

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

THESE

PRESENTEE



A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE BLIDA

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE

MAGISTER

EN PHYSIQUE APPLIQUEE
OPTION MATERIAUX ET COMPOSANTS

PAR

BOUAMRA FAIZA

THEME

*ETUDE THEORIQUE DE L'ADSORPTION DU GAZ CARBONIQUE « CO »
SUR LA SURFACE MgO(001).*

Soutenue devant le jury composé de

A. AMRANI
M. SIDOUMOU
E. BOUSBIAT
H. BELKHIR
A. BOUMEDDIENE

MC U. BLIDA
MC U. BLIDA
MC ENS KOUBA(Alger)
MC U. ANNABA
CC U. BLIDA

Président.
Rapporteur.
Examineur.
Examineur.
Co-Promoteur.

Dedicace



Je dédie ce travail

- ▶ *A la pensée de mon père, et que j'aurais bien aimé qu'il soit à mes cotés.*
- ▶ *A ma très chère mère qui s'est sacrifiée pour moi et voir aussi arriver.*
- ▶ *A mes chères frères : Omar, Abdenour, Abderzak et Sid-Ali.
et en particulier mon neveu « Mohamed ».*
- ▶ *A mes très chères sœurs : Fadhila, Zakia et Nora.*
- ▶ *A ma très chère nièce Karima.*
- ▶ *A mes très chères amis : Soraya, Souhila, Hadjira, Yamina, Saliha, et Anissa et en particulier Mme . Meriem Chellali ,
Mme Boudjemâa Faïza, Sofiane et Mme Zaïdi.*
- ▶ *En fin, a tous ceux qui m'aiment.*



REMERCIEMENT

► Ce travail a été réalisé au laboratoire « LASICOM » de l'université de BLIDA sous la direction de Dr SIDOUMOU Mohamed directeur du laboratoire et promoteur de ce travail, qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements les plus chaleureux

► Mes remerciements chaleureux vont aussi pour mon co-promoteur BOUMEDIENE Abdelkader pour ces conseils et orientations qui ont été très bénéfiques.

► Je remercie M. le Docteur A. AMRANI de l'université de Blida d'avoir accepté de présider le jury d'examination.

► M. le Docteur H. BELKHIR de l'université de Annaba qui a accepté de juger ce mémoire et d'en être examinateur, je lui adresse mes plus vifs remerciements.

► M. le Docteur E. BOUSBIAT de L'ENS Kouba, je lui exprime ma gratitude pour avoir également accepté de faire partie du jury.

► Je remercie tous les membres du laboratoire « LASICOM ».

► Je remercie M. Docteur B. Daoudi du CDTA pour son aide précieuse.

► Mes reconnaissances et remerciements vont également à l'ensemble du personnel de la Faculté des sciences.

► Enfin, j'adresse mes remerciements à toute personne ayant contribué de près ou de loin pour l'accomplissement de ce travail.

L'objectif essentiel de cette thèse est d'apporter une contribution complémentaire à l'étude des sites d'adsorption de la surface de l'oxyde de Magnésium (MgO) en présence du monoxyde de carbone (CO).

Pour effectuer ce travail nous avons utilisé des calculs SCF ab-initio basés sur les approximations de Hartree-Fock (HF) et de la densité fonctionnelle (DF) périodiques. Les calculs sont réalisés à l'aide des programmes GAUSS et CRYSTAL. Après avoir évoqué dans un chapitre généralité l'intérêt et la difficulté dans la modélisation d'une surface réelle, nous présentons dans le deuxième chapitre les méthodes de calcul SCF. Les limites de chacune des méthodes, la difficulté liées au choix des bases et à la procédure d'intégration dans la zone de Brillouin sont également discutées.

Dans la seconde partie sont présentés i) les programmes de calcul GAUSS et CRYSTAL ii) les propriétés physico-chimiques de la molécule CO et de la surface $(001)MgO$ iii) les sites d'adsorption et les cellules élémentaires convenables pour des taux de couverture différents.

La troisième partie est consacrée aux calcul des propriétés optimales des systèmes CO , $(001)MgO$ et $CO/MgO(001)$. Un intérêt particulier est accordée, à travers l'énergie d'adsorption, à la structure $(4 \times 2)CO/MgO(001)$.

Enfin les résultats obtenus sont souvent justifiés par des outils qualitatifs telles que la population de Mulliken, la structure de bande d'énergie ou de la projection de la densité d'état (PDOS).

مختصر

قمنا خلال هذا العمل بدراسة النظام CO/MgO(001) بواسطة نموذج السطوح و باستعمال تقنية المبدأ الأول SCF-LCAO الذي يعتمد على تقريب هارترى-فوك و تابعة الكثافة الدورية. استعملنا لهذا الغرض البرامج الآلية GAUSS و CRYSTAL. قمنا بمناقشة وضعية توازن النظام و ذلك بتعيين القيمة المثلى لطاقة الإمتزاز، أين تحصلنا على قيمة $(3-3.6) \text{kcal/mol}$ من أجل نسب تغطية $1/2, 1/4, 3/4$ للخلايا الإصطلاحية $(2 \times 1), (2 \times 2), (4 \times 2)$ من السطح MgO(001). وفي نفس الوقت قمنا بتعيين توزيع ميلكان و الأشرطة الطاقوية و كثافة الحالة (DOS) و إسقاطها (PDOS) و التعليق عن النتائج المتحصل عليها.

ABSTRACT

The CO/MgO(001) structure is treated with Slab model and ab-initio SCF-LCAO technique based on HF and DFT periodic approximations.

The calculations are released with CRYSTAL and GAUSSIAN softwares.

The stabilised structure is discussed from the optimisation of adsorption energy, a value of $(3 - 3.6) \text{Kcal/mol}$ is calculated with a rate of cover of $1/2, 1/4, 3/4$ and an elementary cells $(2 \times 1), (2 \times 2), (4 \times 2)$ of MgO(001) surfaces.

Mulliken population, energy band structure, Density of State (DOS) and their projection (PDOS) are calculated and commented.

RESUME

La structure CO/MgO(001) est étudiée à l'aide du model Slab et un calcul ab-initio SCF-LCAO basé sur les approximations de Hartree-Fock et de la densité fonctionnelle périodiques. La stabilité de la structure considérée est discutée à partir de l'optimisation de l'énergie d'adsorption, une valeur de $(3 - 3.6) \text{Kcal/mol}$ est calculée avec des taux de couverture $1/2, 1/4$ et $3/4$ et des mailles élémentaires $(2 \times 1), (2 \times 2)$ et (4×2) de la surface MgO(001).

La population de Mulliken, la structure de band d'énergie, la densité d'état (DOS) et sa projection (PDOS) sont également calculées et commentées.

Plan de travail

Partie A:

I. Introduction	1
II. Généralités sur les phénomènes de surface.....	2
III. Méthodes de calcul SCF.....	5
a. Approximation de Hartree-Fock.....	6
1. Système à couche fermée. Hartree-Fock restreinte (RHF).....	10
2. Système à couche ouvertes. Hartree-Fock unrestrictée (UHF)	11
3. Hartree-Fock pour les systèmes moléculaires.....	12
4. Procédure de Roothaan (HF-LCAO-Roothaan).....	13
5. Equations de Roothaan d'un système à couches fermées (RHF-Roothaan).....	14
6. Equations de Pople-Nesbet d'un système à couches ouvertes (UHF-Pople-Nesbet).....	15
7. HF-SCF-LCAO périodique.....	16
8. Matrice de Fock d'un système à couches fermées.....	20
9. Matrice de Fock d'un système à couches ouvertes (UHF-Pople-Nesbet).....	23
b. Approximation de Mollist-Plesset.....	23
c. Approximation de la densité fonctionnelle.....	24
1. Procédure de Kohn-Sham.....	25
2. Approximation de la densité locale (LDA).....	26
3. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	27
4. Approximation de la densité non locale (NLDA).....	28
5. Modèles de fonctionnelles d'échange et de corrélation.....	29
6. B3LYP.....	30
7. B3PW.....	30
8. KS-LCAO.....	30
9. Procédure d'intégration de Becke.....	31

Plan de travail

d. Les bases.....	32
1. Les fonctions orbitales atomiques.....	33
2. Les fonctions de Slater (STO).....	33
3. Les fonctions Gaussiennes (GTO).....	33
4. Les fonctions de Slater approximatives (STO-nG).....	34
5. Contraction d'une base.....	35
6. Symboles de contraction.....	35
7. Base minimale.....	37
8. Bases étendues.....	37
1. Base étendue double-zeta (DZ).....	37
2. Base étendue divisée (K-LMG).....	37
9. Base de valence avec un potentiel effectif (ECP).....	38
e. Analyse de la population de Mulliken.....	39
f. Procédure d'intégration dans la zone de Brillouin.....	41
1. Structure de bande d'énergie.....	44
2. Procédure d'intégration de la matrice densité.....	45
Partie B:	
I. Propriétés de l'oxyde de Magnésium (MgO).....	49
II. Procédure d'optimisation – bases standard et sites d'adsorption.....	51
III. Présentation des programmes Gauss et CRYSTAL98.....	54
Partie C:	
I. Calcul des propriétés	58
1. de la molécule et d'un modèle de monocouche CO.....	58
2. De la surface non déféctive (MgO(001)).....	71
3. De la structure CO/MgO(001), pour des taux de couverture 1/1, 1/2, 1/4 et 3/4.....	84
Conclusion.....	96
Références.....	98



La catalyse hétérogène fait l'objet de nombreuses recherches théoriques et expérimentales [1,2,3] et joue un rôle important dans la chimie industrielle, en particulier dans le domaine des hydrocarbures et leurs dérivés. La nature de la réaction chimique entre les molécules (ou atomes) réactives et les atomes de la surface déterminent les propriétés d'un catalyseur hétérogène. Du processus réactionnel résulte des phénomènes d'adsorption physiques ou chimiques des molécules (ou atomes) réactives.

L'adsorption physique ou physisorption se manifeste généralement à basse température. Les molécules (ou atomes) adsorbées sont faiblement liées à la surface (quelques dizaines de kJ/mol), la structure électronique moléculaire (ou atomique) ainsi que la réactivité sont peu affectées.

Dans l'adsorption chimique ou chimisorption, contrairement à la physisorption, les molécules (ou les atomes) adsorbées sont fortement fixées en surface (supérieur à 40 kJ/mol). La liaison chimique entre les admolécules (ou adatomes) et les atomes de la surface est généralement favorisée par des températures relativement élevées.

Prédire de tels phénomènes d'adsorption nécessite une description et une modélisation de la surface du matériau catalyseur.

Une surface réelle est considérée comme un défaut dont l'aspect dépend de la profondeur à considérer dans le matériau en volume.

La description de la surface est faite selon deux aspects, l'un la présentant comme une entité bidimensionnelle (2D) avec une discontinuité brutale et cela jusqu'à des échelles de l'ordre du micron, l'autre une entité à l'échelle atomique quelconque avec une discontinuité moins prononcée.

Une surface réelle est caractérisée par différentes sortes de défauts géométriques et chimiques.

On trouve parmi les défauts géométriques ceux qui sont périodiques localement ou à grande distance tels que les domaines , les marches ou les terrasses , d'autres non périodiques du type vacances , angles et buttes (fig :1) .Les liaisons

chimiques (covalentes, ioniques ou métalliques) pendants en surface suite à la coupure du matériau constituent l'essentiel des défauts chimiques. La présence des charges libres ou fixes détermine le comportement électrique ou diélectrique de la surface, affectent les propriétés intrinsèques du matériaux et contribuent fortement dans les phénomènes d'interaction de la surface avec son environnement.

Les charges et les défauts chimiques en surface sont largement exploités dans l'étude des phénomènes d'absorption ou d'application de la catalyse.

L'étude des différentes propriétés d'interaction tel que l'adsorption, le mouillage ou l'adhésion nécessite une modélisation géométrique et physico-chimique de la surface rendant possible son adaptation aux programmes de calcul traitant de l'interaction de la surface avec d'autres systèmes liquide, gazeux ou solide.

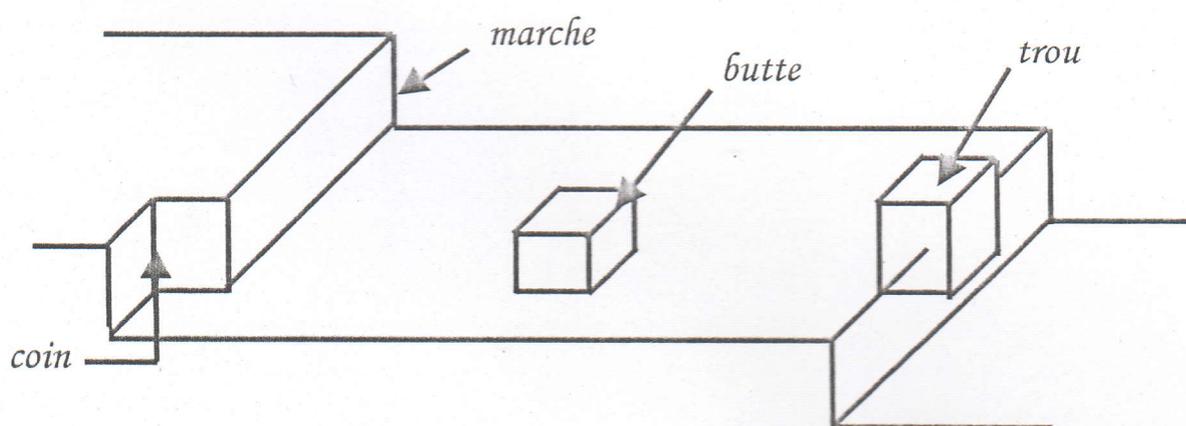


Fig1: Représentation d'une surface réelle

Dans le modèle Slab[4,5], adapté au programme CRYSTAL, la surface réelle d'une structure cristalline est définie en première approximation par une surface idéale passant par le centre des atomes et possédant les propriétés bidimensionnelle et périodique d'un plan réticulaire (hkl). Le calcul de l'énergie d'adsorption avec le modèle slab nécessite souvent l'utilisation de plusieurs couches atomiques parallèles à la surface idéale. Le nombre de couches atomiques est fonction du type du matériaux.

La discontinuité des propriétés physico- chimiques telles que la rupture de la symétrie 3D, la relaxation et la distorsion des distributions des porteurs de charge libres et fixes sont également considérées dans le modèle de la surface idéale. On distingue, suivant la relaxation de la distribution des charges, deux catégories de surface idéal, l'une avec des charges relaxées mais restant liées aux noyaux c'est le cas des surfaces diélectriques, l'autre avec des charges quasi- libres définies comme des surfaces métalliques. Les oxydes de métaux occupent une place prépondérante grâce à l'étendue de leur propriétés structurales et électroniques et, en particulier, à leurs propriétés acido-basiques. En effet, les surfaces d'oxydes métalliques possèdent, par clivage, des ions métalliques qui présentent des lacunes électronique et sont de ce fait des acides de Lewis. Par contre les ions O^{2-} , de par leur doublets libres, sont considérés comme des bases de Lewis.

Ils présentent également l'avantage de pouvoir être facilement séparés des produits de la réaction une fois celle-ci achevée et d'être réinjectés une nouvelle fois de manière répétée. Les surfaces diélectriques des matériaux oxydes métalliques, ayant la propriété de modifier la vitesse d'une réaction chimique font l'objet de plusieurs travaux d'analyse expérimentale[6,7,8,9,10,11,13]et théorique[14,15,16,17,18,19,20,21,22] des phénomènes d'adsorption pour une éventuelle application en catalyse hétérogène.

L'une de ces applications est l'adsorption du gaz monoxyde de carbone (CO) sur le composé oxyde de magnésium (MgO).

Des calculs *ab-initio* basés sur les approximations de Hartree-Fock (HF)[23,24,25,26,27,32], Molleest-Plesset (MP)[23] et de la densité fonctionnelle (DFT)[60,71,77] sont décrits dans ce chapitre. L'orientation globale de la description est celle d'un système périodique et des programmes de calcul utilisés Gauss94[54] et CRYSTAL98[55]. Comme dans notre étude on s'intéresse aux propriétés de la surface des matériaux solides, un intérêt particulier est accordé aux approximations de HF et DFT, ces dernières sont largement exploitées dans ce type d'étude. Nous avons essayé de faire ressortir les paramètres importants pour chacune des approximations HF et DFT pour servir de références aux commentaires de la partie calcul. Les bases de fonctions utilisées, l'analyse de Mulliken, la procédure d'intégration dans la zone de Brillouin et la structure de bande d'énergie sont également discutées. Enfin les notations et symboles adoptés sont généralement ceux du programme CRYSTAL98.

a- L'Approximation de Hartree-Fock :

En 1926, Schrödinger, pour décrire l'état et calculer l'énergie d'un système à N corps, a proposé une équation aux dérivées partielles du type :

$$H\Psi = E\Psi \quad (a-1)$$

H : l'hamiltonien du système.

Ψ et E représentent respectivement l'état fondamental et l'énergie du système.

La difficulté de l'utilisation de cette équation réside dans sa résolution car elle n'a de solution que pour un système à un corps. Ainsi, plusieurs méthodes toutes approximatives ont été proposées [23,24,25,26,27,28,29,30,31,32] pour l'étude des systèmes à plusieurs corps.

Initialement appliquée en raison d'une simplicité relative aux systèmes à symétrie sphérique (atomes), élargie par la suite aux systèmes à symétrie ponctuelle (molécule), périodique (cristal) et polymère.

Les dernières méthodes utilisent les approximations faites sur le système à symétrie sphérique.

Nous avons suivi la même démarche pour décrire la méthode de Hartree périodique en commençant par celle d'un système à symétrie sphérique à savoir l'atome isolé dont l'hamiltonien est donné par :

$$H = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (a-2)$$

les termes du second membre de l'équation (a-2) représentent dans l'ordre l'énergie cinétique des électrons ; l'énergie potentiel d'interaction entre les Z électrons et le noyau et l'énergie d'interaction entre deux électrons i et j.

r_i : la distance de $i^{\text{ème}}$ électron par rapport au noyau, r_{ij} : la distance entre le $i^{\text{ème}}$ et le $j^{\text{ème}}$ électron et m_e la masse d'électron.

Dans l'expression de Hartree les noyaux sont traités comme des charges ponctuelles fixes.

En 1927, Hartree a proposé la méthode de champ self-consistent, ou il a supposé que l'interaction de chaque électron de l'atome avec les autres électrons est remplacée par un champ moyen créé par le noyau et la totalité des autres électrons. Ainsi, Ψ la fonction d'onde totale d'un atome est exprimée à l'aide de produit des fonctions d'onde φ_i de chaque électron :

$$\Psi = \prod_i \varphi_i(i) \quad (\text{a-3})$$

Les fonctions d'onde orbitale de spin monoélectroniques $\varphi_i(i)$ sont exprimées à l'aide des coordonnées sphériques par le produit :

$$\varphi_i(\mathbf{i}) = P(n, l, m_l, m_s, r) \cdot Y_{lm}(\theta_i, \gamma_i) \alpha(i) \quad (\text{resp. } \beta(i))$$

Ou $P(n, l, m_l, m_s, r)$ et $Y_l^m(\theta, \varphi)$ représentent respectivement la partie radiale et angulaire de la fonction d'onde ; n, l, m_l, m_s sont les nombres quantiques .

L'énergie totale E à l'état fondamental peut être ainsi déduite des équations

(a-1, a-2, a-3) selon l'expression :

$$E = \sum_{i=1}^n H_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n J_{ij} \quad (\text{a-4})$$

H_i et J_{ij} représentent respectivement l'Hamiltonien des électrons de cœur et l'intégrale coulombienne dont les expressions sont les suivantes :

$$H_i = \int \varphi_i^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] \varphi_i(i) d\tau_i \quad (\text{a-5})$$

$$J_{ij} = e^2 \iint \varphi_i^2(i) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_j^2(j) d\tau_i d\tau_j \quad (\text{a-6})$$

Pour déterminer les fonctions φ_i , on construit à l'aide de l'équation (a-4) et les multiplicateurs de Lagrange ε_i la fonctionnelle :

$$\Phi = E - \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \int \varphi_i^2 d\tau \quad (a-7)$$

Φ décrit un état proche de l'état fondamentale.

Selon le principe variationnel, l'état fondamental Ψ est alors atteint pour une variation :

$$\delta\Phi = 0 \quad (a-8)$$

les équations (a-8, a-7, a-4) permettent ainsi d'aboutir au système d'équation :

$$\left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + V_{\text{eff}}(r_i) \right\} \varphi_i(i) = \varepsilon_i \varphi_i(i) \quad (a-9)$$

le système d'équation intégral-différentiel non linéaire (a-9) ou les fonctions d'onde φ_i sont à déterminer, est connue comme celui de Hartree [23,24, 25,26,27,28,29,30,31,31,32]. Le terme entre accolades représente l'Hamiltonien de *Hartrée*.

$$V_{\text{eff}}(r_i) = e^2 \sum_j \int \frac{\varphi_j^2}{r_{ij}} d\tau_j \quad (a-10)$$

le potentiel effectif monoélectronique V_{eff} traduit une interaction électrostatique moyenne entre le $i^{\text{ème}}$ électron et l'ensemble des autres électrons .

l'interaction électrostatique exacte est ainsi remplacée par un potentiel effectif appelé champ self-consistent de Hartree, son introduction réduit le problème polyélectronique (a-1) à celui d'un système monoélectronique (a-9).

ε_i est l'énergie de l'électron i , elle est déterminée à partir des équations

(a-5, a-6, a-9) par la relation :

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_{j \neq i} J_{ij} \quad (a-11)$$

l'énergie totale atomique de l'état fondamentale est alors donnée par :

$$E = \sum \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n J_{ij} \quad (a-12)$$

les expressions de H_{ii} et J_{ij} sont définies par les équations (a-5,a-6).

Pour résoudre le système d'équation de Hartree (a-9), des expressions analytiques sont proposées [25] pour les fonctions d'onde φ_i (i) et le potentiel effectif V_{eff} , mais la méthode itérative est la plus utilisée dans la plupart des programmes de calcul HF.

La méthode itérative self-consistent consiste à choisir une fonction d'essai φ_i^0 initiale pour l'itération zéro, généralement une fonction hydrogénoïde. la fonction d'onde φ_i^1 , la valeur de ε_i et V_{eff} représentatives de l'état d'un électron sont celles d'un processus itérative convergent et pour lequel la fonction d'onde Ψ et l'énergie E de l'atome à l'état fondamental sont déterminées.

En 1930, Fock[23,24,25,33] introduit la propriété de l'antisymétrie entre particules identiques dans la construction de la fonction d'onde décrivant l'état d'un système polyélectronique. La fonction d'onde Ψ de Hartree (Eq.a-3) améliorée par Fock est généralement écrite sous forme d'un déterminant de Slater[23,24,25]:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \dots & \varphi_1(n) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \varphi_j(1) & \dots & \vdots \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \varphi_n(1) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix} \quad (\text{a-13})$$

l'énergie totale d'un atome, exprimée à l'aide de l'équation (a-4) est alors modifiée comme suit :

$$E = 2 \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i,j}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{a-14})$$

$$\text{avec : } K_{ij} = \iint \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(2) \varphi_j(2) dV_1 dV_2 \quad (\text{a-15})$$

H_i et J_{ij} sont définies par les équations (a-5, a-6).

La matrice énergie de HF (a-14) diffère de celle de Hartree (a-4) par l'apparition de terme d'échange K_{ij} appelé intégrale d'échange.

Le système d'équation de Hartree (a-9) est modifié implicitement à travers le potentiel effectif V_{eff} . Les énergies totales respectives de l'électron et de l'atome déduites du système d'équation (a-9) modifié sont données par les expressions :

$$\varepsilon_i = H_i + V_{\text{eff}}(r_i) \quad (\text{a-16})$$

$$E = 2 \sum_i \varepsilon_i - \sum_i V_{\text{eff}}(r_i) \quad (\text{a-17})$$

$$\text{Avec : } V_{\text{eff}}(r_i) = \sum_i \sum_j (J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{a-18})$$

On distingue, selon le système polyelectronique à étudier, deux variantes de l'approximation HF :

a1- Système à couches fermées – Approximation RHF (HF Restreinte) :

La fonction d'onde totale Ψ est construite à l'aide de fonctions spin-orbitale

$\varphi_i(i)$ à double occupation électronique (Fig.1) :

$$\varphi_i(i) = (\varphi_{i,\alpha_i} | \varphi_{i,\beta_i}) \quad (\text{a1-1})$$

α_i et β_i sont les fonctions spin 'up' et 'down'.

Le potentiel effectif de symétrie sphérique est alors donné par :

$$V_{\text{eff}}(r_i, \theta_i, \gamma_i) = V_{\text{eff}}(r_i) = \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{a1-2})$$

L'équation (a1-2) substituée dans le système d'équation de Hartree (a-9) détermine le système d'équation RHF :

$$\left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \right\} \varphi_i(i) = \varepsilon_i \varphi_i(i) \quad (\text{a-23})$$

a2- Système à couches ouvertes – Approximation UHF (HF non Restreinte) :

Le système à couches ouvertes est une conséquence du modèle DODS (Différent Orbitale Différent Spin) proposé par Slater [23] (Fig.1). Les fonctions spin orbitale sont du type :

$$\begin{aligned} \varphi_i^\alpha &= \varphi_i(r_i) \alpha_i \\ \varphi_i^\beta &= \varphi_i(r_i) \beta_i \end{aligned} \quad (\text{a2-1})$$

Ainsi dans un système à couches ouvertes on a n_α et n_β électrons à spin α et β avec des potentiels effectifs à symétrie sphérique :

$$V_{eff}^\alpha(r_i) = \sum_{j=1}^{n_\alpha} (J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{j=1}^{n_\beta} J_{ij} \quad (\text{a2-2})$$

$$V_{eff}^\beta(r_i) = \sum_{j=1}^{n_\beta} (J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{j=1}^{n_\alpha} J_{ij}$$

Les équations (a2-1, a2-2) substituées dans le système d'équation (a-9) déterminent deux systèmes d'équation couplés UHF :

$$\left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + V_{eff}(r_i)^\alpha \right\} \varphi_{i_i}^\alpha = \varepsilon_i \varphi_i^\alpha \quad (\text{a2-3})$$

$$\left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + V_{eff}(r_i)^\beta \right\} \varphi_{i_i}^\beta = \varepsilon_i \varphi_i^\beta$$

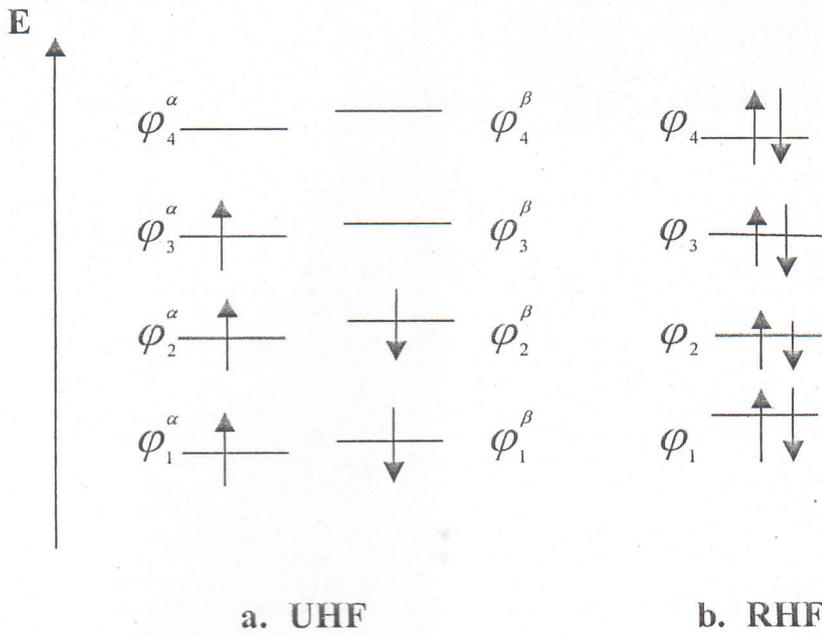


Fig1: Systèmes à couches ouvertes (a) et à couches fermées (b)

a3- La méthode de Hartree-Fock (HF) pour les systèmes moléculaires :

L'état et l'énergie du système moléculaire à l'état fondamental sont également déterminés à partir de l'équation de Schrödinger. La procédure de résolution de l'équation de Schrödinger pour le système moléculaire prend en considération deux aspects ; i) la présence du champ moléculaire affectant la symétrie sphérique de l'atome isolé, ii) l'énergie et la nature des O.As de l'atome isolé. Les approximations d'H-F-S établies pour l'atome isolé (A.a) sont ainsi reprises et améliorées pour être adaptées au système moléculaire.

La méthode HF-LCAO-OM [23,24,25,34] tient compte de ces deux aspects. C'est une méthode approximative où les O.Ms sont construites selon la symétrie ponctuelle de la molécule à partir d'une base finie formée de fonctions orbitales atomiques (O.A).

L'Hamiltonien intervenant dans l'équation (a-1) pour le système moléculaire est :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{\beta > \alpha}^N \frac{Z_{\alpha} \cdot Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha}^N \sum_i^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{R_{i\alpha}} + \sum_{i > j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{a3-1})$$

M_α et m_e sont les masses respectives du noyau et de l'électron,

r_{ij} , $R_{i\alpha}$ et $R_{\alpha\beta}$ sont les distances respectives entre deux électrons i et j , un électron i et un noyau α et deux noyaux α et β de nombres atomique Z_α et Z_β

La fonction d'onde de la molécule dans l'approximation adiabatique [23,24] peut être écrite sous la forme d'un produit de fonctions :

$$\Psi(r,R) = \Psi_e(r,R) \Psi_N(R) \quad (\text{a3-2})$$

$\Psi_e(r,R)$ et $\Psi_N(r,R)$ représentent respectivement la fonction d'onde des n électrons et des p noyaux de la molécule.

L'équation (a-1) de Shrödinger est alors réduite à une équation décrivant un système polyélectronique :

$$H_e \Psi_e(r,R) = E_e \Psi_e(r,R) \quad (\text{a3-3})$$

dans laquelle :

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{\beta > \alpha}^N \frac{Z_\alpha \cdot Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_\alpha e^2}{R_{i\alpha}} + \sum_{ii > j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{a3-4})$$

La fonction d'onde totale polyelectronique $\Psi_e(r,R)$ de la molécule est représentée par le déterminant de Slater (a-13) formé cette fois-ci de fonctions orbitales moléculaires (O.M) monoélectroniques $\phi_i(r_i)$ définies à l'aide de l'approximation LCAO par la relation :

$$\phi_\mu(r_i) = \sum_i C_{i\mu} \phi_i(r_i) \quad (\text{a3-5})$$

Les fonctions spin orbitale $\phi_i(r_i)$ sont selon le système à étudier, définies par les équations (a1-1, a2-1).

Les coefficients $C_{i\mu}$ sont déterminés au minimum de l'énergie totale de la molécule.

L'énergie totale E_e selon la procédure de HF (a-18) est donnée par :

$$E_e = 2 \sum_i \varepsilon_i - \sum_{i=1}^n V_{eff}(r_i) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (\text{a3-6})$$

L'énergie totale de la molécule (a3-6) dans les approximations adiabatiques et HF est semblable à celle de l'atome (a-18) augmentée par un terme répulsif entre noyaux.

a4- Procédure de Roothaan (HF-LCAO-Roothaan):

Roothaan [23,25,35] en 1951, a proposé des bases formées de fonction orbitales atomiques ($\phi_i(ri)$) connues pour construire une fonction orbitale moléculaire ($\phi(ri)$) à l'aide de l'approximation LCAO selon l'équation (a-31) et des équations (a-23, a-26) de HF. La procédure de Roothaan est considérée comme la base de tout calcul ab-initio ou semi-empirique. Etant dépendantes des équations (a-23, a-26) de HF, elle est appliquée différemment selon que le système à étudier soit à couches fermées ou à couches ouvertes.

a5- Equations de Roothaan d'un système à couches fermées (RHF-Roothaan):

Les équations de Roothaan, établies selon la procédure de HF avec des fonctions orbitales moléculaires définies par les équations (a1-1, a3-5) sont du type :

$$\sum_{I=1}^N C_{vi} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad \mu=1, 2, \dots, N \quad (\text{a5-1})$$

avec la condition de normalisation :

$$\sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N C_{\mu i}^* S_{\mu\nu} C_{\nu i} = 1 \quad (\text{a5-2})$$

le nombre N est l'ordre de la base de fonctions utilisée, ε_i l'énergie de l'électron i, les éléments de l'intégrale de recouvrement ($S_{\mu\nu}$) est ceux de la matrice de Fock ($F_{\mu\nu}$) sont données par :

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) d\tau \quad (\text{a5-3})$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[J_{\mu\nu} - \frac{1}{2} K_{\mu\nu} \right] \quad (\text{a5-4})$$

Dans lesquels $H_{\mu\nu}$ est défini par l'équation (a-5) tandis que :

$$J_{\mu\nu}(P) = \sum_{\lambda\rho} P_{\lambda\rho} \iint \varphi_{\mu}(1)\varphi_{\nu}(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{\lambda}(1)\varphi_{\rho}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (a)$$

$$K_{\mu\nu}(P) = \sum_{\lambda\rho} P_{\lambda\rho} \iint \varphi_{\mu}(1)\varphi_{\rho}(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{\lambda}(1)\varphi_{\nu}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (b)$$

avec :

$$P_{\lambda\rho} = 2 \sum_{j=1}^{occ} c_{j\lambda}^* c_{j\rho} \quad (a5-6)$$

$P_{\lambda\rho}$ est la matrice densité monoélectronique, la somme dans (a5-6) contient seulement les OM occupées, le facteur 2 traduit la double occupation d'une OM.

L'énergie totale de la molécule (a-3) est transformée dans la procédure de Roothaan comme suit :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} F_{\mu\nu} + \sum_{\alpha<\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (a5-7)$$

a6- Equations de Pople-Nesbet d'un système à couches ouvertes (UHF-Pople-Nesbet)[36,42]:

Les équations de Pople-Nesbet sont exprimées à partir des fonctions spin-orbitales (24, 34) par deux systèmes d'équations couplées :

$$\sum_{\nu=1}^{n_{\alpha}} c_{i\nu}^{\alpha} (F_{\mu\nu}^{\alpha} - \varepsilon_i^{\alpha} S_{\mu\nu}^{\alpha}) = 0 ; i = 1, 2, \dots, N \quad (a6-1)$$

$$\sum_{\nu=1}^{n_{\beta}} c_{i\nu}^{\beta} (F_{\mu\nu}^{\beta} - \varepsilon_i^{\beta} S_{\mu\nu}^{\beta}) = 0 ;$$

dans lesquelles les éléments de la matrice de Fock sont définis par les relations suivantes :

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} J_{\mu\nu} (P_{\lambda\sigma}^{\alpha} + P_{\lambda\sigma}^{\beta}) - K_{\mu\nu} (P_{\lambda\sigma}^{\alpha})$$

$$F_{\mu\nu}^{\beta} = H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} J_{\mu\nu} (P_{\lambda\sigma}^{\alpha} + P_{\lambda\sigma}^{\beta}) - K_{\mu\nu} (P_{\lambda\sigma}^{\beta}) \quad (a6-2)$$

Les différentes contributions intervenant dans les équations (a6-1 , a6-2) définies en (a5-2, a5-4) avec seulement l'introduction des indices α et β .

Le système d'équation UHF-Pople-Nesbet renferme deux fois plus d'équations que celui de RHF-Roothaan. Dans le calcul SCF du programme CRYSTAL les éléments de la matrice de Fock sont exprimés en fonction des matrices densité totale ($P_{\lambda\sigma}^{tot}$) et de spin ($P_{\lambda\sigma}^{spin}$) définies par les quantités :

$$P_{\lambda\sigma}^{tot} = P_{\lambda\sigma}^{\alpha} + P_{\lambda\sigma}^{\beta} \quad \text{et} \quad P_{\lambda\sigma}^{spin} = P_{\lambda\sigma}^{\alpha} - P_{\lambda\sigma}^{\beta} \quad (\text{a6-3})$$

dans une base de fonction spin orbitale (a2-1) l'énergie totale de la molécule est donnée par :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu}^{n_{\alpha} + n_{\beta}} P_{\mu\nu}^{tot} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum P_{\mu\nu}^{\alpha} F_{\mu\nu}^{\alpha} + \frac{1}{2} \sum P_{\mu\nu}^{\beta} F_{\mu\nu}^{\beta} + \sum_{a < b}^N \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (\text{a6-4})$$

a7. HF-SCF-LCAO PÉRIODIQUE :

L'approche HF-SCF-LCAO ne peut être considérée pour décrire un système périodique sans tenir compte de la perte de la symétrie sphérique du potentiel $V_{eff}(r_i)$ de Hartree en présence du champ cristallin.

Pour définir un potentiel à symétrie sphérique et adopté les approximations de HF aux systèmes périodiques, Wigner et Seitz proposé une méthode cellulaire [37,38,39,40,41] qui détermine un potentiel possédant à la fois la symétrie sphérique et la périodicité du réseau cristallin (Fig.2). La méthode cellulaire, pour être dans l'hypothèse de l'atome ou de la molécule isolée, considère un volume sphérique autour d'un atome de référence inscrit dans une cellule élémentaire primitive du réseau direct (Fig.2). On trouve plusieurs méthodes traitant du système périodique [4,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52,53,74,75] à l'aide de la méthode cellulaire. Les grandeurs physiques sont calculées par cellule puis généralisées à tout le réseau cristallin à l'aide de la symétrie translatoire et le théorème de Bloch [4,42,39,47]. Contrairement, aux systèmes à symétrie ponctuelle, l'effort d'un calcul HF-SCF-LCAO périodique

est considérable et ne peut être exécuté dans le réseau direct (RD). Afin d'atténuer cet effort, une adaptation de la symétrie au calcul HF-SCF-LCAO avec l'introduction du concept de la zone de Brillouin du réseau réciproque comme lieu de calcul sont nécessaires.

Nous essayons dans ce qui suit de définir l'ensemble des grandeurs intervenant dans le calcul HF-SCF-LCAO à la fois dans le réseau direct et réciproque. On adoptera les symboles utilisés dans le programme CRYSTAL.

L'approche HF-SCF-LCAO périodique est analogue à celle du système moléculaire décrite précédemment (A.III-a3). Les équations (a3-1,a6-4) établies pour le système moléculaire sont celles du système périodique, la différence apparaît essentiellement dans la définition des fonctions orbitale intervenant dans le déterminant (a-13).

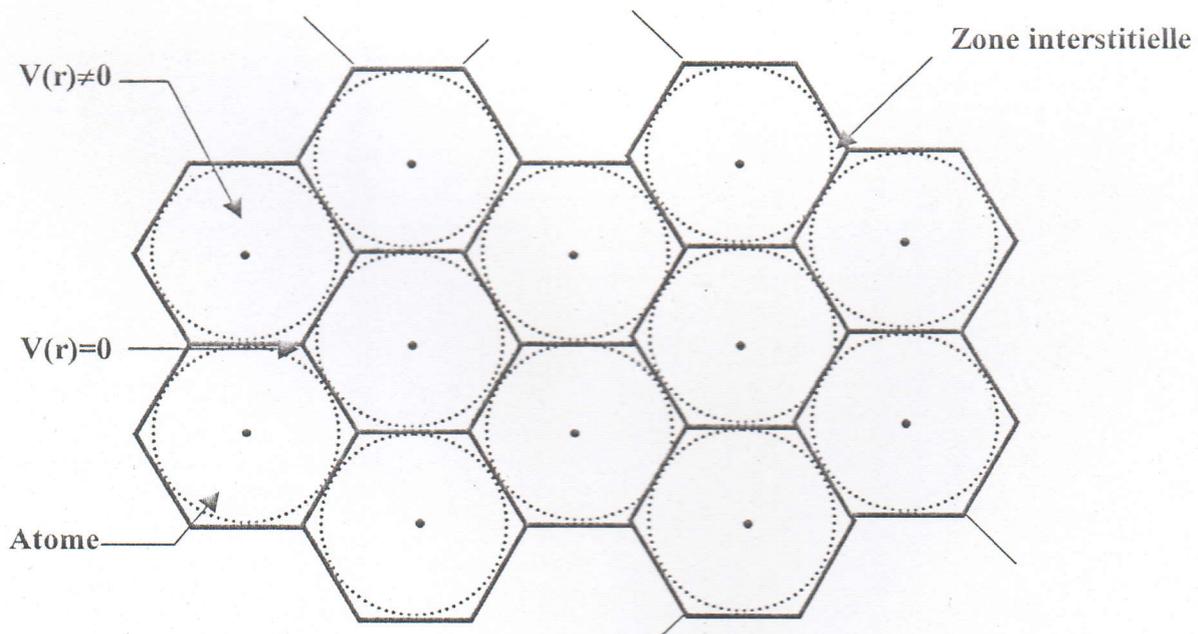


Fig. 2 : Cellule primitive type W.S et potentiel MT dans un réseau cristallin.

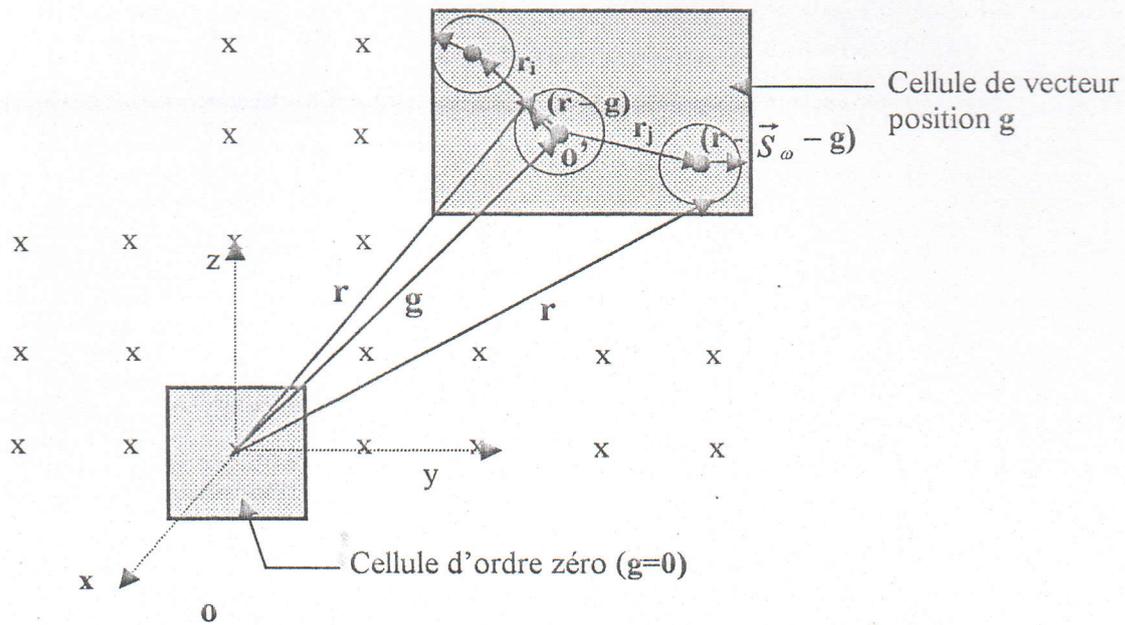


Fig. 3 : vecteurs position $(r - \vec{S}_\omega - g)$ dans une cellule de référence g contenant plus d'un atome

Par analogie avec les fonctions orbitales moléculaires, les fonctions d'onde ϕ_i sont définies pour un système périodique comme une fonction orbitale cristalline (C.O) monoélectronique exprimée à l'aide de l'approximation LCAO par la relation :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\omega} a_{\omega} \varphi_{\omega}(\Omega, \vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_{\omega}) \tag{a7-1}$$

dans laquelle φ_{ω} est définie par les équations (a1-1 , a1-3) selon que le système à étudier soit à couches ouvertes ou fermées, elle est appelée orbitale atomique cristalline (A. C. O).

$\vec{g} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ 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.

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

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

φ_{ω} : la $\omega^{\text{ième}}$ orbitale de l'atome de vecteur position \vec{S}_{ω} (fig.3).

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 :

$$\varphi_{\omega}(\vec{k}, \vec{r}) = N^{-1/2} \sum e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}} \varphi_{\omega}(\Omega, \vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_{\omega}) \quad (\text{a7-2})$$

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) = N^{-1/2} \sum_{\omega} \sum_{\vec{g}} a_{\omega i}(\vec{k}) \varphi_{\omega}(\Omega, \vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_{\omega}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}} \quad (\text{a7-3})$$

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

La présence du vecteur d'onde \vec{k} dans les (A. C. O) $_{\omega}$ nécessite, par analogie au découpage cellulaire effectué dans le RD, un découpage du RR en zone, appelée Zone de Brillouin[4,47,48].

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

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

$$\varphi_{\omega}(\vec{k}_i, \vec{r}) = N^{-1/2} \sum e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{g}} \varphi_{\omega}(\Omega, \vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_{\omega}) \quad (\text{a7-4})$$

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

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

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

Les meilleures orbitales cristallines (O.C) et les énergies qui leur sont associées sont déterminés à partir des équations intégral-différentielles (a6-1, ..., a6-4) de Roothaan-Pople-Nesbet, réécrites pour un système périodique sous la forme :

$$F(\vec{k})A(\vec{k}) = S(\vec{k})A(\vec{k})E(\vec{k}) \quad (a7-5)$$

$$F^\alpha(\vec{k})A^\alpha(\vec{k}) = S^\alpha(\vec{k})A^\alpha(\vec{k})E^\alpha(\vec{k}) \quad (a7-6)$$

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

dans lesquelles :

$F(k)$ est la matrice de Fock dans le réseau réciproque :

$$F(\vec{k}) = \sum_{\vec{g}} F(\vec{g}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}} \quad (a7-7)$$

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

$A(k)$: matrice des vecteurs propres $a_{\omega}(\vec{k})$ de l'approximation LCAO (a7-3)

$S(k)$: matrice de recouvrement entre les fonctions de Bloch $(\varphi_{\omega}(\vec{k}, \vec{r}))$.

$E(k)$: matrice énergie diagonale.

Les coefficients $a_{\omega}(\vec{k})$ sont déterminés en résolvant le système d'équation (a7-5) (resp. (a7-6)) avec la méthode SCF.

a8- Matrice de Fock d'un système à couches fermées :

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

- Notation des opérateurs dans le programme CRYSTAL :

1. Dans le réseau réciproque :

$$F(\vec{k}) = F(12\vec{k}) = F_{12}^k = \sum_{\vec{g}} F_{12}^k \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}} \quad (a8-1)$$

2. Dans le réseau direct :

$$F_{12}^g = \langle 1\bar{0} | \hat{F} | 2\bar{g} \rangle$$

$$= \langle \varphi_1(\Omega, \vec{r} - \vec{S}_1) | \hat{F} | \varphi_2(\Omega', \vec{r} - \vec{S}_2 - \vec{g}) \rangle \quad (\text{a8-2})$$

on adoptera les mêmes symboles pour les opérateurs intervenant dans la détermination de l'opérateur F_{12}^g (resp. F_{12}^k).

La matrice de Fock est composée de deux parties ; l'une regroupant les intégrales monoélectroniques (H_{12}^g) et l'autre les intégrales biélectroniques (B_{12}^g) :

$$F_{12}^g = H_{12}^g + B_{12}^g \quad (\text{a8-3})$$

dans laquelle :

$$H_{12}^g = T_{12}^g + Z_{12}^g \quad (\text{a8-4})$$

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

$$T_{12}^g = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int \varphi_1(\Omega, \vec{r} - \vec{S}_0) \nabla^2 \varphi_2(\Omega, \vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_2) d\vec{r} \quad (\text{a8-5})$$

$$Z_{12}^g = -\sum_{\vec{T}} \sum_a \int \varphi_1(\Omega, \vec{r} - \vec{S}_a) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{T} - \vec{S}_a|} \varphi_2(\Omega, \vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_a) d\vec{r} \quad (\text{a8-6})$$

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

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

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

$$B_{12}^g = C_{12}^g + X_{12}^g \quad (\text{a8-7})$$

avec

$$C_{12}^g = \sum_{\vec{l}} \sum_{3,4} \sum_{\vec{h}} P_{34}^l \int \varphi_1(\Omega, \vec{r} - \vec{s}) \varphi_2(\Omega, \vec{r} - \vec{s} - \vec{g}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_3(\Omega', \vec{r}' - \vec{s} - \vec{l}) \varphi_4(\Omega', \vec{r}' - \vec{s} - \vec{l} - \vec{h}) d\vec{r} d\vec{r}' \quad (\text{a8-8})$$

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

$$X_{12}^g = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{l}} \sum_{3,4} \sum_{\vec{h}} P_{34}^l \int \varphi_1(\Omega, \vec{r} - \vec{s}) \varphi_3(\Omega, \vec{r} - \vec{s} - \vec{h}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_2(\Omega', \vec{r}' - \vec{s} - \vec{g}) \varphi_4(\Omega', \vec{r}' - \vec{s} - \vec{l} - \vec{h}) d\vec{r} d\vec{r}' \quad (\text{a8-9})$$

(P_{34}^l) est la matrice densité d'énergie dans le réseau direct (III. f-2).

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

$$E = E_k + E_{ex} + E_c \quad (\text{a8-10})$$

$$E_k = \sum_{1,2} \sum_{\vec{g}} P_{12}^g T_{12}^g : \text{énergie cinétique} \quad (\text{a8-11})$$

$$E_{ex} = \frac{1}{2} \sum_{1,2} \sum_{\vec{g}} P_{12}^g X_{12}^g : \text{énergie d'échange} \quad (\text{a8-12})$$

$$E_c = E_{ne} + E_{ee} + E_{nn} : \text{énergie coulombienne} \quad (\text{a8-13})$$

$$E_{ne} = E_{en} = \frac{1}{2} \sum_{1,2} \sum_{\vec{g}} P_{12}^g Z_{12}^g : \text{énergie d'interaction électron-noyau} \quad (\text{a8-14})$$

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{1,2} \sum_{\vec{g}} P_{12}^g C_{12}^g : \text{énergie d'interaction électron-électron} \quad (\text{a8-15})$$

$$E_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{h}} \sum_{a,b} \frac{Z_a \cdot Z_b}{|\vec{S}_a - \vec{S}_b - \vec{h}|} : \text{énergie d'interaction noyau-noyau.} \quad (\text{a8-16})$$

- Les différentes énergies avec la matrice densité d'énergie sont calculées et données en Output par le programme CRYSTAL.
- Le calcul des énergies définies par les équations (a8-11, a8-15) nécessite au préalable le calcul de la matrice densité d'énergie P_{12}^g .

a9- Matrice de Fock d'un système à couches ouvertes (UHF-Pople-Nesbet):

La matrice de Fock du système d'équation (a7-6) de Pople-Nesbet est établie dans une base de fonctions de Bloch (a7-3) avec des fonctions orbitales atomiques $\varphi_{\omega}^{\alpha}(\Omega, \vec{r} - \vec{g} - \vec{s}_{\omega})$ et $\varphi_{\omega}^{\beta}(\Omega, \vec{r} - \vec{g} - \vec{s}_{\omega})$.

Les éléments de matrice $S_{\omega\nu\vec{g}}$, $F_{\mu\nu\vec{g}}^{\alpha}$, $F_{\omega\nu\vec{g}}^{\beta}$, $P_{\omega\nu\vec{g}}^{\alpha}$ et $P_{\omega\nu\vec{g}}^{\beta}$ sont déterminés par cellule élémentaire (\vec{g}) d'une manière analogue à celle de la molécule à couches ouvertes (III.A-a6).

b- Approximation de Mollest-Plesset :

Pour considérer les effets de la corrélation entre les électrons d'un système à symétrie ponctuelle Mollest et Plesset[23] ont proposé une reformulation de l'hamiltonien de HF(a-1). L'approche consiste à décrire un système polyélectronique à symétrie ponctuelle à partir d'un hamiltonien général :

$$H = H_{HF} + \lambda V \quad (b-1)$$

dans lequel H_{HF} est l'hamiltonien de HF monoélectronique (a-1) et λV une perturbation définie par une relation analogue à celle de la corrélation :

$$\lambda V = H_{exact} - H_{HF} \quad (b-2)$$

où H_{exact} représente l'hamiltonien exacte du système et λ un paramètre sans dimension.

La fonction d'onde totale et l'énergie du système à l'état fondamental sont obtenues en résolvant l'équation (a-1) à l'aide de la théorie de perturbation[23]

$$\psi_{\lambda} = \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \lambda^3 \psi^{(3)} + \dots \quad (b-3)$$

$$E_{\lambda} = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots$$

généralement dans le calcul de l'énergie (b-3) on prend $\lambda=1$.

On distingue selon l'importance de la corrélation différentes approximations de Mollest-Plesset établies à partir du développement (b-3). Une approximation de

Mollet-Plesset est représentée par le symbole (MP_x , $x=1, 2, 3, 4, 5$), l'indice « x » indique l'ordre limite considéré dans (b-3), pour $x=1$ (MP_1) on trouve l'approximation de HF (a-1).

c- L'approximation de la fonctionnelle Densité (DFT) :

L'approximation HF(A.III-a) bien qu'elle soit adaptée à de multiples programmes de calcul[54,55], reste peu précise pour l'étude des systèmes où l'effet de la corrélation est important. Des algorithmes de calcul traitant à la fois de la corrélation et de la procédure de HF existent mais sont limités aux systèmes moléculaire ou solide de faibles dimensions. Actuellement l'approximation de la densité fonctionnelle (DF) se présente comme une alternative prometteuse à celle de HF car non seulement elle tient compte de la corrélation mais offre des possibilités de calcul réelles pouvant être appliquées à de larges systèmes.

Dans l'approximation de la DF, basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn[56,57,58], l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soumis à un potentiel statique $V(r)$ est déterminée au minimum de la fonctionnelle énergie :

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

dans laquelle :

- $\rho(\vec{r})$ représente la densité des électrons à la position \vec{r} .
- Le deuxième et le dernier terme expriment respectivement les interactions de coulomb entre les électrons (E_{ee}) et les noyaux (E_{NN}). La charge d'un électron est remplacée par la densité d'électrons locale $\rho(\vec{r})$.
- $E_{kxc}[\rho]$ est une fonctionnelle de la densité contenant à la fois l'énergie cinétique, d'échange et de corrélation entre les électrons.

L'établissement d'une procédure de minimisation de l'expression (c-1) ne peut aboutir sans une forme plus explicite de la fonctionnelle $E_{kxc}[\rho]$ en raison de la contribution de l'énergie cinétique dans celle-ci.

Durant la période 1926-1951, Thomas-Fermi[59,60,61] ensuite Slater[61,62] ont établis successivement des formes analytiques pour les termes cinétique, d'échange et de corrélation ensemble dépendants de la densité des électrons.

Aujourd'hui encore l'approximation de Thomas-Fermi-Slater appelée méthode X_α constitue une référence utile à la DF dans l'étude des systèmes à plus d'un atome .

c1- Procédure de Kohn – Sham[55,63,64,65] :

La procédure de KS est analogue à celle de HF avec en plus les effets d'échange et de corrélation. Pour aboutir à un hamiltonien monoélectronique la fonctionnelle $E_{kxc}[\rho]$ est décomposée selon le schéma de Thomas – Fermi – Slater :

$$E_{kxc}[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (c-2)$$

$T[\rho]$ et $E_{xc}[\rho]$ sont deux fonctionnelles, l'une ($T[\rho]$) purement cinétique, l'autre faisant intervenir seulement l'échange et la corrélation.

L'équation (c-1) est alors réécrite sous la forme :

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (c-3)$$

la densité totale des électrons est définie comme dans l'approximation d'HF par la relation :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^v |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (c-4)$$

La sommation est étendue à tous les états occupés par les N électrons. $\psi_i(\vec{r})$, n'est pas une fonction d'onde (O.M ou O.C) monoélectronique, mais une quantité auxiliaire servant à représenter la densité $\rho(\vec{r})$. Dans une procédure de

minimisation self- consistent, il est nécessaire de définir un ensemble base « BS » auxiliaire pour déterminer la densité des électrons à l'état fondamental.

L'application du principe variationnel à partir de l'équation (c-3) avec la densité

d'électrons (c-4) conduit à l'équation de Kohn – Sham monoélectronique :

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eN}(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + \mu_{xc}(\vec{r}) \quad (c-6)$$

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

$$V_{eN}(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}|} \quad (c-7)$$

$$U_{ee}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r}_1 \quad (c-8)$$

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

$$\mu_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\rho(\vec{r}))}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (c-9)$$

Les équations (c-4, c-9, c-6) constituent dans l'ordre une séquence de la procédure de calcul SCF-KS :

$$\{\rho^{(0)}\} \rightarrow \mu_{xc}^{(0)} \rightarrow H_{KS}^{(0)} \rightarrow \{\psi_i^{(0)}\} \rightarrow \rho^{(1)} \rightarrow \dots$$

La forme explicite de la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ étant inconnue, une telle séquence ne peut aboutir, on est ainsi amené dans toute application de la DF à considérer une description approximative de $E_{xc}[\rho]$.

c2- Approximation de la densité locale (LDA):

Les propriétés locale d'un gaz homogène sont supposées proches de celles d'un gaz d'électrons homogène caractérisé par une variation lente de la densité d'électrons :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 + \bar{\rho}(\vec{r}) \quad (\text{c2-1})$$

ρ_0 est supposée constante, caractéristique d'un gaz d'électron uniforme.

$\bar{\rho}(\vec{r})$ est une variation faible autour de ρ_0 ($\bar{\rho}(\vec{r})/\rho_0 \rightarrow 0$).

Avec une telle approche l'énergie d'échange et de corrélation est définie à partir de la relation [66,67] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{a})$$

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{b}) \quad (\text{c2-2})$$

dans laquelle :

- $\mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(\vec{r})$.
- La polarisation due au spin est représentée dans (c2-2b) par les densités de spin locale ρ_{\uparrow} (spin up) et ρ_{\downarrow} (spin down).

L'expression (c2-2) de $E_{xc}[\rho]$ substituée dans (c-9) détermine le potentiel d'échange et de corrélation locale $\mu_{xc}^{LDA}(\rho)$. L'énergie totale résultante de la procédure de calcul SCF-KS décrite précédemment est donnée par :

$$E = \sum_i \mathcal{E}_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r}) [\mathcal{E}_{xc}(\rho(\vec{r})) - \mu_{xc}(\rho(\vec{r}))] d\vec{r} + \sum \frac{Z_A \cdot Z_B}{r_{AB}} \quad (\text{c2-3})$$

l'approximation LDA convenant pour les calculs SCF-KS présente des résultats contradictoires avec l'expérimental pour i) les oxydes de métaux de transition , ii) isolant iii) matériaux magnétiques non dopés [77,78] et des énergies de liaison surestimées.

c3- Approximation du gradient généralisé (GGA) [66,67,69] :

La densité des électrons (c2-1) est représentée par une relation plus générale caractéristique d'un gaz d'électrons non uniforme :

$$\rho(\vec{r}) = \rho\left(\frac{\vec{r}}{r_0}\right) \quad (c3-1)$$

l'énergie d'échange et de corrélation par électron peut être développée à partir de (c3-1) sous la forme :

$$\bar{\mathcal{E}}_{xc}[\rho] = \mathcal{E}_{xc}[\rho] + \mathcal{E}_{xc}^{(2)} |\nabla \rho(\vec{r})|^2 + \dots \quad (c3-2)$$

l'équation (c3-2) substituée dans (c2-2) détermine l'énergie totale de corrélation et d'échange dans l'approximation GGA :

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}(\rho) &= \int \mathcal{E}_{xc}(\rho) \rho(r) dr + \int \mathcal{E}_{xc}^{(2)} |\nabla \rho(r)|^2 dr + \dots \\ &= E_{xc}^{LDA} + \int \mathcal{E}_{xc}^{(2)} |\nabla \rho(r)|^2 dr + \dots \end{aligned} \quad (c3-3)$$

le deuxième terme traduit la contribution de l'approximation GGA dans la LDA. L'introduction de la polarisation due au spin dans un développement du deuxième ordre de l'énergie $\bar{\mathcal{E}}_{xc}[\rho]$ (c3-2) permet d'établir une expression plus générale de $E_{xc}^{LSDA}(\rho)$ (c2-2b) :

$$E_{xc}^{GGA-LSDA}(\rho) = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla \rho_{\uparrow}, \nabla \rho_{\downarrow}, \nabla \rho_{\uparrow} \cdot \nabla \rho_{\uparrow}, \nabla \rho_{\downarrow} \cdot \nabla \rho_{\downarrow}) dr \quad (c3-4)$$

c4- L'approximation de la densité non locale (NLDA) [56, 66, 67, 69]:

Les énergies d'échange et de corrélation sont décrites séparément comme des fonctionnelles simples de la densité des électrons :

$$E_{xc}^{NLDA}[\rho] = \left\{ E_x^{LDA}[\rho] + E_x^G[\rho, |\nabla \rho|] \right\} + \left\{ E_c^{LDA}[\rho] + E_c^G[\rho, |\nabla \rho|] \right\} \quad (c4-1)$$

$$E_{xc}^{NLSDA}[\rho] = \left\{ E_x^{LSDA}[\rho] + E_x^G(\rho, \rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, |\nabla \rho_{\uparrow}|, |\nabla \rho_{\downarrow}|) \right\} + \left\{ E_c^{LSDA}[\rho] + E_c^G[\rho, \rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, |\nabla \rho_{\uparrow}|, |\nabla \rho_{\downarrow}|] \right\} \quad (c4-2)$$

E_x^G et E_c^G sont les corrections gradient respectives des énergies d'échange et de corrélation.

c5- Modèles de fonctionnelles d'échange et de corrélation :

L'approximation LDA (i.e LSDA) sous la forme (c4-1) constitue une commune référence pour de nombreux modèles. L'expression analytique de la

fonctionnelle d'échange locale la ^{Wien} mien adaptée à un calcul ab- initio utilisant la DF est celle d'un gaz d'électrons homogène de Slater ($X\alpha$)[56] ou de la GGA de Becke[66,67,69] :

$$E_x[\rho] = \rho_{\downarrow}^{4/3} g(x_{\downarrow}) + \rho_{\uparrow}^{4/3} g(x_{\uparrow}) \quad (c5-1)$$

dans laquelle :

$$g(x_{\downarrow}) = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{bx^2}{1+6bx \sinh^{-1} x} \quad (c5-2)$$

$$x_{\downarrow} = \frac{\nabla \rho_{\downarrow} \cdot \nabla \rho_{\downarrow}}{\rho_{\downarrow}^{4/3}} \quad x_{\uparrow} = \frac{\nabla \rho_{\uparrow} \cdot \nabla \rho_{\uparrow}}{\rho_{\uparrow}^{4/3}} \quad (c5-3)$$

↘ Le second terme dans (c5-2) représente une correction gradient de la fonctionnelle d'échange de Slater ($X\alpha$) d'un gaz d'électron homogène uniforme ($b=0$).

↘ Une valeur de 0.0042 Hartree est définie par Becke pour le paramètre b .

La fonctionnelle de corrélation est souvent modélisée par des courbes de tendance tracée à partir des données des travaux effectués par Ceperley-Alder[66,67,69] ou Gell- Man- Brucker[66,67,69] sur des densités d'électrons uniformes. Les courbes de tendance obtenues sont paramétrisées selon la densité d'électron à étudier.

De nombreux modèles de fonctionnelles de corrélation sont disponibles avec ceux de l'échange dans les programmes Gaussian94 et Crystal98. le calcul séparé de l'énergie d'échange de celle de la corrélation à l'aide de mots clés appropriés dans le programme CRYSTAL98 nécessite l'utilisation de bases auxiliaires (paragraphe A. III-d) qui pour la majorité des éléments chimiques ne sont pas définies. Des modèles dit « Hybrides » représentent la fonctionnelle

$E_{xc}[\rho]$ par une combinaison mixte d'une fonctionnelle d'échange de HF et de fonctionnelles d'échange et de corrélation modélisées de la DF sont également disponibles dans les programmes Gaussian94 et CRYSTAL98. L'introduction

de bases auxiliaire dans des calculs utilisant des modèles hybrides n'est pas nécessaire. Parmi les modèles hybrides on trouve ceux de Becke à trois paramètres que nous avons utilisé dans nos calculs :



c6- B3LYP :

Modèle hybride de Becke à trois paramètres (B3) A, B et C dans lequel la fonctionnelle d'échange et de corrélation est définie par la relation :

$$E_{xc}[\rho] = A E_{x(S)} + (1-A) E_{x(HF)} + B E_{x(B)} + \frac{E_{c(VWN)} + C E_c^{NLDA}(LYP)}{C E_{c(LYP)} + (1-C) E_{c(VWN)}} \quad (c6-1)$$

où :

↘ $E_x(S)$, $E_x(HF)$ et $E_x(B)$ sont les fonctionnelles d'échange respectives de Slater [66,67,69] (équation (c5-2) avec $b=0$), de HF [66,67,69] et de Becke [66,67,69] (c5-1).

↘ $E_c^{NLDA}(LYP)$ et $E_c(VWN)$ représentent les fonctionnelles de corrélation respectives de Lee- Yang- Parr (LYP) [66,67,69] et de Vosko- Wilk- Nusair (VWN) [66,67,69]. Les deux fonctionnelles sont déterminées à partir de l'approximation LSDA – GGA.

$A=0.80$, $B=0.72$ et $C=0.81$ sont les trois paramètres empiriques de Becke [66,67,69].

c7- B3PW91 :

Modèle de Becke à trois paramètres, la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ est définie par une expression analogue à (c6-1) où la fonctionnelle de corrélation est remplacée par celle de Perdew – Wang 1991 (PW91) [66,67,69] établit à partir de l'approximation LDA – GGA.

c8- KS – LCAO :

L'approche est semblable à celle de HF – LCAO (III-a). Les propriétés de l'état fondamental sont déterminées par cellule. La performance de la DF – LCAO ponctuelle ou périodique dépend de la modélisation de la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ et de la précision d'intégration numérique de celle-ci. La procédure

d'intégration de Becke[66,67,69] et Savin[66,67,69], adaptées au programmes CRYSTAL permettent une telle précision.

c9- Procédure d'intégration de Becke :

La contribution de l'énergie d'interaction entre les électrons dans l'énergie totale d'un système ponctuel périodique est calculée séparément à partir de la relation :

$$E^{DF} = \int_{\text{cellule unité}} \mathcal{E}^{DF}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{c9-1})$$

$\mathcal{E}^{DF}(\vec{r})$ représente une densité d'énergie d'échange et de corrélation.

Le schéma de partition de Becke permet de décomposer l'intégrale où chaque terme de la somme est centré sur un atome de la structure moléculaire ou cristalline :

$$E^{DF} = \sum_A^N \int \mathcal{E}^{DF}(\vec{r}) W_A(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{a}) \quad (\text{c9-2})$$

$$E^{DF} = \sum_A \sum_{\vec{g}} \int_{\text{cell}} \mathcal{E}^{DF}(\vec{r}) W_{A,\vec{g}} d\vec{r} \quad (\text{b})$$

La somme sur A est étendue à tous les N atomes de la molécule (c9-2a) ou du cristal (c9-2b). L'intégrale (c9-2b) est une somme infinie d'intégrale par cellule unité \vec{g} .

$W_A(\vec{r})$ et $W_{A,\vec{g}}(\vec{r})$ sont des fonctions poids d'intégrales respectives des atomes de la molécule et du cristal.

$\mathcal{E}^{DF}(\vec{r})$ et $W_{A,\vec{g}}$ dans (c9-2b) possède la périodicité du réseau cristallin :

$$\mathcal{E}^{DF}(\vec{r} + \vec{g}) = \mathcal{E}^{DF}(\vec{r}); \quad W_{A,\vec{g}}(\vec{r} + \vec{g}) = W_{A,\vec{g}}(\vec{r}) \quad (\text{c9-3})$$

la fonction poids d'intégration $W_A(\vec{r})$ est construite à partir de modèle de fonction poids atomique $\omega_A(\vec{r})$ proposés par Becke[66,67,69] et Savin[66,67,69].

Dans la partition de Becke, le domaine d'intégration de l'équation (c9-2b) est un polyèdre centré sur un atome construit sur le modèle de cellule monoatomique

de Wigner-Seitz (Fig.2). Le calcul de l'intégrale (c9-2b) dans un domaine cellulaire polyédrique se simplifie considérablement à l'aide de l'équation (c9-3) pour être ramener à celui d'une intégrale définie dans tout l'espace :

$$E^{DF} = \sum_A^M \int_{space} \mathcal{E}^{DF}(\vec{r}) \cdot W_{A,\vec{g}}(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (c9-4)$$

M est le nombre d'atome dans une cellule.

La forme d'intégrale (c9-4) est identique à celle d'un système moléculaire décrit à l'aide de l'équation (c9-2a).

d- LES BASES :

Du principe même des procédures de calcul LCAO-RHF-Roothaan[23,25,35] et LCAO-UHF-PN[4,36,42] il est nécessaire de définir au préalable une base de fonction spin-orbitales (d1, d2, d3) dans lesquelles les OMs (ou OC) sont représentées par des combinaisons linéaires :

$$\left. \begin{aligned} \varphi_i(r) &= \sum_{p=1}^A c_{ip} f_p(r) & (d-1) \\ \varphi_i^\alpha(r) &= \sum_{n=1}^B a_{in} f_n^\alpha(r) \\ \varphi_i^\beta(r) &= \sum_{m=1}^C b_{im} f_m^\beta(r) & (d-2) \\ \varphi_\omega(\Omega, \vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_\omega) &= \sum_{n=1}^S K_{\omega n} f_n(r) & (d-3) \end{aligned} \right\} (1)$$

Les sommes dans (1) sont étendues à toutes les fonctions $f(r)$ formant les bases de dimensions finies A, B, C et \cancel{S} . Les fonctions $f(r)$, centrées sur les nucléons, sont choisies selon deux critères i) un petit nombre de fonction doit suffire pour décrire au mieux les propriétés physico - chimiques de l'état fondamental, ii) un calcul analytique d'intégrales soluble et rentable.

Une meilleure représentation de l'état fondamentale se trouve ainsi confronter à un problème mathématique et du coût de la procédure de calcul. Une base dans (1) ne peut être convenable que si elle produit une représentation de l'état fondamental proche de la réalité (celle des équations a3-5, a7-1) au plus faible coût financier.

d1- Les fonctions orbitales atomiques :

Les fonctions d'une base peuvent être simples ou écrites sous forme de combinaison linéaire d'un certain nombre de fonction orbitale atomique de Slater ou de fonctions Gaussiennes.

d2- Les fonctions de Slater (STO) [23,76,77,78,79,80,81,82,90]::

La forme analytique des fonctions de Slater (STO) est modélisée sur celle d'une fonction hydrogénoïde[23].

$$STO(n, l, m, r, \theta, \phi, Z_{eff}) = N r^{n-1} \exp\left(-\frac{Z_{eff} r}{n}\right) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (d2-1)$$

où N est un facteur de normalisation, Z_{eff}/n la charge effective du nucléons.

L'utilisation d'une STO comme fonction de base satisfait seulement l'un des critères mentionné précédemment (i), elle permet une bonne description des O.M (ou O.C) mais un calcul d'intégrale biélectronique (a8-7) insoluble.

d3- Les fonctions Gaussiennes (GTO) :

Les orbitales atomiques sont également représentées à l'aide de fonctions gaussiennes semblable à des STO (fig4).

$$GTO(\alpha, \beta, p, q, h, x, y, z) = N x^p y^q z^h \exp(-\alpha r^2) \quad (d3-1)$$

p, q et h des nombres entiers ; $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$.

$L = p + q + h$ est défini par analogie comme un moment angulaire orbitale, les GTO sont alors représentatives des orbitales s ($L=0$) ; p ($L=1$) ; d ($L=2$) ;

Une représentation gaussienne des orbitales atomiques, moins précise que celle d'une STO (fig.4) ; permet de résoudre sans difficulté le problème d'évaluation des intégrales biélectroniques.

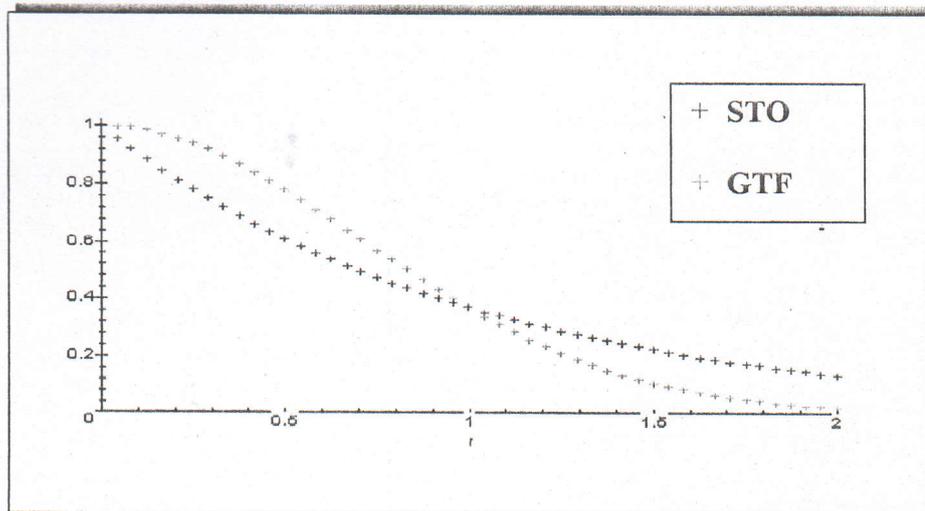


Fig.4 : Représentation des fonctions STO et GTO. Du comportement asymptotique d'une GTO résulte une densité d'électron erronée (quand $r \rightarrow 0$) et une description peu précise des électrons de valence (quand $r \rightarrow \infty$).

d4- Les fonctions de Slater approximatives (STO-nG) :

Dans la pratique les STO sont construites à partir d'une combinaison linéaire d'un nombre limité (n) de fonction GTO (nG) à exposant (α_i) variable (fig.5) :

$$STO = \sum_{i=1}^n d_i (GTO(\alpha_i)) \quad (d4-1)$$

Les $GTO(\alpha_i)$ intervenant dans (d4-1) sont définies comme des fonctions gaussiennes primitives (GTF). On retrouve dans l'approximation (d4-1) appelée

également contraction, l'avantage descriptive d'une STO et la possibilité de calcul d'intégrales d'une GTO.

L'équation (d4-1) substituée dans (d-1) détermine l'expression représentative des OM (ou OC) :

$$\varphi_i(r) = \sum_{i=1}^A c_{ip} \left(\sum_p d_p (GTO(\alpha_p))_p \right) \quad (d4-2)$$

d5- Contraction d'une base :

Généralement le nombre de facteurs variables est limité dans un calcul SCF ainsi les coefficients d_i et les exposants α_i sont fixés et seuls les coefficients c_{ip} sont à optimiser, pour cela une contraction de base est nécessaire. Les GTO dans (d4-1) forment une base d'ordre n pour les STO: Une contraction consiste à redéfinir une nouvelle base pour les même STO d'ordre inférieur à n en décomposant la combinaison linéaire dans (d4-1) :

$$\begin{aligned} STO &= \sum_{i=1}^n d_i (GTO(\alpha_i))_i \\ &= \sum_{i=1}^{n-p} d_i (GTO(\alpha_i))_i + \sum_{i=n-p+1}^{n-s} d_i (GTO(\alpha_i))_i + \dots + \sum_{i=1}^n d_i (GTO(\alpha_i))_i \\ &= N_1 STO_1 + N_2 STO_2 + \dots \quad (d5-1) \\ &= \sum_{i=1}^n N_i STO_i \end{aligned}$$

ou N_i sont les constantes de normalisation pour chaque sous groupe de GTO définissant une ($STO_i - NG_i$).

Les OMs (ou OC) (d4-2) sont alors représentées dans une nouvelle base résultante de la contraction :

$$\varphi_i(r) = \sum_{i=1} c_i (N_i STO_i) \quad (d5-2)$$

Où seuls les coefficients « c_i » sont optimisés dans un calcul SCF.

d6- Symboles de contraction :

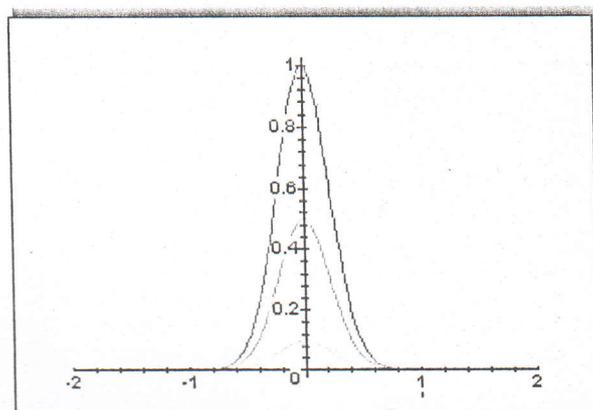
$$\begin{aligned} (nX) &\longrightarrow [n'X] \quad \text{ou} \quad (nX)/[n'X] \\ (nX, nY) &\longrightarrow [n'X, n'Y] \quad \text{ou} \quad (nX, nY)/[n'X, n'Y] \end{aligned}$$

$X, Y = s, p, d \dots\dots$

La description des fonctions d'ondes (OM) (ou CO) de l'état fondamental dans la procédure LCAO – RHF – Roothaan ou LCAO – UHF – PN résulte de deux approximations , **i)** le nombre de terme dans la somme (a3-5) est réduit a celui de la base , **ii)** les STO de la base sont approximatives (STO – nG).

On distingue selon la nature de l'élément chimique ou du système physique à étudier différentes sortes de bases. Nous décrivons dans ce qui suit l'ensemble des bases utilisées dans nos calculs. Les limites de chacune des bases déduites de références diverses [66,67,68,69,70,71,72,73,74,75,76,77] et du travail personnel sont également discutées.

a)



b)

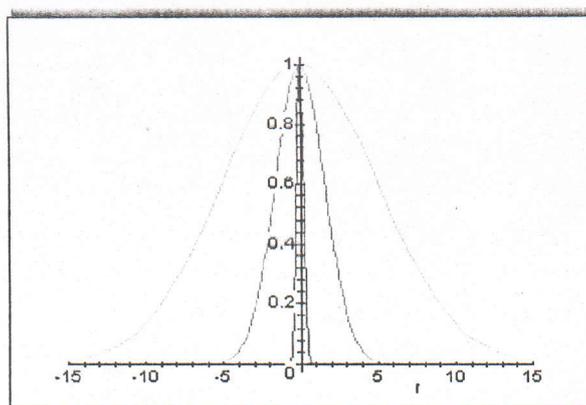


Fig. 5: influence des exposants et les coefficients de contraction sur l'allure des GTO :

a) la variation en fonction des coefficients de contraction.: — 1, — 0.5 et — 0.1.

b) la variation en fonction des exposants . — 10, — 0.2 et — 0.02.

d7- Base minimale :

Une base ou a chaque type d'orbitale atomique occupée dans son état fondamentale est associée une fonction STO unique.

Les (STO-3G) sont les plus utilisées dans une base minimale, les exposants des fonctions gaussiennes sont les mêmes pour les orbitales atomiques de même nombre quantique principale. Une base avec un nombre minimal de fonctions produit une mauvaise description[76,77,78,79,80,81,82,83,84,85,86,87,88,89,90].

De même les éléments chimiques d'une même ligne (tableau.I) ayant un nombre d'électrons différents ne peuvent être décrit à partir d'une base unique.

Ligne	1	2	3	4	4	5	5
Nombre D'éléments	H – He	Li – Ne	Na– Ar	K – Ca	Sc – Kr	Rb – Sr	Y – Xe
	1	5	9	13	18	22	27

Tableau. I : représentation du nombre de fonction d'une base minimale pour les éléments chimiques.

d8- Bases étendues[23,78,89,90] :

Dans de telles bases une orbitale atomique est représentée par plus d'une (STO- NG).

d8.1-base étendue double – zeta (DZ) : une orbitale atomique est décrite par deux fonctions de base (STO_i – N_iG_i) contractée. De même il existent des bases triples – zeta (TZ) et quadruple – zeta (QZ).

d8.2- base étendue divisée(K-LMG) : les fonctions (STO-nG) d'une base étendue sont associées différemment aux orbitales atomiques. Les fonctions gaussiennes à large exposant sont attribuées aux orbitales de cœur, celles à faible exposant aux orbitales de valence. L'ensemble des (STO-nG) à faible exposant forment une base de valence étendue. Les fonctions gaussienne de

valence sont également affectées différemment (valence – split) aux orbitales atomiques de valence, les exposants les plus faibles caractérisent les orbitales les plus externes (diffuses). La répartition des fonctions (STO-nG) d'une base étendue selon la description précédente est représentée par les symboles : K-LMG, K-LM+G et K-LMG* (i.e : K-LMG(d))

↓ K et L+M sont les nombres de fonctions gaussiennes respectives des orbitales de cœur et de valence. Chaque orbitale de cœur est représentée par une STO, tandis que celle de valence par deux STO, l'une avec L gaussiennes et la seconde avec M gaussiennes.

↓ La signe (+) indique la présence d'une orbitale de valence diffuse.

La description de molécules fortement polarisées est affectée par la rigidité des (STO-nG) (ces derniers sont centrées sur la position des nucléons). L'introduction de fonctions flexibles ou polarisées est nécessaire pour décrire de telles molécules. Dans la pratique, l'utilisation d'une fonction orbitale de type p ou d permet d'assurer la flexibilité d'une base étendue. Le signe * (p ou d) indique la présence d'une fonction polarisée dans une base K-LMG.

d9- Base de valence avec un potentiel effectif de cœur (ECP) :

Pour réduire l'effort d'un calcul SCF, on définit une base de fonction (STO-nG) seulement pour les électrons de valence. L'influence des électrons de cœur sur les électrons de valence est représentée par un potentiel effectif (ECP). On distingue des potentiels effectifs à petit cœur (l'orbitale de cœur la plus externe est compté avec ceux de la valence) et d'autre à large cœur (toutes les orbitales de cœur sont considérées). La forme du potentiel effectif est la somme de trois contributions :

$$W_{ps} = C + W_0 + SL \quad (d9-1)$$

Dans laquelle:

$$C = -\frac{Z_n}{r} \quad (d9-2)$$

$$W_0 = \sum_{k=1}^M r^{nk} \cdot C_k \cdot e^{-\alpha_k \cdot r^2} \quad (d9-3)$$

$$SL = \sum_{i=0}^3 \left\{ \sum_{k=1}^{N_l} r^{nkl} \cdot C_{kl} \cdot e^{-\alpha_{kl} \cdot r^2} \right\} P_l \quad (d9-4)$$

Z_n est la charge effective du nucléon, l le nombre quantique angulaire et P_l un opérateur de projection.

M , n_k , α_k , M_l , n_{kl} , C_{kl} et α_{kl} sont les paramètres de potentiel effectif.

Le programme CRYSTAL comporte un bibliothèque de paramètres ECP à large et petit cœur de références diverses[91]. Une base de valence avec un potentiel effectif de cœur est représentée par le symbole ECPnXY dans lequel n est le nombre d'électron de cœur de potentiel ECP, XY indique la référence des paramètres ECP.

e- Analyse de la Population de Mulliken :

La fonction orbitale moléculaire (OM) (a3-5) résultante d'un calcul SCF-LCAO est exprimée en terme de population électronique. La répartition du nombre total d'électrons sur les espaces de recouvrement entre les orbitales atomiques et les atomes de la molécule constitue l'analyse de la population de Mulliken[92,93,94,95,96].

Dans une telle analyse la densité totale des électrons est définie dans une base de fonction orbitale atomique (ϕ_μ) d'ordre N par la quantité :

$$\rho(r) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu} \phi_{\nu} \quad (e-1)$$

tandis que l'intégration de (e-1) détermine le nombre total des électrons de la molécule :

$$n = \int \rho(r) dr = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (e-2)$$

Les coefficients $P_{\mu\nu}$ sont les éléments de la matrice densité (a5-6) et $S_{\mu\nu}$ la matrice de recouvrement (a5-3).

L'utilisation de fonctions φ_{μ} orthonormalisées permet de séparer la somme dans (e-2) en deux termes :

$$n = \sum_{\mu}^N Q_{\mu\mu} + \sum_{\mu > \nu}^N \sum_{\mu\nu}^N Q_{\mu\nu} \quad (\text{e-3})$$

dans laquelle :

$$Q_{\mu\mu} = P_{\mu\mu} \quad \text{et} \quad Q_{\mu\nu} = 2P_{\mu\nu}S_{\mu\nu} \quad (\text{e-4})$$

$Q_{\mu\mu}$ et $Q_{\mu\nu}$ représentent les populations nettes attribuées respectivement à une fonction orbitale atomique φ_{μ} et à deux fonctions orbitales atomiques φ_{μ} et φ_{ν} qui se recouvrent.

On trouve également une seconde partition du nombre totale d'électrons faisant intervenir seulement une population globale :

$$n = \sum_{\mu}^N q_{\mu} \quad (\text{e-5})$$

la population globale q_{μ} de la fonction orbitale atomique φ_{μ} est définie comme suit :

$$q_{\mu} = P_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^N Q_{\mu\nu} \quad (\text{e-6})$$

La population nette de recouvrement $Q_{\mu\nu}$ (e-4) est partagée arbitrairement à part égale entre les orbitales atomiques. Un nombre A d'orbitales atomique associé à un atome détermine une population globale atomique :

$$q_A = \sum_{\mu}^A q_{\mu} \quad (\text{e-7})$$

avec une charge totale :

$$Q_A = Z_A - q_A \quad (\text{e-8})$$

Où Z_A est le numéro atomique de l'atome A.

De la même manière on définit une population de recouvrement totale entre deux atomes A et B par la quantité :

$$q_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B Q_{\mu\nu} \quad (e-9)$$

L'analyse de population de Mulliken est à prendre avec précaution du fait qu'elle dépend à la fois de la base de fonction utilisée et de la partition arbitraire de la population de recouvrement. Cependant elle permet d'obtenir des informations qualitatives sur la nature de la liaison entre les atomes de la molécule ou de la cellule élémentaire d'un système périodique.

f- Procédure d'Intégration dans la Zone de Brillouin

Dans une séquence de calcul SCF (HF ou KS) d'un système périodique il est nécessaire d'évaluer des intégrales de forme générales :

$$I = \frac{1}{V} \int_{\text{BZ}} f(\vec{k}) d\vec{k} \quad (f-1)$$

avec $f(\vec{k})$ une fonction périodique, \vec{k} un vecteur d'onde invariant par rapport au groupe de symétrie ponctuelle et V_{BZ} le volume de la zone de Brillouin (BZ).

L'intégration dans la première zone de Brillouin (FBZ) est mathématiquement compliquée. La difficulté du calcul d'intégrale résulte de la complexité du domaine d'intégration (ce dernier est défini par la géométrie variée de FBZ) et du nombre insuffisant de points \vec{k}_i où la fonction à intégrer est connue.

Afin de surmonter cette difficulté d'intégration, des méthodes approximatives ont été développés pour les réseaux cristallins bidimensionnels [4,63,44,97,98] et tridimensionnels [87,88,89,90,91,92,93,94,95]. Les méthodes de tétraèdre [98] et des points spéciaux [101,102,103,104,105,106] sont celles utilisées dans la plupart des procédures d'intégration dans FBZ. Tenant compte de la symétrie ponctuelle du réseau réciproque, le domaine d'intégration dans ces méthodes est réduit à la zone de Brillouin irréductible (IFBZ) (figure 4).

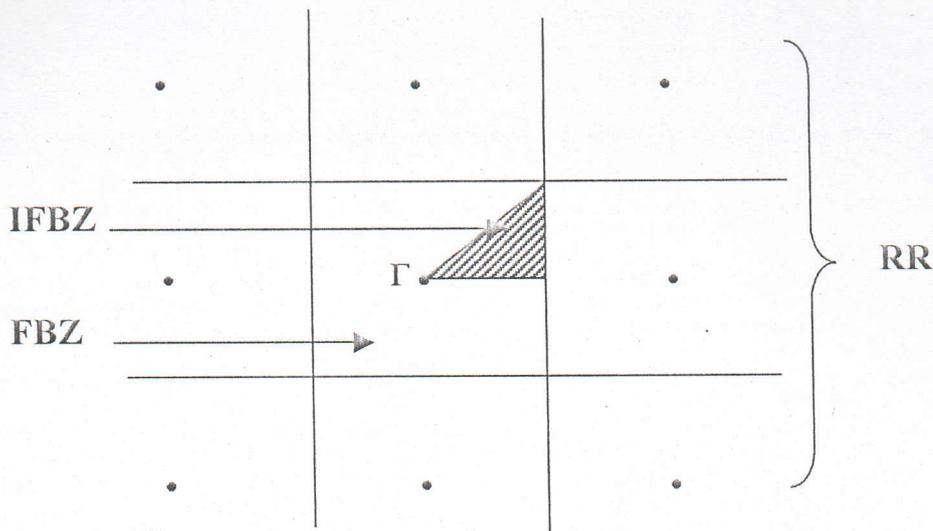


Fig. 4: FBZ et IFBZ d'un réseau carré.

Les méthodes numériques ne peuvent être appliquées dans notre cas où la forme analytique de $f(\vec{k})$ n'est pas simple. Cependant, l'utilisation d'une procédure d'interpolation de $f(\vec{k})$ à partir d'un certain nombre de points \vec{k}_i dans IFBZ permet de représenter l'intégrale (f-1) à l'aide d'une forme numérique approximative :

$$I = \frac{1}{V} \int_{\text{BZ}} f(\vec{k}) d\vec{k} = \sum_{i=1}^N \omega_i f(\vec{k}_i) \quad (\text{f-2})$$

Les points \vec{k}_i de nombre N appartiennent à IFBZ tandis que ω_i représente le poids de $f(\vec{k}_i)$ (i.e k_i) dans FBZ avec :

$$\sum_{i=1}^N \omega_i = 1 \quad (\text{f-3})$$

Parmi les fonctions utilisées pour l'interpolation de $f(\vec{k})$, celle d'une onde plane vérifiant la symétrie translatrice et ponctuelle du réseau cristallin est plus convenable. En effet $f(\vec{k})$ est développée en série de Fourier dans une base de fonction d'onde plane $A_m(\vec{k})$:

$$f(\vec{k}) = \sum_{m=0}^{\infty} f_m A_m(\vec{k}) \quad (\text{f-4})$$

$$\text{avec : } A_m(\vec{k}) = \frac{1}{h} \sum_{s \in G} e^{i\vec{k} \cdot (s \cdot \vec{R}_i)} \quad (\text{f-5})$$

h est un facteur de normalisation et ordre du groupe de symétrie ponctuelle G .

$\vec{R}_i = \sum_{i=1}^3 m_i \vec{a}_i$, vecteur du réseau direct, \vec{a}_i les vecteurs de translation fondamentaux.

$(s\vec{R}_i)$ représente l'effet d'une transformation s du groupe de symétrie ponctuel G sur un vecteur position \vec{R}_i . L'ensemble des positions $(s\vec{R}_i)_i$ décrivent une « étoile » formée des proches voisins distants de $|\vec{R}_i|$ d'un nœud de référence commun \vec{q}_0 . Une onde plane $A_m(\vec{k})$ est associée à chaque étoile (ensemble de proche voisin) de rayon $|\vec{R}_i|$. De la définition (f-5) de $A_m(\vec{k})$ résulte une procédure d'interpolation dans **FBZ** par étoile dont la qualité dépend du nombre d'étoile considérées. Les fonctions $A_m(\vec{k})$ associées à des étoiles différentes sont orthogonales et vérifient la relation :

$$A_m(\vec{k}) \cdot A_n(\vec{k}) = \sum_{i=1}^p C_{mn} \cdot A_i(\vec{k}) \quad (\text{f-6})$$

L'équation (f-4) substituée dans (f-2) détermine la forme approximative de $f(\vec{k})$ utilisée dans la plupart des procédures d'intégration dans **FBZ** :

$$\sum_{i=1}^N \omega_i f(\vec{k}_i) \approx \sum_{m=0}^M f_m \sum_{i=1}^N \omega_i A_m(\vec{k}_i) \quad (\text{f-7})$$

la somme est étendue seulement à un nombre M d'étoiles.

Les points \vec{k}_i sont définis dans **IFBZ** par la condition :

$$\sum_{i=1}^N \omega_i A_m(\vec{k}_i) = \delta_{m0} \quad (\text{f-8})$$

la méthode des points spéciaux et onde plane est basé sur la construction d'un réseau commensurable (grille) de symétrie ponctuelle identique à celle du réseau réciproque et de vecteurs de translations fondamentaux :

$$\vec{q} = \vec{q}_0 + \sum_{i=1}^d \frac{q_i}{S_i} \vec{a}_i \quad (\text{f-9})$$

dans laquelle :

\vec{q}_0 est un nœud origine commun à toutes les étoiles, q_i un entier ($0 \leq q_i \leq s_i$),

\vec{a}_i^* sont les vecteurs de translation fondamentaux du réseau réciproque et d la dimension du réseau direct. Les s_i sont les facteurs de réduction bidimensionnel ou tridimensionnel du réseau réciproque. Le nombre de point \vec{q} formant le réseau commensurable est égale aux produit :

$$S = \prod_i s_i \quad (\text{f-10})$$

les points \vec{k}_i appelés « **points spéciaux** » sont ceux du réseau commensurable appartenant à **IFBZ** et vérifiant la condition (f-8).

D'une manière analogue un réseau commensurable est construit dans le réseau direct avec des vecteurs de translation fondamentaux définis comme suit :

$$\vec{a}_i = s_i \cdot \vec{a}_i \quad (\text{f-11})$$

contrairement au réseau commensurable du réseau réciproque celui-ci est représenté par une cellule W.S large (SWS) contenant un nombre fini de cellule primitive type WS du réseau origine. Les vecteurs de translation des deux réseaux commensurables sont liés par les conditions d'orthonormalité. Le nombre d'étoiles (M) considérés dans l'approximation (f-7) sont celles formées des nœuds de la supercellule SWS.

f1- Structure de bande d'énergie[4,44,74,75,108,109,110,111,112,113,114,115,116,117]:

De nombreuses méthodes de calcul de la structure d'énergie électronique des systèmes périodiques sont actuellement adaptés aux programmes de calcul ab-initio[54,55].

La méthode de calcul SCF du programme CRYSTAL est basée sur la résolution aux valeurs propres des équations (a7-5, a7-6). L'énergie d'une bande d'indice j est évaluée à partir d'un développement en série de Fourier :

$$\mathcal{E}^j(\vec{k}) = \sum_{\vec{g}} \mathcal{E}_g^j \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}} \quad (\text{f1-1})$$

$$\text{avec } \varepsilon^j(\vec{k}) = \varepsilon^j(\vec{k} + \vec{K}) \quad (\text{f1-2})$$

\vec{k} et \vec{g} sont les vecteurs de translation respectif du réseau réciproque et direct.

Les coefficients ε_g^j sont estimés seulement dans la cellule SWS. La réduction de nombre de terme dans (f1-1) aux nombre de vecteurs \vec{h} de la cellule SWS détermine une énergie approximative :

$$\tilde{\varepsilon}^j(\vec{k}) = \sum_{\vec{h} \in \text{SWS}} \varepsilon_h^j \cdot e^{j\vec{k} \cdot \vec{h}} \quad (\text{f1-3})$$

Le calcul de l'énergie approximative $\tilde{\varepsilon}^j(\vec{k})$ (f1-3) est effectué selon la procédure d'interpolation dans le cas général d'une fonction $f(\mathbf{k})$ (f4 - f7). D'une manière analogue à (f-7) on établie une énergie d'interpolation aux points spéciaux \vec{k}_i :

$$\varepsilon^j(\vec{k}) = \sum_{m=0}^M W_m \cdot \tilde{\varepsilon}_m^j \cdot A_m(\vec{k}) \quad (\text{f1-4})$$

$$\tilde{\varepsilon}_m^j = \sum_{k_i \in \text{FBZ}} W_i \cdot \varepsilon^j(k_i) \cdot A_m(k_i)$$

la structure d'une bande d'énergie résultante du système d'équation (f1-4) est tracée suivant les directions [uvw] (Δ , w, z, ...) et points (Γ , X, L, ...) de haute symétrie.

f2- Procédure d'intégration de la matrice densité [4,44,74,75,108,118,119,120]:

La matrice densité monoélectronique P_{12g} (III-a8) est une grandeur essentielle dans un calcul SCF-HF(a) ou d'une SCF-KS (c) d'un système périodique. En effet les énergies cinétique (a8-11), d'interaction de coulomb (a8-13, a8-14) et d'échange (a8-12) sont toutes dépendantes de la matrice densité. Le calcul de la matrice densité (P_{12g}) d'une structure cristalline à l'état fondamental est effectué dans le réseau réciproque de celle-ci, le domaine d'intégration étant **FBZ** :

$$P_{12g} = \sum \frac{1}{V} \int_{\text{FBZ}} P_{12}^j(\vec{k}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}} \theta(E_F - \varepsilon^j(\vec{k})) d\vec{k} \quad (\text{f2-1})$$

L'intégration est étendue à tout le volume VBZ de FBZ. La matrice densité

$P_{12g}^j(\vec{k})$ relative a la bande d'énergie $\mathcal{E}^j(\vec{k})$ (f1-1) est définie par la quantité :

$$P_{12g}^j = 2a_{1v}^*(\vec{k})a_{2v}(\vec{k}) \quad (\text{f2-2})$$

$a_{1v}(\vec{k})$ et $a_{2v}(\vec{k})$ sont les coefficients de linéarité de l'approximation LCAO(a3-5).

Le nombre 2 traduit la double occupation des niveaux d'énergie d'un système a couche fermée. L'utilisation de la fonction discrète θ indique que seul les états d'énergie occupés ont une densité non nulle.

Le calcul de l'intégrale (f2-2) nécessite au préalable une estimation de la matrice densité ($P_{12g}(\vec{k})$) aux points spéciaux \vec{k}_i .

La procédure d'intégration est celle établie pour la bande d'énergie $\mathcal{E}^j(\vec{k})$

(f1-1, f1-4) :

$$\tilde{P}_{12}^j(\vec{k}) = \sum_{m=0}^M W_m \cdot \tilde{P}_{12m}^j \cdot A_m(\vec{k}) \quad (\text{f2-3})$$

$$\tilde{P}_{12}^j(\vec{k}) = \sum_{k_i \in \text{FBZ}} \omega_i \tilde{P}_{12m}^j(k_i) A_m(\vec{k}_i)$$

L'intégrale (16) est ainsi remplacée par une forme approximative :

$$\tilde{P}_{12g}^j = \int_{\Delta} \tilde{P}_{12}^j(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}} d\vec{k} \quad (\text{f2-4})$$

Δ représente le domaine de Fermi relatif à la bande d'énergie j vacante, totalement ou partiellement occupée. L'introduction du niveau E_F ou du domaine Δ dans les intégrales (f2-1) et (f2-4) nécessite pour les matériaux conducteurs la définition d'une matrice densité approximative $P_{12g}(\vec{k})$ dépendante du taux d'occupation ou de la densité d'état (DOS) associée à une bande d'énergie.

La relation entre la matrice densité et le DOS d'une bande d'énergie d'un système périodique est représentée par la projection de la densité d'état (PDOS) :

$$\begin{aligned}\rho_{12,g}^j(\varepsilon) &= \frac{dP_{12,g}^j(\varepsilon)}{d\varepsilon} \\ &= \frac{1}{V} \int_{BZ} P_{12}^j(k) \delta(\varepsilon - \varepsilon^j(k)) e^{i\vec{k}\cdot\vec{g}} d\vec{k}\end{aligned}\quad (f2-5)$$

La contribution du **PDOS** des différentes bandes d'énergie détermine le **PDOS** général :

$$\rho_{12,g} = \sum_{j=1}^p \rho_{12,g}^j(\varepsilon) \quad (f2-6)$$

p est la nombre total des bandes d'énergie, il représente dans le programme CRYSTAL le nombre d'orbitale atomique dans une cellule élémentaire.

La technique de calcul de l'intégrale (f2-4) est basée sur le développement en polynôme de Legendre $\phi_l(x)$ du **PDOS** approximatif correspondant :

$$\begin{aligned}\tilde{P}_{12,g}^j(\varepsilon) &= \frac{1}{V} \int_{BZ} \tilde{P}_{12,g}^j(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{g}} \delta(x - X^j(\vec{k})) d\vec{k} \\ &= \sum_l \tilde{f}_l \phi_l(x(\varepsilon))\end{aligned}\quad (f2-7)$$

$$\text{avec : } \phi_l(x(\varepsilon)) = \sum_{i=0}^l C_i^{(l)} x^i(\varepsilon) ; \quad -1 \leq x \leq +1 \quad (f2-8)$$

Les nouvelles variables $x(\varepsilon)$ et $X(\vec{k})$ sont définies comme suit :

$$x(\varepsilon) = \frac{2}{B-A} \varepsilon - \frac{B+A}{B-A} \quad \text{et} \quad X(\vec{k}) = x(\tilde{\varepsilon}^j(\vec{k})) \quad (f2-9)$$

Les constantes A et B sont les extremums de la bande d'énergie considérée ($A' \leq \varepsilon^j(\vec{k}) \leq B'$), elles sont calculées à partir du système d'équation (f1-4).

Du changement de variable résulte un **PDOS** différent de zéro seulement dans l'intervalle $-1 \leq x \leq +1$. Les coefficients de Legendre \tilde{f}_l sont déterminés à l'aide de la condition d'orthogonalité des fonctions $\phi_l(x)$:

$$\tilde{f}_l = \frac{2}{(2l+1)V} \int \tilde{P}_{12,g}^j(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{g}} \phi_l(x(\vec{k})) d\vec{k} \quad (f2-10)$$

La fonction $\phi_l(x(\vec{k}))$ est ensuite développée en une série de Fourier dans une base de fonction d'onde plane $A_m(\vec{k})$ (f-5) :

$$\phi_l(x(\bar{k})) = \sum_{n=0}^{N_l} \tilde{F}_{nl} \cdot A_n(\bar{k}) \quad (f2-11)$$

L'expression (f2-11) substituée dans (f2-10) avec la condition (f-6) permet d'établir la relation :

$$\tilde{f}_{12,g,l} = \frac{2}{(2l+1)} \sum_{m=0}^M \tilde{P}_{12,m}^j \tilde{F}_{nl} \quad (f2-12)$$

Les coefficients de Fourier-Legendre (\tilde{F}_{nl}) sont calculés à partir d'une relation de récurrence propre au polynôme de Legendre en liaison avec la condition (f-6). Le PDOS approximatif (f2-7) peut être ainsi calculer en utilisant la valeur des coefficients $\tilde{f}_{12,g,l}$ (f2-12). Connaissant la valeur du PDOS approximatif (f2-7) correspondant à des taux d'occupation différents on déduit la matrice densité, le niveau de Fermi, le nombre d'électron et d'état par cellule élémentaire.

Notre travail consiste à étudier les propriétés d'interaction de la surface diélectrique de l'oxyde de Magnésium MgO avec le gaz monoxyde de carbone.

1. Propriétés de l'oxyde de Magnésium (MgO) :

L'oxyde de magnésium (MgO) (**fig.1**), cristallise dans une structure cubique $F_{m3m}[121,122]$ type NaCl (phase B₁) et CsCl (phase B₂). On y trouve également une troisième phase B8₁(inverse NiAs)[121,122]. La phase B₁ plus stable [121,122] est celle utilisée dans des processus chimiques de catalyse hétérogène[121,4]. La liaison Mg-O est partiellement ionique avec un degré d'ionicté de 0.84[121,122], tandis que la valeur de l'énergie de gap est de 7.65 e.v [121,122].

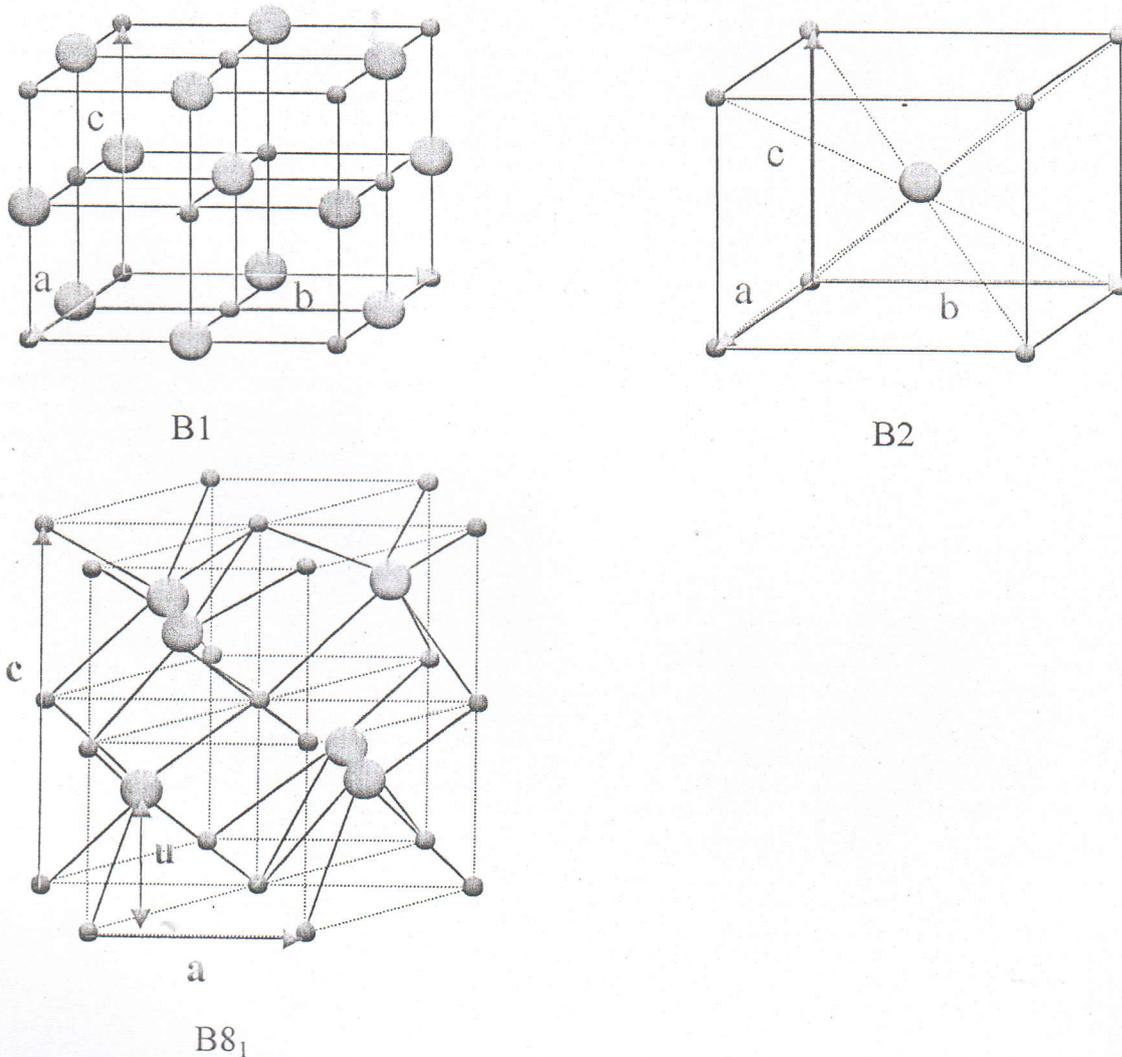


Fig.1: Les différentes structures cristallines de l'oxyde de magnésium MgO. Magnésium et Oxygène sont représentés respectivement par les petits et grands cercles. Les phases B1 et B2 sont caractérisées par le paramètre de maille a tandis que La phase B8 par les paramètres a, c et u ou $a/c = \sqrt{3}/8$ et $u/c = 0.25$.

La surface ionique de l'oxyde de magnésium faisant l'objet de notre étude est celle de la face (100) de MgO (**fig.2**). La structure cristalline carré de la face (100)MgO est de symétrie $P_{4/mmm}$. Une corrugation géométrique relativement importante due à la différence de taille entre les ions Mg^{2+} ($r=0.86\text{\AA}$) et O^{2-} ($r=1.26\text{\AA}$) [121,122]. Un fort champ électrique périodique ($|\vec{E}|=4.1\cdot 10^9\text{V/m}$) existe à une distance de la surface MgO(001) sur une distance $d=2\text{\AA}$ de la surface) du à l'aspect ionique de celle-ci [121,122].

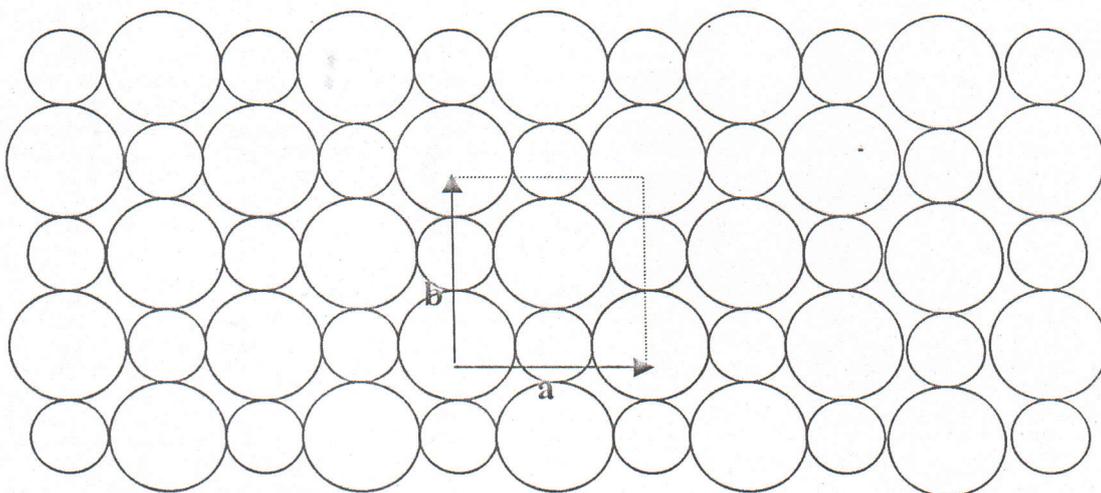


Fig.2 : La surface (100)MgO. Le magnésium et l'oxygène sont présentés, resp. par les petit et grand cercles. a, b : vecteurs de translation fondamentaux.

Le choix de la face (100)MgO est justifié par une relaxation de la distribution de charge négligeable dans la direction verticale [10] faisant d'elle une entité bidimensionnelle idéale. On notera également la stabilité de la face (100)MgO sous l'effet de bombardement (ionique, électronique,...) et sa neutralité permettant sa préparation sous condition UHV, et son analyse expérimentale par la technique LEED [6,7,124].

La molécule CO caractérisée par un moment dipolaire faible $\mu = 0.1D$ et un moment quadrupolaire $Q = -1.9D \text{\AA}^2$ [125] constitue le second système avec lequel on étudiera les propriétés d'interaction de la surface ionique (100)MgO. La présence de moment dipolaire et quadrupolaire dans la molécule CO laisse prévoir une interaction électrostatique prédominante avec des substrats ioniques type MgO(100).

2. Procédure d'optimisation :

L'interaction de la molécule CO avec la surface (100)MgO a été étudiée à l'aide du modèle Slab[4,5] pour différents sites d'adsorption (**fig.3**). L'existence d'un grand nombre de sites d'adsorption non identiques, de bases variées (**Tableau I**) non adaptées aux systèmes bidimensionnels font du procédé d'optimisation une nécessité pour atteindre une structure CO/MgO(100) stable. L'énergie d'adsorption et la fonction d'onde du système, à travers un calcul SCF, sont les deux grandeurs physiques que nous avons considéré et à travers lesquelles notre système a été optimisé. En absence d'expressions analytiques de l'énergie et la fonction d'onde, les programmes d'optimisation basés sur la méthode du gradient conjugué, la méthode de Simplex et d'Hessian[127,128] ne peuvent être utilisées. Afin de surmonter cette difficulté nous avons procédé pour une optimisation « manuelle » à une variable et plusieurs boucles.

Le nombre de paramètres à optimiser étant élevé, leur sélection par ordre d'influence décroissant était nécessaire. Les paramètres géométriques, les bases, la méthode de calcul et coefficients des fonctions de base constituent le premier groupe de paramètres à optimiser. Un second groupe comprenant la tolérance (**TOLINTEG**), l'état de spin (**SPINLOCK**) et la densité des points spéciaux (**S₁, S₂, S₃**) complète une boucle de la procédure d'optimisation. L'optimisation des paramètres géométriques et des coefficients des fonctions de base a été réalisée avec un pas de 0.02.

Pour s'assurer du minimum globale on a considéré un domaine d'optimisation assez large qui tient compte des limites physiques, des valeurs expérimentales disponible, ou de spectroscopie atomique ou moléculaire. Les valeurs optimisées sont jaugées par rapport à un ensemble de grandeurs physico-chimiques composé des énergies atomiques, la population de Mulliken, la structure de bande d'énergie et le PDOS. Du fait de l'influence des défauts en surface les valeurs expérimentales de la surface de MgO ou de la structure CO/MgO sont une référence peu précise pour jaugée une valeur optimisée de l'énergie totale.

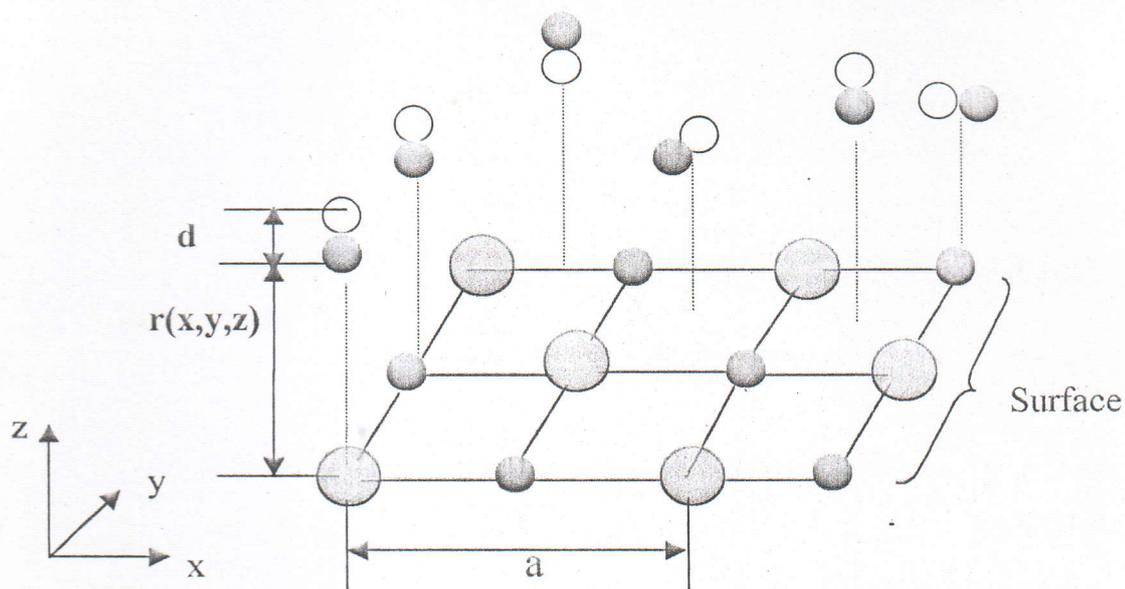


Fig3: Schéma représentatif des sites d'adsorption de la surface $\text{MgO}(100)$. $r(x, y, z)$ représente la position des sites possibles pour l'adsorption de la molécule CO sur la surface $(100)\text{MgO}$. a : paramètre de maille, d : la distance $\text{C}\equiv\text{O}$.



3. Présentation des programmes Gauss et CRYSTAL :

Le calcul de l'énergie ainsi que d'autres grandeurs physiques, leurs optimisations pour la molécule CO, la surface MgO(100) et la structure CO/MgO(100) ont été réalisés à l'aide des programmes GAUSSIAN[54] et CRYSTAL[55].

Utilisé pour les systèmes physiques à symétrie ponctuelle, le programme GAUSSIAN fait intervenir la méthode de Hartree-Fock (HF) et ces différentes variantes (UHF et RHF) (III.a), la densité fonctionnelle DFT (B3LYP et B3PW, ...) (III.c) et la méthode de perturbation de Molleest-pellest (III.b). le programme GAUSSIAN nous permet de calculer les différentes grandeurs caractéristiques des systèmes à symétrie ponctuelle (molécules et clusters) telles que les énergies atomiques, moments dipolaires, l'état de spin et la distribution de charge selon l'analyse de Mulliken.

Il comporte une bibliothèque de BSs standard (III-d) et un programme d'optimisation géométrique basé sur la méthode d'Hessian, qui permet d'atteindre l'énergie d'un système à l'état fondamental.

Le programme Crystal est une adaptation des méthodes HF et de la DFT aux systèmes périodiques tridimensionnels (Crystal), bidimensionnels (SLAB) et aux systèmes à symétrie ponctuelle (molécules et clusters) ; On y trouve une bibliothèque de bases regroupant celle du GAUSSIAN (base standard) et ceux traitants les électrons de valence (BARTHE, STOLLP, DURAND et HAY and WADT) pour des calculs basés sur la méthode Pseudo Potentiel. Le programme Crystal est structuré en trois blocks essentiel selon la (fig.4).

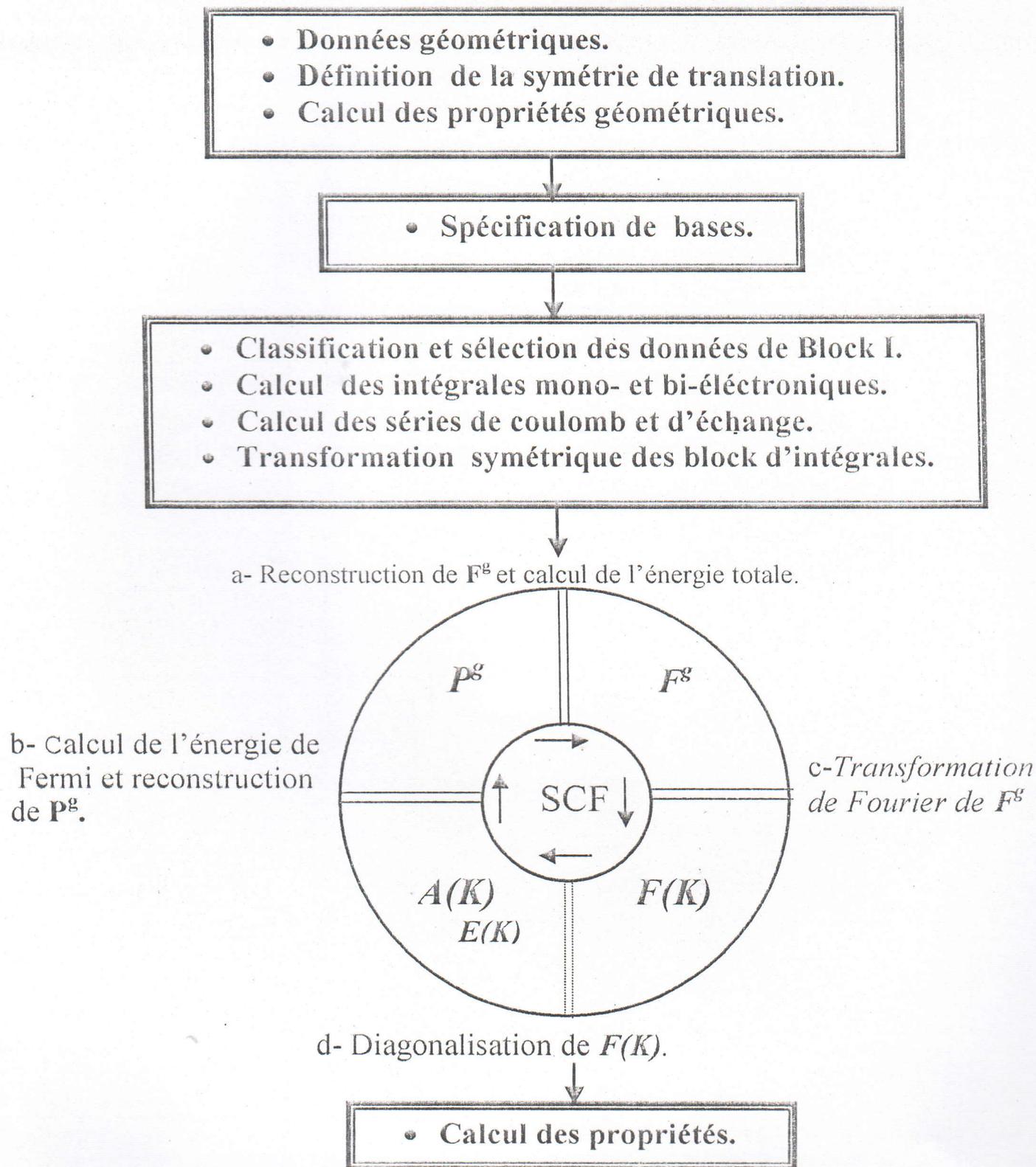


Fig.4 : structure du programme CRYSTAL.

Dans le block(I), on introduit les données géométriques qui caractérisent le système à étudier tels que **i)** le model du système (Crystal, Slab, molécule ou Cluster), **ii)** le groupe de symétrie d'espace, **iii)** le paramètre de maille, **iiii)** le nombre d'atomes formant le système et leur positions.

Le Block(II) est réservé aux bases des éléments formant le système définie dans le Block(I).

Quant au Block(III) il comprend un calcul SCF basé sur les méthodes HF et DFT.

Les grandeurs physiques calculées sont données par cellule élémentaire qui peut être primitive ou conventionnelle appelée Supercell (**fig.5**).

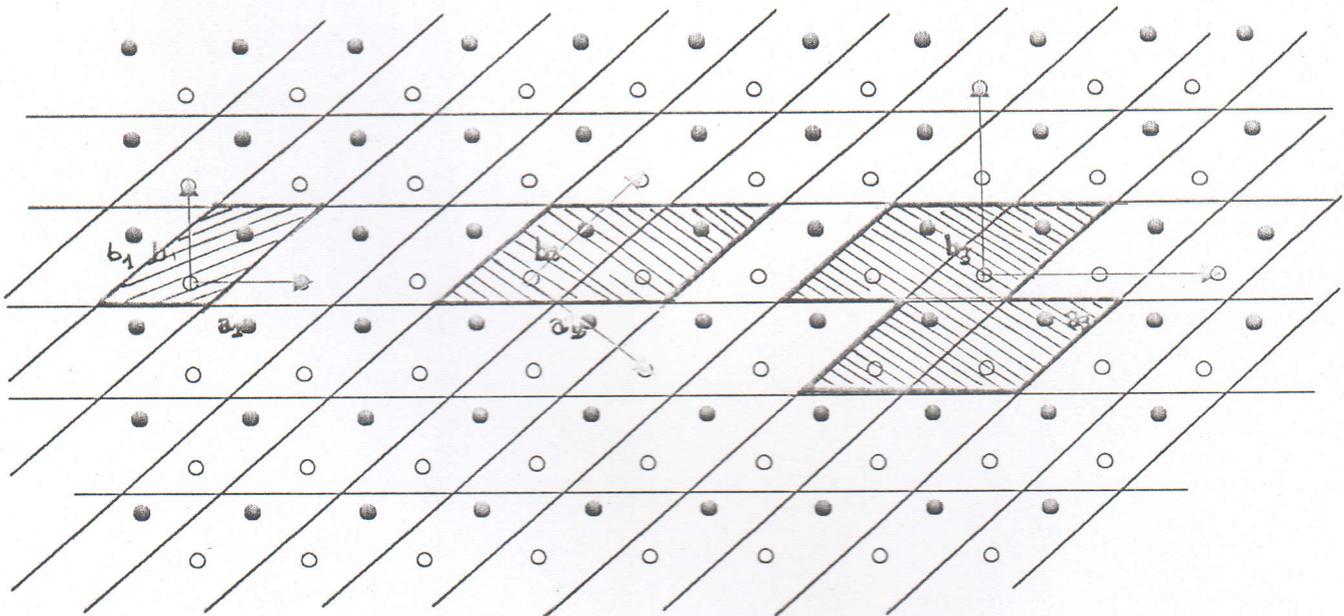


Fig5 : Structure bidimensionnelle de la surface (100)MgO .

Magnésium : ● , Oxygène : ○ .

a_1, b_1 : Vecteurs de translation fondamentaux

— : Maille primitive.

— Supercell pour un taux de couverture 1/2 : $a_2 = 1a_1 - 1b_1$; $b_2 = 1a_1 + 1b_1$

— Supercell pour un taux de couverture 1/4 : $a_3 = 2a_1 + 0b_1$; $b_3 = 0a_1 + 2b_1$

Les programmes de calcul étant présentés, nous allons procéder aux calculs des grandeurs physiques qui caractérisent les systèmes molécule CO et surface MgO(100) séparées. Les résultats obtenus pour chaque système sont commentés et utilisés pour calculer l'énergie d'adsorption entre les deux systèmes lorsqu'ils interagissent entre eux..

1. La molécule CO :

Les grandeurs caractéristiques de la molécule CO à l'état fondamental, calculées avec le programme Gaussian sont rassemblées dans les tableaux (2-4).

Nous avons retenu parmi les bases (Tableau1) de C et O seulement celles ayant donné des résultats convenables. L'optimisation de la distance d_{C-O} a été réalisée à l'aide du programme d'optimisation intégré au programme Gauss, qui s'active avec l'introduction des mots clés « *Opt* » ou « *Fopt* » avec les données d'entrée. Les calculs ont été effectués au départ avec une distance expérimentale

$d_{C-O}=1.128\text{Å}$ [67,69]. La population de Mulliken et la distribution de charge correspondante sont également reportées (tableau6).

Tableau2:

grandeurs	RHF	B3PW	B3LYP	MP2	MP3	Expt[67,69]
$d_{C-O}(A^{\circ})$	1.1306	1.1565	1.1563	1.174	1.149	1.128
$E_{tot}(u.a)$	-112.572	-113.108	-113.157	-112.784	-112.766	-113.377
$\mu(D)$	0.3558	0.0244	0.1451	0.5769	0.0062	0.112*
$E_{at}(u.a)$ $\left\{ \begin{array}{l} C: \\ O: \end{array} \right.$	-37.5693 -74.5748	-37.7287 -74.8328	-37.7539 -74.8657	-37.6068 -74.6411	-37.6195 -74.6518	-37.845 -75.067
$f(cm^{-1})$	2295.71	2065.07	2061.962	1916.48	2174.50	2143
Énergies d'atomisation (Kcal/mol)	268.5	342.9	337.2	336.4	310.4	256.2

Tableau3:

Grandeurs	RHF	B3PW	B3LYP	MP2	MP3
$d_{C-O}(A^\circ)$	1.1306	1.1565	1.1563	1.198	1.172
$E_{tot}(u.a)$	-112.5724	-113.1084	-113.1574	-111.3634	-111.3538
$\mu(D)$	0.3558	0.0244	0.1451	0.0165	0.6202
$E_{at}(u.a)$ $\left\{ \begin{array}{l} C: \\ O: \end{array} \right.$	-37.0895 -73.6618	-37.2443 -73.8929	-37.2663 -73.9156	-37.1119 -73.6762	-37.1229 -73.6828
$f(cm^{-1})$	2462.8718	2131.2196	2115.8140	2008.7601	2306.7498
Energies d'atomization (Kcal/mol)	268.5113	1236.946	1238.7372	360.7418	343.6861

Tableau4:

Grandeurs	RHF	B3PW	B3LYP	MP2	MP3
$d_{C-O}(A^\circ)$	1.1306	1.1565	1.1563	1.1988	1.1731
$E_{tot}(u.a)$	-112.5724	-113.1084	-113.1574	-112.4426	-112.4330
$\mu(D)$	0.3558	0.0244	0.1451	0.0837	0.5599
$E_{at}(u.a)$ $\left\{ \begin{array}{l} C: \\ O: \end{array} \right.$	-37.4635 -74.3744	-37.6217 -74.6353	-37.6454 -74.6353	-37.4859 -74.3888	-37.4970 -74.3954
$f(cm^{-1})$	2451.6196	2118.5632	2103.2491	1997.8691	2298.4320
Energies d'atomization (Kcal/mol)	460.5682	533.8703	549.7347	356.1016	338.9832

Tableau 2-4: valeurs optimales de d_{C-O} , énergie totale, moment dipolaire, énergies atomiques, fréquence et des énergies d'atomisation obtenues avec un calcul SCF/6-21G, STO-3G et STO-6G.

Les bases diffuses (III.d) généralement réservées pour les systèmes ioniques ou à état excité ainsi que la méthode UHF (III.a-6) ne peuvent être appliquées à la molécule CO. En effet une configuration électronique

C ($2s^2 2p^4$), O ($2s^2 2p^2$) avec une liaison trivalente $C \equiv O$ ($C^- O^+$) [93,87] à l'état fondamental, la molécule CO constitue un système à couches fermées

(A. III-a1). Les valeurs optimisées de la distance d_{C-O} , de l'énergie totale (E_{tot}) et des moments dipolaires calculées avec les méthodes RHF, B3LYP et B3PW sont indépendantes des BS (6-21G/STO-3G/STO-6G). Les méthodes hybrides B3PW et B3LYP (A.III-c6) donnent des valeurs d'énergie totale, atomique et d'atomisation meilleures que celles de RHF, cela peut être expliqué par la contribution de la corrélation dans la DFT (A.III-c). Une distance d_{C-O} proche de la valeur expérimentale [66] est obtenue avec la méthode RHF. Un calcul B3LYP/(6-21G) est plus convenable pour le calcul d'énergie totale, atomique et moment dipolaire.

Moment dipolaire	B3LYP (6-21G)	Quantum Mechanical [113]	Infra-red Line self	Second virial data	LDA [66]	LDA/NL [66]	HF(b) 6-21G*	6-31G* B-LYP	Exp. [66]
μ (D°)	0.145	0.153	0.120	0.100	-0.174	0.153	0.330	0.145	0.112

Tableau 5: moments dipolaires calculés avec d'autres techniques.

La valeur du moment dipolaire calculée avec le programme GAUSSIAN (tableau 2-4) comparée à celles de l'expérimental et des autres méthodes (tableau 5) montre qu'un calcul B3LYP/6-21G est également plus convenable. Une base 6-21G* (polarisée) donne une valeur égale à celle qu'on a calculée avec 6-21G.

atomes	B3LYP 6-21G	Slater LCAO - MO[129]	SCF-MO 6-21G[90]	SCF-MO 3-21G[90]	B-LYP 6-21G*[90]	HF 6-31G*[90]	Exp.[90]
C	-37.7539	-37.619	-37.6589	-37.4010	-37.8320	-37.6809	-37.8450
O	-74.8657	-47.5330	-74.7009	-74.3936	-75.0470	-74.7839	-75.0670

Tableau6: Energies atomiques de C et O. une base 6-31G* est meilleure dans un calcul SCF d'énergie atomique.

Energie totale	B3LYP 6-21G	Slater LCAO - MO[129]	SCF-MO 6-21G[90]	SCF-MO 3-21G[90]	SCF 4-31G	Exp. [67,69]
E _{tot} (u.a)	-113.108	-112.3435	-112.5724	-112.0933	-112.5536	-113.377

Tableau7: Valeurs des énergies totales calculées avec d'autres méthodes. Une comparaison montre qu'un calcul B3LYP/6-21G de l'énergie totale est meilleur.

Les mêmes calculs sont repris avec le programme CRYSTAL mais avec une difficulté supplémentaire liée à l'absence d'une procédure d'optimisation adaptée. Pour cela nous avons suivi la procédure d'optimisation « manuelle » décrite en (B.II). Pour déterminer l'influence d'un certain nombre de paramètre intervenant dans la procédure d'optimisation autres que la distance d_{C-O} nous avons effectué une série de tests préliminaires. La position de la molécule (horizontale, verticale ou déviée), la tolérance, FMIXING, bases et ECP(A.I-d) sont testés pour une distance initiale $d_{C-O}=1.024\text{Å}$. les paramètres retenus pour la procédure d'optimisation par ordre décroissant sont les suivants :

- ▶ d_{C-O} avec $C(0,0,0)$; $O(0 < x < 0.8, 0 < y < 0.5, -1.024 < z < +1.024)$.
- ▶ BS libres : 6-21G et 3-211G.
- ▶ BS standard STO-NG ; N : 2 -> 6.
- ▶ Méthodes RHF, B3LYP et B3PW.
- ▶ Exposants et coefficients.
- ▶ TOLINTEG : 12 12 12 12
- ▶ FMIXING : 30%.

A chaque boucle d'optimisation les paramètres TOLINTEG et FMIXING sont ajustés si c'est nécessaire.

Les courbes d'optimisation finale $E_{tot}(d_{C-O})$ pour chacune des méthodes RHF/(6-21G, STO-6G), B3LYP/(6-21G, STO-6G) et B3PW/(6-21G, STO-6G) sont représentées en figures (6 – 8).

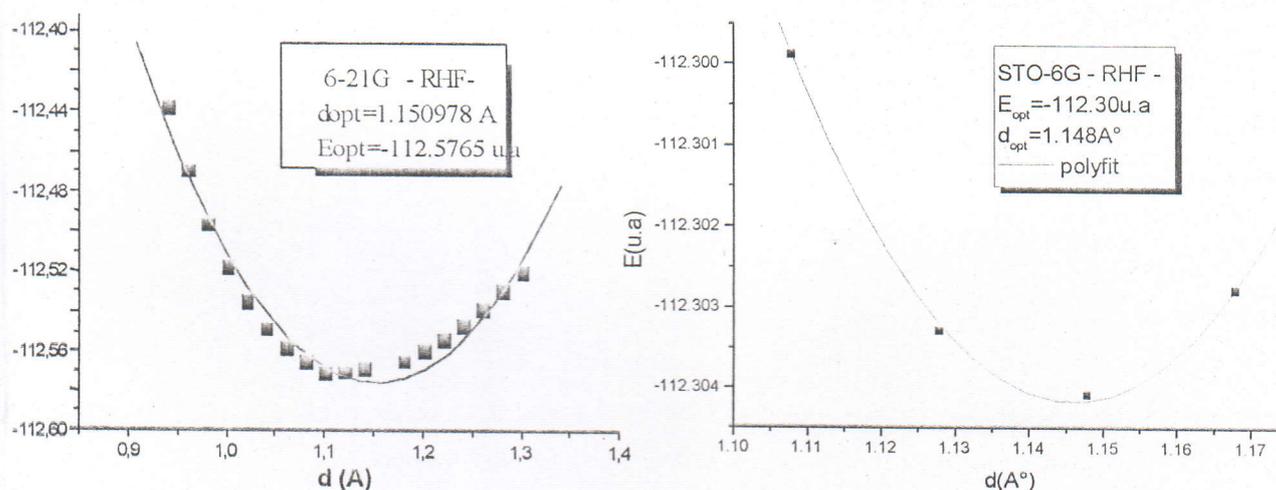


Figure 6: courbes représentatives de l'énergie totale en fonction de la distance d_{C-O} avec la méthode RHF/(6-21G, STO-6G), FMIXING : 30, TOLINTEG : 12 12 12 12.

Le trait ——— représente la courbe de tendance polynomiale.

Bases	$E_{tot}(u.a)$	$d_{C-O_{opt}}$ (\AA°)	$E_{at}(u.a)$		$E_{tot.exp}(u.a)$ [67,69]	$d_{COexp}(\text{\AA}^\circ)$ [67,69]	$E_{atexp}(u.a)$ [67,69]	
			C	O			C	O
6-21G	-112.57	1.150	-37.658	-74.991				
3-211G	-110.80	1.130	-37.087	-73.367				
STO-2G	-107.91	1.148	-36.060	-71.572	-113.377	1.128	-37.845	-75.067
STO-3G	-111.22	1.148	-37.198	-73.804				
STO-6G	-112.30	1.148	-37.572	-74.516				

Tableau 9: E_{tot} optimisée, $d_{C-O_{opt}}$, énergies atomiques, fréquence et moment dipolaire avec: RHF/(6-21G, 3-211G, STO-2G, STO-3G, STO-6G).

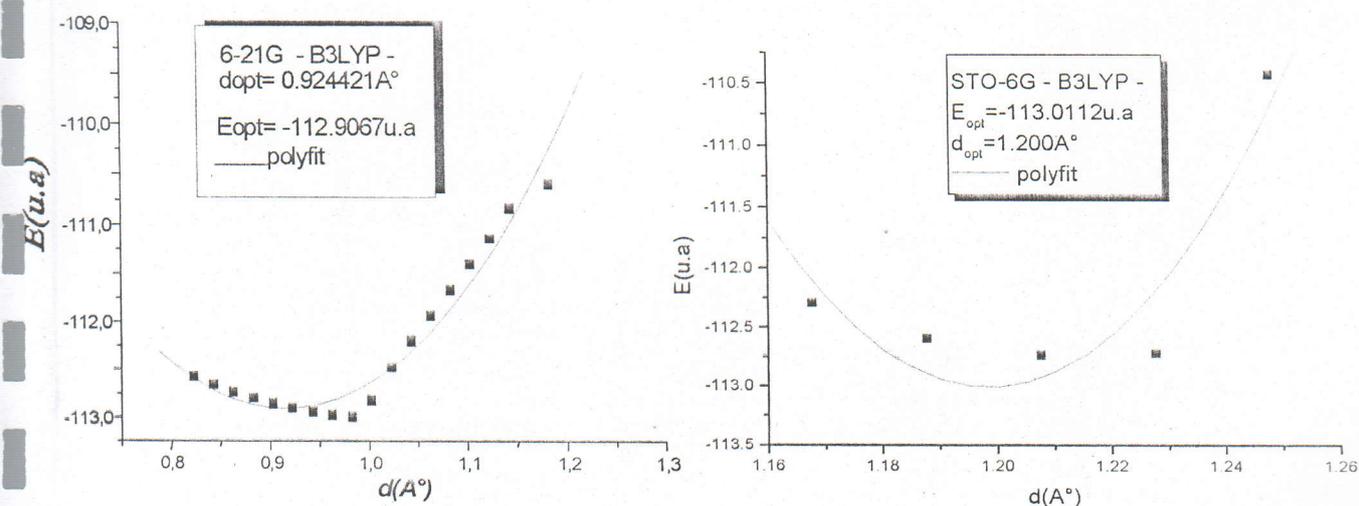


Figure 7: courbes représentatives de l'énergie totale en fonction de la distance d_{C-O} avec la méthode B3LYP/(6-21G, STO-6G), FMIXING : 30, TOLINTEG : 12 12 12 12.

Le trait — représente la courbe de tendance polynomiale

Bases	$E_{tot}(u.a)$	$d_{C-O}(A^\circ)$	$E_{at}(u.a)$		$E_{tot.exp}(u.a)$ [67,69]	$d_{COexp}(A^\circ)$ [67,69]	$E_{at.exp}(u.a)$ [67]	
			C	O			C	O
6-21G	-112.90	0.924	-37.658	-74.991				
3-211G	-111.24	1.048	-37.087	-73.367				
STO-2G	-107.83	1.128	-36.060	-71.572	-113.377	1.128	-37.845	-75.067
STO-3G	-111.65	1.048	-37.198	-73.804				
STO-6G	-113.01	1.200	-37.572	-74.516				

Tableau 10: E_{tot} optimisée, $d_{C-O_{opt}}$, énergies atomiques, fréquence et moment dipolaire avec: $B3LYP/(6-21G, 3-211G, STO-3G, STO-6G)$. une base STO-2G donne une distance $d_{C-O_{opt}}$ optimale égale à celle de l'expérimental est nettement moins bonne pour le calcul des énergies totales et atomiques.

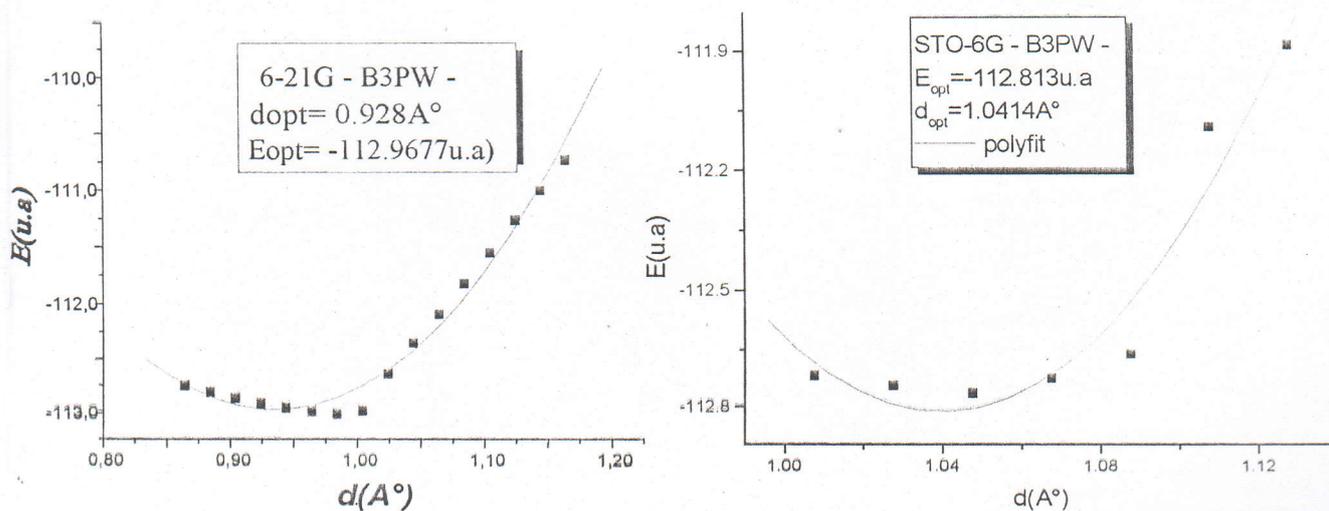


Figure 8: courbes représentatives de l'énergie totale en fonction de la distance d_{C-O} avec la méthode $B3PW/(6-21G, STO-6G)$, $FMIXING : 30$, $TOLINTEG : 12 \ 12 \ 12 \ 12$. Le trait ——— représente la courbe de tendance polynomiale

Bases	$E_{\text{tot}}(\text{u.a.})$	d_{Coopt} (\AA)	$E_{\text{at}}(\text{u.a.})$		$E_{\text{tot.exp}}(\text{u.a.})$	d_{Coexp} (\AA)	$E_{\text{at.exp}}(\text{u.a.})$ [67]	
			C	O			C	O
6-21G	-112.967	0.928	-37.658	-74.991				
3-211G	-111.274	1.051	-37.087	-73.367				
STO-2G	-108.347	1.028	-36.060	-71.572	-113.377	1.128	-37.845	-75.067
STO-3G	-111.681	1.048	-37.198	-73.804				
STO-6G	-112.813	1.048	-37.5723	-74.516				

Tableau 11: E_{tot} optimisée, $d_{\text{C-Oopt}}$, énergies atomiques, fréquence et moment dipolaire avec: B3PW/(6-21G, 3-211G, STO-2G, STO-3G, STO-6G).

La comparaison des valeurs optimisées à celles de l'expérimental (tableau 7), montre qu'un calcul i) B3LYP/(STO-6G, 6-21G) détermine des énergies totales et atomiques meilleures ii) B3LYP/(STO-2G, 3-211G) convient mieux pour l'optimisation géométrique de la distance $d_{\text{C-O}}$.

Les courbes de variation de l'énergie totale en fonction de la distance $d_{\text{C-O}}$ (fig. 6-8) présentent des minimum assez larges. Ainsi la présence des vibrations des atomes C et O dans de tels minimums ne peuvent affectées la structure géométrique de la molécule CO.

L'optimisation des coefficients et exposants des bases convenables (STO-6G, 6-21G, STO-2G et 3-211G) est sans influence sur les valeurs optimisées de la distance $d_{\text{C-O}}$, de l'énergie totale et atomique (tableau 7-9).

Le calcul B3LYP/(6-21G, STO-6G, STO-2G, 3-211G) des grandeurs physiques de la molécule isolée CO à l'aide du programme GAUSS confirme ainsi celui effectué avec le programme CRYSTAL avec en plus un choix plus large de bases convenables (STO-6G, STO-2G, 3-211G).

a. Analyse de la population de Mulliken:

L'analyse de la population de Mulliken est discutée seulement pour la calcul ayant donné des résultats convenables B3LYP/(6-21G, STO-6G).

Méthodes	Bases	C		O				Population totale de recouvrement
		q_C	q_{CO}	Q_C	q_O	q_{OC}	Q_O	
B3LYP (GAUSS.)	6-21G	5.698	0.3895	0.3019	8.3017	0.3895	-0.3017	0.779
B3LYP (CRYSTAL)	STO-6G	5.733	0.427	0.267	8.267	0.427	-0.267	0.854
	6-21G	5.992	0.435	0.008	8.008	0.435	-0.008	0.870

Tableau12: population globale atomique (q_C), de recouvrement (q_{CO}) et charge atomique nette des atomes C et O.

L'analyse de la population de Mulliken (tableau12) indique un transfert de charge de C vers O (C^+O^-) et confirme ainsi les résultats des travaux[87,93].

De même la présence d'une population de recouvrement voisine de 1 (colonne9) peut signifier l'existence d'une forte liaison entre les atomes de carbone et d'oxygène.

Dans une deuxième étape nous nous sommes intéressés à la phase solide du monoxyde de carbone (fig.9). L'énergie totale d'une monocouche de cristal CO est calculée pour différentes orientations des molécules CO (fig.10).

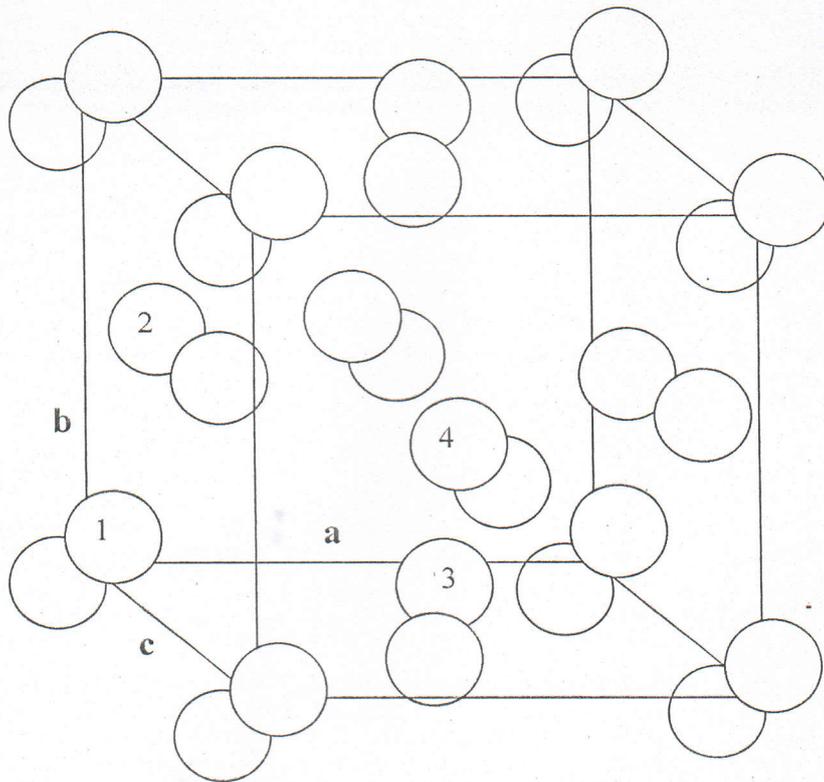


Fig.9 : maille élémentaire de la phase cristalline de CO (3D).
 1 $[1\ 1\ 1]$, 2 $[1\ -1\ 1]$, 3 $[1\ 1\ -1]$, 4 $[-1\ 1\ 1]$.

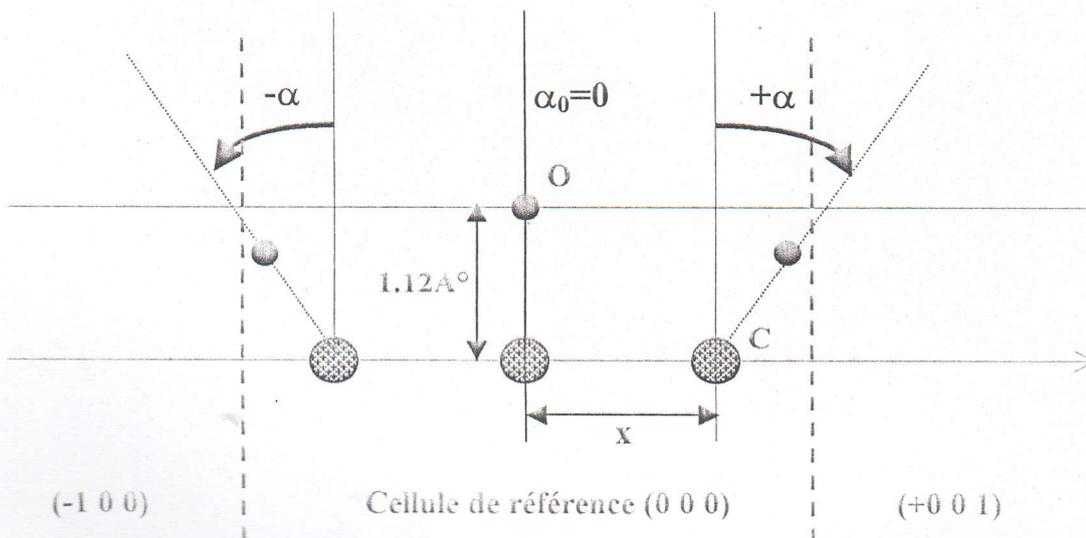


Fig.10 : modèle d'orientation de molécule CO dans une cellule élémentaire (Supercell) de référence (0 0 0). Les orientations considérées sont dans un même plan avec une symétrie identique à celle des sites d'adsorption de la surface (001)MgO. La distance $d_{C-O} = 1.120\text{Å}$ est celle calculée avec la méthode RHF/6-21G,6-21G dans le système CO/MgO(001).

L'optimisation de l'énergie totale de la monocouche CO (fig.11) montre l'existence d'une monocouche stable pour une distance intermoléculaire (x) de 8.2645\AA . une énergie de formation ($E_{\text{CO monocouche}} - E_{\text{CO isolée}}$) voisine de -0.0041u.a est calculée pour une distance $d_{\text{C-O}} = 1.120\text{\AA}$ avec le modèle de molécule CO parallèle (Fig. 11). la variation de la distance $d_{\text{C-O}}$ entre la phase gazeuse et solide (monocouche) avec un calcul RHF/6-21G est de 0.03\AA (les valeurs optimales de la molécule CO isolée sont calculées à partir de la (fig.6a).

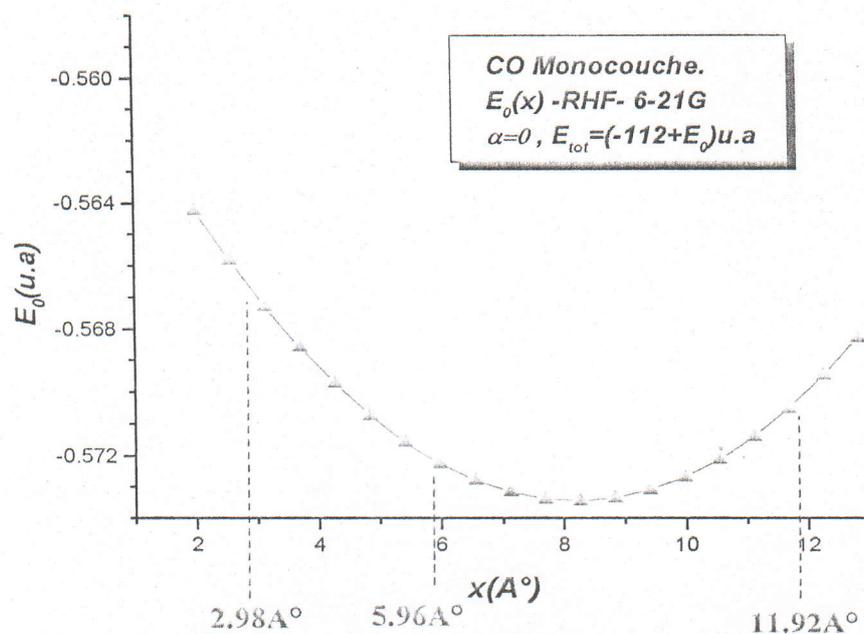


Fig.11 : courbe représentative de la variation de l'énergie totale d'une monocouche CO ($\alpha=0$) en fonction de la distance intermoléculaire (x). une valeur d'énergie minimale de -112.5734u.a est obtenue pour une distance $d_{\text{C-C}}=8.2645\text{\AA}$. Les calculs sont effectués avec le modèle slab et la méthode RHF/6-21G. La décroissance de l'énergie totale pour des distances $\leq 3\text{\AA}$ peut être le fait d'une forte répulsion entre les molécules CO.

Pour servir de références à l'étude de la structure CO/MgO(001) nous avons rapporté dans les tableaux (13, 14) certaines valeurs de grandeurs géométriques et Physico-chimique caractéristiques de la monocouche CO.

Orientation α des CO (fig.10)	0°			45°	42°
$x(\text{Å}^\circ)$	2.98	5.96	11.92	3.9875	3.4568
$E_{\text{tot}}(\text{u.a.})$	-112.5629	-112.5722	-112.5724	-337.6944	-337.7121

Tableau13: Les valeurs de l'énergie totale sont données par cellule élémentaire primitive. les calculs sont de type RHF/6-21G avec une distance $d_{\text{C-O}}=1.120\text{Å}^\circ$. on a choisis pour $\alpha=0$ seulement les valeurs de x avec lesquelles la construction d'un réseau commensurable CO à la surface MgO(001) est possible. Les valeurs de x ($\alpha=45^\circ$) correspondent au paramètre de maille du cristal CO (5.64Å°) et celles optimisées pour la structure CO/MgO(001) (Fig.21)

Orientation α des CO(Fig.10)	$x(\text{Å}^\circ)$	q_{C}	q_{O}	q_{OC}	$q_{\text{CC}}(\text{voisin})$	O^x	C^y
0°	2.98	5.596	8.404	0.854	+0.003	-0.404	+0.404
	5.96	5.577	8.423	0.894	+0.000	-0.423	+0.423
	11.92	5.573	8.427	0.892	+0.000	-0.427	+0.427
42°	3.4568	5.593	8.410	0.898	+0.002	-0.410	+0.407
45°	3.9875	5.596	8.414	+0.900	+0.002	-0.404	+0.414

Tableau 14: distribution des charges nettes des atomes C et O d'une monocouche CO. La disposition des molécules CO d'une même cellule est celle de la Fig. 10. dans les colonnes 7 et 8 sont indiqués les degrés d'ionisation x et y des atomes O et C d'une même molécule. On constate un transfert de charge de C vers O plus important que dans le cas de la molécule isolée (tableau12) tandis que les populations de recouvrement entre les atomes C et O d'une même molécule sont très proches. La valeur nulle de la charge de recouvrement entre les atomes C voisins d'une même cellule (q_{CC}) traduit l'absence d'une liaison covalente entre les molécules CO.

Résumé des propriétés caractéristiques de la molécule isolée et monocouche CO résultantes du calcul SCF effectué à l'aide des programmes Gauss et CRYSTAL :

- ▶ Méthode de calcul convenable : B3LYP.
- ▶ Bases : 6-21G, STO-2G, STO-6G et 3-211G.
- ▶ $E_{\text{tot}}(\text{B3LYP}/6-21\text{G}) = -113.108 \text{ u.a.}$
- ▶ $E_{\text{atC}}(\text{B3LYP}/6-21\text{G}) = -37.7539 \text{ u.a.}$
- ▶ $E_{\text{atO}}(\text{B3LYP}/6-21\text{G}) = -74.8657 \text{ u.a.}$
- ▶ $d_{\text{C-O}}(\text{B3LYP}/\text{STO-2G}) = 1.128 \text{ \AA}.$
- ▶ $d_{\text{C-O}}(\text{B3LYP}/6-21\text{G}) = 1.156 \text{ \AA}.$
- ▶ FMIXING=30%.
- ▶ TOLINTEG: 12 12 12 12 12
- ▶ Vibration à l'état fondamental sans modification de structure.
- ▶ $E_{\text{tot isolé}}(\text{RHF}) = -112.5724 \text{ u.a.}$

2. caractéristiques de la surface non défective (001)MgO :

Les propriétés énergétiques optimales de la surface isolée non défective (001)MgO sont calculées afin d'être utilisées comme références de base pour l'étude de l'interaction de la même surface avec la molécule CO. Les modèles Crystal et Slab sont ceux que nous avons choisi pour effectuer de tels calculs à l'aide du programme CRYSTAL.

Les bases disponibles dans de nombreuses références ou celles de la bibliothèque du programme CRYSTAL sont établies pour des atomes d'une molécule isolée ou se trouvant dans un système 3d ou toutes les liaisons sont supposées saturées. Ce-ci constitue une difficulté supplémentaire dans un calcul ab-initio traitant un système bidimensionnel. Pour cela nous avons étudié l'influence de la variation des exposants et coefficients des bases des atomes Mg et O (tableau 1) sur l'énergie totale de la surface (001)MgO. Après une série de tests d'optimisation initiale identiques à ceux décrits en (C. 1-1) avec à la fois le modèle Crystal et Slab nous avons retenu les bases et les conditions de calcul correspondantes suivantes :

- ▶ *Modèles : Crystal et Slab.*
- ▶ *Méthodes de calcul : RHF, B3LYP, B3PW.*
- ▶ *Bases : Mg (8-51G, 8-511G), O(8-511G, 8-411G).*
- ▶ *Slab à 1, 2 et 3 couches.*
- ▶ *FMIXING : 40%*
- ▶ *TOLINTEG : 6 6 6 6 12.*
- ▶ *Paramètre de maille expérimental de la surface (001)MgO : 2.98 Å°*
- ▶ *Energie de MgO bulk : -274.6642u.a*
- ▶ *Les énergies atomiques en u.a : Mg (-198.8221u.a) et O (-74.3310u.a)*
- ▶ *Groupe de symétrie de la surface (001)MgO : P_{4mm}.*
- ▶ *Configuration électronique : Mg⁺² (2s²2p⁶) O⁻² (2s²2p⁶).*
- ▶ *Cellule élémentaire de référence : primitive (fig.5)*

L'optimisation de l'énergie totale et du paramètre de maille de la surface (001)MgO a été réalisée pour un nombre n de couches atomiques (tableaux 15-16). Nous avons tracé en figures (12-15) les courbes d'optimisation de l'énergie totale d'un Slab à n couches atomiques ($n=1,2,3$ et bulk).

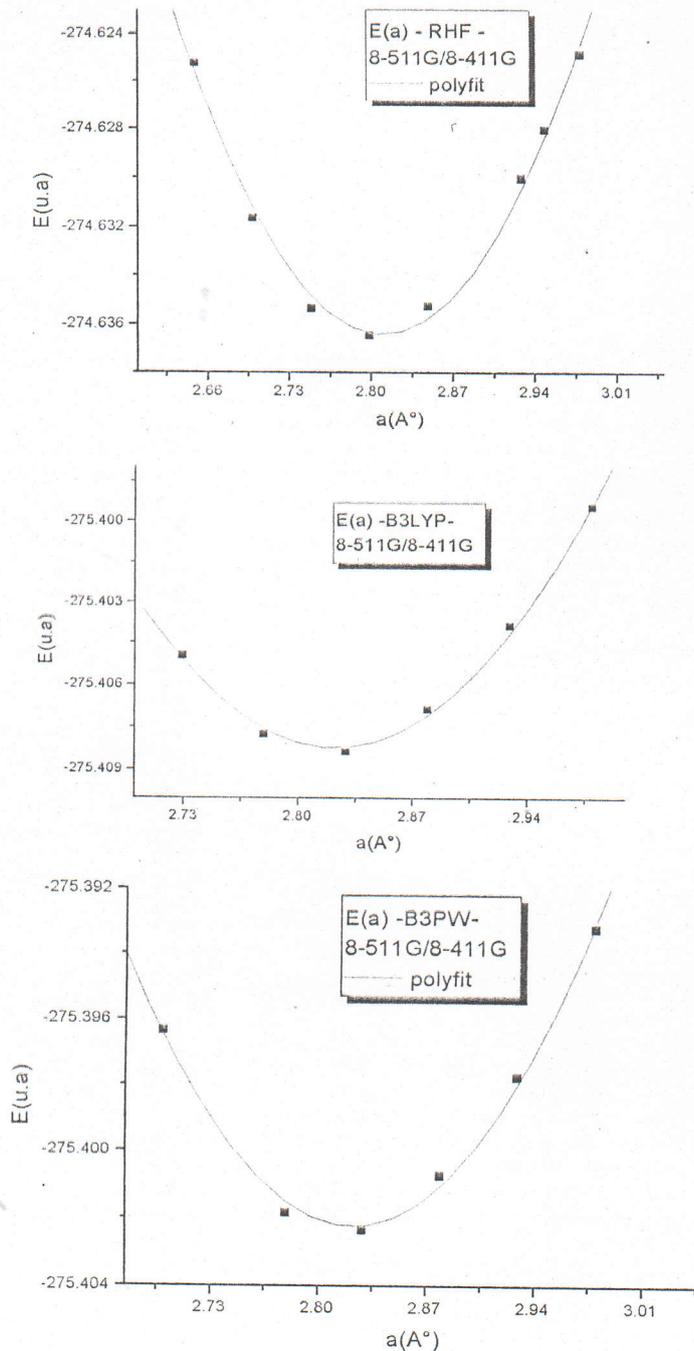


Fig.12: Les courbes représentatives de la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille de la surface MgO(001) avec le modèle Slab à 1 couche.

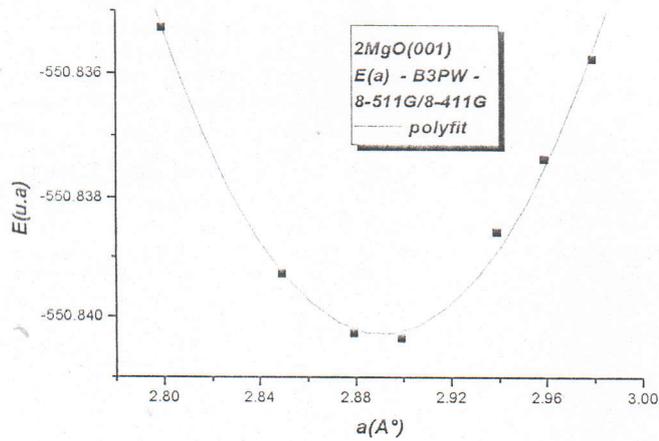
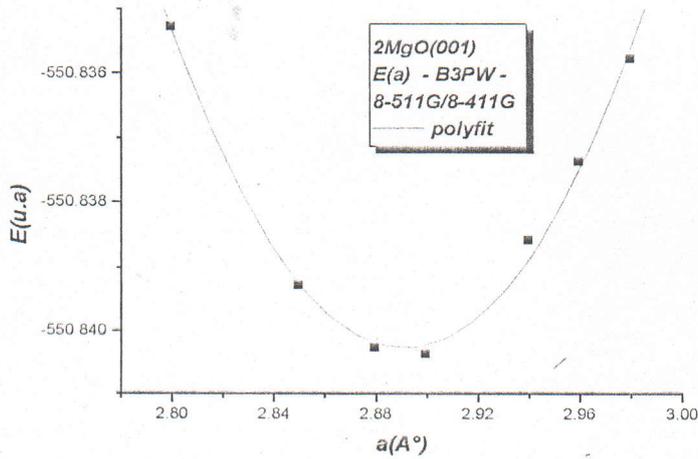
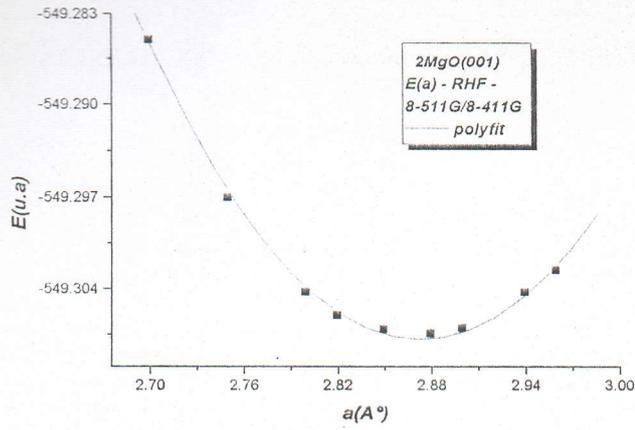


Fig.13 : Les courbes représentatives de la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille de la surface MgO(001) avec le modèle Slab à 2 couches.

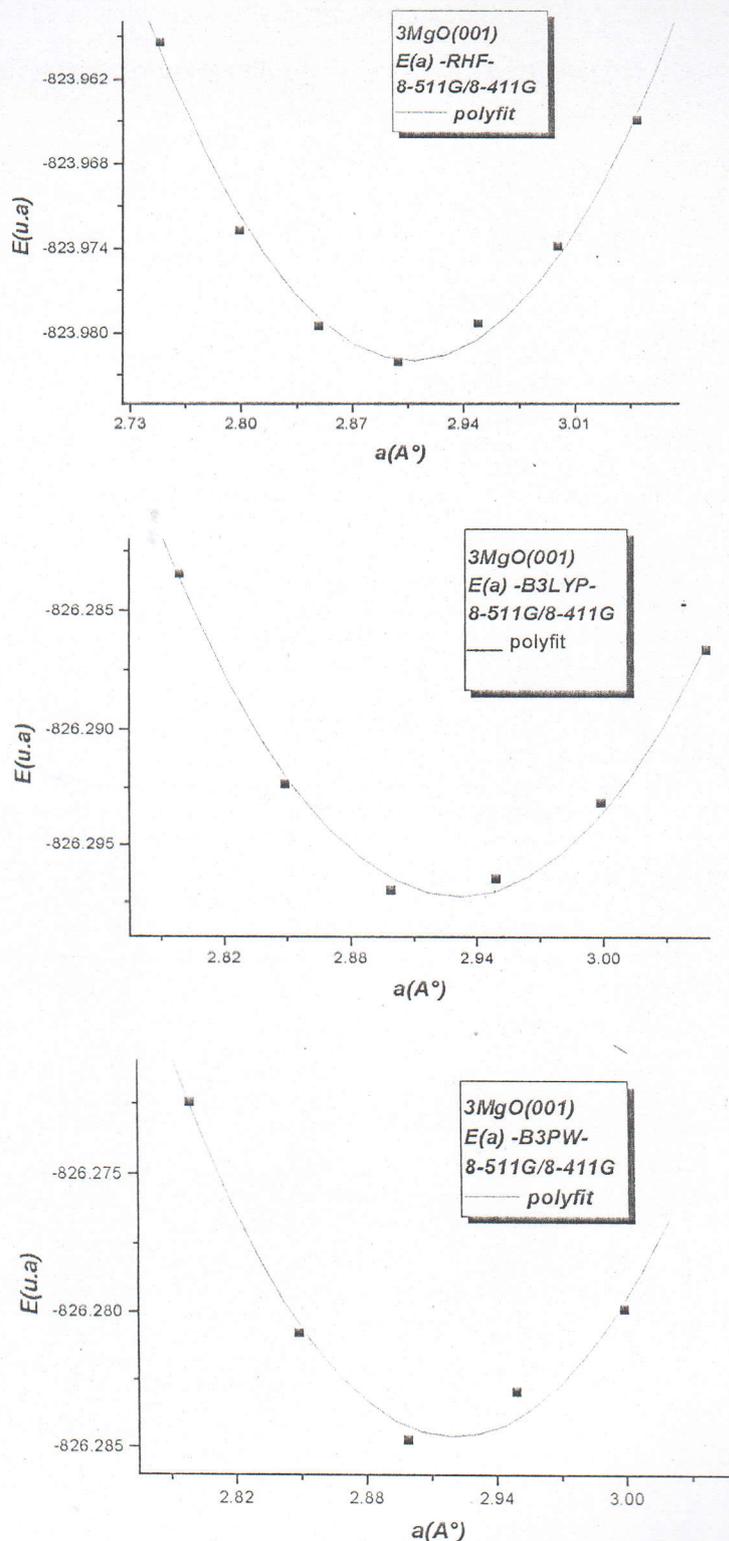


Fig.14: Les courbes représentatives de la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille de la surface $MgO(001)$ avec le modèle Slab à 3 couches.

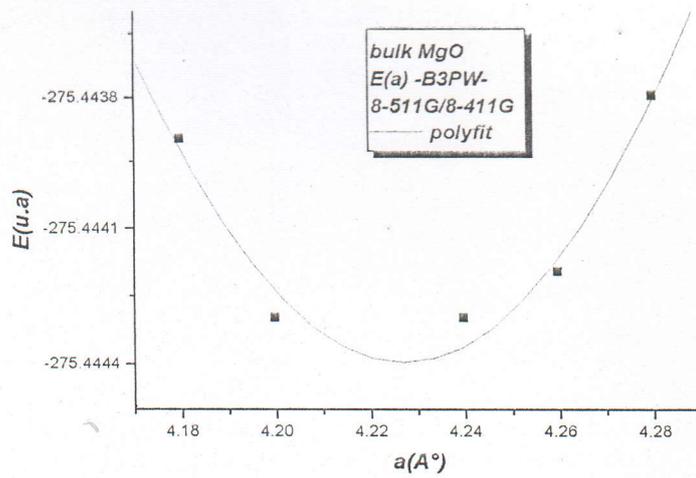
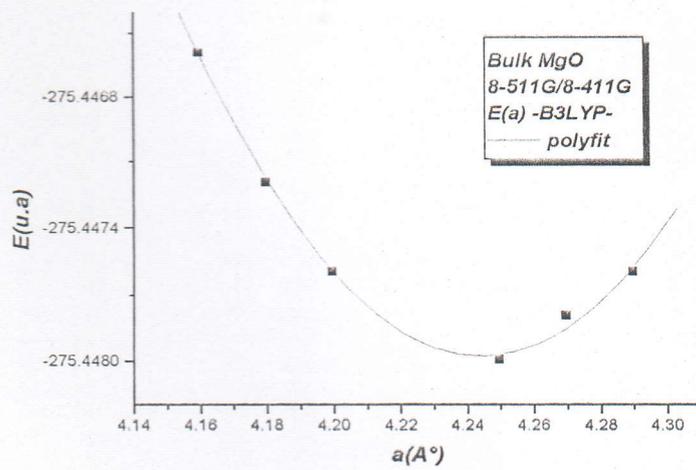
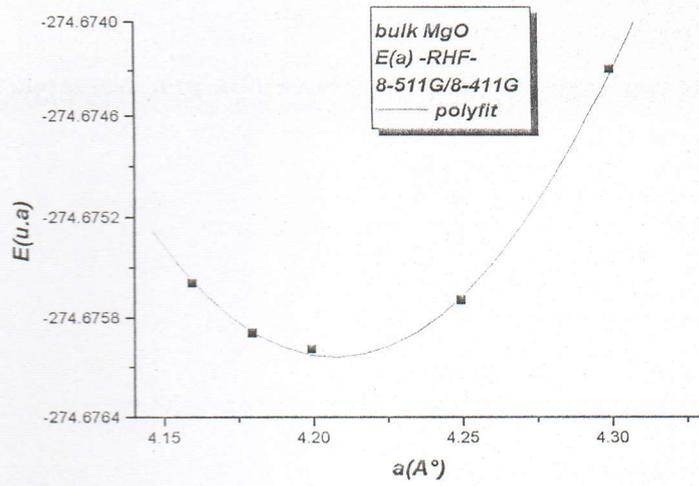


Fig.15.: Les courbes représentatives de la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille de MgO Bulk

En l'absence de bases pour atomes en bidimensionnel, nous avons considéré qu'une base est convenable si elle vérifie :

- i)- la convergence du paramètre de maille et de l'énergie totale de la surface vers ceux du bulk.
- ii)- une énergie de surface proche de l'expérimental, ou de celles d'un calcul semi-empirique ou ab-initio.

Pour cela nous avons considéré un Slab à n couches atomiques, n varie de 1 à 3. L'énergie totale et le paramètre de maille de la surface sont calculés pour chacune des valeurs de n et comparés à ceux du bulk. Les valeurs optimales déduites des courbes d'optimisation (Fig.12-15) présentent une bonne convergence (tableaux : 15-16) et vérifient ainsi la condition (i).

De même ils résultent du calcul de l'énergie de la surface MgO(001) des valeurs proches de celles des autres références (tableaux : 17-18). L'énergie de la

surface est calculée à partir de l'expression[15] : $E_s = \frac{nE_{bulk} - E_{slab}^n}{2}$.

n	Crystal			Slab		
	RHF	B3LYP	B3PW	RHF	B3LYP	B3PW
1	-274.6365	-275.4085	-275.4024	-274.6365	-275.4084	-275.4024
2	-274.6507	-275.4202	-275.4161	-274.6537	-275.4246	-275.4202
3	-274.6475	-275.4318	-275.4275	-274.6607	-275.4323	-275.4282
bulk	-274.6760	-275.4480	-275.4443	/	/	/

Tableau15: Energie totale optimale en u.a par cellule primitive de MgO cristal bidimensionnel (plan (001)) et tridimensionnel. L'optimisation a été réalisée avec les modèles Crystal et Slab et les bases 8-511G pour Mg et 8-411G pour O.

n	Crystal			Slab			Exp.[121]
	RHF	B3LYP	B3PW	RHF	B3LYP	B3PW	
1	2.79	2.82	2.82	2.80	2.83	2.83	
2	2.82	2.82	2.82	2.88	2.90	2.90	2.98
3	2.89	2.97	2.97	2.90	2.90	2.90	
bulk	4.20	4.25	4.24	/	/	/	4.21

Tableau 16: valeurs optimales du paramètre de maille de la surface (001)MgO et de MgO bulk calculées avec les modèles Crystal et Slab.

n	Crystal			Slab		
	RHF	B3LYP	B3PW	RHF	B3LYP	B3PW
1	0.01975	0.0198	0.0209	0.01975	0.0198	0.0419
2	0.0253	0.0278	0.0282	0.0224	0.0234	0.0241
3	0.04265	0.0243	0.0252	0.0383	0.0235	0.0240

Tableau 17: Energie de la surface (001)MgO calculée avec les modèles Crystal, Slab et les méthodes RHF/(8-511G, 8-411G), B3LYP/(8-511G, 8-411G) et B3PW/(8-511G, 8-411G).

surface MgO(001)			[138]	[139]	[140]	[20]	[121]
	Crystal	Slab					
RHF	0.01975	0.01975					
B3LYP	0.0198	0.0198	0.01996	0.02118	0.0236	0.02544	0.02912
B3PW	0.0209	0.0419					

Tableau 18: comparaison des énergies de la surface (001)MgO avec celles des autres travaux théoriques et expérimentales. Les valeurs sont celles du modèle Slab à une couche calculées avec les méthodes RHF, B3LYP et B3PW

• Analyse de la population de Mulliken :

Tableau 19 :

n	Crystal				Slab				Pop.rec.totale	
	q _{Mg}	q _{MgO}	q _O	q _{OMg}	q _{Mg}	q _{MgO}	q _O	q _{OMg}	Crystal	Slab
1	10.154	+0.007	9.846	+0.007	10.155	+0.005	9.845	+0.005	+0.014	+0.010
2	10.094	-0.017	9.906	-0.017	10.108	-0.004	9.893	-0.004	-0.034	-0.008
3	10.099	-0.020	9.889	-0.005	10.059	-0.017	9.961	-0.017	-0.025	-0.034
bulk	10.061	-0.009	9.939	-0.009	/	/	/	/	-0.018	/

Tableau 20 :

n	Crystal				Slab				Pop.rec.totale	
	q_{Mg}	q_{MgO}	q_O	q_{OMg}	q_{Mg}	q_{MgO}	q_O	q_{OMg}	Crystal	Slab
1	10.235	+0.017	9.765	+0.017	10.236	+0.017	9.764	+0.017	+0.034	+0.034
2	10.166	-0.006	9.834	-0.006	10.187	+0.003	9.814	+0.003	-0.012	+0.006
3	10.188	-0.01	9.793	+0.006	10.136	-0.014	9.898	-0.014	-0.004	-0.028
bulk	10.148	-0.001	9.852	-0.001	/	/	/	/	-0.002	/

Tableau 21 :

n	Crystal				Slab				Pop.rec.totale	
	q_{Mg}	q_{MgO}	q_O	q_{OMg}	q_{Mg}	q_{MgO}	q_O	q_{OMg}	Crystal	Slab
1	10.224	+0.015	9.776	+0.015	10.224	0.016	9.776	+0.016	+0.030	+0.032
2	10.151	-0.008	9.849	-0.008	10.169	+0.001	9.832	+0.001	-0.016	+0.022
3	10.173	-0.010	9.809	+0.006	10.118	-0.016	9.914	-0.016	-0.004	-0.032
bulk	10.120	-0.010	9.880	-0.005	/	/	/	/	-0.010	/

Tableau (19.20.21) : variation des charges nettes de Mg (q_{Mg}), de O (q_O), des charges de recouvrement (q_{OMg} , q_{MgO}) en fonction du nombre de couche (n) formant le slab. Dans les colonnes 10 et 11 sont reportées les charges de recouvrement totale calculées avec les modèles Crystal et Slab. (17) RHF/(8-511G,8-411G), (18) B3LYP/(8-511G,8-411G) (19) B3PW/Mg(8-511G) O(8-411G)

n	Méthodes	Crystal		Slab	
		Mg ^{+x}	O ^{-y}	Mg ^{+x}	O ^{-y}
1	RHF	1.846	1.846	1.845	1.845
	B3LYP	1.765	1.765	1.764	1.764
	B3PW	1.776	1.776	1.776	1.776
2	RHF	1.906	1.906	1.892	1.893
	B3LYP	1.834	1.834	1.813	1.814
	B3PW	1.849	1.849	1.831	1.832
3	RHF	1.901	1.889	1.941	1.961
	B3LYP	1.812	1.793	1.864	1.898
	B3PW	1.827	1.809	1.882	1.914
bulk	RHF	1.939	1.939	/	/
	B3LYP	1.852	1.852	/	/
	B3PW	1.880	1.880	/	/

Tableau 22 : variation des degrés d'ionisation de Mg (x) et de O (y) du bulk à la surface.

Les calculs ont été effectués avec les bases 8-511G pour Mg et 8-411G pour O

Ils résultent des valeurs caractéristiques de la population de Mulliken en surface (tableaux 19-22) un faible transfert de charge de Mg⁺² vers O⁻² (0.154--0.224), une population de recouvrement négligeable (0.010---0.034) et un degré d'ionisation élevé (1.845). le transfert de charge et la population de recouvrement diminuent quand le nombre n croit, tandis que le degré d'ionisation évolue vers celui du bulk. On déduit ainsi une distribution de charge ionique en surface similaire à celle du bulk.

- Analyse de la structure de bande d'énergie et de la densité d'état :

L'analyse de la structure de bande d'énergie et du PDOS sont souvent utilisés pour obtenir des informations qualitatives sur la liaison chimique.

La structure de bande d'énergie de la surface MgO(001) (fig.16) présente une énergie de gap (15.606ev) plus élevée que celle du bulk (13.606ev) (fig.17).

Dans les deux cas, la valeur du gap représente deux fois celle de l'expérimental pour le bulk (7.65ev)[121,122] et la surface MgO(001)(7.3ev)[138]. La différence entre la valeur calculée et celle de l'expérimental résulte partiellement du calcul RHF utilisé[4]. Cependant même réduites les valeurs du gap confirment le caractère isolant du bulk et de la surface MgO(001).

De même pour déterminer le degré de participation des orbitales de valence de Mg et O on a représenté en figures 16-17 le PDOS et le DOS total.

La contribution des orbitales atomiques dans la bande de valence à -0.35ev est essentiellement celles de l'oxygène.

Cette situation montre, comme l'analyse de Mulliken, que les orbitales atomiques de valence de Mg et O ne se recouvrent pas.

Le comportement ionique de la surface MgO(001) est ainsi justifié par l'analyse de Mulliken, de la structure de bande et de la densité d'état.

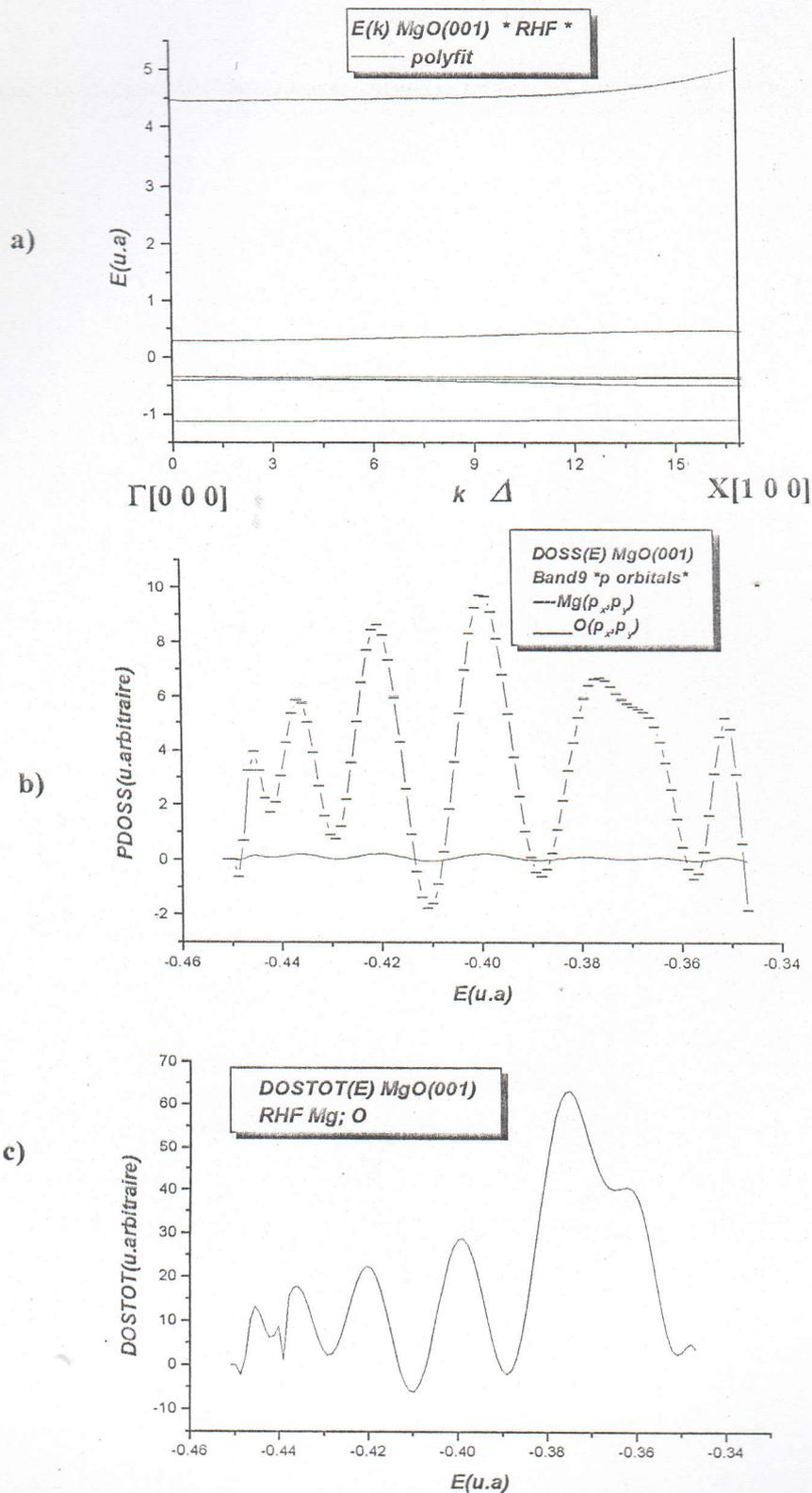


Fig 16: a)- structure de bande d'énergie de la surface MgO(001) dans la direction Δ ([100]).

On a représenté seulement la bande de valence et une bande virtuelle.

b)- projection de la densité d'état (PDOS) sur les orbitales atomiques de valence p_x et p_y des atomes Mg et O.

c)- densité d'état totale (DOSTOT) des orbitales atomiques de Mg et O de la bande de valence à -0.35eV .

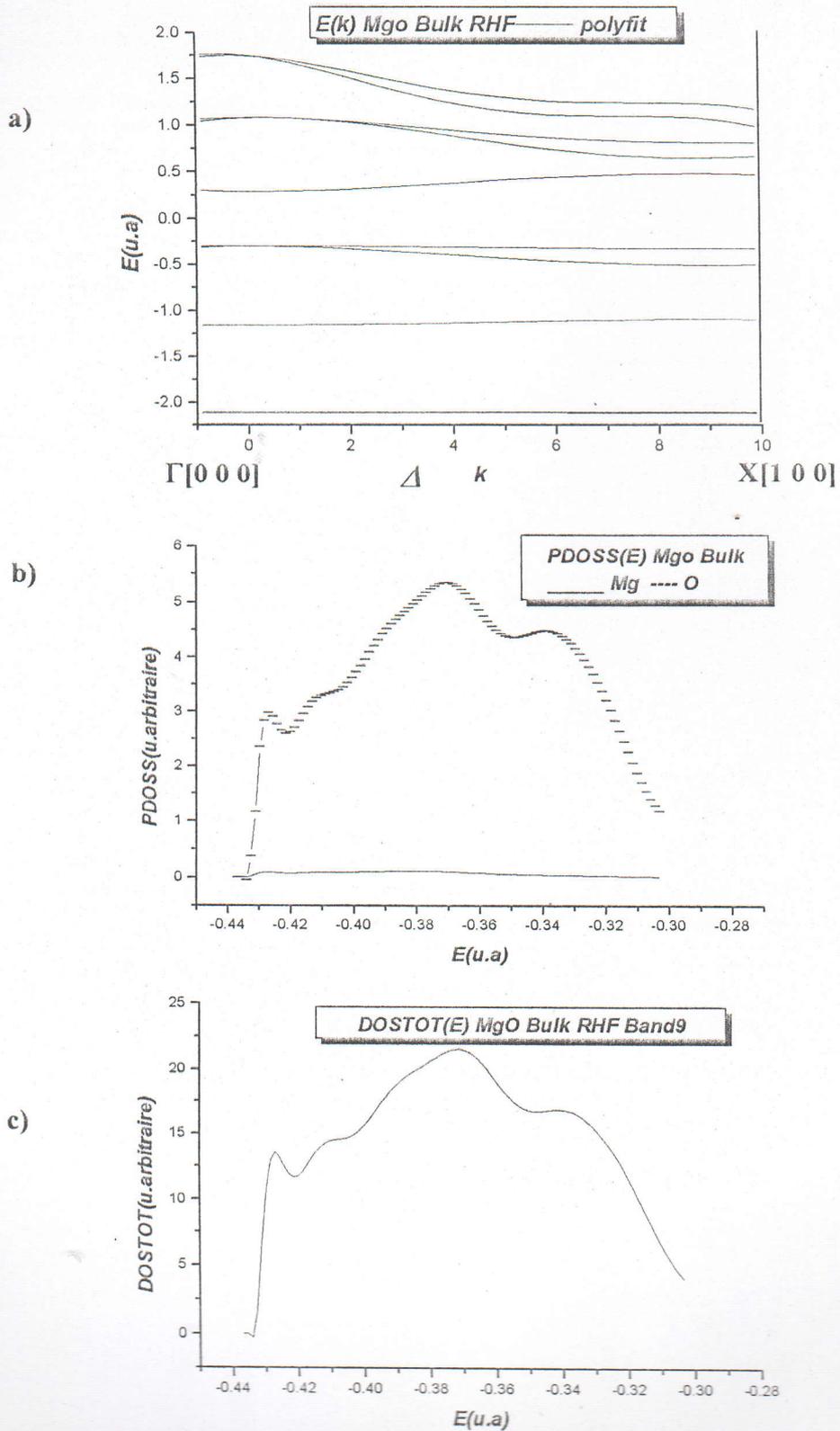


Fig 17: a)- structure de bande d'énergie de MgO bulk, dans la direction Δ ([100]). On a représenté seulement la bande de valence et quelques bande virtuelle.
 b)- PDOS atomique de Mg et O.
 c)- DOS totale des orbitales atomiques de Mg et O de la bande de valence à -0.305037eV .

Etude des propriétés de la structure CO/MgO(001) :

Nous présentons dans cette troisième partie une étude sur les propriétés à l'état fondamental des systèmes CO et MgO(001) surface lorsqu'ils interagissent entre eux. Les énergies totale et d'adsorption, le type de réseau commensurable CO et les résultats expérimentaux disponibles constituent l'essentiel des commentaires descriptifs de la structure CO/MgO(001). L'analyse de la population de Mulliken, le DOS total et le PDOS sont également discutés.

Comme pour la molécule CO isolée et la surface MgO(001) nous avons procédé par une série de tests préliminaires d'optimisation afin d'établir les meilleures conditions de calcul. L'optimisation des bases de C et O^(c) de la molécule CO a été effectuée dans la structure CO/MgO(001), sans modifier celles de la surface MgO(001). Les bases de Mg et O^(s) de la surface MgO(001) sont choisis parmi celle les plus convenables (tableau-4). Les exposants et coefficients des bases de C et O^(c) sont optimisés selon la procédure décrite en (B-II) mais dans laquelle les électrons de cœur et ceux de la valence sont pris séparément. En effet, on a remarqué que dans le calcul RHF utilisé, que seule la variation des coefficients et exposants des électrons de valence influent sur l'énergie totale de la structure considérée. Par ailleurs la valeur du paramètre de maille (2.98Å) de la surface MgO(001) est également maintenue fixe et seule la distance $d_{C-O}^{(c)}$ a été optimisée.

Les conditions de calcul optimales résultantes de l'optimisation préliminaire sont indiquées en pages 28,29 et figures 18-19. On soulignera au vu des résultats obtenus que les bases convenables des systèmes CO et MgO(001) séparés ne sont pas forcément adaptées aux mêmes systèmes lorsque ces derniers interagissent entre eux.

BS initiale

BS finale

				<u>C :</u>			
0	1	0.	1.00	0	0	1	0. 1.00
		3.37981710	0.35812801			3.41981710	0.35812801
0	0	1	0. 1.00	0	0	1	0. 1.00
		0.682123110	-0.08556656			0.7912123110	-0.08556656
0	0	1	0. 1.00	0	0	1	0. 1.00
		0.37079149	-0.60629529			0.42079149	-0.60629529
0	0	1	0. 1.00	0	0	1	0. 1.00
		0.13516600	-0.43897313			0.13516600	-0.43897313
0	2	4	0. 1.00	0	2	4	0. 1.00
		25.64708100	0.00861217			26.20708100	0.00861217
		5.57607220	0.05383978			5.48607220	0.05383978
		1.73935100	0.18381819			1.79935100	0.18381819
		0.68433288	0.36008799			0.69433288	0.36008799
0	2	1	0. 1.00	0	2	1	0. 1.00
		0.24869210	0.42978773			0.24869210	0.42978773
				<u>O :</u>			
0	1	0.	1.00	0	0	1	0. 1.00
		2.04700000	1.00000000			2.05700000	1.00000000
0	0	1	0. 1.00	0	0	1	0. 1.00
		0.74360000	1.00000000			0.76360000	1.00000000
0	0	1	0. 1.00	0	0	1	0. 1.00
		0.23580000	1.00000000			0.24580000	1.00000000
0	2	4	0. 1.00	0	2	4	0. 1.00
		50.14000000	0.01635800			50.61000000	0.01635800
		11.50000000	0.10645300			11.53000000	0.10645300
		3.57900000	0.34930200			3.61900000	0.34930200
		1.27100000	0.65718300			1.32100000	0.65718300
0	2	1	0. 1.00	0	2	1	0. 1.00
		0.48210000	1.00000000			0.50210000	1.00000000
0	2	1	0. 1.00	0	2	1	0. 1.00
		0.15510000	1.00000000			0.16510000	1.00000000

D'autre part il résulte des courbes d'optimisation (Fig. 1-2) une influence significative de l'optimisation de la base de CO sur la valeur minimale de l'énergie totale.

▶ Cellule élémentaire :

➤ Primitive (1x1)

➤ Supercell (2 × 1), (4 × 1) et (4 × 2).

▶ Taux de couverture : 1/1, 1/2, 1/4 et 3/4.

▶ Méthode de calcul : RHF, B3LYP et B3PW.

▶ Model : Slab.

▶ $d_{C-O^{(c)}}$: 1.128 \AA° (exp.) [67,69] et optimale dans la structure CO/MgO(001):

1.120 \AA° .

▶ Paramètre de maille de la surface MgO(001) : 2.98 \AA° [121]

▶ Configuration : $O^{(c)}(1s^2 2s^2 2p^4)$, $O^{(s)}(1s^2 2s^2 2p^6)$

$C(1s^2 2s^2 2p^2)$, $Mg(1s^2 2s^2 2p^6)$

▶ Bases: C (page 85); $O^{(c)}$ (page 85).

$Mg(8-511G)$; $O^{(s)}(8-411G)$

▶ FMIXING : 40%..

▶ TOLINTEG : 6 6 6 6 12.

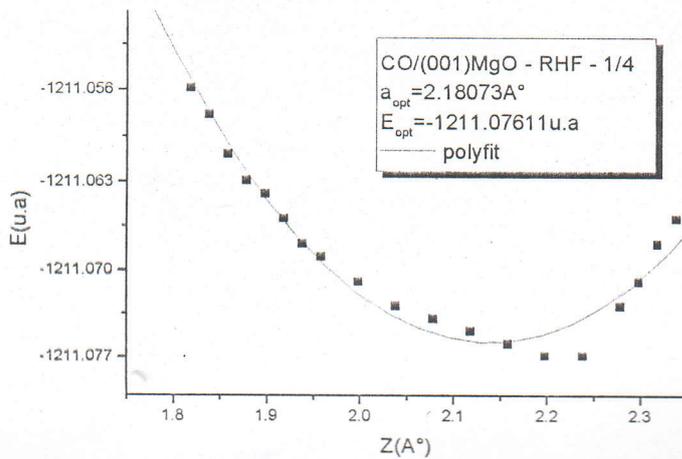
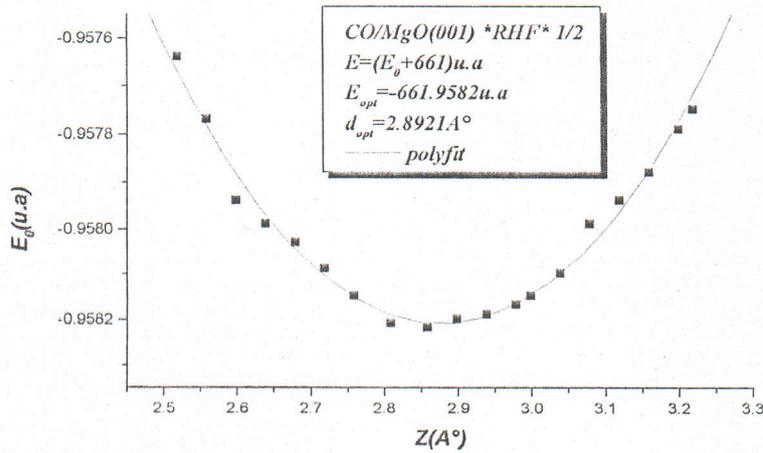
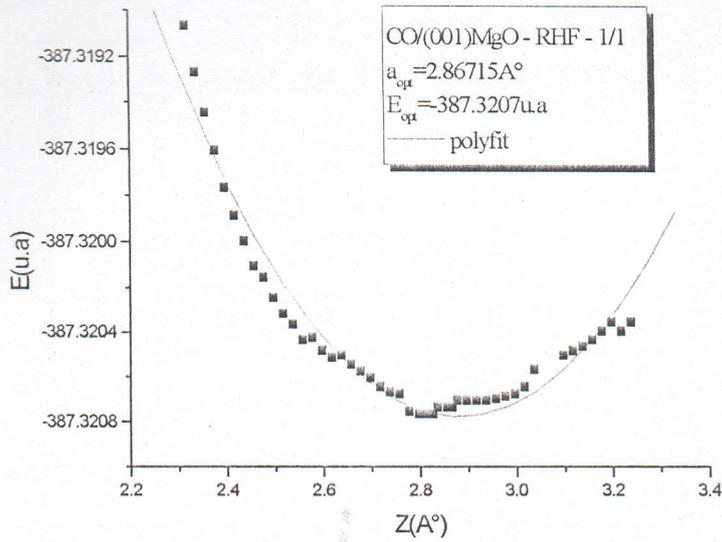


Fig. 18: variation de l'énergie totale du système CO/MgO(001) (E) en fonction de la position de la molécule CO (z) perpendiculaire à la surface MgO(001) avec un calcul RHF/(8-511G,8-411G, Bases optimisées de C et O (page28)).

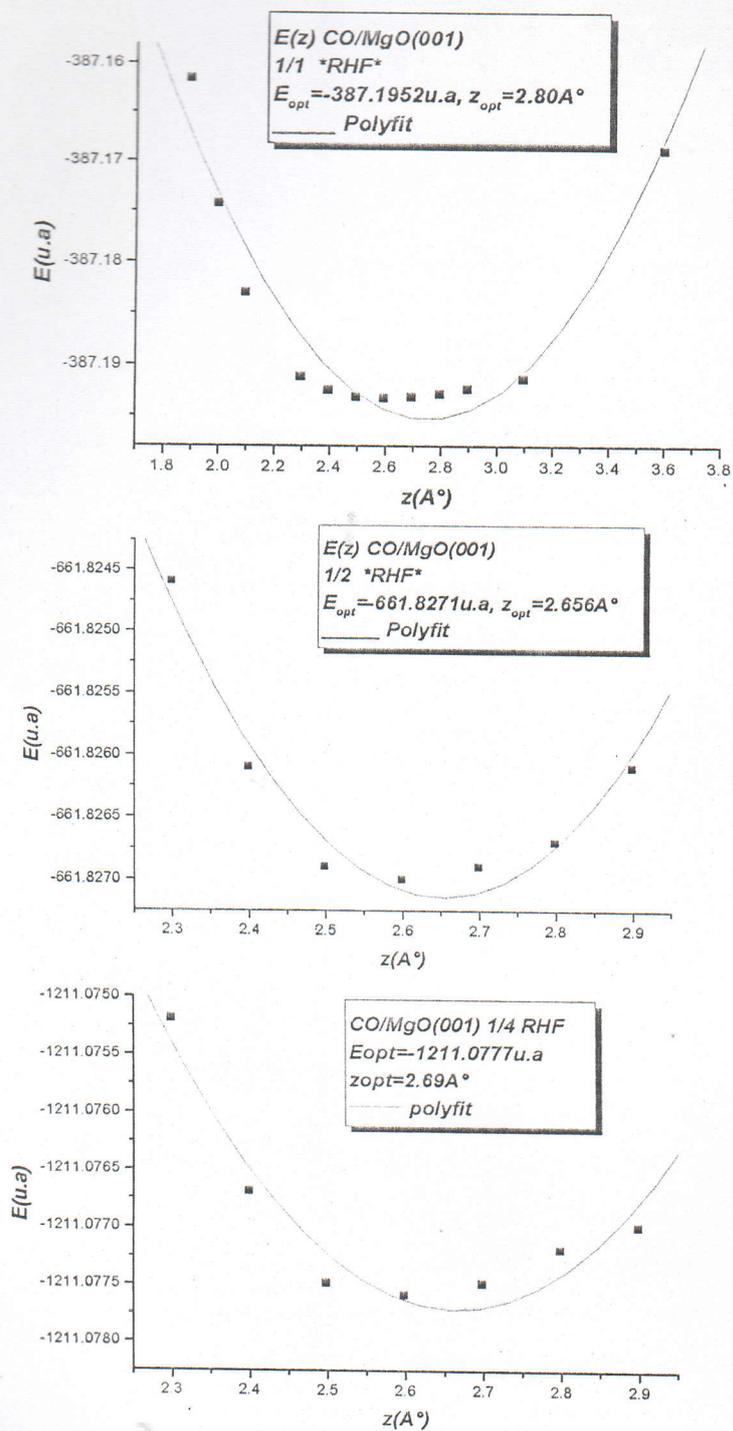


Fig.19: variation de l'énergie totale du système CO/MgO(001) (E) en fonction de la position de la molécule CO (z) perpendiculaire à la surface MgO(001) avec un calcul RHF/(8-511G, 8-411G, 6-21G, 6-21G).

Des valeurs convenables de l'énergie d'adsorption (4-5) kcal.mol⁻¹ ont été calculées dans des travaux précédents utilisant des taux de couverture faibles (1/2 et 1/4) [4,15]. Ce ci est contradictoire avec l'analyse LEED où des taux de couverture relativement élevé (3/4) ont été observés à basse température (< 40K).

En effet les taux de couverture 1/2 et 1/4 s'identifient seulement aux mailles élémentaires (2x1) et (4x1) tandis que celui de 3/4 n'est réalisable qu'avec une maille élémentaire (4x2). D'autre part des calculs semi-empiriques [136,137] ont permis d'obtenir une valeur voisine de 3.3 kcal.mol⁻¹ de l'énergie d'adsorption avec un taux de couverture 3/4. Ce n'est que récemment avec la diffraction de neutrons [130] que l'optimisation géométrique des sites d'adsorption a été établie avec plus de précision.

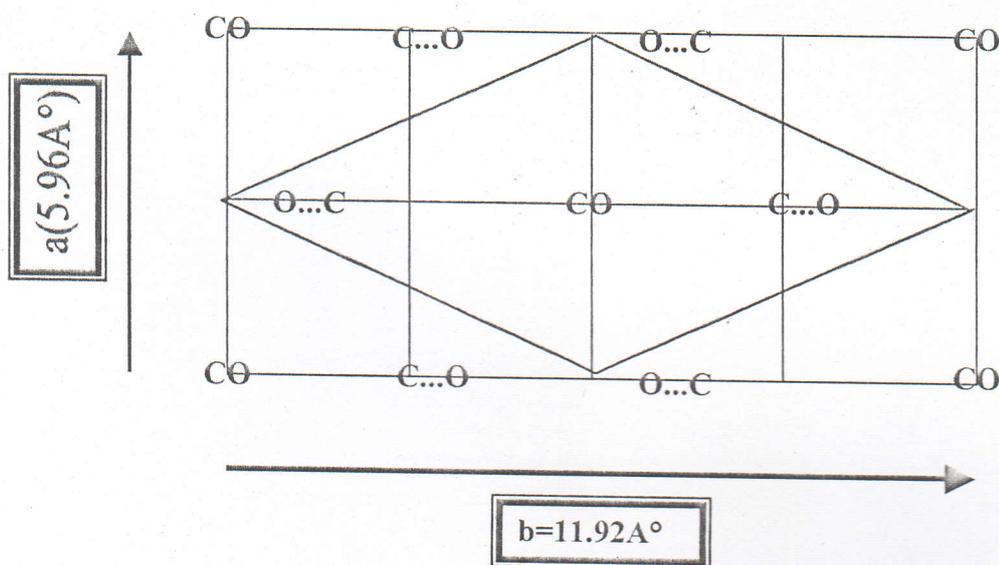


Fig.20: Modèle de Supercell (4x2) pour un taux de couverture 3/4. Les molécules CO sont toutes orientées (ou perpendiculaires) suivant la rangée des atomes Mg(ox).

A partir de cet ensemble de données nous avons considéré pour valider nos résultats :

- i)- Un intervalle expérimental de $(3-10)\text{kcal.mol}^{-1}$ de l'énergie d'adsorption [131, 132, 133, 134, 135].
- ii)- Les mailles élémentaires (2×1) , (4×1) et (4×2) [7]
- iii)- L'orientation des molécules CO suivant la rangée des atomes Mg (fig.21) [130]

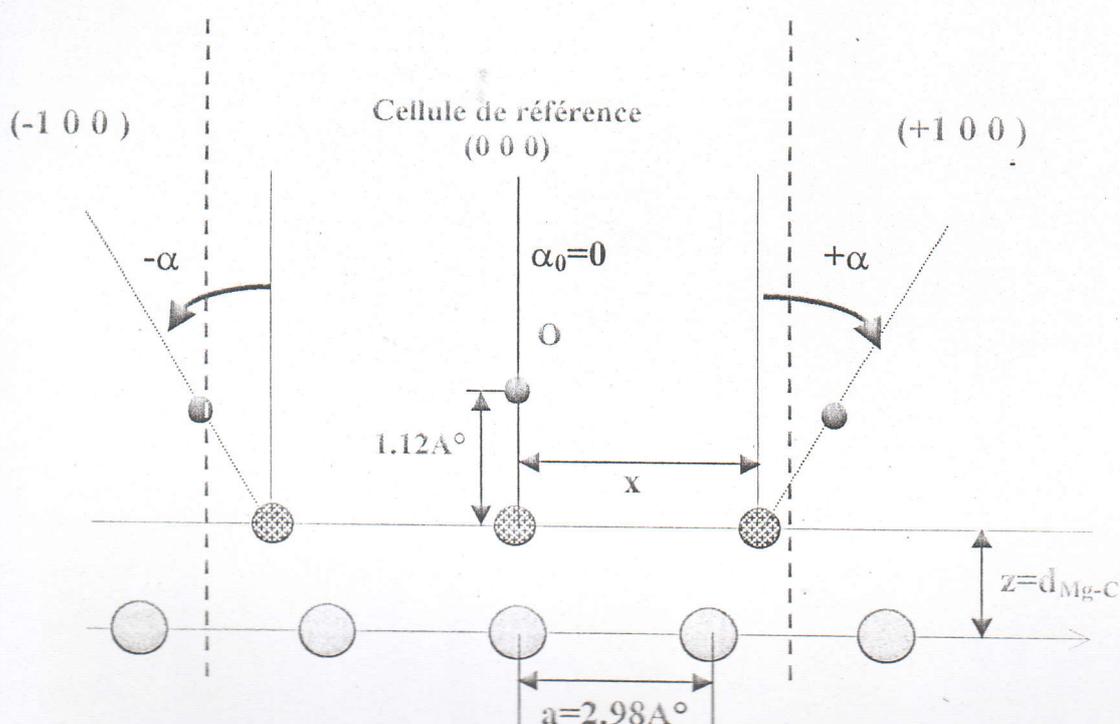
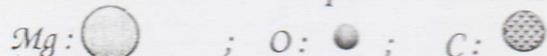


Fig.21: Modèle de cellule élémentaire (4×2) pour un taux de couverture $3/4$

Les molécules CO sont disposées suivant la rangée des atomes Mg.



L'énergie d'adsorption est calculée par cellule élémentaire à partir de l'expression [4]:

$$E_{ad} = (E_{co} + E_{MgO}) - E_{CO/MgO(001)}$$

L'énergie totale $E_{\text{CO/MgO}(001)}$ considérée est celle de la base non optimisée de la molécule CO (fig :19). Nous avons choisi cette référence pour être en accord avec l'intervalle expérimental (i). Ainsi la stabilité de la structure est discutée sur la base des résultats expérimentaux et les calculs que nous avons effectué.

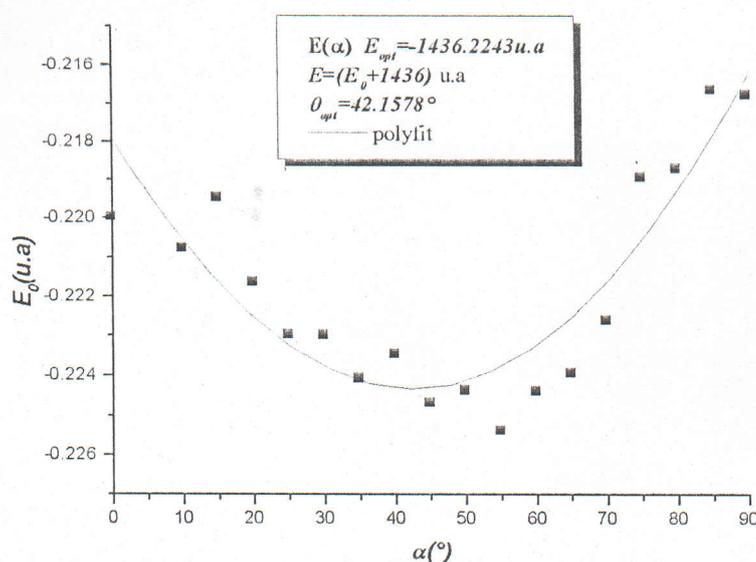


Fig. 22: Courbe d'optimisation de l'énergie totale de la structure CO/MgO(001) pour un taux de couverture 3/4. Une valeur minimale de -1436.2243 u.a est calculée pour $\chi_0 = 3.4568 \text{ \AA}$ et $\alpha = 42^\circ$ (fig. 21)

θ	1/1	3/4	1/2	1/4
$d_{\text{Mg-C}}(\text{A}^\circ)$	2.80	[a]	2.656	2.69
$E_{\text{ad}}(\text{kcal/mol})$	2.635	3.16	3.20	3.57
$E_{\text{lat}}(\text{kcal/mol})$	5.96	1.20	0.125	0

Tableau 20 : valeurs optimales de la distance (Mg-C) et des énergies d'adsorption (E_{ad}) et laterale (E_{lat}) de la structure CO/MgO(001) avec un calcul RHF/(6-511G, 4-511G, 6-21G, 6-21G).

$$[a] = \begin{vmatrix} x & y & z & \theta & \varphi \\ 3.4568 & 0 & 2.80 & 42 & 0 \\ 0 & 0 & 2.80 & 0 & 0 \\ -3.4568 & 0 & 2.80 & -42 & 0 \end{vmatrix}$$

Les faibles valeurs de l'énergie d'adsorption (3-3.6)kcalmol⁻¹ (tableau :20) confirment la nature physisorbée du gaz CO sur la surface MgO(001).

D'autre part la contribution de l'énergie latérale est relativement importante (40% de l'énergie d'adsorption) pour un taux de couverture 3/4 (tableau 20). Par ailleurs la valeur élevée de l'énergie latérale (5.96 kcal.mol⁻¹) montre que la structure ne peut être réaliser avec un taux de couverture 1/1 .

On notera que les calculs B3LYP et B3PW déterminent des énergies d'adsorption élevées (~ 70 kcal.mol⁻¹).

❖ Analyse de la population Mulliken :

Le transfert de charge entre la molécule CO et la surface MgO(001) est négligeable (0.001).

De même une faible population de recouvrement a été enregistrée entre les atomes Mg et C ($q_{\text{Mg-C}} = 0.012 - 0.020$) pour les taux de couverture 1/4 et 3/4 et nulle pour 1/2 . La nature de l'interaction **dipôle** ($\text{C}^{+0.414} \text{O}^{-0.420}$) – **charge** ($\text{Mg}^{+1.837} \text{O}^{-1.888}$) est ainsi justifiée.

• Analyse de la structure de bande et la densité d'état :

La présence du gaz CO affecte l'énergie de gap de la structure de bande d'énergie de la surface MgO(001) isolée. Cependant l'état isolant de la surface est conservé. Une atténuation de 3.10 ev du gap est calculée à partir des structures de bande d'énergie représentées en figures 16 et 23. l'analyse de la densité d'état atomique (figure 24) détermine une contribution différente des orbitales atomiques de Mg et O. En effet la bande de valence à -0.35ev est composée principalement des orbitales atomiques de valence de O^(s).

Il résulte de l'analyse simultanée de la structure de bande et de la densité d'état une liaison ionique prédominante et un recouvrement entre les orbitales atomiques nul.

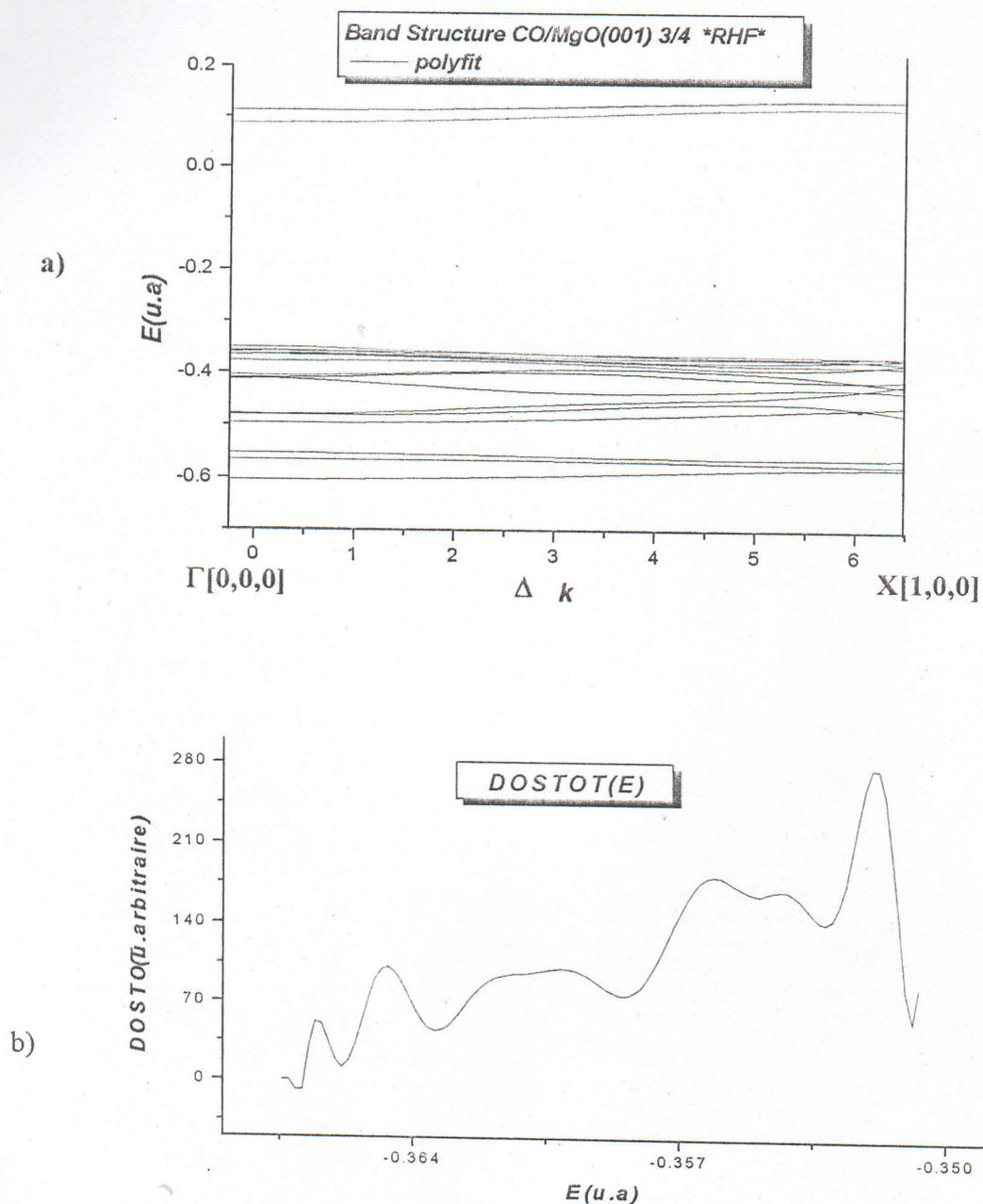


Fig. 23 : a)- structure de bande d'énergie de la surface MgO(001) en présence du gaz CO dans la direction $\Delta([100])$.
b)- DOS atomique des atomes Mg, O^(s), C et O^(c).

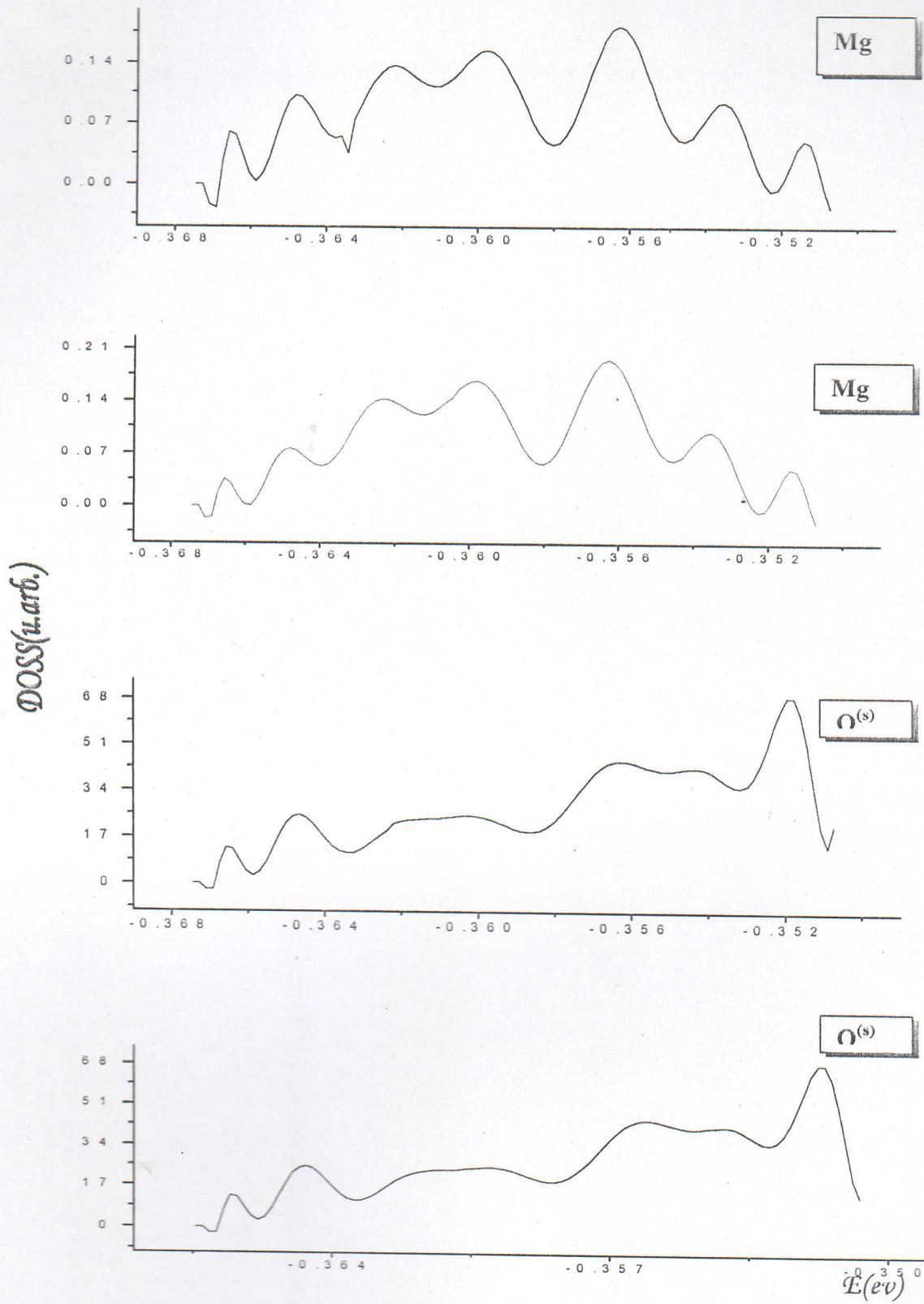


Fig. 24-a : PDOS atomique des atomes Mg et O^(s)

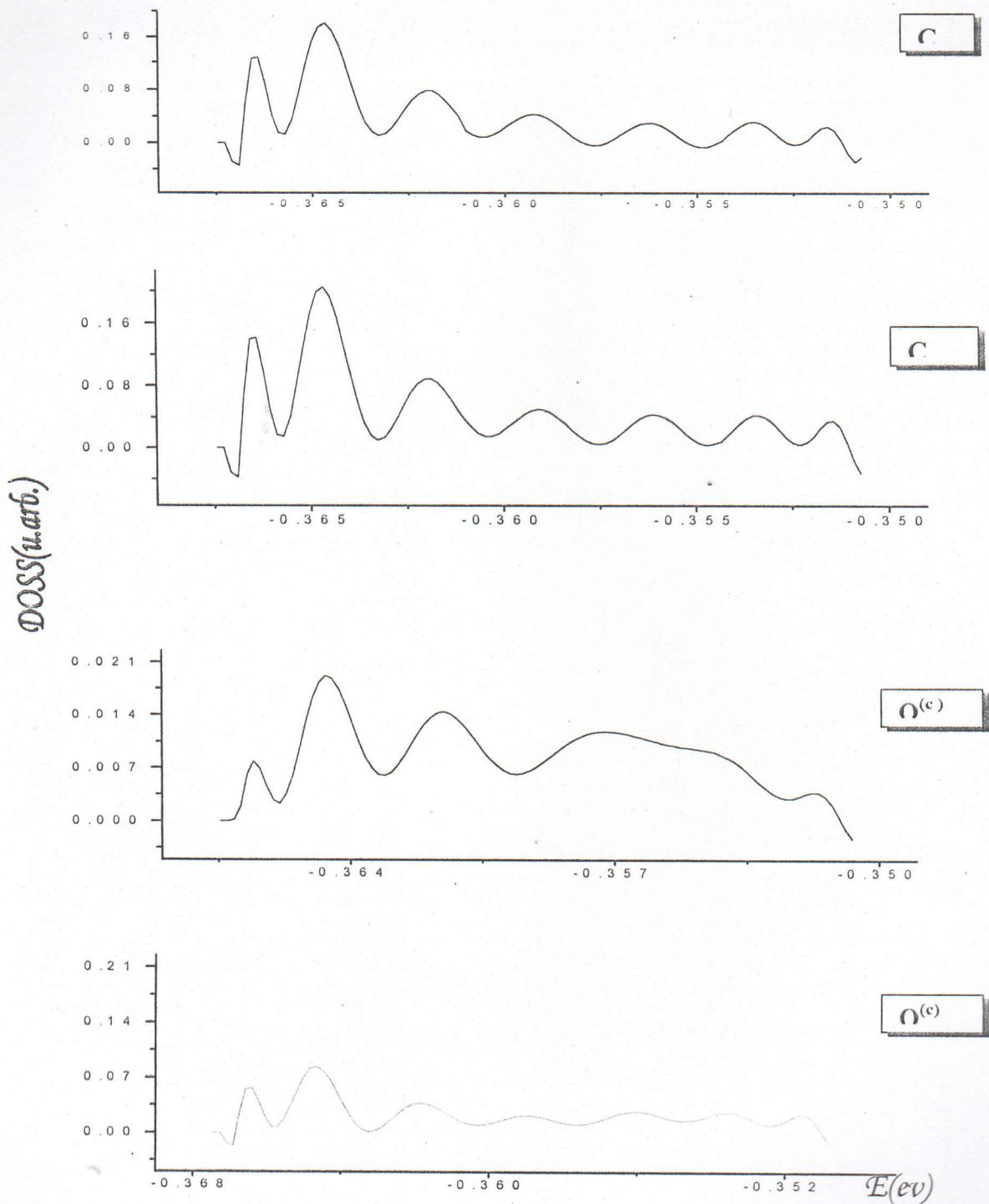


Fig.24- b : PDOS atomique des atomes C et O^(c)

Conclusion:

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude de l'adsorption du gaz CO sur la surface (001)MgO. La réalisation de cette étude nous a permis de nous familiariser aux méthodes de calcul Hartree-Fock et de densité fonctionnelle périodiques à travers l'utilisation du programme *CRYSTAL*.

D'autre part une valeur convenable de l'énergie d'adsorption (3-3.6) kcalmol⁻¹ a été calculée avec des taux de couverture 1/2, 1/4 et 3/4. La contribution de l'énergie latérale est de 40% pour un taux de couverture de 3/4.

Les valeurs des énergies d'adsorption et latérales sont en bon accord avec la nature physisorbée du gaz CO sur la surface (001)MgO.

Par ailleurs nous avons optimisé les sites d'adsorption géométriques des molécules CO dans une maille élémentaire (4x2). Les positions atteintes sont proches de celles obtenues récemment avec la diffraction de neutrons.

Nous avons constaté que le choix de la base demeure entier dans un calcul SCF-LCAO périodique. En effet une minimisation de l'énergie totale avec une base arbitraire même optimisée ne peut être utilisée comme référence pour discuter la stabilité d'une structure en absence de données expérimentales fiables.

Nous avons tenté également de trouver parmi les bases disponibles une qui soit convenable pour les méthodes DFT avec un taux 3/4 mais sans succès.

Enfin, Il résulte de cette étude une perspective intéressante qui consiste à :

- Etablir des bases pour des systèmes périodiques bidimensionnels.
- Améliorer ou trouver d'autres procédures d'intégration dans la zone de Brillouin plus précises pour le calcul de la structure de bande d'énergie et pouvant être adaptée au programmes de calcul.
- Trouver d'autre modèles de potentiel de corrélation et d'échange pour un calcul SCF-LCAO-DF périodique.

Bibliographie:

- [1]- D. Wayne Goodman, Chem. Rev. 1995, 95, 523-536.
- [2]- J. Fripiat, J. Chossidaon et A. Jelli. Chimie-Physique des Phénomènes de Surface, 1971.
- [3]- D. M. Young et A. D. Crowell, Adsorption Physique des Gaz, 1967.
- [4]- C. Pisani Ed., Quantum-Mecanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials, Lecture Notes in Chemistry, Volume 67, Springer Verlag, Berlin (1996).
- [5]- C. Girardet, Phénomènes en Surface et aux Interfaces, (1991).
- [6]- M. Prutton, J. A. Walker, M. R. Welton-Cook and R. C. Felton, Surf. Sci., 95-101, (1979).
- [7]- M. Sidoumou, V. Panella and J. Suzanne, J. Chem. Phys., 101(5), (1994).
- [8]- A. M. Ferrari and G. Pacchioni, J. Phys. Chem., (1996), 9032-9037.
- [9]- D. Ferry, J. Suzanne, P. N. M. Hoang, C. Girardet, Surf. Sci. 375 (1997) 315-330.
- [10]- M. R. Welton-cook and W. Berndt, J. Phys. C: Solid State Phys., 15 (1982) 5691-5710.
- [11]- F. P. Netzer and M. Prutton, J. Phys. C: Solid State Phys., 15 (1975) 2401-2412.
- [12]- M. Prutton, J. A. Ramsy, J. A. Walker and M. R. Welton-cook, , J. Phys. C: Solid State Phys., 15 (1979) 5271-5280.
- [13]- D. A. Arther, D. L. Meixer, M. Boudart and S. M. George, J. Chem. Phys., 95 (11), (1991).
- [14]- K. O. Legg, M. Prutton and C. Kinnibugh, I. , J. Phys. C: Solid State Phys., (1974)
- [15]- M. Causa, R. Dovesi, C. Pisani and C. Roetti, Surf. Sci., 175 (1986), 551-560.
- [16]- Yu. F. Zhukovskii, E. A. Kotomini, P. W. Jacobs, A. M. Stoncham, J. H. Harding, Surf. Sci., 441 (1999), 373-383.
- [17]- G. V. Lewis and C. R. A. Catlow, Proc. R. Soc. A(1149-1161), (1984).
- [18]- P. J. D. Lindon, J. Muscat, S. Bates, N. M. Harrison and M. Gillan, The Ab-initio Simulation of Molecular Processes on Oxide Surfaces.
- [19]- R. H. VonDongen, Surf. Sci. 30 (1972) 232-236.
- [20]- P. W. Tasker and D. M. Duffy, Surf. Sci., 137 (1984) 91-102.
- [21]- C. G. Kiniburg, , J. Phys. C: Solid State Phys., II. (1975).
- [22]- C. G. Kiniburg, , J. Phys. C: Solid State Phys., III. (1976).
- [23]- V. Minkin, B. Simkin, R. Miniafv, Théorie de la Structure Moléculaire, (1982).
- [24]- C. Froese Fischer, The Hartree-Fock for atoms, John Wiley and Sons, In, New York(1977)
- [25]- Y. G. Smeyers, Extended HF Models : A Comprehensive Review.
- [26]- D. R. Hartree, Phys. Rev., Vol. 109, No. 3, (1958).
- [27]- W. Kohn and N. Rostoker, Phys. Rev., Vol. 94, No. 5, (1954).

Bibliographie:

- [28]- P. Löwdin, Phys. Rev., Vol. 94, No. 6, (1954).
- [29]- R. E. Watson, Phys. Rev., Vol. 111, No. 4, (1958).
- [30]- D. R. Hartree, F. R. S. and W. Hartree, Proc. Comb. Phil. Soc. Vol. 22, pp. 89, 111 (1935).
- [31]- D. R. Hartree, F. R. S. and W. Hartree, Proc. Comb. Phil. Soc. Vol. 22, 490, (1936).
- [32]- J. C. Slater, Phys. Rev., Vol. 36, (1930).
- [33]- J. C. Slater, Phys. Rev., Vol. 81, No. 3, (1951).
- [34]- N. Jayakumar, P. Kolandaivel, N. Nuze, T. Sakasumi, O. Ohshi, J. Mol. Stru. (Theochem) 465 (1999) 197-202.
- [35]- C. C. J. Roothaan, Rev. S. Modern Phys. 23, 69 (1951).
- [36]- J. A. Pople and R. K. Nesbet, Letters to the Editors, 571-572, (1953).
- [37]- F. C. Von Der Lage and H. A. Bethe, Phys. Rev., (1947).
- [38]- W. Sttockley, Phys. Rev., Vol. 52, (1937), 866-872.
- [39]- W. Jones, N. H. March, Theoretical Solid State Physics Vol. XXVII, No. 1.
- [40]- W. Wigner and F. Seitz, Phys. Rev., Vol. 43, 804-810, (1933).
- [41]- W. Wigner and F. Seitz, Phys. Rev., Vol. 46, 509-524, (1934).
- [42]- C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, Hartree-Fock ab-initio Treatment of Crystalline Systems, Lecture Notes in Chemistry, Vol. 48, Springer Verlag, Heidelberg, (1988).
- [43]- J. D. Andre, L. Gouverneur and G. Leroy, Int. J. Qu. Chem., (1967), 451-461.
- [44]- J. C. Slater and G. F. Koster, Phys. Rev., Vol. 49, No. 6, (1954).
- [45]- J. Callaway, Quantum Theory of the Solid State, Part A, (1974).
- [46]- R. Dovesi, Inter. J. Qu. Chem., Vol. XXIX, 1755-1774, (1986).
- [47]- C. Herring, Phys. Rev., Vol. 57, (1940).
- [48]- L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski and E. Wigner, Phys. Rev., Vol. 50, (1936).
- [49]- C. Pisani and R. Dovesi, Int. J. Qu. Chem., Vol. XVII, 501-616, (1980).
- [50]- R. Dovesi, C. Pisani and C. Roetti, Int. J. Qu. Chem., 517-529, (1980).
- [51]- R. N. Euwema, D. L. Wilhite and G. T. Smatt, Phys. Rev. B, Vol. 7, No. 2, (1972).
- [52]- R. Dovesi, C. Ermocedi, E. Ferrero, C. Pisani and C. Roetti, Phys. Rev. B, Vol. 29, No. 6, (1983).
- [53]- F. Seitz, Phys. Rev., Vol. 47, (1935).
- [54]- J. B. Foresman and A. Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian.
- [55]- V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causa, N.M. Harrison, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, User's Manual, CRYSTAL98, 1.0, Theoretical Chemistry Group - University of Turin (Italy), CLRC Daresbury Laboratory.

Bibliographie:

- [56]- T. Ziegler, Chem. Rev., (1991), 91, 651-667.
- [57]- J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev., Vol. 23, No. 10, (1980).
- [58]- P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., Vol. 136, No. 3B, (1964).
- [59]- L. H. Thomas, B. A. Trinity College, (1926).
- [60]- P. A. M. Dirac, Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom, (1930).
- [61]- J. C. Slater and H. M. Krutter, Phys. Rev., Vol. 47, (1935).
- [62]- J. C. Slater, T. M. Wilson and J. H. Wood, Phys. Rev., Vol. 179, No. 1, (1969).
- [63]- L. J. Sham and W. Kohn, Phys. Rev., Vol. 145, No. 2, (1966).
- [64]- D. J. Singh, Plane Waves, Pseudo-Potentials and the LAPW Methods, London, (1994).
- [65]- W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev., Vol. 140, No. 4A, (1965).
- [66]- Benney G. Johnson, Peter M. W. Gill and John. A. Pople, J. Chem. Phys., 98(7), (1993).
- [67]- Axel D. Becke, J. Chem. Phys., 98(7), 1993.
- [68]- J. E. Alvarillos, P. Tarazona and E. Chcon, Phys. Rev. B, Vol. 33, No. 8, (1986).
- [69]- J. Andzelm and E. Wimmer, J. Chem. Phys., 96(2), (1992).
- [70]- M. Causa, R. Dovesi and C. Pisani, Phys. Rev. B, Vol. 36, No. 2, I; (1987).
- [71]- I. Yudanov, G. Pacchioni, K. Neyman, and N. Rösch, J. Phys. Chem. B (1997), 101, 2786-2792.
- [72]- M. Causa, A. Zupan, Chem. Phys. Lett. 220 (1994), 145-153.
- [73]- B. Raykov, Phys. Stat. Sol? (b)119, 437 (1983).
- [74]- C. M. Zicovich-Wilson, R. Dovesi, Inter. J. Qu. Chem., Vol. 67, 299-309 (1998).
- [75]- C. M. Zicovich-Wilson, R. Dovesi, Inter. J. Qu. Chem., Vol. 67, 311-320 (1998).
- [76]- I. I. Guseinov, R. Aydin, B. A. Mamedov, J. Mol. Stru. (Theochem) 503 (2000) 173-177.
- [77]- R. Ditchfield, W. J. Hehre and Pople, J. Chem. Phys., Vol. 54, No. 2, (1971).
- [78]- K. Oohata, H. Taketa and S. Huzinaga, J. Phys. Soc. Of Japan, No. 21, No.11, (1966).
- [79]- C. M. Reeves and R. Fletcher, J. Chem. Phys., Vol. 42, No. 12, (1965).
- [80]- R. F. Stewart, J. Chem. Phys., Vol. 50, No. 6, (1969).
- [81]- Ernest R. Davidson and David Feller, Chem. Rev., (1986), 86, 681-696
- [82]- F. E. Jorge, P. A. Fantin, Chem. Phys., 249 (1999) 105-111.
- [83]- Per-Olov Löwdin, Phys. Rev. Vol. 90, No. 1, (1953).
- [84]- J. B. Collins and P. V. R. Schleyer, J. Chem. Phys., Vol. 64, No. 12, (1976).
- [85]- W. J. Pietro, B. Levi, W. J. Hehre and R. F. Stewart, 1. Ame. Soci. (1980).
- [86]- W. J. Pietro, B. Levi, W. J. Hehre and R. F. Stewart, 2. Ame. Soci. (1980).
- [87]- W. J. Hehre, R. F. Stewart and J. A. Pople, J. Chem. Phys., Vol. 51, No. 6, (1969).

Bibliographie:

- [88]- E. Clementi and D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.*, Vol. 38, No. 11, (1963).
- [89]- M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro and W. J. Hehre, *J. Am. Soc.*, (1982), 104, 2797-2803.
- [90]- J. S. Binkley, J. A. Pople and W. J. Hehre, *Am. Chem. Soc.*, (1980), 939-946.
- [91]- Y. Bouteiller, C. Mijoule and M. Nizam, J. C. Barthelat, J. P. Daudey, M. Pelissier and B. Silvi, *Molec. Phys.*, (1988), Vol. 65, No. 2, 295-312.
- [92]- J. M. Foster and S. F. Boys,
- [93]- R. S. Mulliken I. *J. Chem. Phys.*, Vol. 23, No. 12, (1955).
- [94]- R. S. Mulliken II. *J. Chem. Phys.*, Vol. 23, No. 12, (1955).
- [95]- R. S. Mulliken III. *J. Chem. Phys.*, Vol. 23, No. 12, (1955).
- [96]- R. S. Mulliken IV. *J. Chem. Phys.*, Vol. 23, No. 12, (1955).
- [97]- S. L. Cuningham, *Phys. Rev. B*, Vol. 10, No. 12, (1974).
- [98]- R. A. Evarestov and V. P. Smirnov, *Phys. Rev. Stat. Sol. (b)* 119, (1983).
- [99]- A. Baldreschi, *Phys. Rev. B*, Vol. 7, No. 12, (1973).
- [100]- J. D. Pack and H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B*. Vol. 16, No. 4, (1977).
- [101]- J. D. Pack and H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B*. Vol. 16, No. 4, (1977). "Reply".
- [102]- D. J. Chadi M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, Vol. 8, No. 12, (1973).
- [103]- H. J. Monkhorst J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, Vol. 13, No. 12, (1976).
- [104]- D. J. Chadi, *Phys. Rev. B*, Vol. 16, No. 4, (1977).
- [105]- G. Gilat, *Journal of Computational Phys.*, 10, 432-465, (1972).
- [106]- G. Gilat and L. J. Ramberheimer, *Phys. Rev.* Vol. 144, No. 2, (1966).
- [107]- B. I. Reser, *Phys. Stat. Sol. (b)* 116, 31 (1983).
- [108]- D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, Vol. 7, No. 2, (1973).
- [109]- M. Cardona and F. H. Pollak, *Phys. Rev.*, Vol. 142, No. 2, (1966).
- [110]- C. Herring, *Phys. Rev.*, Vol. 52, 361-373, (1937).
- [111]- B. Segal, *Phys. Rev.*, Vol. 125, No. 1, (1962).
- [112]- M. L. Cohen and T. K. Bergsteresser, *Phys. Rev.* Vol. 141, No. (1966).
- [113]- F. Herman, R. L. Kortum, C. D. Kuglin and R. A. Stort, *J. Phys. Soc. Of Japan*, Vol. 21, (1966).
- [114]- K. C. Hass, *Phys. Rev. B*, Vol. 27, No. 2, (1983).
- [115]- J. Treusch and R. Sanrock, *Phys. Sol.* 16, 487, (1966).
- [116]- M. Albrecht, A. Shukla, M. Dolg, P. Fuld, H. Stoll, *Chem. Phys. Lett.* 2_((1998) 174-179.
- [117]- F. Bogir, J. Ladik, *J. Mol. Stru. (Theochem)* 501-502 (2000) 445-448.

Bibliographie:

- [118]- C. Pisani, E. Apra and M. Causa, *Int. J. Qu. Chem.*, **I**, Vol. XXXVIII, 395-417(1990).
- [119]- C. Pisani, E. Apra, M. Causa and R. Orlando, *Int. J. Qu. Chem.*, **II**, Vol. XXXVIII, 419-433(1990).
- [120]- M. Y. Chou, Pui K. Lan and M. L. Cohan, *Phys. Rev. B*, Vol. 28, No. 8, (1983).
- [121]- M. Causa, R. Dovesi, C. Pisani and C. Roetti, *Phys. Rev. B*, Vol. 33, No. 2, (1986).
- [122]- B. Demir Djian, *These de Doctorat, Université de la Méditerranée, Aix-MarseilleII*, (2000).
- [123]- *Handbook of Chemistry and Physics*, 75th Ed. (CRC Press Inc., 1994).
- [124]- A. J. Martin and H. Bilz, *Phys. Rev.* Vol. 19, No. 12, (1979).
- [125]- D. E. Stogryn, A. P. Stogryn, *Molec. Phys.*, Vol. 11, No. 4, 371-394, (1966).
- [126]- P. Audibert, M. Sidoumou and J. Suzanne, *Surf. Scie. Lett.* 273 (1992) L467-L471.
- [127]- A. Corana, M. Marchesi, C. Martini, and S. Ridella, *ACM Transactions on Mathematical Software*, Vol. 13, No. 3, (1987), 262-280.
- [128]- J. Stoer, and R. Bulirsch, *Introduction to Numerical Analysis* (New York: Springer-Verlag).
- [129]- Bernard J. Ransil, *Rev. Modrn Phys.*, Vol. 32, No. 2, (1960).
- [130]- B. Demirdjian, D. Ferry and J. Suzanne, P. N. M. Hoang, and C. Girardet *Elsevier Sci.* (2001) (to be published).
- [131]- E. A. Pankshitis, R. I. Soltanov and NE. Yurshenko, *React. Kinet. Catalyse, Lett.* 16 (1981)93.
- [132]- C. R. Henry, C. Chapon and Dureiz, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 700.
- [133]- J. W. He, C. A. Estrada, J. S. Corneille, M. C. Wu and D. W. Goodman, *Surf. Sci.*, 261 (1992) 164.
- [135]- R. Wichtendahl, M. Rodriquez-Rodrigo, U. Härtel, H. Kuhlenbech, H. J. Feund, *Surf. Sci.* 423(1999) 90.
- [136]- A. Lakhlifi and C. Girardet, *Surf. Sci.* 241(1991) 400-415.
- [137]- V. Pannella, J. Suzanne, P. N. M. Hoang and C. Girardet, *J. Phys.*, I France 4 (1994) 905-920.
- [138]- J. Gania Kowsh and C. Noguera, *Surf. Sci.* 319 (1994) 68.
- [139]- G. Jura and C. W. Garland, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 6033.
- [140]- D. T. Livery and P. Munay, *J. Am. Chem. Soc.* 39 (1956) 363.

