N° ordre : D. U. 1914

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL

U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° : 603

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

Spécialité : Chimie, Sciences des Matériaux

Par

Noureddine ABSI

Diplômé d'Études Approfondies

Contribution à l'étude des interactions électroniques appliquée à la catalyse hétérogène : exemples d'études théoriques d'oxydation ménagée d'alcanes et alcènes sur une surface (001) de cuivre

Soutenue publiquement le 27 Février 2009, devant la commission d'examen :

M. János	ÁNGYÁN	DR CNRS, Université Henri Poincaré, Nancy,	Rapporteur
M. Frédéric	BOHR	Professeur, Université de Reims,	Rapporteur
M. Rachid	MAHIOU	DR CNRS, Université Blaise Pascal,	Examinateur
Mme Christine	ROBERT-GOUMET	MCF-HdR, Université Blaise Pascal,	Invitée
M. Philip	HOGGAN	Professeur, Université Blaise Pascal,	Directeur de Thèse

Laboratoire des Sciences et Matériaux pour l'Électronique, et d'Automatique
UMR 6602 UBP/CNRS

Rechercher pour comprendre,

Comprendre pour maîtriser,

Maîtriser pour ...

Science sans conscience n'est que ruine de l'âme.

François Rabelais (Pantagruel Ch. VIII)

Une même équation, celle de Laplace, se rencontre dans la théorie de l'attraction newtonienne, dans celle du mouvement des liquides, dans celle du potentiel électrique, dans celle du magnétisme, dans celle de la propagation de la chaleur et bien d'autres encore.

Henri Poincaré (La valeur de la science)

Done like a Frenchman, turn and turn again ! (Faire comme un Français, répété tour à tour).

Henry VI iii 4 de W. Shakespeare

A mes parents et ma grande mère,

A mes frères et soeurs,

A ma future femme et à toute ma famille.

Remerciements

Ce manuscrit est le résultat de mes travaux de recherche réalisés au Laboratoire des Sciences et Matériaux pour l'Électronique et d'Automatique (LASMEA), Unité Mixte de Recherche (UMR 6602) de l'Université Blaise Pascal de Clermont 2 et du CNRS, au sein du groupe MATELEC.

Mes remerciements vont à M. Michel DHOME Directeur du LASMEA, de m'avoir accueilli au laboratoire et pour sa sympathie.

Je remercie tout particulièrement les membres de jury, M. János ÁNGYÁN DR CNRS à l'Université Henri Poincaré à Nancy, M. Frédéric BOHR Professeur à l'Université à Reims, M. Rachid MAHIOU DR CNRS à l'Université Blaise Pascal, Mme Christine ROBERT-GOUMET Maître de Conférences HDR à l'Université Blaise Pascal, d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à M. Philip HOGGAN, Professeur à l'Université Blaise Pascal, pour avoir été mon directeur de thèse. Sa disponibilité, la clarté de ses explications, sa patience, sa détermination et la liberté de manuvre qu'il ma accordée ont été pour moi un exemple et un soutien particulièrement efficace dans les moments de doute. Aussi, je lui exprime ma grande reconnaissance pour m'avoir aidé dans les moments difficiles. Il m'a prodigué tout au long de ma thèse ses conseils précieux en dépit de ses nombreuses responsabilités.

J'adresse mes remerciements à Mme Pascale BESSE-HOGGAN Chercheur CNRS à l'Uni-

versité Blaise Pascal pour sa disponibilité et son aide de la correction de ce manuscrit.

Merci à tous les membres du LASMEA : les Secrétaires, Mme Françoise BOHAUD, Mme Christine TURCAT, Mme Eliane DE DEA, Mme Pascale BALLET pour leurs disponibilité, l'Informaticien M. Alain BLANC, pour les réparations informatiques (merci au Docteur des virus) et à tous les autres membres du LASMEA.

Je n'oublierai pas de remercier mes amis : Mohammed Ali, Lahsen EL-BLIDI, Mostafa EL-Hilali, Nabil ZAGHLOUL, Salah RAFQAH, Abdellah MOUSTAGHFIR, Abdllghani OUDAHMAN, Samir KHOUALED, Samir et Ouassila CHEDLA, Abobakar HOUSNI, Mohammed CHALAH , Ahmed ZITOUNI, Mostapha BOADEL, Yossef FALAH, Zohair FALAH, Ajmi BEN-HAMOUDA, Radouan DAHMOUCHE, Mostapha BEN-YAMNA, Reda RAMDANI, Ismail FENNICHE, Yassin LOUZANI. Aussi je remercie tous les autres amis du groupe MATELEC et du groupe GRAVIR pour leur sympathie surtout dans les matchs de foot. Merci à tous ceux qui ont croisé mon chemin, et dont la liste serait ici beaucoup trop longue, mais qui ont contribué à faire passer ces années finalement tellement vite, et dans les meilleures conditions qui soient.

Enfin, j'aimerais remercier mes parents El-Tahar et Ayachia et ma grande mère, je remercie également mes frères et leurs femmes, mes surs et leurs maris ainsi leurs enfants, qui m'ont toujours soutenue et qui ont ainsi largement contribué à la réussite de ce travail. Mes remerciements et aussi à mes oncles et leurs femmes, à mes tentes et leurs maris et à leurs enfants également pour leurs patience et leurs soutien permanent. Bref : merci à toute la famille.

Table des matières

Introduction générale **6**

1 Méthodes théoriques de la mécanique quantique. **10**

1.1 Introduction : 10

1.2 Généralités : 11

1.2.1 Problème à N électrons : 12

1.2.2 L'équation de Schrödinger : 12

1.2.3 Le moment angulaire : 13

1.2.3.1 Le moment orbital : 13

1.2.3.2 Le moment de spin : 15

1.2.4 Principe d'Exclusion de Pauli : 15

1.2.5 L'approximation de Born-Oppenheimer : 16

1.2.6 L'approximation des Orbitales Moléculaires (OM) : 18

1.2.7 Principe variationnel : 18

1.2.8 La théorie de Hartree-Fock : 20

1.2.9 Les équations de Hartree-Fock : 21

1.2.10 Orbitales Moléculaire (OM) dans l'Approximation d'une Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (LCAO) : 26

1.2.11 Les fonctions de base : 27

1.2.11.1 Les fonctions Gaussiennes : 27

1.2.11.2 Les fonctions de type Slater : 27

1.2.12 Les équations Hartree Fock LCAO Hartree-Fock-Roothaan : 28

1.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité : 30

1.3.1 La densité électronique : 31
1.3.2 Les théorèmes fondateurs de la DFT : 33
1.3.2.1 Le premier théorème de Hohenberg et Kohn : 33
1.3.2.2 Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn : 34
1.3.2.3 Les équations de Kohn et Sham : Approche orbitalaire : 35
1.3.3 Types de fonctionnelle d'échange et corrélation : 38
1.3.3.1 Approximation de la Densité Locale (LDA) : 38
1.3.3.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) : 40
1.3.3.3 Les fonctionnelles hybrides : 40
1.3.3.4 Choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation : 41
1.3.3.5 Succès et limites de la DFT : 49
1.3.4 Les ondes planes : 50
1.3.5 Les pseudopotentiels : 52
1.4 Dynamique moléculaire «Car Parrinello» : 55
1.5 Optimisation de la géométrie : 59
1.6 Conclusion : 61

2 L'évaluation des intégrales bi-électroniques à l'aide de l'équation de Poisson. 62
2.1 Introduction : 62
2.2 Présentation des orbitales de base (rappel) : 63
2.2.1 Traitement analytique : Les intégrales bi-électroniques, bi-centriques : . 64
2.2.1.1 La définition de l'équation de Poisson : 64
2.2.1.2 Théorème de Green : 65
2.2.1.3 Les intégrales bi-électroniques : 67
2.2.1.4 Les intégrales de Coulomb : 67
2.2.1.5 Les intégrales d'échange : 68
2.3 Application de l'équation de Poisson à l'évaluation des intégrales de Coulomb : 69
2.3.1 Les intégrales de Coulomb et le potentiel à un électron : 73
2.3.2 La formule des intégrales atomiques : 75
2.3.2.1 La formule des intégrales de Coulomb s'écrit : 76

2.3.2.2 La formule des intégrales d'échange s'écrit : 76
2.3.2.3 La formule des intégrales à deux centres s'écrit : 77
2.4 Résultats et discussions : 78
2.4.1 Quelques définitions concernant la molécule H_2 : 78
2.4.2 Valeurs numériques d'intégrales de Coulomb : H_2, méthode de Poisson : 81
2.4.3 Résolution de l'opérateur de Coulomb : Molécule H_2 : 82
2.4.4 Intégrales d'échange dans H_2, OA ns 84
2.4.5 Calcul numérique des intégrales à deux centres de la molécule HF : . . . 86
2.4.6 Calculs numériques des intégrales bi-centriques de la molécule CH_3F : . 87
2.4.7 Applications à la molécule 2,6 diméthylpyridine : 88
2.5 Conclusion : 90

3 Mise en oeuvre des méthodes de calcul quantique par des logiciels adaptés aux solides périodiques. 91

3.1 Introduction : 91
3.2 Espace direct/ Espace réciproque : 92
3.3 Les intégrales pour les solides : 92
3.3.1 Théorème de Bloch : 93
3.3.2 Relation entre les fonctions de base : Les orbitales de Slater et les ondes planes : 94
3.3.3 Hartree-Fock périodique : Présentation du logiciel CRYSTAL : 95
3.3.4 Solution des équations Kohn Sham dans le réseau réciproque, sur une base d'ondes planes : 95
3.3.4.1 Base d'ondes planes : pour et contre : 95
3.3.4.2 Convergence en fonction des points-k : 96
3.3.4.3 Pseudopotentiels : pour et contre : 96
3.3.4.4 Énergie cinétique : 96
3.4 La périodicité des systèmes : 96
3.4.1 Troncation du réseau par une surface plane : 97

3.4.2 La structure cristalline du cuivre métallique et l'utilisation des données liées à cette structure pour initialiser les calculs avec ABINIT : 98
3.5 Le logiciel ABINIT : 99
3.5.1 Gestion des entrées et sorties d'ABINIT : 101
3.5.2 L'optimisation de la géométrie : 107
3.5.3 Étude de la convergence d'une valeur recherchée en fonction des dimensions de la grille : 108
3.5.4 Le choix des pseudo-potentiels : 108
3.5.5 Le choix des pseudo-potentiels Troullier-Martins : 108
3.5.6 Le choix de la fonctionnelle DFT utilisée pour évaluer ce pseudo-potentiel : PBE : 109
3.6 Les surfaces de cuivre : 109
3.6.1 Le choix d'une orientation de la maille, ainsi qu'une surface exposée : . . . 110
3.7 L'oxydation de la surface du cuivre Cu(001) : 111
3.8 Conclusion : 113

4 Application du calcul quantique (DFT sur ondes planes) à l'oxydation ménagée d'alcanes et d'alcènes. 115

4.1 Introduction : 115
4.2 Barrière d'activation pour la diffusion : 116
4.3 Oxydation ménagée sur la surface CuO(001). 118
4.3.1 L'oxydation partielle du méthane en méthanol. 119
4.3.1.1 Valorisation chimique du méthane : 119
4.3.1.2 Quelques propriétés du méthanol : 121
4.3.1.3 Le chemin réactionnel de l'oxydation partielle du méthane en méthanol. 122
4.3.1.4 Discussion et conclusion. 126
4.3.2 L'oxydation partielle du méthanol en formaldéhyde. 127
4.3.2.1 Quelques propriétés du formaldéhyde : 127
4.3.2.2 Le chemin réactionnel du méthanol jusqu'au radical $CH_3O^{\cdot}$. . 128

4.3.2.3 Le formaldéhyde sur la surface Cu(001). 130
4.3.2.4 Discussion et conclusion : 134
4.3.3 L'oxydation ménagée du formaldéhyde en acide formique. 135
4.3.3.1 Quelques propriétés de l'acide formique : 135
4.3.3.2 Le chemin réactionnel du formaldéhyde à l'acide formique : . . 136
4.4 L'époxydation de l'éthylène en époxyde d'éthylène sur la surface CuO(001). . . 138
4.4.1 Quelques propriétés de l'éthylène : 139
4.4.2 Utilisation : 140
4.4.3 La réaction d'époxydation de l'éthylène en époxyde d'éthylène sur la surface CuO(001). 140
4.4.3.1 Contexte du calcul : données et initialisation. 140
4.4.3.2 Résultats et discussion : 141
4.5 L'époxydation du propylène sur la surface CuO(001) : 144
4.5.1 Quelques propriétés : 145
4.5.1.1 Propylène : 145
4.5.1.2 Acroléine : 146
4.5.2 La réaction d'époxydation du propylène sur la surface CuO(001). 147
4.5.2.1 Données du calcul : 147
4.5.2.2 Résultats et discussion : 147
4.6 Conclusion 153

Conclusion générale et perspectives **155**

Annexe A : Publications **158**

Annexe B : Détail des coordonnées moléculaires sur la surface de cuivre **159**

Introduction générale

Le travail de thèse qui est présenté dans ce manuscrit constitue une étude théorique en deux volets : Une approche des intégrales bi-électroniques bicentriques, d'une part, et une étude sur la réactivité concernant l'oxydation ménagée des alcanes et alcènes sur une surface de cuivre d'

Le cuivre et ses oxydes couvrent des domaines très divers et ont des applications extrêmement variées. Ils sont utilisés dans les céramiques et en pyrotechnie, à cause de leurs propriétés colorantes. Ils servent également de base à des laques anti-corrosion pour embarcations. Ils constituent aussi de bons catalyseurs, très prisés par l'industrie chimique. Nous pouvons aussi ajouter qu'ils jouent un rôle très important dans les réactions complexes d'oxydoréduction qui ont lieu au sein des cellules (enzymes ayant un centre Cu II). Néanmoins, la présence d'oxydes entraîne une dégradation sensible de la conductivité et des propriétés mécaniques des connexions électroniques.

Ils sont tout aussi indésirables dans les canalisations en cuivre, et sont particulièrement redoutés par les brasseurs. Ils présentent enfin un danger pour les écosystèmes aquatiques, car ils sont extrêmement toxiques pour la faune et la flore, ce problème étant aggravé par les pluies acides qui augmentent leur sensibilité.

D'un point de vue fondamental, l'évolution de la liaison $Cu - O$ dans les différents oxydes se reflète dans les variations de leurs propriétés physico-chimiques, qui suivent les changements de composition et d'identité des constituants atomiques ou moléculaires.

Cette liaison révèle même des caractéristiques tout à fait particulières lorsqu'elle est observée plus finement. L'approche *ab initio* fournit un cadre unifié permettant d'étudier divers

systèmes dans différentes situations. Il est possible d'aborder plusieurs atomes, et donc de suivre l'évolution des propriétés des systèmes considérés en fonction de leur taille. Cette approche a prouvé son efficacité pour la détermination des structures moléculaires et peut être utilisée en combinaison avec les études expérimentales.

Nous avons choisi dans le cadre de cette thèse d'étudier dans la première partie un domaine de la chimie quantique, à savoir la méthodologie de calcul des intégrales bi-centriques de Coulomb et d'échange sur une base d'orbitales de Slater, et de valoriser une nouvelle approche de ces intégrales.

Dans la deuxième partie de cette thèse, nous avons porté notre attention sur une étude de la contribution des intégrales bi-électroniques à la catalyse hétérogène, par une étude théorique de la réactivité sur la surface de cuivre, et en particulier de l'oxydation ménagée des alcanes et alcènes sur la surface CuO(001), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant le logiciel ABINIT sur une base d'ondes planes, au niveau *ab initio*. Nous nous sommes intéressés à l'oxyde de cuivre, car c'est un matériau qui a déjà fait l'objet de très nombreuses études, tant expérimentales que théoriques. En même temps, c'est un matériau bon marché très utilisé comme substrat catalytique ou comme barrière isolante dans nombreux dispositifs.

Ce manuscrit comporte ***quatre chapitres*** : après un premier chapitre d'introduction du contexte théorique, le reste de ce mémoire peut être scindé en deux parties selon la démarche de l'étude adoptée : dans le chapitre deux, nous nous sommes intéressés à une nouvelle approche des intégrales bi-électroniques, tandis que dans les chapitres trois et quatre, nous avons procédé à l'étude des réactivités (par le calcul quantique) sur les surfaces de cristaux de cuivre.

Le ***premier chapitre*** comporte le cadre général dans lequel a été effectué ce travail. Les fondements de la DFT sont exposés, et l'accent est mis sur la partie échange et corrélation de l'énergie, qui conditionne la qualité des résultats obtenus. Après un rappel des approximations usuelles de la chimie quantique et des principes sur lesquels ils sont fondés, les deux types de

fonctionnelles sont présentés. Les apports des corrélations de l'approximation de gradient généralisé (GGA) par rapport à l'approximation de la densité locale (LDA), ainsi que les succès et les limites de la DFT, sont également pointés. Nous discutons également des aspects techniques associés à un développement sur une base d'ondes planes des fonctions d'ondes, adaptée aux systèmes périodiques.

Le ***deuxième chapitre*** a pour but de valider une nouvelle approche des intégrales bi-électroniques sur une base d'orbitales atomiques de Slater, en utilisant le logiciel STOP. Ce chapitre présente les résultats obtenus se rapportant aux calculs théoriques des intégrales de Coulomb et d'échange. Dans un premier temps, nous présenterons notre étude détaillée sur les formules analytiques des intégrales bi-centriques de Coulomb et d'échange. Après, nous présenterons nos résultats numériques et la comparaison avec d'autres résultats déjà validés. Nous mènerons en même temps, une discussion sur ces résultats. La validation de notre nouvelle approche des intégrales bi-électroniques moléculaires a fait l'objet d'une publication en 2006 [1].

Le ***troisième chapitre*** passe en revue la mise en oeuvre par des logiciels de calcul *ab initio* DFT, ainsi que d'autres méthodes numériques de calcul théorique. Dans le contexte des systèmes périodiques, dont l'étude est envisagée, nous présenterons les avantages et les inconvénients des bases d'ondes planes et des pseudopotentiels. Nous discuterons aussi de l'importance des simplifications inhérentes aux systèmes périodiques. Afin de décrire l'utilisation du logiciel ABINIT, nous présenterons des résumés des optimisations dont nous faisons intervenir les fichiers de calcul *ab initio* (DFT-PBE). Quelques schémas d'explication des réactions sur la surface de cuivre seront présentés dans la suite.

Le ***quatrième chapitre*** est consacré aux résultats des réactivités sur le cuivre obtenus par le logiciel ABINIT. Plus précisément, il s'agit des réactions d'oxydation ménagée des alcanes et alcènes sur la surface de cuivre oxydée CuO(001). Dans un premier temps, nous présenterons les résultats de calcul *ab initio* effectué sur les adatomes (Cu, O, CO) sur la surface Cu(001). Ceci nous a conduit à fournir des barrières de diffusion, pour servir de données d'une étude Monte Carlo cinétique, que nous avons publiée en 2008, dans le cadre de la thèse d'Ajmi Ben

Hamouda [36].

Nous présenterons les résultats d'oxydation ménagée du méthane en méthanol, du méthanol en radical méthoxy de surface, du formaldéhyde en acide formique, ainsi que la réversibilité de la formation du formaldéhyde sur la surface Cu(001).

D'autres résultats concernent les réactions d'époxydation du l'éthylène et de propylène sur la surface CuO(001). Les résultats de nos calculs seront comparés avec d'autres résultats théoriques ou expérimentaux de la littérature si possible. Les produits de ces époxydations peuvent valoriser les alcènes à l'échelle industrielle, car ce sont, avant tout, les époxydes qui servent dans la fabrication de résines. De plus, dans l'oxydation du propylène, il s'avère que l'époxyde n'est pas le seul produit abondant. En effet, il se forme plus rapidement, mais au cours du temps, c'est l'acroléine qui devient le produit majoritaire. Ce produit est le monomère des fibres acryliques et son importance industrielle est considérable. Typiquement, il est synthétisé sur des catalyseurs à base d'oxydes à valence et à charpente mixtes (de molybdène et de vanadium). Ces phases sont coûteuses à préparer et à maintenir, comparé à l'oxyde de cuivre CuO.

Dans la dernière partie de ce manuscrit, nous présenterons la conclusion générale de ce travail, en ouvrant des perspectives de calcul quantique pour le développement des réactivités chimiques.

Chapitre 1

Méthodes théoriques de la mécanique quantique.

1.1 Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter un résumé des méthodes de chimie quantique, qui ont été utilisées pendant cette thèse. La majorité d'entre elles est seulement utilisée en tant qu'algorithmes déjà mis en application dans le cadre des logiciels. Cependant, le second chapitre montrera notre contribution au cadre des intégrales de Coulomb.

Les études des chemins réactionnels requièrent une accélération du développement des modèles théoriques ainsi que des calculateurs. Mais tous les grands progrès sur des nouvelles applications envisagées dans l'avenir deviennent de plus en plus dépendants de l'exactitude des descriptions des processus chimiques par les expériences.

Dans les sections suivantes, nous allons procéder à une explication plus approfondie des méthodes employées dans cette thèse. Puisque la plupart de ces méthodes sont bien connues, nous avons choisi de ne pas faire d'exposés exhaustifs des domaines concernés, mais nous avons plutôt essayé de synthétiser les plus grands défis et les plus récents développements. Ceci est en particulier le cas pour la section consacrée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (en abrégé DFT de l'anglais Density Functional Theory).

1.2 Généralités :

A partir du moment où nous souhaitons étudier un phénomène impliquant explicitement des électrons, la mécanique classique n'est plus appropriée. Il nous faut avoir recours à l'univers contre-intuitif de la mécanique quantique. Dans toute la partie théorique de ce mémoire, nous considérons un système constitué de M atomes contenant N électrons. Toutes les équations sont écrites en utilisant les unités atomiques ($u.a$). Ce choix permet d'alléger l'écriture des formules, les rendant plus lisibles.

On saura comment passer d'un système à l'autre : il suffira d'éliminer c pour le remplacer par e^2, via la grandeur sans dimension, dite constante de structure fine ou constante de couplage électrodynamique,

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = 1/137.036 \tag{1.1}$$

(approximée par 1/137) :

Par exemple, de l'énergie du système $E = mc^2$, on passe aisément à l'énergie du système atomique $E = mc^2\alpha^2$ = 1 Hartree = 2 Rydbergs= 2×13.6 eV.

Aussi construirons-nous simultanément les 2 tableaux :

Longueur : longueur de Compton ; rayon de Bohr. 1 Bohr = 0.53 Å

Vitesse : c = 299 792 458m/s ; vitesse atomique : 137.

Remarque : ne pas oublier que le système de Bohr donne beaucoup mieux : des corrections relativistes pour n = 1 et Z proche de 137 : en effet, la théorie de Hartree-Fock des uranides doit être relativiste. Toute cinématique s'en déduit. Si on rajoute la masse m de l'électron, tout le système s'en déduit : Masse : m , masse de l'électron dans les deux systèmes. La seule grandeur importante sans dimension est celle de m/M = 1/1836.15267261 (avec M = masse de l'u.m.a) qu'on ne comprend pas actuellement : elle reste contingente. On en déduit en particulier l'Énergie E= 2× 13.6 eV.

$\hbar = m_e = e = 4\pi\varepsilon_0 = 1$, m_e est la masse de l'électron et e sa charge. Les solutions proposées par la mécanique quantique pour un système (atome, molécule ou solide etc) sont exactes, ceci dans la limite de validité d'un certain nombre d'approximations plus ou moins indispensables, en fonction de la complexité du système. Nous présentons par la suite les principes, les problèmes

et les difficultés envisageables au cours de cette étude, la précision, les conditions requises pour obtenir des formules analytiques et le coût en temps des calculs numériques.

1.2.1 Problème à N électrons :

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, l'approche conventionnelle utilise la fonction d'onde Ψ comme quantité centrale, qui contient toute l'information sur le système. Cependant, la fonction Ψ possède une expression trop complexe qui ne peut pas être évaluée directement, comme nous allons le voir dans l'exemple suivant. Elle dépend de $4N$ variables où N est le nombre d'électrons. Nous présentons ici l'exemple de l'atome du cuivre (Cu) qui possède un numéro atomique $Z = 29$, sa fonction d'onde $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, ..., \vec{x}_{28}, \vec{x}_{29})$ contient $4 \times 29 = 116$ variables soient 4 composantes de $\vec{x}(i)$ pour l'électron i. Comme nous allons le voir au cours de cette étude théorique, il convient de se placer dans le domaine d'approximation approprié à l'étude.

1.2.2 L'équation de Schrödinger :

Le système étudié est un système quantique (atome, molécule, solide) isolé de toutes les interactions avec l'extérieur, formé de M noyaux chacun situé à une distance R_a et de charge Z_a ($a = 1$ à M) et N électrons.

L'équation de Schrödinger valable pour les états stationnaires, c'est-à-dire indépendante du temps (et non relativiste), s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{1.2}$$

Notre but est de décrire un système composé de M noyaux et N électrons par une fonction de leurs coordonnées. Cette fonction représente la référence de la mécanique quantique pour la description complète des propriétés statiques de la quasi-totalité des systèmes électroniques :

$$\Psi(x_1, x_2, ..., x_N, R_1, R_2, ..., R_M) \tag{1.3}$$

Pour chaque particule, nous avons une coordonnée nucléaire R_A ou une coordonnée électronique x_i, Ψ est une fonction propre normalisée de l'hamiltonien du système. L'ensemble de ces coordonnées sont celles décrivant sa position dans l'espace $\Re^3$ auquel on ajoute une coordonnée de spin, pour décrire, de façon univoque chaque particule. Les grandeurs physiques observables sont obtenues à l'aide d'opérateurs que l'on applique à la fonction d'onde. Cette dernière est une solution de l'équation de Schrödinger pour ce système (équation à valeurs propres dont elle est la fonction propre de l'opérateur hamiltonien, caractérisant un état bien déterminé du système) :

$$\hat{H}\Psi_i(x_1, x_2, ..., x_N, R_1, R_2, ..., R_M) = E_i\Psi_i(x_1, x_2, ..., x_N, R_1, R_2, ..., R_M) \tag{1.4}$$

La fonction d'onde n'a pas de signification physique directe. Cependant, sa valeur absolue au carré est interprétée physiquement (au moyen du postulat de Born) comme étant la densité de probabilité de trouver le système dans l'état décrit par cette fonction d'onde. Elle définit entièrement le système dans cet état donné.

1.2.3 Le moment angulaire :

Le moment angulaire est une grandeur physique qui joue un rôle analogue à la quantité de mouvement dans le cas des rotations. Nous allons parler dans ce paragraphe de deux types du moment : moment orbital et moment de spin.

1.2.3.1 Le moment orbital :

Le moment orbital ou moment cinétique orbital est un concept de la mécanique quantique (voir l'ouvrage de Rivail) [77], qui correspond à un état propre du rotateur rigide. Le cas d'un électron dans une orbitale atomique est représenté ainsi. Les opérateurs L^2 et L_z que nous allons définir ci-dessous, admettent les harmoniques sphériques Y_l^m comme fonctions propres avec pour valeurs propres $l(l+1)$ et m, respectivement.

L'opérateur $\hat{L}^2$ est défini par :

$$L^2 = -\Lambda = -[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}] \tag{1.5}$$

et $\hat{L}_z$ par :

$$L_z = -i\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

Soit $\Phi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$ une telle fonction propre de l'opérateur $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$, alors on peut écrire les relations suivantes :

$$\hat{L}^2\Phi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)\nu = l(l+1)\Phi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)\nu \tag{1.6}$$

ν étant une fonction propre de spin (voir ci-dessous).

Et

$$\hat{L}_z \Phi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)\nu = m\Phi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)\nu \tag{1.7}$$

1.2.3.2 Le moment de spin :

Sachant que les électrons se comportent comme étant animés de mouvement de rotation autour d'un axe z caractérisé par le moment cinétique de spin, on définit l'opérateur de spin $\hat{s}^2$ par la relation :

$$\hat{s}^2 \Phi_{n,l,m}\nu(s,m_s) = s(s+1)\Phi_{n,l,m}\nu(s,m_s)$$

Et l'opérateur $\hat{s}_z$ par la relation :

$$\hat{s}_z \Phi_{n,l,m}\nu(s,m_s) = \pm\frac{1}{2}\Phi_{n,l,m}\nu(s,m_s) \tag{1.8}$$

Pour un électron, nous avons toujours $s = 1/2$. Par contre, le nombre quantique m_s peut prendre deux valeurs $\pm 1/2$. Quand $m_s = 1/2$, on parle de la fonction de spin α, tandis que lorsque $m_s = -1/2$, on parle de la fonction de spin β.

1.2.4 Principe d'Exclusion de Pauli :

Pour un échange de deux particules, la fonction d'onde est donc, soit symétrique (on parle de système de bosons) :

$$\Psi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,...,\vec{x}_i,\vec{x}_j,...,\vec{x}_N) = \Psi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,...,\vec{x}_j,\vec{x}_i,...,\vec{x}_N) \tag{1.9}$$

Soit la fonction d'onde est antisymétrique, comme dans notre cas (on parle d'un système de fermions) par rapport à cette permutation. Le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde polyélectronique est la forme la plus générale du principe de Pauli :

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, ..., \vec{x}_i, \vec{x}_j, ..., \vec{x}_N) = -\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, ..., \vec{x}_j, \vec{x}_i, ..., \vec{x}_N) \tag{1.10}$$

Cette égalité n'est possible que si la fonction $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, ..., \vec{x}_i, \vec{x}_i, ..., \vec{x}_N) = 0$. La fonction d'onde doit donc avoir une forme particulière qui tient compte de cette propriété. Il est interdit à deux électrons d'avoir deux ensembles de nombres quantiques identiques, voire de coïncider c'est-à-dire en particulier, de se trouver à la même position. La forme la plus utilisée est celle du déterminant de Slater que nous allons présenter par la suite.

L'ensemble des coordonnées $\vec{x}_i$ décrivant l'électron i correspond à des coordonnées spatiales, mais aussi à une coordonnée de spin. Cette grandeur exclusivement quantique peut être associée à un mouvement de rotation intrinsèque de l'électron. Pour un seul électron, l'opérateur de spin $\hat{s_z}$ ne prend que deux valeurs propres : $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$, appelées aussi le spin d'électron. Les fonctions propres de spin associées sont appelées respectivement α et β. La notion de spin n'apparaît pas dans l'opérateur hamiltonien en fonction des coordonnées d'espace. Cette coordonnée de spin doit être introduite lors de la définition d'une spinorbitale, fonction propre à un électron de l'hamiltonien complet comportant les termes de spin. Si ces coordonnées sont indépendantes de celles d'espace, un facteur multiplicatif à la fonction d'onde suffit (Le spin n'intervient alors pas dans l'énergie de systèmes isolés). Pour l'instant, nous n'avons pas encore précisé la forme de la fonction d'onde d'un système d'électrons. En fait, c'est une fonction des coordonnées d'espace et de spin des électrons et elle est aussi une fonction propre de l'hamiltonien électronique. Ce dernier critère, bien que d'une importance capitale, n'est pas suffisant. La fonction d'onde d'un système multi-électronique doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées (d'espace et de spin) de deux électrons.

1.2.5 L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'Hamiltonien total d'un système comportant N électrons et M noyaux s'écrit :

$$\hat{H} = \sum_{i}^{N}\{-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{j>i}\frac{1}{r_{ij}} - \sum_{a}^{M}\frac{Z_a}{r_{ia}}\} + \sum_{a}^{M}\{\frac{-1}{2M_a}\nabla_a^2 + \frac{1}{2}\sum_{a\neq b}\frac{Z_a Z_b}{r_{ab}}\} \tag{1.11}$$

Z_p et M_p sont respectivement la charge nucléaire et la masse du noyau p, r_{pq} la distance entre les deux particules p et q et ∇_p^2 correspond à l'opérateur Laplacien associé à la particule p défini en coordonnées cartésiennes comme :

$$\nabla_p^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_p^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_p^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_p^2}$$

Cette approche est à la base de la plupart des calculs en physique de la matière. L'approximation de Born-Oppenheimer [8] revient à séparer les mouvements des électrons de ceux des noyaux. Nous considérons que la masse des noyaux est très grande par rapport à celle des électrons ($m_N \gg m_e$). On peut dire alors que le mouvement des électrons est bien le plus rapide. Par conséquent, on peut considérer que les électrons dans la molécule évoluent dans le champ de noyaux fixes, c'est à dire : on considère que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes centrés à des positions données. Le terme d'énergie cinétique nucléaire peut alors être négligé (noyaux immobiles) voire séparé, et le terme d'interaction Coulombienne entre noyaux considéré comme constant. L'opérateur hamiltonien du système se sépare en une partie électronique et une constante qui correspond à l'énergie d'interaction des noyaux.

$$\hat{H} = H(x_1, x_2, ..., x_N)$$

est un opérateur linéaire et Hermitique, qui réunit toutes les contributions énergétiques du système. Dans les conditions considérées en $(u.a)$, il prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \\ &= \sum_i^N \{-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{ai}}\} \end{aligned} \tag{1.12}$$

Où $\hat{T}_e$ et $\hat{V} = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}$ représentent respectivement l'opérateur de l'énergie cinétique totale des électrons et la somme des potentiels d'attraction électron-noyaux et de répulsion électron-électron.

Il existe des solutions analytiques de cette équation, mais uniquement pour les systèmes simples à un électron (où bi-centriques à 2 électrons, dans le cas de séparabilité des variables

des intégrales d'échange-voir second chapitre).

Pour les systèmes plus complexes, la méthode pour trouver des solutions numériquement exactes est de se limiter au cadre des approximations usuelles dans la mécanique quantique *vide infra*. L'équation de Schrödinger n'a plus de solution analytique à cause de l'interaction électron-électron, qui empêche la séparation des variables dans le cas général. Nous utilisons l'approximation des orbitales moléculaires (OM), impliquant des particules indépendantes : le produit de Hartree [37].

1.2.6 L'approximation des Orbitales Moléculaires (OM) :

L'approximation orbitale propose d'introduire les orbitales moléculaires (OM) : elle décompose la fonction d'onde multi-électronique $\Psi(X)$ en une combinaison de fonctions d'onde mono-électronique $\chi_i(x_i)$, qui décrivent chacune un électron ; elle approxime la fonction d'onde Ψ_{HA} par un produit d'orbitales moléculaires qui contient les spinorbitales, qui sont orthogonales :

$$\Psi_{HA}(X) = \chi_1(x_1)\chi_2(x_2)...\chi_{n-1}(x_{n-1})\chi_n(x_n) \tag{1.13}$$

Avec $X = (x_1, x_2, ..., x_n)$

Cette approximation suppose que chacun des électrons se déplace indépendamment dans son orbitale et voit seulement la moyenne du champ généré par l'ensemble des autres électrons.

Par ailleurs, il convient d'utiliser des OM, combinées pour que Ψ obéissent au Principe de Pauli. Le produit de Hartree est donc remplacé par le produit anti-symétrisé de Hartree-Fock, qui implique l'ensemble des permutations.

1.2.7 Principe variationnel :

La méthode variationnelle est une technique de calcul de fonction d'onde approchée dans laquelle le principe variationnel est utilisé pour minimiser la valeur moyenne d'un opérateur qui est optimale pour la fonction d'onde exacte. Dans un système moléculaire où on définit un opérateur $\hat{H}$ exact, qui admet des fonctions propres, les équations des différents états électroniques de la molécule donnent les valeurs propres, qui sont classées par ordre croissant (pour

l'opérateur Hamiltonien, ces valeurs propres donnent l'énergie totale du système) :

$$E_{i+1} \geq E_i$$

La valeur propre la plus négative, ou l'énergie la plus basse E_0, correspond à l'état fondamental de la molécule dont la fonction d'onde est Ψ_0 :

$$\hat{H}|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle \tag{1.14}$$

En pratique, cette fonction d'onde est inconnue, mais il existe néanmoins une façon de s'approcher de cette fonction exacte. Généralement, on définit pour chaque grandeur mesurable O un opérateur nommé $\hat{O}$, la valeur moyenne de O pour un système décrit par une fonction d'onde $\Psi(x_1, x_2, ..., x_N)$ est :

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle_\Psi &= \int \Psi^*(x_1, x_2, ..., x_N) \hat{O} \Psi(x_1, x_2, ..., x_N) dx_1 dx_2 ... dx_N \\ &= \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle \end{aligned} \tag{1.15}$$

On note, que l'image de $|\Psi\rangle$ quand on lui a appliqué l'opérateur $\hat{O}$ est projeté sur $|\Psi\rangle$. Dans le cas particulier où $|\Psi\rangle$ est fonction propre de $\hat{O}$, la valeur moyenne de O est égale à la valeur propre. On s'approche donc le plus possible de la fonction propre exacte en minimisant l'expression de $\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$, c'est ce qu'on appelle le principe variationnel, qui est largement utilisé en chimie quantique et notamment s'il s'agit de résoudre de façon approchée une équation aux valeurs propres comme l'équation de Schrödinger.

L'équation de Schrödinger admet un traitement variationnel qui représente le cas où $\hat{O}$ est l'Hamiltonien.

A l'énergie minimum :

$$\delta E_\Psi = 0 \tag{1.16}$$

Où E est l'énergie totale de l'état Ψ donnée par :

$$E_{\Psi} = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \tag{1.17}$$

1.2.8 La théorie de Hartree-Fock :

Nous définissons l'opérateur de Hartree-Fock, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, par :

$$\hat{F} = F(1) = \hat{H}^c(1) + \sum_i [\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)]$$

L'approximation proposée par Hartree, voir équation 1.13 a été généralisée par Fock [23], afin de rectifier le fait que la fonction d'onde de Hartree ne satisfait pas au principe de Pauli, selon lequel cette fonction doit être antisymétrique sous une permutation des électrons. Il a aussi montré que par des additions et soustractions appropriées de toutes les permutations des produits de type Hartree, on peut construire une fonction qui ait la propriété exigée par le principe de Pauli (applicable aux fermions). Le type de fonction proposé est connu aujourd'hui sous le nom de produit de Hartree-Fock. Ensuite, Slater a remarqué que la fonction résultante est un simple déterminant d'une matrice, nommée depuis le déterminant de Slater [81], [82] :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_1(x_2) & . & . & . & \chi_1(x_n) \\ \chi_2(x_1) & \chi_2(x_2) & . & . & . & \chi_2(x_n) \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ \chi_n(x_1) & \chi_n(x_2) & . & . & . & \chi_n(x_n) \end{vmatrix} \tag{1.18}$$

Ce déterminant représente la fonction d'onde d'un système de n électrons dans la représenta-

tion des spinorbitales. Cette méthode constitue un point de départ pour beaucoup de méthodes où les électrons sont corrélés.

1.2.9 Les équations de Hartree-Fock :

Les équations de Hartree-Fock :

$$\hat{F}\chi_k = e_k\chi_k \tag{1.19}$$

définissent les spinorbitales qui servent à construire le déterminant de Slater.

$\hat{F}$: L'hamiltonien de Hartree-Fock est un opérateur mono-électronique.

χ_k : Fonction d'onde d'un électron.

e_k : L'énergie d'un électron décrit par l'état χ_k.

En outre, l'opérateur de Hartree-Fock est connu si et seulement si on connaît les spinorbitales occupées. Or, la connaissance de celles-ci nécessite la connaissance des éléments de la matrice de Fock. Pour sortir de ce cercle sans fin, nous effectuons une résolution itérative jusqu'à ce que le système ait atteint sa cohérence interne (champ auto-cohérent).

Hypothèses :

Pour définir l'opérateur de Hartree-Fock, nous tenons compte de deux hypothèses :

- Les positions des noyaux sont fixes : c'est un cas d'approximation de Born-Oppenheimer, ceci est dû à la masse d'un noyau m_N qui est bien supérieure à celle d'un électron m_e.
- Comme l'hamiltonien est mono-électronique donc on calcule un champ moyen qui est dû à l'ensemble des électrons "champ auto-cohérent" du potentiel électronique.

Alors l'Hamiltonien de Hartree-Fock est défini par la relation suivante :

$$\hat{F} = F(1) = \hat{H}^c(1) + \sum_i [\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)] \tag{1.20}$$

Où $\hat{H}^c(1)$ est l'Hamiltonien de coeur relatif à un électron (1).

Les termes bi-électroniques font intervenir l'opérateur de Coulomb $1/r_{12}$ dont la variable

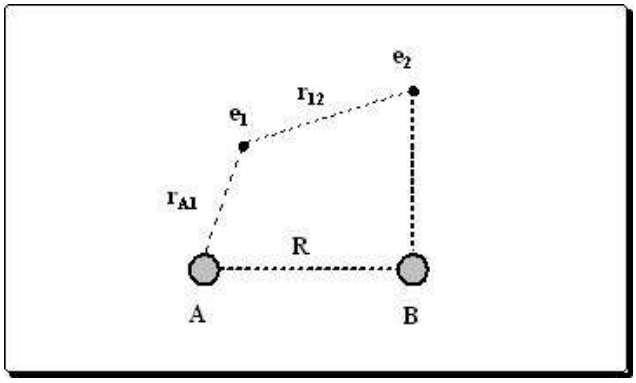


FIGURE 1.1 – Paramètres repérant les distances des particules constituant une molécule.

est définie à la figure 2.1.

$\hat{J}_i(1)$ est l'opérateur Coulombien pour l'électron 1, qui représente l'énergie d'interaction avec l'électron 2.

$$\hat{J}_i(1) = \int_{(2)} \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) d\tau_2 \tag{1.21}$$

L'opérateur $\hat{K}_i(1)$ est un opérateur d'échange défini par son action sur une fonction χ_t (1) :

$$\hat{K}_i(1)\chi_t(1) = \chi_i(1) \int_{(2)} \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_t(2) d\tau_2 \tag{1.22}$$

$\hat{J}_i$ et $\hat{K}_i(1)$ représentent l'interaction bi-électronique c'est-à-dire l'interaction entre un électron bien déterminé et les autres électrons du système. L'opérateur de Coulomb est un opérateur local qui représente un potentiel moyen créé par l'électron de la spinorbitale χ_i, alors que l'opérateur d'échange est un opérateur non local qui provient de l'antisymétrisation de la fonction d'onde ; en l'appliquant sur l'orbitale $\chi_t(1)$, on décrit l'échange d'une paire d'électrons.

Nous représentons l'opérateur $\hat{F}$ par ses éléments de matrice F_{lt} dans la base des N spinorbitales χ_k (matrice $N \times N$) :

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & . & . & . & F_{1t} \\ F_{21} & F_{22} & . & . & . & F_{2t} \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ F_{l1} & . & . & . & . & F_{lt} \end{pmatrix} \tag{1.23}$$

Avec

$$t = 1, ..., N$$

$$l = 1, ..., N$$

La théorie Hartree-Fock utilise le principe variationnel [29], permettant d'affirmer que, pour l'état fondamental, la valeur de l'énergie associée à une fonction d'onde arbitraire, normalisée et antisymétrique Ψ sera toujours supérieure ou égale à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte Ψ_0 d'où $\langle\Psi|H|\Psi\rangle \geq E_0$. E_0 représente la plus basse valeur propre associée à la fonction propre exacte. Pour un système non dégénéré, l'égalité n'est atteinte que lorsque Ψ est identique à Ψ_0. L'énergie de la fonction d'onde exacte peut ainsi servir de limite inférieure à l'énergie calculée pour une fonction d'onde antisymétrique normalisée quelconque.

Le déterminant de Slater optimal est obtenu en cherchant le minimum énergétique et en minimisant le terme $\langle\Psi|H|\Psi\rangle$ par rapport aux paramètres variables de Ψ. L'optimum correspond à un minimum d'énergie et si on considère le fait qu'une légère modification d'une spinorbitale n'entraîne pas une variation d'énergie, on obtient l'expression de l'opérateur matriciel mono-électronique $\hat{F}_{lt}$ (opérateur de Fock) suivant :

$$\hat{F}_{lt} = \langle\chi_l(1)|H^c(1)|\chi_t(1)\rangle + \underbrace{\sum_i \langle\chi_l(1)\chi_i(2)|\frac{1}{r_{12}}|\chi_t(1)\chi_i(2)\rangle}_{(1)} - \underbrace{\sum_i \langle\chi_l(1)\chi_i(2)|\frac{1}{r_{12}}|\chi_t(2)\chi_i(1)\rangle}_{(2)} \tag{1.24}$$

Les deux termes (1) et (2) représentent les intégrales de Coulomb et les intégrales d'échanges (intégrales bi-électroniques), respectivement.

Cette quantité, qui est définie pour l'ensemble des fonctions spinorbitales χ_l et χ_t, apparaît donc comme un élément de matrice associé à l'opérateur F monoélectronique dans la base orthogonale des spinorbitales moléculaires χ.

L'équation de Hartree-Fock sous forme matricielle est :

$$\hat{F}\chi_k = e_k\chi_k$$

Notons ici que la fonction χ_k désigne la kième spinorbitale.

Puisque l'opérateur de Hartree-Fock $\hat{F}$ contient les opérateurs $\hat{H}^c$, $\hat{J}$ et $\hat{K}$, le calcul est généralement initialisé soit à l'aide d'un autre calcul, voire avec une matrice de densité diagonale. Dans la pratique, les équations de Hartree-Fock ne peuvent être résolues analytiquement que dans des cas simples ; au delà, le recours aux techniques d'intégration numérique est indispensable. Nous pouvons trouver la solution par l'application des intégrales permettant de calculer la matrice F et on obtient après cette première itération, les spinorbitales corrigées des approximations successives, ou à partir des fonctions calculées à la nième itération. On définit l'opérateur $F_{lt(n)}$ permettant de calculer les fonctions d'onde correspondantes à la nième itération, sous la forme :

$$F_{lt(n)} = \langle\chi_{l(n)}(1)|H^c(1)|\chi_{t(n)}(1)\rangle + \sum_i \langle\chi_{l(n)}(1)\chi_i(2)|\frac{1}{r_{12}}|\chi_{t(n)}(1)\chi_i(2)\rangle - \sum_i \langle\chi_{l(n)}(1)\chi_i(2)|\frac{1}{r_{12}}|\chi_{t(n)}(2)\chi_i(1)\rangle \tag{1.25}$$

En appliquant le principe variationnel on obtient l'équation suivante (pour l'itération n) :

$$(F_{lt(n)} - e_{kn})\chi_{ln+1} = 0 \tag{1.26}$$

e_{kn} : valeur propre (énergie) pour la spinorbitale approchée d'indice k_n.

Cette relation nous permet de calculer les valeurs propre e_{kn}, en minimisant l'énergie totale du système jusqu'à la valeur minimum (l'état fondamental), pour les itération successives, on obtient :

$$e_{k0}$$
$$e_{k1}$$
$$.$$
$$.$$
$$.$$
$$e_{kn}$$
$$e_{kn+1}$$

Etat fondamental.

Pour cela, nous partons de la définition obtenue pour l'expression de l'énergie totale. Nous opérons une variation infinitésimale c'est-à-dire qu'on obtient une différence d'énergie presque nulle (en dessous d'un seuil pré-défini). La valeur propre est la limite exacte (borne inférieure à l'énergie) :

$$|e_{kn} - e_{kn+1}| \simeq 0 \tag{1.27}$$

Ce qui est nous permet de trouver l'approximation suivante :

$$\chi_{kn+1}(1) \simeq \chi_{kn}(1) \tag{1.28}$$

Mais malheureusement la fonction $\chi_k(1)$ est toujours inconnue (difficile à déterminer, car moléculaire).

1.2.10 Orbitales Moléculaire (OM) dans l'Approximation d'une Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (LCAO) :

Les contributions mono-électroniques calculées à partir de l'équation de Hartree-Fock sont purement numériques. Leur usage nécessite un calculateur dès que le système étudié comporte plus de deux atomes. La construction d'une orbitale moléculaire utilise la méthode L.C.A.O (Linear Combination of Atomic Orbitals). Dans cette approximation, chaque orbitale moléculaire apparaissant dans l'équation de Hartree-Fock est substituée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Considérons un système à couche fermée où on applique l'approximation L.C.A.O, les orbitales moléculaires Ψ_i qui sont construites à partir des combinaisons linéaires de N orbitales atomiques s'écrivent :

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^{N} C_{\mu i}\varphi_\mu$$

φ_μ : Orbitale atomique μ, ou fonction de base μ connue et dépendante des nombres quantiques : n, l et m et du paramètre ζ (la nature de ces fonctions de ζ est décrite ci-dessous).

$C_{\mu i}$: Coefficient de l'orbitale atomique μ dans l'orbitale moléculaire i (l'ensemble correspond à des paramètres variationnels).

Les fonctions φ_μ sont considérées comme données et leur orthogonalité pour chaque atome est imposée. Il suffira d'en connaître les intégrales de recouvrement entre orbitales sur des atomes distincts.

1.2.11 Les fonctions de base :

Sans paramètre arbitrairement fixé ou données expérimentales et à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger, les méthodes *ab initio* permettent de donner une forme algébrique à la fonction d'onde multiélectronique. Cependant, des approximations inhérentes à ces méthodes consistent en l'introduction des fonctions centrées sur les atomes, qui possèdent de ce fait une signification chimique : ces fonctions sont appelées fonctions de base.

Depuis la naissance de cette discipline qui est la chimie quantique, plusieurs types de fonction de base, nommées aussi orbitales atomiques, ont été répertoriés. Ces fonctions peuvent être classées en deux grandes catégories :

1. Les fonctions à décroissance exponentielle (ex. les orbitales de Slater).
2. Les fonctions gaussiennes.

Nous en présentons ici quelques unes, le choix étant motivé par la rapidité des calculs.

1.2.11.1 Les fonctions Gaussiennes :

Les fonctions de type Gaussienne GTO (Gaussian Type Orbitals) peuvent être formulées en coordonnées Cartésiennes comme suit :

$$\chi_{L,\alpha} = Cx^m y^n z^l e^{-\alpha|r^2|} Y_{l,m}$$

avec C le coefficient de normalisation, α l'exposant de la fonction et $L = l + m + n$ qui permet de classer les fonctions par leur symétrie ($L = 0$ pour une fonction sphérique ou de type s, $L = 1$ pour trois fonctions de type p et $L = 2$ pour une fonction de type s et cinq fonctions de type d).

Cependant, ces fonctions ne représentent pas des orbitales.

1.2.11.2 Les fonctions de type Slater :

Les fonctions de type Slater STO (figure 1.2) (Slater Type Orbitals) sont définies en coordonnées sphériques par :

$$\chi_{n,l,m,\zeta}(r,\theta,\varphi) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{l,m}(\theta,\varphi)$$

où N est un facteur de normalisation, ζ est un exposant de Slater, n, l, m sont les nombres quantiques et $Y_{l,m}$ est une fonction harmonique sphérique usuelle de la forme suivante :

$$Y_{l,m}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_m^l(cos\theta)e^{im\varphi}$$

$$P_m^l(x) = \frac{(-1)^l}{2^l l!}(1-x)^{m/2}\frac{\partial^{l+m}}{\partial x^{l+m}}[(x-l)^l]$$

Il est à noter qu'une fonction de type Slater ne possède pas de noeuds radiaux comme on pourrait s'y attendre pour la description d'une orbitale atomique.

Les orbitales hydrogènoïdes sont les fonctions propres de l'équation de Schrödinger de l'atome mono-électronique. Ces fonctions présentent une décroissance correcte, de type exponentielle avec r et ont le comportement escompté près du noyau : soit un point de rebroussement/cusp. Les orbitales hydrogènoïdes remplissent donc les conditions de Kato [45]. Les orbitales de Slater sont des combinaisons linéaires (sans noeud radial) des orbitales hydrogènoïdes. Ceci impose des relations entre certains exposants de Slater. Ces exposants sont optimisés et fixés, en tenant compte de ces relations de préférence.

1.2.12 Les équations Hartree Fock LCAO Hartree-Fock-Roothaan :

Les fonctions de base (Orbitales Atomiques) sont précédemment définies orthonormées sur un centre, ainsi que par leur intégrale de recouvrement sur deux centres, soit le produit scalaire $S_{\lambda\mu} = \langle\varphi_\lambda|\varphi_\mu\rangle$, donc elles n'interviennent que dans l'évaluation des intégrales avant le début des cycles Hartree-Fock. Dans le cours de cette procédure n'interviennent plus que les coefficients de L.C.A.O soient les $C_{\mu i}$ définis précédemment. Les éléments matriciels sont définis dans le formalisme RHF (Restricted Hartree-Fock), qui suppose que l'orbitale spatiale est indépendante

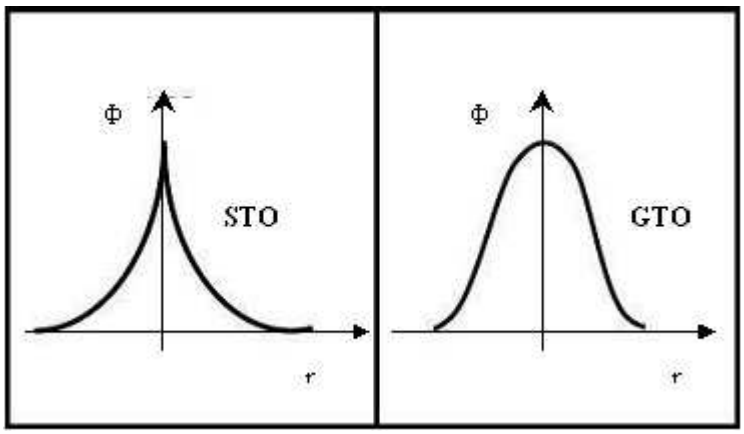


FIGURE 1.2 – Comparaison entre STO **1s** et GTO

de l'état de spin. On obtient :

$$F_{\lambda\mu} = H^c_{\lambda\mu} + \sum_{j=1}^{n} \sum_{\nu} \sum_{\eta} C_{\nu i} C_{\eta j} \Big[2\langle \lambda\mu | \nu\eta \rangle - \langle \lambda\eta | \nu\mu \rangle \Big] \tag{1.29}$$

avec :

$$\langle \lambda\mu | \nu\eta \rangle = \langle \phi_\lambda(1)\phi_\mu(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_\nu(1)\phi_\eta(2) \rangle \tag{1.30}$$

c'est l'intégrale de Coulomb sur la base des orbitales atomiques ϕ.

Donc le calcul de l'ensemble des intégrales bi-électroniques nécessite le calcul des intégrales de Coulomb et d'échange. Nous les montrerons par la suite étant donné que nous avons effectué ces calculs à l'aide de l'équation de Poisson.

Les équations de Hartree-Fock-Roothaan pour les coefficients L.C.A.O imposent le principe des variations sur l'énergie totale aux coefficients, avec contrainte de normalisation :

$$\sum_{\lambda} C_{\lambda i} \Big[F_{\lambda\mu} - e_i S_{\lambda\mu} \Big] = 0 \tag{1.31}$$

e_i : valeur de l'énergie de l'orbitale moléculaire i.

$S_{\lambda\mu}$ intégrale de recouvrement entre les orbitales atomiques λ et μ où

$$S_{\lambda\mu} = \langle\varphi_\lambda(1)|\varphi_\mu(1)\rangle \tag{1.32}$$

Le principe des variations implique le déterminant suivant :

$$|F_{\lambda\mu} - e_i S_{\lambda\mu}| = 0 \tag{1.33}$$

Ce déterminant nous permet de calculer les valeurs numériques e_i (valeurs propres). Après avoir obtenu ces valeurs, on les remplace dans l'équation (Roothaan) pour déterminer les coefficients $C_{\lambda i}$ de chaque orbitale d'énergie e_i.

1.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité :

Toutes les méthodes que nous avons vues précédemment décrivent un système à N électrons en recherchant des approximations de la fonction d'onde exacte, pour avoir une solution satisfaisante des équations Hartree-Fock-Roothaan, qui décrit les états propres du système, en effectuant les calculs d'intégrales nécessaires. Toutefois, ces calculs sont très coûteux en temps, car le nombre d'intégrales bi-électroniques croit avec N^4, N étant le nombre de fonctions de base, notamment lorsque nous souhaitons étudier des systèmes relativement grands, comme les solides. D'autre part, l'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique, et surtout si celui-ci contient des métaux. C'est pourquoi, au cours de ces quarante dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (Density Functionnal Theory) a été considérablement développée pour les études des divers systèmes chimiques, et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes post HF. Les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme le résultat d'opération de l'hamiltonien sur sa fonction d'onde Ψ, alors que les méthodes DFT conduisent à exprimer l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ du système. La DFT a donc pour objet de décrire un système en considérant la densité comme

variable de base. Le problème à N électrons est ainsi étudié dans l'espace de $\rho(\vec{r})$, qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension $3N$ de la fonction d'onde Ψ. Historiquement, c'est en 1927, que L. H. Thomas [90] et E. Fermi [21] ont pour la première fois exprimé l'énergie en fonction de la densité. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle a été amélioré par P. A. M. Dirac [20] avec un terme d'échange, mais ne permet pas de rendre compte de la stabilité des molécules par rapport à des dissociations. Un peu plus tard, J. C. Slater [83] a proposé un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme, bien amélioré avec un potentiel local. Cette méthode appelée Hartree-Fock-Slater a été essentiellement utilisée dans la physique du solide. Mais la DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [41], qui ont établi, comme nous allons le voir, une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité. Il nous paraît essentiel de commencer par la définition de la quantité centrale de la DFT, la densité électronique $\rho(\vec{r})$, avant d'aborder ses fondements.

1.3.1 La densité électronique :

La notion qui est associée à une densité électronique est la probabilité de présence par unité de volume des électrons obtenue à partir du carré de la fonction d'onde Ψ. La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est définie ainsi comme l'intégrale sur toutes les coordonnées d'espace et toutes les coordonnées de spin sauf celles d'un seul parmi tous les électrons, par exemple l'électron (1) quel que soit son état de spin :

$$\rho(\vec{r}) = N \int ... \int |\Psi(\vec{x_1}, \vec{x_2}, ..., \vec{x_N})|^2 ds_1 d\vec{x_2} ... d\vec{x_N} \tag{1.34}$$

$$\vec{x_i} = \vec{r_i}, s_i \tag{1.35}$$

Ici, $\rho(\vec{r})$ découle de la probabilité de trouver un des N électrons dans l'élément de volume $d\vec{r}$,

quel que soit son spin, et quels que soient la position et le spin des $N-1$ autres électrons. Lors de la précédente partie, nous avons défini les électrons comme étant des particules indépendantes et indiscernables. En fait, un électron ne peut pas être localisé en tant que particule individuelle [74]. Par contre, sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

Ici, nous présentons quelques propriétés importantes de la densité électronique :

- La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est une fonction définie positive dépendant uniquement des trois coordonnées (x,y,z) de l'espace, qui tend vers zéro quand $\vec{r}$ tend vers l'infini et dont l'intégrale sur tout l'espace donne le nombre N d'électrons :

$$\begin{cases} \lim\limits_{\vec{r}\to\infty} \rho(\vec{r}) = 0 \\ \\ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \end{cases} \tag{1.36}$$

- La densité électronique $\rho(\vec{r})$ à la différence de la fonction d'onde est une observable, qui peut être mesurée expérimentalement par diffraction X.
- Le gradient de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ présente une discontinuité sur chaque position de noyau atomique :

$$\lim_{\vec{r}\to\vec{a}} \frac{\nabla\rho(\vec{r})}{\rho(\vec{r})} = -2Z_a \tag{1.37}$$

Finalement, nous pouvons remarquer que, l'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique, et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons un formalisme exact, sous forme de deux théorèmes que nous allons présenter dans le paragraphe suivant.

1.3.2 Les théorèmes fondateurs de la DFT :

C'est avec les travaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [41] que la théorie de la fonctionnelle de la densité a réellement vu le jour avec sa mise en application dans le domaine moléculaire.

1.3.2.1 Le premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Le premier théorème de P. Hohenberg et W. Kohn en 1964 [41] consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel externe unique $V_{ext}(\vec{r})$, qui est en effet, déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Ce qui signifie que la densité électronique $\rho(\vec{r})$ détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien et toutes les propriétés électroniques du système. Pour un système défini par un nombre d'électrons (N), ayant les noyaux aux positions (R_a) et des charges nucléaires (Z_a), nous sommes capables de construire l'Hamiltonien $\hat{H}$ correspondant, et de ce fait, de déterminer toutes les autres propriétés de l'état fondamental comme l'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$, l'énergie potentielle $V[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie totale $E[\rho(\vec{r})]$. Nous pouvons ainsi écrire cette dernière comme :

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= E_{Ne}[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \\ &= \int \rho(\vec{r}) V_{ne}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \end{aligned} \tag{1.38}$$

Avec

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \tag{1.39}$$

Malheureusement, la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ n'est pas connue, sinon nous pourrions résoudre l'équation de Schrödinger de façon analytique, mais c'est une fonctionnelle universelle indépendante du système considéré, et aussi bien que celle de $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$, elle est inconnue. Nous pouvons toutefois extraire la partie classique $J[\rho(\vec{r})]$ de cette dernière :

$$E_{ee}[\rho(\vec{r})] = \int\int \frac{\rho(\vec{r_1})\rho(\vec{r_2})}{r_{12}} d\vec{r_1} d\vec{r_2} + E_{ncl}[\rho(\vec{r})]$$
$$= J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] \tag{1.40}$$

$E_{ncl}[\rho(\vec{r})]$ contient la partie non classique de l'interaction électronique : la corrélation d'échange de Coulomb, et la "'self-interaction"'. C'est-à-dire E_{ncl} contient la correction qui permet d'annuler le terme de "self-interaction" contenu dans J.

1.3.2.2 Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Nous venons d'établir qu'une fois connue, la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés d'un système électronique. Mais la question qui se pose est : comment pouvons nous être sûrs qu'une densité donnée est celle exactement de l'état fondamental recherché ? La réponse à cette question a été donnée par Hohenberg et Kohn dans leur deuxième théorème [41], qui peut être énoncé de la façon suivante : $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental, donne la plus basse énergie, si la densité électronique entrée est la véritable densité électronique de l'état fondamental, ce qui revient au principe variationnel :

$$E_0 \leq E[\bar{\rho}(\vec{r})] = T[\bar{\rho}(\vec{r})] + E_{Ne}[\bar{\rho}(\vec{r})] + E_{ee}[\bar{\rho}(\vec{r})] \tag{1.41}$$

L'énergie $E[\bar{\rho}(\vec{r})]$ est associée à toute densité d'essai (notée $\bar{\rho}(\vec{r})$), satisfaisant les conditions limites nécessaires $\bar{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ et $\int \bar{\rho}(\vec{r}) = N$, associée à un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$.

Nous pouvons dire que toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. Ce deuxième théorème assure l'unicité d'une densité électronique pour un système quelconque, à l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée. Ces deux principes constituent la base de la DFT, mais la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ n'est pas définie analytiquement. De plus, on ne sait

pas comment agir sur $\bar{\rho}(\vec{r})$ pour minimiser l'énergie. Ces considérations ont été prises en compte en 1965, par Kohn et Sham [48].

1.3.2.3 Les équations de Kohn et Sham : Approche orbitalaire :

Nous considérons que $F[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle définie dans l'ensemble des fonctions densité $\rho(\vec{r})$, d'après les théorèmes précédents :

$$E_0 = min_{\rho(\vec{r})}(F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne}(\vec{r}) d\vec{r}) \tag{1.42}$$

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] \tag{1.43}$$

$T[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie cinétique, $J[\rho(\vec{r})]$ représente l'interaction coulombienne classique, et $E_{ncl}[\rho(\vec{r})]$ représente l'ensemble de la contribution non-classique à l'énergie potentielle, c'est-à-dire la correction de la self-interaction, les effets d'échange et de corrélation. La seule expression connue est $J[\rho(\vec{r})]$:

$$J[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r_1}) \rho(\vec{r_2})}{r_{12}} d\vec{r_1} d\vec{r_2} \tag{1.44}$$

Afin de perfectionner le modèle de Thomas-Fermi qui a déjà proposé une formulation de la fonctionnelle de la densité, en 1965, W. Kohn et L. J. Sham ont développé une approche très intéressante. En effet, le modèle de Thomas-Fermi-Dirac sépare déjà l'énergie en ces différentes contributions. Or le défaut majeur de ce modèle est qu'il rendait tous les systèmes moléculaires instables par rapport aux fragments qui les composent, ce qui rendait la formation de la moindre liaison impossible. Ce dysfonctionnement était la conséquence d'une mauvaise description de l'énergie cinétique. C'est dans ce sens que Kohn et Sham ont essayé de trouver comment exprimer l'énergie $T[\rho(\vec{r})]$ d'une meilleure façon.

Revenons à l'approche de Kohn et Sham, proposée en 1965 [48] ; la détermination de l'énergie

cinétique exacte d'un système de référence non-interagissant en se servant de la même densité électronique que le système interagissant réel :

$$T_s = -\frac{1}{2}\sum_{i}^{N}\langle\Psi_i|\nabla^2|\Psi_i\rangle \tag{1.45}$$

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_{i}^{N}|\Psi_i(\vec{r},\vec{s}|^2 = \rho(\vec{r}) \tag{1.46}$$

Où Ψ_i sont les fonctions d'onde mono-électroniques du système non-interagissant. Kohn et Sham ont introduit la séparation dans l'expression de $F[\rho(\vec{r})]$. Ils se basent sur T_s (l'énergie cinétique d'un système d'électrons indépendants), qui n'est pas égale à l'énergie cinétique réelle du système qui tient compte de la corrélation :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \tag{1.47}$$

avec $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ l'énergie d'échange-corrélation, définie par :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (E_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]) \tag{1.48}$$

Ici l'énergie d'échange-corrélation est la seule inconnue qui contient non seulement les contributions non-classiques mais également la part de l'énergie cinétique qui dépend des interactions électron-électron.

On écrit l'énergie du système interagissant avec la séparation vue précédemment :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + E_{Ne}[\rho(\vec{r})] \tag{1.49}$$

Et donc, nous pouvons écrire l'énergie exacte d'un système moléculaire en identifiant les différents termes :

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T_s[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\vec{r_1})\rho(\vec{r_2})}{r_{12}}\, d\vec{r_1} d\vec{r_2} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{Ne}\rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \overbrace{-\frac{1}{2}\sum_i^N \langle\Psi_i|\nabla^2|\Psi_i\rangle}^{T_s[\rho(\vec{r})]} + \overbrace{\frac{1}{2}\sum_i^N\sum_j^N \int\int |\Psi_i(\vec{r_1})|^2 \frac{1}{r_{12}} |\Psi_j(r_2)|^2 d\vec{r_1} d\vec{r_2}}^{J[\rho(\vec{r})]} \\ &+ E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \underbrace{\sum_i^N \int \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{1a}} |\Psi_i(\vec{r_1})|^2 d\vec{r_1}}_{E_{ext}[\rho(\vec{r})]} \end{aligned} \tag{1.50}$$

En appliquant le principe variationnel pour trouver quel jeu de fonctions Ψ_i, minimise cette expression d'énergie avec la contrainte $\langle\Psi_i|\Psi_j\rangle = \delta_{ij}$, les équation résultantes sont appelées équations de Kohn-Sham :

$$(-\frac{1}{2}\nabla^2 + [\int \frac{\rho(\vec{r_2})}{r_{12}} d\vec{r_2} + V_{xc}(\vec{r_1}) - \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{1,a}}])\Psi_i = (-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(\vec{r}))\Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \tag{1.51}$$

Avec

$$V_s(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r_2})}{r_{12}} d\vec{r_2} + V_{xc}(\vec{r_1}) - \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{1,a}} \tag{1.52}$$

La résolution de ces équations se fait de façon interactive jusqu'à l'auto-cohérence. La densité $\rho(\vec{r})$ est calculée à partir des orbitales de Kohn-Sham, qui sont elles même calculées à l'aide de $V_s(\vec{r})$ dans lequel intervient $\rho(\vec{r})$. Nous calculons $V_s(\vec{r})$ à l'aide de l'équation [1.52], qui nous permet justement de résoudre l'équation différentielle [1.51] pour Ψ_i. Finalement cette solution conduit à une nouvelle densité par l'équation [1.46], qui nous permet de calculer un nouveau potentiel $V_s(\vec{r})$, etc. L'opération est ainsi répétée jusqu'à l'obtention de la convergence.

Contrairement à la méthode Hartree-Fock (HF), dans laquelle on fait certaines approxima-

tions dès le départ (comme celle d'écrire la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater), l'approche de Kohn-Sham est exacte. Les approximations interviennent lorsqu'il faut expliciter la fonctionnelle pour l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} et le potentiel correspondant $V_{xc}(\vec{r})$. Rappelons ici que V_{xc} est la dérivée fonctionnelle de E_{xc} par rapport à la densité ρ :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} \tag{1.53}$$

La résolution des équations de Kohn-Sham constitue la base des calculs DFT. Cependant, la forme exacte de la fonctionnelle de la densité V_{xc} est inconnue.

1.3.3 Types de fonctionnelle d'échange et corrélation :

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitalaire de Kohn-Sham, demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$, et finalement à une énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ comme nous l'avons vu précédemment. A ce stade, tous les termes de l'énergie et leur potentiel associé, peuvent êtres évalués, excepté le terme d'échange-corrélation. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle (d'échange-corrélation) sur laquelle nous allons porter notre attention, de telle sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système étudié.

En résumé : Pour pouvoir faire le calcul, il nous faut absolument une approximation pour le terme d'échange-corrélation, qui est le dernier terme dont nous ne connaissons pas l'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'une approximation précise pour l'échange-corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que quelques fonctionnelles, de différents 'rangs' d'approximation, qui ont déjà été largement utilisées [68].

1.3.3.1 Approximation de la Densité Locale (LDA) :

Le but est de donner une expression approchée à l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} qui permet de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons. Plusieurs approches ont été développées pour parvenir à ce but. Dans de

nombreux systèmes, les effets d'échange-corrélation sont prépondérants (Van der Waals, éléments de transition, lanthanides, etc) et E_{xc} doit être modélisée avec soin. La première approximation qui a été développée, et qui est toujours utilisée, est l'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation). Elle a été introduite par Kohn et Sham et qui repose sur la formulation d'un gaz homogène électronique en interaction. Cette fonctionnelle devient l'intégrale simple d'une fonction de la densité en tout point de l'espace :

$$E_{xc}^{loc}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} f(\rho(\vec{r})) \tag{1.54}$$

Cette approximation devient exacte dans le cas particulier où le système décrit correspond à un gaz uniforme électronique c'est-à-dire que les électrons se retrouvent dans une région de l'espace avec un potentiel externe uniforme choisi pour conserver la neutralité du système.

Dans ce cas, la fonction f de la densité correspond à la valeur de l'énergie d'échange-corrélation $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ d'une particule pour un gaz d'électrons uniforme de densité $[\rho(\vec{r})]$, et E_{xc} s'exprime par une sommation sur tout l'espace de contributions dépendant de la valeur locale de la densité :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]d^3\vec{r} \tag{1.55}$$

Avec

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_{x}^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_{c}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \tag{1.56}$$

Ceci permet d'en donner une expression exacte en interpolant des calculs Monte-Carlo, ce qui a été fait au début des années 80 [15]. La LDA est souvent une approximation efficace et performante pour décrire des atomes ou des molécules. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides qui nous intéresse particulièrement dans ce travail, et également des paramètres de maille [44], [46]. Notons que

LDA n'est valable que pour des densités électroniques variant lentement dans l'espace.

1.3.3.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Au delà de l'approximation LDA, la manière la plus naturelle d'améliorer la description d'une densité est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange-corrélation non seulement la valeur de la densité mais, aussi son gradient en chaque point. C'est pour cela que nous préférons l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation) GGA. La GGA développe l'expression d'énergie d'échange-corrélation par rapport au premier ordre du gradient de la fonction ($\varepsilon_{xc}(\rho, \vec{\nabla}\rho)$) soit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r}))d^3\vec{r} \tag{1.57}$$

Cette approximation donne des résultats en bon accord avec l'expérience, et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Notons que la supériorité de la GGA sur la LDA n'est pas prouvée, mais il existe de nombreux cas dans lesquels la GGA améliore notamment les résultats de la LDA [89]. Comme on le voit, il n'existe pas pour l'instant de calculs *ab initio* DFT exacts, car l'énergie d'échange-corrélation doit nécessairement être approximée. De plus, la mise en oeuvre de ces calculs nécessite elle même de faire un certain nombre d'approximations que nous détaillerons par la suite.

1.3.3.3 Les fonctionnelles hybrides :

Les fonctionnelles hybrides usuelles occupent une position privilégiée dans les applications moléculaires de la DFT. Ces fonctionnelles fournissent des résultats proches des données expérimentales [47]. Lorsque Kohn et Sham ont proposé leur approche en 1965, ils avaient déjà mentionné l'intérêt que pourrait avoir un traitement exact de l'échange et ils avaient déjà également établi une expression formelle de l'énergie d'échange-corrélation basée sur l'approximation de Hartree-Fock pour l'énergie, le terme de corrélation restant inchangé par rapport à la LDA. Ils avaient noté que le potentiel effectif aurait, grâce à l'utilisation de la fonctionnelle hybride, une prise en compte exacte de l'échange. A l'heure actuelle, l'utilisation des fonctionnelles hy-

brides nécessitent l'évaluation de l'échange issu des calculs Hartree-Fock et le nombre d'exemples reste assez restreint dans le cas des solides. Cependant, la combinaison uniforme d'une partie de l'échange HF avec une fonctionnelle d'échange, reste malheureusement insuffisante pour corriger toutes les erreurs inhérentes à la méthode DFT. En particulier, les fonctionnelles hybrides ne produisent qu'une faible amélioration quant au problème de la discontinuité de la dérivée ainsi qu'au comportement asymptotique (exponentiel décroissant avec la distance interatomique) erroné du potentiel d'échange. Lors de la construction des fonctionnelles hybrides, en s'appuyant sur la méthode de la connexion adiabatique [5] [6], Becke a proposé de combiner une partie de l'énergie d'échange de type Hartree-Fock et des fonctionnelles de la densité. La plus utilisée est la fonctionnelle B3LYP :

$$E_{xc}^{B3LYP} = aE_x^{HF} + (1-a)aE_x^{exact} + b\Delta aE_x^{B88} + E_c^{LDA} + c(E_c^{LYP} + E_c^{LDA}) \tag{1.58}$$

Où $a = 0,80$, $b = 0,72$ et $c = 0,81$

Les paramètres a,b et c sont des quantités empiriques déterminées par un lissage des chaleurs de formation d'un ensemble standard de molécules. Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis pour un grande nombre de systèmes [87], et surpasse d'autres approximations, notamment pour le calcul des chaleurs de formation et les énergies d'excitation des métaux de transition. Mais elle est loin de mettre un point final aux problèmes liés à l'échange et à la corrélation en DFT [95] [7].

1.3.3.4 Choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation :

Pour le calcul des structures des molécules adsorbées sur des surfaces de métaux et d'oxydes, nous disposons du choix entre plusieurs fonctionnelles d'échange-corrélation : les diverses implémentations de la LDA, la GGA, PBE etc ... La fonctionnelle PBE a été développée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) sur des bases purement théoriques, dans le contexte de la GGA. Nous développons cette section, en s'inspirant des travaux de ces trois auteurs.

Il est généralement avéré que la GGA donne de meilleurs résultats que la LDA, surtout en ce qui concerne le calcul des barrières d'énergie et des énergies de liaison. Les performances de

la fonctionnelles PBE sont tout à fait comparables à celles des fonctionnelles semi-empiriques actuellement utilisées très prometteuses pour l'étude des propriétés magnétiques. Cependant, ces propriétés ne nous concernent pas dans la présente étude. De plus, nous avons à traiter des systèmes à couche complète comme l'atome de cuivre (Cu), susceptible donc d'être à l'origine de liaisons de Van Der Waals. De même, les interactions entre l'atome de Cu et la surface sont faibles et les effets d'échange-corrélation y jouent un rôle très important. Or l'interaction de Van Der Waals est assez mal décrite par les approximations usuelles LDA et GGA ; la LDA sous-estime nettement l'énergie de liaison et certaines fonctionnelles GGA ne donnent même pas de liaison. Le Cuivre est un cas particulier des métaux de transition, ce qui est expliqué par ces orbitales d qui sont toutes occupées et très localisées dans la région du noyau (électrons du coeur). Ce choix motive l'application des fonctionnelles d'échange. En revanche, il a été montré que certaines fonctionnelles GGA (PW91, PBE) apportent une amélioration notable à la LDA sur ce type de système. Donc, nous avons fait le choix de la fonctionnelle GGA-PBE [69] comme fonctionnelle d'échange-corrélation pour nos différents calculs, que nous allons développer dans les chapitres suivants.

Dès 1965, Kohn et Sham re-formulent la DFT qui prend la forme d'une théorie monodeterminantal basé sur des fonctions mono-éléctroniques. Cette théorie est largement utilisée pour déterminer les propriétés des structures électroniques de champ Self-consistent pour les atomes, les molécules et les solides.

L'énergie d'échange-corrélation E_{xc} est exprimée comme une fonctionnelle des densités de spin électroniques $n \uparrow (\sigma)$ et $n \downarrow (\sigma)$ qui nécessite bien évidemment des approximations. Elle s'écrit sous la forme d'une somme du terme d'échange E_x, qui correspond aux intégrales d'échange de la méthode Hartree-Fock (et qui peut être obtenue exactement) et le terme de corrélation. Celui-ci n'est pas pris en compte dans l'approximation Hartree-Fock. La DFT utilise une fonctionnelle de la densité pour approximer la somme.

$$E_{xc} = E_x + E_c \tag{1.59}$$

Parmi les premières approximations utilisées, l'approche LSD (Local Spin Density : densité

de spin locale), postule que l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} s'exprime sous la forme d'une sommation sur l'espace de contributions dépendantes de la valeur locale de la densité de spin.

$$E_{xc}^{LSD}[n\uparrow, n\downarrow] = \int_{espace} d^3 n \epsilon_{xc}^{unif}(n\uparrow, n\downarrow) \tag{1.60}$$

avec $n = n\uparrow + n\downarrow$

Cette approximation n'est valable que pour les densités de spin qui varient lentement dans l'espace. Les fonctionnelles GGA qui ont été développées pendant la fin des années 80 et début des années 90 [6], [71] permet d'exprimer l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} sous la forme suivante (cf développement de Taylor) :

$$E_{xc}^{GGA}[n\uparrow, n\downarrow] = \int_{espace} d^3 f(n\uparrow, n\downarrow, \nabla n\uparrow, \nabla n\downarrow) \tag{1.61}$$

La comparaison entre la LSD et les fonctionnelles GGA montre bien que la GGA améliore dans certains cas les résultats de la LSD notamment pour :

- L'énergie totale [70].
- L'énergie d'atomisation [70], [75].
- La barrière d'activation [34].
- La différence d'énergie structurale [72].

Mais la supériorité des GGA sur la LSD n'est pas prouvée.

Pour rendre les calculs pratiques et faciles, les paramètres ϵ_{xc}^{unif} et f doivent être des fonctions analytiques des variables. L'énergie d'échange-corrélation pour un gaz d'électrons uniforme $\epsilon_{xc}^{unif}(n\uparrow, n\downarrow)$ est bien établie [71], mais le choix le plus approprié de $f(n\uparrow, n\downarrow, \nabla n\uparrow, \nabla n\downarrow)$ est toujours un sujet de discussion. Les dérivations et les propriétés formelles des diverses approximations GGA nous guident pour effectuer un choix raisonnable entre elles. Les GGA semi-empiriques peuvent être remarquablement fiables pour des petites molécules mais échouer pour la délocalisation des électrons dans les gaz uniformes [quand $f(n\uparrow, n\downarrow, 0, 0) \neq \epsilon_{xc}^{unif}(n\uparrow, n\downarrow)$],

aussi bien que pour les métaux simples. Les GGA issues des principes numériques fondamentaux peuvent êtres construites à partir du développement jusqu'à l'ordre deux du gradient de la densité pour l'échange corrélation entourant un électron dans un système d'une densité lentement variable.

La fonctionnelle de Perdew-Wang 1991 (PW) [68] est un ajustement analytique de l'approximation GGA numérique conçu pour satisfaire à plusieurs conditions exactes.

Contrairement à la construction de la fonctionnelle PW91 qui a été conçue pour satisfaire le plus de conditions exactes possibles, la GGA présentée ici satisfait seulement à celles qui sont énergétiquement significatives. Par exemple : dans la théorie des pseudopotentiels des métaux simples, la limite de linéarité est physiquement importante. d'une part et d'autre part, le développement du gradient, jusqu'au second ordre n'influera que légèrement sur la valeur de l'énergie d'un vrai système si ce gradient ne varie que lentement. Nous résolvons les problèmes énumérés ci-dessus avec une nouvelle dérivation d'une simple fonctionnelle GGA dont tous les paramètres [autres que ceux présents dans $\epsilon_{xc}^{unif}(n\uparrow, n\downarrow)$] sont des constantes fondamentales. Bien que la dérivation ne soit explicitement dépendante que des aspects les plus généraux de la construction dans l'espace direct, d'une fonctionnelle, tel que PW91, les résultats obtenus sont voisins de celles de la GGA numérique. Nous commençons par la GGA pour l'énergie de corrélation, qui s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[n\uparrow, n\downarrow] = \int_{espace} d^3rn[\epsilon_{xc}^{unif}(r_s, \xi) + H(r_s, \xi, t)] \tag{1.62}$$

avec : r_s : le rayon local de Wigner-Seitz.

$$n = \frac{3}{4}\pi r_s^3 = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \tag{1.63}$$

$\xi = (n\uparrow - n\downarrow)/n$ est la polarisation relative de spin.

$t = |\nabla n|/2\phi K_s n$ est le gradient de densité sans dimension. Ici $\phi = [(1+\xi)^{\frac{2}{7}3} + (1-\xi)^{2/3}]/2$, facteur d'échelle de spin [97], et $K_s = \sqrt{4K_F/\pi a_0}$ nombre d'onde d'écrantage de l'électron

Thomas-Fermi.

On construit la contribution du gradient H à partir de trois conditions :

1. Dans la limite d'une variation lente ($t \to 0$), H est donnée par le développement jusqu'au deuxième ordre du gradient [97] :

$$H \longrightarrow (e^2/a_0)\,\beta\,\phi^3 t^2 \tag{1.64}$$

Avec $\beta = 0,066725$. C'est la limite à haute densité ($r_s \longrightarrow 0$) [53] de faible r_s qui dépend du coefficient de gradient [50] pour l'énergie de corrélation [avec l'interaction de Yukawa $(e^2/\mu)\exp(-\kappa\mu)$ dans la limite $\kappa \longrightarrow 0$]. La valeur β s'obtient naturellement de la GGA numérique déjà évoquée.

2. Dans la limite des variations rapides (t infini), $H \longrightarrow -\epsilon_c^{unif}$, nous constatons la disparition de la corrélation [69]. Quand $t \longrightarrow \infty$ dans la GGA numérique, la condition sur la somme $\int d^3r n_c(r, r+u) = 0$ est satisfaite seulement par $n_c = 0$.

   Par exemple, dans la densité électronique d'un système fini, la densité d'énergie d'échange et le potentiel en réalité dominent les autres contributions, mais pas dans l'approximation LSD.

3. Sous la transformation d'échelle satisfaite pour le passage à la limite de haute densité :

   $[n(r) \longrightarrow \lambda^3 n(\lambda r)$ et $\lambda \longrightarrow +\infty$, d'où $r_s \longrightarrow 0$, comme λ^{-1} et $t \longrightarrow \infty$ comme $\lambda^{1/2}]$.

   L'énergie de corrélation doit être constante [51], donc H devrait annuler la singularité de ϵ_c^{unif} [25] à cette limite : $\epsilon_c^{unif}(r_s, \xi) \longrightarrow (e^2/a_0)\phi^3[\gamma ln(r_s/a_0) - \omega]$ avec γ et ω des fonctions [71] de ξ varient faiblement nous les remplaçons par leur valeur $\xi = 0$, $\gamma = (1 - ln2)/\pi^2) \simeq 0,031091$ et $\omega = 0,046644$

   alors : $H \longrightarrow (e^2/a_0)\gamma\phi^3 ln(t^2)$.

Les conditions (1), (2) et (3) sont satisfaites par :

$$H = (e^2/a_0)\gamma\phi^3 ln[1 + \frac{\beta}{\gamma}t^2[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4}]] \tag{1.65}$$

Où

$$A = \frac{\beta}{\gamma}[exp\{-\epsilon_c^{unif}/(\gamma\phi^3 e^2/a_0)\} - 1]^{-1} \tag{1.66}$$

La fonction H peut s'écrire sous la forme :

$$H = (e^2/a_0)\gamma\phi^3 ln[1 + \frac{\beta}{\gamma}t^2[\frac{1 + At^2}{1 + At^2(1 + At^2)}]] \tag{1.67}$$

$H \longrightarrow (e^2/a_0)\gamma\phi^3 ln[1 + \frac{\beta}{\gamma}t^2]$ quand $t^2 \longrightarrow 0$ et $ln[1 + \frac{\beta}{\gamma}t^2] \longrightarrow \frac{\beta}{\gamma}t^2$, et par conséquent $H \longrightarrow (e^2/a_0)\phi^3 t^2$ ce qui remplit la condition (1).

Quand $t \longrightarrow \infty$, la fraction $t^2(1 + At^2)/[1 + At^2(1 + At^2)] \longrightarrow 1/A$, alors

$$ln[1 + \frac{\beta}{\gamma}t^2[\frac{1 + At^2}{1 + At^2(1 + At^2)}]] \longrightarrow ln(1 + \frac{\beta}{\gamma A}) \tag{1.68}$$

Par conséquent, on trouve que $H \longrightarrow (e^2/a_0)\gamma\phi^3 ln[1 + \frac{\beta}{\gamma A}]$; on remplace A par sa formule et on trouve à la fin $H \longrightarrow -\epsilon_c^{unif}$, d'où la condition (2) est satisfaite.

A partir de $t = 0$ la fonction H commence comme une fonction de t^2, et croit monotoniquement vers la limite $H \longrightarrow -\epsilon_c^{unif}$ quand $t \longrightarrow \infty$; ainsi $E_c^{GGA} \leq 0$. (H apparaît en tant qu'un de deux termes contribuant à l'énergie de corrélation de PW91, mais avec $\gamma = 0,0025$), sous une transformation d'échelle uniforme vers une haute densité,

$$E_c^{GGA} \longrightarrow -\frac{e^2}{a}\int d^3r\, n\, \gamma\, \phi^3 \times ln[1 + \frac{1}{\chi s^2/\phi^2 + (\chi s^2/\phi^2)^2}] \tag{1.69}$$

avec : $s = |\nabla|/2K_F$. $n = (r_s/a_0)^{1/2}\phi t/c$ est une autre gradient de la densité sans dimension, $c = (3\pi^2/16)^{1/3} \simeq 1,2277$ et $\chi = (\beta/\gamma)c^2 exp(-\omega/\gamma) \simeq 0,72161$.

L'énergie de corrélation pour un ion à deux électrons de charge nucléaire $Z \longrightarrow \infty$ est $-\infty$ par LSD, et est $+\infty$ par PW91, $-0,0482$ Hartree par l'équation (9) et $-0,0467$ exactement.

Pour un système fini, s ne peut pas s'annuler identiquement (à l'exception d'ensembles de mesure zéro), alors l'équation (9) est finie. Pour un jellium infini (solide ou métal avec un gaz Thomas-Fermi), s disparaît partout et l'équation (9) tend vers $-\infty$ lorsque la GGA se réduit à une LSD. La GGA de l'énergie d'échange sera construite à partir de quatre conditions supplémentaires :

i) Sous la transformation d'échelle uniforme décrite, ainsi que la condition (3) pour la densité, l'énergie E_x doit se transformer comme λ et pour $\xi = 0$ partout, on doit obtenir :

$$E_C^{GGA} = \int d^3 r n \epsilon_x^{unif}(n) F_X(s) \tag{1.70}$$

Avec : $\epsilon_x^{unif} = -3e^2 K_F/4\pi$. Pour retrouver la limite exacte du gaz uniforme, soit : $F_x(0) = 1$.

ii) L' énergie d'échange exacte obéit à la relation de transformation d'échelle du spin :

$$E_X[n\uparrow, n\downarrow] = (E_X[2n\uparrow,] + E_X[2n\downarrow])/2 \tag{1.71}$$

iii) Pour la réponse linéaire du gaz d'électrons uniforme de spin non polarisé, c'est-à-dire, pour des petites variations de densité autour de la densité uniforme, la LSD est une excellente approximation de l'énergie d'échange-corrélation [11], ce qui n'est pas le cas du développement du gradient [61]. Pour retrouver la réponse linéaire de l'approximation LSD on doit avoir (quand $s \longrightarrow 0$)

$$F_X(s) \longrightarrow 1 + \mu s^2 \tag{1.72}$$

Avec $\mu = \beta(\pi^2/3) \simeq 0,21951$ et le coefficient de gradient d'échange annule celui de corrélation.

iv) La limite de Lieb-Oxford [68] :

$$E_X[n\uparrow, n\downarrow] \geq E_{XC}[n\uparrow, n\downarrow] \geq -1,679e^2 \int d^3r n^{4/3} \tag{1.73}$$

Cette limite est atteinte lorsque le facteur d'amplification de spin polarisé est égal à :

$$F_X(\xi = 1, s) = 2^{1/3} F_X(s/2^{1/3}) \tag{1.74}$$

Ceci croit graduellement avec s jusqu'à une valeur maximale inférieur ou égale à 2,273 c.à.d $F_X(s) \leq 1,804$. Une expression simple de $F_X(s)$ qui satisfait aux équations 1.72 et 1.73 est

$$F_X(s) = 1 + \kappa - \kappa/(1 + \mu s^2/\kappa) \tag{1.75}$$

Avec $\kappa = 0,804$. Becke [4] a proposé cette forme mais avec des coefficients empiriques tels que : $\kappa = 0,967$ et $\mu = 0,235$.

Pour illustrer la délocalisation de la nouvelle GGA, on définit le facteur d'amplification F_{XC} sur l'échange local par :

$$E_x[n\uparrow, n\downarrow] = \int d^3r n \epsilon_x^{unif}(n) Fxc(r_s, \xi, s) \tag{1.76}$$

Cette équation [1.76] représente exactement une fonctionnelle GGA quelconque quand ξ est indépendant de r, mais elle reste toujours approximativement valable. La LSD correspond à l'approximation supplémentaire :

$F_{XC}(r_s, \xi, s) \longrightarrow F_{XC}(r_s, \xi, 0)$

La GGA proposée ici maintient les propriétés exactes de la LSD, et les combine avec celles énergétiquement les plus importantes de non-localité corrigée par le gradient. Les calculs des énergies d'atomisation des petites molécules prouvent également que E_{XC}^{GGA} donne essentiellement les mêmes résultats que PW91 [69]. Cette nouvelle fonctionnelle GGA est proche dans sa conception de PW91 [69], et par ailleurs, elle peut être considérée comme *ab initio*. Cependant, sa forme et sa dérivation en facilitent la compréhension, les applications et indiquent comment cela peut être amélioré.

1.3.3.5 Succès et limites de la DFT :

La DFT permet souvent d'obtenir des résultats à plus faible coût et d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros contenant plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter (dans un temps abordable). Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires biologiques et même la chimie bio-inorganique. Au milieu des années 90, la DFT a connu sa véritable ascension et de bien nombreuses applications dans différents domaines ont vu le jour, notamment dans le domaine de la chimie bio-organique. Dans les années 2000, les calculs DFT sur des systèmes contenant des métaux de transition ont régné en maître notamment dans les grands journaux scientifiques comme Journal of the American Chemical Society, et bien d'autres encore. De nos jours l'approche DFT, s'est démocratisée et elle est perçue comme un outil performant accessible à tous. Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les constantes de force ne soient pas traitées correctement. Par ailleurs, nous ne comprenons pas toujours les bons ou les mauvais résultats sur certains systèmes traités par la DFT. Concernant les fonctionnelles, il n'existe pas un véritable critère mathématique pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Nous voulons dire ici que le choix reste relativement peu rigoureux, et qu'il est très difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. Enfin, notons que pour quelques systèmes, la DFT ne donne pas des résultats corrects. Cependant, il existe des travaux récents, comme par exemple la méthode de CAS DFT [31] [30], conçue pour répondre à ce genre de problèmes, mais qui sont encore en cours de développement.

1.3.4 Les ondes planes :

Dans le domaine de la DFT, les ondes planes, associées à des conditions aux limites périodiques, sont très répandues, en particulier pour l'étude des solides, car elles satisfont par construction au théorème de Bloch. Ce théorème montre que lorsque l'Hamiltonien s'écrit sous la forme $H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r})$ (ce qui est également vrai pour l'équation [1.50] de Kohn et Sham), nous pouvons alors exprimer la fonction Ψ_i comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}.\vec{r}}$ par une fonction $u_{i,\vec{k}}(\vec{r})$ ayant la périodicité du système et qui peut donc être décomposée en série de Fourier.

La forme exacte des vecteurs propres $\vec{k}$ est donnée par les conditions de Born et Von Karman où la fonction d'onde Ψ_i devient :

$$\begin{aligned} \Psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}.\vec{r}} u_{i,\vec{k}}(\vec{r}) \\ &= e^{i\vec{k}.\vec{r}} (\sum_{\vec{g}} C_{\vec{k}-\vec{g}} e^{i\vec{g}.\vec{r}}) \end{aligned} \tag{1.77}$$

$$\Psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = (\sum_{\vec{g}} C_{\vec{k}-\vec{g}} e^{i(\vec{k}-\vec{g}).\vec{r}}) \tag{1.78}$$

où $\vec{g}$ représente un vecteur du réseau réciproque et $\vec{k}$ un vecteur de la zone de Brillouin 1.3.

Dans les solides, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin de manière plus ou moins fine. Néanmoins, lorsque les atomes sont immobiles, et pour des systèmes possédant un gap (écart entre la bande de valence et la bande de conduction) suffisamment important pour que les électrons du dernier niveau occupé ne soient peu ou pas excités dans le premier niveau vacant dans les conditions thermiques à température ambiante, une base d'ondes planes très limitée est suffisante.

En fait, un système périodique se caractérise par un grand nombre de niveaux, en principe dégénérés et en réalité proches : une bande ou gamme d'énergie en découle. Si la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent, le comportement du solide est métallique. Si l'écart est important, il sera isolant. Les semi-conducteurs ont un gap étroit, et un nombre non-

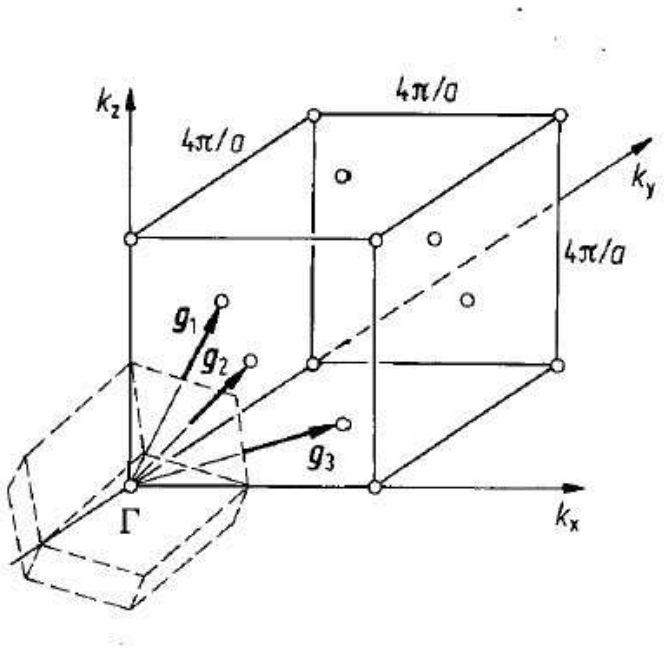


FIGURE 1.3 – Représentation des vecteurs de la base réciproque ($\vec{g_1}$, $\vec{g_2}$, $\vec{g_3}$) et les vecteurs de la PZB ($\vec{k_x}$, $\vec{k_y}$, $\vec{k_z}$), avec $g_1 = (0,\ 2\pi/a,\ 2\pi/a)$, $g_2 = (2\pi/a,\ 0,\ 2\pi/a)$ et $g_3 = (2\pi/a,\ 2\pi/a,\ 0)$.

négligeable d'électrons se trouvent excités vers la bande de conduction, même à température ambiante.

L'utilisation d'une cellule de simulation correspondant à plusieurs mailles élémentaires peut remplacer cet échantillonnage [56] de la première zone de Brillouin.

Les ondes planes combinent deux caractéristiques intéressantes :

- Elles permettent l'usage massif des transformées de Fourier rapides (FFT). En plus, ce type d'opération est implémenté avec un haut degré d'optimisation sur la quasi-totalité des machines, ce qui leur confère une grande efficacité d'utilisation.

- Il est facile de contrôler la convergence des propriétés physiques obtenues par les calculs, en augmentant le nombre d'ondes planes.

Avec la localisation du système étudié, le nombre d'ondes planes augmente très rapidement. Les conditions aux limites périodiques nécessite de prendre des précautions lorsqu'on souhaite étudier des molécules isolées et chargées ; la cellule de simulation doit alors être de taille suffisante, afin que le système étudié ne soit pas perturbé par ses répliques périodiques.

En pratique, la meilleur taille est déterminée par la convergence des propriétés physiques

calculées, c'est-à-dire lorsque les résultats des calculs deviennent indépendants du volume de la cellule de simulation, et la résolution des équations de Kohn et Sham s'effectue sur une une grille de points k choisie de façon à décrire le mieux possible la zone de Brillouin.

Les bases localisées constituent une alternative aux ondes planes et sont bien adaptées à l'étude d'atomes et molécules isolés, voire de systèmes fortement hétérogènes et amorphes.

1.3.5 Les pseudopotentiels :

L'utilisation de la fonctionnelle de la densité par les équations de Kohn et Sham, fait intervenir pour chaque système chimique tous les électrons de chaque atome. Le problème qui se pose alors est que les calculs deviennent de plus en plus coûteux en temps, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons (conduisant à une durée croissante en n^3), et d'autre part, de la densité électronique plus ou moins localisée en fonction du potentiel attractif avec le noyau qui augmente avec le nombre d'électrons occupant une couche d'orbitales donnée et qui conduit exceptionnellement dans le cas d'une couche d pleine à une densité proche du noyau, surtout pour des métaux de la fin d'une série de transition, comme le cuivre. Dans ce cadre, certains éléments chimiques vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition vont bien évidemment nécessiter des moyens de calculs extrêmement puissants.

Le principe des pseudopotentiels repose sur la séparation des électrons en deux parties : les électrons de valence et les électrons de coeur. En terme de fonction d'onde, cela revient à supposer que la probabilité de trouver un électron de coeur loin du noyau est quasiment nulle. Or, dans la majorité des cas, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les électrons de coeur ne sont quasiment pas affectés par le changement d'environnement et demeurent inchangés par rapport à la situation de l'atome isolé. C'est pour cette raison qu'il a été imaginé de traiter au niveau *ab initio* uniquement les électrons de valence de système avec un tel pseudopotentiel.

Afin de tenir compte des interactions qui ont perdu leur caractère explicite, le potentiel attractif dans les équations de Kohn-Sham doit être remplacé par un autre opérateur, qui rend compte de la présence des électrons de coeur. Cet opérateur n'agit que sur les niveaux de valence. Il est appelé pseudopotentiel et dépend très peu de l'environnement qui entoure l'atome. Celui-ci

inclut :

- L'interaction du noyau avec les électrons de coeur.
- Le potentiel de Hartree provenant des électrons de coeur.
- Une composante d'échange-corrélation due à l'interaction entre les électrons de coeur et de valence.

Ici, nous ne présentons que les exigences constituant le fondement des pseudopotentiels, ainsi que leurs principaux critères de validation : Par construction, un pseudopotentiel doit être :

- Additif : il doit permettre d'obtenir la somme des pseudopotentiels de calcul sur l'atome, et le potentiel total doit être la somme des pseudopotentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence.
- Transférable : nous pouvons utiliser le même pseudopotentiel dans des environnements chimiques différents.
- Enfin, il doit permettre une amélioration notable de l'efficacité des calculs, notamment par la réduction du nombre d'ondes plane nécessaire à la description des fonctions d'onde.

De nombreux travaux ont contribué à l'élaboration des pseudopotentiels qui amènent des fonctions d'onde de plus en plus proches de celles obtenues dans le cas où tous les électrons sont pris en compte.
Il est fréquent d'effectuer une projection sur la base des harmoniques sphériques du potentiel d'attraction nucléaire V :

$$V_{ps} \; = \; \sum_{i,l,m} |l, \; m^i > V < l, m^i|$$

En pratique, les fonctions d'onde ψ_i^v représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde ψ_i^{ps}. Autour de l'atome, à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c, l'égalité $\psi_i^{ps}(\vec{r}) = \psi_i^v(\vec{r})$ est imposée. A l'intérieur de cette sphère, la forme de ψ_i^{ps} est choisie de manière à supprimer les noeuds et les oscillations dues à l'orthonormalisation des fonctions d'onde. Les pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues parviennent en général à convergence avec beaucoup moins d'ondes planes que les fonctions d'onde de Kohn-Sham. Le potentiel subit un traitement similaire. La singularité en $-1/r$ autour de l'atome est éliminée et la forme du pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions

d'onde de valence aient les même énergies propres [73]. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne, écrantée par les électrons de coeur, des électrons de valence avec les noyaux, la répulsion coeur-valence due au principe de Pauli et le phénomène d'échange-corrélation. Elle est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudopotentiel [24], [18], [66]. Le rayon r_c délimite la région du coeur. Plus ce rayon sera élevé, plus les pseudo-fonctions d'onde et le pseudopotentiel seront lisses. Ils perdront cependant en précision, puisque ils risqueront de dévier des grandeurs dont ils sont issus à des distances intervenant dans la liaison chimique.

La plupart des pseudopotentiels sont construits à partir de calculs sur l'atome impliquant tous les électrons. Ceux que nous utilisons ont été établis à l'aide de la DFT, et dépendent par conséquent de l'approximation utilisée pour prendre en compte les effets d'échange-corrélation. Dans la majorité des cas, cette construction est basée sur l'hypothèse que les électrons de coeur et de valence ne se recouvrent pas. On suppose aussi que les orbitales associées aux électrons de coeur de différents atomes ne se recouvrent pas. Dans ce cas, nous pouvons séparer les contributions des états de coeur et de valence dans tous les termes de l'énergie. En particulier, le terme d'échange-corrélation devient :

$$E_{xc}[\rho_c + \rho_v] = E_{xc}[\rho_c] + E_{xc}[\rho_v] \tag{1.79}$$

où ρ_c et ρ_v représentent respectivement les densités électroniques partielles associées aux états de coeur et de valence [85].

Dans notre cas, et comme dans de nombreux autres cas, il est très difficile de calculer un pseudopotentiel. Ceci est dû à la séparation des électrons de coeur et de valence qui n'est pas nettement tranchée : les électrons $3d$ du cuivre sont fréquemment impliqués dans l'établissement des liaisons chimiques et aussi sa couche $3d$ qui est pleine et globalement près du noyau, comme les électrons de coeur.

De nombreux tests sont effectués afin de valider un pseudopotentiel. Ils consistent principalement à calculer d'autres états atomiques que l'état de référence, à déterminer un certain nombre de propriétés structurales ou électroniques de petites molécules, à mesurer les effets de

la base utilisée, ou encore à simuler divers systèmes de référence [62].

1.4 Dynamique moléculaire «Car Parrinello» :

Le but avoué de la méthode Car-Parrinello (de Roberto Car et Michèle Parinello) est de réduire, de façon significative, le coût computationnel des approches de dynamique moléculaire. Elle peut être considérée comme combinant les avantages des dynamiques de type Ehrenfest et Born-Oppenheimer. Dans les dynamiques d'Ehrenfest, l'échelle de temps et ainsi le pas de temps utilisé pour intégrer les équations de mouvement sont gouvernés par la dynamique intrinsèque des électrons. Le mouvement des électrons étant plus rapide que le mouvement des noyaux, le pas de temps le plus grand utilisable sera celui qui permet d'intégrer l'équation d'évolution électronique. Au contraire, la dynamique des électrons n'est pas considérée dans l'approche de type Born-Oppenheimer, permettant ainsi d'intégrer les équations de mouvement sur l'échelle de temps des noyaux. Toutefois, cela signifie que le problème de la structure électronique doit être résolue de manière auto-cohérente à chaque pas de dynamique moléculaire ; ce n'est pas nécessaire dans l'approche de type Ehrenfest puisqu'il est possible de propager la fonction d'onde en appliquant l'Hamiltonien dépendant du temps à la fonction d'onde initiale, elle même obtenue initialement de façon auto-cohérente. L'idée de base de l'approche Car-Parrinello consiste à exploiter la séparation entre les échelles de temps du mouvement rapide des électrons et celui, plus lent, des noyaux. Cette différence d'échelle de temps est alors vue comme une différence d'échelle d'énergie d'un point de vue de la mécanique classique. Ainsi, le problème mixte classique/quantique devient un problème purement classique avec deux échelles d'énergie bien séparées. Cependant d'un point de vue dynamique, le système électronique ne dépend plus explicitement du temps de la même manière. De plus, la qualité essentielle, l'énergie électronique du système $\langle\psi\,|H_e|\,\psi\rangle$, dépend de manière paramétrique des positions nucléaires $\left\{\vec{R}_I\right\}$ mais aussi de la fonction d'onde ψ. En mécanique classique, la force exercée sur les noyaux s'exprime comme la dérivée du Lagrangien par rapport aux positions nucléaires. Ceci suggère une dérivée analogue par rapport aux orbitales moléculaires, qui peut être interprétée, d'un point de vue classique, comme la force s'exerçant sur ces orbitales. Ainsi, Car et Parrinello postulèrent le Lagrangien suivant :

$$\mathcal{L}_{cp} = \frac{1}{2}\mu \sum_i \int \left|\dot{\psi}_i(\vec{r})\right|^2 d\vec{r} + \frac{1}{2}\sum_I M_I \dot{\vec{R}}_I^2 + \sum_{i,j} \Lambda_{ij}\left(\int \psi_i^*(\vec{r})\psi_j(\vec{r})d\vec{r} - \delta_{ij}\right) - \mathcal{E}_e\left[\{\psi_i\}, \left\{\vec{R}_I\right\}\right] \tag{1.80}$$

Où μ est une masse fictive associée aux orbitales moléculaires. Et $\mathcal{E}_e$ est l'énergie électronique du système dans cet état.

L'avant dernier terme du Lagrangien Car-Parrinello est associé aux contraintes d'orthonormalisation des orbitales moléculaires. Les équations de Newton correspondantes sont obtenues à partir des équations d'Euler-Lagrange associées, appliquées au noyaux et aux orbitales :

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial \dot{\vec{R}}_I} = \frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial \vec{R}_I} \tag{1.81}$$

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial \dot{\psi}_i^*} = \frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial \psi_i} \tag{1.82}$$

Les équations du mouvement générique de Car et Parrinello ont ainsi la forme suivante :

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I = -\frac{\partial \mathcal{E}_e}{\partial \vec{R}_I} + \frac{\partial}{\partial \vec{R}_I}\sum_{ij} \Lambda_{ij}\left(\int \psi_i^*(\vec{r},t)\psi_j(\vec{r},t)d\vec{r} - \delta_{ij}\right) \tag{1.83}$$

$$\mu \ddot{\psi}_i(\vec{r},t) = -\frac{\partial \mathcal{E}_e}{\partial \psi_i^*} + \frac{\partial}{\partial \psi_i^*}\sum_{ij} \Lambda_{ij}\left(\int \psi_i^*(\vec{r},t)\psi_j(\vec{r},t)d\vec{r} - \delta_{ij}\right) \tag{1.84}$$

Il faut noter que pour des raisons d'homogénéité, la dimension du paramètre de masse fictive associé aux orbitales moléculaires est une énergie multipliée par un temps au carré.

Ainsi, les noyaux évoluent dans le temps à une certaine température instantanée proportionnelle à $\sum_I M_I \dot{\vec{R}}_I^2$ alors qu'une température fictive proportionnelle à $\mu \sum_i \left\langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \right\rangle$ est associée

aux degrés de liberté électroniques. Dans cette terminologie, des électrons froids signifie que le sous-système électronique est proche de la surface exacte de Born-Oppenheimer. La fonction d'onde de l'état fondamental optimisée pour la configuration nucléaire initiale restera alors proche de la solution exacte durant son évolution temporelle si elle reste à une température suffisamment basse. Finalement, l'idée de base de l'approche Car-Parrinello consiste à traiter les orbitales moléculaires comme des variables dynamiques classiques.

Depuis l'article de Car-Parrinello [14] proposant la propagation classique de la fonction d'onde, leur approche a fait l'objet de plusieurs implémentations, variant notamment par le type de fonctions de base utilisées pour la description de la structure électronique. Toutefois, aujourd'hui, la dynamique moléculaire Car-Parrinello est souvent synonyme d'un développement de la fonction d'onde au moyen d'ondes planes.

La méthode Car-Parrinello, initialement développée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, est basée sur un Lagrangien étendu, où les électrons représentés par un jeu d'orbitales $\psi_i(\vec{r})$, exécutent une dynamique classique fictive, leur permettant de suivre le mouvement nucléaire. Les équations de mouvement du système dynamique complet sont dérivées du Lagrangien postulé par Car et Parrinello, dont l'expression est ci-dessus [1.60] :

Nous retrouvons dans ce Lagrangien les termes habituels de la dynamique moléculaire classique, c'est-à-dire les termes d'énergie cinétique et d'énergie potentielle, auxquels viennent s'ajouter un terme d'énergie cinétique des orbitales moléculaires ainsi qu'un terme de contrainte, permettant d'assurer l'orthonormalité de ces orbitales :

$$\int \psi_i^*(\vec{r})\psi_j(\vec{r})d\vec{r} = \delta_{ij} \tag{1.85}$$

Les intégrales du mouvement associées à un Lagrangien sont obtenues à l'aide des relations d'Euler-Lagrange et conduisent aux relations suivantes :

$$M_I\ddot{\vec{R}}_I = -\frac{\partial \mathcal{E}_e}{\partial \vec{R}_I} \tag{1.86}$$

$$\mu\ddot{\psi}_i(\vec{r},t) = -\frac{\partial \mathcal{E}_e}{\partial \psi_i^*} + \sum_j \Lambda_{ij}\psi_i(\vec{r},t) \tag{1.87}$$

La quantité :

$$\frac{\partial \mathcal{E}_e}{\partial \psi_i^*} \tag{1.88}$$

peut être ré-écrite de manière équivalente :

$$\frac{\partial \mathcal{E}_e}{\partial \psi_i^*} = -f_i \mathcal{H}_e^{ks}\psi_i \tag{1.89}$$

Où $\mathcal{H}_e^{ks}$ désigne l'hamiltonien de Kohn-Sham.

Cette approche découle de la mécanique classique, plusieurs invariants peuvent donc êtres définis, notamment l'énergie totale du système, qui doit être conservée au cours d'une simulation.

$$\mathcal{E}_t = \mu \sum_i \int \left|\dot{\psi}_i(\vec{r})\right|^2 d\vec{r} + \frac{1}{2}\sum_I M_I \dot{\vec{R}}_I^2 + \mathcal{E}_e\left[\{\psi_i\}, \left\{\vec{R}_I\right\}\right] \tag{1.90}$$

Nous retrouvons dans cette expression l'énergie totale réelle, c'est-à-dire l'énergie cinétique nucléaire et l'énergie potentielle, à laquelle s'ajoute le terme d'énergie cinétique fictive associée aux orbitales moléculaires. La conservation de l'énergie totale réelle représente une mesure de la qualité de la trajectoire, puisque l'énergie totale réelle est l'invariant associé à une dynamique Born-Oppenheimer de référence. Ces deux quantités seront ainsi fondamentales pour décrire l'efficacité et la pertinence de la méthode. L'intégration des équations du mouvement [1.86] et [1.87] au moyen d'un propagateur ne pose pas de difficulté particulière, seule la détermination des forces associées aux contraintes d'orthonormalisation est particulière.

Les simulations de dynamique moléculaire "*ab initio*" de type Car-Parrinello consistent à résoudre les équations du mouvement de la mécanique classique pour les noyaux, utilisant de manière usuelle des conditions aux limites périodiques, une base d'ondes planes dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, tout en calculant la structure électronique du système molé-

culaire "on the fly". Contrairement à une dynamique moléculaire basée sur l'approximation de Born-Oppenheimer dans laquelle les degrés de liberté nucléaires (dit aussi ioniques) sont propagés par l'utilisation des forces ioniques qui sont calculées à chaque itération par une résolution approchée du problème électronique avec des méthodes conventionnelles de diagonalisation des matrices, la méthode Car-Parrinello introduit de manière explicite les degrés de liberté électroniques comme variables (fictives) de dynamique, par l'écriture d'un Lagrangien étendu pour le système qui conduit à un système d'équations du mouvement couplées à la fois pour les ions et les électrons. De cette manière, la minimisation électronique explicite à chaque itération n'est pas nécessaire : après une minimisation électronique standard initiale, la dynamique fictive des électrons les maintient dans l'état fondamental correspondant à chaque nouvelle configuration ionique « visitée » au cours de la dynamique, ce qui permet d'obtenir des forces ioniques précises. Afin de maintenir la condition d'adiabaticité, il est nécessaire que la masse fictive des électrons soit choisie assez petite pour éviter un transfert d'énergie significatif depuis les degrés de liberté ioniques jusqu'aux degrés de liberté électroniques. Cette petite masse fictive requiert à son tour que les équations du mouvement soient intégrées en utilisant un pas de temps plus court que ceux utilisés dans une dynamique moléculaire de type Born-Oppenheimer (1-10 fs) [67].

1.5 Optimisation de la géométrie :

L'optimisation de la géométrie des coordonnées atomiques des molécules consiste à minimiser l'énergie totale par rapport aux coordonnées initiales.

Nous commençons par le calcul SCF à partir de la géométrie initiale (coordonnées initiales), à ce moment là nous avons deux étapes à suivre (figure 1.4) :

1. La première étape est le calcul du gradient (dérivée par rapport aux coordonnés de l'énergie totale du système), dont une fonction permet d'accéder à l'estimation des constantes de forces que sont les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées.

2. La deuxième étape est constitué des tests de sortie basés sur la comparaison entre le gradient et le seuil :

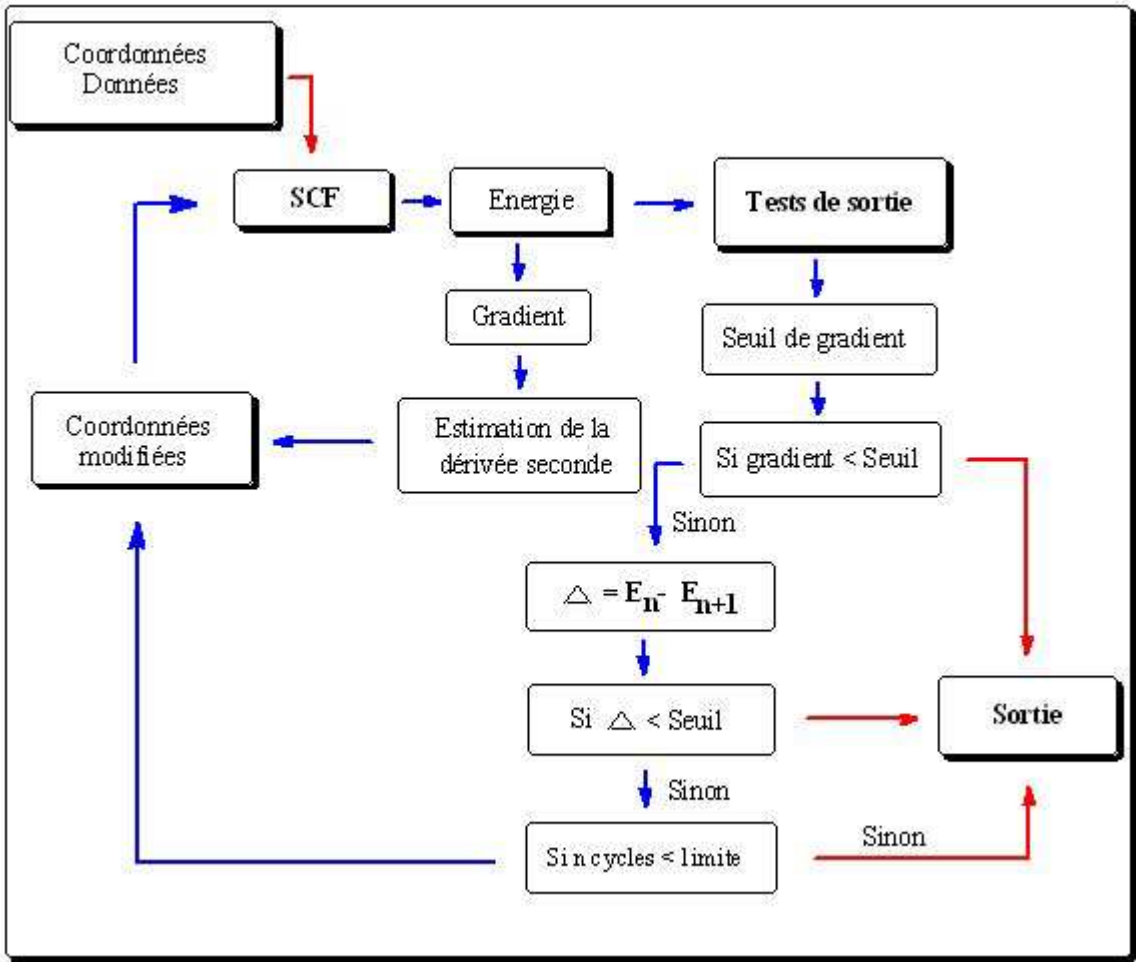


FIGURE 1.4 – Démonstration de l'optimisation de la géométrie des molécules

- Soit le gradient est inférieur à un seuil prédéfini, de l'ordre de $10^{-6} Ha/bohr$.
- Soit deux cycles successifs conduisent à la même énergie à $10^{-14} Ha/bohr$ près.

A défaut, nous calculons la différence de l'énergie Δ de n itérations E_n et $n+1$ itérations E_{n+1}. Dans ce cas, si cette différence $\Delta = E_n - E_{n+1}$ est inférieure au seuil, ceci conduit à la sortie. Sinon nous continuons les n cycles, seulement si ils sont inférieurs en nombre à la limite proposée.

Nous trouverons les coordonnées optimisées (modifiées) fiables que nous utiliserons pour la suite des calculs ; sinon nous retrouverons la sortie, mais avec une géométrie qui peut être mise en doute.

L'optimisation de la géométrie consiste à minimiser l'énergie totale par rapport aux coordonnées :

- Calcul SCF (géométrie initiale).
- Calcul du gradient (dérivée par rapport aux coordonnés).
- Estimation des constantes de forces (dérivées secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées).

Algorithmes : BFGS Broyden Fletcher Goldfarb Shanno (1971) [13] [22] [27] [80] modifie les coordonnées afin de diminuer l'énergie totale et le gradient.

1.6 Conclusion :

Les développements théoriques ont permis de faire de la physique quantique appliquée à la chimie un outil indispensable associé à la chimie expérimentale. Nous avons pu ainsi constater qu'au cours des années de développement de la chimie quantique vus dans ce chapitre, deux approches se sont dégagées : l'une aborde les problèmes en décrivant les systèmes par une fonction d'onde, l'autre le fait par le biais de sa densité électronique. Les méthodes de cette seconde approche, dites DFT, souffrent cependant d'un manque de procédures systématiques qui permettent d'améliorer les fonctionnelles et les propriétés moléculaires calculées, ce qui n'est pas le cas avec les calculs *ab initio* pour lesquels il est à priori possible d'augmenter la qualité des résultats en s'appuyant sur le principe des variations ou la qualité, voire la taille de la base de fonctions. La corrélation n'est prise en compte que par des traitements post Hartree-Fock (CI ou corrélation explicite) qui augmentent le temps de calcul. La seule limitation dans le cas *ab initio* est naturellement liée au temps requis pour effectuer de tels calculs. Il a été vu que ces deux méthodes peuvent parfois être utilisées conjointement, et il ne serait pas si surprenant que dans un futur proche, ces deux théories donnent naissance à une nouvelle théorie mixte dans laquelle la fonctionnelle d'énergie serait orbitalairement dépendante et non plus densité-dépendante.

Chapitre 2

L'évaluation des intégrales bi-électroniques à l'aide de l'équation de Poisson.

2.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous présenterons une étude théorique des intégrales bi-électroniques moléculaires abordées à l'aide de l'équation de Poisson. Plus précisément, nous allons étudier une méthode d'évaluation des intégrales de Coulomb et d'échange basée sur les orbitales atomiques à décroissance exponentielle. Ce chapitre est inspiré de notre publication (Absi et Hoggan, 2006) [1]. Le texte a été complètement mis à jour pour cette thèse. Le principal but de cette étude méthodologique est de tester, évaluer et développer une nouvelle approche des intégrales, après avoir classé les différentes types d'intégrale étudiées. L'étude porte sur les intégrales bi-électroniques atomiques ou moléculaires. Il s'agit ici d'une méthode de calcul que nous avons décidé de développer pour évaluer les intégrales de Coulomb et d'échange en utilisant l'équation de Poisson (pour le potentiel de Coulomb, les modifiant en intégrales mono-électroniques). Les orbitales atomiques utilisées dans la base sont des fonctions à décroissance exponentielle, permettant de mieux rendre compte des interactions inter-moléculaires que les gaussiennes et permettant également la solution analytique de l'équation de Schrödinger pour l'atome dans l'approximation orbitale. Malheureusement, les calculs de structure électronique moléculaire sur

cette base font intervenir des intégrales difficiles à évaluer avec précision. Ceci est vrai en particulier des intégrales bi-électroniques (Coulomb et d'échange) pourtant très nombreuses dans une molécule. Nous avons utilisé le logiciel STOP (Slater Type Orbital Package, de Bouferguène et Hoggan) capable d'aborder le calcul *ab initio* Slater de structure électronique moléculaire. Dans la première partie du chapitre, nous allons décrire les outils utilisés ainsi que les autres détails liés à cette étude. Ensuite nous ferons une description des intégrales de Coulomb et d'échange. Les sections suivantes présentent les résultats des études concernant les intégrales électroniques. Dans un premier temps, nous allons aborder quelques molécules diatomiques comme H_2 et HF (où l'édifice est bi-centrique et met en exergue la brique de construction moléculaire, constituée de la 'paire d'atomes'). Dans la partie finale, nous discuterons les résultats de nos calculs concernant les intégrales de Coulomb et d'échange pour de plus grandes molécules, y compris la 2,6-diméthylpyridine. La précision et rapidité de nos évaluations sont comparées avec les résultats réalisés précédemment par d'autres méthodes.

2.2 Présentation des orbitales de base (rappel) :

Dans ce travail théorique, nous utilisons l'équation de Poisson pour évaluer les intégrales bi-électroniques moléculaires sur une base d'orbitales à décroissance exponentielles. Ces orbitales possèdent donc un facteur radial contenant une exponentielle décroissante de r, ainsi qu'un polynôme d'ordre $n-1$ en r. Soit : $P^{n-1}(r)e^{-ar/n}$. Ici, n est le nombre quantique principal. Le facteur angulaire n'est qu'une harmonique sphérique. Ces orbitales permettent de mieux rendre compte des interactions inter-moléculaires que les gaussiennes. Les fonctions exponentielles possèdent également un point de rebroussement (cusp) au noyau, contrairement aux gaussiennes dont la dérivée est nulle en ce point. Ces deux propriétés (appelés "conditions de Kato" [45]) sont nécessaires à des solutions analytiques de l'équation de Schrödinger atomique mono-électronique, c'est-à-dire pour représenter les orbitales atomiques. Les orbitales atomiques obtenues directement de cette manière sont les fonctions hydrogènoïdes. Dans ce cas, le facteur radial contient un polynôme de Laguerre associé : $L_{n-l-1}^{2l+1}(2ar)$. Ces fonctions sont généralisées par les Sturmiennes, où le facteur exponentiel ne contient qu'un paramètre à fixer β, $e^{-\beta r}$, et ne dépend pas obligatoirement de n. Ces fonctions constituent une base complète, sans les états

du continuum, et orthogonalisent le potentiel d'attraction de Coulomb.

Les fonctions de Slater sont des combinaisons linéaires des orbitales hydrogènoïdes, ayant un monôme de r en facteur de l'exponentielle (donc, sans noeud radial). Soit : $r^{n-1}e^{-\zeta\, r/n}$.

Une telle base est le plus souvent utilisée. Elle n'est pas orthogonale sur r, mais présente des simplifications par ailleurs.

2.2.1 Traitement analytique : Les intégrales bi-électroniques, bi-centriques :

Pour la base des fonctions de Slater, lors de la mise au point du logiciel STOP, une méthode à centre unique a déjà été présentée par A. Bouferguène entre 1993 et 1997. Cette implémentation s'inscrit dans le cadre de ses travaux post-doctoraux à Caen [10]. L'approche du centre unique consiste à placer l'origine sur un noyau et à translater les orbitales des autres atomes vers cette origine. Ces translations font intervenir des séries infinies de produits de fonctions de Bessel I et K, les termes de la série étant les BCLFs, Barnett-Coulson-Löwdin Functions [39]. La procédure n'est pas détaillée dans ce mémoire. Il convient, toutefois de minimiser le nombre de translations, pour réduire ainsi les temps de calcul. Par ailleurs, nous constatons que les Gaussiennes se translatent très facilement.

2.2.1.1 La définition de l'équation de Poisson :

L'équation de Poisson est une correction célèbre de l'équation différentielle de Laplace pour le terme du potentiel. Elle est due à Siméon Denis Poisson. La formule la plus générale de cette équation s'écrit :

$$\nabla^2 V(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}) \tag{2.1}$$

Nous considérons dans l'évaluation des intégrales bi-électroniques, que l'équation de Poisson est parmi les outils les plus importants que nous utilisons. Nous montrerons l'objet de cette utilisation par la suite. Une preuve rigoureuse pour les masses avec une densité variable fut d'abord donnée par Carl Friedrich Gauss en 1839. Les deux équations ont leurs équivalents en analyse vectorielle. L'étude des champs scalaires $V(r)$ d'une divergence donne :

$$\nabla^2 V(\vec{r}) = -4\pi\rho(x,y,z) \tag{2.2}$$

Par exemple, une équation de Poisson pour un potentiel électrique en surface $V(r)$, qui montre la manière dont elle dépende de la densité d'une charge électrique ρ_e dans un point particulier, s'écrit :

$$\nabla^2 V(\vec{r}) = (\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2})V(\vec{r}) = -\frac{\rho_e}{\epsilon\epsilon_0} \tag{2.3}$$

Où ϵ et ϵ_0 sont les permittivités relatives du milieu et du vide. On prendra $\epsilon = 1$.

Pour les solides, le Laplacien en coordonnées cartésiennes est commode, alors que pour les atomes et les molécules, il convient d'utiliser le Laplacien et la densité en coordonnées sphériques polaires (r, θ, φ) :

$$\nabla^2 V(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}) \tag{2.4}$$

$$\nabla^2 V(\vec{r}) = \left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] V(\vec{r}) \tag{2.5}$$

2.2.1.2 Théorème de Green :

Ici, nous présentons le théorème de Green, que nous allons utiliser dans ce chapitre, et surtout pour déterminer les formules analytiques des intégrales bi-électroniques (de Coulomb et d'échange). Il s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned}\int (V\nabla^2 G - G\nabla^2 V)d^3r &= \int (V\nabla G - G\nabla V)d\sigma \\ &= 0\end{aligned} \tag{2.6}$$

Le membre de droite est nul pour certains potentiels. Dans nos conditions (pour un potentiel de Coulomb qui décroît en $-\frac{1}{r}$) c'est le cas. La relation ci-dessous découle du théorème original de Green. Les formules analytiques des différents types d'intégrales peuvent ainsi s'en déduire.

$$\int V(\vec{r})\nabla^2 G(\vec{r_1},\vec{r_2})d^3r_2 = \int \nabla^2 V(\vec{r})G(\vec{r_1},\vec{r_2})d^3r_1 \tag{2.7}$$

Nous appelons fonction de Green la solution élémentaire d'une équation différentielle linéaire à coefficients constants, ou d'une équation aux dérivés partielles linéaires à coefficients constants. Par définition, la fonction de Green G(x) est toute solution de l'équation aux dérivés partielles linéaire. L'équation homogène :

$$DG(x) = 0 \tag{2.8}$$

Avec : $x \neq 0$

L'équation non-homogène :

$$DG(x) = \delta(x) \tag{2.9}$$

La fonction de Green G représente une solution particulière de D.

Où D est un opérateur différentiel.

Tout simplement, la fonction de Green pour le Laplacien est l'opérateur de Coulomb :

$$G(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \tag{2.10}$$

2.2.1.3 Les intégrales bi-électroniques :

Généralement, les intégrales bi-électroniques qui apparaissent au cours du processus de la résolution des équations de Hartree-Fock-Roothaan ont pour forme :

$$\begin{aligned}\int\int \chi_p(\vec{r}_1)\chi_q(\vec{r}_1)|\frac{1}{r_{12}}|\chi_r(\vec{r}_2)\chi_s(\vec{r}_2)d\tau_1 d\tau_2 &= \left\langle \chi_p(1)\chi_q(1)|\frac{1}{r_{12}}|\chi_r(2)\chi_s(2)\right\rangle \\ &= \left\langle \chi_r(2)\chi_p(1)|\frac{1}{r_{12}}|\chi_q(1)\chi_s(2)\right\rangle\end{aligned} \tag{2.11}$$

Elles sont écrites à l'aide d'une notation simplifiée :

$$\langle pq|rs\rangle \;=\; \left\langle r|\hat{V}_{pq}|s\right\rangle$$

La méthodologie quantique pour évaluer les intégrales bi-électroniques et bi-centriques que nous présentons, consiste à déterminer les formules analytiques de ces intégrales de Coulomb et d'échange (pour ces dernières, seuls des cas particuliers ayant $l = 0$ sont obtenus analytiquement) en utilisant l'équation de Poisson. Le but est de développer une nouvelle approche des intégrales, après avoir classé les différents types d'intégrales étudiées. L'équation de Poisson permet de résoudre analytiquement le potentiel de Coulomb quel que soit le cas bi-électronique.

2.2.1.4 Les intégrales de Coulomb :

Les intégrales de Coulomb bi-électroniques muticentriques sont parmi les intégrales les plus difficiles à évaluer efficacement. Nous allons présenter ici les formules générales et quelques propriétés importantes. Sachant que l'orbitale atomique χ est normée, les intégrales de Coulomb J_{lt} s'écrivent sous la forme suivante :

$$J_{lt} = \langle\chi_l(2)\chi_i(1)|\frac{1}{r_{12}}|\chi_j(1)\chi_t(2)\rangle \tag{2.12}$$

$$J_{lt} = \langle \chi_l(2) | \hat{V}_{ij} | \chi_t(2) \rangle \tag{2.13}$$

Avec

$$\hat{V}_{ij} = \int \chi_i(1) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_j(1) d\tau \tag{2.14}$$

$\hat{V}_{ij}$ ici, est le potentiel de Coulomb.

J_{lt} représente l'énergie de l'électron 2 dans le potentiel dû à l'électron 1. Ces termes peuvent être sommés, afin de donner l'ensemble de l'énergie de l'électron 2 dû à tous les autres électrons dans les différentes orbitales χ_i , χ_j, y compris l'énergie due à la densité $\|\chi_i\|^2$. Mais comme χ_i représente une orbitale atomique qui est principalement localisée au voisinage d'un atome particulier, on fait l'approximation que cette énergie diffère peu soit de celle de l'électron dans l'atome isolé, lorsque les orbitales y sont toutes localisées, soit de celle d'une paire d'atomes. L'énergie du seuil d'ionisation définit le zéro de l'énergie du système. Donc, $\hat{V}$ ne dépend que du type des atomes et de la nature des orbitales de ces atomes.

2.2.1.5 Les intégrales d'échange :

Généralement, les intégrales d'échange s'écrivent sous la formule analytique suivante :

$$K_{lt} = \langle \chi_l(2) \chi_j(1) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(2) \chi_t(1) \rangle \tag{2.15}$$

Et

$$\hat{V}_{ji} = \int \chi_j(1) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(2) d\tau \tag{2.16}$$

$\hat{V}_{ji}$ ici, est le potentiel d'échange.

Ces intégrales ont une interprétation physique simple. Elles représentent l'énergie qui traduit

l'interaction des orbitales atomiques χ_i et χ_j et qui joue le rôle principal dans la formation des liaisons chimiques. Pour une liaison donnée, 2K contribue à la différence d'énergie entre l'état liant et l'état anti-liant (voir le cas de H_2 ci-dessous).

2.3 Application de l'équation de Poisson à l'évaluation des intégrales de Coulomb :

L'application de l'équation de Poisson transforme une intégrale de Coulomb bi-électronique (sur les deux variables $\vec{r_1}$ et $\vec{r_2}$) en une intégrale de type " énergie cinétique " sur une seule variable électronique (voir l'équation (2.24)) impliquant un seul électron [54], alors que l'expression d'énergie de Coulomb s'écrit :

$$E = \int d^3r_1 \int \frac{\rho_a(\vec{r_1})\rho_b(\vec{r_2})}{r_{12}} d^3r_2 \tag{2.17}$$

Avec : $r_{12} = |\vec{r_1} - \vec{r_2}|$

Nous pouvons définir les types d'intégrales suivant le nombre des centres impliqués comme suit :

- Intégrale à un seul centre : les atomes a et b se trouvent confondus, il s'agit du même atome :

$$\rho_a(\vec{r_1}) = \varphi_a(\vec{r_1})\varphi_a(\vec{r_1}) = \varphi_a^2(\vec{r_1})$$

- Intégrale à deux centres : les deux atomes a et b sont centrés en deux points différents (la séparation est donnée par la géométrie moléculaire) :

$$\rho_a(\vec{r_1}) = \varphi_a(\vec{r_1})\varphi_b(\vec{a} - \vec{r_1})$$

– Intégrale à trois centres a, b, c, : A partir de trois centres distincts, nous commençons à translater les orbitales vers deux centres a et b. Dans le cas des trois centres (a, b, c), nous allons translater l'ensemble des orbitales vers un des deux centres choisis. Par exemple, nous translatons toutes les orbitales centrées sur c en a pour la densité qui correspond à a $\rho_a(\vec{r_1})$ et l'orbitale c en b pour la densité qui correspond à b $\rho_b(\vec{r_2})$. Nous obtenons les densités :

Type a :

$$\rho_a(\vec{r_1}) = \varphi_a(\vec{r_1})\varphi_c(\vec{r_1})$$

Type b :

$$\rho_b(\vec{r_2}) = \varphi_b(\vec{r_2})\varphi_c(\vec{r_2})$$

Ces translations d'orbitales peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$\varphi_c(\vec{r_1}) = \varphi_a(\vec{r_1} - \vec{ac})$$

Celles-ci conduisent à des séries infinies de BCLFs [39].

– Intégrale à quatre centres : dans ce cas, nous considérons que les quatre centres sont différents $a \neq b \neq c \neq d$. Nous réalisons dans ce cas deux translations, une translation de c en a et la deuxième de d en b (figure 2.1). La densité s'écrit sous la forme suivante :

$$\rho_a(\vec{r_1}) = \varphi_a(\vec{r_1})\varphi_c(\vec{r_1})$$

$$\rho_b(\vec{r_2}) = \varphi_b(\vec{r_2})\varphi_d(\vec{r_2})$$

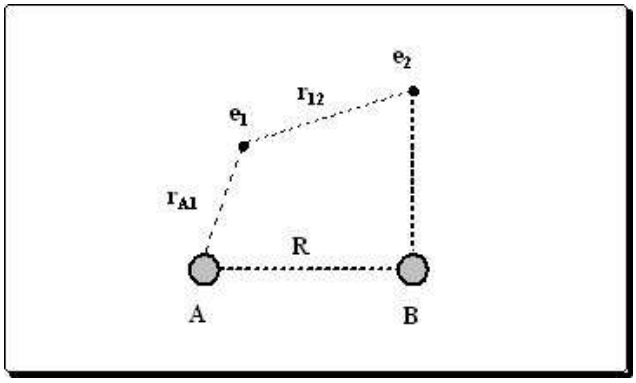


FIGURE 2.1 – Paramètres repérant les distances des particules constituant une molécule.

Nous constatons que pour les intégrales à quatre centres, l'approche de paires d'atomes exige deux translations d'ensembles d'orbitales depuis deux centres atomiques vers les deux centres désignés a et b.

$$\rho_a(\vec{r_1}) = \varphi_a(\vec{r_1})\varphi_a(\vec{r_1} - \vec{ac})$$

Comme nous l'avons précisé, la fonction de Green pour le Laplacien n'est autre que l'opérateur de Coulomb de la forme :

$$G(\vec{r_1}, \vec{r_2}) = \frac{1}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|} \tag{2.18}$$

L'équation de Poisson correspond à une charge ponctuelle représentée par une densité sous la forme d'une mesure delta de Dirac :

$$\nabla^2 G(\vec{r_1}, \vec{r_2}) = -4\pi\delta|\vec{r_1} - \vec{r_2}| \tag{2.19}$$

Nous introduisons la fonction de Green dans l'expression d'énergie de Coulomb pour obtenir la forme :

$$E = \int d^3r_1 \int G(\vec{r_1}, \vec{r_2})\rho_a(\vec{r_1})\rho_b(\vec{r_2})d^3r_2 \tag{2.20}$$

L'équation de Poisson peut être employée pour la densité due à un électron. La solution est ainsi un potentiel mono-électronique.

$$\nabla^2_{\vec{r}_1} V_a(\vec{r_1}) = -4\pi\rho_a(\vec{r_1}) \tag{2.21}$$

Nous utilisons le théorème de Green décrit dans les équations (2.6) et (2.7). L'énergie de Coulomb prend alors la forme suivante :

$$E = -\frac{1}{4\pi}\int d^3r_1 \int G(\vec{r_1}, \vec{r_2})\nabla^2_{\vec{r}_1} V_b(\vec{r_1})\rho_b(\vec{r_2})d^3r_2 \tag{2.22}$$

Avec :

$$\nabla^2 G(\vec{r_1}, \vec{r_2}) = -4\pi\delta(\vec{r_1} - \vec{r_2})$$

Le potentiel $V(\vec{r})$ dû à une particule s'écrit comme :

$$V(\vec{r_1}) = \int \frac{\rho_b(\vec{r_2})}{r_{12}} d^3r_2 \tag{2.23}$$

Et nous obtenons l'expression suivante de l'énergie :

$$E = -\frac{1}{4\pi}\int V_b(\vec{r})\nabla^2_{\vec{r}} V_a(\vec{r})d^3r \tag{2.24}$$

Ce qui précède est une intégrale de type énergie cinétique d'un seul électron, donnant l'éner-

gie de Coulomb complète de deux électrons. Le gain en simplicité est absolument évident. La double intégrale sur deux éléments indépendants de volume est réduite à une intégrale de volume simple. Dans la prochaine section, l'utilisation des 'formes spectrales' pour l'équation de Poisson, montre que nous pouvons évaluer une intégrale sur une seule variable pour obtenir ce terme de Coulomb. Elles sont alors évaluées à l'aide de formes analytiques simples [98]. Une somme d'intégrales de recouvrement avec des valeurs propres d'énergie pour les orbitales atomiques en facteur pour donner l'énergie de Coulomb est utilisée dans l'article [99]. Clairement, les équations (2.20), (2.22), (2.23), nous permettent d'exprimer l'énergie E sous la forme d'intégrale :

$$E = \int_0^\infty V_b(\vec{r})\rho_a(\vec{r})d^3r \tag{2.25}$$

Ces expressions sont symétriques par rapport à l'échange des positions des atomes a et b. Cela permet d'évaluer le potentiel de Coulomb en utilisant l'équation de Poisson comme présenté dans l'article [98] et bien simplifié dans l'article [99].

2.3.1 Les intégrales de Coulomb et le potentiel à un électron :

Nous commençons ici, par la présentation des travaux antérieurs réalisés par Philip Hoggan et ses collaborateurs publiés dans l'article [98], dans lesquels ils ont pu définir et étudier les propriétés des formes spectrales. Ces formes spectrales sont des solutions de l'équation de Poisson. Dans nos travaux, nous utilisons ces formes directement pour déterminer les formules analytiques des intégrales de l'énergie cinétique sous la forme d'une somme des intégrales de recouvrement évaluées analytiquement (à un facteur près : la valeur propre d'une orbitale atomique soit β^2 dans l'expression ci-dessous).

$$\nabla^2_{\vec{r}} F^m_{nl}(\beta, \vec{r}) = -(2l+1)a_{n,\beta}\beta^2(\beta r)^{n-2}e^{-\beta r}Y^m_l(\hat{r}) \tag{2.26}$$

Soient :

n, l et m les nombres quantiques.

$a_{n,\beta}$ une constante définie par les orbitales (basée sur les coefficients de Gaunt qui linéarisent un produit d'harmoniques sphériques).

Et les formes spectrales peuvent êtres exprimées de la manière suivante :

$$F_{nl}^{m}(\beta,\vec{r}) = a_{n,\beta} f_{nl} Y_l^m(\hat{r}) \tag{2.27}$$

Où

$$f_{nl}(x) \equiv \frac{(n+l)!}{x^{l+1}} P(n+l+1,x) + (n-l-1)! x^l Q(n-l,x) \tag{2.28}$$

Donc, la forme de F_{nl}^{m} s'écrit :

$$F_{nl}^{m}(\beta,\vec{r}) = a_{n,\beta}[P(n+l+1,\beta r)\mathcal{Z}_l^m(\beta\vec{r}) + (n-l-1)!Q(n-l,\beta\vec{r})\mathcal{Y}_l^m] \tag{2.29}$$

Où $\mathcal{Y}$ est une harmonique solide régulière et $\mathcal{Z}$ est une harmonique solide irrégulière, qui s'écrivent respectivement par :

$$\mathcal{Y}_l^m(\vec{x}) = x^l Y_l^m(x) \tag{2.30}$$

$$\mathcal{Z}_l^m(\vec{x}) = \frac{1}{x^{l+1}} Y_l^m(x) \tag{2.31}$$

Ces fonctions harmoniques sont solutions de l'équation de Laplace. Les fonctions gamma incomplètes P et son complément Q sont normées (avec $P+Q=1$). Elles s'écrivent donc sous les formes suivantes :

$$\begin{aligned} P(N,x) &= \frac{1}{(N-1)!}\int_0^x t^{N-1}e^{-t}dt \\ Q(N,x) &= \frac{1}{(N-1)!}\int_x^\infty t^{N-1}e^{-t}dt \end{aligned} \tag{2.32}$$

Dans l'équation (2.26), le membre de droite n'est autre qu'une orbitale de Slater, dont le

nombre quantique principal est modifié. Nous obtenons une somme des intégrales de recouvrement à la place de l'intégrale de Coulomb, en maintenant les dimensions d'énergie par la valeur propre β^2 présent comme facteur des intégrales de recouvrement, dans la référence [99]. La méthode peut être étendue assez aisément, à des intégrales à trois centres, qui sont obtenues analytiquement à partir d'un potentiel donné et sans translation.

Dans notre travail, le potentiel de Coulomb est évalué comme décrit ci-dessous, et son produit avec la densité décrivant l'autre électron, est intégré directement. Cette procédure est simple et très efficace.

Comme il a été montré dans la référence [98], un potentiel peut être développé comme une somme particulière des potentiels de Coulomb, et peut être écrit à l'aide de l'expression suivante :

$$V(\vec{r}) = \sum_{nlm} F_{nl}^{m}(\beta, \vec{r}) C_{nlm}(\beta) \tag{2.33}$$

Les coefficients sont obtenus analytiquement par les produits d'harmoniques sphériques, linéarisés qui font intervenir les coefficients de Gaunt.

2.3.2 La formule des intégrales atomiques :

L'utilisation de l'équation de Poisson permet d'obtenir les formules analytiques directes des intégrales. Elles ne dépendent que des orbitales atomiques, c'est-à-dire qu'elles peuvent être stockées une fois pour toutes, comme une fonction des nombres quantiques et exposants des orbitales atomiques requises. L'équation séculaire donnant les valeurs optimales de ces exposants est résolue avant d'initialiser cette intégrale [3].

$$E = \int V(\vec{r_1}) \rho(\vec{r_1}) d^3 r_1 \tag{2.34}$$

2.3.2.1 La formule des intégrales de Coulomb s'écrit :

En utilisant les équations (2.27), (2.28), (2.33) et (2.34), anisi que le fait que C_{nlm} est constituée des coefficients de Gaunt $< l_1\, m_1 | l_2\, m_2 | L\, M >$, l'intégrale se met sous la forme :

$$E = C_a C_b \sum_{L=|l_a - l_b|}^{l_a+l_b} \langle l_a m_a | l_a m_a | LM \rangle \langle l_b m_b | l_b m_b | LM \rangle \int_0^\infty f_{nl}(\beta r) r^{2n} e^{-Z_a r} dr \tag{2.35}$$

Où les fonctions f_{nl} sont les facteurs radiaux de formes spectrales définies dans l'équation (2.28). Et :

$$C_a = \frac{2Z_a}{2n_a!}$$

$$C_b = \frac{2Z_b^{2n_b+1}}{2n_b!}$$

2.3.2.2 La formule des intégrales d'échange s'écrit :

$\beta = Z_a + Z_b$ et $N = n_a + nb$

$$E = C_a C_b \sum_{L=|l_a - l_b|}^{l_a+l_b} \langle l_a m_a | l_a m_a | LM \rangle^2 \times \int_0^\infty f_{nl}(x) x^N e^{-x} dx \tag{2.36}$$

Où f_{nl} est défini dans l'équation (2.28). Et :

$$C_a = \frac{2Z_a + 1}{2n_a!}$$

$$C_b = \frac{2Z_b^{2n_b+1}}{2n_b!}$$

2.3.2.3 La formule des intégrales à deux centres s'écrit :

Suivant Roothaan [78], nous définissons un cas particulier des coordonnées elliptiques pour séparer les variables d'intégration. En effet, l'équation de Poisson est de nouveau résolue analytiquement pour le potentiel, placé en un foyer des coordonnées elliptiques (correspondant à un noyau atomique donné à une distance de r_a). La densité restante est placée au deuxième foyer (sur le noyau centré en r_b).

$$r_a = \frac{1}{2}(t+u)\,R$$

$$r_b = \frac{1}{2}(t-u)\,R$$

Avec : R la distance inter-nucléaire (figure 2.1).

$$\begin{aligned} E_{ab} &= \int_0^\infty V(\vec{r}_a)\,\rho(\vec{r}_b)\;d^3r \\ &= \frac{1}{8}\int_1^\infty dt \int_{-1}^1 du \int_0^{2\pi} V(t,u)\,\rho(t,u)\,(t^2-u^2)\,R^3 d\phi \end{aligned} \tag{2.37}$$

Ainsi, mettant en facteur l'élément de volume $d^3r \to (t^2-u^2)\,R^3/8$, le potentiel V donne

$$U(t,a) = xV(t,a)$$

Où $x = \beta\, r_a$, et le β est le paramètre d'écran de l'orbitale de Slater.

De la densité à r_b, nous obtenons $\psi_{N,L,M}$, soit une orbitale de Slater modifiée :

$$r\,(N_{nl}\,r^{n-1}\,e^{-a\vec{r}}\,Y_l^m)^2 = r^{N-1}\,e^{-2ar} \;<\; lm\,|\,lm\,|\,LM \;>^2\; Y_L^M \tag{2.38}$$

Où r est un substitué comme suit $r \to r_b$ et $N = 2n$

Les intégrales de Coulomb sont obtenues analytiquement à partir de la formule suivante :

$$\begin{aligned} E_{ab} &= \int_0^{\infty} V(\vec{r}_a)\,\rho(\vec{r}_b) d^3r \\ &= \frac{1}{16\beta}\int_1^{\infty} dt \int_{-1}^{1} du \int_0^{2\pi} U(t,u)\,\psi_{N,L,M}(t,u)\,R\,d\phi \end{aligned} \tag{2.39}$$

Cette procédure a été codée sous la forme d'environ 200 lignes de C d'après l'approche décrite dans cette section. Les résultats numériques sont comparés avec ceux obtenus dans la stratégie de STOP [9] [10] et SMILES (Slater Molecular Integrals for Large Electronic Systems, de Rico et al, à Madrid), qui est basé sur [76],[86]. Ces résultats sont présentés dans les tableaux qui suivent.

2.4 Résultats et discussions :

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats numériques de calculs concernant les intégrales mono-électroniques et bi-électroniques de Coulomb et d'échange. Nous les avons effectués sur différentes molécules, avec le logiciel STOP, et dans certains cas, nous avons également comparé les résultats obtenus par le méthode de Poisson (POISSON) avec ceux de calculs utilisant STOP et SMILES [10] [9]. Ces résultats seront représentés sous forme de tableaux regroupant les différents paramètres de calcul ainsi que les valeurs des intégrales correspondantes. L'efficacité (vitesse pour une précision pré-définie) s'avère être meilleure pour la méthode de l'équation de Poisson, par rapport aux autres, pour les intégrales bi-électroniques sur orbitales de Slater.

2.4.1 Quelques définitions concernant la molécule H_2 :

Nous commencerons par la définition des opérateurs électroniques, et après avoir présenté les résultats, nous donnerons l'explication et la discussion inspirée de la littérature.

Soit l'opérateur Hamiltonien électronique de la molécule H_2 en $(u.a.)$ ce qui entraîne des simplifications dans l'analyse :

$$\mathcal{H}(H_2) = 2\mathcal{H}(H_2^+) + \frac{1}{r_{12}} \tag{2.40}$$

Avec :

$$\mathcal{H}(H_2^+) = H_a - \frac{1}{r_b} = H_b - \frac{1}{r_a}$$

où H_a et H_b sont les Hamiltoniens des atomes d'hydrogène (a) et (b), séparés de R.

La fonction d'onde de ces deux molécules peut s'écrire selon l'équation suivante

$$\psi(1,2) = 1\sigma(1)1\sigma(2)\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\} \tag{2.41}$$

Nous montrons facilement que l'énergie électronique de l'état fondamental pour H_2^+ vaut :

$$E = E(1s) - \frac{j' + k'}{1 + S} \tag{2.42}$$

Et la répulsion des noyaux vaut : $1/R$.

Avec les intégrales j', k' et S en $(u.a.)$ suivantes :

$$j' = \int \frac{a^2(1)}{r_{1b}} d\tau_1 = \frac{1}{R}\left\{1 - (1+s)e^{-2s}\right\} \tag{2.43}$$

$$k' = \int \frac{a(1)b(1)}{r_{1b}} d\tau_1 = \left\{1 + s)e^{-s}\right\} \tag{2.44}$$

$$S = \int a(1)b(1)d\tau_1 = \left\{1 + s + \frac{1}{3}s^2\right\} e^{-s} \tag{2.45}$$

Avec $s = R/a_0$

Pour la molécule H_2, nous obtenons un terme supplémentaire dans l'énergie totale de l'état fondamental dû à l'opérateur de Coulomb $(1/r_{12})$, qui s'écrit grâce aux définitions suivantes : avec $\Phi_A(1)$ une OA quelconque sur l'atome A et $\Phi_B(1)$ une OA sur B, pour l'électron 1.

$$j = \int \frac{\Phi_A(1)^2\Phi_B(2)^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = \langle AA|BB\rangle \tag{2.46}$$

$$k = \int \frac{\Phi_A(1)\Phi_B(1)\Phi_A(2)\Phi_B(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = \langle AB|AB\rangle \tag{2.47}$$

$$l = \int \frac{\Phi_A(1)^2\Phi_A(2)\Phi_B(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = \langle AA|AB\rangle \tag{2.48}$$

$$m = \int \frac{\Phi_A(1)^2\Phi_A(2)^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = \langle AA|AA\rangle \tag{2.49}$$

L'énergie totale est donnée en y ajoutant la répulsion des noyaux (qui vaut $1/R$ en $(u.a.)$) :

$$E = 2E_{1s} + \frac{1}{R} - \frac{2j' + 2k'}{1+S} + \frac{j + 2k + m + 4l}{2(1+S)^2} \tag{2.50}$$

Ces intégrales peuvent toutes être évaluées analytiquement. En plus de celles impliquées pour $H_2{}^+$, il convient d'y ajouter celles qui sont évaluées ci-dessous. A noter que l'intégrale d'échange à deux centres k, n'est obtenue analytiquement que pour des orbitales atomiques sphériques (les ns). Dans le cas d'une base $1s$, a(1) sur A et b(1) sur B :

$$
\begin{aligned}
j &= \int \frac{a^2(1)b^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \frac{1}{R} - \frac{1}{2}\left\{\frac{2}{s} + \frac{11}{4} + \frac{3}{2}s + \frac{1}{3}s^2\right\} e^{-2s}
\end{aligned}
$$

$$
k = \int \frac{a(1)b(1)a(2)b(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = \frac{A-B}{5}
$$

$$
\begin{aligned}
l &= \int \frac{a^2(1)a(2)b(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \frac{1}{2}\left\{\left(2s + \frac{1}{4} + \frac{5}{8s}\right) e^{-s} - \left(\frac{1}{4} + \frac{5}{8s}\right) e^{-3s}\right\}
\end{aligned}
$$

$$
m = \int \frac{a^2(1)a^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = \frac{5}{8} \tag{2.51}
$$

Avec

$$
A = \frac{6}{s}\left\{(\gamma + lns)S^2 - Ei(4s)S'^2 + 2Ei(2s)SS'\right\}
$$

$$
B = \left\{-\frac{25}{8} + \frac{23}{4}s + 3s^2 + \frac{1}{3}s^3\right\} e^{-2s} \tag{2.52}
$$

$$
S'(s) = S(-s)
$$

Ei(x) est l'intégrale exponentielle et γ est le constant d'Euler ($\gamma = 0,57722...$). L'intégrale d'échange, dans ce cas, est évaluée dans [79].

2.4.2 Valeurs numériques d'intégrales de Coulomb : H_2, méthode de Poisson :

Le tableau (2.1) présente les résultats numériques de quelques intégrales de Coulomb en fonction des différentes orbitales atomiques (s et p) avec le paramètre zeta qui représente l'ex-

AOs (zeta)	$1s_{a1}$	$1s_{a2}$	$2s_a$	$2p_{za}$
$1s_{a1}$ 1.043	1.043	-	-	-
$1s_{a2}$ 1.599	0.934309	1.599	-	-
$2s_a$ 1.615	0.980141	0.870304	1.615	-
$2p_{za}$ 1.784	0.901113	0.923064	1.189241	1.784
$1s_{b1}$ 1.043	3.45536	0.364117	0.659791	1.621644
$1s_{b2}$ 1.599	0.433097	0.332887	0.635867	1.541858
$2s_b$ 1.615	0.323691	0.248050	0.529300	1.276630
$2p_{zb}$ 1.784	0.402387	0.324872	0.636877	2.014196

TABLE 2.1 – Les valeurs numériques des intégrales de Coulomb de la molécule H_2 en fonction des différentes orbitales, pour un centre (mono-centriques) a ou b et pour deux centres a et b (bi-centriques).

posant de Slater de la molécule H_2, d'un centre puis de deux centres. Evidemment, les termes monocentriques conduisent à une représentation symétrique.

Ces valeurs sont obtenues en utilisant la méthode de Poisson. La valeurs des intégrales de Coulomb mono-centriques (la diagonale dans le tableau (2.1)) contient les exposants (le facteur 5/8 étant pré-calculé et absent des valeurs du tableau). Nous avons les intégrales mono-centriques jusqu'à l'orbitale $2p_{za}$ dans la première colonne. L'orbitale $1s_{a1}$ et $1s_{a2}$ représente deux fonctions $1s$ sur le même atome (a), les résultats numériques confirment que la matrice est symétrique sur cette base. Les valeurs varient selon les orbitales utilisées, notamment avec l'exposant.

2.4.3 Résolution de l'opérateur de Coulomb : Molécule H_2 :

Les variables de $1/r_{12}$ peuvent être séparées dans le cadre d'une résolution approximative de cet opérateur de Coulomb. C'est-à-dire qu'il est remplacé par la somme de produits de recouvrements mono-électroniques, incluant un potentiel, issu de la résolution et obtenu à l'aide de l'équation de Poisson. Ces potentiels assurent une convergence rapide des sommes de produits de recouvrements 'auxiliaires' qui donnent l'intégrale de Coulomb J_{12} [92] :

$$J_{12} = < \rho(r_1)\ \phi_i(r_1) > < \phi_i(r_2)\ \rho(r_2) > \text{ avec une sommation implicite sur i} \tag{2.53}$$

Cette approche se généralise aux intégrales d'échange et autres intégrales bi-électroniques

multicentriques. Nous définissons le potentiel issu de la résolution de l'opérateur de Coulomb par les fonctions ϕ_i comme suit :

$$\phi_{n\,l}(r) = \int_0^{+\infty} h_n(x) j_l(rx) dx \tag{2.54}$$

Où les $j_l(x)$ sont les fonctions de Bessel sphériques.

Ici, $h_n(x)$ est le n^e membre d'un ensemble de fonctions complètes et orthonormales sur l'intervalle $[0, +\infty)$, telles que la fonction polynomiale du n^e ordre (polynomiale que multiplie une exponentielle). Un choix, lié à la forme des orbitales, implique comme facteur les polynômes de Laguerre $L_n(x)$ [26], [40] :

Soient :

$$h_n(x) = \sqrt{2}\, L_n(2\, x) e^{-x} \tag{2.55}$$

Ces fonctions sont faciles à utiliser et conduisent aux potentiels :

$$V_{00}(r) = \sqrt{2}\, \frac{\tan^{-1}(r)}{r} \tag{2.56}$$

$$V_{10}(r) = \sqrt{2}\, [\, \frac{\tan^{-1}(r)}{r} \; - \; \frac{2}{(1\, + r^2)}] \tag{2.57}$$

De plus, pour n plus élevé les $V_{n0}(r)$ ressemblent tous à V_{10} et sont explicités à l'équation (2.22) de la référence [26] :

$$V_{n0}(r) = \sqrt{2}\, \frac{1}{r} (\tan^{-1}(r) + \sum_1^n (-1)^k \; \frac{\sin(2\, k\, \tan^{-1}(r))}{k}) \tag{2.58}$$

et les expressions analytiques de $V_{nl}(r)$ avec l non-nul sont obtenues par récurrence.

Les intégrales de recouvrement $< \rho(r_1)\ \phi_i(r_1) >$ et $< \phi_i(r_2)\ \rho(r_2) >$ impliquent des densités qui sont les produits d'orbitales atomiques sur deux centres distincts, au pire. On distingue les intégrales de Coulomb, qui font intervenir des densités mono-centriques, de celles d'échange qui contiennent un produit d'orbitales à deux centres (densité d'échange). Cette distinction physique est très limpide dans le cas de cette résolution de l'opérateur de Coulomb. Nous devons alors évaluer des intégrales de recouvrement par l'approche décrite dans [32] :

$$< \psi_a(r_1)\ \psi_b(r_1)\ \phi_i(r_1) > \tag{2.59}$$

Avec ψ_a et ψ_b des orbitales distinctes. Le cas atomique implique qu'au moins une valeur parmi n, l, m ou ζ doive être différente entre les deux orbitales. Le cas bi-centrique peut mettre en oeuvre la même orbitale à l'origine près. La densité qui en résulte est bi-centrique.

Ces intégrales de recouvrement "auxiliaires" sont ainsi mono-électroniques et apparentées aux recouvrements orbitales, bien qu'il y ait un facteur supplémentaire dû au potentiel issu de cette résolution de l'opérateur de Coulomb. Les tableaux ci-dessous rassemblent les valeurs des intégrales, utilisant les formules ci-dessus, l'équation de Poisson, ainsi que l'approche de la résolution de l'opérateur de Coulomb. Nous utilisons une base assez modeste, qui est limitée aux orbitales ayant $l = 0$ pour obtenir des expressions analytiques pour l'ensemble des méthodes. Avec $R = 1.402\,(u.a.)$ comme distance interatomique, nous obtenons une énergie totale de $-1.1284436\,Ha$ alors que la limite Hartree-Fock est estimée à $-1.1336296\,Ha$.

2.4.4 Intégrales d'échange dans H_2, OA ns

Les valeurs exactes de ces intégrales sont obtenues analytiquement et comparées à celles d'une résolution de Coulomb avec 10 termes sommés. On obtient au moins six décimales exactes :

Le tableau (2.2) représente les résultats numériques des intégrales d'échange avec le numéro zeta de la molécule H_2 en fonction des différentes orbitales atomiques s. Les symboles 1, 2, 3

AOs (zeta)	Symboles	[A(1)B(2)A'(2)B'(1)]	valeur	remarque
$1s_{a1}$ 1.042999	1	1212	0.720716	-
$1s_{a2}$ 1.599999	2	1313	0.585172	-
$2s_{a1}$ 1.615000	3	1414	0.610192	-
$2s_{a2}$ 1.784059	4	2323	0.557878	-
$1s_{b1}$ 1.042999	5	2424	0.607927	-
$1s_{b2}$ 1.599999	6	3434	0.602141	-
$2s_{b1}$ 1.615000	7	2121	0.720716	= 1212
$2s_{b2}$ 1.784059	8	3232	0.557878	= 2323

TABLE 2.2 – Les valeurs numériques des intégrales d'échange de la molécule H_2 en fonction des différentes orbitales pour les centres a et b.

..., 8 représentent les indices d'ordre des orbitales choisis des atomes : $1s_{a1}$ représente l'orbitale $1s$ sur le centre a et d'indice 1 etc. Les intégrales d'échange sont représentées par l'expression $[A(1)B(2)A'(2)B'(1)]$ qui signifie que l'électron 1 sur le centre a, est dans $A(1)$ et sur le centre b dans $B(1)$ etc, A et A' sont deux OA sur le même atome. Dans la colonne des remarques, notons la relation de symétrie entre les orbitales, qui conduit à une valeur identique des intégrales 2121 et 1212 etc. Ceci conduit à seulement six valeurs différentes possibles des intégrales d'échange monocentriques, qui sont pré-calculées et stockées, dès que les exposants et la taille de la base sont donnés (double Zéta ζ avec $l = 0$ ici).

Symboles	valeur	remarque (symétrie)
1515	0.319902	-
1516	0.285009	= 1525
1517	0.325644	= 1535
1518	0.324917	= 1545
1527	0.291743	= 1536
1528	0.293736	= 1546
1538	0.329543	= 1547
2525	0.260034	-
2516	0.254814	-
2517	0.290533	-
2518	0.290149	-

TABLE 2.3 – Les valeurs numériques de certaines intégrales d'échange bi-centriques de la molécule H_2.

Dans le tableau (2.3), les symboles repèrent les OA représentant des intégrales d'échange bi-centriques de la molécule H_2. La série n'est pas complète. Les valeurs de ces intégrales d'échange

bi-électroniques sont toutes voisines de 0,3. En fait, elles sont dominées par la décroissance exponentielle des orbitales atomiques. Nous donnons toutes les intégrales issues de la densité $1s_{a1}(1)1s_{b1}(1)$, et les identités par symétrie. Quelques autres exemples sont donnés.

2.4.5 Calcul numérique des intégrales à deux centres de la molécule HF :

Nous évaluons dans ce paragraphe, les intégrales à deux centres de la molécule HF, avec les exposants de Slater (zeta). La distance internucléaire est à 1.733 ($u.a.$).

AO	n	l	m	zeta
01	1	0	0	8.56
02	2	0	0	2.56
03	2	1	0	2.52
04	2	1	1	2.55
05	2	1	-1	2.56
06	1	0	0	1.24
07	2	0	0	2.25

TABLE 2.4 – La représentation de la base des orbitales atomiques et exposants pour les atomes H et F en fonction des nombres quantiques n, l, et m.

Dans le tableau (4.15), nous définissons les orbitales atomiques de H et F, en fonction des nombres quantiques, et les valeurs de l'exposant de Slater (zeta). En effet, les orbitales atomiques de 01 jusqu'au 05 représentent respectivement les orbitales $1s$, $2s$, $1p_z$, $1p_x$ et $1p_y$ de l'atome F tandis que les orbitales 06 et 07 représentent les orbitales $1s$ et $2s$ de l'atome H. Les valeurs du tableau (4.15) sont les données pour les intégrales bi-centriques dans le tableau (2.5) ci-dessous.

AOs	01	02	03	04	05
06	0.414259	0.850773	0.289778	0.237981	0.240811
07	0.104503	0.653487	0.215470	0.979350	0.986320

TABLE 2.5 – Les valeurs numériques des intégrales de Coulomb (bi-centriques) de la molécule HF en fonction des orbitales atomiques.

Toutes ces intégrales de Coulomb sont identiques à six chiffres décimaux avec celles obtenues à l'aide du logiciel STOP [9].

2.4.6 Calculs numériques des intégrales bi-centriques de la molécule CH_3F :

Nous présentons dans ce paragraphe les résultats de nos calculs concernant les valeurs numériques des intégrales de Coulomb en fonction des orbitales atomiques de la molécule CH_3F effectués par la méthode de l'équation de Poisson. Elles sont comparées à celles de STOP déjà validées. Afin de pouvoir calculer les intégrales de Coulomb, il est nécessaire auparavant de définir un état de référence pour les atomes de la molécule CH_3F, notamment les orbitales atomiques et les exposants. Le tableau 2.6 représente les orbitales du carbone C. Pour le fluor F, nous gardons la base utilisé pour HF. Pour l'hydrogène H, nous prenons une seule orbitale $1s$ avec $\zeta = 1.24d0$. En effet, nous avons choisi les indices de 01 à 05 pour les orbitales atomiques de l'atome de carbone C $(1s, 2s, 2p_z, 2p_{m=1}, 2p_{m=-1})$, de 06 à 10 pour les orbitales atomiques de l'atome de fluor F $(1s_F, 2s_F, 2p_{zF}, 2p_{(m=1)F}, 2p_{(m=-1)F})$ et 11, 12 et 13 pour les orbitales $1s$ du premier atome d'hydrogène H, du deuxième atome d'hydrogène H et du troisième atome d'hydrogène H, respectivement.

AO No.	n	l	m	zeta
01	1	0	0	5.6727
02	2	0	0	1.6083
03	2	1	0	1.5679
11	1	0	0	1.2400

TABLE 2.6 – Valeurs numériques des exposants orbitales atomiques selon n, l, et m de l'atome C et H.

Étant donné la symétrie de la molécule CH_3F, soit la présence d'un axe C_3, le nombre d'intégrales indépendantes est limité : Les intégrales de Coulomb sont obtenues avec au moins 8 décimales identiques par la méthode de Poisson et la méthode STOP.

- Clé sur C, 1 : 1s, 2 : 2s, 3, 4, 5 : 2p z, x, y, (Exposants 2p égaux).
- 11 : 1s H (x = 0) 12 : 1s H (y = y(13), x = - x(13), et exposants 2p égaux).
- E = - 254.297 ($a.u.$) (-254.284 ($a.u.$) pour une base 6-31G).

Le tableau 2.7 représente la comparaison des valeurs numériques des intégrales de Coulomb de la molécule CH_3F entre les deux méthodes de calcul STOP et Poisson pour les différentes orbitales atomiques. Ces valeurs sont identiques pour les deux méthodes, ce qui montre bien la

précision et la rapidité de nos calculs par rapport aux calculs de STOP.

AO Nos	STOP	POISSON	AO Nos	STOP	Poisson
11 11 1 1	0.47232868	0.47232868	12 12 1 1	0.47232868	0.47232868
11 11 2 1	0.10274737	0.10274737	12 12 2 1	0.10274737	0.10274737
11 11 4 1	0.00891622	0.00891622	12 12 4 1	0.00445811	0.00445811
11 11 5 1	0.00891622	0.00891622	12 12 5 1	0.00445811	0.00445811
11 11 2 2	0.43438412	0.43438412	12 12 2 2	0.43438412	0.43438412
11 11 3 2	0.04410718	0.04410718	12 12 3 2	0.04410718	0.04410718
11 11 4 2	0.08821431	0.08821431	12 12 4 2	0.04410716	0.04410716
11 11 5 2	0.08821431	0.08821431	12 12 5 2	0.04410716	0.04410716
11 11 3 3	0.41543984	0.41543984	12 12 3 3	0.41543984	0.41543984
11 11 4 3	0.01653955	0.01653955	12 12 4 3	0.00826977	0.00826977
11 11 5 3	0.01653955	0.01653955	12 12 5 3	0.00826977	0.00826977
11 11 4 4	0.44024915	0.44024915	12 12 4 4	0.44024915	0.44024915
11 11 5 5	0.44024915	0.44024915	12 12 5 5	0.44024915	0.44024915

TABLE 2.7 – Les valeurs numériques des intégrales de Coulomb bi-centriques de la molécule CH_3F, calculées par la méthode de Poisson et les valeurs calculés par la méthode STOP pour les orbitales atomiques utilisées.

Notons que toutes les intégrales impliquant la densité s sur C sont identiques pour les trois atomes d'hydrogène H. C'est également vrai pour les intégrales impliquant la densité p sur C. En outre, les valeurs pour la densité p_x ou p_y sur C sont identiques. Quand une seule orbitale p d'un carbone est impliquée dans la densité, les intégrales impliquant p_z et s sur C valent exactement la moitié de celles impliquant p_x ou p_y, car $\cos(60) = 1/2$ pour l'orbitale atomique 11, mais elles sont identiques pour 12, car $\cos(0) = 1$. Pour p_z avec p_x ou p_y les intégrales sont identiques pour 11 et la moitié de cette valeur pour 12, toujours à cause de la valeur du cosinus directeur. La relation de la densité p_z et des intégrales implique un facteur de normalisation. Dans ces calculs, les relations de symétrie ne sont pas supposées, mais elle s'avèrent confirmées à la précision choisie, par nos résultats. Nous pouvons ainsi réduire le nombre d'intégrales distinctes.

2.4.7 Applications à la molécule 2,6 diméthylpyridine :

Nous allons présenter les intégrales à deux centres pour la molécule de 2,6 diméthylpyridine les intégrales hybrides et de Coulomb (ayant une densité sur N) sont évaluées avec la base double

zeta de Slater de STOP. Nous avons suivi le même processus qu'avec les autres molécules. Le tableau 2.8 donne la comparaison des valeurs numériques des intégrales de Coulomb de la molécule de 2,6 diméthylpyridine, évaluées par les deux méthodes : STOP et Poisson. Le temps cpu est $2,83$s pour STOP et $2,46$s pour Poisson pour tous les termes bi-centriques (sur IBM RS6000-270). Ces valeurs numériques montrent l'accord entre ces deux méthodes, ainsi que leur efficacité.

AO Nos	STOP	POISSON
4 4 1 1	0.37661165	0.37661165
5 5 1 1	0.37213600	0.37213600
6 6 1 1	0.41870454	0.41870454
6 6 1 1	0.41870454	0.41870454
4 4 2 1	0.28763242	0.28763242
5 5 2 1	0.28226777	0.28226777
6 6 2 1	0.31167816	0.31167816
4 4 2 2	0.36946217	0.36946217
5 5 2 2	0.35900303	0.35900303
6 6 2 2	0.38537637	0.38537637
4 4 3 2	0.11516586	0.11516586
5 5 3 2	0.09959871	0.09959871
6 6 3 2	0.10353931	0.10353931
4 4 3 3	0.41687239	0.41687239
6 6 3 3	0.41674504	0.41674504
Le temps total (toutes les intégrales)	2.83s	2.46s

TABLE 2.8 – Les valeurs numériques des intégrales de Coulomb bi-centriques (impliquant une densité sur N) de la 2,6 diméthylpyridine calculées par la méthode de Poisson. (Comparaison avec les valeurs calculées par STOP.)

Nous donnons les temps CPU pour tous les termes bi-centriques sur IBM RS6000-270. Temps de SMILES : 2,77s.

Quelques identités sont la conséquence de la dégénérescence orbitales $2p$ du carbone, ce qui est tout à fait raisonnable [3]. Le temps total pour les intégrales requises, est réduit à 0.1ms avec STOP et à 0.03ms en utilisant la méthode de l'équation de Poisson. Dans les mêmes conditions, SMILES [76] donne un temps de 0.08ms (code communiquée by R. Lopez). Le compilateur de Fortran xlf permet d'obtenir 14 décimales exactes en double précision. Dans le tableau ci-dessus, une précision de 8 chiffres a été choisie.

2.5 Conclusion :

Nous avons étudié dans ce chapitre la méthodologie d'évaluation des intégrales bi-électroniques sur une base d'OA de Slater. Ceci constitue l'étape la plus consommatrice de temps cpu d'un calcul *ab initio*. Pour les intégrales de Coulomb et d'échange, les systèmes ont concerné les atomes et les molécules. Dans la première partie, nous avons présenté les principales définitions de notre méthode de Poisson, et les outils de notre méthodologie de détermination analytique des intégrales, ainsi que les données structurales des atomes et des molécules concernés. Dans la deuxième partie, nous avons présenté nos résultats de calculs. Pour cela nous avons utilisé tout d'abord, la solution analytique de l'équation de Poisson pour définir les formules analytiques des intégrales de Coulomb et d'échange atomiques et moléculaires. Enfin, nous avons présenté nos résultats numériques d'évaluation des intégrales de Coulomb et d'échange des molécules : H_2, CH_3F et la 2,6 diméthylpyridine. La comparaison entre nos résultats, effectués avec la méthode de Poisson, et les autres résultats de la méthode STOP déjà validés, nous permet de valider notre méthode également. Nous pouvons conclure que l'évaluation d'intégrales de Coulomb et d'échange par notre méthodologie nous conduit à établir une nouvelle approche de ces intégrales, basée sur le potentiel.

Chapitre 3

Mise en oeuvre des méthodes de calcul quantique par des logiciels adaptés aux solides périodiques.

3.1 Introduction :

Après avoir établi dans la première partie une étude théorique, et réalisé une nouvelle approche des intégrales bi-électroniques par la méthode de Poisson, dont nous avons traité les systèmes simples (atomes ou molécules), nous allons passer à la deuxième partie (application) sur les solides périodiques, notamment celles des cristaux de cuivre. Dans un domaine aussi complexe que celui de l'étude des chemins réactionnels et plus précisément de l'étude des oxydations ménagées d'alcanes et d'alcènes sur l'oxyde de cuivre (détaillée dans le chapitre 4), la connaissance des outils de l'étude est nécessaire pour comprendre les mécanismes à l'origine des différents résultats prévus. L'objet de ce chapitre est de préciser le contexte de notre étude, d'en présenter les outils et de décrire l'état de l'art sur la connaissance des surfaces de cuivre. Après avoir exposé quelques généralités sur les systèmes cristallins et montré l'intérêt de cette étude, nous détaillerons la méthode de calcul utilisée (*ab initio*) et nous expliquerons les fichiers de calcul et les fichiers des résultats obtenus en nous basant sur la littérature.

3.2 Espace direct/ Espace réciproque :

L'étude des solides périodiques est effectuée, soit dans l'espace direct, en définissant une maille périodique, ainsi qu'une base d'orbitales atomiques, localisées autour des atomes, soit dans l'espace réciproque. Ce dernier est lié à l'espace direct par une transformée de Fourier. Dans ce cas, on définit une 'maille réciproque' correspondant à la première zone de Brillouin (PZB) voir à la figure 1.3 du premier chapitre. Ainsi, les fonctions de base qui conviennent sont les ondes planes. Dans les deux cas, la périodicité du potentiel électronique est prise en compte au moyen du théorème de Bloch. Dans l'espace direct, les fonctions de base habituelles seraient les orbitales atomiques, qui sont localisées. Les ondes planes sont des fonctions de base délocalisées et adaptées au réseau réciproque de systèmes périodiques..

3.3 Les intégrales pour les solides :

La séparation de l'opérateur de Coulomb (selon Ewald, en fonction de la valeur de la distance de séparation instantanée des électrons r_{12}) donne un terme à courte portée, prépondérant dans l'espace direct, ainsi qu'un terme à longue portée, prépondérant dans l'espace réciproque. Afin de décrire les interactions électroniques dans le solide, il est opportun d'approximer l'une de ces asymptotes, en fonction de la démarche de calcul choisie. Il est ainsi possible de calculer ces deux contributions séparément, dans l'espace qui convient à la limitation des difficultés dues à la singularité : l'espace direct convient pour la portion à longue portée et l'espace réciproque pour celle à courte portée.

Dans l'approche dite des équations de Hartree-Fock périodiques, dans l'espace direct, nous utilisons des asymptotes multipolaires à longue portée pour les intégrales de Coulomb. Kohn-Sham sur ondes planes dans la première zone de Brillouin : nous approximons l'asymptote à courte portée de l'espace directe par des multipoles dans l'espace réciproque. Des travaux dûs à Ángyán (2006) [2] proposent un développement à courte portée en harmoniques sphériques de façon à permettre l'évaluation aisée de ce terme dans le réseau réciproque.

$$T(a) = S_\mu(a) + L_\mu(a) = \frac{erfc(\mu a)}{a} + \frac{erf(\mu a)}{a}$$

Le premier terme est de courte portée et possède une singularité en $r = 0$. Or, cela peut être évalué par une transformée de Laplace.

De plus, l'expression sur une base d'orbitales de Slater du potentiel associé, permet d'utiliser l'approche de l'équation de Poisson des intégrales du potentiel de Coulomb, pour cette portion à courte portée, dans l'espace direct. Les formes spectrales, pour ce cas de figure, font intervenir les fonctions de gamma incomplètes (voir chapitre 2). Ainsi, nous pouvons résoudre les équations Hartree-Fock périodiques dans l'espace direct. Cependant, il semblerait préférable d'utiliser l'approche de la transformée de Laplace dans l'espace réciproque, afin d'aborder la solution des équations Kohn-Sham avec une bonne approximation de ce terme de courte portée. Notre principale motivation dans ce choix provient de la nécessité de prendre en compte la corrélation électronique, qui est absente au niveau Hartree-Fock (bien qu'on tienne compte analytiquement du terme d'échange).

Il est très coûteux en temps de calcul d'y adjoindre un traitement post Hartree-Fock, de type CI (Interaction de configuration) ou corrélation explicite de type F12. Nous sommes donc obligés d'abandonner cette approche, dans la présente étude. En effet, nous souhaitons calculer des grandeurs physiques impliquant l'interaction molécules-surface, où la surface tronque un réseau périodique de solide. De tels systèmes présentent une variation importante de la corrélation électronique et l'annulation des erreurs ne peut donc pas se produire. Par contre, la résolution des équations de Kohn et Sham, sur une base d'ondes planes dans le réseau réciproque donne de bons résultats de convergence contrôlable pour ce terme de corrélation. Pour ce faire, la partition d'Ewald de l'opérateur de Coulomb permet un traitement précis de la contribution de courte portée [2].

3.3.1 Théorème de Bloch :

C'est l'illustration d'une propriété commune entre l'espace réciproque (d'un réseau périodique) et les ondes planes. Un état de Bloch, d'après Felix Bloch, correspond à la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique. Il s'agit du produit d'une onde plane et d'une fonction périodique (fonction périodique de Bloch) ayant la même périodicité que le potentiel. Cette fonction s'écrit $u_{nk}(r)$. La fonction d'onde est de la forme suivante :

$$\Psi_{nk}(r) = e^{i\,k.r}\; u_{nk}(r) \tag{3.1}$$

Le théorème de Bloch affirme que les fonctions propres d'un système périodique se mettent sous cette forme. La valeur propre d'énergie correspondante est périodique, ayant la périodicité du vecteur d'onde du réseau réciproque, soit :

$$\epsilon_n(k) = \epsilon_n(k + K) \tag{3.2}$$

Avec la périodicité K du vecteur d'onde du réseau réciproque. Les valeurs de ces énergies varient de manière continue avec k, le vecteur d'onde, pour une valeur de n donnée. Il s'agit d'une bande d'énergie. Les fonctions propres périodiques décrivent donc une structure de bandes. Toute valeur propre $\epsilon_n(k)$ se trouve pour des valeurs de k de la première zone de Brillouin du réseau réciproque, car les valeurs propres pour une valeur de n donnée sont périodiques en k.

3.3.2 Relation entre les fonctions de base : Les orbitales de Slater et les ondes planes :

Soit une orbitale de Slater ns dominée par l'exponentielle :

$$e^{-Z\,r/n}$$

Z peut être mise sous forme complexe $Z = A + i\theta$

$$e^{i\theta/n}\, e^{-A\,r/n}$$

Ainsi, le premier facteur est une phase ayant la forme d'une onde plane. Les ondes planes sont délocalisées dans l'espace direct et localisées dans l'espace réciproque. Leur localisation conduit à des fonctions périodiques de Wannier. Celles-ci sont délocalisées dans l'espace réciproque, et se mettent sous la forme d'une orbitale de Slater d'argument complexe (voir ci-dessus). En fait,

l'exponentielle complexe prend deux formes limites : si l'exposant est réel, il s'agit d'une orbitale de Slater, fonction locale de l'espace direct (atomique) et si il est imaginaire pur, il s'agit d'une onde plane, locale dans l'espace réciproque.

3.3.3 Hartree-Fock périodique : Présentation du logiciel CRYSTAL :

Ce logiciel met en oeuvre le calcul Hartree-Fock périodique, avec la prise en compte analytique des termes d'échange. La base de fonctions utilisée est gaussienne, ces fonctions de base étant centrées sur les atomes. Il est possible d'y ajouter un terme de corrélation électronique post-Hartree-Fock, obtenu avec une approche DFT. Dans le présent travail, nous avons pris la décision d'utiliser des logiciels sur base d'ondes planes, qui opèrent dans l'espace réciproque, plutôt que CRYSTAL. Cette décision est motivée, d'une part à cause de la facilité d'augmenter la fiabilité des spinorbitales, en augmentant le nombre de fonctions de base, et d'autre part, par la nécessité d'utiliser directement les méthodes de la DFT de façon suffisamment poussée pour s'assurer d'une prise en compte contrôlable et rapide de la corrélation électronique.

3.3.4 Solution des équations Kohn Sham dans le réseau réciproque, sur une base d'ondes planes :

3.3.4.1 Base d'ondes planes : pour et contre :

Avantages :

- Possibilité de les combiner afin de définir des fonctions de base orthogonales.
- Expression simple.
- Convergence facile à contrôler des propriétés physiques : on augmente le nombre d'ondes planes dans la base.
- Intuitive pour les systèmes périodiques.

Inconvénients :

- Matrices à diagonaliser (méthodes itératives) de grandes dimensions.
- Pas appropriée pour les systèmes localisés voire amorphes.

3.3.4.2 Convergence en fonction des points-k :

Il y a certaines quantités qui dépendent d'une intégrales sur la première zone de Brillouin (PZB). Nous utilisons une grille de points numériques de Monkhorst et Pack uniforme [60]. Nous définissons les points-k pour effectuer numériquement l'évaluation des intégrales mais en faisant appel à la symétrie du problème pour réduire le plus possible, en évitant les redondances, les calculs. La précision est augmentée en augmentant le nombre de points-k.

3.3.4.3 Pseudopotentiels : pour et contre :

Avantages :

Le coeur est gelé et seuls les électrons de valence sont traités explicitement par les spi-norbitales. L'utilisation de pseudo-potentiels fait en sorte que les fonctions d'ondes soient plus lisses, donc moins d'ondes planes sont nécessaires pour les représenter. Ces potentiels peuvent êtres ajustés aux données expérimentales. Le comportement limite de la densité électronique s'approche de celui du modèle d'électrons quasi-libres.

Inconvénients :

- L'approximation du coeur gelé est parfois insuffisante.
- Ces potentiels ne sont pas toujours transférables (entre solides).
- Nous ne disposons pas de pseudopotentiel unique.

3.3.4.4 Énergie cinétique :

Nous définissons un 'ecut', la troncature de l'énergie cinétique de $12 - 50\,(Ha)$.

3.4 La périodicité des systèmes :

Pour un cristal, la structure $3\,D$ (bulk) est effectivement périodique. Il suffit d'en définir la maille unitaire et nous en déduisons la symétrie de translation selon les vecteurs de base ($\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ en général). Ce réseau 'parfait' en $3\,D$ du cristal est supposé pour les besoins du calcul comme étant sans défaut ponctuel.

3.4.1 Troncation du réseau par une surface plane :

exemple :

Cette troncation maintiendra la périodicité selon les directions dans le plan de la surface, c'est-à-dire x et y pour lesquelles les vecteurs de base sont $\vec{a}$ et $\vec{b}$. De plus, le solide semi-infini est 'a priori' inchangé dans le semi-espace limité par cette surface, illustré dans la figure 3.1.

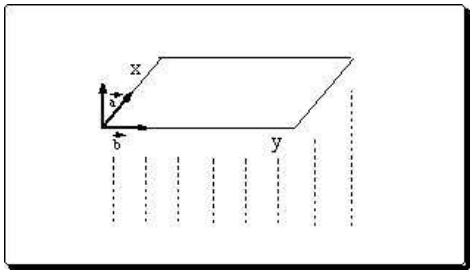


FIGURE 3.1 – Semi-espace limité par une surface.

Afin de pouvoir continuer à supposer les conditions périodiques, nous définissons 'artificiellement' une cellule qui sera répétée périodiquement dans la direction de la normale à la surface (selon l'axe (oz)). La cellule le plus simple consiste donc en une 'tranche'/'couche (slab)' de solide dans la première zone de Brillouin (PZB) qui représente le solide semi-infini sous la surface. Une surface est placée selon l'axe (oz) afin d'en définir la PZB (ceci est schématisé à la Figure 3.2).

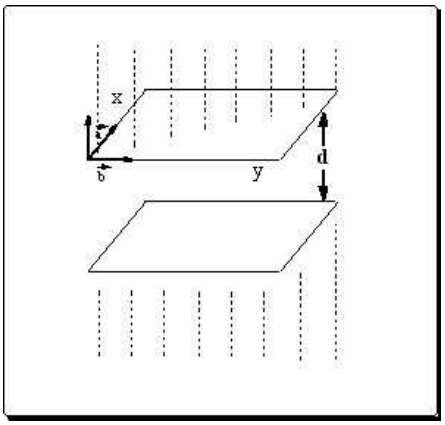


FIGURE 3.2 – La représentation des deux surface séparées par une distance d.

Notons que la distance d entre les deux surfaces doit être suffisamment grande pour éviter les interactions (fictives) entre les surfaces, et que cette cellule, avec deux demi-espaces solides semi-infinis séparés d'une zone de 'vide', pour éviter les interactions (qui ne seraient pas physiques). Le

cellule ainsi formée correspondra à une PZB simple et finie dans l'espace réciproque. La molécule en interaction avec cette surface définit une cellule, détermine la PZB, donc, la périodicité est obtenue en répliquant une cellule de taille relativement importante.

3.4.2 La structure cristalline du cuivre métallique et l'utilisation des données liées à cette structure pour initialiser les calculs avec ABINIT :

Le cuivre, de symbole Cu, de numéro atomique $Z = 29$, appartient à la famille des métaux nobles. Sa structure cristalline possède une maille compacte du système cubique à faces centrées CFC, décrite dans la figure 3.3 ci-dessous. Ce métal cristallise dans le réseau cubique à faces centrées (CFC) avec un paramètre de maille $a_{Cu} = 3,62$ Å (soit 6,83 (u.a.) voire 6,61 (u.a) après optimisation). Ce type de réseau correspond à un empilement ABCABC de plans compacts, de maille hexagonale selon (1,1,1) de la cellule CFC.

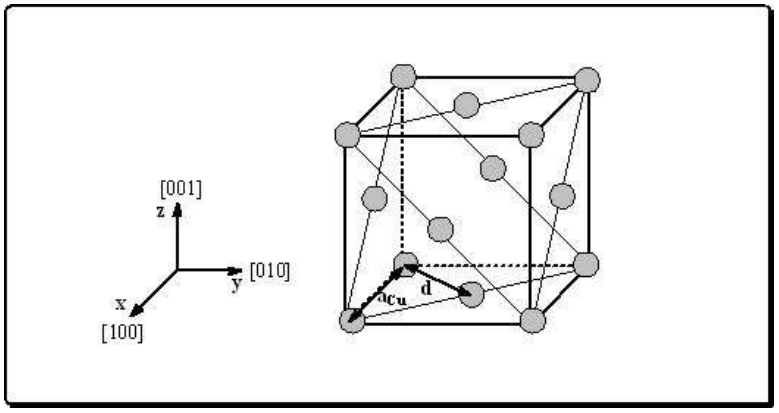


FIGURE 3.3 – Représentation de la maille cubique à faces centrées (CFC) de cuivre

L'environnement de chaque atome est constitué des douze plus proches voisins à une distance de $a = \frac{a_{Cu}}{\sqrt{2}}$ et six seconds voisins à une distance de $d = a_{Cu}$. La distance entre plans (0,0,1) (plan défini par une face du cube de maille) ou distance inter-réticulaire (0,0,1) est $d_{001} = h = \frac{a_{Cu}}{2}$.

Nous présentons dans le Tableau 3.1 les paramètres cristallins du cuivre. Ces paramètres sont très importants pour notre travail, car ils concernent la maille cristalline du cuivre largement utilisée dans le domaine industriel.

Le tableau 3.2 ci-dessous replace le cuivre dans la famille des métaux de structure CFC. Il donne, pour quelques uns de ces matériaux, les grandeurs clefs qui permettent d'établir

a_{Cu}	$d = \frac{a}{\sqrt{2}}$	$h = \frac{a}{2}$
$3,62$	$2,56$	$1,81$

TABLE 3.1 – Paramètres cristallins du cuivre en Ångströms (Å).

une normalisation des échelles géométrique (paramètre de maille a_{cfc}), énergétique (énergie de cohésion E_{coh} entre deux atomes du cristal), et de température (température de fusion T_f).

Cristal	$a_{cfc}(A)$	$E_{coh}(ev)$	$T_f(K)$
Ag	4,09	2,95	1235
Al	4,05	3,39	933
Cu	3.61	3,49	1358
Au	4,08	3,81	1337
Ni	3,52	4,44	1728
Pt	3,92	5,84	2041
Si		4,63	1687

TABLE 3.2 – Paramètres de maille, énergies de cohésion et températures de fusion de quelques métaux de structure CFC, ainsi que du silicium (qui a la structure de type diamant).

Une surface plane s'obtient par une coupe du cristal suivant un plan voulu (nous allons détailler cela dans le paragraphe suivant). Ainsi, les caractéristiques des faces (symétries, distances entre atomes) dépendent de l'orientation des plans par rapport à la maille. Dans le cas des cristaux (de métaux) CFC, deux surfaces singulières remarquables existent : la première est la surface CFC(111) ou plan compact, dont l'empilement de type ABCABC définit la maille CFC. La deuxième est la surface CFC(001), chaqu'une de ces faces permet de définir une maille cubique à faces centrées du cristal.

3.5 Le logiciel ABINIT :

ABINIT est un logiciel mettant en oeuvre le calcul Kohn-Sham pour un choix de fonctionnelles de la DFT sur une base numérique d'ondes planes. Ce logiciel est disponible sous forme de freeware, et fait partie d'un projet piloté par X. Gonze (U. Louvain, Belgique). Des renseignements complets sont disponibles sur www.abinit.org.

Afin d'effectuer un calcul avec ce logiciel, l'utilisateur doit s'assurer de quatre préalables :

1. **L'accès à un exécutable ; abinis (série) voire abinip (parallèle).**

2. **Un fichier de données pour la cellule de solide.**

3. **Un fichier 'files' qui liste l'ensemble des fichiers d'entrée et sortie, y compris temporaires.**

4. **Un fichier contenant les valeurs numériques du pseudopotentiel pour chaque type d'atomes de la cellule.**

A noter que des fichiers de pseudopotentiels sont disponibles comme données, mais que le logiciel ABINIT présente un module pour les calculer au cas par cas. Nous devons ensuite initialiser toute ou partie de la liste des données qui suit :

- acell(3) ; paramètre de maille pour la cellule en Bohr (3 valeurs).
- ecut ; Cutoff en Hartree de l'énergie cinétique associée aux ondes planes
- ionmov ; = 0 : positions et cellule fixes. Pour l'optimisation :
  = 2 ou 3 : recherche d'une géométrie d'équilibre, avec ou sans cellule fixe.
  = 6 : dynamique moléculaire.
- iscf ; soit un entier positif, pour identifier l'algorithme scf(habituel), soit -2 pour une structure de bande ayant un potentiel constant.
- kptopt ; option pour le choix de la grille de points-k. avec kptopt=1, mise en oeuvre automatique, avec ngkpt et shiftk. (voir fichier abinis-help).
- natom ; nombre d'atomes dans la maille unitaire.
- ngkpt(3) ; dimensions (taille, nombre entier) de grille de k-points en trois-dimensions.
- nstep ; nombre maximal de cycles 'self-consistent' (20, environs).
- ntime ; nombre de pas de dynamique ou de relaxation.
- ntypat ; nombre de types d'atomes.
- occopt ; occupation des niveaux électroniques :
  = 1 pour les isolants/semi-conducteurs ;
  = 3 ... 7 pour les métaux.

- rprim(3,3) ; translation primitive de la cellule, sans dimension ; chaque COLONNE du tableau est une translation primitive.
- typat(natom) ; séquence d'entiers, donnant le type de chaque atome.
  NOTE : les coordonnées atomiques (xangst, xcart or xred) doivent suivre dans le même ordre.
- tolmxf ; force maximale/tolérance pour la relaxation structurale (Hartree/Bohr).
- tolvrs ; tolérance sur la convergence 'self-consistent'.
- xangst(3,natom) ; Coordonnées cartésiennes (Ångström) des atomes de la maille.
  NOTE : utiliser en l'absence de "xred" et "xcart".
- xcart(3,natom) ; Coordonnées cartésiennes (Bohr) des atomes de la maille.
  NOTE : utiliser en l'absence de "xred" et "xangst".
- xred(3,natom) ; Coordonnées fractionnelles des atomes de la maille.
  NOTE : utiliser en l'absence de "xangst" et "xcart"
- znucl(ntypat) ; Charge de chaque noyau. Doit s'accorder avec la charge du noyau dans le fichier psp (qui contient le pseudopotentiel). NB. SCF-Self Consistent Field. Champ auto-cohérent (voir premier chapitre).

3.5.1 Gestion des entrées et sorties d'ABINIT :

Les coordonnées atomiques, qui permettent au logiciel de définir une cellule périodique (avec ou sans molécule adsorbée) sont, le plus souvent, entrées en utilisant une interface de type 'Geometry builder' pour construire la cellule. Dans ce travail, nous avons fait appel aux interfaces Raswin (freeware) et GaussView (de Gaussian Inc.). Il est possible de prévoir de multiples calculs dans un seul fichier. Pour ce faire, on utilise 'ndtset 2' pour deux calculs avec deux fichiers et ainsi de suite. Ceci figure en première ligne du fichier complet. De même, 'jdtset' permet d'indicer une boucle sur une valeur.

Exemple :

ndtset 2 jdtset 4 5

acell 8 8 8

acell5 10 10 10

ecut1 10

ecut2 15

ecut3 20

ecut4 25

ecut5 30

Ces instructions permettent d'augmenter ecut 4 fois d'un pas de 5 (*u.a.*). Ceci avec la cellule de a = 8 (et ecut 25). Le second calcul utilise la cellule a = 10 (et ecut 30). En l'absence de jdtset, on aurait ecut =10 pour le premier et ecut =15 pour le second.

Pseudopotentiels :

pspcod=1 : Troullier-Martins, de DC Allan and A Khein, voir abinit/doc/psp-infos/psp1-info.txt ;

pspcod=2 : Goedecker-Teter-Hutter (GTH). Voir Phys. Rev. B 54, 1703 (1996) si besoin ;

pspcod=3 : Hartwigsen-Goedecker-Hutter pseudopotentials. Voir Phys. Rev. B 58, 3641 (1998) ;

pspcod=4 or 5 : anciens formats ;

pspcod=6 : du code fhi98pp de Fritz-Haber Institut, Berlin, voir abinit/doc/psp-infos/psp6-info.txt ;

pspcod=7 : pseudo atomiques pour PAW ;

pspcod=8 : file format de Don Hamann, plus flexible flexible.

Dans ce travail, nous utilisons le Pseudopotentiel Troullier-Martins, obtenu avec le code FHI (6) et dans le format Hamann (8) *vide infra.*

les fichiers de sortie :

Les résultats en sortie d'un calcul avec **abinis** sont visibles dans le fichier standard de sortie, ainsi que plusieurs autres fichiers pour rassembler des renseignements spécifiques.

le fichier .log :

Ce fichier rassemble les messages d'erreur et avertissement (warnings) en cas de problème majeur (erreur) ou mineur (warning). Si'il n'y en a pas, ce fichier est effacé d'office en fin de calcul.

le fichier de sortie : .out :

Ce fichier de sortie est lisible facilement (avec la plupart des éditeurs de texte). Il ne contient aucun message d'erreur et il est archivé seulement si il n'y en a pas dans le log.

Il contient les renseignements sur la géométrie, les spinorbitales si elles sont requises (elles se trouvent dans un fichier indépendant, qui porte l'extension WFK ex. si la sortie est eau.out, nous disposons d'un second fichier c'est-à-dire eau.WFK).

Les résumés des optimisations :

Ceux-ci sont archivés seulement si la convergence est atteinte. Le fichier de sortie indique :- les vecteurs de translation de l'espace réel et réciproque, tels que $R_i.G_j = \delta_{ij}$. Le volume de la maille unitaire, ainsi que le rapport du volume de la boite FFT et la sphère des ondes planes, "boxcut". Ce rapport doit être de 2 au moins, afin de valider la convolution FFT. Le nombre ngfft est automatiquement compatible avec boxcut plus grand que 2, mais de peu, afin de limiter le temps du calcul FFT. Les renseignements concernant le choix du pseudopotentiel et de la grille d'ondes planes (sa dimension, ecut etc) y figurent à ce stade. On note ensuite toutes informations sur chaque itération SCF :

- le numéro de l'itération, ainsi que l'énergie totale (Etot) en Hartree, le changement dans Etot depuis l'iteration 'n-1' (deltaE) Le maximum résiduelle au carré residm sur l'ensemble des bandes et points-k (residm - est une mesure de la qualité d'une fonction-d'onde).
- le maximum parmi les changements des gradients de Etot par rapport aux coordonnées fractionnelles (diffor, en Hartree).
- le rms des gradients de Etot par rapport aux coordonnées fractionnelles (maxfor, en

Hartree). Ces deux dernières valeurs indiquent les forces par atome.

Les critères de convergence SCF : un seuil de tolérance (toldfe, toldff, tolwfr or tolvrs) est franchi ou non etc.

Exemple 1 : convergence sur (deltaE) du Cu-bulk :

iter Etot(hartree) deltaE(h) residm vres2 diffor maxfor

ETOT 1 -43.818865380444 -4.382E+01 3.973E-07 1.547E+02 0.000E+00 0.000E+00

ETOT 2 -43.816403805859 2.462E-03 8.375E-07 1.569E+02 0.000E+00 0.000E+00

ETOT 3 -43.857836718619 -4.143E-02 1.142E-03 1.366E+00 0.000E+00 0.000E+00

ETOT 4 -43.857893977560 -5.726E-05 1.196E-05 7.829E-01 0.000E+00 0.000E+00

ETOT 5 -43.857900032309 -6.055E-06 2.522E-05 6.750E-01 0.000E+00 0.000E+00

ETOT 6 -43.858079160646 -1.791E-04 6.322E-06 1.015E-02 0.000E+00 0.000E+00

ETOT 7 -43.858079787477 -6.268E-07 8.349E-09 2.265E-03 0.000E+00 0.000E+00

ETOT 8 -43.858079945814 -1.583E-07 6.830E-09 4.102E-06 0.000E+00 0.000E+00

At SCF step 8, etot is converged :

for the second time, diff in etot= 1.583E-07 < toldfe= 1.000E-06

Exemple 2 : convergence sous le seuil de constantes de force :

iter Etot(hartree) deltaE(h) residm vres2 diffor maxfor

ETOT 28 -107.57938135980 -7.006E-06 3.311E-04 7.726E-04 3.487E-05 1.820E-01

ETOT 29 -107.57938222465 -8.648E-07 1.692E-04 1.688E-04 6.964E-05 1.821E-01

ETOT 30 -107.57938281432 -5.897E-07 2.019E-04 1.128E-04 4.563E-05 1.820E-01

converged maximum force difference = 4.563E-05 < toldff = 5.000E-05

De nombreux blocs de ce type peuvent suivre. Selon la valeur de ntime, la relaxation se termine, le code donne d'autres informations :

- Les coordonnées finales.
- Les contributions aux gradients, constantes de force pour chaque point k.
- La valeur propre pour chaque bande et chaque point k en eV et Hartree.

Annexe : les principales routines consommatrices de temps de calcul : pour 9/10 du temps :

1. fourwf : sous-programme pour la FFT (Transformée de Fourier rapide) de fonctions d'onde :

2. fourdp : sous-programme pour la FFT (Transformée de Fourier rapide) d'une densité ou d'un potentiel :
3. rhohxc : computation de l'énergie de Hartree et d'échange-corrélation (XC), du potentiel et parfois son gradient. Seul le temps XC est precisé, moins le temps des FFT (1 et 2).
4. nonlop : computation de $<$ G $|$ Vnon-local $|$ C $>$ les éléments de matrice des pseudopotentiels non-locaux ;
5. projbd : orthogonalisation de Gram-Schmidt.

Pour des petits calculs, les phases d'initialisation prennent une part plus importante du temps. Le déroulement d'un calcul simple fait appel à une suite de routines, comme la liste de la section suivante l'indique.

Algorithme : Cas d'un calcul de l'état fondamental pour une cellule ayant les positions des atomes fixes.

1. abinit : le programme principal.
2. driver : choix entre calcul de l'état fondamental et calcul de fonctions de réponse.
3. gstate : le driver du calcul de l'état fondamental.
4. scfcv : le driver des cycles SCF.
5. vtorho : computation de la densité utilisant le potentiel (somme sur spins et points-k).
6. vtowfk : évaluation de la fonction d'onde pour un point-k donné (boucle non-SCF et somme sur les bandes).
7. cgwf : optimiser une fonction d'onde pour un potentiel fixe.
8. getghc : computation de $<$ G $|$ H $|$ C$>$, application de l'Hamiltonien sur un vécteur donné.

Fichiers temporaires.

Les différents fichiers temporaires stockent des résultats sous forme binaire. Un fichier Status permet d'avoir des indications sur l'état d'avancement d'un calcul en cours, voire arrêté.

3.5.2 L'optimisation de la géométrie :

Afin d'initialiser une optimisation à l'aide du logiciel ABINIT, nous donnons **acell** en bohr la valeur initiale du paramètre de la maille. L'optimisation de la géométrie, c'est-à-dire le fait de minimiser l'énergie totale par rapport aux coordonnées atomiques conduit à une valeur finale de **acell** qui diffère éventuellement de la valeur mesurée par diffractions X.

Exemple : acell $(Cu) = 6,6$ bohr (expérimentalement il a la valeur 6,83 bohr)

.

Dans ABINIT, la maille est définie dans l'espace directe par **rprim**, trois translations primitives de symétrie dans les directions (x,y,z).

ntypat : nombre de types d'atomes = 1 pour un métal pur.

znucl : numéro atomique.

enter 'xcart' : Nous définissons les coordonnées cartésiennes de chaque atome unique à une symétrie de translation près.

A partir des données géométriques, le logiciel ABINIT détermine le réseau de Bravais et le groupe d'espace qui sont utilisés pour imposer des relations de symétrie et qui permettent à l'utilisateur de vérifier ces données. ABINIT opère dans la première zone de Brillouin (PZB) (figure 3.4) sur une base d'ondes planes. Celles-ci sont définies numériquement sur une grille de points k établie selon l'algorithme de Monkhorst et Pack [voir [60]]. L'amélioration systématique des ondes planes par le choix d'une grille de points-k dans le PZB est rendu possible par cet algorithme, simplement en augmentant les dimensions de la grille.

(4 4 4),
(8 8 8),
(12 12 12),
(16 16 16) et
(32 32 32)

3.5.3 Étude de la convergence d'une valeur recherchée en fonction des dimensions de la grille :

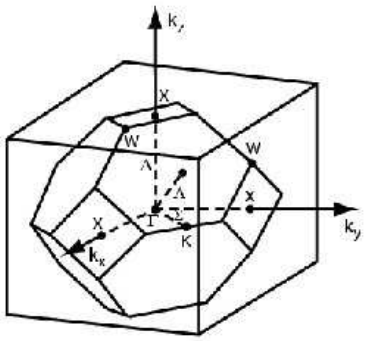


FIGURE 3.4 – Représentation de la première zone de Brillouin (PZB).

Nous avons étudié la convergence énergétique selon le nombre de points k. Après avoir testé les grilles de points k (4 4 4) et (8 8 8), il nous est apparu que ces dimensions de grille sont insuffisantes pour que la convergence soit atteinte. Alors, l'énergie totale du système converge à partir d'un nombre de points k entre 12 et 16. La grille minimale est (12 12 12). Finalement, notons ici que les grilles (4 4 4) et (8 8 8) ne sont pas suffisants, tandis que pour la grille (16 16 16) des énergies, telles celle de la formation d'une surface du système sont systématiquement convergées.

3.5.4 Le choix des pseudo-potentiels :

Pour le cuivre, nous avons défini un coeur ayant la configuration électronique de l'Argon. Ce pseudo-potentiel est calculé numériquement, à l'aide d'un option d'ABINIT sur une grille de points k de même dimension que celle utilisée pour l'ensemble du calcul. Par exemple : si nous a faisons le choix d'une grille de 16 16 16, nous évaluons le pseudo-potentiel sur cette grille également.

3.5.5 Le choix des pseudo-potentiels Troullier-Martins :

Ce choix est préconisé par le groupe de M. Scheffler au Fritz Haber Institut de Berlin. La routine fhi98PP évalue les pseudopotentiels [24]. Il évalue les expressions aui conservent la norme, Hamann [33] et Troullier-Martins [91], au sein des approximations de type GGA.

La transferabilité es verifiée, au sein de la représentation séparable (Kleinman-Bylander) [28].

3.5.6 Le choix de la fonctionnelle DFT utilisée pour évaluer ce pseudo-potentiel : PBE :

Ces choix permettent de décrire les dix-huit électrons de coeur de manière très satisfaisante. Le calcul DFT/ondes planes se poursuit, donc pour les onze électrons de valence du cuivre qui évoluent dans ce pseudo-potentiel.

3.6 Les surfaces de cuivre :

Nous présentons dans ce paragraphe les deux principales surfaces planes du cuivre, la surface la plus compacte est la CFC(111) de maille hexagonale.

La surface Cu(111) :

La surface Cu(111) a un paramètre de maille hexagonale qui correspond à la distance d entre les atomes les plus proches voisins du réseau $d = 2,55$Å. La densité d'une mono-couche (MC) est :

$$\rho_{(1,1,1)} = \frac{2}{\sqrt{3}\,a^2} = 1,78 \times 10^{15} atomes/cm^{-2}$$

La surface Cu(001) :

La surface Cu(001) qui correspond à une face de la maille cubique CFC du cristal, possède une maille carrée de paramètre $d = \frac{a_{CFC}}{\sqrt{2}}$. L'empilement des plans (0,0,1) est de type ABAB. Pour une surface Cu(0,0,1) le paramètre de maille vaut $d = 2,55$Å et la densité d'une mono-couche (MC) est :

$$\rho_{(0,0,1)} = \frac{1}{a^2} = 1,54 \times 10^{15} atomes/cm^{-2}$$

La figure 3.5 ci-dessous représente les deux surfaces singulières d'un cristal CFC, qui sont les surfaces CFC(001) et CFC(111).

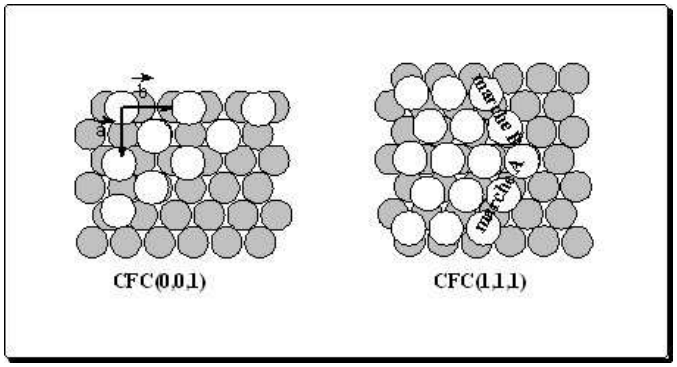


FIGURE 3.5 – Les surfaces planes CFC(001) et CFC(111) d'un cristal de maille CFC.

3.6.1 Le choix d'une orientation de la maille, ainsi qu'une surface exposée :

Nous avons commencé par : placer la surface (001) à exposer dans une orientation perpendiculaire à l'axe (OZ) l'axe principal des groupes d'espace. Ceci nécessite une orientation de la maille. La figure 3.6 illustre la position étudiée de la surface par rapport au métal. La matrice de rotation appropriée est appliquée au **slab** via les axes primitifs. Les lamelles de métal ayant la symétries $2D$ de la maille sont séparées de vide selon l'axe (OZ). La distance de séparation est suffisamment grande pour que les interactions entre **slab** soient négligeables.

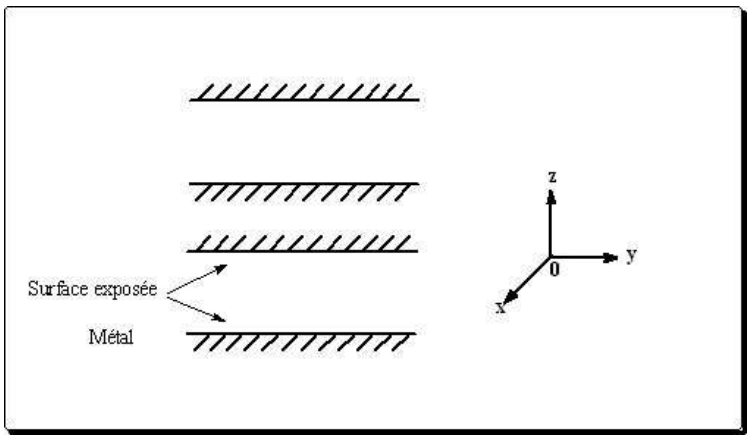


FIGURE 3.6 – Position de la surface exposée par rapport au métal

Tutorial :

Voir le site www.abinit.org, dont on tire cet exemple de tutorial, en l'appliquant au cuivre.

Exemple :

Deux mailles plus le vide (un espace de vide), donc nous obtenons une énergie de surface

$e_{surface}$ égale à la différence d'énergie sur deux

$$e_{surface} = \frac{\Delta}{2}$$

Le contrôle de convergence de l'énergie de formation d'une surface (001), est effectué en respectant quelques modifications concernant les paramètres de calcul :

1. Augmenter **ecut**, énergie de cut-off c'est-à-dire la limite de la valeur d'énergie cinétique électronique permise. **Exemple** : $25 Hartree$.
2. Augmenter le nombre de points k (en principe c'est (16 16 1)).
3. Augmenter l'espacement des **slabs**, c'est-à-dire la distance selon l'axe (OZ).
4. Augmenter le nombre de lamelles / couches (**slabs**).

3.7 L'oxydation de la surface du cuivre Cu(001) :

Premièrement, nous nous sommes intéressés à réaliser la simulation par le calcul quantique d'une oxydation en surface, car notre but est d'obtenir une surface oxydée, afin de pouvoir étudier un chemin réactionnel, qui correspond à une oxydation très sélective. Pour bien expliquer comment nous pouvons aborder (par un calcul quantique) cette oxydation de la surface, nous présentons un exemple concret, qui représente la dissociation de la molécule O_2, suivie d'une oxydation du Cu(001) (figure 3.7).

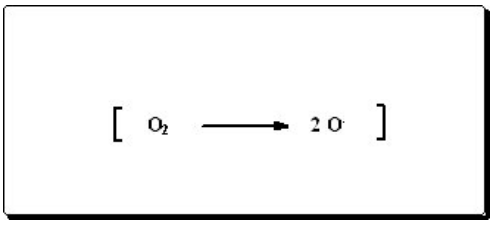


FIGURE 3.7 – La dissociation de la molécule O_2

Au début, pour des raisons de commodité, le métal occupe la région $Z > 0$, ce qui implique que la molécule de O_2 sera située dans la région $Z < 0$, afin de s'adsorber sur la surface métallique du cuivre, la figure 3.8 illustre la position de la molécule O_2 par rapport à la surface du cuivre, la distance qui les sépare est de 2 $(u.a.)$.

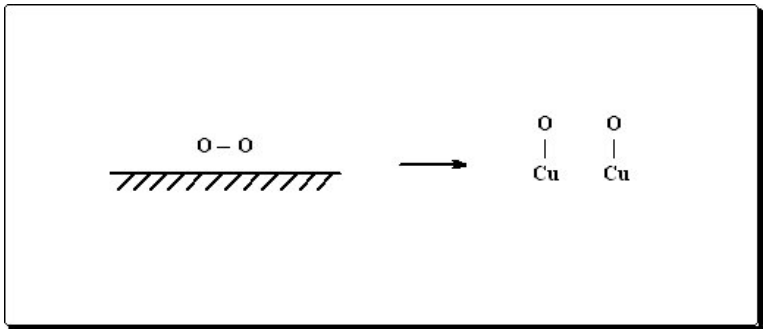


FIGURE 3.8 – La surface du cuivre par rapport à la molécule avant et après dissociation de O_2.

Nous remarquons qu'il y a une séparation des atomes de la molécule O_2, sur la surface, la formation des liaisons entres les atomes de la surface et les atomes de la molécules O_2 dissociée. La symétrie de translation est très importante qui définit une seule sorte de coordonnées cartésiennes pour les atomes de la molécule. Le logiciel ABINIT rend la surface oxydée périodique. Il fait se répéter la cellule définie de telle sorte qu'elle soit périodique selon l'axe (OZ), avec un vide très important entre les cellules pour éviter toutes les interactions et notamment celles qui n'ont pas une interprétation réelle, c'est-à-dire ce que nous appelons 'artéfacts'. C'est pour cette raison que les cellules deviennent de plus en plus grandes dans le cas de supercellules d'adsorption et le calcul plus long. La figure 3.9 représente le schéma général de la position des cellules périodique dans le système périodique utilisé et le vide de séparation.

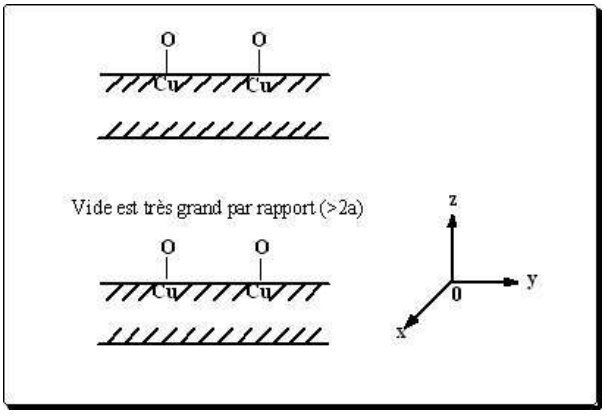


FIGURE 3.9 – La position des cellules et le vide par rapport à la molécule O_2.

En fait, nous avons la dissociation de la molécule O_2 : Le schéma de O-O ((1)) suivi par la réaction d'adsorption, puis une diffusion des adatomes. Nous obtenons la formation des liaisons entre l'atome du cuivre Cu et l'atome d'oxygène O, ce qui nous permet d'avoir CuO ce qui est

en fait, du cuivre ayant un petit nombre d'atomes d'oxygène liés aux atomes du cuivre de la surface (figure 3.8).

Cette surface CuO est utilisée comme modèle de catalyseur d'oxydation ménagée. Nous avons obtenu le chemin réactionnel suivant (figure 3.10 : Noter qu'il s'agit bien d'une stoechiométrie CuO plutôt que CuO_2).

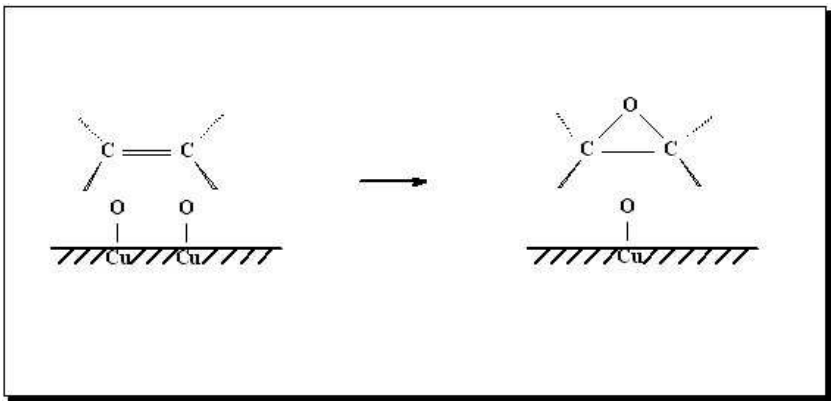


FIGURE 3.10 – Exemple d'une réaction (époxydation) sur la surface CuO(001).

Molécule adsorbée sur le CuO de surface :

Nous définissons d'abord une cellule qui contient le solide avec la surface à étudier exposée. Pour cela nous commençons par les coordonnées de la molécule adsorbée dans le référentiel du solide liés entre eux et à des distances suffisamment grandes en un slab pour éviter les répulsions externes et suffisamment proches pour que la molécule soit sous l'influence d'interactions électroniques.

3.8 Conclusion :

Nous avons présenté dans ce chapitre le contexte et les objectifs de notre travail. La compréhension des mécanismes intervenant dans les réactions chimiques nous oblige à utiliser divers outils que nous avons décrits pour effectuer des calculs *ab initio* DFT sur une base d'ondes planes etc. C'est essentiellement les calculs avec le logiciel ABINIT que nous avons utilisés tout au long de notre étude de la partie application concernant le métal de cuivre. Nous passons dans le chapitre suivant à la présentation des résultats de calculs avec ABINIT que nous avons

effectués sur le solide périodique (Cu et CuO), et notamment l'étude des chemins réactionnels de l'oxydation ménagée d'alcanes et d'alcènes.

Chapitre 4

Application du calcul quantique (DFT sur ondes planes) à l'oxydation ménagée d'alcanes et d'alcènes.

4.1 Introduction :

Les composés de métaux de transition possèdent des propriétés très intéressantes. Que ce soit en solution ou sous forme solide, leurs spécificités sont exploitées dans les domaines de la catalyse ou de la supraconduction. Cependant, malgré l'importance des applications des métaux de transition, leur chimie est peu connue. Bien que le lien entre les propriétés macroscopiques d'un solide ou d'un composé métallique en solution avec les observations faites à l'échelle moléculaire ne soit pas clairement établi, il est tout de même nécessaire d'avoir une vision précise de la réactivité de surfaces métalliques à l'échelle atomique. Nous avons choisi d'étudier quelques composés chimiques sur la surface de cuivre (001). Ces travaux consistent en l'étude des interactions moléculaires par des calculs quantiques. Nous exposerons dans ce chapitre nos travaux sur les applications de cristaux de cuivre, soient des systèmes périodiques. Nous avons utilisé comme outils pour notre étude, le logiciel se servant d'une base d'ondes planes, ABINIT, avec un choix de fonctionnelle : *ab initio* DFT PBE. En effet, les solides périodiques sont des systèmes pour lesquels une base d'ondes planes est adaptée. Nous allons présenter les résultats à l'aide de figures des atomes et des molécules, que nous pouvons par symétrie étendre à des systèmes

périodiques. La précision de nos valeurs pour les énergies totales est estimée à quelques mHa [35].

Pour étudier chaque réaction, nous avons défini un fichier de calcul, en introduisant les coordonnées de la molécule étudiée et celles de la surface du cuivre oxydée CuO(001) ou non oxydée Cu(001). Nous allons également présenter les figures qui permettent d'expliquer chaque réaction, et pour limiter les interactions initiales entre les molécules et la surface, initialement le barycentre des molécules à adsorber est à 6 (*u.a.*) selon l'axe *oz* dans la plupart des calculs. Nous avons laissé un espace vide très important entre les cellules, afin d'éviter des interactions fictives. Nous avons également défini pour chaque calcul, les autres paramètres que nous avons présentés dans le chapitre 3 tels que : le nombre de pas de dynamique, le nombre de points-k, le nombre de cycles SCF, le nombre d'atomes utilisés pour chaque calcul afin d'obtenir les meilleurs résultats possibles, à la convergence.

4.2 Barrière d'activation pour la diffusion :

Nous avons calculé les barrières d'énergie d'activation des atomes de cuivre et d'oxygène sur la surface de cuivre (001) par la méthode *ab initio* DFT-PBE. Ces valeurs ont servi comme données de base pour initialiser les barrières de diffusion d'adatomes sur des surfaces de cuivre (001). La diffusion des adatomes est simulée par la méthode de Monte-Carlo cinétique utilisée par Ajmi Ben Hamouda dans ses travaux de thèse [36]. Ce travail a été publié dans l'article [35] reproduit en annexe A.

Pour calculer ces barrières d'énergie d'activation, nous avons préparé une surface de cuivre Cu(001) du réseau cubique à face centrée (cfc). Les sites sont octaèdriques. La figure 4.1 illustre les étapes des calculs. En effet, nous avons calculé les barrières d'énergie d'activation minimales et maximales des adatomes de cuivre Cu (homonucléaire) et d'oxygène O (hétéronucléaire/impuretés) selon la trajectoire entre une interstice octaèdrique et une autre, soit la trajectoire parallèle à la face (100), soit à 45° de celle ci passant au dessus d'un atome de cuivre, comme indiqué dans la figure 4.1. La trajectoire diagonale donne la barrière maximale : Ceci peut se justifier par l'interaction avec l'atome de cuivre qui se trouve sur la trajectoire de l'adatome, nécessitant une énergie bien plus élevée par rapport à la trajectoire qui donne une

barrière minimale.

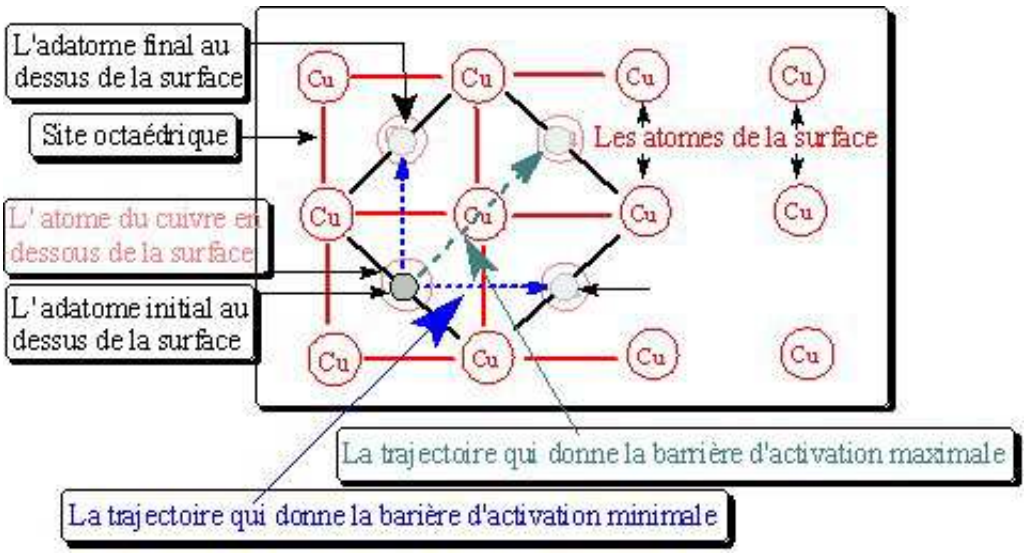


FIGURE 4.1 – Présentation des deux trajectoires de la barrière de diffusion sur la surface Cu(001).

Il est important de savoir comment la diffusion des adatomes sur la surface de cuivre varie selon la trajectoire suivie et surtout, si les adatomes peuvent se translater facilement, c'est-à-dire comment la proximité des atomes de la surface influe sur la valeur des barrières de diffusion. Mais, il est légitime de penser que l'adatome passera plus facilement par la trajectoire de barrière minimale que par une autre. Nous avons donc calculé la barrière de diffusion des adatomes par deux trajectoires caractérisées par les atomes de la surface de cuivre Cu(001) (figure 4.1). Une réelle migration implique la succession de ces deux trajectoires et c'est la barrière la plus élevée qui contrôlera la cinétique de diffusion. En effet, quand la diffusion survient, de nombreuses trajectoires sont suivies par l'adatome, mais nous nous sommes intéressés à calculer uniquement les barrières minimales et maximales indiquées dans la figure. Ces calculs ont servi pour une étude spécifique par la méthode de Monte-Carlo cinétique de l'instabilité de la croissance due aux impuretés adsorbées [36] [35]. Les valeurs de différentes barrières, pour les deux trajectoires mises en évidence, sont résumées dans le tableau 4.1 pour cette étude calculée par la méthode *ab initio* DFT. Nous remarquons que la barrière de diffusion maximale est environ le double de la barrière de diffusion minimale pour les deux adatomes (que ce soit l'atome de cuivre ou l'atome d'oxygène). Ceci peut s'expliquer par l'empêchement due aux interactions de

l'atome du cuivre de la surface qui se trouve sur le parcours de l'adatome effectuant la trajectoire diagonale. Par conséquent, l'adatome a besoin de presque le double d'énergie d'activation par rapport à la trajectoire minimale sachant que l'énergie de départ est la même. Dans les deux cas, l'énergie initiale est celle de la position d'équilibre de l'adatome dans une interstice octaèdrique.

adatome	Min (eV)	Max (eV)
Cu	0.4	0.7
O	0.6	1.1

TABLE 4.1 – Les barrières de diffusion (minimale et maximale) des atomes de cuivre et d'oxygène sur la surface de cuivre calculées par la méthode *ab initio* DFT-PBE.

Nous avons exposé dans le tableau 4.1, les résultats de nos calculs concernant les barrières de diffusion (l'adsorption, la diffusion des adatomes (Cu, O) sur la surface Cu(001)).

Il est à noter que la molécule de CO (monoxyde de carbone) était un candidat évoqué pour expliquer les phénomènes dus aux impuretés sur les surfaces de cuivre. D'après nos calculs, cette molécule serait trop fortement adsorbée sur la surface Cu (100) pour participer de manière significative à la diffusion des adatomes : la valeur estimée de l'interaction Cu-CO sur la face (100) est de 0.8 eV. Ceci ne permet pas d'exclure totalement la diffusion. Cependant, en moyenne, il faudrait briser trois liens de cette ampleur pour désorber la molécule.

Les adatomes Cu et O s'adsorbant fortement sur la surface Cu(001), mais diffusent facilement par des mécanismes assez variés qui peuvent impliquer un échange d'ion avec la surface (voir une thèse récente [36]). L'étude de la diffusion de cuivre et d'oxygène sur la surface Cu(001) a été menée par A. Ben Hamouda dans ses travaux de thèse. Les barrières de diffusion associées à ces divers mécanismes sont faibles (inférieures à $1\,eV$). Nos estimations, rassemblées dans le tableau 4.1, sont donc cohérentes et attestées par des études de physique statistique [36].

4.3 Oxydation ménagée sur la surface CuO(001).

L'oxydation ménagée est une oxydation partielle qui conduit sélectivement à un produit désiré. Nous avons étudié l'oxydation ménagée de diverses molécules, parfois ayant une fonction oxydée (méthane, méthanol, formaldéhyde ...). Dans cette partie, nous allons présenter

l'oxydation ménagée du méthane en méthanol, du méthanol en radical méthoxy adsorbé, ou en formaldéhyde (en fait, seule la réaction inverse du formaldéhyde en méthanol est formellement attestée par ces calculs) et du formaldéhyde en acide formique. Nous allons présenter également l'étude de la détermination de la structure géométrique des produits de chaque oxydation partielle. De nombreuses études ont été effectuées sur l'oxydation partielle du méthane en formaldéhyde, avec différents catalyseurs métalliques [17] [55], ou plus récemment à base d'oxydes [63].

4.3.1 L'oxydation partielle du méthane en méthanol.

4.3.1.1 Valorisation chimique du méthane :

Plusieurs voies ont été explorées et développées pour la conversion du méthane en composants plus valorisés ou en carburant. Ces voies se classent en deux groupes décrits comme procédés indirects et procédés directs [42] [52].

Les procédés indirects :

Les procédés indirects consistent en la formation du gaz de synthèse (CO et H_2) qui est ensuite converti en divers produits allant du méthanol jusqu'aux essences. Ce procédé est appelé vaporéformage du méthane :

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \;\; \Delta H^{\circ}{}_{25^{\circ}} = 206\, kJ.mol^{-1}$$

Il s'agit d'une technologie très développée à l'échelle industrielle et largement utilisée pour la production du gaz de synthèse. C'est à partir de ce mélange $H_2 + CO$ qu'est synthétisé actuellement le méthanol :

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$$

La réaction de réformage du méthane est endothermique et demande des températures très élevées, ce qui entraîne de nombreux problèmes notamment au niveau des matériaux de construction des réacteurs et de la maintenance. Il a été ainsi estimé que 60 à 70 % du coût du procédé de conversion du gaz naturel en méthanol sont liés à la génération du gaz de synthèse

par vaporéformage [100]. De plus, les technologies actuelles basées sur le réformage ne sont pas bien adaptées pour êtres mises en oeuvre dans des lieux éloignés et isolés comme les plateformes en mer. Avec une technologie moins contraignante, le gaz naturel pourait être converti sur place en méthanol ou formaldéhyde par exemple, plus facilement transportables par bateau. Inversement, on peut concevoir que de petites unités de méthanol ou formaldéhyde puissent être construites sur les sites où ces produits sont utilisés, de façon à réduire les risques de transport, qui demeurent importants dans les zones à forte population. C'est pourquoi les procédés directs de conversion du méthane en méthanol ou formaldéhyde présenteraient, sinon une alternative, du moins un complément intéressant aux procédés indirects pour la valorisation du gaz naturel. Si l'application industrielle des procédés indirects est très avancée, la conversion directe du méthane en méthanol ou formaldéhyde demeure encore au niveau de la recherche fondamentale. L'oxydation directe du méthane en formaldéhyde présente des rendements faibles car il est très difficile d'éviter, à haute conversion, l'oxydation totale du méthane en oxydes de carbone.

Les procédés directs :

Les procédés directs de conversion du méthane correspondent à l'oxydation ménagée du méthane en méthanol ou formaldéhyde. La principale contrainte de cette oxydation vient de la grande différence entre la réactivité chimique et la stabilité thermique du méthane et de ses produits de transformation. Du point de vue thermodynamique, l'oxydation directe du méthane en méthanol est favorable :

$$CH_4 + 1/2\,O_2 \rightarrow CH_3OH$$

Cette oxydation jusqu'en formaldéhyde en une étape est possible :

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$$

Néanmoins, les oxydations plus complètes sont des réactions beaucoup plus favorables thermodynamiquement.

$$CH_4 + 3/2\,O_2 \rightarrow CO + 2\,H_2O$$

$$CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O$$

En consultant le profil d'enthalpie du méthane [12] dans le milieu réactionnel (figure 4.2), nous pouvons voir les difficultés à surmonter si nous voulons arrêter la réaction à l'étape souhaitée, à savoir la formation du méthanol ou formaldéhyde. L'augmentation de la conversion du méthanol conduit généralement à une baisse de la sélectivité des produits oxydés au profit des produits d'oxydation totale. Il est donc primordial de toujours comparer les propriétés des catalyseurs à iso-conversion.

L'oxydation ménagée du méthane ne pourra donc se faire que par un contrôle de la cinétique des réactions avec l'utilisation d'un catalyseur approprié et des conditions opératoires ne favorisant pas l'oxydation plus complète. Les produits de réaction (méthanol ou formaldéhyde) étant instables, ils doivent être isolés du cycle réactionnel après un court temps de séjour dans le réacteur [84] [100].

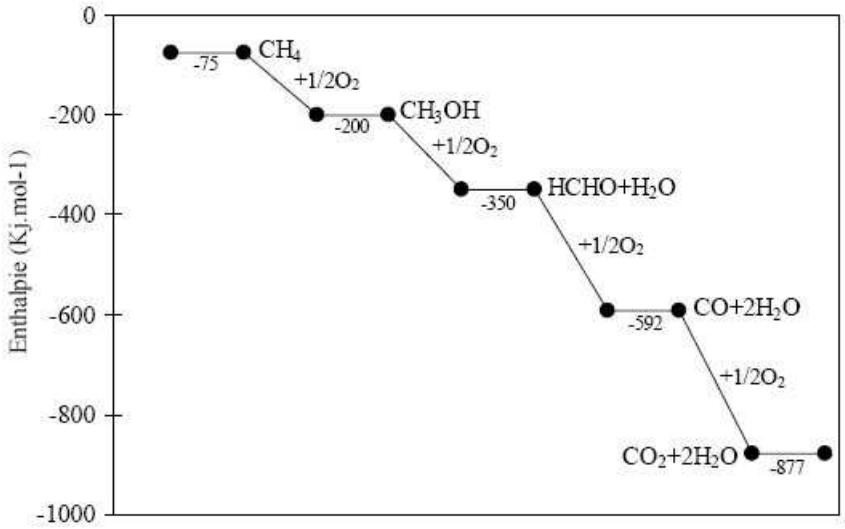


FIGURE 4.2 – Profil d'enthalpie à $25^{\circ}C$ pour les réactions successives du méthane avec l'oxygène.

4.3.1.2 Quelques propriétés du méthanol :

L'oxydation partielle du méthanol est très exothermique créant par la suite des problèmes d'évacuation de chaleur, de contrôle de la température du réacteur et de désactivation.

4.3.1.3 Le chemin réactionnel de l'oxydation partielle du méthane en méthanol.

Nous avons étudié au niveau *ab initio* DFT dans un premier temps l'oxydation ménagée du méthane en méthanol en phase gazeuse sur la surface oxydée CuO(001). Cette oxydation devrait procéder par déshydrogénation et insertion, qui se réalise sur la surface métallique du cuivre Cu(001) (figure **??**), dans des conditions douces de réaction. Cette étude à été réalisée par des calculs sur une grille de points-k. Afin d'étudier cette réaction, nous avons calculé les énergies totales de chaque étape.

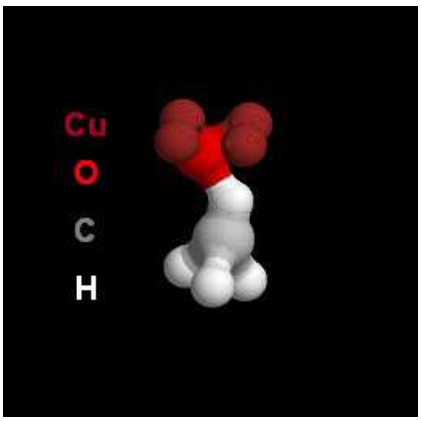


FIGURE 4.3 – Représentation de la molécule de méthane avec la surface du cuivre oxydée en stoechiométrie CuO(001).

Pour étudier cette réaction, nous avons, comme précisé dans l'introduction de ce chapitre défini le fichier de calcul, les coordonnées de la molécule de méthane et celles de la surface du cuivre oxydée CuO(001). La figure 4.4 illustre la position des atomes du système avant la réaction. Le vide qui sépare le méthane et la surface oxydée est égal $6\,(u.a.)$ selon l'axe oz. Pour les autres paramètres de calcul : le nombre de pas de dynamique est égal 4, le nombre de points-k est égal à 12 12 1, le nombre de cycles SCF est de 30, le nombre d'atomes est de 10 et le nombre d'optimisation est 10 pas de dynamique Car Parrinello.

Le calcul a été réalisé après avoir rempli les conditions de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points-k. La géométrie d'équilibre a été obtenue. Le résultat est présenté dans la figure 4.5. Notre modèle correspond à une cellule conventionnelle comportant trois mailles. Nous avons constaté une forte interaction entre le méthane et la surface oxydée, ce qui



(a) (b)

FIGURE 4.4 – Différentes représentations de la molécule de méthane sur la surface du cuivre oxydée CuO(001) avant optimisation, avec les liaisons OH.

permet l'apparition et la formation de la liaison $O-H$.

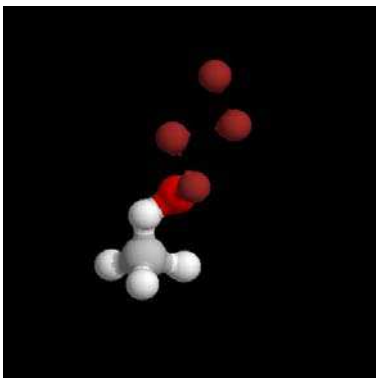


FIGURE 4.5 – La représentation de la molécule du méthane après sur la surface du cuivre oxydée CuO(001) après optimisation, avec formation de la liaisons $O-H$.

Après nous avons eu une transposition de la liaison ce qui permet une formation de la liaison $C-O$ entre le carbone de la molécule et l'oxygène de la surface figure, nous obtenons le produit de cette oxydation représenté dans la figure 4.6.

La réaction d'oxydation du méthane en méthanol est :

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3OH$$

En phase adsorbée, nous pouvons écrire cette réaction selon notre processus de calcul suivant l'équation :

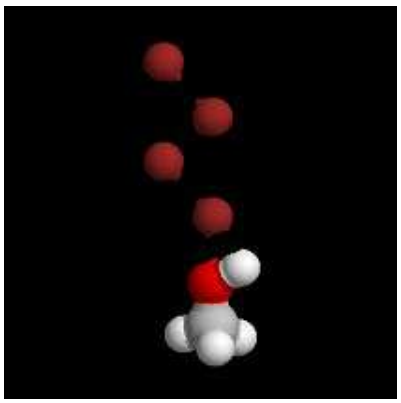


FIGURE 4.6 – La représentation de la molécule de méthanol, produit de la réaction d'oxydation du méthane sur la surface du cuivre oxydée CuO(001).

$$CH_4 + CuO \rightarrow CH_3OH + Cu$$

Afin de pouvoir détailler le mécanisme de la réaction et pour étudier et compléter l'analyse énergétique de cette réaction, il est nécessaire, dans un premier temps de définir un état de référence pour les atomes et les molécules de notre réaction et de connaître leur énergie totale. C'est pour cette raison que nous avons effectué quelques séries de calculs de systèmes périodiques présentant une surface de cuivre partiellement oxydée CuO(001), concernant les produits et les réactifs. Ceci nous permet d'identifier l'énergie totale de chaque composé chimique. Nous allons présenter chaque étape de cette étude en détails. Pour cela, nous avons besoin de l'énergie totale de chaque molécule impliquée dans la réaction d'oxydation. Nous avons commencé par la réaction de décomposition de la molécule d'oxygène O_2 (ce test est probant, car ce sont les ondes planes qui conviennent le moins aux atomes qui sont essentiellement localisés, bien que les atomes, électrons de coeurs soient pris en compte par un pseudo-potentiel qui est conservé pour toutes les espèces, Troullier-Martins dans notre cas). Par ailleurs, c'est de cette façon que la catalyseur (Cu(001)) est oxydé, initialement. Nous retrouvons cet état initial après chaque oxydation (voir chapitre 3) :

$$O_2 \longrightarrow 2O$$

- $E(CuO) = -142,438\,ua$

- $E(CH_4(g)) = -7,93\,ua$

- $E(\frac{1}{2}\,O_2) = \frac{30,10}{2} = -15,05\,ua$

Nous avons trouvé une énergie totale pour la molécule d'oxygène de $E_t(O_2) = -30,10\,(u.a.)$, et une énergie totale pour l'atome d'oxygène de $E_t(O) = -29,66\,(u.a.)$.

Pour calculer l'énergie totale du méthane CH_4, nous avons effectué le calcul sur une base d'ondes planes et avec le pseudo-potentiel Troullier-Martins sans oxygène. Nous avons trouvé que cette énergie était égale à $-7,93\,(u.a.)$

L'énergie totale du méthanol CH_3OH est égale à $-24,03\,(u.a.)$. C'est une valeur très exothermique, qui montre que la formation du méthanol est assurée (à terme).

Sur la surface du cuivre oxydée CuO(001), l'énergie totale de CH_4 est égale à $-165,54\,(u.a.)$. Nous constatons que l'énergie totale des constituants indépendants est égale à $-165,42\,(u.a.)$, ce qui montre bien que l'adsorption des réactifs conduit à une stabilisation de $(-165,54) - (-165,42) = -0,12\,(u.a.)$, sachant que le produit est le méthanol CH_3OH d'une énergie totale égale à $-165,85\,(u.a.)$.

Le tableau 4.2 regroupe toutes les énergies totales des différentes espèces de la réaction d'oxydation ménagée du méthane en méthanol. La comparaison des énergies totales nous permet d'obtenir des informations concernant la stabilité des produits ainsi que le sens de la réactions.

Atome ou Molécule	Énergie totale $(E_t)\,(u.\,a.)$
O	-29.66
$\frac{1}{2}O_2$	-15,05
$CH_4(g)$	-7,93
CH_4	-165,54
CH_3OH	-165,85

TABLE 4.2 – Convergence de l'énergie totale E_t des atomes et des molécules constituées lors de l'oxydation ménagée, exprimée en unité atomique.

Nous pouvons retenir que la réaction d'oxydation ménagée du méthane en méthanol sur la surface oxydée CuO, se produit à une énergie totale pratiquement constante et n'a pas de barrière. Cette réaction est bien connue, et nous a permis de valider la méthode de calcul utilisée

sur l'approche DFT *ab initio*. Nous avons montré que l'énergie totale en phase gazeuse de cette oxydation très exothermique, libère 1 (u.a.) d'énergie, ce qui prouve la stabilité des produits de la réaction. Les atomes d'oxygène diffusent. Cette diffusion est gouvernée par des barrières d'énergie, dont la hauteur dépend de la coordination des sites d'adsorption ainsi que de la trajectoire parcourue par l'atome. Les interactions conduisent à la dissociation de la molécule O_2. Nous avons pu présenter l'estimation de ces barrières de diffusion en section 1.2 ainsi que dans [35].

$$O_2 \longrightarrow 2O^{\cdot}$$

4.3.1.4 Discussion et conclusion.

L'oxydation ménagée du méthane en méthanol, composé beaucoup plus utile dans l'industrie, est très connue expérimentalement [57], et même par quelques études théoriques. Le méthanol et le dioxyde de carbone sont les produits originaux de la réaction d'oxydation du méthane. Le formaldéhyde est le résultat d'oxydation du methanol [59] :

$$CH_4 + 0,5\,O_2 \rightarrow CH_3OH$$

$$CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O$$

Nous avons suivi cette oxydation par une étude énergétique précisée par le calcul des énergies totales de chaque espèce chimique sur la surface de cuivre oxydée CuO(001) ou non oxydée Cu(001). Nous avons également réalisé quelques calculs DFT-PBE pour connaître les différentes énergies totales d'espèces isolées comme O_2. Les interactions entre les molécules et la surface Cu(001) permettent de dissocier ou d'adsorber les composés chimiques selon la nature de la réaction. Dans le cas de la réaction du méthane sur la surface oxydée CuO(001), nous avons constaté la formation de la liaison $O-H$, ce qui justifie l'obtention de méthanol CH_3OH comme produit de la réaction. Ce résultat a été confirmé par le calcul énergétique des réactifs et des produits. L'oxydation ménagée du méthane en méthanol sur la surface oxydée CuO(001), a été réalisée.

$$CH_4 + CuO \rightarrow CH_3OH + Cu$$

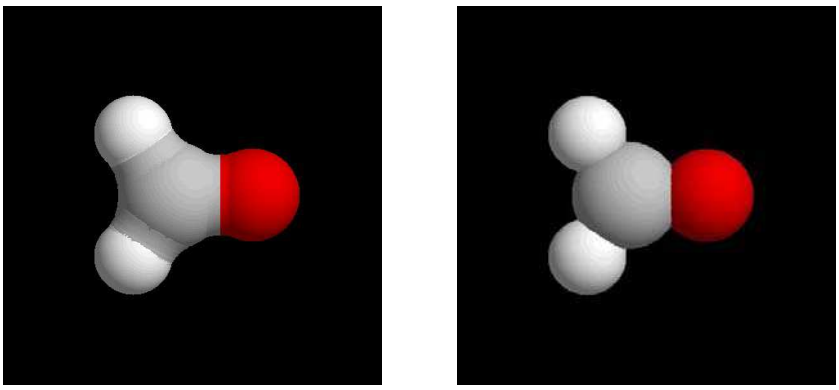
Certains catalyseurs peuvent améliorer la sélectivité des produits souhaités dans l'oxydation partielle du méthane [101]. Notre résultat est bien en accord avec les résultats de la littérature, ce qui nous a permis de valider la méthode de calcul *ab initio* DFT. Nous allons donc étudier d'autres oxydations ménagées, et notamment, celles du méthanol en formaldéhyde et du formaldéhyde en acide formique par cette même méthode (*ab initio* DFT PBE).

4.3.2 L'oxydation partielle du méthanol en formaldéhyde.

4.3.2.1 Quelques propriétés du formaldéhyde :

Le formaldéhyde est très réactif et peut se polymériser. Dans l'air ambiant, il est rapidement photo-oxydé en dioxyde de carbone. Il réagit également avec les radicaux hydroxyles pour former l'acide formique. Le formaldéhyde est très soluble dans l'eau et possède un faible coefficient de partition octanol-eau.

Le formaldéhyde possède les propriétés chimiques des aldéhydes, et est généralement le plus réactif des aldéhydes. Il peut participer comme agent électrophile dans les réactions de substitution avec les aromatiques, ou d'addition avec les alcènes. En présence d'un catalyseur basique, le formaldéhyde subit la réaction de Cannizaro pour donner l'acide formique et le méthanol.



(a) (b)

FIGURE 4.7 – Représentations de la molécule de formaldéhyde

4.3.2.2 Le chemin réactionnel du méthanol jusqu'au radical $CH_3O^{\cdot}$.

Nous avons réalisé une étude énergétique sur la réaction du méthanol en formaldéhyde sur la surface du cuivre partiellement oxydée Cu(001) 4.8. Cette étude (des réactifs et des produits) nous a montré la formation d'un radical $CH_3O^{\cdot}$ intermédiaire avant l'adsorption 4.9.

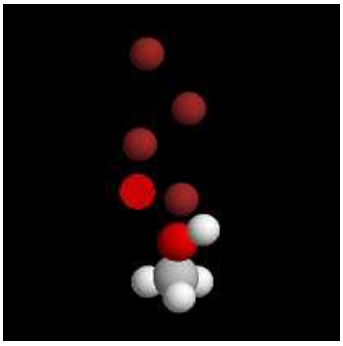


FIGURE 4.8 – Représentation de la molécule de méthanol sur la surface du cuivre oxydée CuO(001).

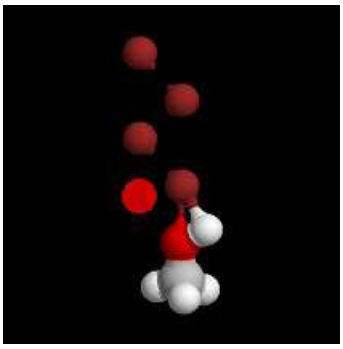


FIGURE 4.9 – Représentation de la molécule de radical sur la surface du cuivre CuO(001) après la réaction d'oxydation ménagée du méthanol.

$$CH_3OH + Cu \rightarrow CH_3O^{\cdot} + CuH$$

Nous avons effectué une étude du radical $CH_3O^{\cdot}$ sur la surface du cuivre Cu(001), afin de connaître les interactions entre les atomes du radical $CH_3O^{\cdot}$ et la surface. Pour cette étude, nous avons préparé un fichier de calcul. Les coordonnées du radical et celles de la surface du cuivre oxydée Cu(001) sont présentées dans la figure 4.10, l'espace vide entre le radical et la surface Cu(001) est égal 6 $(u.a.)$ selon l'axe oz. Pour les autres paramètres de calcul : le nombre de pas dynamique est égal 4, le nombre de points-k est toujours égal à 12 12 1, le nombre de

cycles SCF est égal à 36, le nombre d'atomes utilisé est 9.



(a) (b)

FIGURE 4.10 – Deux représentations du radical $CH_3O^{\cdot}$ sur la surface du cuivre Cu(001) avant optimisation

Après optimisation (figure 4.11), le déplacement indique que l'atome d'oxygène est adsorbé sur la surface Cu(001), cette adsorption étant due à la formation de la liaison $Cu - O$. Le calcul énergétique donne des valeurs de l'énergie totale égale à $-197,926\,(u.a.)$ pour le composé CH_3OH et à $-197,426\,(u.a.)$ pour le composé $CH_3O^{\cdot}$. Le radical $CH_3O^{\cdot}$ est le produit de fission homolytique, libérant un atome $H.$ et compte tenue de cette fission il est aussi stable que le méthanol sur la surface Cu(001) (les deux avec ecut à $25\,u.a$ et 3025 ondes planes/point k).



(a) (b)

FIGURE 4.11 – Deux représentations du radical $CH_3O^{\cdot}$ sur la surface du cuivre Cu(001) après optimisation.

Sur la surface Cu(001), nous avons constaté que nous pouvons retrouver le méthane à partir

du radical $CH_3O^{\cdot}$. Ceci est réalisé dans la simulation quantique de la réaction précédente. La stabilité du radical permet de s'assurer qu'il soit retiré de la réaction, sous forme de groupements méthoxy de surface. Ces groupements méthoxy de surface peuvent empoisonner le catalyseur à terme, en formant une base adsorbée empêchant l'accès de la surface à d'autres molécules et quasiment sans désorption. Le produit sélectif de l'oxydation partielle du méthanol est le radical $CH_3O^{\cdot}$. Certaines études de la même oxydation conduisent aux même produits avec d'autres produits obtenus [64] :

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow 3\,H_2 + CO_2$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2\,H_2$$

$$CH_3OH \rightarrow CO + 2\,H_2$$

En effet, il y plusieurs facteurs qui jouent un rôle essentiel dans la sélectivité des produits formés, notamment la température et la nature des catalyseurs. Nous n'avons pas pu faire une oxydation partielle directe du méthanol en formaldéhyde. Pour avoir plus de détails sur le formaldéhyde, nous avons décidé d'étudier la réaction de ce produit sur la surface Cu(001).

4.3.2.3 Le formaldéhyde sur la surface Cu(001).

L'étude, que nous avons réalisée, a montré que la formation du formaldéhyde est réversible, ce qui est prouvé par l'obtention du méthanol en rajoutant de l'hydrogène moléculaire. Les atomes d'hydrogène apportés peuvent réduire le formaldéhyde CH_2O. En effet, le carbone du groupe carbonyle du formaldéhyde passe d'une géométrie plane à une géométrie tétraèdrique du fait de ses interactions avec un atome de cuivre de la surface Cu (001). Dans ce paragraphe, nous allons présenter la réaction du formaldéhyde sur la surface Cu(001). L'objectif de cette réaction est d'étudier les interactions entre l'atome d'oxygène du formaldéhyde et la surface du cuivre Cu(001). Cette étude nous permettra de connaître le comportement final du produit obtenu en fonction de la position et co-ordinance de l'atome d'oxygène issu du formaldéhyde.

Nous avons préparé un fichier de calcul bien structuré. Dans un premier temps, les coordonnées du formaldéhyde sont obtenus en visualisant ses atomes et leurs coordonnées à l'aide d'un logiciel, (figure 4.12).

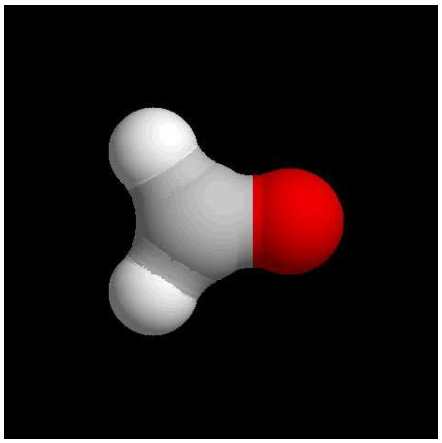
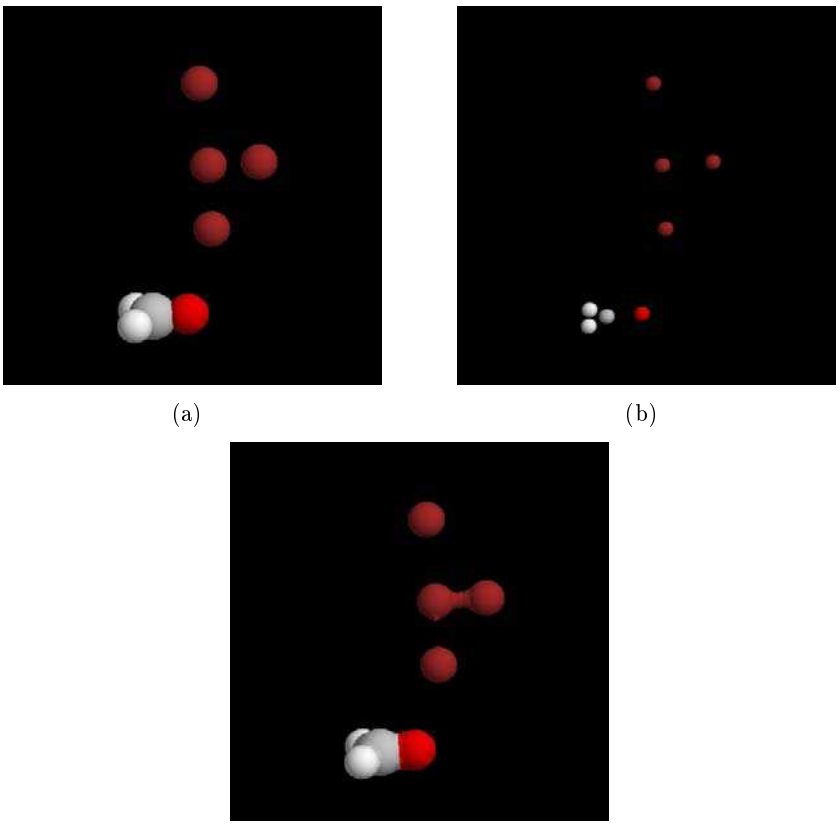


FIGURE 4.12 – Représentation de la molécule de formaldéhyde à partir des coordonnées utilisées pour les calculs sur la surface Cu(001).

Pour bien définir le fichier de calcul, nous avons ajouté les autres paramètres : le nombre de pas de dynamique est entre 3 et 4, le nombre de point-k est de 12 12 1, le nombre de cycles SCF est égal à 30, le nombre d'atomes est de 8, le nombre d'optimisations est égal à 8. Avant optimisation (figure 4.13), nous avons la molécule de formaldéhyde plane (plan H_2CO) à une distance très importante par rapport à la surface Cu(001) (égale à $6\,ua$), afin d'éviter toutes les interactions possibles. L'énergie totale du formaldéhyde avant toute optimisation est égale à $-163,35\,(u.a.)$.

La figure 4.14, illustre le résultats du calcul, après la première et la deuxième optimisation. Nous remarquons le début de la sortie de l'atome d'oxygène du plan H_2CO, ce qui signifie que le carbone devient tétraèdrique et que nous allons retrouver CH_3OH avec l'addition de H_2. Cette addition a, effectivement été réalisé lors d'un autre calcul. Nous pouvons expliquer ce phénomène par des interactions entre la molécule et la surface Cu(001), l'énergie totale du formaldéhyde après la deuxième optimisation étant égale à $-163,86\,(u.a.)$.

A partir de la troisième optimisation, la sortie de l'atome d'oxygène du plan du formal-



(a) (b)

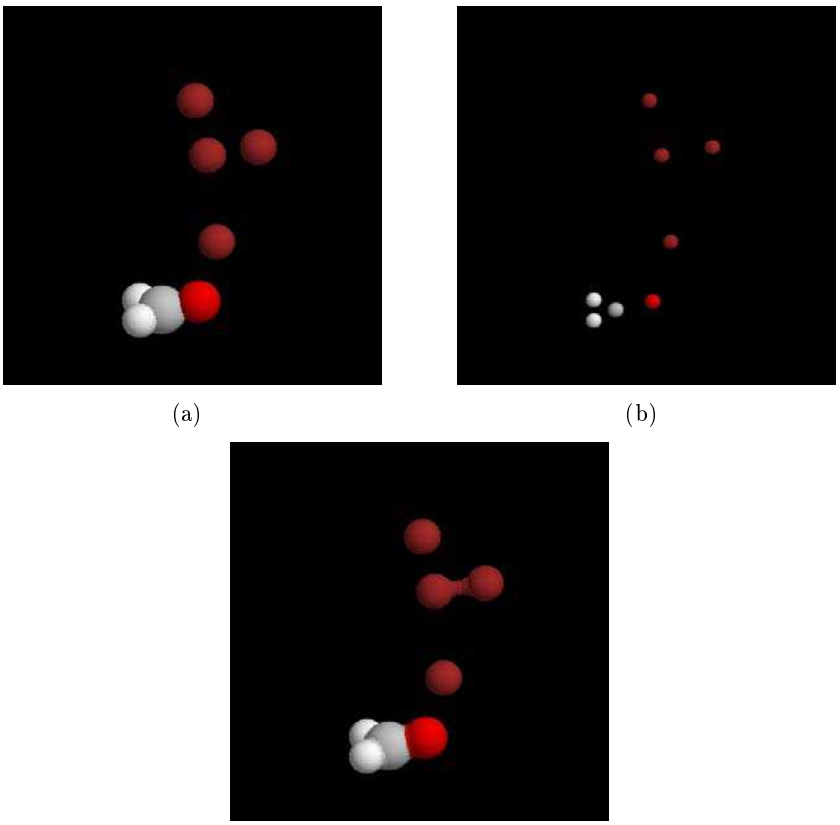
(c)

FIGURE 4.13 – Différentes représentations du formaldéhyde sur la surface du cuivre Cu(001) avant optimisation, (a) et (b) sans les liaisons et (c) avec les liaisons.

déhyde est devenue très perceptible et nous commençons même à apercevoir la liaison entre l'oxygène et la surface Cu(001) (figure 4.15), ce qui indique un retour vers le méthanol. Après la troisième optimisation, l'énergie totale est égale à $-163,96\,ua$.

La figure 4.16 montre le résultat de la quatrième optimisation. L'énergie totale du formaldéhyde est égale à $-164,04(u.a.)$. Les interactions sont de plus en plus fortes, et la formation de la liaison est attestée.

En effet, la convergence de l'énergie totale est fondamentale. Sa qualité reste essentielle pour l'étude des chemins réactionnels, et nous avons cherché à obtenir la meilleure convergence. Nous avons également optimisé la géométrie pour plusieurs nombres de pas de dynamique 2, 3, 4, 6, 8 afin de relancer une nouvelle optimisation dans une autre configuration du système étudié. La



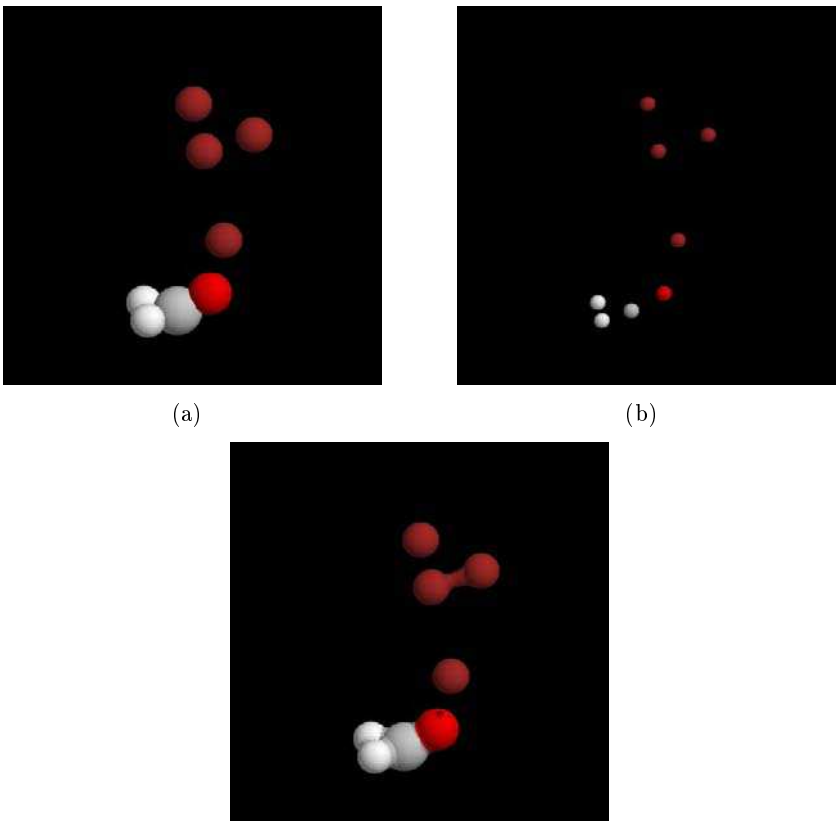
(a) (b)

(c)

FIGURE 4.14 – Différentes représentations du formaldéhyde sur la surface du cuivre Cu(001) après la deuxième optimisation, (a) et (b) sans liaisons $Cu-O$ et (c) avec des liaisons $Cu-O$ montrant début de la sortie de l'oxygène du plan H_2CO.

meilleure optimisation a été obtenue avec un pas 4. Plus ou moins est insuffisant car nous avons une diffusion aléatoire des atomes sur la surface. Nous avons suivi la convergence de l'énergie totale du formaldéhyde sur la surface Cu(001). La figure 4.17 présente l'évolution de l'énergie totale du formaldéhyde en fonction du nombre d'optimisation.

La courbe de la figure 4.17 montre la décroissance de l'énergie totale du formaldéhyde en augmentant le nombre d'optimisation jusqu'à la quatrième. Après, nous avons une stabilité de cette énergie à une valeur égale à $-164,04$ $(u.a.)$. Cette stabilité nous intéresse fortement pour conclure que le produit obtenu est très stable également sur la surface Cu(001).



(a) (b)

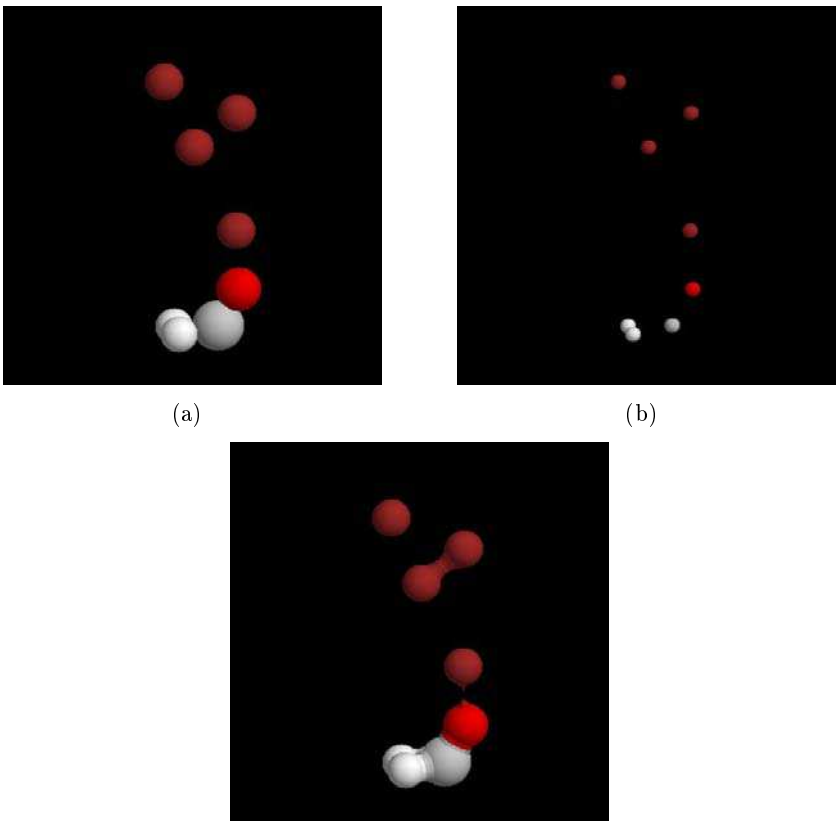
(c)

FIGURE 4.15 – Différentes représentations du formaldéhyde sur la surface du cuivre Cu(001) après la troisième optimisation, (a) et (b) sans liaisons $Cu-O$ et (c) avec liaisons $Cu-O$. La sortie de l'atome d'oxygène devient de plus en plus évidente, le carbone (C) est quasiment tétraèdrique.

4.3.2.4 Discussion et conclusion :

Dans cette réaction, nous avons vu l'évolution des atomes de formaldéhyde sur la surface du cuivre Cu(001) en fonction des optimisations. A partir de la deuxième optimisation, nous avons remarqué le début du départ de l'atome d'oxygène du plan H_2CO et la formation de la liaison $Cu-O$, ce qui signifie le début du retour vers la géométrie du méthanol pour le carbone. Ce phénomène a été clairement visualisé après la quatrième optimisation, avec l'apparition des interactions avec la surface Cu(001), et la formation de méthanol à partir du formaldéhyde (résultat confirmé par l'analyse des courbes d'énergie totale du formaldéhyde). Pour conclure, nous pouvons dire que la réaction d'oxydation du méthanol en formaldéhyde est réversible.

$$CH_3OH \rightleftharpoons HCHO + H_2$$



(a) (b)

(c)

FIGURE 4.16 – Différentes représentations du formaldéhyde sur la surface du cuivre Cu(001) après la quatrième optimisation, (a) et (c) sans liaisons $Cu - O$ et (b) avec liaisons $Cu - O$, l'apparition de la liaison $Cu - O$.

4.3.3 L'oxydation ménagée du formaldéhyde en acide formique.

Nous continuons notre étude du chemin réactionnel, avec la réaction d'oxydation ménagée du formaldéhyde en acide formique. Cette étape n'a pas été facile à réaliser, à cause des interactions fortes entre les atomes de la molécule de formaldéhyde et les atomes de la surface CuO(001), qui empêchent la formation des liaisons $C - O$ d'une part, et de la liaison $O - H$ d'autre part.

4.3.3.1 Quelques propriétés de l'acide formique :

L'acide formique est un acide organique fort. Liquide, il est peu stable et se décompose sous des influences diverses, parfois dès la température ordinaire. La présence de certains catalyseurs ou la nature des parois du récipient conteneur peuvent modifier la réaction. A température ambiante, la décomposition peut avoir lieu en présence de métaux tels que le platine, le palladium

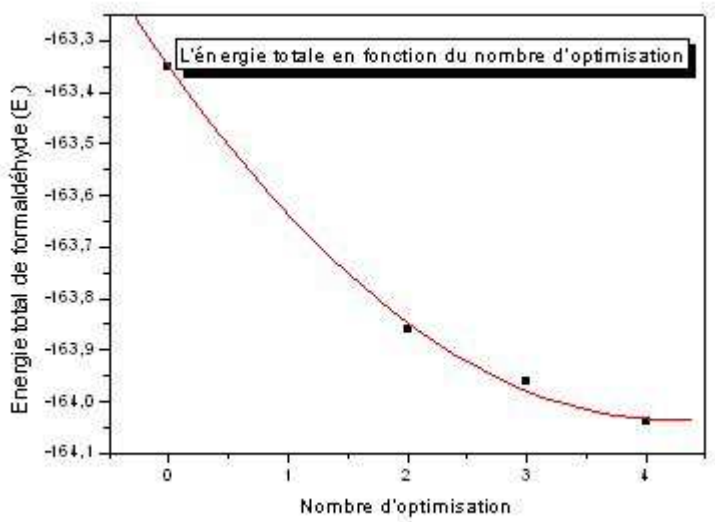


FIGURE 4.17 – Décroissance de l'énergie totale du formaldéhyde en fonction de nombre d'optimisation, et la convergence de cette énergie à partir de la quatrième optimisation.

... L'acide formique est un agent de réaction puissant qui peut réagir vivement avec les produits oxydants. La plupart des métaux sont attaqués par l'acide formique.

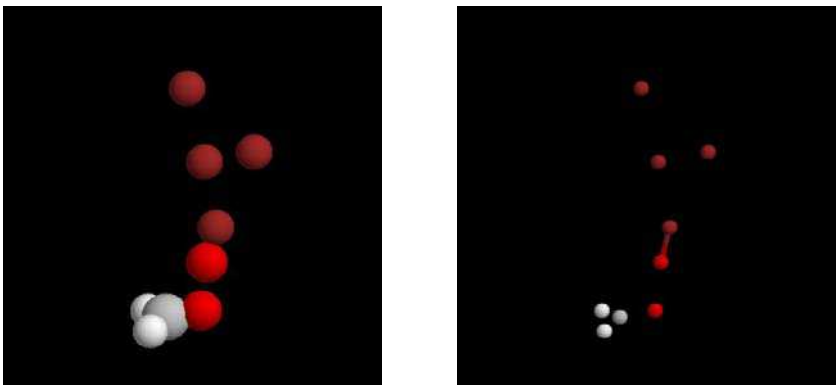
4.3.3.2 Le chemin réactionnel du formaldéhyde à l'acide formique :

Nous avons étudié le chemin réactionnel de l'oxydation ménagée sélective du formaldéhyde en acide formique sur la surface CuO(001) par la méthode *ab initio* DFT-GGA. Nous allons présenter les étapes concrètes de cette oxydation, en donnant la description énergétique et le concept visuel des figures issus des coordonnées de chaque étape de calcul numérique par le code ABINIT sur une grille de points-k.

La figure 4.18 représente la molécule de formaldéhyde $H_2C = O$ sur la surface CuO(001) avant la réaction.

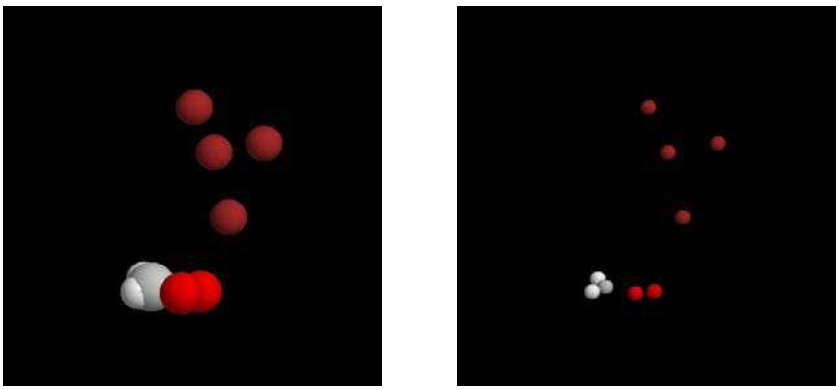
Après la réaction, nous avons obtenus le résultat illustré sur la figure 4.19. Ce travail aborde plus précisément le changement de la position des atomes et la formation des liaisons entre ces atomes dans le système étudié, notamment les liaisons $C - O$ et $O - H$.

La figure 4.19 montre bien l'évolution des positions atomiques, en particulier, l'approche de l'atome d'oxygène de la surface vers le formaldéhyde, ce qui montre que la molécule $HCOOH$



(a) (b)

FIGURE 4.18 – Différentes représentations de la molécule de formaldéhyde sur la surface CuO(001) avant la réaction d'oxydation, (a) illustration sans liaisons $Cu-O$ et (b) illustration avec liaisons $Cu-O$.



(a) (b)

FIGURE 4.19 – Différentes représentations de la molécule de formaldéhyde sur la surface CuO(001) après la réaction d'oxydation.

pourrait être formée. Cependant, dans ce calcul numérique, la liaison $O-H$ de la structure du produit final de la réaction n'est pas obtenue. Cette situation pourrait nous confirmer la formation d'acide formique sous forme d'ion carboxylate. Pour finir l'étude de cette réaction, nous présentons l'étude de l'énergie totale en fonction de nombre de pas dynamique représenté dans la courbe 4.20, afin de connaître la stabilité de notre produit.

Réaction étudiée :

$$H_2CO + CuO \rightarrow HCOOH + Cu$$

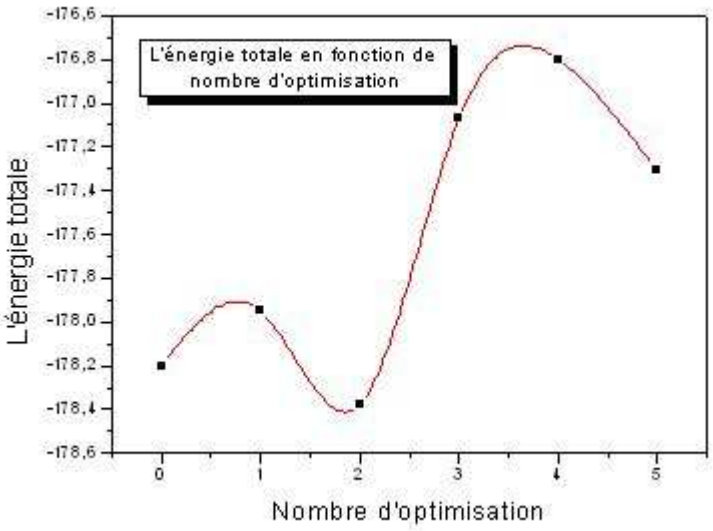


FIGURE 4.20 – Représentations de l'énergie totale en fonction du nombre d'optimisation.

Nous remarquons que l'énergie la plus basse est celle de la deuxième optimisation. A partir de ce stade, l'énergie augmente puis rediminue légèrement après les quatrième et cinquième optimisations. Ceci montre que notre produit n'est pas tellement stable vis-a-vis de l'ionisation et comme nous l'avons mentionné à propos de la liaison $O-H$ que nous avons vue se former, nous pouvons conclure que nous obtenons la molécule $HCOOH$, peu stable d'après l'étude énergétique. Cette molécule est l'acide formique, il reste à réaliser la formation de la liaison $O-H$. Or, la molécule finale $HCOOH$ semble participer à un équilibre avec l'ion carboxylate qui en découle.

4.4 L'époxydation de l'éthylène en époxyde d'éthylène sur la surface CuO(001).

La production de l'époxyde d'éthylène (oxirane) représente un enjeu économique majeur utilisant un des principes fondamentaux de la chimie, la catalyse. L'époxydation de l'éthylène est un des processus d'oxydation sélectif les plus importants. Il se produit sur les catalyseurs métalliques [93] [94]. L'époxydation de l'éthylène a fait l'objet de plusieurs études tant sur le plan expérimental que théorique. Nous pouvons en obtenir une vue d'ensemble dans les articles de Baroni [49] et de Scheffler [58], ainsi que ceux d'autres auteurs [43] [19]. De nombreuses

données s'appliquant à différentes surfaces (111), (011), (001) et à des cristaux (essentiellement de métaux nobles) Cu, Ag, Au ont été mesurées par des méthodes expérimentales diverses et confrontées aux prédictions théoriques des calculs quantiques sur des bases d'ondes planes pour les différentes fonctionnelles (corrélation électronique modifié par la réaction) PBE, PW91. Notre but dans ce paragraphe est de simuler par le calcul, la synthèse de l'époxyde d'éthylène (oxirane) à partir de l'éthylène sur la surface CuO(001).

4.4.1 Quelques propriétés de l'éthylène :

L'éthylène (L'éthène) a été découvert en tant qu'hormone végétale en1901. En effet, il avait été remarqué que les feuilles des plantes situées à proximité des lampadaires (à gaz) tombaient prématurément. Les voies métaboliques de l'éthylène sont découvertes en 1934. Et en 1960, des chercheurs sont parvenus à doser l'éthylène émis par les plantes par chromatographie en phase gazeuse. L'éthylène est le plus simple des alcènes. Sa formule brute est C_2H_4 et il est représenté généralement par une double liaison (=). C'est un gaz incolore, de densité proche de celle de l'air avec lequel il forme des mélanges explosifs. À partir de $425\,^{\circ}C$, il s'enflamme et brûle avec une flamme claire (chaleur de combustion : $47200\,kJ/kg$). L'éthylène est un gaz très réactif :

Hydratation :

L'éthylène peut être hydraté en éthanol par addition d'une molécule d'eau en milieu acide.

$$H_2C = CH_2 + H_2O \rightarrow H_3C - CH_2OH$$

Hydroxylation :

L'éthylène est hydroxylé en 1,2-éthanediol (glycol) par l'oxygène en présence de catalyseurs.

$$H_2C = CH_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow C_2H_4O \rightarrow H_2COH - CH_2OH$$

4.4.2 Utilisation :

L'éthylène est à la base de la synthèse d'un grand nombre de molécules dans l'industrie chimique. Avec ses dérivés immédiats, il est à la source de la fabrication de nombreux polymères de matières plastiques. Les produits issus de l'éthylène sont entre autres : le chlorure de vinyle, l'oxirane, l'éthanol (ou alcool éthylique). Le monomère peut être utilisé directement pour produire du polyéthylène. Le chlorure de vinyle est polymérisé en polychlorure de vinyle (PVC), matière plastique bien connue, et l'une des plus anciennes.

L'oxirane ($(CH_2)_2$) donne de l'éthylène glycol, qui lui-même, combiné à l'acide téréphtalique fournira des fibres polysters. L'oxyde d'éthylène ($(CH_2)_2$) est un produit très instable à cause de son "<insaturation". Les simulations sur ordinateurs sont de moindre risque que les manipulations du vrai produit !

Le PTFE (PolyTétra-Fluoro-Ethylène) plus connu sous son nom commercial, le Teflon, est utilisé principalement comme joint d'étanchéité grâce à ses propriétés de barrières à l'eau.

4.4.3 La réaction d'époxydation de l'éthylène en époxyde d'éthylène sur la surface CuO(001).

4.4.3.1 Contexte du calcul : données et initialisation.

Nous avons étudié la réaction d'époxydation de l'éthylène en époxyde d'éthylène (oxirane), sur la surface de cuivre oxydé CuO(001). Pour cela, nous avons d'abord préparé le fichier de calcul en choisissant les meilleures données : après avoir précisé les coordonnées de l'éthylène et celles de la surface oxydée CuO(001) qui sont optimisées, nous avons mis un nombre de pas dynamique égal à 4 afin de relancer une optimisation dans une autre configuration. Pour le nombre limite de cycles SCF, nous avons pris 35, les points-k sont toujours au nombre de 12 12 1, et enfin nous avons 4 types d'atome et 11 atomes définis sur le fichier de calcul. La figure 4.21, illustre les positions des atomes avant les optimisations. L'énergie totale initiale est égale à $(-169,33\ (u.a.))$.



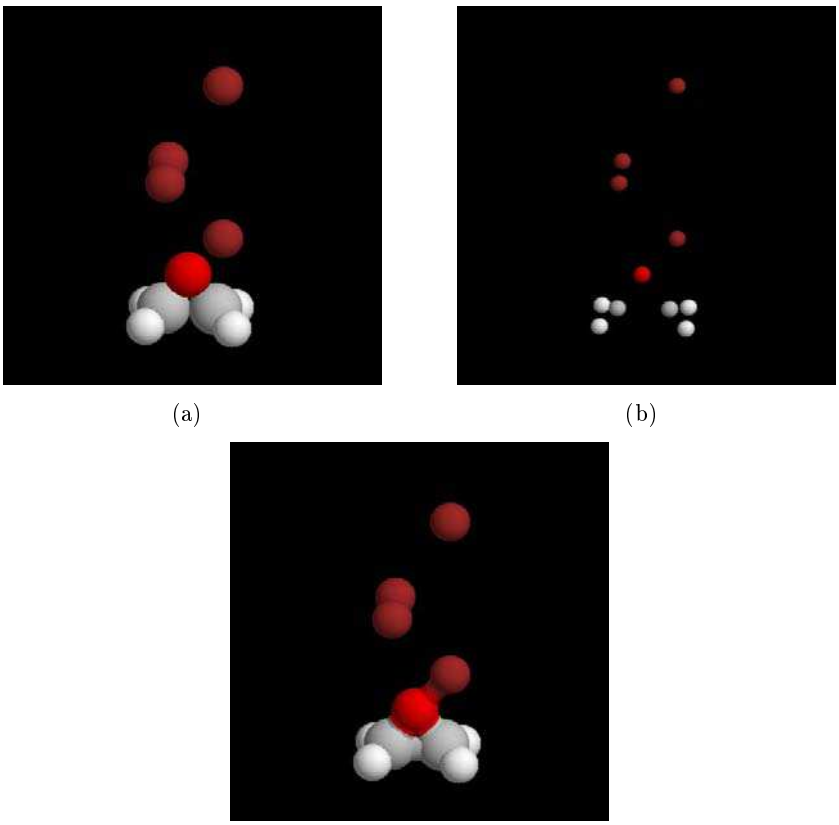
(a) (b)

FIGURE 4.21 – Deux représentations de l'éthylène sur la surface du cuivre Cu(001) en présence d'oxygène avant les optimisations.

4.4.3.2 Résultats et discussion :

Nous allons ici essayer de détailler la réaction d'époxydation de l'éthylène en oxirane sur la surface CuO(001), en faisant intervenir les études d'époxydation de la littérature, et notamment les travaux de Baroni en Italie [49] et de Scheffler en Allemagne [58]. Sur la surface CuO(001), nous avons effectué notre réaction d'époxydation. La figure 4.22 illustre la première optimisation, qui indique que l'atome d'oxygène se réoriente dans le sens de la molécule d'éthylène. Ainsi les interactions entre l'éthylène et la surface oxydée conduisent à une énergie totale de $-169,63$ $(u.a.)$. Cette énergie est plus négative (le système est donc stabilisé) que la précédente (énergie totale avant optimisation). Nous pouvons donc dire que les signes de la formation d'une liaison $C-O$ sont là. Un autre phénomène se remarque sur la figure 4.22 : c'est la déformation des atomes d'hydrogène de l'éthylène vers le bas, confirmant justement notre hypothèse de formation de liaisons $C-O$, les carbones passant de la géométrie plane des hybrides sp^2 vers celle tétraèdrique des hybrides sp^3. Il en résulte donc que le plan commun des hydrogènes ne contient plus les carbones.

La suite de la réaction est observée après la deuxième optimisation (figure 4.23). L'oxygène continue à former une liaison avec les deux atomes de carbone avec une énergie totale qui a légèrement augmenté et est égale à $-167,44\,(u.a.)$. Cette augmentation de l'énergie totale est due à la forte interaction de la surface avec l'atome d'oxygène. Nous pouvons conclure que la formation des liaisons entre les atomes de carbone et celle d'oxygène a été réalisée, ce qui nous



(a) (b)

(c)

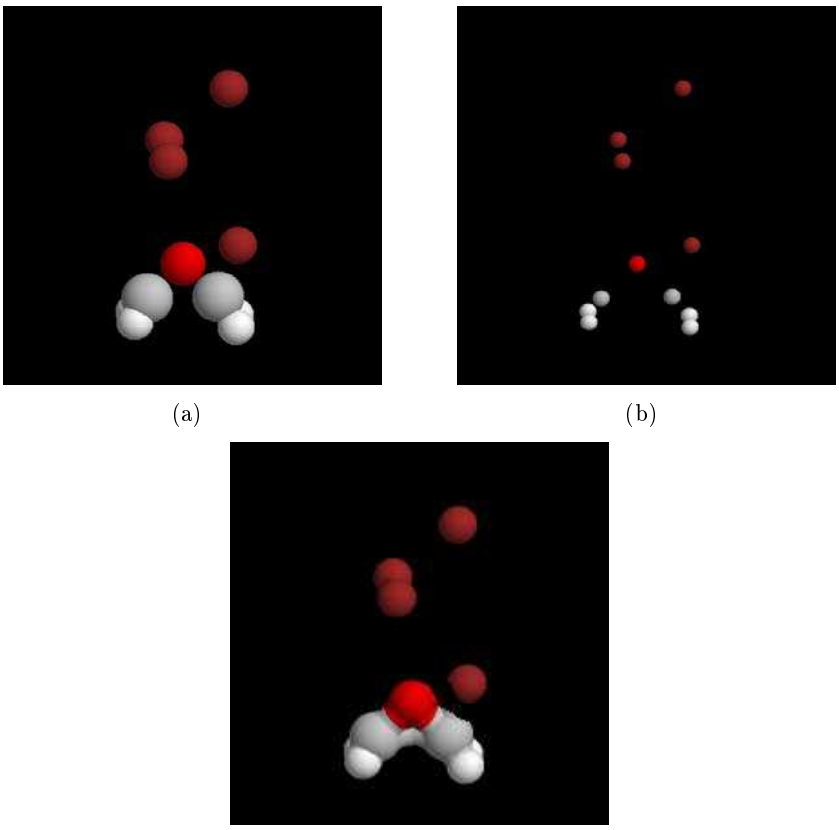
FIGURE 4.22 – Différentes représentations de l'éthylène sur la surface du cuivre Cu(001) en présence d'oxygène après la première optimisation, (a) et (b) sans liaisons et (c) avec liaisons $Cu-O$ entre les atomes de système. Le changement des positions des atomes du système indique une forte interaction. La formation de l'oxirane est en cours.

permet de justifier de la formation de l'oxirane, illustré dans la figure 4.23.

$$H_2C = CH_2 + CuO \rightarrow (C_2H_4)O + Cu$$

Nous présentons ici le schéma d'illustration des étapes globales de notre réaction d'époxydation de l'éthylène (figure 4.24). Ce schéma explique bien les réarrangements qui se sont produits lors de la réaction sur la surface CuO(001). En effet, les interactions sur CuO(001) présentent une énergie égale à $-169,63$ $(u.a.)$ qui permet la formation de la liaison $C-O$ entre l'oxygène de la surface et le carbone de l'éthylène. Le produit (l'oxirane) est bien stabilisé sur la surface.

Ce travail se trouve conforté par les résultats de l'équipe de Baroni, qui a mis en évidence



(a) (b)

(c)

FIGURE 4.23 – Différentes représentations de l'éthylène sur la surface du cuivre Cu(001) en présence d'oxygène après la deuxième optimisation, (a) et (b) sans liaisons et (c) avec liaisons $Cu - O$ entre les atomes de système. Poursuite de la formation de l'oxirane sur la surface Cu(001).

un mécanisme d'époxydation sélective de l'éthylène en époxyde d'éthylène et en acétaldéhyde par l'intermédiaire d'oxametallacycle (OMC) sur la surface Ag(001). La figure (4.25) illustre ces travaux. Baroni et al. ont pu calculer et comparer l'énergie d'activation des différentes réactions sur les surfaces Ag(100) et Rh(001). Ils ont également mené à bien l'étude de la stabilité des oxydes sur la surface que nous avons utilisée dans la présente étude [49].

Scheffler a également mené de nombreux travaux théoriques et expérimentaux sur l'époxydation de l'éthylène. Il a utilisé des cristaux d'argent, notamment la surface Ag(111) pour les différentes stoechiométries Ag_xO et les fonctionnelles PW91 et PBE, il a calculé les énergies d'adsorption en fonction du nombre stoechiométrique x (et du nombre d'atomes d'oxygène). En particulier à de hautes températures et pressions, l'époxydation de l'éthylène a ainsi été ca-

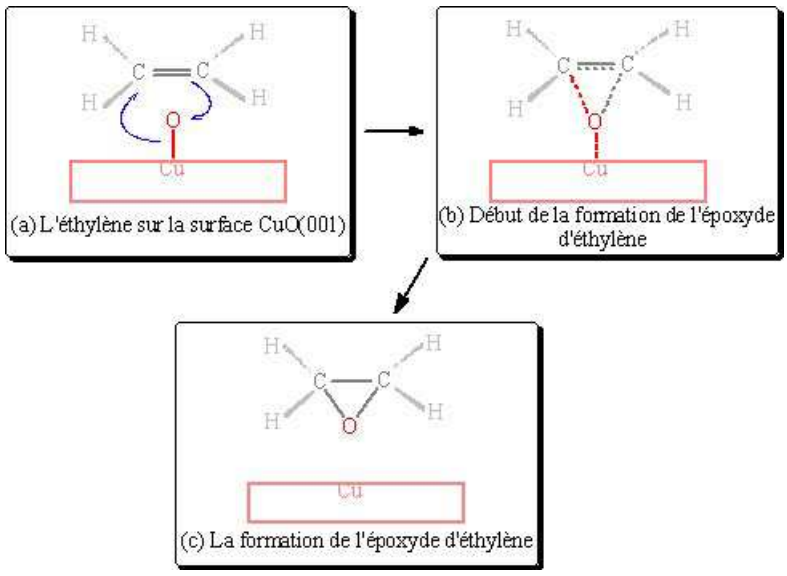


FIGURE 4.24 – Illustrations des étapes de l'époxydation de l'éthylène en époxyde d'éthylène sur la surface CuO(001), rupture de la liaison $Cu - O$ et formation de la liaison $C - O$.

ractérisée sur des îlots non-stoichiométriques de couches minces d'oxyde d'argent, déposés à la surface Ag(111), proches, toutefois de Ag_3O_4. Cet oxyde est utilisé comme catalyseur industriel et conduit à l'époxydation de l'éthylène expérimentalement [58]. L'époxydation de l'éthylène en époxyde d'éthylène, est donc une réaction d'oxydation ménagée bien connue sur les oxydes d'argent (AgO). Cette époxydation peut être effectuée directement ou par l'intermédiaire d'un autre composé. Nous avons mis en évidence une époxydation par voie directe sur la surface Cu(001) oxydée. L'objectif initial de notre étude était d'explorer la possibilité d'obtenir sélectivement cette époxydation avec un catalyseur plus simple et moins cher. Nos résultats encourageants sur l'époxydation d'éthylène sur CuO nous permettent de valider notre méthode de travail, et nous ont conduits à simuler, par le calcul, l'époxydation du propylène, dont l'étude n'a jamais été publiée à notre connaissance auparavant par une méthode théorique. En effet, des travaux récents indiquent la sélectivité de cette réaction dans les conditions d'applicabilité industrielle de la catalyse [96].

4.5 L'époxydation du propylène sur la surface CuO(001) :

Depuis la mise en évidence de l'époxydation du propylène sur le système Au-Ti en 1998, en présence d'hydrogène et d'oxygène [38], plusieurs études expérimentales ont été réalisées

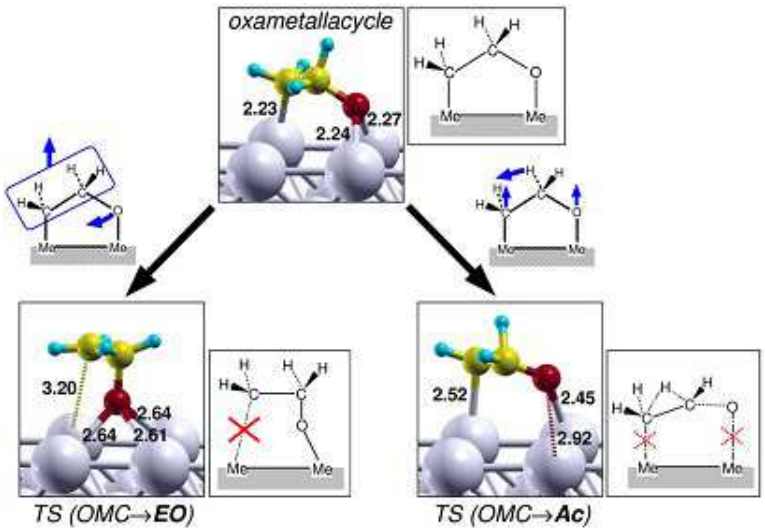


FIGURE 4.25 – Représentation de la formation de l'époxyde d'éthylène (EO) (à gauche) et de l'acétaldéhyde (Ac) (à droite) par l'intermédiaire d'oxametallacycle (OMC) sur la surface Ag(100).

sur cette réaction, avec divers types de catalyseurs sur différentes surfaces [88] [96]. A notre connaissance, aucune étude théorique n'a été menée à bien sur l'oxydation du propylène. Suite aux résultats encourageants des différentes oxydations ménagées présentées précédemment avec notre méthode de calcul, nous avons décidé de réaliser une étude théorique de l'époxydation du propylène sur la surface de cuivre oxydée CuO(001). Nous allons d'abord présenter quelques études expérimentales de la littérature, notamment sur les produits obtenus.

4.5.1 Quelques propriétés :

Pour avoir plus de renseignements sur notre réaction, nous allons présenter d'abord quelques propriétés des réactifs et des produits trouvés dans la littérature.

4.5.1.1 Propylène :

Le propylène ou propène est un produit chimique organique de formule chimique C_3H_6 ayant une double liaison (alcène aliphatique). De ce fait, il est insaturé et apte à être transformé en une multitude d'autres produits.

Il peut être obtenu par craquage catalytique et hydrocraquage. A température et pression ambiantes, le propylène est un gaz. Il est incolore et inodore (comme la plupart des hydrocar-

bures simples) et hautement inflammable. Il est présent dans le gaz de ville. Le propylène est un composé majeur de l'industrie pétrochimique. Le propylène est utilisé principalement comme monomère, essentiellement pour la production du polypropylène. Il est également utilisé comme matière première dans l'industrie chimique pour synthétiser les produits suivants :

- Propan-2-ol.
- Oxyde de propylène.
- Acrylonitrile.
- Cumène (isopropylbenzène).
- Acétone.
- Acroléine.
- Acide acrylique.
- Dérivés allyles.
- Polypropylène.

Parmi les produits issus du propylène, qui nous intéressent dans cette étude, l'acroléine et l'oxyde de propylène sont ceux que nous souhaiterions produire sélectivement. Nous allons présenter quelques propriétés concernant l'acroléine, produit très important dans l'industrie (monomère des fibres acryliques).

4.5.1.2 Acroléine :

L'acroléine est une substance chimique de formule brute C_3H_4O aussi connue sous divers noms comme prop-2-èn-1-al, qui est le nom systématique selon les conventions de l'IUPAC.

Elle se présente sous la forme d'un liquide incolore à légèrement jaunâtre. C'est un aldéhyde ($H_2C = CH - CHO$) insaturé, extrêmement toxique par inhalation et ingestion.

Elle a pour origine l'incendie de matières plastiques (toxicité des émanations).

Propriétés :

L'acroléine, ou propènal (prop-2-ènal) possède les propriétés dues au groupement aldéhyde et à la présence de la double liaison (addition d'hydracides). C'est un composé instable qui se polymérise facilement à la lumière pour former du disacryl (solide plastique). Elle prend naissance à chaud dans les graisses et les huiles (d'où son nom : âcre-oléine).

Préparation :

On prépare l'acroléine industriellement en passant des vapeurs de glycérol sur du sulfate de magnésium chauffé à $330-340\,^{\circ}C$. On l'obtient également par cultures de *Bacillus amaracrylus* sur du glycérol. L'acroléine est également préparée industriellement par un procédé utilisant des catalyseurs à base de différents oxydes à valence et à charpente mixtes (de molybdène, vanadium, ...) [J-C. Lavalley, al. travaux non-publiés 1992]. Ce procédé consiste en une oxydation sélective du propène en acroléine.

Utilisations :

L'acroléine est utilisée pour la fabrication de matières plastiques, de parfums, et dans de nombreuses synthèses organiques.

4.5.2 La réaction d'époxydation du propylène sur la surface CuO(001).

4.5.2.1 Données du calcul :

Nous avons étudié la réaction d'époxydation du propylène sur la surface de cuivre oxydé CuO(001). Cette étude nécessite de faire un fichier de calcul qui contient les paramètres essentiels que nous avons utilisés précédemment, mais avec quelques changements fondamentaux (en ce qui concerne l'utilisation des pas de dynamique pour guider les optimisation de géométrie), pour avoir les meilleurs résultats. Après avoir entré les coordonnées du propylène C_3H_6 avec celle de la surface oxydée CuO(001) qui sont optimisées, nous avons mis également un nombre de pas de dynamique égal à 4 afin de relancer une optimisation dans une autre configuration. Pour le nombre limite de cycles SCF nous avons pris 30. Les points-k sont toujours au nombre de 12 12 1, et enfin nous avons 4 types d'atome parmi les 14 qui définissent la cellule dans le fichier de données. La figure 4.26, illustre les positions des atomes avant les optimisations, l'énergie totale initiale étant égale à $(-175,15\ (u.a.))$.

4.5.2.2 Résultats et discussion :

Généralement, les catalyseurs ont un effet majeur sur les produits de toutes les réactions d'oxydation ménagée, et en particulier, sur l'oxydation du propylène. Les études de la littérature montrent bien cette influence. L'époxydation expérimentale du propylène en présence d'un



(a) (b)

FIGURE 4.26 – Différentes représentations de propylène sur la surface du cuivre Cu(001) en présence d'oxygène avant les optimisations.

catalyseur $CuO_x/SBA-15$ a été décrite. Il s'agit d'oxyde de cuivre (II) supporté par/au sein d' une matrice de silice inerte, ayant un réseau cristallin régulier et mésoporeux. Les silices mésoporeuses de type SBA-15 ont été découvertes en 1998. Les lettres SBA rappellent que leur découverte est due à l'équipe Stucky, (Université de Californie à Santa-Barbara). Ces silices se caractérisent par une architecture 2D-hexagonale et un haut niveau dordre, aussi bien en ce qui concerne la répartition spatiale que le diamètre des mésopores. La distribution étroite de leurs diamètres de mésopores rend ces silices particulièrement attractives en tant que supports pour des applications dans le domaine de la catalyse hétérogène. Dans ce cas, il s'agit de CuO. Le propène sur $CuO_x/SBA-15$ donne moins de 10% d'oxyde de propylène (PO), 40% d'acrolèine CH_2CHCHO et environ de 55% de CO_x. En présence de K^+ et du catalyseur $CuO_x/SBA-15$, nous obtenons un rendement de 80% en oxyde de propylène (PO) et 20% en acrolèine. La figure figure 4.27 résume ces résultats expérimentaux. Ce que nous pouvons conclure de cette étude est, qu'en absence de l'ion K^+, le produit majeur de l'oxydation est le CO_x et l'acroléine ($CH_2=CHCHO$) (qui peut se transformer en CO_x), avec la présence d'un faible pourcentage d'oxyde de propylène ($CH_3(CH-CH_2)O$). Par contre, la présence de l'ion K^+ favorise la formation d'oxyde de propylène, par rapport à l'acroléine. L'oxyde de propylène devient le produit majeur. Ces deux produits peuvent se transformer en CO_x [96].

Dans cette partie, nous allons présenter nos résultats concernant le premier produit de l'époxydation du propylène sur la surface CuO(001). Il est à noter que ces calculs précédent

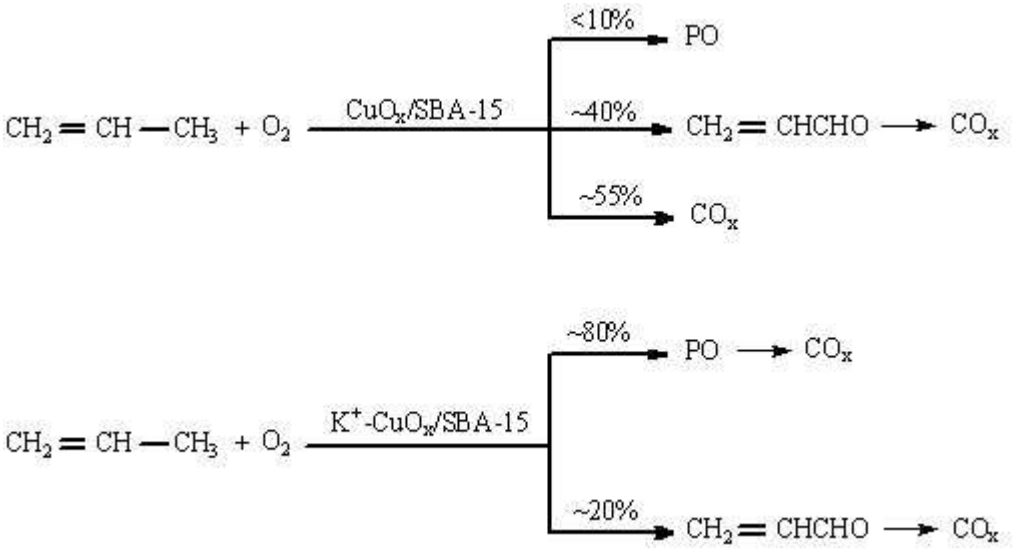
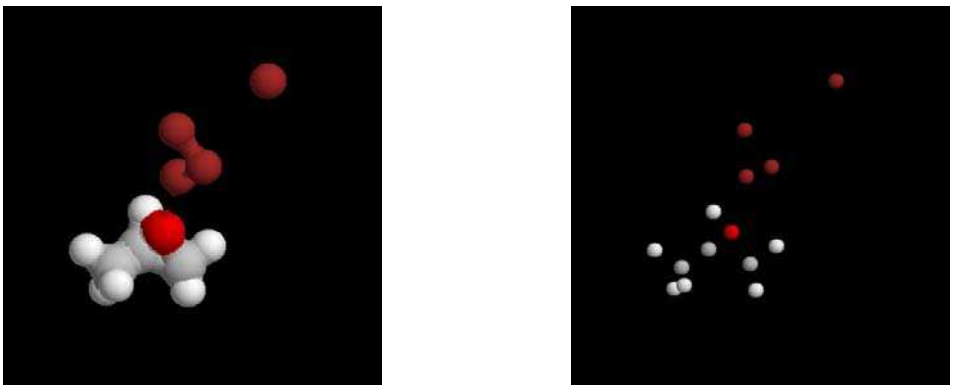


FIGURE 4.27 – Les produits de la réaction d'oxydation de C_3H_6 avec O_2 par les catalyseurs $CuO_x/SBA-15$ et $K^+-CuO_x/SBA-15$ [96].

l'article de Wang [96], et qu'au moment où nous les avons réalisés, on escomptait une réaction analogue à celle de l'époxydation de l'éthylène. Nous avons obtenus la structure de l'acroléine parmi les produits formés, puis effectué une recherche bibliographique afin de juger de la vraisemblance de ce résultat.

La figure 4.28 illustre le résultat trouvé après la deuxième optimisation. L'interaction entre les atomes de propylène et ceux de la surface en présence de l'oxygène facilite la formation de la liaison $C-O$ entre les atomes du système et la disparition de la double liaison $C=C$ du propylène. Cela signifie le début de l'oxydation ménagée du propylène. Nous obtenons d'abord un oxyde, alors que la double liaison s'affaiblit. A ce stade, nous ne savons pas exactement quels sont les produits de la réaction, mais nous avons une idée générale sur leur nature (fonctionnalités chimiques). L'énergie totale est de $-175,96$ $(u.a.)$, soit une énergie plus négative que celle qui précède les optimisations, ce qui montre la stabilité des produits.

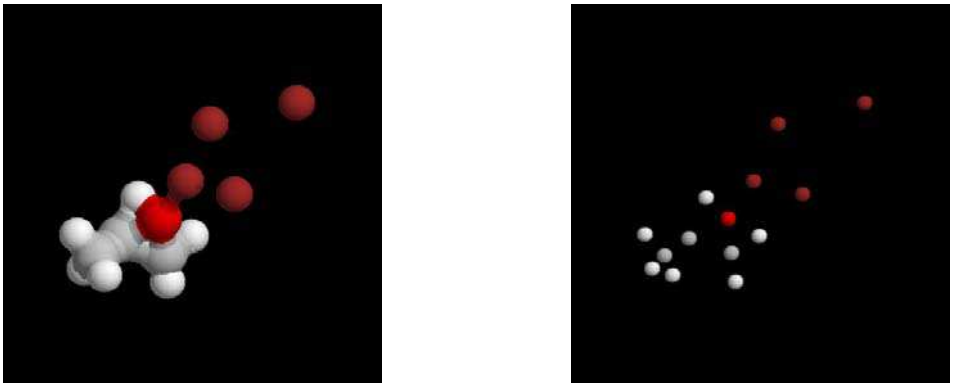
Après la troisième optimisation, nous avons remarqué que la formation de la liaison $C-O$ est devenue évidente dans la figure 4.29 qui illustre le résultat. L'énergie totale de cette optimisation est légèrement moins négative que celle de la deuxième optimisation, qui est égale à $-175,91$ $(u.a.)$. Nous avons donc dans un premier temps l'oxyde de propylène $CH_3-(CH-$



(a) (b)

FIGURE 4.28 – Différentes représentations du propylène sur la surface du cuivre CuO(001) après la deuxième optimisation, avec le début de l'apparition des liaisons entre les atomes de la molécule et l'atome d'oxygène de la surface.

$CH_2)O$ comme premier produit de cette réaction.



(a) (b)

FIGURE 4.29 – Différentes représentations du propylène sur la surface du cuivre CuO(001) après la troisième optimisation, avec la formation des liaisons entre les carbones de la molécule et l'oxygène de la surface.

$$CH_3 - CH = CH_2 + CuO \rightarrow CH_3 - (CH - CH_2)O + Cu$$

Au cours de la réaction, nous avons suivi la convergence de l'énergie totale de l'oxydation du propylène. Nous avons représenté graphiquement l'énergie totale en fonction du nombre d'optimisation de cette oxydation sur la surface CuO(001) (figure 4.30). Nous n'avons choisi que les trois premières optimisations, qui présentent une bonne convergence de l'énergie totale,

car la courbe montre une décroissance de l'énergie en fonction du nombre d'optimisation. Ceci confirme la stabilité des produits sur la surface CuO(001). Initialement, l'oxyde de propylène est le produit quasi-seul de cette oxydation ménagée.

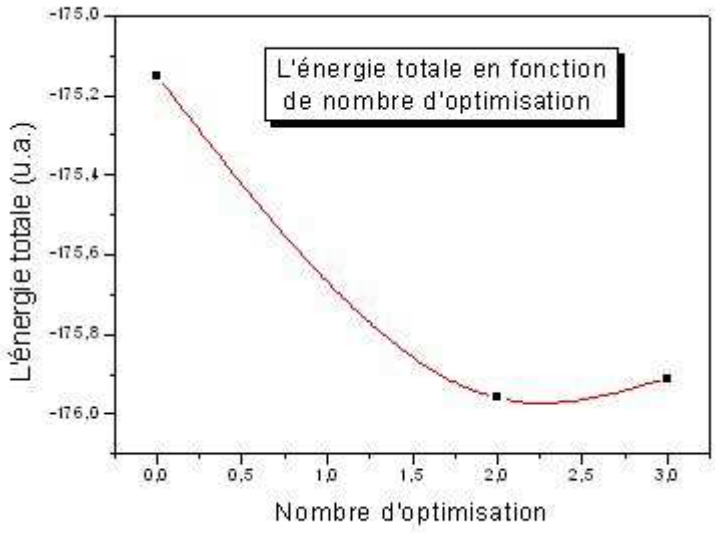


FIGURE 4.30 – La convergence de l'énergie totale des produits de l'époxydation du propylène sur CuO(001) en fonction du nombre d'optimisation.

Après avoir présenté l'oxyde de propylène comme produit initial de l'oxydation ménagée de propylène, nous allons présenter le deuxième produit de la même oxydation qu'est l'acroléine. Cette réaction est plus difficile que la première. Ceci est dû à la transformation et au réarrangement des liaisons entre les atomes des réactifs et des produits.

$$CH_3 - CH = CH_2 + CuO \rightarrow CH_2 = CH - CHO + Cu + H_2$$

Les seules études publiées, à notre connaissance, sont effectuées expérimentalement et portent sur l'évaluation de différents catalyseurs de l'époxydation directe ou indirecte du propylène [16], [65], [96]. Pour notre part, nous avons réalisé une étude théorique sur la surface CuO(001). Deux produits principaux ont été obtenus : l'oxyde de propylène $CH_3 - (CH - CH_2)O$ et l'acroléine $CH_2 = CH - CHO$. Ces deux produits sont stables, mais l'acroléine s'avère, finalement, majoritaire. Initialement, on obtient par le calcul le produit du contrôle cinétique, à savoir l'oxyde de propylène. Toutefois, l'acroléine se forme (difficilement) par un canal direct et l'oxyde de propy-

lène peut se décomposer à la surface du cuivre Cu(001) pour former l'acroléine et l'hydrogène dans une réaction qui est pratiquement irréversible pour des raisons entropiques. C'est-à-dire que nous avons trouvé que l'acroléine est plus abondante que l'oxyde de propylène à la fin de notre réaction sur la surface CuO(001). Ceci est le cas même que la formation de l'acroléine est la plus difficile. Par contre, nous ne pouvons pas donner le pourcentage exact de chaque produit. D'un point de vue des enthalpies de formation, l'oxyde de propylène est légèrement plus stable que l'acroléine. Deux raisons principales peuvent expliquer que l'acroléine soit le produit majeur de cette oxydation :

- La possibilité de former directement de l'acroléine à partir du propylène : la formation est moins rapide que celle de l'oxyde de propylène.
- Une fois l'oxyde de propylène formé, il y a une possibilité de le transformer en acroléine en libérant la molécule H_2 ce qui est facile a réaliser, mais l'inverse est pratiquement impossible.

L'acroléine serait donc au second rang des produits du contrôle cinétique, ainsi que le seul favorisé par des considérations d'entropie qui nous permettent de conclure que l'interconversion (à la surface Cu(100)) des deux produits est pratiquement irréversible. C'est-à-dire, l'oxyde de propylène peut (difficilement) donner l'acroléine, mais pas l'inverse. Par ailleurs, un canal de formation directe existe pour les deux produits. Initialement, les réactions sont en compétition et le rendement est gouverné par la cinétique (ce qui favoriserait l'oxyde de propylène en début de réaction).
Nous pouvons conclure que nos résultats résumé dans la figure 4.31 de simulation de la réaction d'oxydation sont en accord avec la littérature expérimentale, car nous avons obtenu les mêmes produits d'époxydation : l'oxyde de propylène et surtout l'acroléine. Nous pouvons également améliorer ces résultats par la comparaison des différentes réactions, en déduisant les rendements gouvernés par la cinétique, à l'aide d'estimation des barrières d'activation.

D'après l'étude expérimentale de Wang et al [96], le fait d'ajouter des ions K^+ aux catalyseurs utilisés, en modifie la sélectivité. En effet, en présence de K^+, le produit majoritaire est l'époxyde, mais, pour le cuivre seul, ils obtiennent majoritairement l'acroléine, comme nous l'avons confirmé ci-dessus. Certains catalyseurs ont montré une meilleure performance cataly-

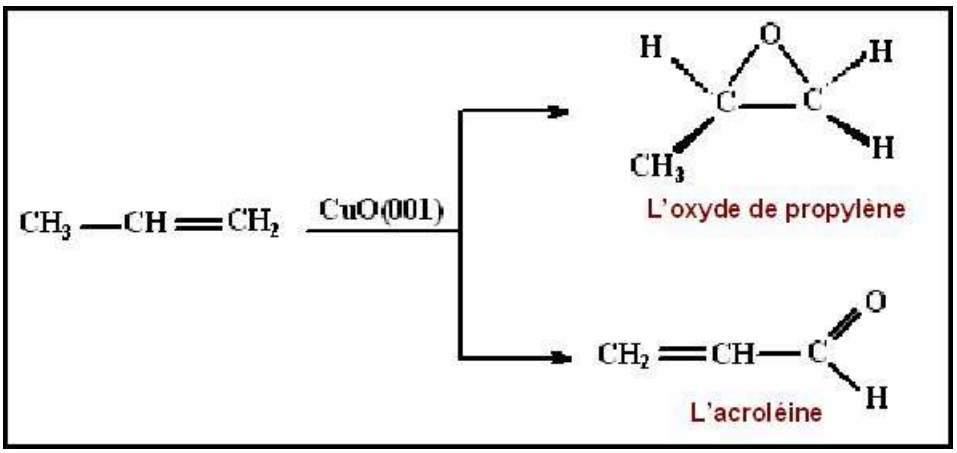


FIGURE 4.31 – Les deux produits de l'oxydation ménagée du propylène sur la surface CuO(001).

tique pour l'époxydation directe du propylène [65] par rapport aux autres catalyseurs (oxydes supportés a base de CuO, vis-à-vis des oxydes à valence et à charpente mixte de molybdène et vanadium).

4.6 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les calculs que nous avons effectués sur un certain nombre de systèmes (solides), sur les surfaces soit Cu(001) ou CuO(001). Nous avons insisté sur la suivi des chemins réactionnels concernant les réactions d'oxydation ménagée, et sur le façon de contrôler les géométries et les énergies totales des réactions par l'outil de calcul. Les premiers calculs effectués sont les calculs des barrières d'activation des adatomes Cu, O et CO, (O et CO sont considérés comme des impuretés) sur la surface Cu(001). Les valeurs de ces calculs ont servi pour la simulation par la méthode de Monte-Carlo cinétique utilisée par A. Ben Hamouda dans ses travaux de thèse [36]. Pour les oxydations ménagées du méthane en méthanol et du méthanol en radical méthoxy, qui sont bien connues, nous avons trouvé des résultats en accord avec la littérature par d'autres méthodes théoriques ou expérimentales, les énergies totales sont aussi très bonnes. Bref, les calculs *ab initio* DFT en GGA-PBE fournissent des résultats très corrects pour tous ces systèmes. Ceci valide l'utilisation de la GGA-PBE et l'usage des pseudopotentiels.

Après, nous avons réalisé d'autres oxydations sélectives plus intéressantes, notamment l'époxydation de l'éthylène sur la surface CuO(001). Nous avons pu trouver l'époxyde d'éthylène comme

produit stable de notre oxydation. Ce résultats est en accord avec la littérature.

L'étude de l'oxydation ménagée du propylène n'avait jamais été faite théoriquement, à notre connaissance. Dans cette partie nous avons vu qu'il est possible de réaliser cette oxydation sélective sur la surface CuO(001). Nous avons pu obtenir la formation de deux produits lors de cette oxydation : l'oxyde de propylène et surtout l'acroléine. Ce résultat est en accord avec les études expérimentales, mais nous n'avons pas pu calculer les pourcentages des produits trouvés. Notre travail permet donc de décrire les mécanismes des chemins réactionnels concernant les oxydations ménagées par une méthode théorique. Il décrit bien le comportement cinétique observé dans les produits réalisés lors de chaque oxydation sélective sur la surface CuO(001).

Conclusion générale et perspectives

Ce travail a porté sur l'étude théorique de réactions d'oxydation ménagée d'alcanes et alcènes sur des surfaces de cuivre. Le manuscrit est constituée de deux parties principales. La première partie est consacrée aux méthodes de la chimie quantique. Après avoir exposé le contexte général des méthodes de calcul quantique qui sont utilisées dans ce travail, l'étude d'une nouvelle approche des intégrales de Coulomb et d'échange pour les atomes et les molécules est résumée. La deuxième partie a porté sur une application de ces intégrales dans le contexte des solides périodiques. Puis, les résultats d'une étude des réactions d'oxydation ménagée d'alcanes et alcènes sur la surface Cu(001) ou CuO(001) sont présentées.

Potentiellement, les calculs de chimie quantique peuvent fournir toutes les informations sur les composés étudiés pourvu que le modèle utilisé soit exploitable. Cette étude a été motivée par le souhait d'appliquer le calcul d'interactions électroniques, en particulier pour la chimisorption de molécules à la surface d'un solide périodique. Pour la première partie concernant les intégrales bi-électroniques, nous avons adapté le logiciel STOP sur une base d'orbitales de Slater. Pour la deuxième partie concernant l'étude des solides périodiques, les résultats ont été obtenus grâce au logiciel ABINIT, sur une base d'ondes planes, au niveau *ab initio* (DFT-GGA-PBE). Nous avons étudié donc, pour une série d'atomes et molécules : l'adsorption, la diffusion, l'interaction et la stabilité des produits obtenus par les différentes oxydations ménagées sur les surfaces Cu(001) et CuO(001).

Les méthodes de calculs adoptées ont été choisies pour tenir compte d'importants changements de la corrélation électronique lors des réactions à la surface d'un réseau périodique de cuivre. Ils apparaissent confortées quantitativement par les évaluations d'énergies de création de surface, ainsi que des barrières de diffusion d'atomes et de petites molécules absorbées (CO

O_2). Les barrières d'activation des réactions correspondent bien aux indications de la littérature, lorsque'elles sont disponibles.

Notons que les adatomes O, et CO étaient considérés comme des impuretés de la surface de cuivre. Ces valeurs ont été utilisées comme données d'une étude sur le rôle des impuretés sur le cuivre dans la migration de marches sur les faces Cu(001) et Cu(110) publiée avec nos collègues en 2008 [36].

Nous avons ensuite étudié les réactions d'oxydation ménagée d'alcanes et alcènes. Ces réactions sont réalisées sur une surface de cuivre oxydée CuO(001). L'oxydation de la surface Cu(001) est, en fait, très locale. Dans cette étude, nous avons insisté sur les spécificités de chaque oxydation ménagée, en évaluant la stabilité des produits adsorbés à la surface.

Nous avons commencé par la présentation de la première oxydation ménagée du méthane en méthanol, cette oxydation est très connue expérimentalement autant que théoriquement, l'étude de cette oxydation a pour but la validation de notre méthode de calcul. En présence de l'oxygène sur la surface Cu(001), nous avons pu obtenir la liaison $C-O$ pour former le méthanol produit stable sur la surface à partir du méthane $CH_4 + CuO \rightarrow CH_3OH + Cu$. Nous avons en outre montré que l'oxydation ménagée du méthanol, avec de fortes interactions entre les réactifs et la surface, sous forme de radicaux méthoxy de surface, est difficile à attester. En revanche, l'étude du formaldéhyde sur la surface Cu(001) a montré comme résultat que l'oxydation du méthanol en formaldéhyde est réversible. Nous pouvons dire que les produits de cette oxydation ne sont pas aussi stables que le radical méthoxy adsorbé.

D'autres oxydations ménagées, d'intérêt industriel, ont été réalisées sur la surface de cuivre et présentées dans ce chapitre : l'époxydation de l'éthylène et surtout l'oxydation ménagée du propylène. Pour l'éthylène, nous avons réalisé cette oxydation sur la surface CuO(001), avec obtention du produit principal : l'époxyde d'éthylène connu par le nom oxirane C_2H_4O sert à fabriquer les résines (Plastique : polymère qui durcit sous l'actions d'énergie). Ce résultat est en accord avec la littérature. Ces résultats encourageants nous ont incités à étudier (par le calcul quantique) l'oxydation ménagée du propylène, qui n'a jamais été réalisée théoriquement

à notre connaissance. Nous avons présenté les produits obtenus lors de cette oxydation ménagée. Nous avons obtenu deux produits principaux, l'oxyde de propylène ($CH_3(CH-CH_2)O$) et notamment l'acroléine ($CH_2=CHCHO$) qu'est le monomère des fibres (fibres très utilisé dans le domaine de textile). Par contre avec cette méthode, nous ne pouvons pas calculer le pourcentage de chaque produit. Cependant, tous deux sont stables sur la surface.

Nos résultats constituent une étape dans la compréhension des interactions électroniques, ainsi que leur rôle dans la catalyse hétérogène, par les exemples de l'oxydation ménagée des alcanes et alcènes. Même si nous avons apporté un grand soin à nos résultats, un certain nombre d'amélioration pourra être apporter : Cependant, une étude complémentaires doit faire suite à cette thèse qui devrait tenir compte du rendement des réactions et notamment la détermination des pourcentages des produits. Les résultats *d'ab initio* obtenus dans ce travail serviront pour développer un logiciel de simulation Monte Carlo Cinétique afin d'améliorer le concept cinétique des réactions chimiques. Une étude systématique permettra une meilleure exploration des optimisations d'énergie totale. En fin pour comprendre les propriétés des oxydes métalliques supportés sur la surface, une étude de la surface après la réaction peut être envisagée.

Annexe A : Publications

Annexe B : Détail des coordonnées moléculaires sur la surface de cuivre

Annexe B :

Coordonnées atomiques et moléculaires sur la surface de cuivre :

L'objectif de cette annexe est de fournir aux lecteurs les coordonnées utiles pour reprendre les calculs d'oxydation ménagé décrites au chapitre 4 de cette thèse.

Nous allons présenter dans cet annexe les coordonnées des atomes et molécules sur la surface de cuivre (001) dans le quatrième chapitre, lors des calculs ABINIT DFT sur une base d'ondes planes. Ces coordonnées, qui servent à définir la cellule répétée périodiquement par le logiciel, sont présentées dans les tableaux suivants :

Atome	ox	oy	oz
Cu	-2.85444423508332E-01	-5.08123548996764E-05	5.37417707638095E-01
Cu	4.83454815266124E-02	3.29980141517801E+00	3.38901692498074E+00
Cu	1.46598352490401E-02	-1.47878306764691E-04	6.58556193784796E+00
Cu	9.83057771657858E-04	3.29974415508620E+00	9.66106199294748E+00
O	2.22243945016439E+00	-9.30146928901365E-05	-2.36612536000684E+00
C	1.31792475615529E-02	-4.03859007689983E-02	-6.90049588672645E+00
H	1.10358758559551E+00	-3.09463361646302E+00	-6.86854194813813E+00
H	1.08451071541287E+00	1.39592783911318E+00	-4.32073954252340E+00
H	1.05944635974425E+00	1.36109474074925E+00	-9.38682069135168E+00
H	-3.10410729300428E+00	-1.02212727212032E-01	-6.86924772526244E+00

TABLE 4.3 – Les coordonnées de la molécule de méthane sur la surface de cuivre oxydée CuO (001).

Atome	ox	oy	oz
Cu	0.00000000000000E+00	1.58264018788619E-02	8.22841348947379E-01
Cu	0.00000000000000E+00	3.30343645335130E+00	3.84140224344854E+00
Cu	3.46944695195361E-18	5.03712224106412E-02	6.89228348542963E+00
Cu	0.00000000000000E+00	3.31759473680086E+00	9.89308142067163E+00
O	0.00000000000000E+00	7.34322527760469E-02	-3.25812399504521E+00
C	4.33680868994202E-19	-7.49277130910230E-03	-5.89728744356223E+00
H	0.00000000000000E+00	-1.84717574470374E+00	-2.11230961798671E+00
H	0.00000000000000E+00	1.87783345545627E+00	-6.57755671966026E+00
H	1.50116475956620E+00	-9.56973886021529E-01	-6.76778666372534E+00
H	-1.50116475956620E+00	-9.56973886021529E-01	-6.76778666372534E+00

TABLE 4.4 – Les coordonnées de la molécule de méthanol sur la surface de cuivre oxydée CuO (001).

Atome	ox	oy	oz
Cu	0.00000000000000E+00	1.68866014891575E-02	9.62152836766595E-02
Cu	-4.44089209850063E-16	3.30003271305642E+00	3.29913790996328E+00
Cu	8.60585474410369E-19	5.35953289312797E-05	6.62201802616649E+00
Cu	0.00000000000000E+00	3.29997165107817E+00	9.88359180582085E+00
O	0.00000000000000E+00	-4.95317423397311E-01	-3.38675221696314E+00
C	3.46944695195361E-18	-3.63931270061244E-02	-5.70902725648826E+00
H	0.00000000000000E+00	1.92115292207925E+00	-6.38710936695020E+00
H	1.47978290952487E+00	-8.82622911738719E-01	-6.84060047550067E+00
H	-1.47978290952487E+00	-8.82622911738719E-01	-6.84060047550067E+00

TABLE 4.5 – Les coordonnées du radical $CH_3O^{\cdot}$ sur la surface de cuivre oxydée CuO (001).

Atome	ox	oy	oz
Cu	0.00000000000000E+00	0.00000000000000E+00	0.00000000000000E+00
Cu	0.00000000000000E+00	3.30000000000000E+00	3.30000000000000E+00
Cu	0.00000000000000E+00	0.00000000000000E+00	9.90000000000000E+00
Cu	3.30000000000000E+00	3.30000000000000E+00	3.30000000000000E+00
C	-4.34000000000000E+00	1.10000000000000E+00	-6.00000000000000E+00
O	-2.02000000000000E+00	1.10000000000000E+00	-6.00000000000000E+00
H	-5.46000000000000E+00	2.87000000000000E+00	-6.00000000000000E+00
H	-5.46000000000000E+00	-6.80000000000000E-01	-6.00000000000000E+00

TABLE 4.6 – Les coordonnées de formaldéhyde sur la surface de cuivre oxydée CuO (001) avant la réaction.

Atome	ox	oy	oz
Cu	3.66727558655800E-03	2.08465423777757E-03	-8.65861641204783E-01
Cu	-1.80999036165663E-03	3.29958583315630E+00	3.61956722247188E+00
Cu	5.49579720180000E-02	2.95677519927043E-02	9.79559016594815E+00
Cu	3.30042868926674E+00	3.30079658663667E+00	3.83442805711439E+00
C	-4.24856948423122E+00	1.08885313882431E+00	-6.14524733498799E+00
O	-1.80983974910772E+00	1.07800026791878E+00	-5.81465015743458E+00
H	-5.65465871126630E+00	2.35814013525752E+00	-5.96319038478553E+00
H	-5.62392989841928E+00	-1.66775589630831E-01	-5.96170952006845E+00

TABLE 4.7 – Les coordonnées de formaldéhyde sur la surface de cuivre oxydée CuO (001) après la la deuxième optimisation.

Atome	ox	oy	oz
Cu	2.79732748771485E-03	7.00412425820763E-03	-1.09629061464310E+00
Cu	5.02447595757705E-03	3.30610246829732E+00	3.68192885242562E+00
Cu	1.23521643741293E-01	2.32999376789380E-02	9.74483977235560E+00
Cu	3.30486456390411E+00	3.30427888853562E+00	4.03924811297025E+00
C	-3.92298507969777E+00	1.11164078585162E+00	-6.40327927507831E+00
O	-1.70717380695488E+00	1.07661182685393E+00	-5.62899349883705E+00
H	-5.91553867679426E+00	2.09603706332727E+00	-5.92114885789767E+00
H	-5.86879227416768E+00	6.60318102274484E-02	-5.91680454563838E+00

TABLE 4.8 – Les coordonnées de formaldéhyde sur la surface de cuivre oxydée CuO (001) après la la troisième optimisation.

Atome	ox	oy	oz
Cu	8.07426604904318E-04	1.46005312374192E-02	-1.32401584320480E+00
Cu	1.08383056337773E-02	3.31119061679465E+00	3.60936277557335E+00
Cu	2.13214957031198E-01	-3.99414236071818E-03	9.74456831102252E+00
Cu	3.30329549633299E+00	3.31031187183188E+00	4.37052553018355E+00
C	-3.68664538365007E+00	1.15729959549371E+00	-6.87352627874667E+00
O	-1.53897454679766E+00	1.06608673445399E+00	-5.29483533080397E+00
H	-6.17619954109485E+00	1.84352862322397E+00	-5.86847438769060E+00
H	-6.10224689630720E+00	2.93101298487068E-01	-5.86403610130199E+00

TABLE 4.9 – Les coordonnées de formaldéhyde sur la surface de cuivre oxydée CuO (001) après la la quatrième optimisation.

Atome	ox	oy	oz
Cu	1.15800772074009E+00	8.01747583951194E-01	5.42952747929979E-01
Cu	-1.79743912705299E-01	3.20385265465369E+00	3.70354955985664E+00
Cu	4.96386234764270E-02	3.61101080504081E-02	9.76488430543521E+00
Cu	3.22393885656285E+00	3.18912795252776E+00	4.81891175323043E+00
O	-1.91136149372900E+00	-1.33768959869321E+00	-4.33154816140483E+00
C	-4.82937314057139E+00	1.14402398602203E+00	-6.06923063839803E+00
O	-1.45079523565119E+00	9.18742873763751E-01	-5.86694308503412E+00
H	-5.53321580595600E+00	1.85787350299452E+00	-6.05127950105679E+00
H	-5.50688856226241E+00	4.76036453767926E-01	-6.01297541177303E+00

TABLE 4.10 – Les coordonnées de formaldéhyde sur la surface de cuivre oxydée CuO (001) après la réaction et l'obtention de l'acide formique.

Atome	ox	oy	oz
Cu	0.00000000000000E+00	0.00000000000000E+00	0.00000000000000E+00
Cu	0.00000000000000E+00	3.30000000000000E+00	3.30000000000000E+00
Cu	0.00000000000000E+00	0.00000000000000E+00	9.90000000000000E+00
Cu	3.30000000000000E+00	3.30000000000000E+00	3.30000000000000E+00
C	0.00000000000000E+00	3.00000000000000E-01	-4.64000000000000E+00
C	0.00000000000000E+00	3.06000000000000E+00	-4.64000000000000E+00
O	0.00000000000000E+00	1.72000000000000E+00	-2.27000000000000E+00
H	-1.76000000000000E+00	-7.80000000000000E-01	-5.00000000000000E+00
H	1.76000000000000E+00	-7.80000000000000E-01	-5.00000000000000E+00
H	-1.76000000000000E+00	4.14000000000000E+00	-5.00000000000000E+00
H	1.76000000000000E+00	4.14000000000000E+00	-5.00000000000000E+00

TABLE 4.11 – Les coordonnées de l'éthylène sur la surface de cuivre oxydée CuO (001) avant la réaction.

Atome	ox	oy	oz
Cu	0.00000000000000E+00	-1.95156892819114E-01	6.12376607432766E-03
Cu	0.00000000000000E+00	3.32558963927298E+00	3.49154517334070E+00
Cu	4.17417836406919E-18	6.43039054046281E-04	9.92101477550784E+00
Cu	3.30000000000000E+00	3.29181589797494E+00	3.54257945803326E+00
C	0.00000000000000E+00	1.65078576660305E-01	-4.56501287006470E+00
C	0.00000000000000E+00	3.25334860419709E+00	-4.60064525291164E+00
O	0.00000000000000E+00	1.83836059725188E+00	-2.37504202581872E+00
H	-1.58675684900182E+00	-9.04451677403060E-01	-5.11466406522552E+00
H	1.58675684900182E+00	-9.04451677403060E-01	-5.11466406522552E+00
H	-1.58394262388234E+00	4.26467296332532E+00	-5.12068729644573E+00
H	1.58394262388234E+00	4.26467296332532E+00	-5.12068729644573E+00

TABLE 4.12 – Les coordonnées du produit intermédiaire de la réaction d'oxydation ménagée de l'éthylène sur la surface de cuivre oxydée CuO (001).

Atome	ox	oy	oz
Cu	0.00000000000000E+00	-1.22197490950544E+00	-6.37490258720806E-01
Cu	0.00000000000000E+00	3.38337736961099E+00	4.69382690617350E+00
Cu	-1.38777878078145E-17	3.33451319221460E-02	9.71660218155869E+00
Cu	3.30000000000000E+00	3.56396604861180E+00	4.69541703750733E+00
C	-8.32667268468867E-17	-2.40010845017155E-01	-4.11432028784926E+00
C	0.00000000000000E+00	4.08738488694450E+00	-4.48221109186006E+00
O	0.00000000000000E+00	2.03668193178478E+00	-2.09086952147352E+00
H	-8.79539410691570E-01	-1.40424728439464E+00	-5.66817143889473E+00
H	8.79539410691570E-01	-1.40424728439464E+00	-5.66817143889473E+00
H	-8.78981416680858E-01	4.78378111396872E+00	-5.74014960448538E+00
H	8.78981416680858E-01	4.78378111396872E+00	-5.74014960448538E+00

TABLE 4.13 – Les coordonnées de l'époxyde d'éthylène (oxirane) produit de la réaction d'oxydation ménagée de l'éthylène sur la surface de cuivre oxydée CuO (001).

Atome	ox	oy	oz
Cu	0.00000000000000E+00	0.00000000000000E+00	0.00000000000000E+00
Cu	0.00000000000000E+00	3.30000000000000E+00	3.30000000000000E+00
Cu	0.00000000000000E+00	0.00000000000000E+00	9.90000000000000E+00
Cu	3.30000000000000E+00	3.30000000000000E+00	3.30000000000000E+00
O	-1.00000000000000E+00	-7.00000000000000E-01	-2.00000000000000E+00
C	0.00000000000000E+00	0.00000000000000E+00	-6.50000000000000E+00
H	2.02000000000000E+00	0.00000000000000E+00	-6.50000000000000E+00
H	-6.80000000000000E-01	1.91000000000000E+00	-6.50000000000000E+00
H	-6.80000000000000E-01	-9.40000000000000E-01	-8.14000000000000E+00
C	-9.60000000000000E-01	-1.38000000000000E+00	-4.12000000000000E+00
H	3.40000000000000E-01	-2.13000000000000E+00	-2.80000000000000E+00
C	-3.47000000000000E+00	-1.58000000000000E+00	-3.71000000000000E+00
H	-4.81000000000000E+00	-8.50000000000000E-01	-5.03000000000000E+00
H	-4.15000000000000E+00	-2.57000000000000E+00	-2.07000000000000E+00

TABLE 4.14 – Les coordonnées du propylène sur la surface de cuivre oxydée CuO (001) avant la réaction d'époxydation.

Atome	ox	oy	oz
Cu	8.38269778816945E-01	3.67160420550314E-01	1.62282416149188E+00
Cu	-9.03767453682827E-01	3.19163269094411E+00	2.78823923138827E+00
Cu	-1.07981490935463E-02	6.53699038918323E-03	9.92022818124762E+00
Cu	4.00505868281995E+00	3.28018738180986E+00	7.01538331485981E+00
O	-1.74418664003202E+00	-1.54364072832356E+00	-1.92311620026268E+00
C	-1.19266749817843E-01	5.66226981609767E-02	-7.40473754261804E+00
H	2.02982287920839E+00	1.80564657024707E-01	-7.00072428285814E+00
H	-5.68002382130254E-01	1.78607399218592E+00	-7.11955538768728E+00
H	-6.94254262221019E-01	-9.67546669854005E-01	-8.51678023092934E+00
C	-9.80279348250978E-01	-1.70676235601357E+00	-5.93355137418203E+00
H	5.12287752990456E-01	-2.32750295985436E+00	-2.75940081392746E+00
C	-3.29787433736209E+00	-1.28505709498585E+00	-3.95758921614470E+00
H	-4.99388085165234E+00	-8.25136582043177E-01	-4.90900106057215E+00
H	-4.15750910332260E+00	-1.84207047431505E+00	-1.98582088240699E+00

TABLE 4.15 – Les coordonnées de l'acroléine après la réaction de propylène sur la surface de cuivre oxydée CuO (001).

Bibliographie

[1] N. Absi and P. E. Hoggan. *International Journal of Quantum Chemistry*, 106 :2881–2889, 2006.

[2] J. G. Angyan, I. Gerber, and M. Marsman. *J. Phys. A : Mathe. and Gene.*, 39 :8613, 2006.

[3] J. Avery and J. Avery. *Generalized sturmians and atomic spectra.* World Scientific : Singapore, second edition, 2007.

[4] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 84 :4524, 1986.

[5] A. D. Becke. *Phys. Rev. A*, 38(6) :3098, 1988.

[6] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 98 :1372, 1993.

[7] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 98 :5648, 1993.

[8] M. Born and J. R. Oppenheimer. *Ann. Physik*, 84 :p. 457, 1927.

[9] A. Bouferguène, M. Fares, and P. E. Hoggan. *Int. J. Quant. Chem.*, 57 :801, 1996.

[10] A. Bouferguène and P.E. Hoggan. *Q. C. P. E.*, 667, 1996.

[11] C. Bowen, G. Sugiyama, and B. J. Alder. *Phys. Rev. B*, 50 :14 838, 1994.

[12] M. J. Brown and N. D. Parkyns. *Catal. Today*, 8(305), 1991.

[13] C. G. Broyden. *J. Inst. Math. Applic.*, 6 :76, 1970.

[14] R. Car and M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, 22(55) :2471, 1985.

[15] D.M. Ceperley and B.J Alder. *Phys. Rev. Lett.*, 45(55) :566, 1980.

[16] H. Chu, L. Yang, Q Zhang, and Y. Wang. *J. Catal.*, 241 :225, 2006.

[17] C. F. Cullis, D. E. Keene, and D. L. Trimm. *J. Catal.*, 19 :378, 1970.

[18] E. Czuchaj, H. Stoll, and H. Preuss. *Chem. Phys.*, 136(20) :79, 1989.

[19] M. C. N Amorim de Carvalho, F. B. Passos, and M. Schmal. *J. Catal.*, 248 :124, 2007.

[20] P. A Dirac. *Proc. Cambridge Philos. Soc*, 26 :376, 1930.

[21] E. Fermi. *Rend. Accad. Lincei*, 6 :602, 1927.

[22] R. Fletcher. *Comp. J.*, 13 :317, 1970.

[23] V. Fock. *Z. Physik.*, 61 :126, 1930.

[24] M. Fuchs and M. Scheffler. *Comput. Phys. Comm.*, 119 :67, 1999.

[25] M. Gell-Mann and K. A. Brueckner. *Phys. Rev.*, 106(2) :364–368, 1957.

[26] P. M. W. Gill and A. T. B. Gilbert. *Chem. Phys.*, Accepted 2008.

[27] D. Goldfarb. *Math. Comp.*, 24 :23, 1970.

[28] X. Gonze, R. Stumpf, and M. Scheffler. *Phys. Rev. B*, 44 :8503, 1991.

[29] C. G. Gray, G. Karl, and V. A. Novikov. *Ann. Phys.*, 1 :251, 1996.

[30] J. Gräfenstein and D. Cremer. *Mol. Phys.*, 103 :279, 2005.

[31] J. Gräfenstein, E. Kraka, M. Filatov, and D. Cremer. *Int. J. Mol. Sci*, 3 :360, 2002.

[32] I. I. Guseinov, A. Ozmen, U. Atav, and H. Uksel. *Int. J. Quantum Chem.*, 67 :199, 1998.

[33] D. R. Hamann. *Phys. Rev. B*, 40 :2980, 1989.

[34] B. Hammer and M. Scheffler. *Phys. Rev. Lett.*, 74(17) :3487, 1995.

[35] A. Ben Hamouda, N. Absi, P. E. Hoggan, and A. Pimpinelli. *Phys. Rev. B*, 77(245430), 2008.

[36] A. Ben H. Hamouda. *Morphologie et stabilité des surfaces cristallines nanostructurées, dynamique des instabilités : théorie et modélisation.* Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand. Numéro d'ordre : D.U.1750, 2007.

[37] D. R. Hartree. *Proc Cambridge Phil. Soc.*, 24 :89, 1928.

[38] T. Hayashi, K. Tanaka, and M. Haruta. *J. Catal.*, 178(566), 1998.

[39] P. E. Hoggan. *NATO Advanced Research Series*, Kiev, 2008.

[40] P. E. Hoggan. *Int. J. Quantum Chem.*, (Submitted 2008).

[41] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B*, 136 :864, 1964.

[42] J. M. Fox III. *Catl. Rev. Sci. Eng.*, 35(169), 1993.

[43] J. T. Jankowiak and M. A. Barteau. *J. Catal.*, 236 :379, 2005.

[44] R. O. Jones and O. Gunnarsson. *Revie. Mod. Phys.*, 16 :689, 1989.

[45] T. Kato. *Commun. Pure Applied Math.*, 10, 1957.

[46] J. Kübler and V. Eyert. *Electronic structure calculations dans : Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics.* K.H.J. Buschow (VCH Verlagsgesellschaft) Weinheim, 1992.

[47] W. Koch and M.C. Holthausen. *A chemist's guide to density functional theory.* Wiley-VCH Verlay GmbH, second edition, 2001.

[48] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.*, 140 :1133, 1965.

[49] A. Kokalj, P. Gava, S. Gironcoli, and S. Baroni. *J. Catal.*, 254 :304, 2008.

[50] D. C. Langreth and J. P. Perdew. *Phys. Rev. B*, 21 :5469, 1980.

[51] M. Levy. *Int. J. Quantum Chem*, S23(11) :617, 1989.

[52] J. H. Lunsford. *Catal. Tody.*, 63 :165, 2000.

[53] S. K. Ma and K. A. Brueckner. *Phys. Rev.*, 165(1) :18, 1968.

[54] F. R. Manby, P. J. Knowles, and A. W. Lloyd. *J. Chem. Phys.*, 115 :9144, 2001.

[55] R. S. Mann and M. K. Dosi. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 29 :467, 1979.

[56] Marx and J. Hutter. *Ab initio molecular dynamics : Theory and Implementation. Dans J. GROTENDORST, éditeur(s), Modern Methods and Alogorithms of Quantum Chemistry, Volume 1 of NIC Series, pages 301-449. John von Neumann Institute for Computing, Jülich (Allemagne).* First edition, 2000.

[57] R. L. McCormick, M. B. Al-Sahali, and G. O. Alptekin. *Appl. Catal.*, 226 :129, 2002.

[58] A. Michaelides, K. Reuter, and M. Scheffler. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 23 :6, 2005.

[59] B. Michalkiewicz. *Appl. Catal.*, 277 :147, 2004.

[60] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. *Phys. Rev. B*, 13 :5188, 1976.

[61] G. Ortiz. *Phys. Rev. B*, 45 :11328, 1992.

[62] G. Ortiz and P. Ballone. *Phys. Rev. B*, 43 :6376, 1991.

[63] K. Otsuka and M. Hatano. *J. Catal.*, 108 :252, 1987.

[64] T. Cheng Ou, F.-W. Chang, and L. S. Roselin. *J. Mol. Catal. A : Chem.*, 293 :8, 2008.

[65] S. Park, K. M. Cho, M. H. Youn, J. G. Seo, J. C. Jung, S. H. Baeck, T. J. Kim, Y. M. Chung, S.-H. Oh, and I. K. Song. *Catal. Communications*, 9 :2485, 2008.

[66] J. Pascale. *Phys. Rev. A*, 26(20) :3709, 1982.

[67] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.*, 64 :1045, 1992.

[68] J. P. Perdew. *in Electronic Structure of Solids '91, edited by P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin.* Berlin, 1991, p. 11.

[69] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18) :3865, 1996.

[70] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A.Jackson, M. R.Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. *Phys. Rev. B*, 46(11) :6671, 1992.

[71] J. P. Perdew. and Y. Wang. *Phys. Rev. B*, 45(23) :13244, 1992.

[72] E. J. Philipsen, P. H. T. van Lenthe, E. Snijders, and J.G. Baerends. *Phys. Rev. B*, 56(20) :13556, 1997.

[73] W. E. Pickett. *Comput. Phys. Rep.*, 9 :115, 1989.

[74] R. Ponec and J. Chaves. *J. Com. Chem.*, 26(2) :1205, 2005.

[75] E. I. Proynov, E. Ruiz, A. Vela, and D. R. Salahub. *Int. J. Quantum Chem.*, S29(61) :3487, 1995.

[76] J. Fernandez Rico, R. Lopez, A. Aguardo, I. Ema, and G. Raminez. *J. Comput. Chem.*, 19 :1284, 1998.

[77] J. L. Rivail. *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes.* Paris, InterEditions, 1989.

[78] C. C. J. Roothaan. *J. Chem. Phys.*, 19 :1445, 1951.

[79] Maria Belén Ruiz and Katrin Peuker. *Chem. Phys. Lette.*, 412 :244, 2005.

[80] D. F. Shanno. *Math. Comp.*, 24 :647, 1970.

[81] J. C. Slater. *Phys. Rev.*, 34 :1293, 1929.

[82] J. C. Slater. *Phys. Rev.*, 35 :509, 1930.

[83] J. C. Slater. *Phys. Rev.*, 81 :385, 1951.

[84] V. D. Sokolovskii, N. J. Coville, A. Parmaliana, I. Eskendirov, and M. Makoa. *Catal. Today*, 42 :191, 1998.

[85] Th. Starkoff and J. D. Joannopoulos. *Phys. Rev. B*, 16(20) :5212, 1977.

[86] E. O. Steinborn, H. H. H. Homeier, I. Ema, R. Lopez, and G. Ramirez. *Int. J. Quant. Chem.*, 76 :244, 2000.

[87] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch. *J. Phys. Chem.*, 98(6) :11623, 1994.

[88] B. Taylor, J. Lauterbach, and W. N. Delgass. *Catal. Today*, 123 :50, 2007.

[89] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, and T. Ziegler. *J. Comp. Chem.*, 22 :931, 2001.

[90] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Philos. Soc*, 23 :542, 1927.

[91] N. Troullier and J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, 43 :1993, 1991.

[92] S. A. Vagranov, A. T. B. Gilbert, E. Duplaxes, and P. M. W. Gill. *J. Chem. Phys.*, 128 :201104, 2008.

[93] R. A. van Santen. *in : Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 5(Chap. 4.6.1) :p. 2244, 1997.

[94] R. A. van Santen. *Surf. Sci.*, 600 :5021, 2006.

[95] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. *Can. J. Phys.*, 58 :1200, 1980.

[96] Y. Wang, H. Chu, W. Zhu, and Q. Zhang. *Catal. Today*, 131 :496, 2008.

[97] Y. Wang and J. P. Perdew. *Phys. Rev. B*, 43(11) :8911, 1991.

[98] C. A. Weatherford, E. Red, and P.E. Hoggan. *Mol. Phys.*, 103 :2169, 2005.

[99] C.A. Weatherford, E. Red, D. Joseph, and P.E. Hoggan. *Mol. Phys.*, 104 :1385, 2006.

[100] J. Zaman. *Fuel Proc. Techn.*, 58 :61, 1999.

[101] Q. Zhang, D. He, Z. Han, X. Zhang, and Q. Zhu. *Appl. Catal.*, 81 :1599, 2002.

Résumé

Résumé :

Les intégrales bi-électroniques jouent un rôle essentiel pour déterminer les propriétés électroniques des atomes et des molécules. Les oxydes de cuivre couvrent des domaines très divers et ont des applications extrêmement variés. Nous avons porté notre attention sur une étude de la contribution des intégrales bi-électroniques à la catalyse hétérogène, par une étude théorique de la réactivité sur la surface de cuivre, et en particulier l'oxydation ménagée des alcanes et alcènes sur la surface CuO(001).

Ce travail de thèse a porté sur une étude théorique en deux parties principales : La première partie concernant l'étude des intégrales de Coulomb et d'échange effectuée par le logiciel STOP sur une base d'orbitales atomiques de Slater. L'équation de Poisson est résolue dans ce travail pour le potentiel de Coulomb moléculaire. La deuxième partie, est une étude des réactivités chimiques concernant l'oxydation ménagée des alcanes et alcènes sur les surface de métal de cuivre Cu(001) ou CuO(001). Cette étude est effectuée à l'aide du logiciel ABINIT DFT sur une base d'onde plane.

Les résultats de ce travail ont validé une nouvelle approche des intégrales de Coulomb et d'échange. Ils ont abouti à la mise en évidence de mécanismes réactionnels de la réactivité d'oxydation ménagée sur la surface de cuivre CuO(001), ainsi que des produits sélectifs.

Mots clés :

Chimie quantique, chimie théorique, intégrales de Coulomb et d'échange, orbitale atomique, barrière d'activation, diffusion, surface (001), cuivre, ABINIT, calculs ab initio, catalyse, oxydation ménagée, époxydation, alcanes, alcènes, fonctionnelle de la densité PBE.

Summary :

Two-electron integrals play a key role in determining electronic properties of atoms and molecules. They also govern their interactions.

Copper oxides play various roles both in nature and industry. In this work, our attention is devoted to applications of quantum theory to reactivity. In particular the role of interactions in heterogeneous catalysis. the examples chosen are in mild oxidation of alkanes and alkenes on the oxidised copper (001) surface.

The methods azre tested and found to be reliable for surface energy and diffusion barrier calculations.

This manuscript describes a method of evaluating Coulomb integrals based on solving Poisson's equation for the associated potential. The resulting interactions are put to use in the context of periodic systems, in particular to study the surfaces of catalysts based on copper. These partially oxidised surfaces are used to selectively oxidise alkanes and alkenes in mild conditions.

The DFT plane wave code ABINIT has been used to study some selective oxidation reactions on parially oxidised copper (001) surfaces.

Keywords :

Quantum chemistry, theoretical chemistry, Coulomb and exchange integrals, atomic orbital, barrier of activation, surface (001), copper, ABINIT, ab initio calculations, catalysis, epoxidation, partial oxidation, oxidation catalysis, the PBE density functional.