dans le sens où pour un différent choix de ces paramètres, on obtient différentes fonctions d'ondes électroniques.

La solution exacte de l'équation (2.2) d'un système contenant plus d'un noyau et un électron n'existe pas. La chimie quantique propose deux voies pour la résolution de l'équation. La première est formée des méthodes Hartree-Fock (HF), tandis que la

seconde repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [18-23]. Alors que les méthodes HF sont basées sur une inconnue de type fonction d'onde, la DFT utilise la densité électronique du système à étudier.

La corrélation électronique est due à la répulsion instantanée des électrons entre eux, cependant, en général sa description mathématique n'est pas la même pour les méthodes HF et DFT. Les méthodes Hartree-Fock (HF) ne comprennent pas de traitement de la corrélation. Cette dernière est ajoutée dans les méthodes post-Hartree-Fock soit sous la forme d'une perturbation soit d'une interaction de configuration. Dans les méthodes HF l'énergie de corrélation est définie comme l'écart entre l'énergie exacte et l'énergie obtenue à la limite du calcul HF. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) contient la corrélation dynamique des électrons. Dans les méthodes DFT le terme d'échange - corrélation peut être séparé en un terme d'échange et un terme de corrélation. La corrélation dite dynamique est la différence entre le terme d'énergie cinétique d'un système interagissant et non-interagissant; tandis que la corrélation statique est comprise dans le reste du terme d'échange - corrélation, soit la différence entre le terme d'interaction électron-électron et le terme de Coulomb. Bien que la DFT représente la densité électronique par un terme mono-déterminantal, la corrélation dynamique est incluse dans l'énergie obtenue contrairement à la méthode HF.

Les techniques basées sur les méthodes quantiques décrites précédemment sont choisies pour des systèmes complexes où une information relative à la structure électronique est nécessaire. En particulier, les méthodes basées sur la DFT offrent un très bon rapport performance des résultats / ressources informatiques comparé à la plupart des méthodes basées sur les fonctions d'onde.

2.2 Méthodes de Hartree-Fock périodiques

A partir de l'Hamiltonien électronique, équation (2.3), on peut trouver l'énergie électronique en utilisant la méthode des variations. Dans la méthode variationnelle la meilleure fonction d'onde est recherchée en minimisant l'énergie électronique par rapport aux paramètres de la fonction d'onde. En utilisant cette idée, Fock et Slater ont développés de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connu comme les équations de Hartree-Fock [24, 25] :

$$F_i(r)\phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (2.5)$$

Où ε_i est l'énergie de l'orbitale monoélectronique $\phi_i(r)$ et $F_i(r)$ est l'opérateur de Fock. Les méthodes H.F sont appliquées à des systèmes à couches fermées (RHF) et ouvertes (UHF). Initialement destinées à l'étude des propriétés des systèmes à symétrie ponctuelle (atomes et molécules), les méthodes HF sont introduites très tôt par Wigner et Seitz dans le calcul SCF-LCAO de la structure électronique des systèmes périodiques d'où l'appellation SCF-LCAO-HF périodique [26, 27].

Les méthodes HF appliquées aux atomes, molécules et systèmes périodiques diffèrent par les fonctions orbitales mono électronique $\phi_i(r)$ du déterminant de Slater [26]. Les fonctions orbitales mono électroniques d'un système périodique sont appelées orbitales cristallines (O.C) [29]. On fait intervenir dans leur construction les paramètres géométriques des réseaux cristallins direct et réciproque :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\omega} a_{\omega i} \varphi_{\omega}(\Omega, \vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_{\omega}). \quad (2.6)$$

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

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

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

\vec{S}_{ω} : vecteur position de l'atome dans la cellule de référence.

$\Omega = (n, l, m)$: nombres quantiques

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

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

Dans le réseau réciproque l'(A.C.O) $_{\omega}$ et l'(O.C) $_i$ sont définies dans une base de fonction de Bloch (B. F) par les relations [29, 30] :

$$\begin{aligned} \varphi_{\omega}(\vec{k}, \vec{r}) &= N^{-1/2} \sum e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}} \varphi_{\omega}(\Omega, \vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_{\omega}) \\ \varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) &= N^{-1/2} \sum_{\omega} \sum_{\vec{g}} a_{\omega i}(\vec{k}) \varphi_{\omega}(\Omega, \vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_{\omega}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}} \end{aligned} \quad (2.7)$$

La somme est faite sur toutes les cellules élémentaires de vecteur position \vec{g} .

Les valeurs de \vec{k} permises sont les points spéciaux \vec{k}_i de la première zone de Brillouin [31-35].

Les (A.C.O)_ω sont exprimées aux points $\overset{P}{k}_i$ par les relations :

$$\begin{aligned}\varphi_{\omega}(\overset{P}{k}_i, \overset{P}{P}) &= N^{-1/2} \sum e^{i\overset{P}{k}_i \cdot \overset{P}{g}} \varphi_{\omega}(\Omega, \overset{P}{P} - \overset{P}{g} - \overset{P}{S}_{\omega}) \\ \varphi_i(\overset{P}{k}_i, \overset{P}{P}) &= N^{-1/2} \sum_{\omega} \sum_{\overset{P}{g}} a_{\omega i}(\overset{P}{k}_i) \varphi_{\omega}(\Omega, \overset{P}{P} - \overset{P}{g} - \overset{P}{S}_{\omega}) e^{i\overset{P}{k}_i \cdot \overset{P}{g}}\end{aligned}\quad (2.8)$$

avec $\overset{P}{k} = u\overset{P}{a}_1^* + v\overset{P}{a}_2^* + w\overset{P}{a}_3^*$,

$\overset{P}{a}_1^*, \overset{P}{a}_2^*, \overset{P}{a}_3^*$: vecteurs de translation fondamentaux de réseau réciproque.

Les meilleures orbitales cristallines (O.C) et les énergies qui leur sont associées sont déterminées à partir des équations intégral - différentielles de Roothaan-Pople-Nesbet [25, 30] :

$$\begin{aligned}F(\overset{P}{k})A(\overset{P}{k}) &= S(\overset{P}{k})A(\overset{P}{k})E(\overset{P}{k}), \\ F^{\alpha}(\overset{P}{k})A^{\alpha}(\overset{P}{k}) &= S^{\alpha}(\overset{P}{k})A^{\alpha}(\overset{P}{k})E^{\alpha}(\overset{P}{k}), \\ F^{\beta}(\overset{P}{k})A^{\beta}(\overset{P}{k}) &= S^{\beta}(\overset{P}{k})A^{\beta}(\overset{P}{k})E^{\beta}(\overset{P}{k}),\end{aligned}\quad (2.9)$$

Dans lesquelles :

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

$$F(\overset{P}{k}) = \sum_{\overset{P}{g}} F(\overset{P}{g}) e^{i\overset{P}{k} \cdot \overset{P}{g}},$$

$F(\overset{P}{g})$: la matrice de Fock dans le réseau direct.

$A(\overset{P}{k})$: matrice des vecteurs propres $a_{\alpha}(\overset{P}{k})$ (2.6)

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

$E(\overset{P}{g})$: matrice énergie diagonale.

La matrice de Fock d'un système à couches fermées est celle de l'opérateur de Fock \hat{F} écrit sous forme de matrice dans l'une des bases de fonctions { (A.C.O) } ou { (B.F) } des réseaux respectifs direct et réciproque. L'opérateur de Fock est désigné dans le code de calcul CRYSTAL par des symboles propres aux réseaux direct et réciproque :

$$F(\overset{P}{k}) = F(12\overset{P}{k}) = F_{12}^k = \sum_g F_{12}^k \cdot e^{i\overset{P}{k} \cdot \overset{P}{g}} \quad (\text{réseau réciproque}) \quad (2.10)$$

$$F_{12}^g = \langle 1\overset{P}{P} | \hat{F} | 2\overset{P}{g} \rangle = \langle \varphi_1(\Omega, \overset{P}{P} - \overset{P}{S}_1) | \hat{F} | \varphi_2(\Omega', \overset{P}{P} - \overset{P}{S}_2 - \overset{P}{g}) \rangle \quad (\text{réseau direct})$$

Les mêmes indices et exposants sont adoptés pour les autres opérateurs qui interviennent dans l'opérateur F_{12}^g (resp. F_{12}^k). La matrice de Fock est composée d'intégrales monoélectroniques (H_{12}^g) et biélectroniques (B_{12}^g) [36, 37] :

$$F_{12}^g = H_{12}^g + B_{12}^g , \quad (2.11)$$

dans laquelle :

$$H_{12}^g = T_{12}^g + Z_{12}^g , \quad (2.12)$$

T_{12}^g et Z_{12}^g sont les matrices énergie cinétique et coulombienne noyau-électron, définies par les expressions suivantes :

$$T_{12}^g = -\frac{\eta^2}{2m_e} \int \varphi_1(\Omega, \mathcal{P} - \mathcal{S}_0) \nabla^2 \varphi_2(\Omega, \mathcal{P} - \mathcal{g} - \mathcal{S}_2) d\mathcal{P} , \quad (2.13)$$

$$Z_{12}^g = -\sum_{\mathcal{F}} \sum_a \int \varphi_1(\Omega, \mathcal{P} - \mathcal{S}_a) \frac{1}{|\mathcal{P} - \mathcal{F} - \mathcal{S}_a|} \varphi_2(\Omega, \mathcal{P} - \mathcal{g} - \mathcal{S}_a) d\mathcal{P} , \quad (2.14)$$

\sum_a : somme sur tous les atomes appartenant à la cellule \mathcal{g}

$\sum_{\mathcal{F}}$: somme sur toutes les cellules du réseau direct.

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

$$B_{12}^g = C_{12}^g + X_{12}^g , \quad (2.15)$$

avec

$$C_{12}^g = \sum_{\mathcal{F}} \sum_{3,4} \sum_h P_{34}^l \int \varphi_1(\Omega, \mathcal{P} - \mathcal{S}) \varphi_2(\Omega, \mathcal{P} - \mathcal{S} - \mathcal{g}) \frac{1}{|\mathcal{P} - \mathcal{F}|} \varphi_3(\Omega, \mathcal{P}' - \mathcal{S} - \mathcal{l}) \varphi_4(\Omega', \mathcal{P}' - \mathcal{S} - \mathcal{l} - \mathcal{h}) d\mathcal{P} d\mathcal{P}' . \quad (2.16)$$

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

$$X_{12}^g = -\frac{1}{2} \sum_{\mathcal{F}} \sum_{3,4} \sum_h P_{34}^l \int \varphi_1(\Omega, \mathcal{P} - \mathcal{S}) \varphi_3(\Omega, \mathcal{P} - \mathcal{S} - \mathcal{h}) \frac{1}{|\mathcal{P} - \mathcal{F}|} \varphi_2(\Omega', \mathcal{P}' - \mathcal{S} - \mathcal{g}) \varphi_4(\Omega', \mathcal{P}' - \mathcal{S} - \mathcal{l} - \mathcal{h}) d\mathcal{P} d\mathcal{P}' . \quad (2.17)$$

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

L'énergie totale par cellule est calculée à partir des matrices énergies et de la matrice densité à l'aide de la relation :

$$E = E_k + E_{ex} + E_c \quad (2.18)$$

$$E_k = \sum_{1,2} \sum_{\mathbf{g}} P_{12}^{\mathbf{g}} T_{12}^{\mathbf{g}} \quad : \text{énergie cinétique} \quad (2.19)$$

$$E_{ex} = \frac{1}{2} \sum_{1,2} \sum_{\mathbf{g}} P_{12}^{\mathbf{g}} X_{12}^{\mathbf{g}} \quad : \text{énergie d'échange} \quad (2.20)$$

$$E_c = E_{ne} + E_{ee} + E_{nn} \quad : \text{énergie coulombienne} \quad (2.21)$$

$$E_{ne} = E_{en} = \frac{1}{2} \sum_{1,2} \sum_{\mathbf{g}} P_{12}^{\mathbf{g}} Z_{12}^{\mathbf{g}} \quad : \text{énergie d'interaction électron-noyau} \quad (2.22)$$

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{1,2} \sum_{\mathbf{g}} P_{12}^{\mathbf{g}} C_{12}^{\mathbf{g}} \quad : \text{énergie d'interaction électron-électron} \quad (2.23)$$

$$E_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{h}} \sum_{a,b} \frac{Z_a \cdot Z_b}{|S_a - S_b - \mathbf{h}|} \quad : \text{énergie d'interaction noyau-noyau} \quad (2.24)$$

2.3 Méthodes DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) considère que l'énergie de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle d'une densité électronique [38-43]. L'application du principe variationnel donne les équations appelées équations de Kohn-Sham qui sont similaires aux équations de Hartree-Fock. Il s'agit de remplacer la contribution d'échange de l'opérateur de Fock par un potentiel d'échange et de corrélation. Le point crucial en DFT est que l'énergie d'échange et de corrélation n'est pas connue de façon exacte.

L'énergie totale d'un système polyélectronique se trouvant dans un potentiel statique $V(\mathbf{r})$ est définie par la fonctionnelle énergie :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int [\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')] \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{kxc}[\rho(\mathbf{r})] + \sum_{A>B} \frac{Z_A - Z_B}{r_{AB}}, \quad (2.25)$$

dans laquelle :

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

- $E_{kxc}[\rho]$ est une fonctionnelle de la densité qui regroupe les énergies cinétique, d'échange et de corrélation entre les électrons.

Dans la pratique, on utilise la fonctionnelle énergie $E_{kxc}(\rho)$ proposée par Kohn-Sham . Dans laquelle Les fonctionnelles énergie cinétique $T(\rho)$, d'échange et de corrélation $E_{xc}(\rho)$ sont séparées [42, 44-46] :

$$E_{kxc}(\rho) = T(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (2.26)$$

L'énergie de l'état fondamental d'un système polyélectronique est obtenue en résolvant l'équation mono électronique de Kohn-Sham :

$$H_{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.27)$$

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

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

avec :

$$V_{eN}(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}|} \quad (\text{interaction électron } (\vec{r}) - \text{noyau } (\vec{R}_{\alpha}))$$

$$U_{ee}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{interaction électron } (\vec{r}) - \text{interaction électron } (\vec{r}'))$$

$$\mu_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\rho(\vec{r}))}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{potentiel d'échange et de corrélation})$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.28)$$

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

La dépendance explicite de la forme analytique de la fonctionnelle d'échange et de corrélation par rapport à la densité électronique (Equation 2.26) n'est pas connue. Toutes les expressions analytiques de la littérature sont des approximations plus ou moins sophistiquées.

L'expression la plus simple de l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} est celle provenant de l'approximation LDA (approximation de la densité locale) dans laquelle un gaz

homogène d'électrons est pris en compte [41]. La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut se scinder en une somme sur l'énergie d'échange et sur l'énergie de corrélation. Une fonctionnelle très populaire a été développée par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) pour l'expression de la corrélation [41].

L'expression pour l'énergie d'échange proposée par Becke et col [41]. est obtenue en ajoutant un terme dit non local (NL) au terme local utilisé jusqu'à présent:

$$E_{xc} = E_{LDA} + E_{NL} \quad (2.29)$$

Ainsi une correction dite non-locale (ou correction par gradient (GGA)) peut être apportée à l'approximation de densité locale; différentes formules ont été proposées [47] .

En introduisant des paramètres empiriques (α , β , γ) pour coupler les fonctionnelles d'échange-corrélation GGA à l'échange de HF on obtient les fonctionnelles hybrides telle que B3LYP[44]. Par exemple avec B3LYP, l'intégrale de l'équation 2.26 est remplacée par une combinaison linéaire sur les termes d'échange-corrélation local (αE_{xc}^{LDA}) et non local (βE_{xc}^{NL}) et sur le terme d'échange Hartree-Fock (γE_{xc}^{HF}) :

$$E_{XC}^{B3LYP} = \alpha E_{xc}^{LDA} + \beta E_{xc}^{NL} + \gamma E_{XC}^{HF} \quad (2.30)$$

2.4. Bases

Pour résoudre les équations d'Hartree-Fock de Kohn-Sham un jeu de fonctions orbitales d'essai est choisi, on construit ensuite l'opérateur de Fock et les équations (2.5, 27) sont résolues de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est la méthode à champ auto cohérent (SCF = Self Consistent Field). La procédure de Rothann et Hall utilisée dans nos calculs est une méthode SCF. Elle consiste à transformer ces équations intégréo-différentielles (2.5, 27) dans une base formée d'un jeu de fonction orbitales connues en un système d'équation algébriques puis utilisé les méthodes matricielles habituelles. Les fonctions (A.O.C) sont alors exprimées comme une combinaison linéaire de fonction spin orbitale (LCAO) :

$$\varphi_{\omega}(\Omega, \hat{P} - \hat{g} - \hat{S}_{\omega}^{\hat{P}}) = \sum_{i=1}^s a_{oi} f_i(\hat{P}) \quad (2.31)$$

Dans laquelle les fonctions $f_i(r)$ sont centrées sur les nucléons. L'ensemble des fonctions $f_i(r)$ forme une base de dimension finie.

Il y a deux sortes de fonctions de base qui sont d'un usage courant [48, 49-52]. Le premier type de bases est formé d'orbitales de type Slater qui sont des puissances de x, y, z multiplié par $\exp(-zr)$ où z est une constante déterminant la taille de l'orbitale.

Le second type de bases est formé de gaussiennes. Ces fonctions sont des puissances de x, y, z multiplié par $\exp(-a r^2)$, a étant une constante déterminant l'extension radiale de la fonction.

Bien que les bases de Slater soient moins facilement commodées d'utilisation pour des calculs numériques, elles présentent l'avantage de décrire raisonnablement les orbitales atomiques. Les bases gaussiennes par contre ont une représentation des orbitales atomiques assez pauvre car elles n'ont pas le comportement exact à l'origine (dérivée non nulle) ni aux grandes distances (décroissance trop rapide avec r). Par contre leur intérêt est que toutes les intégrales impliquées dans les calculs peuvent être calculées explicitement sans recours à une intégration numérique. Pour compenser cette représentation incomplète des orbitales atomiques par les fonctions gaussiennes on utilise des combinaisons linéaires de gaussiennes comme fonctions de bases. Ces fonctions sont appelées fonctions gaussiennes contractées. Il y a bon nombre de différentes bases de gaussiennes possibles pour effectuer un calcul SCF. Les plus communément utilisées sont celles développées par Pople et al [50-52]. La plus simple est la base STO-3G encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G où le premier nombre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales 1s. Les orbitales de valences sont représentées par deux fonctions qui sont composés des nombres de gaussiennes données dans la seconde partie des deux numéros de la dénomination de la base. Ainsi la base 6-31G aura six gaussiennes pour l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour une des fonctions représentant l'orbitale 2s et 1 gaussienne pour l'autre fonction, et l'orbitale 2p aura aussi trois gaussiennes pour une des fonctions et une gaussienne pour l'autre. Pour une plus grande flexibilité on peut rajouter les fonctions de polarisation. La dénomination la plus ancienne pour l'ajout de ces fonctions de polarisation est l'ajout d'un astérisque sur la base en question par exemple 6-31G*; dans une désignation plus récente le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné 6-31G(d). La base 6-31G* ou 6-31G(d) signifie qu'un jeu de fonctions d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G** ou 6-31G(p,d) signifie qu'un jeu

de fonctions p a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutés aux autres atomes.

2.5 Population de Mulliken

L'analyse de population de Mulliken est un moyen de décrire la distribution électronique dans une molécule, un cluster ou un système périodique. Mulliken divise la population de recouvrement de façon égale entre les fonctions de bases.

La somme de toutes les populations associées à chaque fonction de base sur un atome particulier est définie comme la population atomique totale "gross atomicpopulation" à partir de laquelle on peut définir la charge atomique totale d'un atome. L'information qualitative sur la liaison entre deux atomes est fournie par la population totale de recouvrement des orbitales. De même les caractères liants ou antiliants d'une liaison peuvent être étudiés.

CHAPITRE 3

ETUDE DES PROPRIETES DE LA MOLECULE D'EAU LIBRE ET SUPPORTEE SUR LA SURFACE MgO(001)

3.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre l'étude de l'adsorption de la molécule H₂O et de l'adhérence de monocouche H₂O en phase solide sur la surface propre de l'oxyde de magnésium MgO(001). Les propriétés structurales et électroniques de la molécule (monocouche) H₂O libres et supportée par la surface MgO(001) sont déterminées par un calcul ab initio SCF-LCAO-(HF,DFT) périodiques. Les calculs sont réalisés avec le code de calcul CRYSTAL98.

Nous décrivons dans le premier paragraphe les détails de calcul. Les résultats de calcul relatifs à la géométrie et à la structure électronique de la molécule H₂O, de la monocouche H₂O et de la surface MgO(001) libres sont présentées dans le second paragraphe. Le troisième paragraphe comprend l'étude de l'adsorption et de l'adhérence de H₂O sur la surface MgO(001).

3.2 Détails de calcul

La qualité d'un résultat de calcul SCF-LCAO-(HF, DFT) périodiques dépend de plusieurs paramètres. Il n'existe aucun véritable critère pour choisir ces paramètres autre que celui de l'existence de l'état fondamental. Lorsqu'il s'agit de nanostructures pour lesquelles il n'y a pas de résultats expérimentaux, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats. De ce fait, le seul critère valable pour sélectionner une méthode de calcul ou un paramètre intervenant dans l'une des étapes de notre calcul est l'énergie de formation, d'adsorption, d'adhérence, ...etc. de l'état fondamental. La contribution des paramètres de calcul dans l'énergie de l'état fondamental est différente. Les paramètres retenus dans nos calculs sont ceux dont la contribution est importante dans la

détermination de l'énergie totale optimale du système. Ils sont choisis selon les critères suivants :

- i) L'utilisation de modèle géométrique possédant un minimum de symétrie.
 - ii) Le nombre de fonction A.O de l'approximation LCAO nécessaire à la construction des O.M (O.C) de la molécule (monocouche) H₂O libre et supportée par la surface MgO(001).
- Les fonctions A.O choisies doivent remplir deux conditions : a) produire une meilleure description de l'état fondamental du système à étudier b) assurer la convergence (de préférence rapide) du calcul SCF.
- iii) l'importance de l'énergie d'échange et de corrélation. Il s'agit du choix approprié de la méthode de calcul.
 - iv) La Configuration électronique des atomes et l'état de spin formant le système à étudier.

Les modèles géométriques (i) sont présentés en figures 3.1-2. La monocouche H₂O et la surface MgO(001) sont des entités bidimensionnelles représentées par le modèle slab.

Les épaisseurs du slab sont différentes. Celle de la monocouche H₂O est formée d'une seule couche moléculaire ou les molécules H₂O occupent les sommets d'un réseau cristallin 2d (figure 3.1). Nous avons considéré des modèles de monocouches H₂O avec des orientations différentes des molécules H₂O (figure 3.1(d₂₋₃)). Les orientations des molécules H₂O choisies correspondent à celles des molécules H₂O des monocouches H₂O supportées stables.

Le choix des réseaux cristallins carré et rectangle de la monocouche H₂O permet d'avoir un rapport de maille proche de celui de la surface MgO(001). Nous avons effectué également des calculs avec des réseaux cristallins carré et hexagonale mais dont les paramètres de maille diffèrent de ceux de la surface MgO(001). Le slab de la surface MgO(001) est formée d'un nombre arbitraire de couche atomique (figure 3.2(b)). Pour fixer ce nombre, nous avons pris en considération l'évolution des énergies d'adsorption, de surface et de la densité d'état en fonction de l'épaisseur du slab.

Les paramètres (ii-iv) sont supposés convenables au calcul des propriétés structurales et électroniques de la molécule et de la monocouche H₂O libres si les énergies moléculaire et de formation respectives qu'ils produisent sont négatives. L'énergie de formation de la monocouche H₂O est calculée à partir de la relation :

$$E_{\text{formation}} = E_{\text{mono.H}_2\text{O}} - n \cdot E_{\text{mol.H}_2\text{O}} \quad (3.1)$$

La sélection des paramètres (ii-iv) convenables à l'étude des propriétés structurales et électroniques de la molécule et de la monocouche H₂O supportées par la surface MgO(001) repose sur l'existence respective d'énergies d'adsorption et d'adhérence négatives. Les énergies respectives d'adsorption et d'adhérence de la molécule et de la monocouche H₂O sont calculées à l'aide des relations suivantes :

$$E_{ads.} = E_{H_2O/MgO(001)} - E_{MgO(001)} - nE_{mol.H_2O} \quad (a)$$

$$E_{adh.} = E_{H_2O/MgO(001)} - E_{MgO(001)} - E_{mono.H_2O} \quad (b) \quad (3.2)$$

Dans lesquelles $E_{H_2O/MgO(001)}$ et $E_{MgO(001)}$ sont les énergies totales optimales respectives de la structure H₂O/MgO(001) et de la surface MgO(001) seule. n désigne le nombre de molécule H₂O par cellule élémentaire. $E_{mol.H_2O}$ et $E_{mono.H_2O}$ représentent dans l'ordre les énergies totales optimales de la molécule et de la monocouche H₂O libres.

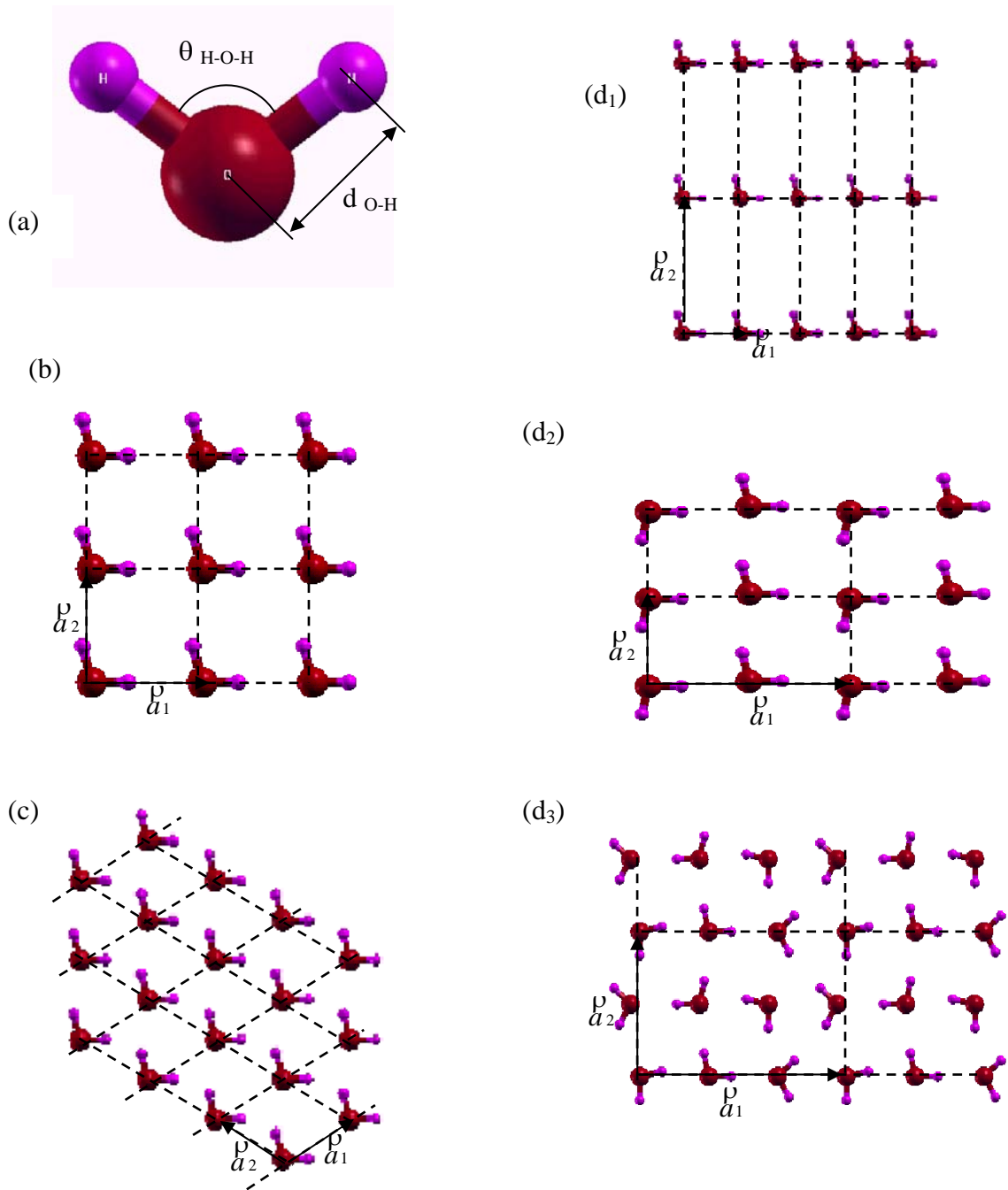


Figure 3.1 : modèles géométriques de la monocouche H_2O

(a) géométrie de la molécule H_2O

(b) réseau carré $(1 \times 1)p$ avec une base monoatomique (H , O , H)

(c) réseau hexagonale $(1 \times 1)p$ avec une base monoatomique (H , O , H)

(d₁₋₃) réseau rectangulaire $(1 \times 1)p$ avec une base

(d₁) monoatomique (H , O , H)

(d₂) diatomique (2H, 2O, 2H) (d₃) triatomique (3H, 3O, 3H)

Les paramètres a_1 et a_2 des modèles géométriques (d₂₋₃) sont des multiples des paramètres de maille de la surface $\text{MgO}(001)$ (tableau 3.5)

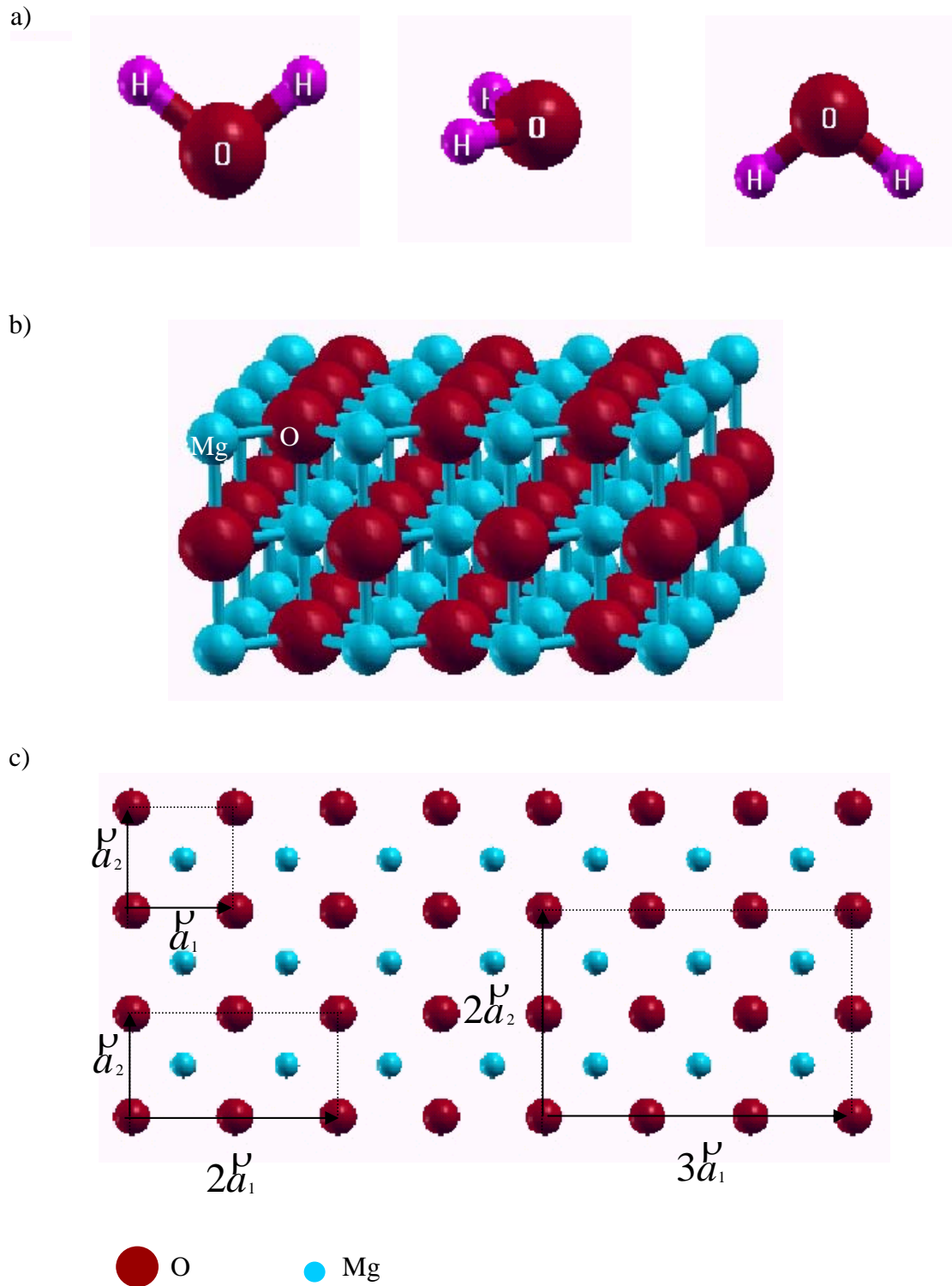


Figure 3.2 : (a) Orientations de la molécule H_2O de la monocouche H_2O et (b) modèle SLAB d'épaisseur $n=3$ de la surface $\text{MgO}(001)$ (c) modèles de cellules élémentaires de la surface $\text{MgO}(001)$.

Nous avons utilisé pour le calcul des énergies d'adsorption et d'adhérence les modèles de cellules élémentaires de la surface MgO(001) représentées en figure 3.2(c). Les bases de fonction O.A (ii) sont choisies parmi celles données par la littérature et de la bibliothèque du code CRYSTAL. Pour les adapter à nos systèmes, les exposants et coefficients de certaines bases ont été optimisés.

Les méthodes de calcul diffèrent entre elles essentiellement par les termes d'échange et de corrélation. Ils existent dans le code CRYSTAL des modèles d'énergies d'échange et de corrélation dont certaines combinaisons seulement assurent la convergence d'un calcul SCF vers l'état fondamental du système.

L'ensemble de ces paramètres (bases, méthode de calcul,...) sont déterminés à partir du tracé de la variation des énergies moléculaire (de formation), d'adsorption et d'adhérence (3.1-2) en fonction des variables géométriques des modèles représentés en figure 3.1-2. La convergence de l'énergie (moléculaire, adsorption, ...) vers une valeur minimale négative est une condition suffisante qu'un paramètre doit assurer pour qu'il soit retenu. cela exige plusieurs tests de convergence. Les conditions convenables de calcul établies pour les systèmes étudiés se présentent comme suit :

3.2.1 Molécule H₂O

-Libre

- base : O (6-21G(d)) et H (6-8111G(p) optimisée)
- méthode de calcul : RHF, B3LYP, B3PW
- configuration électronique : O (1s²2s²2p⁴) H (1s¹)

-Supportée

- bases : O (6-21G(d)) et H (6-21G(p))
- méthode de calcul : RHF, B3LYP, B3PW
- Configuration: O (1s²2s²2p⁴) H (1s¹)

3.2.2 Monocouche H₂O

-Libre

- bases : O (6-21G(d)) et H (6-21G(p))

- méthode de calcul : RHF, B3LYP, B3PW

Configuration : O ($1s^2 2s^2 2p^4$) H ($1s^1$)

- Supportée

- bases : O (6-21G(d)) et H (6-21G(p))
 - méthode de calcul : RHF, B3LYP, B3PW
- Configuration: O ($1s^2 2s^2 2p^4$) H ($1s^1$)

3.2.3 Surface MgO(001)

-Libre

- bases : O⁻² (8-411G(d)) et Mg⁺² (8-511G(d)) optimisées
- méthode de calcul : RHF, B3LYP, B3PW
- Configuration : O⁻² ($1s^2 2s^2 2p^6$) Mg⁺² ($1s^2 2s^2 2p^6$)

-En présence de la molécule H₂O

- bases : O⁻² (8-411G(d)) et Mg⁺² (8-511G(d)) optimisées
- méthode de calcul : RHF, B3LYP, B3PW
- Configuration : O⁻² ($1s^2 2s^2 2p^6$) Mg⁺² ($1s^2 2s^2 2p^6$)

-En présence de la monocouche H₂O

- bases : O⁻² (8-411G(d)) et Mg⁺² (8-511G(d)) optimisées
- méthode de calcul : RHF, B3LYP, B3PW
- Configuration : O⁻² ($1s^2 2s^2 2p^6$) Mg⁺² ($1s^2 2s^2 2p^6$)

Pour qu'elles soient adaptées au calcul des propriétés structurales et électroniques de la molécule H₂O libre et de la surface MgO(001), les bases H (6-8111G(p)), O⁻² (8-411G(d)) et Mg⁺² (8-511G(d)) ont été optimisées avec les méthodes de calcul respectives RHF et B3LYP. Les valeurs optimisées de leurs coefficients et exposants sont présentées dans le tableau 3.1.

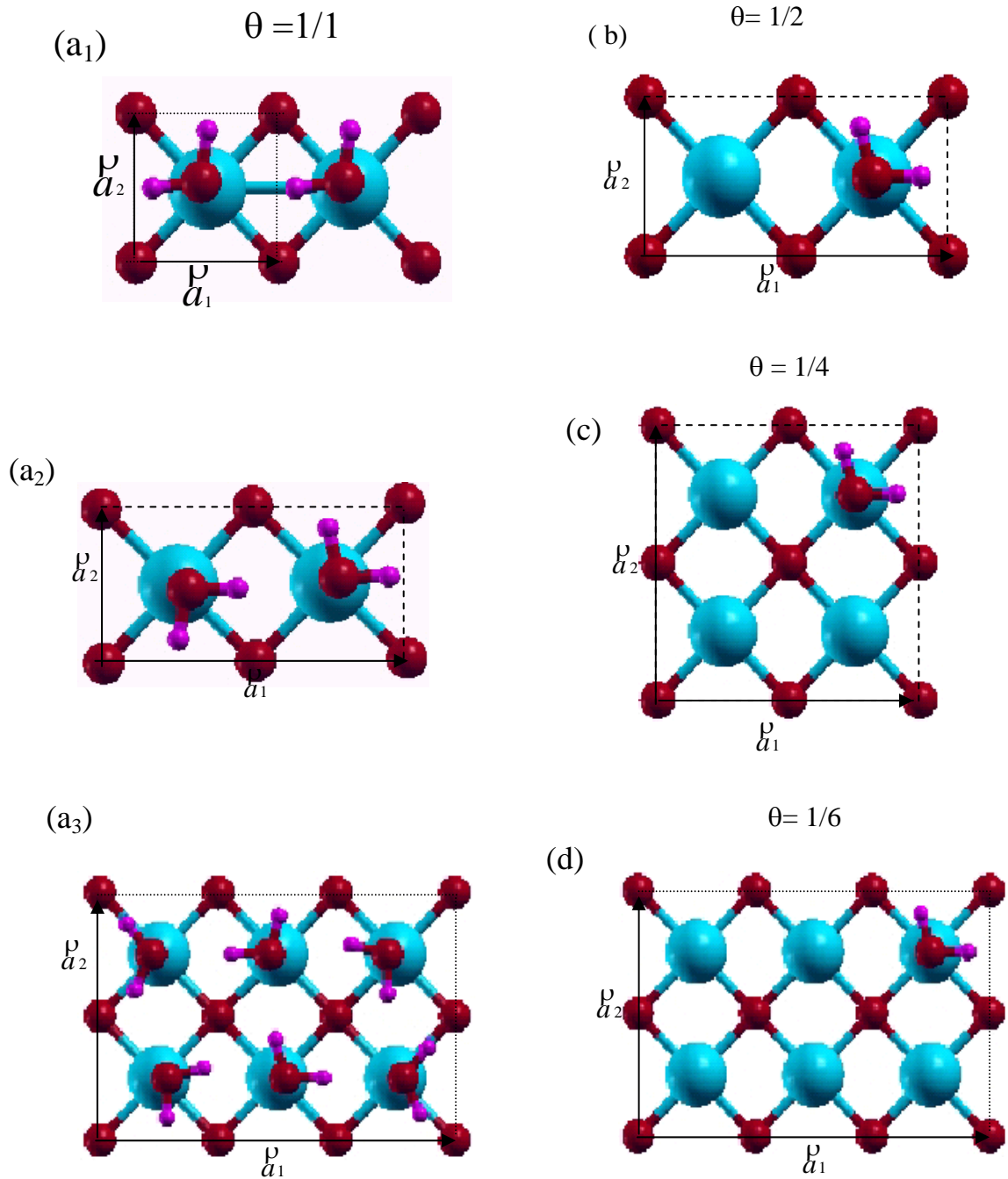


Figure 3.3 : Modèle géométrique représentant la dispersion des molécules H₂O supportées en fonction du taux de couverture (θ) sur la surface MgO(001). Les taux de couverture sont réalisés dans les cellules (a₁₋₃ : (1x1)p, (2x1)p et (3x2)p), (b : (2x1)p), (c : (2x2)p) et (d : (3x2)p)

Tableau 3.1 : Valeurs optimisées des exposants

H (6-811G(p))	Avant optimisation	Après optimisation
Energie totale (u.a)	-76.3179	-76.3183
S	50362.3	80362.3
	29510.2	29510.2
	4251.44	4251.44
	827.084	827.084
	193.406	193.406
	50.0397	50.0397
	13.7402	13.7402
	3.9009	3.9009
S	1.1397	1.2397
S	0.346	0.306
S	0.109	0.104
p	0.1098	0.1108

O ⁻² (8-411G(d)) et Mg ⁺² (8-511G(d))		Avant optimisation	Après optimisation
-Energie totale (u.a)		274.64553	274.64892
3sp	Mg	0.689	0.671
	O	0.475	0.464
4sp	Mg	0.345	0.185
	O	0.183	0.1605
d	Mg	0.657	0.457
	O	0.600	0.320

3.3. Propriétés géométriques et électroniques de la molécule H₂O libre

La structure géométrique de la molécule H₂O est déterminée à partir des courbes d'optimisation de l'énergie totale en fonction de la longueur O-H et l'angle de liaison H-O-H. La figure 3.4 montre les courbes d'optimisation de l'énergie de la molécule H₂O obtenues avec les calculs RHF, B3LYP et B3PW. Nous constatons que ces courbes passent toutes par des positions géométriques d'énergie minimale. Cela signifie que les trois méthodes de calcul conviennent à la prédiction de structures géométriques stables de la molécule H₂O. Cependant la comparaison des énergies minimales montre que la structure géométrique de la molécule H₂O obtenue avec un calcul B3LYP est la plus stable (tableau 3.2). Pour voir si les paramètres géométriques de la molécule H₂O libre obtenus avec nos conditions de calcul sont comparables à ceux de l'expérimental, nous avons effectué un calcul du moment dipolaire électrique. Le calcul est réalisé avec le code de calcul GAUSSIAN98 dans des conditions de calcul identiques. Les valeurs du moment dipolaire électrique des structures géométriques stables sont présentées dans le tableau 3.2. La comparaison montre que l'énergie, les paramètres géométriques et le moment dipolaire électrique de la molécule H₂O libre obtenus avec un calcul B3LYP sont très proches des valeurs expérimentales ou celles des autres calculs (tableau 3.3).

Tableau 3.2 : Energie , longueur et angle de liaison optimales de la molécule H₂O libre obtenus avec un calcul RHF, B3LYP et B3PW.

Méthodes de calcul	Energie totale (u.a)	d _{O-H} (Å)	θ (°) H-Ô-H	μ (D)
RHF	-75.9247	0.949	103.5	1.8024
B3LYP	-76.2885	0.966	101.75	1.8251
B3PW	-76.2762	0.969	101.5	1.8281

Tableau 3.3 : Comparaison de l'énergie totale, du moment dipolaire électrique et des paramètres géométriques de la molécule H₂O libre

Grandeurs Physiques	Nos calculs	Autres calculs		Exp. [8, 9]
		B3LYP [53]	BLYP[53]	
μ (D)	1.8251	----	----	1.85
d_{O-H} (Å)	0.966	0.965	0.975	0.957
θ (°) H-O-H	101.75	105.7	105	104.5
Energie totale (u.a)	-76.2885	-76.4340	-76.4161	----

L'étude des propriétés électroniques consiste à décrire la nature des liaisons qui assurent la stabilité et la cohésion entre les atomes O et H de la molécule H₂O. C'est une description qualitative déduite à partir de l'analyse de la population de Mulliken, de la densité de charge totale et différentielle. L'analyse de la population de Mulliken montre un transfert de charge de H vers O (tableau 3.4). Le déséquilibre de la distribution de charge explique la présence du moment dipolaire électrique permanent. La liaison O—H est assurée par la présence d'une population de recouvrement relativement importante ($Q(O-H) = 0.303$). En revanche La population de recouvrement entre les atomes d'hydrogène est négligeable ($Q(H-H) = -0.050$). En conséquence il ne peut y avoir de liaison H—H.

Tableau 3.4 : Population de Mulliken de la molécule H₂O libre

Méthode de calcul	O.A	O ($s^2 sp^6 sp^0 d^0$)	H ($s^1 s^0 p^0$)	
B3LYP	s	1.996	0.693	
	sp	2.582	0.048	
	sp	3.925		
	d	0.014		
	Charge atomique		8.517	0.742
	Q(O-H)		0.303	
	Q(H-H)		-0.050	

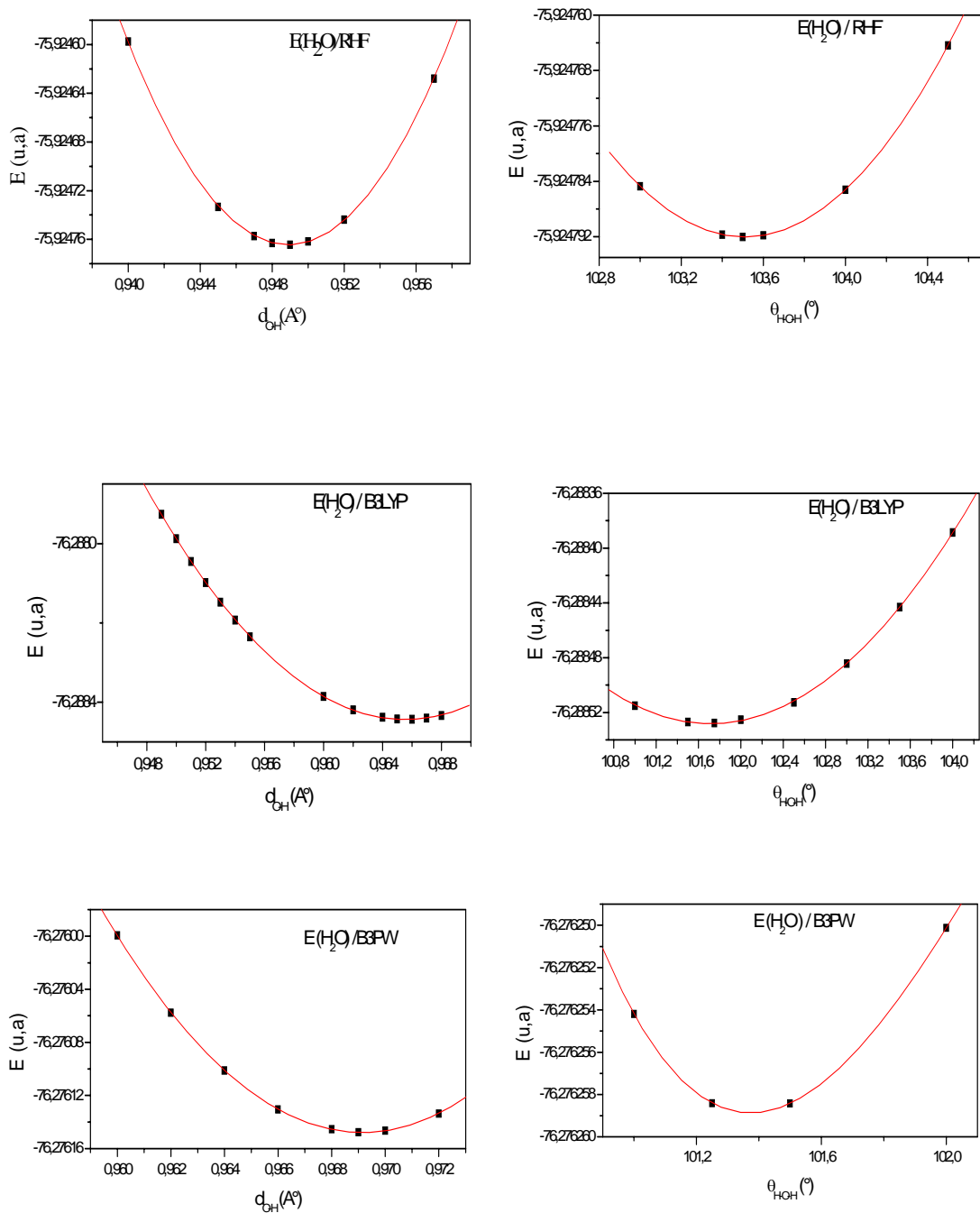


Figure 3.4 : Energie totale de la molécule H_2O libre en fonction de la longueur O-H et l'angle de liaison H-O-H

La figure 3.5 montre les tracés de la densité de charge totale (a) et différentielle (b) de la molécule H_2O libre. Les zones de couleur rouge présentent un excès de charge. La couleur bleu représente une diminution de charge. La densité de charge totale aux cœurs des atomes O et H est constante et seule la charge de valence participe à la liaison. L'absence de recouvrement apparaît nettement dans le spectre de la densité de charge différentielle entre les O.A de valence des deux atomes d'hydrogène. Cela confirme l'analyse de la population de Mulliken relative à la charge de recouvrement $Q(\text{H}-\text{H})$. Le passage brusque de la couleur bleu séparant les zones de couleur rouge où se trouve les atomes O et H indique une discontinuité importante de charge. Ce qui explique la présence d'une forte liaison O-H responsable de l'existence de molécules H_2O stables.

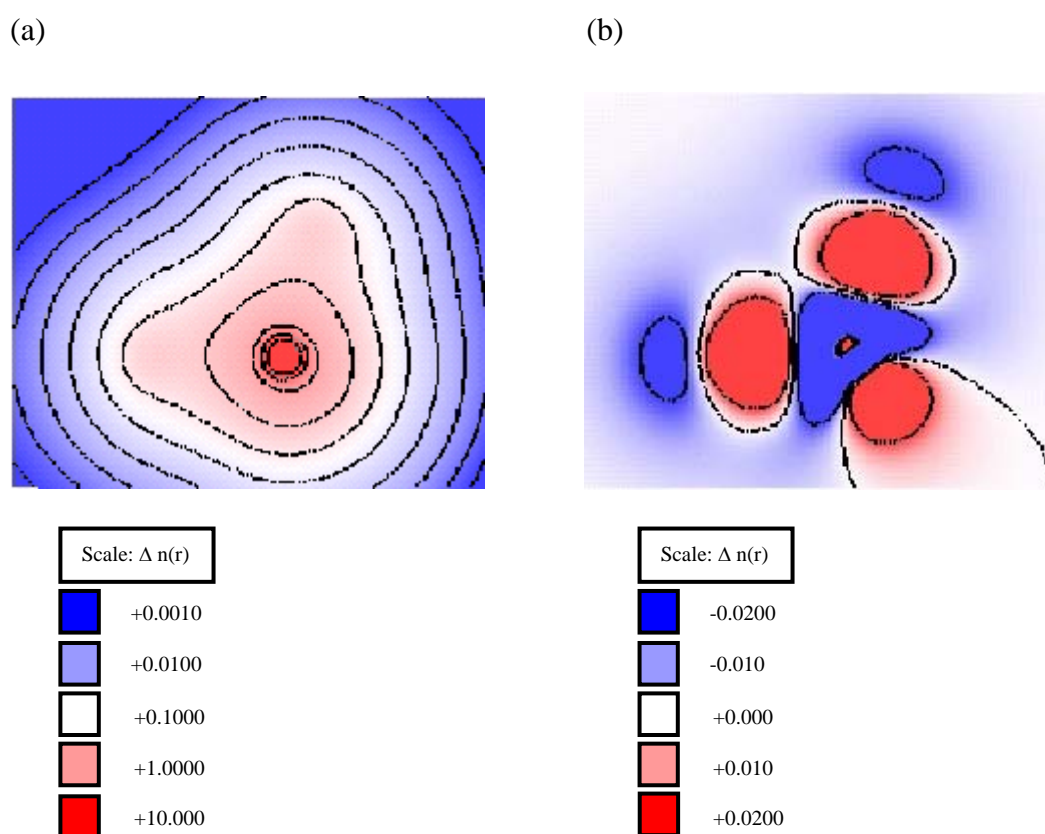


Figure 3.5 : Densité de charge (a) totale et (b) différentielles de la molécule H_2O libre

3.4 Propriétés structurales et électroniques de la monocouche H₂O

La structure géométrique de la monocouche H₂O stable est obtenue à partir des modèles géométriques arbitraires de la figure 3.1. Il s'agit de trouver parmi ces modèles de réseaux 2d celui qui est le plus stable puis déterminer l'orientation de la molécule H₂O qui permet d'avoir une monocouche H₂O stable. Les orientations de la molécule H₂O sont représentées en figure 3.2(a). Les possibilités d'orientation de la molécule H₂O doivent préserver une certaine symétrie de la monocouche. C'est une condition nécessaire à la réalisation des calculs.

La figure 3.6 montre un exemple d'optimisation effectué avec un calcul B3LYP de l'énergie totale de la monocouche H₂O. On obtient le même type de courbe avec les calcul RHF et B3PW mais l'énergie optimale est meilleure avec un calcul B3LYP.

La comparaison des énergies totales optimales (tableau 3.5 : colonne 6) montre que la structure géométrique carré (b) avec le plan atomique (H, O, H) parallèle au réseau est la plus stable. Toutefois on ne peut écarter les structures hexagonales (c) et rectangles (d) dont les états stables sont comparables à celui de la structure carrée.

Tableau 3.5 : Energie totale et paramètres de maille de la monocouche H₂O libre

Réseaux de la monocouche H ₂ O	Modèle en fig.1	a ₁ (Å)	a ₂ (Å)	α (°)	Energie totale (u. a)
Hexagonal	c	2.80	2.80	60	-76.2853
Rectangle	d ₁	2.8	6.4	90	-76.2880
	d ₂	5.96	2.98	90	-76.3024
	d ₃	8.94	5.96	90	-76.2958
Carré	b	2.80	2.80	90	-76.3031

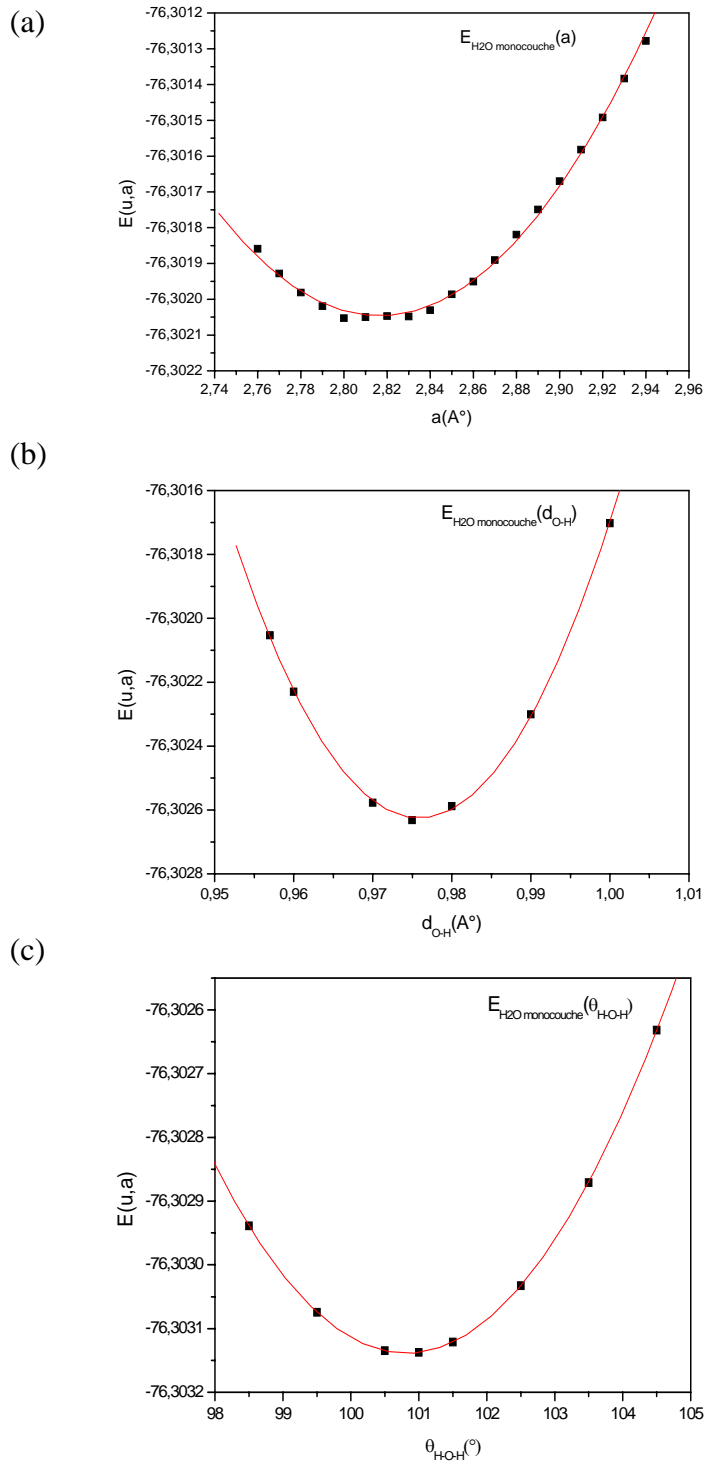


Figure 3.6 : Energie totale de la monocouche H_2O libre de réseau carré en fonction du (a) paramètre de maille (b) la distance $d_{\text{O-H}}$ et (c) l'angle H-O-H

Tableau 3.6 : Population de Mulliken. de la monocouche H₂O (a) charge des O.A de valence des atomes O et H d'une molécule H₂O (b) charge de recouvrement entre les atomes voisins de la molécule H₂O (figure 3.1(b))

a)

Atom	Qtotale		S		sp		sp		d	
	avant	après	avant	Après	avant	après	avant	après	avant	après
O	8.517	8.547	1.996	1.995	2.582	2.597	3.925	3.946	0.014	0.008
H	0.742	0.720	0.693	0.674	0.048	0.047	-	-	-	-
H	0.742	0.733	0.693	0.687	0.048	0.047	-	-	-	-

b)

Molécule H ₂ O de référence	Atomes plus proches voisins appartenant aux quatre molécules H ₂ O plus proches voisines figure 3.1(b)						
	Molécule H ₂ O de référence			1 (H ₂ O)	2(H ₂ O)	3 (H ₂ O)	4(H ₂ O)
	O	H	H	1H	2H	3O	4O
O (1s ² 2sp ⁶)	7.920	0.273	0.263	0.055	0.062	-	-
H (1s ¹)	0.273	0.443	-0.040	-	-	0.055	-
H (1s ¹)	0.263	-0.040	0.459	-	-	-	0.062

L'analyse de la population de Mulliken montre comme dans le cas de la molécule H₂O libre un transfert de charge interne à la molécule H₂O de H vers O. La charge transférée est répartie entre les O.A valence sp de l'atome d'oxygène. La distribution de charge interne de l'atome d'oxygène change, Il se produit un transfert de charge limité des O.A de cœur vers les O.A de valence les plus externes. La charge totale de la molécule H₂O est préservée par l'effet de formation de la monocouche (tableau 3.6 (a)). Il y a présence d'une faible charge de recouvrement entre les plus proches voisins. La charge de recouvrement entre les atomes d'hydrogène d'une même molécule est négligeable (Tableau 3.6 (b)). L'absence de transfert de charge avec une charge de recouvrement négligeable entre les molécules H₂O caractérise une liaison entre molécules H₂O très faible.

La structure de bandes d'énergie de la monocouche H₂O libre présente un gap de 7.13 eV (figure 3.7). Cela confère à la monocouche H₂O libre un comportement isolant. Ce qui explique pourquoi les bandes d'énergie sont plates. La composition en O.A de la

bande de valence est déterminée à partir des spectres de la densité d'état totale (DOS) et projetée sur les O.A (PDOS). La figure 3.8 montre qu'au voisinage du niveau de Fermi dans la bande de valence le spectre DOS se compose seulement des O.A de l'atome d'oxygène. La contribution des atomes d'hydrogène dans le DOS est insignifiante. La composition détaillée apparaît dans le spectre PDOS de la figure 3.9. On voit que la contribution prédominante provient de l'O.A Pz (O). La figure 3.10 montre la densité de charge totale et différentielle de la monocouche H₂O. Nous constatons que la distribution de charge des molécules H₂O de la monocouche est la même et elle est identique à celle de la molécule H₂O libre (figure 3.5). La discontinuité de charge est nette entre les molécules H₂O, en particulier entre les seconds voisins. On peut ainsi attribuer la formation de la monocouche H₂O à la présence d'interaction entre dipôles permanents de la molécule H₂O.

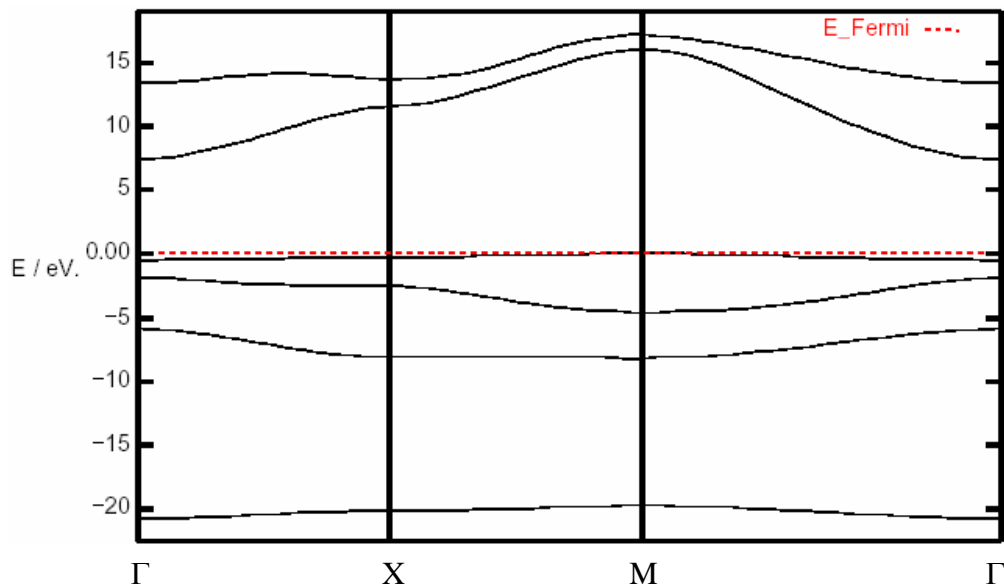


Figure 3.7 : Structure de bandes d'énergie de la monocouche H₂O libre

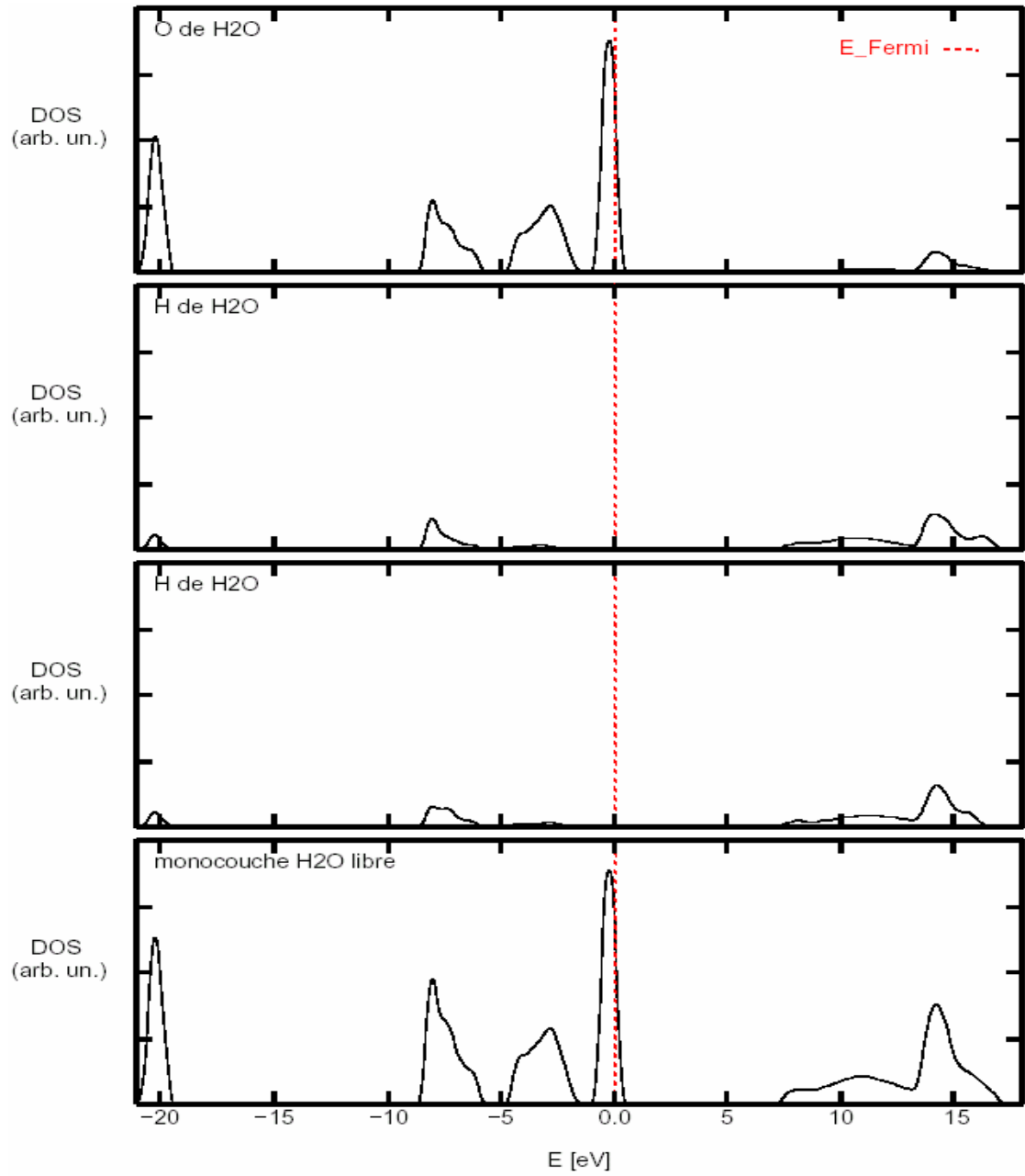


Figure 3.8 : Densité d'état totale de la monocouche H₂O libre

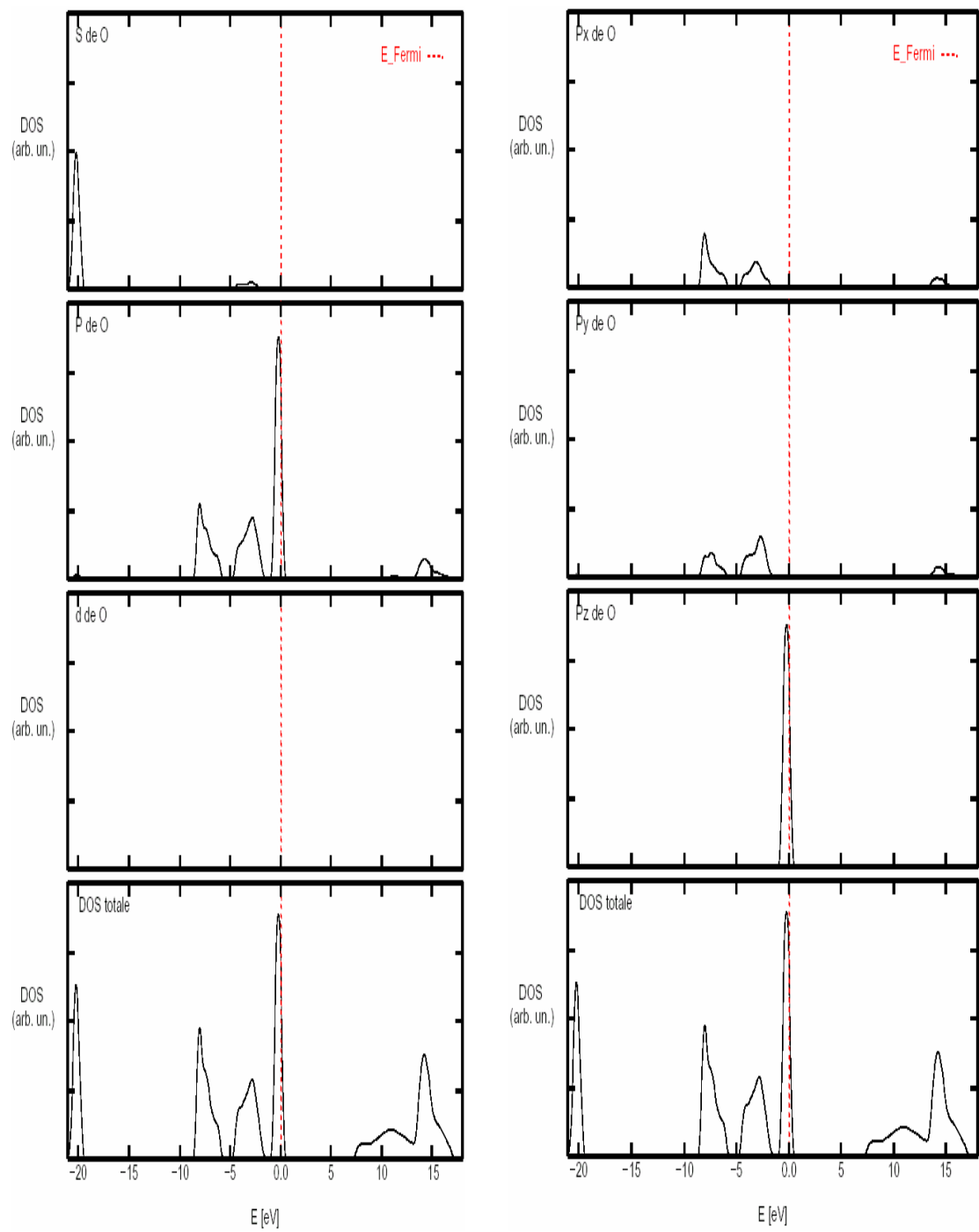
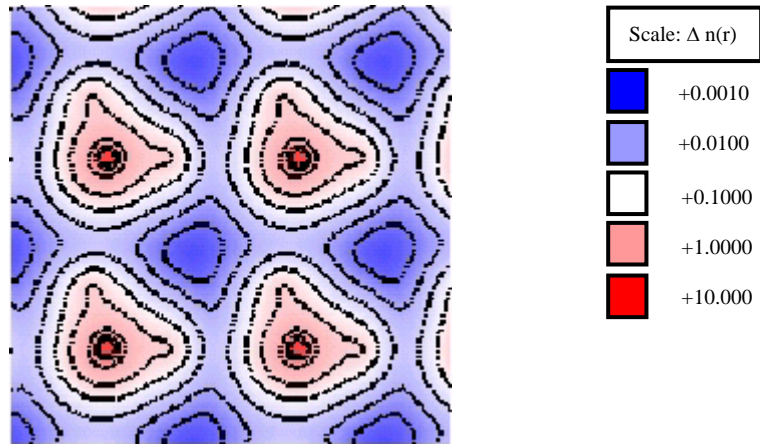


Figure 3.9 : Densité d'état projetée (PDOS) de la monocouche H_2O libre

(a)



(b)

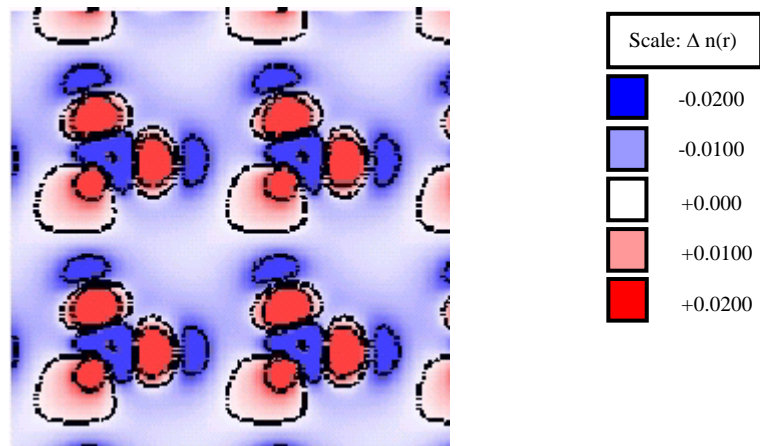


Figure 3.10 : Densité de charge (a) totale et (b) différentielle de la monocouche H_2O libre

3.5 Propriétés structurales et électroniques de la surface MgO(001) seule

En contact avec des phénomènes d'adsorption et d'adhérence, la surface d'un substrat subit des modifications structurales et électroniques. La profondeur de pénétration de ces modifications dans le substrat est l'épaisseur de la surface. Pour la définir, nous avons étudié avec un calcul B3LYP l'évolution des énergies d'adsorption, de surface et de la densité d'état projetée sur la surface MgO(001) (LDOS) en fonction du nombre de couche atomique. L'énergie de surface est défini par la relation $S=(n.E_b-E^n)/2$, ou E_b est l'énergie du bulk MgO, E^n représente l'énergie du slab par cellule primitive et n est le nombre de couche atomique. Les valeurs des énergies totale (E) et de la surface (S) MgO(001) seule par cellule (1x1)p sont indiquées au tableau 3.7(a). La comparaison des valeurs de la colonne 3 montre que l'énergie de surface est constante quand le nombre de couche atomique est inférieur ou égal à 2. L'influence de l'épaisseur de la surface sur l'énergie d'adsorption de la molécule H₂O est négligeable (tableau 3.7(b)). Lorsqu' on augmente le nombre de couche atomique entre 1 et 3, l'énergie d'adsorption varie de 0.1471 kcal/mol. Cette variation est insuffisante pour provoquer un changement de la nature de l'adsorption.

Tableau 3.7 : Energies (a) totale (E) et de surface (S) (b) d'adsorption en fonction du nombre de couches atomiques par cellule (1x1) p

a)

Nombre de couche atomique (n)	-E(a.u)	S(Kcal/mol)
1	275.4051	-15.17
2	550.8578	-15.40
3	826.3139	-14.59

b)

Nombre de couche atomique (n)	Energie totale du système H ₂ O / MgO(001) (u.a)	Energie d'adsorption (Kcal/mol)
1	-351.7264	-19.94
2	-627.1834	-19.83
3	-902.6355	-19.79

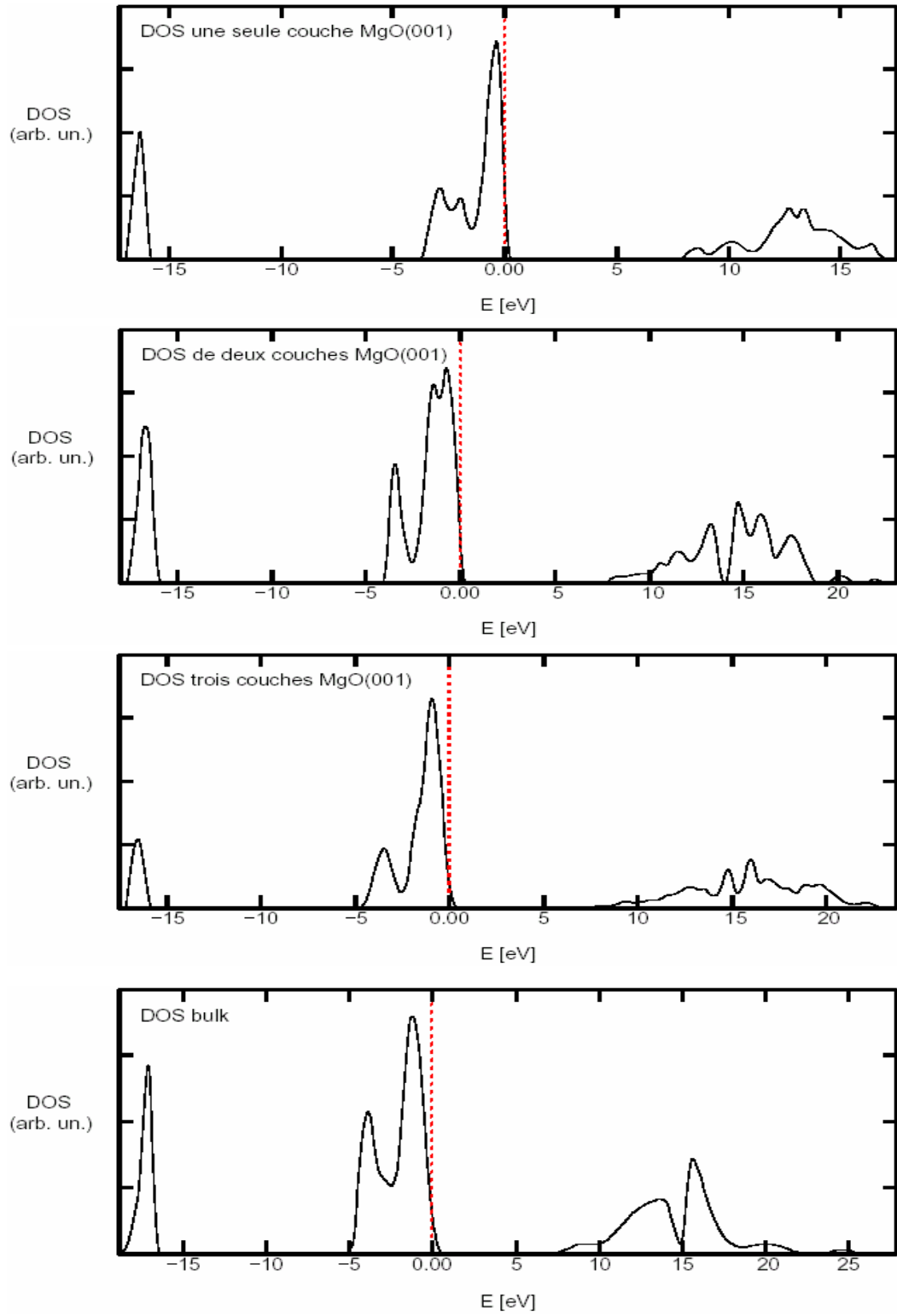


Figure 3.11 : Densité d'états projetée sur la surface MgO(001) pour différentes couches et le bulk MgO

Tableau 3.8 : Population de Mulliken de la surface MgO(001) : (a) Charge nette de la population de recouvrement (b) distribution de charge sur les O.A

(a)

Méthodes de calcul		O ⁻²	Mg ⁺²	O ⁻²
RHF	O ⁻²	9.916	0.011	-0.031
	Mg ⁺²	0.011	10.119	-
B3LYP	O ⁻²	9.779	0.016	-0.016
	Mg ⁺²	0.016	10.153	-

(b)

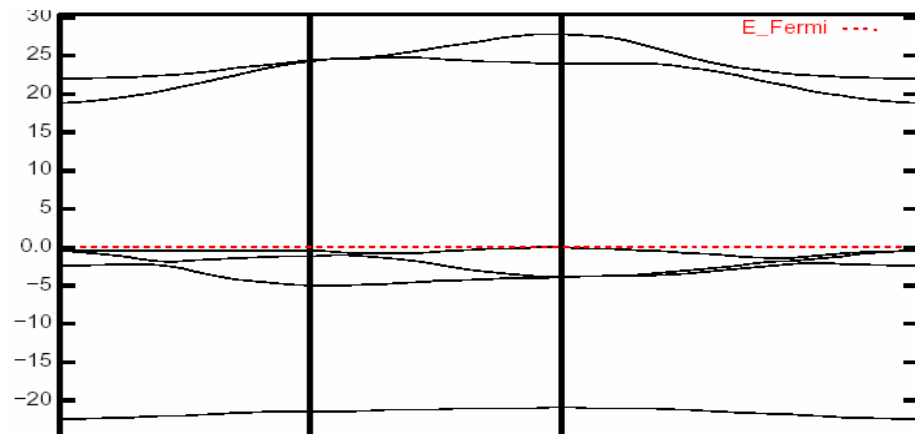
Méthodes de calcul	O.A	O ⁻²	Mg ⁺²
RHF	s	1.997	2.000
	sp	7.838	8.124
	d	0.003	0.039
	Charge totale	9.836	10.164
B3LYP	s	1.999	2.000
	sp	7.778	8.177
	d	0.003	0.043
	totale	9.780	10.220

Le spectre LDOS de la surface MgO(001) pour $n \geq 2$ est pratiquement identique à celui du bulk MgO. On peut ainsi supposer qu'une représentation de la surface par un slab formé d'une couche atomique convient à la description de l'adsorption ou de l'adhérence de molécules ou monocouche H₂O. A partir de là nous avons supposé qu'en présence de l'adsorbat H₂O, les propriétés géométriques de la surface MgO(001) ne subissent pas des modifications importantes. Seules les propriétés électroniques peuvent en subir. Ainsi dans nos calculs nous avons utilisé un paramètre de maille en surface égale à celui du bulk MgO (2.98 Å).

L'analyse de la population de Mulliken (tableau 3.8) de la charge totale et différentielle (figure 3.13) montre que la surface MgO(001) est fortement ionique.

La surface MgO(001) possède une structure de bandes d'énergie plates et à large gap. Les énergies de gap obtenue avec les calculs respectifs RHF et B3LYP sont de 18.54 eV et 8.84 eV. L'allure plate des bandes d'énergie et un gap large sont des caractéristiques propres à une surface ionique.

(a)



(b)

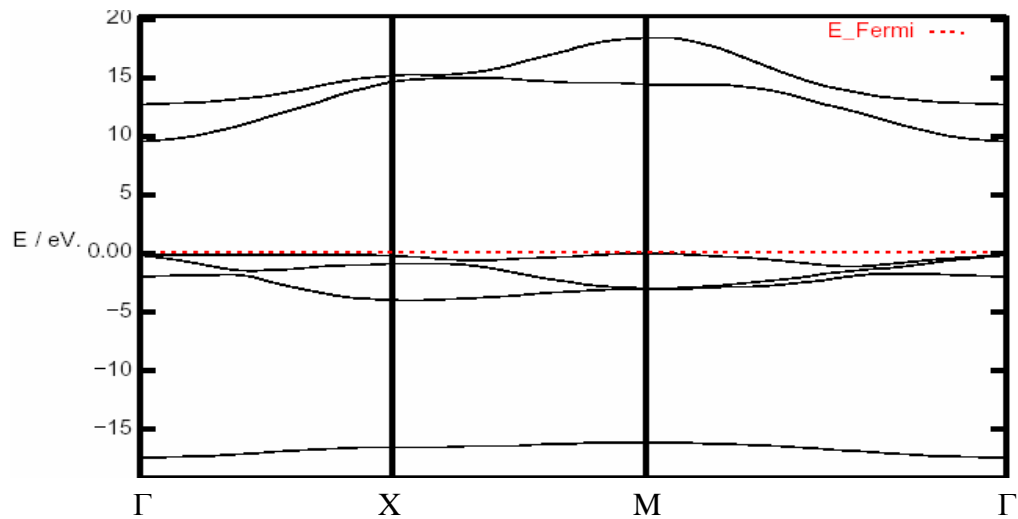
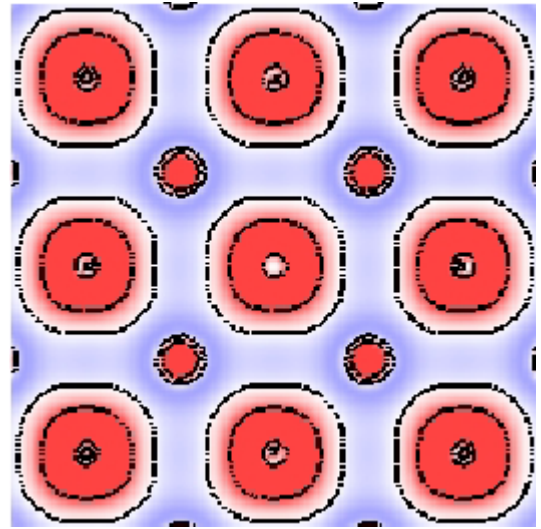
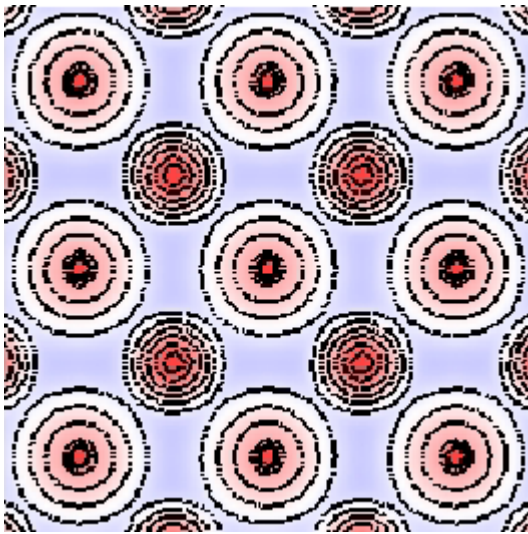


Figure 3.12 : Structure de bandes d'énergie de la surface MgO(001) obtenues avec un calcul (a) RHF et (b) B3LYP.

a)



b)

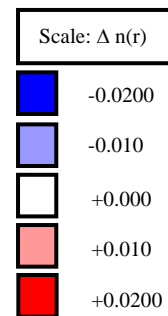
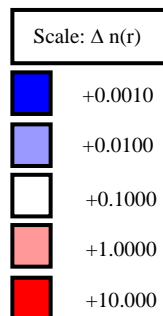
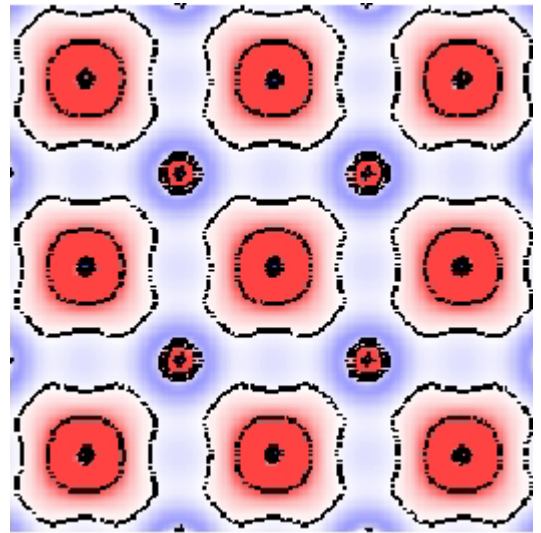
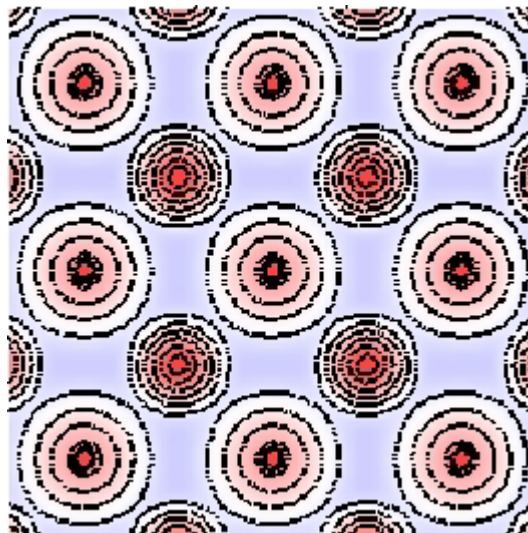


Figure 3.13 : Densité de charge totale et différentielle de la surface MgO(001) obtenues avec un calcul (a) RHF et (b) B3LYP.

3.6. Propriétés structurales du système H₂O/MgO(001)

3.6.1 Molécule H₂O supportée

L'adsorption de la molécule H₂O sur la surface MgO(001) a été étudiée aux sites réguliers de la surface MgO(001) : Mg, O, O—O et Mg—O. Le site favorable à l'adsorption de la molécule H₂O est celui qui présente une énergie d'adsorption optimale. La position arbitraire de la molécule H₂O sur un site est représentée en figure 3.14. Le plan xoy est parallèle à la surface MgO(001). Le calcul RHF et B3LYP de l'énergie d'adsorption (3.2 (a)) en chacun des sites avec différentes orientations de la molécule H₂O montre que le site Mg est le plus favorable (tableau 3.9).

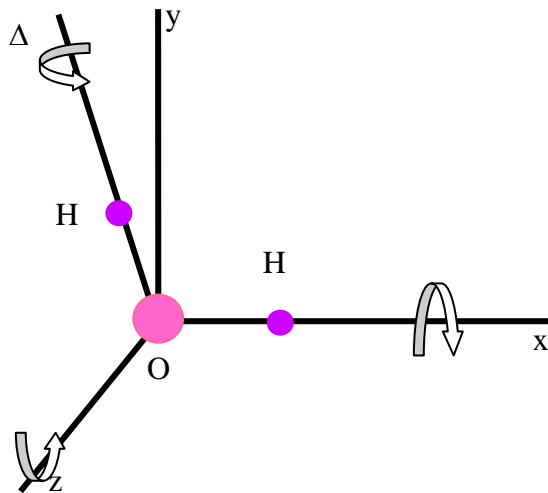


Figure 3.14 : Axes de rotation Δ , ox et oz de la molécule H₂O au dessus d'un site d'adsorption

Tableau 3.9 : Energie d'adsorption de la molécule aux sites réguliers de la surface MgO(001)

Sites d'adsorption	Energie d'adsorption (Kcal/mole)	
	RHF	B3LYP
Mg	-16.00	-20.65
O	28.00	21.30
O—Mg	-0.40	-6.19
O—O	3.83	-1.97

Tableau 3.10 : Energie d'adsorption en fonction du taux de couverture de la molécule H₂O sur la surface MgO(001). (*) orientations différentes des molécules H₂O

Cellule de référence	Taux de couverture	Energie d'adsorption (Kcal/mole)		Energie latérale (Kcal/mole)	
		RHF	B3LYP	RHF	B3LYP
(1x1)p	1/1	-19.44	-20.68	-7.49	-7.72
(2x1)p	1/2	-17.98	-17.02	-7.69	-1.77
	1/1 (*)	-20.00	-22.20	-8.13	-8.76
(2x2)p	1/4	-13.76	-10.27	-0.65	7.41
(3x2)p	1/6	-13.63	-10.15	-0.46	7.58
	1/1 (*)	-18.10	-19.40	-4.37	-4.64

Le calcul de l'énergie d'adsorption fait intervenir un grand nombre de variables géométriques :

- i) rotation autour des axes : Ox , Δ , Oz
- ii) distance de séparation (z) entre la molécule H₂O et la surface MgO(001)
- iii) longueur de la liaison O—H (d_{O-H})
- iv) l'angle de liaison α (H-O-H)

Les figures 3.15-18 montrent la variation en fonction des paramètres géométriques (i-iv) de l'énergie totale du système molécule H₂O / MgO(001) obtenue avec un calcul B3LYP et un taux de couverture maximal (θ = 1/1). Les énergies d'adsorption et latérale correspondantes sont de -20.6791 kcal/mole et -7.72 kcal/mole (tableau 3.10). Pour lesquelles les paramètres géométriques de la molécule supportée stable déduits à partir des courbes d'optimisation (figure 3.15-16) se présentent comme suit :

- rotation autour de l'axe Ox par 6°
- rotation autour de l'axe Δ par 3°
- rotation autour de l'axe Oz par 82.5°
- distance (z) séparant la molécule H₂O de la surface MgO(001) est de 2.2 Å
- longueur de la liaison O—H (d_{O-H}) = 0.979 Å
- l'angle entre les liaison O—H (θ_{H-O-H}) = 104.25°

Aux valeurs précédentes correspond un moment dipolaire électrique de 1.80 D. Lorsqu'on fixe la molécule dans la position horizontale, l'erreur sur le moment dipolaire est de ± 0.02 D. L'énergie latérale attractive décroît en valeur absolue quand le taux de couverture diminue. On obtient avec un calcul B3LYP et un taux de couverture inférieur à 1/2 une énergie latérale positive. La valeur de l'énergie latérale obtenue avec un taux de couverture maximale (1/1) est relativement importante. Elle représente 37.33 % de l'énergie d'adsorption. Il en résulte que les interactions latérales ont une contribution non négligeable dans la stabilité des molécules H₂O supportées. L'interaction dipole – dipole généralement faible (interaction Van der Waals) ne peut expliquer à elle seule la cohésion entre les molécules H₂O supportées stables. Pour comprendre l'origine des interactions responsables de cette cohésion il est nécessaire d'effectuer une analyse de la structure électronique à l'interface molécules H₂O / MgO(001).

L'adsorption avec un taux de couverture maximale peut se manifester dans des cellules plus larges dans lesquelles l'orientation des molécules H₂O adsorbées est différente. Le calcul de l'énergie d'adsorption nécessite alors un nombre de paramètres géométriques plus important en raison de l'orientation propre à chaque molécule H₂O. De ce fait il est nécessaire de réduire ce nombre en considérant seulement les variables géométriques qui contribuent fortement dans l'énergie d'adsorption. Il se trouve d'après le calcul précédent que les variables d'orientation affectent très peu l'énergie d'adsorption. La précision est de

$$\Delta (E_{\text{ads}} (\text{sans rotation}) - E_{\text{ads}} (\text{avec rotation})) = 2.213 \text{ kcal/mol.}$$

L'élimination des variables d'orientation consiste à prendre les molécules H₂O dans une position horizontale (figure 3.2(a)). C'est une position très proche de l'orientation optimale de la molécule H₂O (figure 3.(14)). L'énergie d'adsorption calculée au site Mg ou les molécules H₂O adsorbées sont horizontales (figure 3.2(a)) varie très peu quand on augmente la taille des cellules. La comparaison montre que l'énergie d'adsorption obtenue avec un calcul RHF et B3LYP est proche de la valeur expérimentale (tableau 3.11). L'énergie d'adsorption obtenue avec d'autres calculs ab initio dépend de la taille de la cellule et de l'orientation des molécules H₂O (tableau 3.12)

Tableau 3.11 : Comparaison de l'énergie d'adsorption de la molécule H₂O avec l'expérimental (*) : orientations différentes des molécules H₂O

Site d'adsorption	Cellules	Taux de couverture	Energie d'adsorption (kcal/mole) calcul B3LYP	Valeur exp. de l'énergie d'adsorption (kcal/mole) [3, 4]
Mg	(1x1)p	1/1	-20.6791	20.4
	(2x1)p	1/1 (*)	-22.2087	
	(3x2)p	1/1 (*)	-19.3913	

Tableau 3.12 : Comparaison de l'énergie d'adsorption avec d'autres calculs

Cellules	(nos calculs) (kcal/mole)	Semi-empirique [56] (kcal/mole)	IMPT[55] (kcal/mole)	PHF[54] (kcal/mole)
(1x1)	-20.6791	-12.1295	-15.64	-17.5
(2X1)	-22.2087	-14.4586	-21.1961	----
(2x2)	----	----	-20.2870	----
(3x2)	-19.3913	----	-20.7894	----

3.6.2. Monocouche H₂O supportée

La structure géométrique et les orientations des molécules H₂O de la monocouche H₂O supportée sont identiques à celles formées par les molécules H₂O supportées stables (figure 3.3). Les paramètres de maille de la monocouche supportée stable ne coïncident pas forcément avec ceux de la surface MgO(001) (tableau 3.13). Ainsi le réseau commensurable de la surface MgO(001) change en présence de la monocouche H₂O.

De même les réseaux commensurables de la surface MgO(001) en présence de molécules H₂O et de la monocouche H₂O ne sont pas identiques. Les réseaux commensurables respectifs sont (1 x 1) p, (2 x 1) p et (3 x 2) p. Le calcul de l'énergie d'adhérence (3.2 (b)) montre que l'adhérence de la monocouche H₂O est meilleure

quand le taux de couverture est maximal sur une cellule de taille assez large (tableau 3.14). La monocouche H₂O supportée du modèle d₃ (figure 3.1) est la plus stable. Cela peut être attribué à la symétrie élevée de ce modèle géométrique ou les orientations des molécules font apparaître un plan de glissement qui améliore la stabilité de la monocouche H₂O supportée.

Tableau 3.13: Paramètres de maille de la monocouche H₂O supportée stable (figure 3.3)

Cellules élémentaires	Paramètres de maille de la surface MgO(001)			Paramètres de maille de la monocouche H ₂ O supportée		
	a ₁ (Å)	a ₂ (Å)	α (°)	a ₁ (Å)	a ₂ (Å)	α (°)
(1x1)p	2.98	2.98	90°	2.98	2.98	90°
(2x1)p				5.96	2.98	90°
(3x2)p				8.94	5.96	90

Tableau 3.14 : Energie d'adhérence de la monocouche H₂O Obtenue avec un calcul B3LYP

Cellule de référence	Modèle géométrique de la figure 3.3	Energie d'adhérence par molécule (kcal/mol)
(1x1)p	a1	- 10.8811
(2x1)p	a2	- 13.4416
(3x2)p	a3	- 14.7507

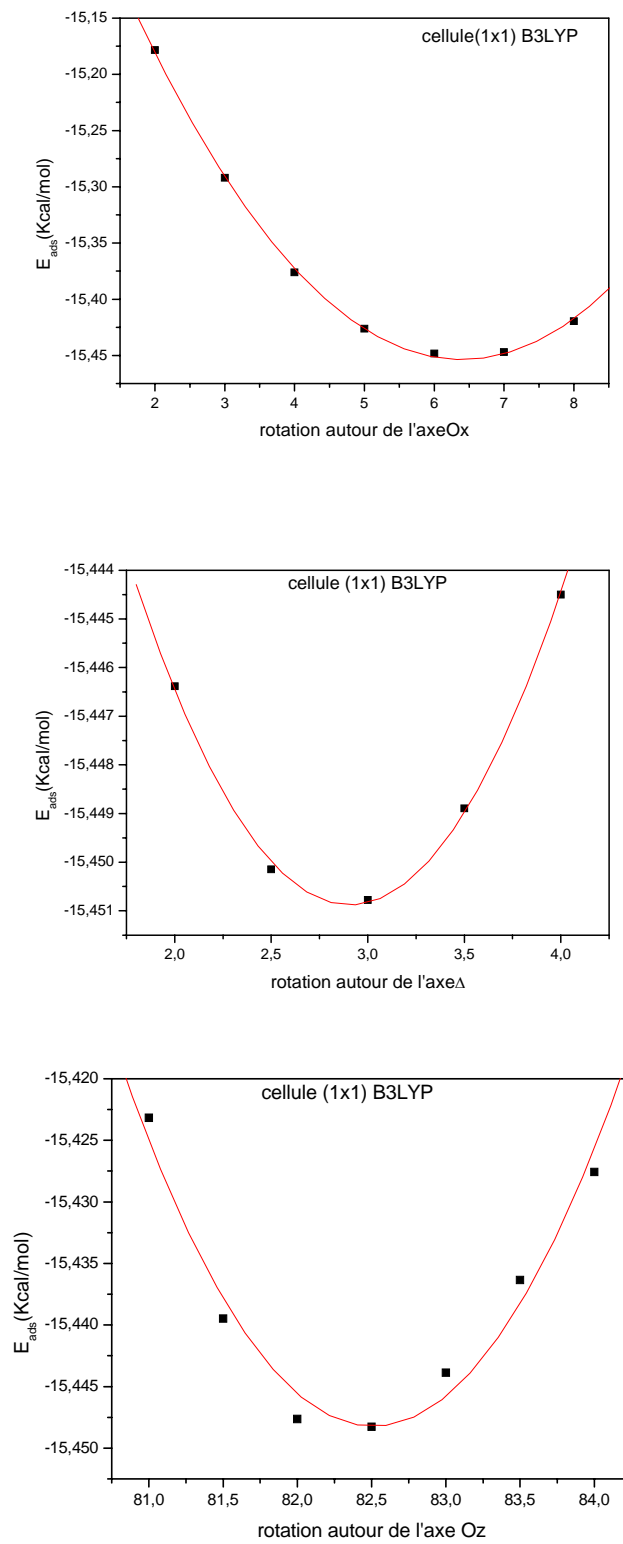


Figure 3.15 : Energie d'adsorption par cellule (1x1) p en fonction de la rotation autour des axes (a) ox (b) Δ (c) oz

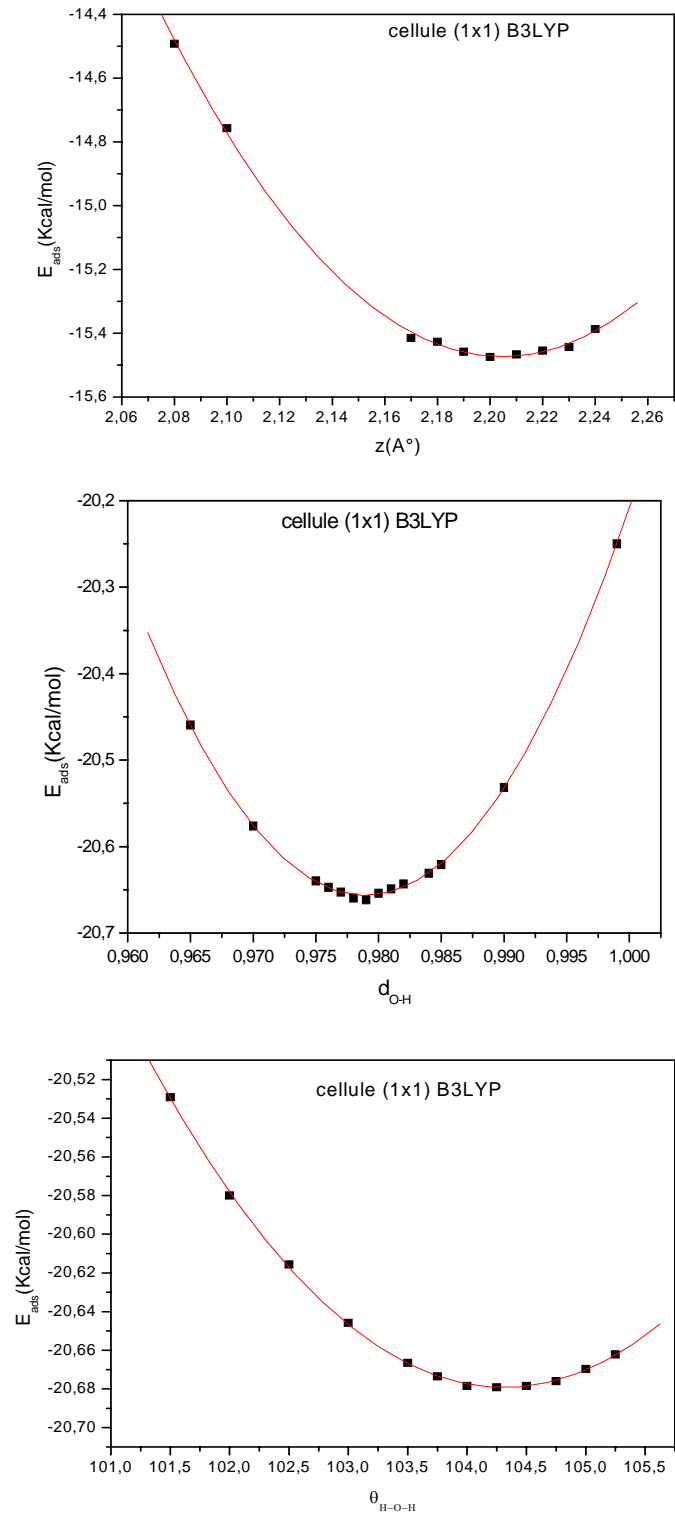


Figure 3.16: Energie d'adsorption par cellule (1x1) p en fonction de la distance $z = \text{Mg}-\text{H}_2\text{O}$, $d_{\text{O-H}}$ et l'angle $\text{H}-\text{O}-\text{H}$

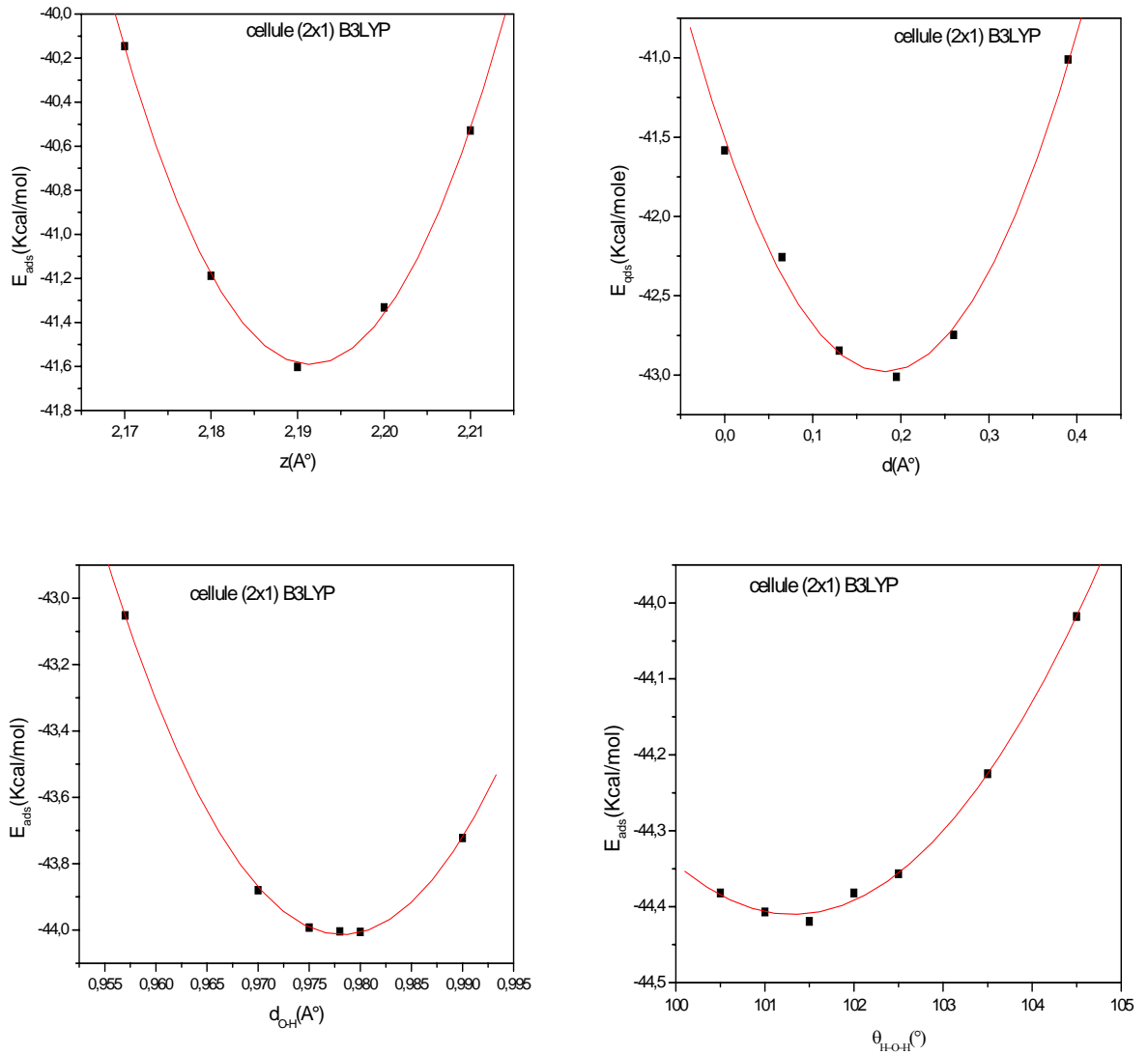


Figure 3.17: Energie d'adsorption par cellule (2x 1) p en fonction de la distance $z = \text{Mg}-\text{H}_2\text{O}$, l' écart par rapport au site Mg, la distance $d_{\text{O-H}}$ et l'angle $\theta_{\text{H-O-H}}$

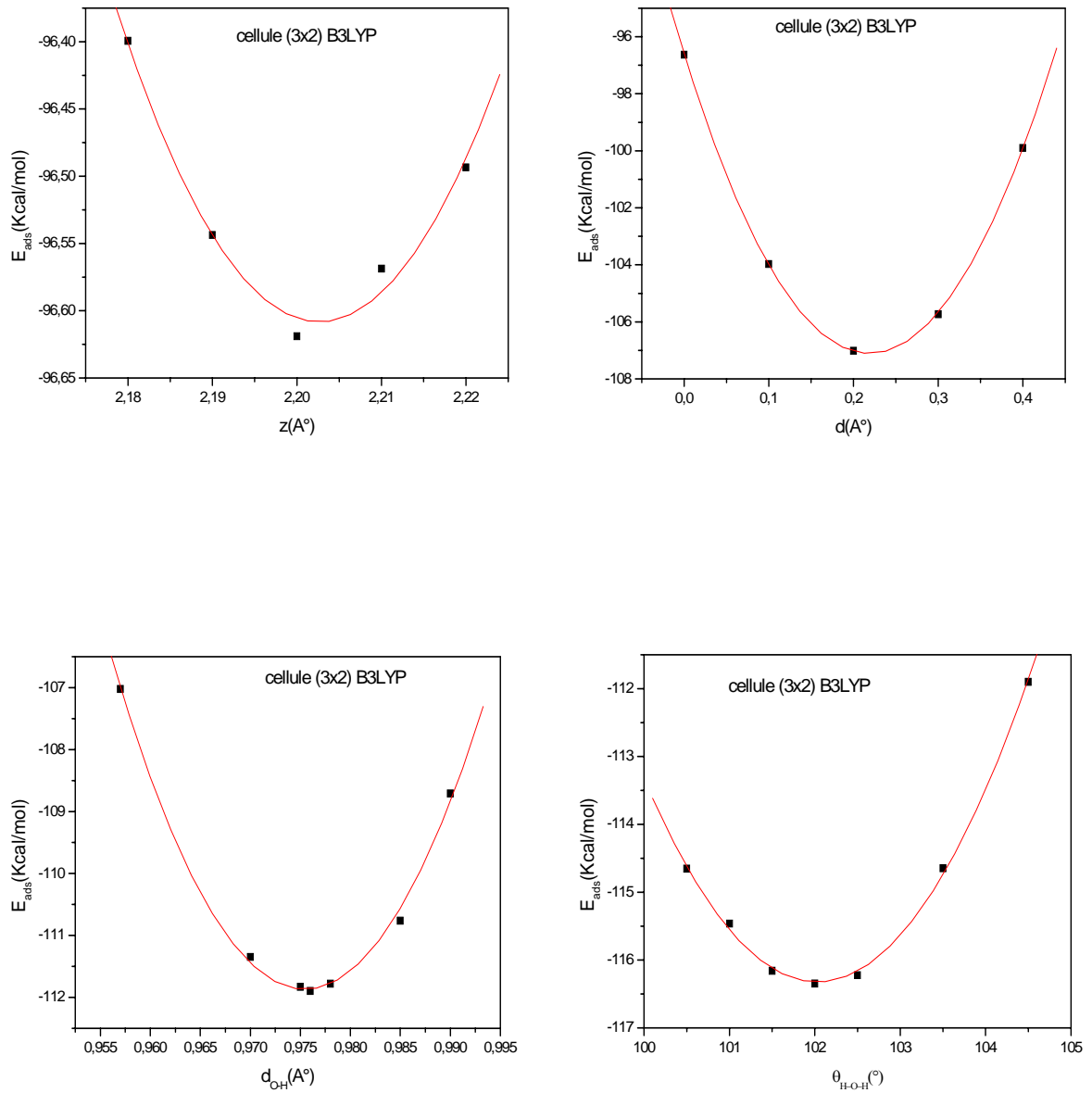


Figure 3.18: Energie d'adsorption par cellule (3x2) p en fonction de la distance $z = \text{Mg-H}_2\text{O}$, l' écart par rapport au site Mg, la distance $d_{\text{O-H}}$ et l' angle $\theta_{\text{H-O-H}}$

3.7. Propriétés électroniques de l'interface H₂O-MgO(001)

La charge globale des atomes Mg et O varie très peu en présence d'adsorbats H₂O (tableau 3.15). Il en résulte que l'adsorption de molécules H₂O préserve le caractère ionique de la surface MgO(001). La population de recouvrement à l'interface MgO(001)-H₂O est faible (0.022) mais plus importante que la population de recouvrement entre les atomes Mg et O de la surface (0.014). La charge de recouvrement à l'interface est située entre les atomes Mg et O de la molécule H₂O. Si la charge de recouvrement ($Q(\text{Mg} - \text{O}(\text{MgO}(001))) = 0.014$) caractérise une liaison Mg-O ionique, la charge de recouvrement ($Q(\text{Mg} - \text{O}(\text{H}_2\text{O})) = 0.022$) ne peut traduire une liaison Mg - O(H₂O) ionique prédominante mais plutôt une liaison moins forte que la liaison ionique. La liaison dipole (μ (H₂O supportée) = 1.7917 D) – Q (Mg)= 10.152) est la plus probable. Les populations de recouvrement latéral entre les plus proches voisins sont égales (0.048) (tableau 3.15b). Nous constatons qu'elles sont plus importantes que la population à l'interface MgO(001)-H₂O. Ce qui explique la valeur élevée de l'énergie latérale (tableau 3.10) et montre que la liaison latérale entre adsorbats est plus faible que la liaison adsorbat - adsorbant. L'analyse détaillée de la population de Mulliken montre une redistribution de charge à l'intérieur de la molécule H₂O supportée. Il se produit comme dans le cas de la molécule ou la monocouche libre, un transfert de charge à partir de H vers les O.A de valence de O (tableau 3.15c).

La figure 3.19 montre la structure de bandes d'énergie de la surface MgO(001) en présence des molécules ou de la monocouche H₂O. Lorsqu'on augmente la taille des cellules, La structure de bandes d'énergie devient plus dense en O.A. La largeur du gap dépend de la méthode de calcul. L'énergie de gap obtenue avec un calcul B3LYP au centre de la première zone de Brillouin (Γ) est de 4.1443eV. Lorsqu'on augmente la taille de la cellule élémentaire, l'énergie de gap ne change pas. Les bandes d'énergie plates avec un large gap montre que l'adsorption (l'adhérence) de molécules (monocouche) préserve ou affecte peu le caractère ionique de la surface MgO(001). Bien que l'atome Mg est le site favorable à l'adsorption des molécules H₂O, les O.A de celui-ci ne participent pas dans la bande de valence externe de la surface MgO(001) en présence des molécules H₂O. La bande de valence à – 5 eV se compose uniquement des O.A de l'atome d'oxygène de la surface MgO(001).

Tableau 3.15 : Population de Mulliken des atomes à l'interface H₂O---MgO(001) :
 (a) charge de recouvrement entre la molécule H₂O supportée et la surface MgO(001) (b) charge de recouvrement entre molécules H₂O supportées voisines (c) distribution de charge sur les O.A des atomes d'interface.

a)

système	Atomes	O	Mg	O	H	H
MgO(001)	O	9.796	0.014	-	0.005	-
	Mg	0.014	10.152	0.022	-0.001	-
H ₂ O	O		0.022	7.941	0.257	0.257
	H	0.005	-0.001	0.257	0.425	-0.03
	H	-	-	0.257	-0.03	0.423

b)

Molécule H ₂ O de référence	Atomes plus proches voisins appartenant aux quatre molécules H ₂ O plus proches voisines (figure 3.1(b))						
	Molécule H ₂ O de référence			1(H ₂ O)	2(H ₂ O)	3 (H ₂ O)	4(H ₂ O)
	O	H	H	1H	2H	3O	4O
O (1s ² 2s ² 2p ⁴)	7.941	0.257	0.258	0.048	0.048	-	-
H (1s ¹)	0.257	0.425	-0.030	-	-	0.048	-
H (1s ¹)	0.258	-0.030	0.423	-	-	-	0.048

c)

OA	O	Mg	O	H	H
s	1.999	2.000	1.996	0.658	0.656
p	--	--	---	0.045	0.046
sp	7.803	8.187	6.554	--	---
d	0.004	0.045	0.009	--	---
Charge totale	9.805	10.231	8.558	0.704	0.702

La principale contribution en O.A au voisinage de -5 eV dans la bande de valence provient des O.A de l'atome d'oxygène de la molécule H₂O (figure 3.20-21). Ainsi les molécules H₂O adsorbées se stabilisent sur la surface MgO(001) sans qu'il y est mixage entre les O.A de l'adsorbat H₂O et l'adsorbant MgO(001). Le spectre LDOS (figure 3.20) confirme l'absence de mixage entre les O.A. La contribution prédominante des O.A de l'atome d'oxygène de la surface MgO(001) est celle de l'O.A p (figure 3.22). Au voisinage du niveau de Fermi dans la bande de valence , la contribution de l'O.A Pz est la plus importante (figure 3.23)

La figure 3.24 montre la distribution de la charge totale et différentielle à l'interface H₂O-MgO(001). Le tracé est effectué dans les plans (a) de la monocouche H₂O, (b) (100) et (c) (110). Nous observons sur la figure 3.24 (a) une séparation nette entre les molécules H₂O supportées. Cependant le tracé de densité de charge totale dans le plan (100) montre que les O.M les plus externes des molécules H₂O voisines se rejoignent entre elles et avec les O.A de l'atome Mg mais avec une discontinuité prononcée de la densité de charge différentielle (figure 3.24 (b)). Cette situation caractérise une liaison faible à la fois entre les molécules H₂O supportées et entre ces dernières et la surface MgO(001). La densité de charge totale et différentielle dans le plan (110) fait apparaître les liaisons avec l'atome d'oxygène (figure 3.24(c)) de la surface MgO(001). Nous constatons sur cette figure l'absence de recouvrement entre les O.M de la molécules H₂O supportée et les O.A de l'atome d'oxygène de la surface MgO(001).

En résumé de l'analyse de la structure électronique, nous retenons que la formation de l'interface H₂O – MgO(001) est le résultat de faibles liaisons probablement du type Van Der Waals entre les adsorbats H₂O et les adsorbats H₂O et la surface MgO(001).

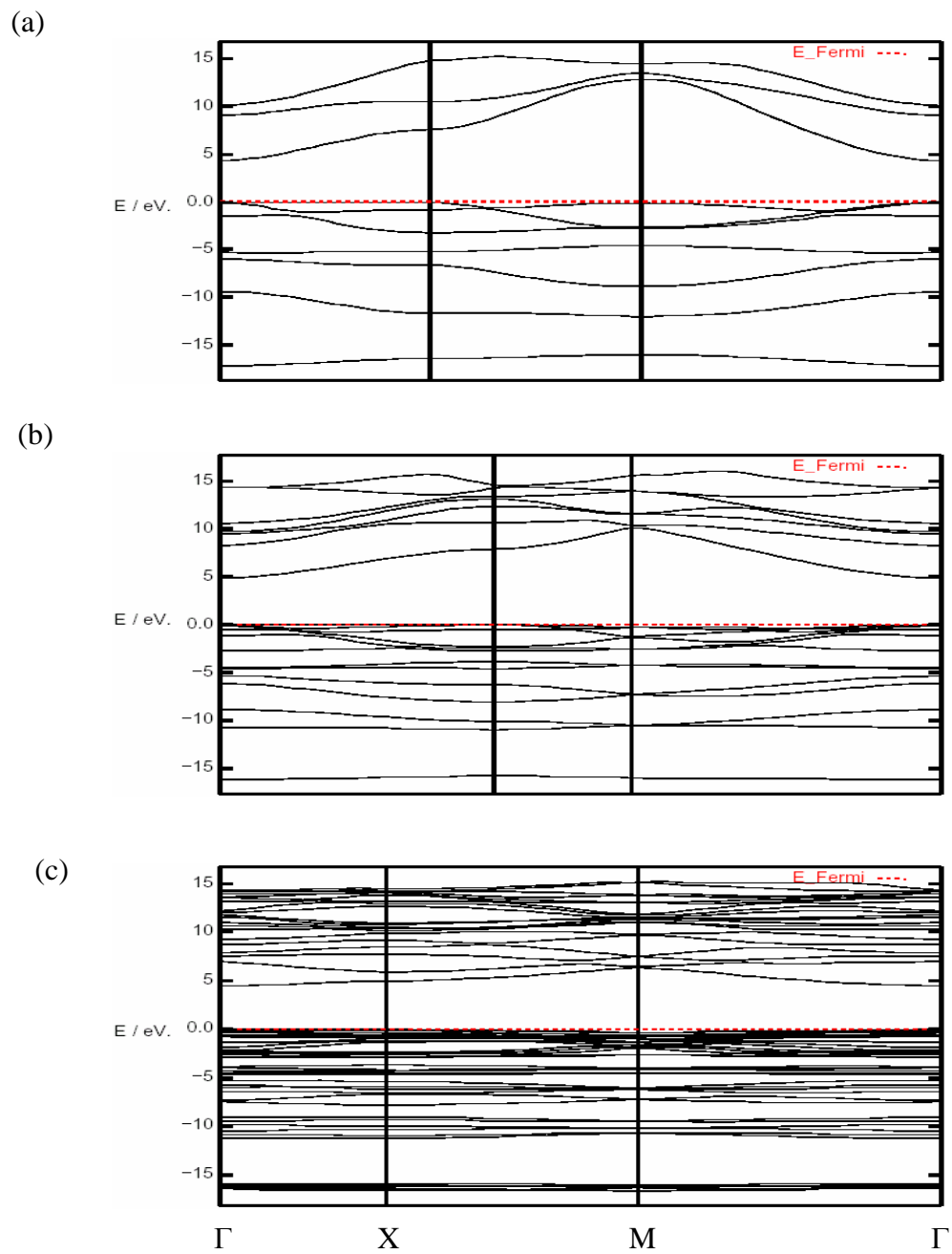


Figure 3.19 : Structure de bandes d'énergie d'un calcul B3LYP et de cellules (a) (1x1)p, (b) (2x1)p et (c) (3x2)p de la surface MgO(001) en présence de la monocouche H₂O

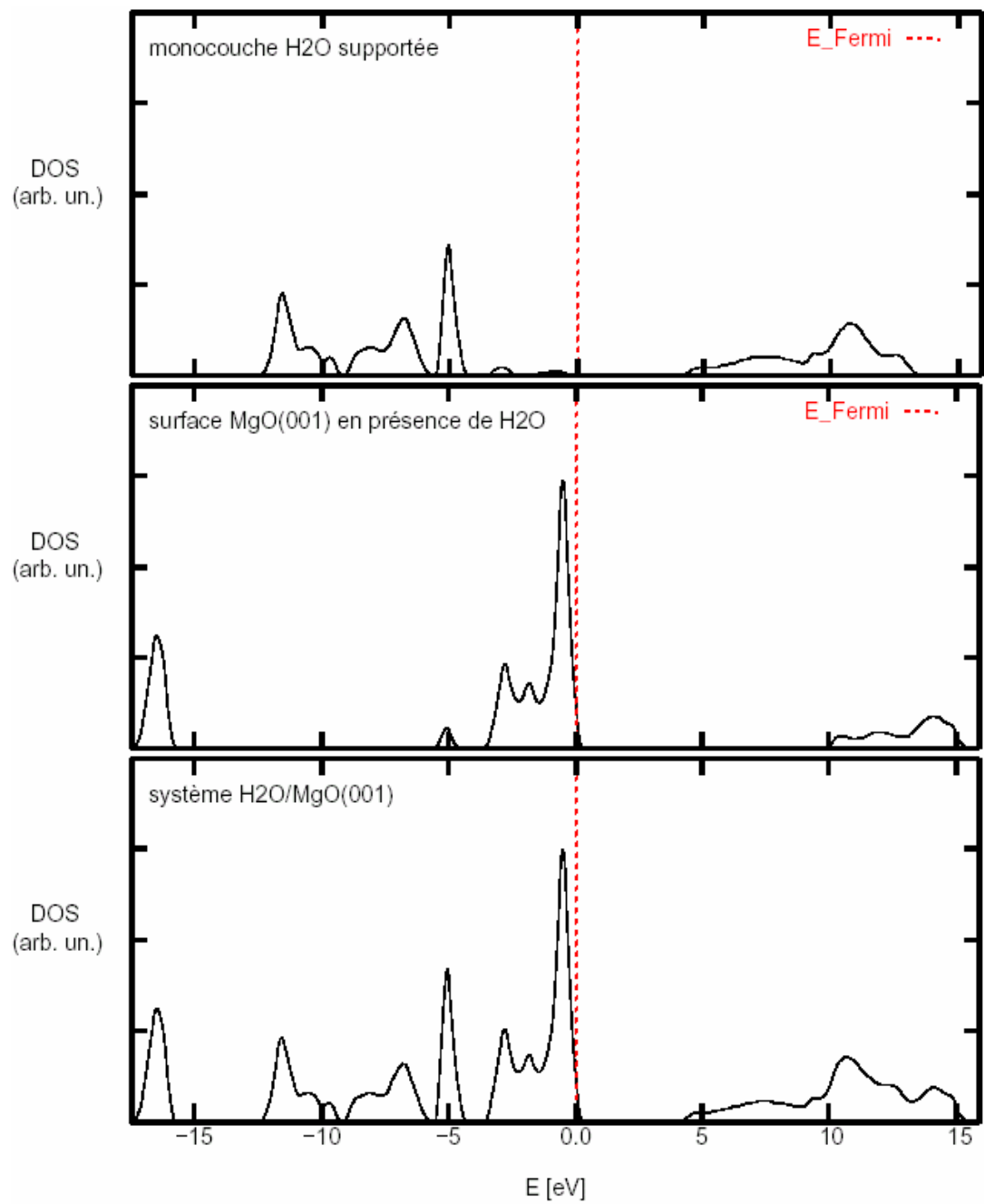


Figure 3.20 : Densité d'état projeté (LDOS) sur la monocouche H₂O et la surface MgO(001) de cellule (1x1)p

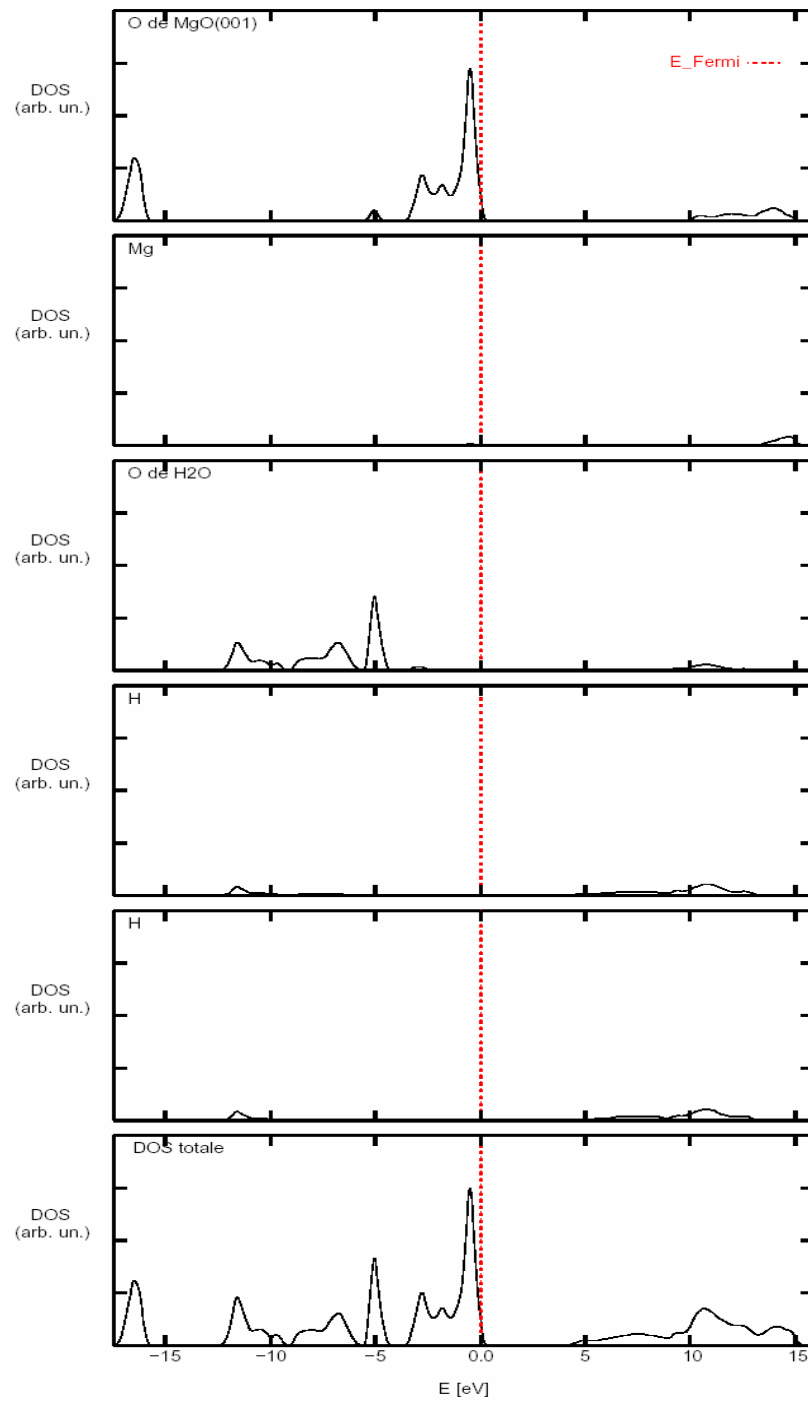


Figure 3.21 : Densité d'état projetée (PDOS) sur les atomes O , H, Mg de l'interface monocouche $\text{H}_2\text{O}/\text{MgO}(001)$ de $(1 \times 1)p$

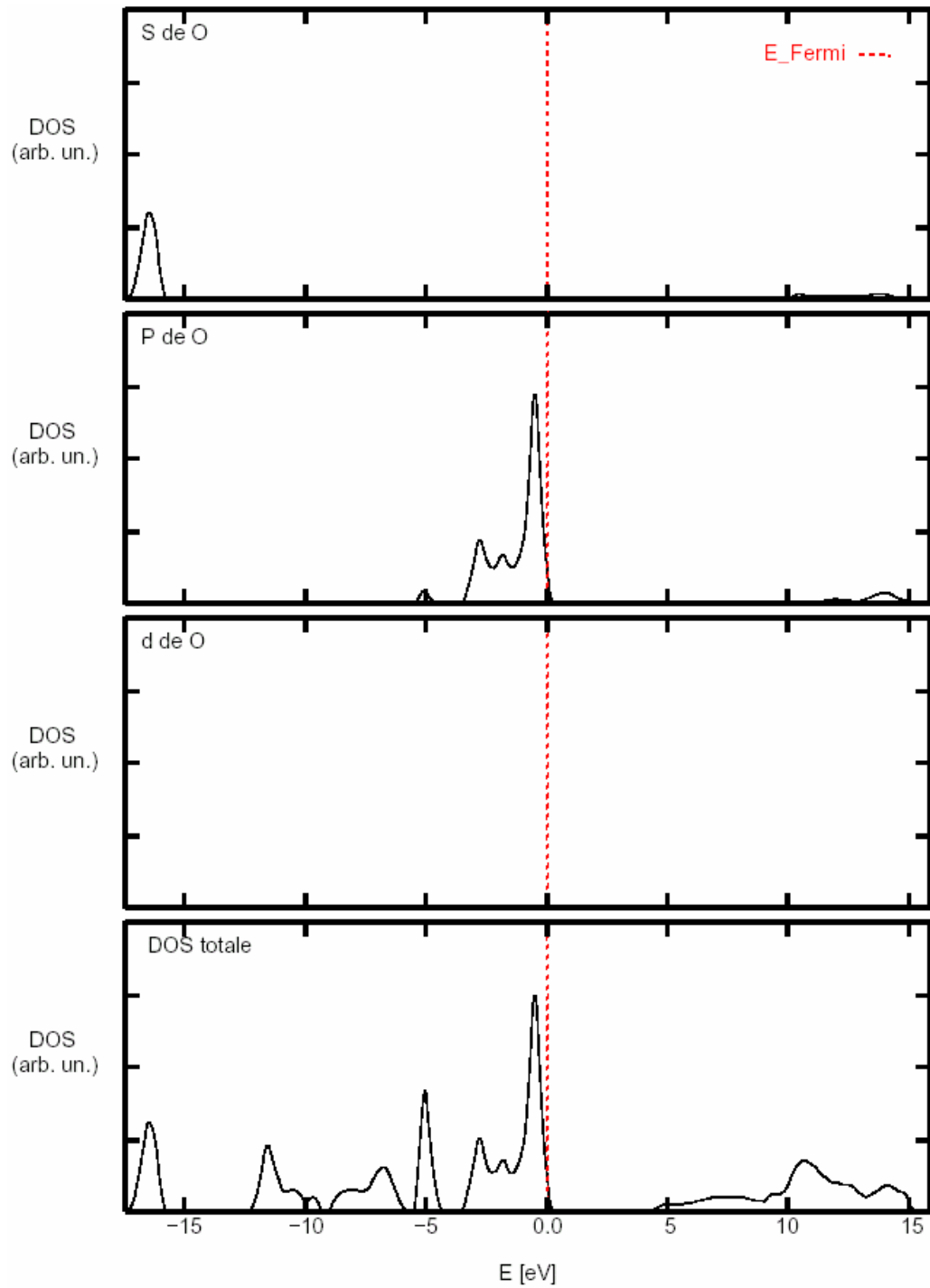


Figure 3.22 : Densité d'état projetée (PDOS) sur les O.A s , p et d de l'atome O de la surface MgO(001) de cellule (1x1)p

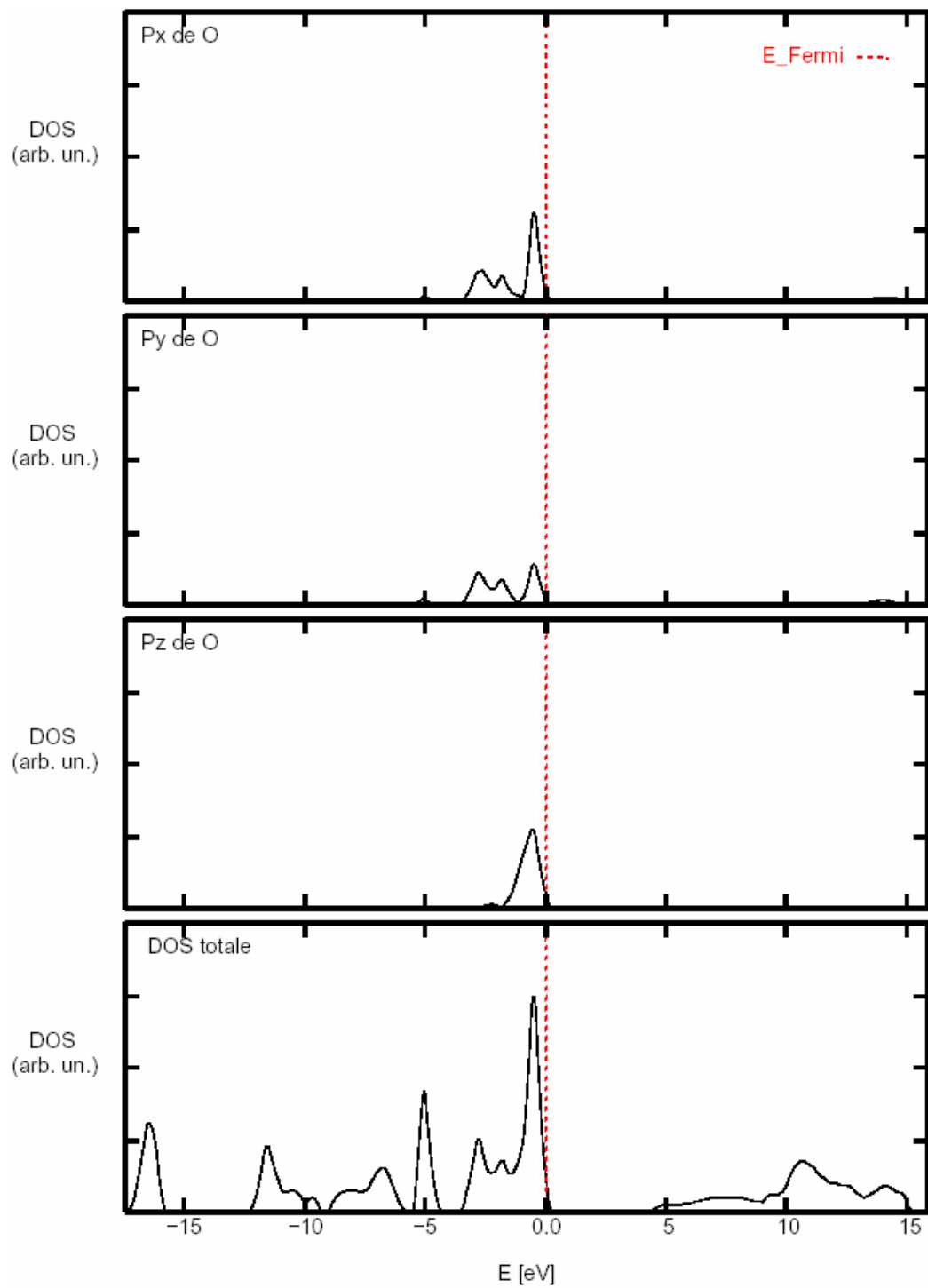


Figure 3.23 : Densité d'état projetée (PDOS) sur l'O.A p de l'atome O de la surface MgO(001) de cellule (1x1)p

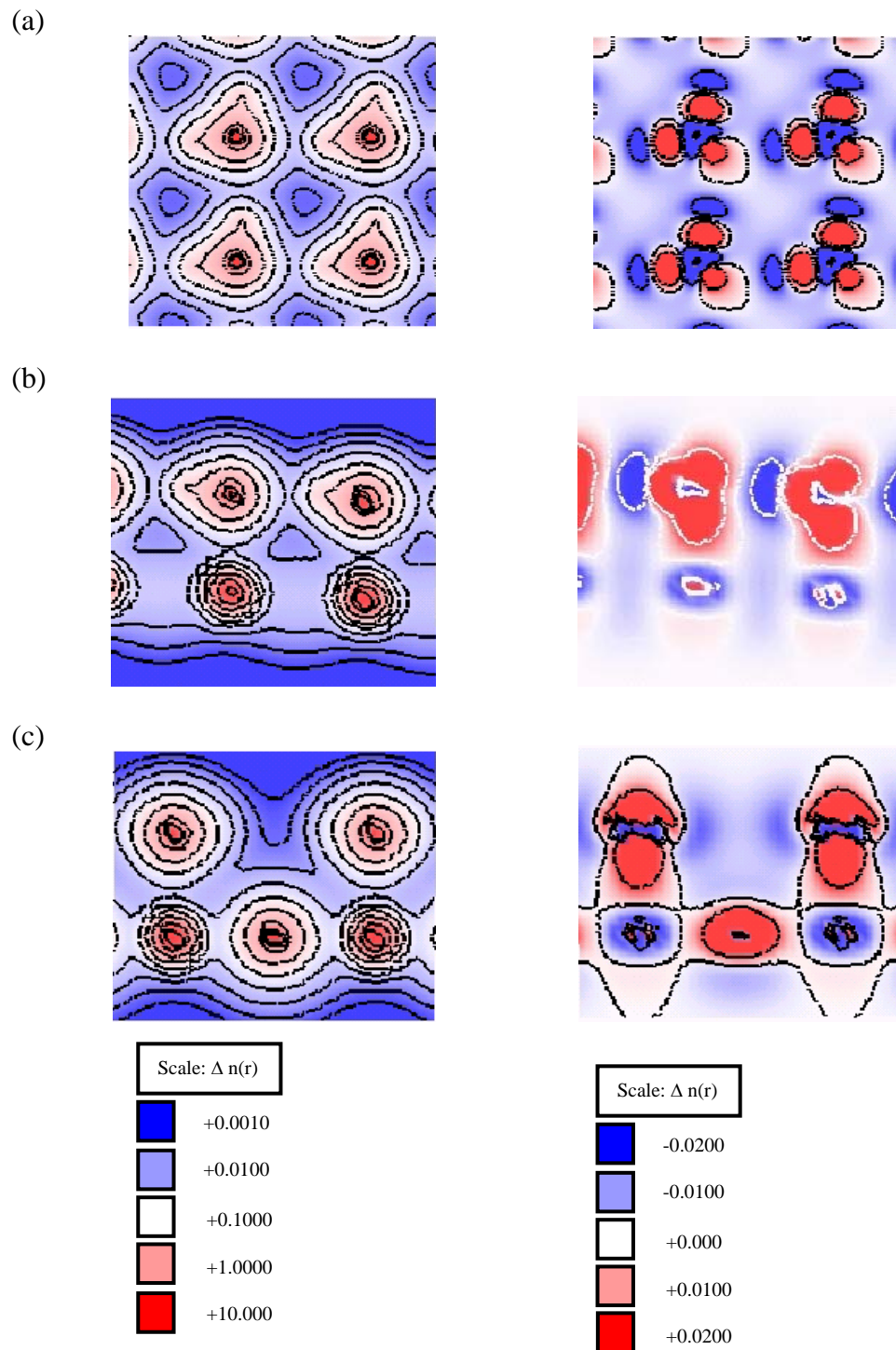


Figure 3.24 : Densité de charge totale et différentielle dans le plan (a) de la monocouche H_2O , (b) plan(100) et (c) plan (110)

3.8 Modifications des propriétés structurales et électroniques

3.8.1. Modifications géométriques

L'adsorption hétérogène peut provoquer un changement de l'état fondamental à la fois de l'adsorbé et de l'adsorbant. Les modifications que peuvent subir les adsorbés et l'adsorbant sont dans un ordre de grandeur différent. Les adsorbés de petite taille présents dans le champ cristallin de la surface adsorbante sont plus affectés que l'adsorbé lui-même. Il en est de même de l'adsorption de molécules H₂O par la surface MgO(001). Les modifications géométriques induites par la surface MgO(001) montrent que la molécule H₂O supportée est plus étalée. La longueur et l'angle de liaison de la molécule H₂O augmentent et le moment dipolaire diminue (tableau 3.16).

Tableau 3.16 : Modifications des paramètres géométriques de la surface MgO(001) , de la molécule et de la monocouche H₂O

Paramètres Géom.	Molécule H ₂ O		Monocouche H ₂ O		Surface MgO(001)		
	Libre	Supportée	libre	Supportée	seule	En présence de H ₂ O	
						Mol.	Mono.
d _{O-H} (Å)	0.966	0.979	0.975	0.976	-	-	
α (HOH)	101.75	104.25	101	102	-	-	
μ (D)	1.8251	1.7917	1.8342	1.8213	-	-	
a ₁ (Å)	-	-	2.80	8.94	2.98	2.98	8.94
a ₂ (Å)	-	-	2.80	5.96	2.98	2.98	5.96
cellule	-	-	(1x1)p	(3x2)p	(1x1)p	(1x1)p	(3x2)p
Réseau stable	-	-	carré	rectangle	carré	Carré	rectangle

Tableau 3.17 : Valeurs comparatives du moment dipolaire électrique et des paramètres géométriques de la molécule H₂O supportée par la surface MgO(001). Les valeurs expérimentales (colonne 5) sont celles de la molécule H₂O libre.

Paramètres géométriques	Nos calculs	Méthode PHF [5]	Méthode D.M [54]	Experimental [8, 9]
d_{O-H} (Å)	0.979	0.9475	1	0.957
θ_{H-O-H} (°)	104.25	107	109.47	104.5
μ (D)	1.7917	---	---	1.85

La surface MgO(001) tend à dissocier la molécule H₂O adsorbée. Ce comportement apparaît également dans d'autres calculs ab initio [6, 57, 58] et semi empiriques (tableau 3.17). Lorsque la monocouche H₂O adhère sur la surface MgO(001) son réseau cristallin carré se transforme en un réseau rectangulaire. Le réseau commensurable de la surface MgO(001) ne change pas en présence de molécules H₂O. Par contre il est rectangulaire en présence de la monocouche H₂O.

3.8.2. Modifications électroniques

Les populations de Mulliken de la molécule (monocouche) H₂O et la surface MgO(001) seule et en interaction sont légèrement différentes. La charge totale de la molécule H₂O supportée est inférieure à celle de la molécule H₂O libre. La différence de charge provient d'un transfert de charge à partir des atomes d'hydrogène de la molécule H₂O vers la surface MgO(001) (tableau 4.18). L'adsorption se manifeste également par une augmentation de la charge des O.A de valence de l'atome d'oxygène de la molécule H₂O.

La structure de bandes d'énergie de la surface MgO(001) est plus dense en O.A. L'énergie de gap diminue presque de la moitié par rapport à celle de la surface MgO(001) seule (tableau 4.19). Toutefois l'atténuation du gap est insuffisante pour qu'elle puisse provoquer un changement important dans le comportement ionique de la surface MgO(001).

Le LDOS de la surface MgO(001) ne change pas en présence de la monocouche H₂O. En revanche celui de la monocouche H₂O supportée subit des modifications. L'atténuation et la translation vers l'intérieur de la bande de valence sont les principales modifications du spectre LDOS de la monocouche H₂O supportée (figure 3.26).

Les spectres de la densité de charge différentielle de la monocouche H₂O libre et supportée sont identiques. Il en est de même pour le spectre de la densité de charge différentielle de la surface MgO(001). Par contre, les spectres de la densité de charge totale de la monocouche H₂O libre et supportée sont légèrement différents. Celui de la monocouche supportée présente un faible recouvrement entre les O.M de valence. Les molécules H₂O sont totalement séparées l'une de l'autre. il en est de même pour les atomes O et Mg de la surface MgO(001) en présence des molécules H₂O.

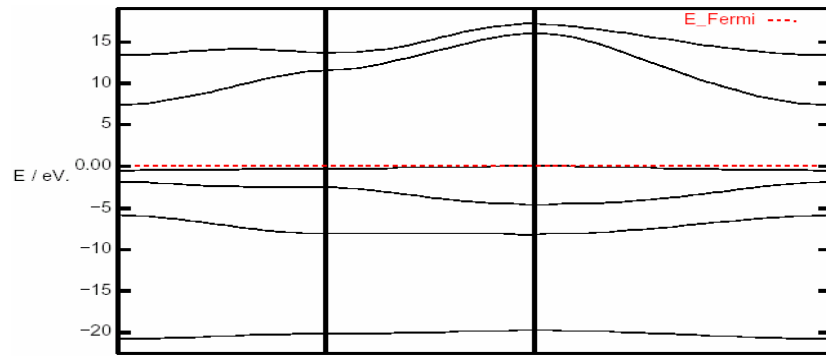
Tableau 3.18 : Population de Mulliken de la surface MgO(001), de la molécule et de la monocouche H₂O

Syst.	At m	O.A	Molécule H ₂ O		Monocouche H ₂ O		Surface MgO(001)	
			libre	supportée	libre	Supportée	Seule	En présence de H ₂ O
H ₂ O	O	spd	6.521	6.562	6.552	6.557	-	-
		s	1.996	1.996	1.995	1.996	-	-
	H	p	0.048	0.045	0.047	0.046	-	-
		s	0.693	0.658	0.674	0.664	-	-
	H	p	0.048	0.046	0.047	0.047	-	-
		s	0.693	0.656	0.687	0.642	-	-
Charge totale			10.001	9.964	10	9.952	20	20.036
MgO(001)	O	spd	-	-	-	-	7.781	7.806
		s	-	-	-	-	1.999	1.999
	Mg	spd	-	-	-	-	8.220	8.231
		s	-	-	-	-	2.000	2.000

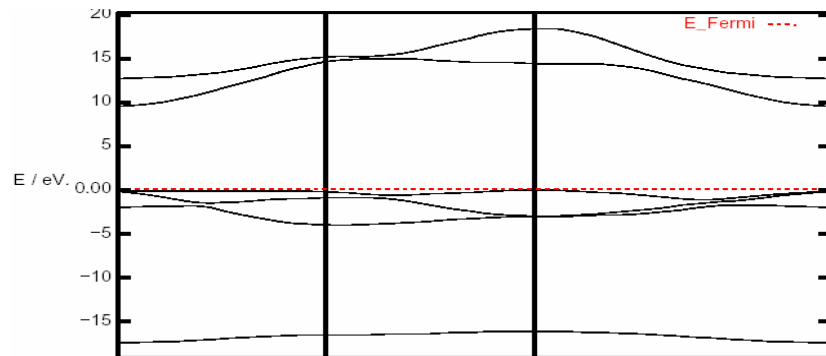
Tableau 3.19 : Comparaison des énergie de gap de la monocouche H₂O et de la surface MgO(001) libre et en interaction.

Système	Eg (eV)	
	Libre	Supporté
Monocouche H ₂ O	7.2922	4.1443
Surface MgO(001)	8.84	

(a)



(b)



(c)

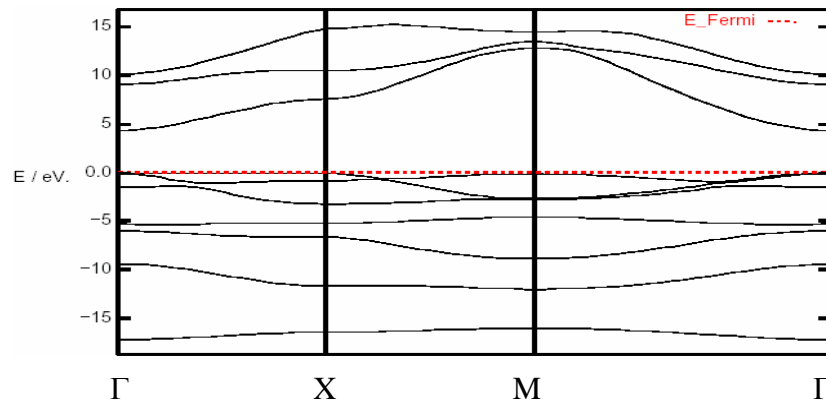


Figure 3.25 : Structure de bandes d'énergie de (a) la monocouche H_2O libre (b) de la surface $\text{MgO}(001)$ seule et (c) en présence de la monocouche H_2O de cellule $(1 \times 1)_p$

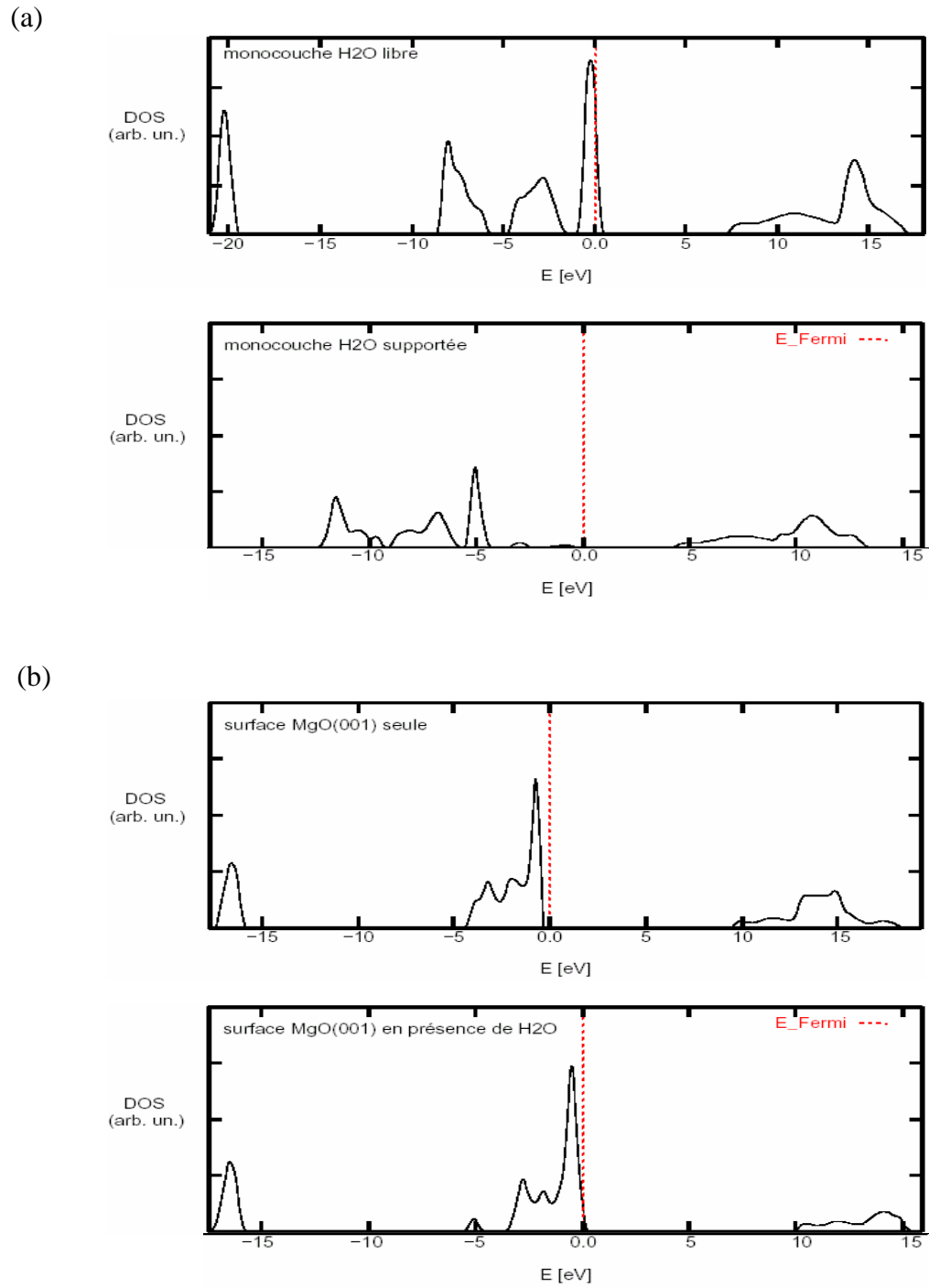
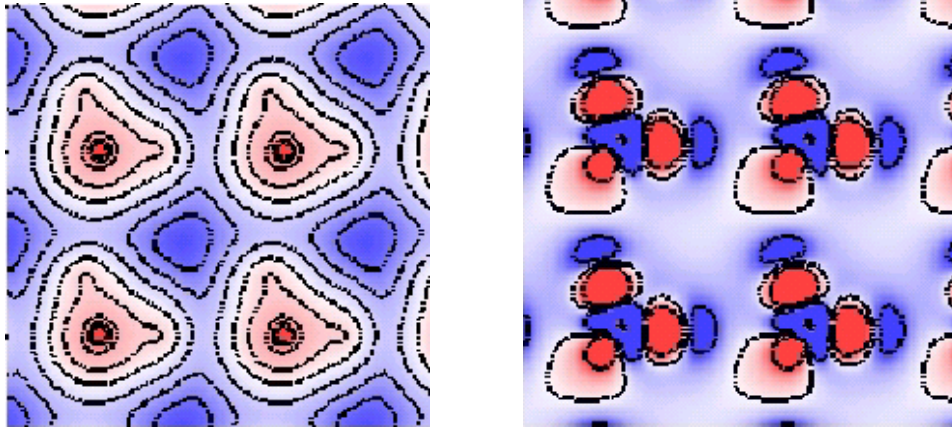


Figure 3.26 : Densité d'état projetée (LDOS) de (a) la monocouche H₂O libre et supportée (b) de la surface MgO(001) seule et en présence de la monocouche H₂O

(a)



(b)

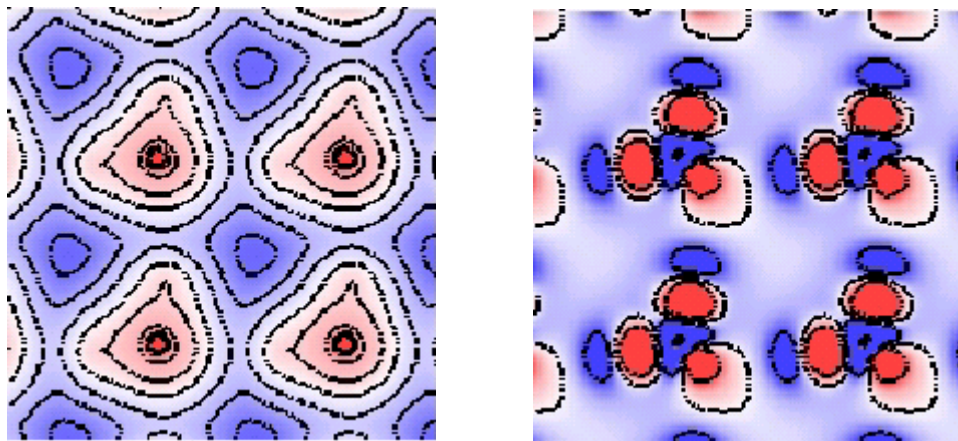
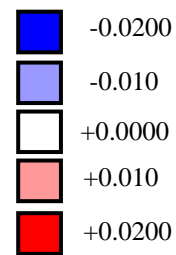
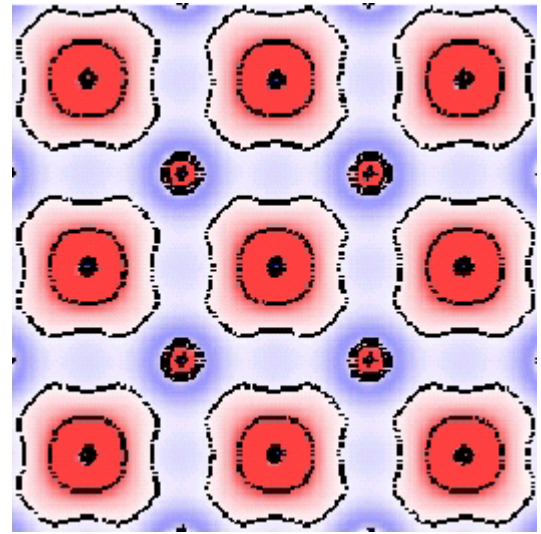
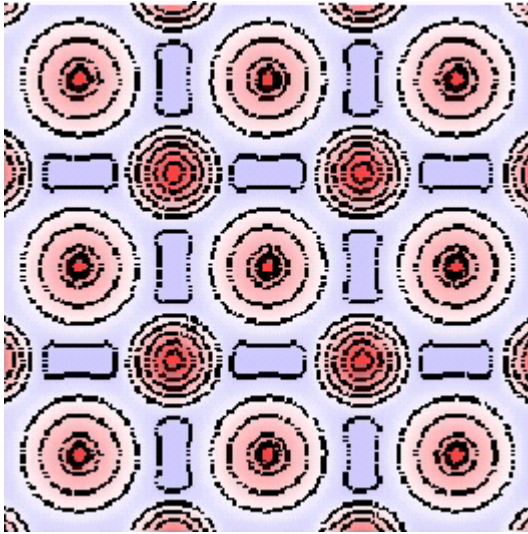
Scale: $\Delta n(r)$ Scale: $\Delta n(r)$ 

Figure 3.27 : Densité de charge totale et différentielle de la monocouche H_2O (a) libre et (b) supportée de cellule $(1 \times 1)_p$

(a)



(b)

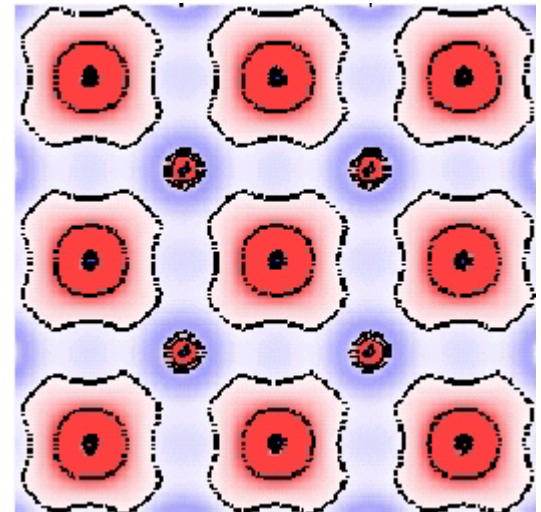
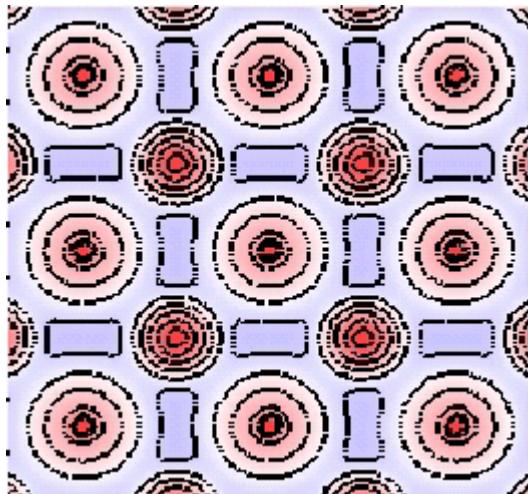
Scale: $\Delta n(r)$ Scale: $\Delta n(r)$ 

Figure 3.28 : Densité de charge totale et différentielle de la surface MgO(001) (a)seule et (b)en présence de la monocouche H₂O de cellule (1x1)p

3.9. Nature de l'adsorption

Il ressort de l'étude développée dans ce chapitre un ensemble de propriétés structurales et électroniques qui caractérisent l'adsorption de molécules H_2O sur la surface $\text{MgO}(001)$. Les propriétés remarquables se résument à :

- i) La molécule H_2O adsorbée au site Mg se stabilise à une distance de 2.20 \AA de la surface $\text{MgO}(001)$. C'est une distance de séparation assez large ($r_{\text{Mg}^{+2}} + r_{\text{O}^{2-}} = 2.12 \text{ \AA}$). En conséquence l'interface adsorbat-adsorbant est le lieu d'interaction à longue distance
- ii) L'énergie d'adsorption distribuée latéralement sous forme d'énergie latérale est relativement élevée. Cela représente un affaiblissement de l'interaction adsorbat-adsorbant au détriment la cohésion adsorbat-adsorbat
- iii) Le transfert de charge entre la surface $\text{MgO}(001)$ et la molécule H_2O est très faible pour qu'une liaison forte puisse s'établir à l'interface $\text{H}_2\text{O}/\text{MgO}(001)$. On peut attribuer la fixation de la molécule H_2O au site Mg à l'apparition de liaison faible type Van der Waals (dipôle (H_2O)–charge (surface)).
- iv) L'absence de mixage entre les O.A de la molécule H_2O et de la surface $\text{MgO}(001)$, plus particulièrement entre les O.A de valence de l'atome d'oxygène appartenant à la molécule H_2O et le site Mg.

La valeur élevée de l'énergie latérale ainsi que les propriétés structurales et électroniques de l'interface $\text{H}_2\text{O}/\text{MgO}(001)$ sont caractéristiques d'une physisorption de molécules H_2O sur la surface $\text{MgO}(001)$.

CONCLUSION

Dans ce travail, une étude théorique de l'adsorption et l'adhérence de molécules et de monocouche H₂O sur la surface propre MgO(001) a été étudié. Au cours de cette étude, nous montrons que :

- l'énergie d'échange et de corrélation du système physique (H₂O, MgO(001)) est représentée par le modèle B3LYP.

- le site régulier Mg est le plus favorable à l'adsorption de molécules H₂O.

- les molécules H₂O adsorbées se fixent sur la surface MgO(001). Il n'y a pas de dissociation de la molécule H₂O absorbée.

- la stabilité des molécules H₂O sur la surface est meilleure quand le taux de couverture est élevé.

- la surface MgO(001) induit des modifications structurales et électroniques de la molécule H₂O adsorbée.

- les réseaux commensurable (1x1)p, (2x1)p, (3x2)p, de la surface MgO(001) en présence de la molécule H₂O.

- une liaison faible entre les molécules H₂O adsorbées et la surface MgO(001). Le caractère ionique de la surface est préservé par l'adsorption de molécules H₂O.

- l'énergie d'adsorption est proche de la valeur expérimentale et est comprise entre -19.3913 kcal/mole et -22.2087 kcal/mole, et la structure électronique de l'interface H₂O/Mg(001) caractérise une physisorption des molécules H₂O sur la surface MgO(001).

Comme perspective à cette étude, il est intéressant d'étudier l'effet de la taille de motif H₂O (agrégats) dans des cellules plus large tout en préservant le taux de couverture maximale. Pour cela on peut envisager l'évolution de l'adsorption d'un nombre plus important de molécules conduisant à la formation de petites gouttes d'eau ou d'îlots de glace H₂O. On peut envisager d'étudier l'influence de la réactivité en surface sur les propriétés structurales et électroniques d'adsorbats H₂O.

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

ACF	: Adiabatic Connection Formula
AO	: Atomic Orbital
APW	: Augmented Plane Wave
B3LYP	: Becke's 3-parameter functional combined with the non-local correlation of Lee- Yang- Parr
BF	: Block Function
BZ	: Brillouin Zone
CO	: Crystalline Orbital
CS	: Closed Schell
DFT	: Density Functional Theory
DOS	: Density of States
ECP	: Effective Core Potentiel
GGA	: Generalized Gradient Approximation
GTO	: Gaussian Type Orbital
HF	: Hartree-Fock
IBZ	: Irréductible Brillouin Zone
KS	: Kohn Sham
LCAO	: Linear Combination of Atomic Orbital
LDA	: Local Density Approximation
LEMAO	: Linear Energy Minimal Atomic Orbitals
LSDA	: Local Spin Density Approximation
PW	: Plane Wave
RHF	: Restricted Hartree-Fock
ROHF	: Restricted Hartree-Fock Open Shell
SCF	: Self Consistent Field
STO/KG	: Slater Type Orbital
TB	: Tight Binding
TF	: Thomas-Fermi
TFD	: Thomas-Fermi-Dirac
UHF	: Unrestricted Hartree-Fock

APPENDICE B

UNITES ATOMIQUES

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

Symbole	Quantité	Valeur en u.a	Valeur en unité SI
m_e	masse d'électron	1	$9,110.10^{-31}$ kg
e	charge d'électron	1	$1,602.10^{-19}$ C
η	$h/2\pi$ (unité de moment atomique)	1	$1,055.10^{-34}$ J.S
h	constante de Planck	2π	$6,626.10^{-34}$ J.S
a_0	rayon de Bohr (unité de distance atomique)	1	$5,292.10^{-11}$ m
E_H	Hartree (unité d'énergie atomique)	1	$4,360.10^{-18}$ J
C	vitesse de lumière	137.036	$2,998.10^8$ m/s
μ_B	magnéton de Bohr ($e\eta/2 m_e$)	1 / 2	$9,274.10^{-24}$ J/T
μ_N	magnéton nucléaire	$2.723.10^{-4}$	$5,05.10^{-27}$ J/T
$4\pi\epsilon_0$	permittivité du vide	1	$1,113.10^{-10}$ C ² /Jm
μ_0	perméabilité du vide ($4\pi/C^2$)	$6,692.10^{-4}$	$1,275.10^{-6}$ N S ² /C ²

Autres unités d'énergie généralement utilisées sont K cal/mole et eV.

Les facteurs de conversion sont : $1 \text{ u.a} = 627.51 \text{ Kcal/mole} = 27.2116 \text{ eV}$.

REFERENCES

1. Susan Solomon, Rolando R.Garcia, F.Shewood Rowland, Donald J .wobbles, « On the depletion of Antarctic ozone », nature vol.321 (1986).
2. Susan Solomon, « The Mystery of the Antarctic Ozone ‘‘Hole’’ », reviews of geophysics, vol.26, NO.1 pages 131-148 (1998).
3. Ferry. D, Glebov. A and Senz. V, J.Suzanne, Toennies. J. P, Weiss. H, « Observation of the second ordered phase of water on the MgO(100) surface : Low energy electron diffraction and helium atom scattering studies », J.chem..phys.105(4)(1996).
4. Ferry. D, Picaut. S, Hoang. P.N.M,Girardet. C, Giordano. L, Demirdjian. B, Suzanne. J, « Water monolayers on MgO(100) : structural investigations by LEED experiments, tensor LEED dynamical analysis and potential calculations », surface science 409(1998) 101-116.
5. Scamehorn. C. A,Hess. A. C, and Mccarthy. M. I, « Correlation corrected periodic Hartree-Fock study of the interactions between water and the (001) magnesium oxyde surface », J.chem..phys.99 (4) (1993).
6. Livia Giordano, Jack Goniakowski, and Jean Suzanne, « Partial Dissociation of water Molecules in the (3x2) water monolayer Deposited on the MgO (100) Surface », physical review letters (1998).
7. Wang. J., KALINICHEV. A. G. and Kirkpatrick R. J., « Molecular modeling of water structure in nano-pores between brucite (001) surfaces », Geochimica etCosmochimica Acta, Vol. 68, No. 16, pp. 3351–3365, 2004.
8. Demirdjen B., « Structure et dynamique de films de glace supportés. Influence de l’adsorption de HCl, implications pour l’environnement », Thèse de Doctorat, Université de Méditerranée AIX-MARSEILLE II (2000).
9. Ferry D., « Interaction de l’acétylène C₂H₂ et de l’eau H₂O avec la surface (001) de l’oxyde de magnésium MgO. Etude expérimental et théorique » Thèse de Doctorat, Université de Méditerranée AIX-MARSEILLE II (1997).
10. Gerson A. R. and Bredow T., « MgO(100) surface relaxation and vacancy defects : a semi-empirical quantum-chemical study », Phys. Chem. Chem. Phys., 1 (1999) 4889-4896

11. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th Ed.(CRC Press Inc., 1994).
12. Yan Y., Chisholm M. F., Pennycook S. J. and Pantelides S. T., « Structures of pure and Ca-segregated MgO(001) surfaces », Surface Science 442 (1999) 251-255.
13. Nada R., Hess A. C. and Pisani C., « Topological defects at the (001) surface of MgO: energetics and reactivity », Surface Science 336 (1995) 535-361.
14. Duriez C., Chapon C., Henry C. R and Rickard J. M., « Structural characterisation of MgO(100) surfaces », Surface science 230 (1990) 123-136.
15. Causà M., Doveci R., Pisani C. and Roetti C., « Ab initio Hartree-Fock Study of the MgO(001) surface », Surface Science 175 (1986) 551-560.
16. Musolino V., Selloni A. and Car R., «First principles study of adsorbed Cu_n (n = 1-4) microclusters on MgO(001) : Structural and electronic properties », J. Chem. Phys., V.108, N°12 (1998) 5044-5053.
17. Towler M. D., Harrison N. M. and McCarthy M. I., « ab initio study of the surface and interfacial properties of a layer MgO/NiO film », Physical Review B V.52, N°7 (1995) 5375-5383.
18. Bredow, R. A. Evarstov¹⁾, and K. Jug, «Implementation of Cyclic Cluster Model in HF LCAO Calculations », phys, stat, sol, (b) 222, 495 (2000).
19. Lachenani H., «Etude théorique de l'adsorption de l'atome et le dimère du palladium sur la surface MgO(001) », Mémoire de Magistère, Université Saad Dahlab de Blida (2003).
20. Bouamra F., «Etude théorique de l'adsorption du gaz carbonique Co sur la surface MgO(001) », Thèse de magister, Université Saad Dahlab de Blida (2001).
21. Bourahla S., «Etude théorique de l'adsorption de l'acétylène C₂H₂ sur la surface MgO(001) », Thèse de magister, Université Saad Dahlab de Blida (2001).
22. Ouir S., «Etude théorique de l'adsorption et de l'adhérence des particules de métal de transition titane (Ti) sur la surface propre d'oxyde de magnésium MgO(001) », Mémoire de Magistère, Université Saad Dahlab de Blida (2005).
23. Elbaa M., « Etude théorique comparative de l'adsorption des particules des métaux de transition ruthénium (Ru) et rhodium (Rh) sur la surface propre d'oxyde de magnésium MgO(001) », Mémoire de Magistère, Université Saad Dahlab de Blida (2005).
24. Causà M., Doveci R., Orlando R. and Pisani C., « Treatment of the Exchange Interaction in Hartree-Fock Linear Combination of Atomic Orbital Calculations of periodic systems », J. Phys. Chem., 92 (1988) 909-913.
25. Doveci R., Pisani C., Orlando R., Roetti C. and Saunders V. R., «Treatment of Coulomb interactions in Hartree-Fock Calculations of Periodic Systems », Phys. Rev. B, Vol. 28 N° 10 (1983) 5781-5791.

26. Slater J. C., « Electronic Energy Bands in Metals », *Phys. Rev.*, V.45 (1934) 794-801.
27. Wigner E. and Seitz F., « On the Constitution of metallic Sodium. II », *Phys. Rev.*, Vol.46 (1934) 509-521.
28. Doll K., Saunders V. R. and Harrison N. M., «Analytical Hartree-Fock Gradients for Periodic Systems », *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 82, (2001) 1-13.
29. Pisani C. and Dovesi R., «Exact-Exchange Hartree-Fock Calculations for periodic systems. I. Illustration of the method », *International journal of quantum chemistry*, Vol. XVLL, (1980)501-516.
30. Doveci R., « On the Role of Symmetry in the ab initio Hartree-Fock Linear-Combination- of- Atomic- Orbitals Treatment of Periodic Systems », *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. XXIX (1986) 1755-1774.
31. Cunningham S. L., «Special points in the Two-dimensional Brillouin zone », *Physical review*, Vol. 10, N°12 (1974) 4988-4994.
32. Chadi D. J., and Cohen M. L., «Special points in the Brillouin zone », *Physical Review B*, Vol.8 N°12 (1973) 5747-5753.
33. Monkhorst H. J. and Pack J. D., «Special points for Brillouin zone integrations » *Physical Review B*, Vol 13 N°12 (1976) 5188-5192.
34. Kittel C., «Théorie quantique du solide », Dunod – paris, Chap. 10 (1967) 214-232.
35. Baldereshi A., «Mean-Value Point in the Brillouin Zone », *Physical Review B*, V.7, N°12 (1973)5212-5215.
36. Doveci R., Causà M., Orlando R., Roetti C. and Saunders V. R., «Ab initio approach to molecular crystals: A periodic Hartree-Fock study of crystalline urea », *J. Chem. Phys.* 92(12) (1990)7402-7411.
37. Orlando R., Doveci R., Roetti C. and Saunders V. R., « ab initio Hartree-Fock calculations for periodic compounds: application to semiconductors », *J. Phys: Condens. Matter* 2 (1990) 7769-7789.
38. Voorhis T. V. and Scuseria G. E., «A novel form for the exchange-correlation energy functional », *Journal of chemical Physics*, Vol. 109, N°2 (1998) 400-410.
39. Pedrow. J. P., « Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas », *Phys. Rev.*, Vol. 33, N° 12 (1986) 8822-8824.
40. Mermin N. D., «Thermal properties of the inhomogeneous electron gas », *Phys. Rev.*, Vol. 137 N°5A (1965) 1441-1443.
41. Ziegler T., « Approximate Density Functional Theory as a periodic Tool in Molecular Energetics and Dynamics », *Chem. Rev.* 91 (1991) 651-667.

42. Towlder M. D., Zupan A. and Causà M., «Density functional theory in periodic systems using local Gaussian basis sets », computer physics communications 98 (1996)181-205.
43. Vulliermet N., «Investigation théorique du mécanisme de physisorption : application d'une méthode de partition fondée sur la fonctionnelle de la densité », Thèse de doctorat ès sciences Genève 2000.
44. Csonka G. I., Nguyen N. A. and Kolossvary I., «Simple Tests for density functional methods », Journal of computational Chemistry, Vol. 18, N°12 (1997)1534-1545.
45. Zaremba E., «Density Matrices and Density functionals », D. Reidel Publishing Company (1987) 339-357.
46. BOUŘ P., «Comparison of Hartree-Fock and Kohn-Sham determinants as wave functions », Journal of Computational Chemistry, Vol. 21 N° 1 (2000) 8-16.
47. Pedrew J. P., Chevary J. A., Vosko S. H., Jackson K. A., Pederson M. R., Singh D. J. and Fiolhais C., «Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation », Phys. Rev. B, Vol.46, N° 11, (1992) 6671-6687.
48. Hehre W. J., Stewart R. F. and Pople J. A., «Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-type Atomic Orbitals », The Journal of Chemical Physics, Vol. 50 N°6 (1969) 2657-2664
49. Löwdin P. O., «Studies of Atomic Self-Consistent Fields. I. Calculation of Slater Functions », Phys. Rev., Vol. 90 N°1 (1953) 120-125.
50. Pietro W. J., Levi B. A., Hehre W. J. and Stewart R. F., «Molecular Orbital Theory of the Properties of Inorganic and Organometallic Compounds. 1. STO-NG Basis Sets for Third-Row Main-Group Elements », Inorganic Chemistry, Vol. 19 N°8 (1980) 2225-2229.
51. Binkley J. S., Pople J. A. and Hehre W. J., « Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 21. Small Split-Valence Basis sets for First-Row Elements », Journal of American Chemical Society, Vol. 102 N°3 (1980) 939-946.
52. Klapötke T. M., Schulz A. and Harcourt R. D., « Quantum Chemical Methods in Main-Group Chemistry », John Wiley & Sons-Editorial offices (1998) 105-122.
53. Gonzalez. L, Mo. O, Yanez. M, Elguero. J, « Cooperative effects in water trimers. The performance of density functional approaches », Journal of Molecular Structure (theochem) 371(1996)1/10.
54. Maureen I. McCarthy, Gregory K. Schenter, Carol A. Scamhorn, and John B. Nicolas, « structure and Dynamics of the water/MgO Interface », J.Phys. Chem, 100, 16989/16995 (1996).

55. Ola Engkvist, Anthony J. Stone, « Adsorption of water on the MgO(001) surface », *Surface Science* 437 (1999) 239-248.
56. Picaut. S, Hoang. P. N. M and Girardet. C, « Geometry of (NH₃) aggregates adsorbed on well characterized MgO(001) and Si(111)-(1x1) H substrates », *Surface Science* 278 (1992) 339-352.
57. Kim Y.D., Lynden-Bell R.M., Alavi A., Stulz J., Goodman D.W., « Evidence for partial dissociation of water on flat MgO(100) surfaces », *Chemical Physics Letters* 352 (2002) 318–322
58. Lyndel-Bell R. M., Delle Site L. and Alavi A., « Structure of adsorbed water layer on MgO(001): an ab initio study », *Surface science* 496 (2002) L1-L6.