

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

CENTRE UNIVERSITAIRE LARBI BEN M'HIDI OUM – EL-BOUAGHI
INSTITUT DES SCIENCE EXACTES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE

N°d'ordre :

Série :

MÉMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : chimie

Option : chimie inorganique et de l'état solide

Présenté

Par : BAAZIZ SONIA

Intitulé :

نفس العنقيد 180-184

**ETUDE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE ET LA
STABILITE DE LA GEOMETRIE DES CLUSTERS
D'ALUMINIUM Al_n ($n = 2 - 20$)**

Soutenu le : 23/09/2006 devant le jury d'examen composé de:

A. Bouchamma

M.C C.U. Oum-El-Bouaghi

Président

S.E. Bouaoud

Prof Université Mentouri Constantine

Examineur

L. Belkhiri

M.C Université Mentouri Constantine

Examineur

B. Zouhoune

M.C C.U. Oum-El-Bouaghi

Rapporteur

06 / A34



Handwritten Arabic calligraphy in three columns, featuring stylized letters and decorative flourishes. The text is arranged in three rows across the columns.

ك ل م ن هـ و ز ح ط ي ق ك ل م ن هـ و ز ح ط ي ق	ك ل م ن هـ و ز ح ط ي ق ك ل م ن هـ و ز ح ط ي ق ك ل م ن هـ و ز ح ط ي ق	ك ل م ن هـ و ز ح ط ي ق ك ل م ن هـ و ز ح ط ي ق ك ل م ن هـ و ز ح ط ي ق
--	--	--

REMERCIEMENT

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie appliquée et technologie des matériaux, de centre universitaire LARBI BEN M'HIDI (OUM-EL-BOUAGHI), dirigé par Mr. B. Zouchoune, maître de conférences au centre universitaire d'Oum El-Bouaghi.

Je tiens à remercier vivement mon encadreur de m'avoir proposé le sujet de ce mémoire et d'avoir suivi ce travail avec beaucoup de rigueur et d'efficacité, pour ses conseils précieux, son attention constante à mon travail, je lui exprime ma profonde gratitude pour la confiance qu' il m'a accordée.

Je remercie infiniment Mr. A. Bouchamma, maître de conférences au centre universitaire d'Oum El-Bouaghi, qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce mémoire et de présider le jury.

Je tiens à exprimer également Mr. S. D. Bouaoud professeur de l'université Mentouri (Constantine), Mr. L. Belkhirri maître de conférences à l'université Mentouri (Constantine) d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé à l'élaboration de cette réalisation.

SOMMAIRE

Introduction générale	2
References	4
Premier chapitre	
Première partie: les méthodes de calculs quantiques	
I. Introduction	6
II. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	6
II.1. Fondements de la théorie	6
II.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	8
II.2.1. Premier théorème	9
II.2.2. Deuxième théorème	9
II.3. Formulation de la recherche par contrainte	11
II.4. La méthodologie de Kohn-Sham	12
II.5. L'approximation locale LDA	15
II.7. Conclusion	17
III. La méthode de Hartree-Fock	18
III.1. L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan	22
III.2. Les fonctions de base utilisées dans l'approximation LCAO-MO	26
III.3. Les méthodes de calculs utilisant l'approche Hartree-Fock	29

III.4. Le traitement de la corrélation électronique: les méthodes

post Hartree-Fock 29

Deuxième partie: Introduction à la chimie des clusters

I. Introduction à la chimie des clusters	31
II. L'aluminium	31
II.1. L'histoire de l'Aluminium	31
II.2. Propriétés	32
Références	33

Deuxième chapitre : Structure électronique et géométrie des clusters d'aluminium Al_n ($n = 2 - 20$)

I. Introduction	37
II. Etude de la structure électronique et la stabilité de géométrie des clusters d'Aluminium Al_n ($n = 2 - 20$)	38
II.1. Théorie	38
II.2. Discussion des résultats	44
II.3. L'écart énergétique HOMO - LUMO (le gap)	48
II.4. Les distances	54
Conclusion	56
Références	57

Troisième chapitre : Structure électronique et géométrie des clusters Al_nH_{3n} ($n = 3 - 7$)

I. Introduction	59
II. Structures cycliques et linéaires des clusters d' Al_nH_{3n} ($n = 3 - 7$)	60

II.1. Etude des clusters Al_6H_x ($x = 0, 4, 6, 18$)	61
II.2. L'étude de cluster Al_nH_{3n}	64
II.3. Structures moléculaires d' Al_nH_{3n}	67
II.4. Comportement de fragmentation	75
II.5. Stabilité de cluster	75
Conclusion	79
Références	80
Conclusion générale	82
Annexe	

Introduction générale

Introduction générale

Les clusters métalliques fournissent des composés intéressants pour des études expérimentales et théoriques ; leurs propriétés sont aussi intéressantes comme difficile à déterminer [1].

Molécules, semi-conducteurs, et, en particulier, clusters métalliques dans la taille de nanomètre s'étendent actuellement des intérêts centraux de la recherche. Avec des méthodes théoriques, les études systématiques des propriétés de ces clusters posent un défi en raison du nombre assez grand d'atomes et de structure métastable en combinaison avec la symétrie relativement basse. Ainsi, de telles études sont actuellement limitées aux systèmes avec jusqu'à quelques dizaines d'atomes, et, souvent, plus ou moins des fortes restrictions à la structure qui est faite [2].

Cependant, après la découverte des nombres magiques d'alcali – groupe [3] la combinaison avec les modèles théoriques simple a prouvé que l'information importante et valable peut être obtenue avec simplifier des approches théoriques. En revanche, avec les méthodes de *ab initio* ces informations peuvent seulement être réalisées avec la grande difficulté pour ces systèmes.

Dans ce travail, nous focaliserons nos études sur les propriétés électroniques et structurales des clusters d'aluminium et de leur relation étroite avec la taille.

Depuis le milieu des années 80, un certain nombre d'étude *ab initio* des très petits clusters d'aluminium avec de 7 et 8 atomes, ont été reportés [4, 5]. Ces études ont pertes sur les propriétés électroniques et structurales.

Pendant la dernière décennie, quelques études des propriétés dépendantes de taille des clusters d'aluminium employant des potentiels empiriques ont été aussi rapportées [6, 7]. Ici, les calculs fonctionnels de densité ont été les plus étendus [8].

Nos études théoriques en méthode de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode hybride B3LYP (avec plusieurs base) ont été effectuées sur les clusters d'aluminium Al_n ($n = 2 - 20$) afin d'optimiser leurs géométries, déterminer leurs énergies totales et leurs écart énergétiques (le gap HOMO – LUMO), ainsi que la détermination des propriétés électroniques.

Le premier chapitre concerne une partie théorique présentant des définitions et des notions fondamentales de : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), logiciel de calcul : Gaussian 98 et quelque notion de la chimie des clusters et l'Aluminium

Lors du deuxième chapitre, nous allons employer des calculs de la densité fonctionnelle (DFT), pour étudier les propriétés structurales et électroniques des clusters d'aluminium. Les plus basses structures d'énergie des clusters d' Al_n ($n = 2 - 20$) sont déterminées. Trois chemins réactionnels de croissance sont obtenus en petits clusters d' Al_4 à Al_8 et les structures basées par tétraèdre ont l'énergie favorable. Les clusters d'aluminium avec 7 – 16 atomes sont comme un semi-conducteur. Une transition structurale de bas camp de coordination aiment à la coordination élevée des structures que compactes est obtenues autour d' Al_{17} . Cluster Al_n avec $n = 4, 7, 9, 10, 14, 18, 20$ montrent la stabilité relativement élevée, conformée aux spectres de modèle et de masse de coquille d'électron.

Nos études théoriques en méthode de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode hybride B3LYP (avec plusieurs base) ont été effectuées aussi sur les clusters Al_nH_m ($n = 3 - 7$) afin d'optimiser leurs géométries, déterminer leurs énergies totales et leurs écart énergétique (le gap HOMO - LUMO).

Les clusters d'Al montrent un caractère métallique plus fort que les clusters de Cd et Hg de même taille [1].

References

- [1] R. Ahlrichs, S. D. Elliot. Clusters of aluminum, a density functional study, **1998**, 1
- [2] J.O.Joswig, M. Springborg. The American Physical Society, **2003**, 1
- [3] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders. M. Y. Chou, M. L. Cohen. Phys. Rev. Lett, **1984**, 52
- [4] T. H. Upton, J. Phys. Chem. 1986, 90. Phys. Rev. Lett, **1986**, 56
- [5] R. O. Jones, Phys. Rev. Lett, 1991, 67; J. Chem. Phys. **1993**, 99
- [6] Z. El-Bayyari, S. Erkoç. Phys. Status Solidi B, **1992**, 170
- [7] L. D. Lloyd, R. L. Johnston, C. Roberts, T. V. Mortimer-Jones. Chem. Phys. Chem, **2002**, 3
- [8] R. Ahlrichs, S. D. Elliott, Phys. Chem. Chem. Phys, **1999**, 1

Premier chapitre :
Première partie : Les méthodes de calculs quantiques

I. Introduction

On distingue traditionnellement les méthodes semi-empiriques et les méthodes *ab initio*. Dans les méthodes **semi-empiriques**, des paramètres sont ajustés, d'une manière plus ou moins sophistiquée, avec des résultats expérimentaux spécifiques de la physique et de la chimie moléculaire (par exemple, les énergies d'ionisation, de paramètres géométriques expérimentaux, etc...). Dans les méthodes ***ab initio***, aucun paramètre expérimental spécifique à la chimie n'est utilisé, on utilise uniquement les lois fondamentales de la mécanique quantique. Celles-ci ont été, il est vrai, induites *in fine* par l'expérience, mais on ne se place pas au même niveau épistémologique. Bien sur, comme on ne sait pas résoudre exactement l'équation de Schrödinger à N corps, on sera forcé de faire des approximations. Une classe de méthodes dites DFT (Density Functional Theory) se situe suivant les opinions, parmi les méthodes *ab initio* ou les méthodes semi-empiriques. Les méthodes DFT peuvent être aussi classées parmi les méthodes *ad hoc*, en ce sens qu'elles comprennent des hypothèses *ad hoc* sur la forme d'une fonctionnelle. Les méthodes DFT font actuellement l'objet d'un grand développement.

II. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

II.1. Fondements de la théorie

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [1]. Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description d'atomes, mais le manque de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires ont en fait un modèle trop simpliste lorsqu'il a été proposé.

Hohenberg et Kohn, en 1964 [2], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$ associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [3] qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations monoélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

Fonctionnelle et dérivée fonctionnelle sont des entités mathématiques de première importance dans la théorie DFT. Mathématiquement, on désigne par « fonctionnelle » une entité qui fait correspondre un nombre à chaque fonction provenant d'une classe définie. En d'autres termes, c'est une fonction de fonction. La notation d'une fonctionnelle est $F[f(r)]$, où r est une variable de la fonction f . La dérivée fonctionnelle est la quantité $\frac{\delta F}{\delta f}$ telle que :

$$\delta F = F[f + \delta f] - F[f] = \int \delta f \frac{\delta F[f]}{\delta f} dr + \dots (1)$$

L'équation (1) représente la série coupée jusqu'au terme linéaire de δp . Comme il va l'être vu plus avant, il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique d'un système et le potentiel externe $v(r)$. La densité électronique $\rho(r)$ constitue la grandeur fondamentale de la DFT, et les termes de l'hamiltonien électronique peuvent s'écrire en fonction de matrices densité, grandeurs qui généralisent la notion de densité électronique.

$$He = -\sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}} \dots (2)$$

La densité électronique $\rho(r_1)$ de l'électron 1, de coordonnées r_1 , est en fait l'élément diagonal d'une matrice densité $\rho(r_1, r_1)$. Si ψ est la spin-orbitale donnant la densité $\rho(r_1)$, on peut alors calculer $\rho(r_1)$ d'après l'expression :

$$\rho(r_1) = \rho_1(r_1, r_1) = N \int \dots \int |\psi|^2 ds_1 \dots ds_N dr_2 \dots dr_N \dots (3)$$

où les s_i sont les coordonnées de spin et les r_i sont les coordonnées de l'espace. ρ_1 est donc une « matrice densité d'ordre 1 » [4]. De la même manière, on définit une « matrice densité d'ordre 2 » $\rho_2(r_1, r_2, r_1, r_2)$ dont l'élément de matrice diagonal est $\rho_2(r_1, r_1, r_1, r_1) = \rho_2(r_1, r_1)$ et dont l'expression est :

$$\rho_2(r_1, r_2, r_1, r_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int |\psi|^2 ds_1 ds_2 dr_3 \dots dr_N \dots (4)$$

Il est important de noter que l'intégrale sur tout l'espace de $\rho(r_1)$ donne le nombre d'électrons N total du système, tandis que la matrice densité d'ordre 2 intègre sur le nombre de paires

d'électrons $\frac{N(N-1)}{2}$. Plus généralement, on peut alors, construire une matrice que nous appellerons matrice densité d'ordre p , et telle que :

$$\rho_p(r_1' r_2' \dots r_p', r_1 r_2 \dots r_p) = \binom{N}{p} \int \dots \int \rho_N(r_1' r_2' \dots r_N', r_1 r_2 \dots r_N) dr_{p+1} \dots dr_N \dots (5)$$

où $\binom{N}{p}$ correspond au coefficient binomial.

Dans le cadre de la description des propriétés régies par des interactions interélectroniques, les matrices densité d'ordre 1 et 2 suffisent.

Avec ces nouvelles grandeurs il est maintenant possible de réécrire chacun des composants d'énergie provenant de l'hamiltonien (2) :

$$T[\rho] = \int \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \rho_1(r_1', r_1) \right]_{r_1'=r_1} dr_1$$

$$V_{ne}[\rho] = \int v(r) \rho(r) dr$$

$$V_{ee} : J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2$$

$$K[\rho] = \frac{1}{4} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(r_1, r_2) \rho_1(r_2, r_1) dr_1 dr_2$$

On constate que le terme $V_{ee}[\rho]$ est composé de deux parties; la première correspond à l'interaction coulombienne classique $J[\rho]$, et la seconde partie dite non-classique est appelée « énergie d'échange et de corrélation ».

II.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn formulés en 1964 [2] ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par Thomas et Fermi à la fin des années 30.

II.2.1. Premier théorème

Le premier théorème démontre que pour un système électronique décrit par un hamiltonien H de la forme de celui utilisé au début (4), le potentiel externe $v(r)$ est déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique $\rho(r)$ du système. Comme $\rho(r)$ détermine le nombre d'électrons, la densité nous permet donc d'accéder à toutes les propriétés électroniques relatives à l'état fondamental du système.

On peut alors utiliser la densité électronique comme variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Etant donné que, $\rho(r)$ est liée au nombre d'électrons du système, elle peut en effet également déterminer les fonctions propres Ψ de l'état fondamental ainsi que toutes les autres propriétés électroniques du système ; si N est le nombre d'électrons du système, on a que : $\int \rho(r) dr = N$

Connaissant la densité électronique $\rho(r)$ d'un système, on a donc accès au nombre d'électrons, au potentiel externe, ainsi qu'à l'énergie totale $E_v[\rho]$. Celle-ci peut s'écrire sous la forme :

$$E_v[\rho] = T[\rho] + \int \rho V(r) dr + V_{ee}[\rho] = \int \rho V(r) dr + F_{HK}[\rho], \dots (6)$$

où $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$F_{HK}[\rho]$ est une fonctionnelle prenant en compte tous les effets interélectroniques ; elle est indépendante du potentiel externe, et elle est donc valable quelque soit le système étudié. La connaissance de $F_{HK}[\rho]$ permet l'étude de tous les systèmes moléculaires, malheureusement, la forme exacte de cette fonctionnelle est à l'heure actuelle loin d'être connue, et il faut avoir recours à des approximations. *

II.2.2. Deuxième théorème

Le second théorème établit le principe variationnel de l'énergie $E_v[\rho]$. Pour une densité électronique d'essai, $\rho(r)$ telle que $\rho(r) \geq 0$ et, $\int \rho(r) dr = N$ on a toujours $E_v[\rho] \geq E_v[\rho]$.

La condition pour qu'une fonctionnelle telle que $E_v[\rho]$ admette un extremum est que sa dérivée fonctionnelle s'annule. D'après la définition :

$$\delta E_v = \int \frac{\delta E_v}{\delta \rho} d\rho dr = 0$$

La relation $\delta E_v = 0$ est donc vérifiée si : $\frac{\delta E_v}{\delta \rho} = 0$

La résolution du problème consiste dès lors à chercher à minimiser $E_v[\rho]$ avec la contrainte $\int \rho(r) dr = N$. On résout le problème une fois encore par l'utilisation de multiplicateurs de Lagrange. Soit :

$$G[\rho] = \int \rho(r) dr - N$$

La contrainte devient $G[\rho] = 0$, et si on introduit une fonctionnelle auxiliaire $A[\rho]$ telle que :

$$A[\rho] = E_v[\rho] - \mu G[\rho]$$

où μ est un multiplicateur de Lagrange, le problème se résume alors à résoudre :

$$\delta A[\rho] = \int \frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dr = 0$$

soit :

$$\delta \{ E_v[\rho] - \mu [\int \rho(r) dr - N] \} = 0$$

Il faut alors calculer la dérivée fonctionnelle de $A[\rho]$:

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta}{\delta \rho} \{ E_v[\rho] - \mu [\int \rho(r) dr - N] \} = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho} [\int \rho(r) dr] = \frac{\delta E_v}{\delta \rho} - \mu$$

Si l'on remplace l'expression ci-dessus dans l'expression de $\delta A[\rho]$, il vient :

$$\delta A[\rho] = \int \left[\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} - \mu \right] \delta \rho dr = 0$$

*

$$\Leftrightarrow \int \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dr = \int \mu \delta \rho dr$$

$$\Leftrightarrow \int \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} = \mu \dots \dots (7)$$

et il reste à calculer la dérivée fonctionnelle de $E_v[\rho]$. D'après les équations (1) et (6), il vient :

$$\frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} = V(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho}$$

En remplaçant cette dernière équation dans l'expression (7), on obtient l'équation fondamentale de la DFT, qui est une équation de type Euler-Lagrange :

$$\mu = \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} = V(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho} \dots (8)$$

où la quantité μ est appelée « potentiel chimique » du système.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent cependant aucune information sur la manière de trouver la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$, et il va donc falloir trouver une méthode adéquate pour traiter ce problème.

II.3. Formulation de la recherche par contrainte

Calculer la densité électronique de l'état fondamental en connaissant sa fonction d'onde est un problème trivial. Par contre, plusieurs fonctions d'onde différentes peuvent conduire à la même densité. Dès lors, connaissant la densité électronique de l'état fondamental, comment trouver la fonction d'onde correspondante ?

La réponse est donnée par la recherche par contrainte établie par Levy [5] qui généralise le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn. Le principe variationnel établit que :

$$E = \min_{\Psi} \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

Cette minimisation peut être réalisée en deux temps :

$$E = \min_{\rho} \left[\min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | H | \Psi \rangle \right]$$

Ainsi, on cherche les fonctions d'onde conduisant à cette densité et minimisant l'énergie parmi toutes les densités électroniques. On montre alors que le problème peut s'exprimer en fonction de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn :

$$E = \min_{\rho} \left[\int V(r)\rho(r)dr + F[\rho] \right]$$

avec :

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle$$

où V_{ee} est l'énergie d'interaction interélectronique. La relation ci-dessus propose une recherche par contrainte de la densité électronique : la recherche de la fonction d'onde de l'état fondamental se fait uniquement parmi les fonctions d'onde conduisant à la densité ρ . Par conséquent, la fonctionnelle F minimise la valeur moyenne des opérateurs d'énergie $T+V_{ee}$ pour toutes les fonctions d'essai Ψ décrivant la densité ρ .

II.4. La méthodologie de Kohn-Sham

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn contient une composante d'énergie cinétique $T[\rho]$ et une composante d'énergie potentielle $V_{ee}[\rho]$. Cette dernière peut, comme il l'a déjà été dit, elle-même se scinder en une partie classique (la répulsion coulombienne), notée $J[\rho]$, et une partie d'origine quantique, $K[\rho]$. Thomas et Fermi avaient proposé une approximation de $T[\rho]$, mais celle-ci, comme il l'a été dit, s'est révélée être insuffisante pour décrire de manière satisfaisante l'énergie cinétique des systèmes électroniques. Kohn et Sham ont proposé en 1965 [3] de calculer une énergie cinétique approchée $T_s[\rho]$ en introduisant les orbitales. Cette méthode, plus indirecte, est donc basée sur l'utilisation d'orbitales qui permettent d'évaluer avec une bonne précision l'énergie cinétique ; une faible correction étant apportée dans un second temps. La formulation exacte de l'énergie cinétique pour l'état fondamental est la suivante :

$$T = \sum_i n_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle$$

où les ψ_i sont les spin-orbitales naturelles du système et n_i est leur nombre d'occupation respectif. Le principe de Pauli impose la condition $0 \leq n_i \leq 1$ et selon la théorie de Hohenberg-Kohn, l'énergie cinétique T est une fonctionnelle de la densité électronique totale donnée par :

$$\rho(r) = \sum_i n_i \sum_s |\psi_i(r, s)|^2$$

Pour un système où les électrons sont sujets à des interactions, il y a néanmoins un nombre infini de termes dans les expressions de T et de ρ . Ces équations correspondent en fait au cas où $n_i = 1$ pour N orbitales, et $n_i = 0$ pour le reste. Cette condition n'est valable que pour les fonctions d'onde déterminantales décrivant un système à N électrons sans interactions. Afin d'avoir une unique décomposition en termes d'orbitales conduisant à une seule valeur

exacte pour $T_s[\rho]$, Kohn et Sham ont proposé, par analogie avec la définition de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, un système de référence sans interactions, et l'énergie cinétique est calculée selon l'expression :

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i^* | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle$$

pour les N orbitales la quantité $T[\rho] - T_s[\rho]$ étant cependant faible.

A priori $T_s[\rho]$ n'est pas l'énergie cinétique du système étudié ; Kohn et Sham ont reformulé le problème de manière à ce que le système de référence d'électrons non-interagissant ait la même densité électronique que l'état fondamental du système étudié. Pour cela, ils ont réécrit la fonctionnelle $F[\rho]$ de la manière suivante :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

avec :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{eff}[\rho] - J[\rho]$$

La quantité $E_{xc}[\rho]$ est appelée « énergie d'échange-corrélation ». L'équation (8) devient alors :

$$\mu = V_{eff} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)}$$

avec le potentiel effectif V_{eff} :

$$V_{eff} = V(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} = V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + V_{xc}(r) \dots (9)$$

où v_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho]$ par rapport à $\rho(r)$. L'équation (22) est exactement la même que celle de la théorie de Hohenberg et Kohn pour un système d'électrons non-interagissant se déplaçant dans un potentiel effectif de la forme de $V_{eff}(r)$

En appliquant le principe variationnel, on obtient alors un ensemble d'équations du type Hartree-Fock que l'on résout par un processus itératif :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \dots (10)$$

La densité électronique est ensuite obtenue par la sommation :

$$\rho(r) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(r, s)|^2 \dots (11)$$

Pratiquement, on choisit une densité d'essai à partir de laquelle on calcule un potentiel effectif $v_{\text{eff}}(r)$. En injectant $v_{\text{eff}}(r)$ dans l'expression (10) on obtient une nouvelle densité électronique (11). La convergence est alors atteinte lorsque le potentiel effectif ne varie plus.

Ces équations sont analogues à celles obtenues par la méthode de Hartree-Fock, mais contiennent un potentiel local plus général $V_{\text{eff}}(r)$. Les théories quantiques vues sont (Hartree, Hartree-Fock et Kohn-Sham) conduisent toutes à un système d'équations mono-électroniques, mais le formalisme de Kohn-Sham permet néanmoins de tenir compte, de manière intrinsèque, de l'effet dû à l'échange et à la corrélation électronique.

Il faut encore ajouter que le terme $V_{\text{eff}}(r)$ ne contient pas d'opérateur de spin, et chaque solution pour ε_i est doublement dégénérée ; on a donc les deux cas suivants :

$$\begin{cases} \chi_i(r), \alpha(s) \\ \chi_i(r), \beta(s) \end{cases}$$

Pour le cas « closed-shell », on aura :

$$\rho(r) = 2 \cdot \rho^\alpha(r) = 2 \cdot \rho^\beta(r) = 2 \cdot \sum_i^{N/2} |\chi_i(r)|^2$$

Pour un système à couches ouvertes, on aura par contre :

$$\rho(r) = \rho^\alpha(r) + \rho^\beta(r) \quad \text{où} \quad \rho(r)^\alpha \neq \rho(r)^\beta$$

Cette condition de *restriction* découle directement de la théorie, alors que dans le cas Hartree-Fock elle était la conséquence de l'approximation orbitale de Hartree. Il faut noter que les orbitales utilisées dans l'équation de Kohn-Sham sont celles conduisant à un minimum

pour l'énergie totale et sont obtenues de manière *auto-cohérente*. La signification physique de ces orbitales n'est cependant pas claire ; l'orbitale HOMO permet néanmoins d'obtenir la valeur du potentiel d'ionisation, sur la base du théorème de Janak.

Kohn et Sham ont donc permis à la DFT de devenir un outil efficace pour l'étude des systèmes chimiques. Actuellement, la très grande majorité des calculs DFT sont réalisés dans le cadre de ce formalisme ; les approximations qui vont brièvement être décrites ci-après s'inscrivent dans le cadre du formalisme de Kohn-Sham.

II.5. L'approximation locale LDA

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation locale dite « LDA » stipule qu'en première approximation la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}(\rho) dr \dots (12)$$

où $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation. Cette approximation découle directement du modèle de gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si l'on partitionne l'énergie d'échange-corrélation en deux (énergie d'échange ε_x et énergie de corrélation ε_c) telle que :

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C$$

on peut utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac [6] comme approximation de ε_x :

$$K_D[\rho(r)] = C_X \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} dr \quad \text{avec} \quad C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$$

La fonctionnelle de corrélation la plus utilisée a été développée par Vosko, Wilk et Nusair en 1980 [7]. Ces auteurs ont utilisé les résultats de calculs Monte Carlo effectués par Ceperley et Alder pour ajuster une expression analytique de l'énergie de corrélation. Cette fonctionnelle est connue sous l'abréviation « VWN ».

Dans la pratique, la méthode LDA se montre plus performante que les calculs Hartree-Fock. On constate cependant qu'en général, cette approximation a tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules et, par conséquent, à surestimer les énergies de liaison. De plus, il est très fréquent que les barrières d'activation des réactions chimiques soient largement sous-estimées. Les fréquences de vibration sont par contre généralement en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent inférieur à 5 %).

Depuis 1985 d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique : ces fonctionnelles prennent donc en compte la densité électronique ainsi que son gradient.

II.6. L'approximation des gradients généralisés GGA

La densité électronique d'un système est non seulement pas uniforme, mais peut même varier très rapidement dans l'espace (lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à l'autre dans une molécule). La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient.

Cette technique est appelée « approximation de l'expansion du gradient » (GGA). Elle se révèle efficace pour les systèmes dont la densité électronique ne varie que lentement. Pour les systèmes chimiques, il s'avère qu'elle donne des résultats moins bons que LDA. La solution consiste alors à réécrire l'expression d'échange-corrélation sous une forme similaire à LDA :

$$E_{XC}^{GGA} = \int \epsilon_{XC}^{GGA}(\rho, \nabla \rho) dr$$

où ϵ_{XC}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytiques de ϵ_{XC}^{GGA} .

De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [8] et de Perdew et Wang (PW91) [9]. Pour la corrélation, on

dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [10], de Lee, Yang et Parr (LYP) [11] et de Perdew et Wang (PW91) [9]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

Il faut encore citer les fonctionnelles dites « hybrides », basées sur le formalisme de la connection adiabatique [12]. Le principe émerge de la question demandant s'il est possible d'utiliser l'échange de Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn-Sham. La formule de la connection adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50 % d'échange HF ; c'est la fonctionnelle « half and half » [13]. Elle présentait l'inconvénient de contenir une trop forte proportion d'échange HF, et la fonctionnelle de ce type actuellement la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP [14]. Celle-ci est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange HF, avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr.

Enfin, de nouveaux travaux ont récemment été entrepris afin de développer de nouvelles fonctionnelles *ab initio* sans paramètres. À l'heure actuelle, il n'existe qu'une seule fonctionnelle de ce type, élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [15], qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitations électroniques.

II.7. 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 eu ainsi moyen, de constater qu'au cours des années de développement de la chimie quantique deux voies 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 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 augmentant le niveau de calculs ou la qualité de la base de fonctions. La seule limitation dans le cas *ab initio* étant 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 orbitalement dépendante et non plus densité-dépendante [16].

III. La méthode de Hartree-Fock

Après avoir défini la forme de la fonction d'onde électronique globale d'un système polyélectronique à $2n$ électrons, il nous faut encore trouver l'expression de l'énergie électronique de ce système. D'autre part il nous reste à déterminer comment on peut obtenir les orbitales spatiales ϕ_i servant à construire le déterminant de Slater ; celles-ci étant des *orbitales moléculaires* (construites sur une base de fonctions qui reste à déterminer) dans le cas des systèmes polyatomiques. L'énergie moyenne du système s'obtient aisément après quelques manipulations mathématiques sur l'expression générale

$$H\psi(r,R)\Psi_e(r,R) = \epsilon(R)\Psi_e(r,R)$$

en utilisant une fonction d'onde Ψ de la forme Slater. On obtient alors une expression pour l'énergie électronique moyenne (où l'on somme sur les n orbitales électroniques) :

$$E_e = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \dots (13)$$

où :

$$H_{ii} = \int \phi_i^*(1) H \phi_i(1) dv_1$$

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) \underbrace{dv_1 dv_2}_{d\tau_{12}}$$

$$K_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) \phi_i(2) d\tau_{12}$$

Dans l'expression ci-dessus, le terme H_{ii} représente l'énergie d'un électron situé dans une orbitale moléculaire ϕ_i placé dans le champ des noyaux ; ce terme est multiplié par deux car il y a 2 électrons par orbitales (pour un système à « couches fermées »).

Les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont respectivement appelées *intégrales de Coulomb* et *intégrales d'échange* ; l'intégrale de Coulomb a un équivalent en mécanique classique, alors que l'intégrale d'échange provient de la nécessité d'antisymétriser la fonction d'onde. Les intégrales de Coulomb et d'échange décrivent les interactions entre électrons. J_{ij} représente l'interaction coulombienne moyenne entre deux électrons situés dans les orbitales ϕ_i et ϕ_j , sans tenir compte de leur spin. L'intégrale d'échange K_{ij} réduit l'interaction coulombienne entre deux électrons situés dans les orbitales ϕ_i et ϕ_j ayant des spins parallèles. Ce terme est une conséquence directe du principe de Pauli et conduit à une valeur d'énergie E_e plus basse, donc à une stabilisation. Par l'intermédiaire de l'intégrale d'échange on introduit ainsi une corrélation électronique entre électrons ayant des spins parallèles, c'est-à-dire que deux tels électrons ne peuvent pas se mouvoir indépendamment l'un de l'autre. On constate toutefois que ce modèle n'est pas apte à rendre compte de la corrélation entre électrons ayant des spins antiparallèles.

*

Nous nous proposons maintenant de résoudre l'équation de Schrödinger électronique (3) avec une fonction d'onde Ψ qui a la forme d'un déterminant de Slater afin de trouver l'expression des fonctions ϕ_i . Il est évident que ce déterminant ne peut pas être une solution exacte de l'équation de Schrödinger car une somme de termes monoélectroniques ne peut jamais être la solution d'une équation différentielle contenant des opérateurs biélectroniques. On doit, par conséquent, utiliser le principe variationnel [17].

En utilisant cette idée, Fock et Slater ont développé de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant connu sous le nom d'équations de Hartree-Fock [18]. Le principe variationnel dit qu'étant donnée une fonction d'onde d'essai $\tilde{\Psi}$ de la forme d'un déterminant de Slater, on peut montrer que l'on a toujours :

$$E = \langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle \geq E_0$$

où E_0 est l'énergie de la solution exacte $\langle \psi | H | \psi \rangle$. La « meilleure » fonction d'onde de type déterminant de Slater sera donc obtenue en faisant varier tous les paramètres qu'elle contient, jusqu'à ce que l'on obtienne l'énergie la plus basse. Cela revient à minimiser la quantité $\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle$. En se rappelant qu'au cours de la minimisation, la fonction d'essai doit respecter la condition de normation $\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle = 1$, le problème revient alors à faire une minimisation avec contrainte que l'on résout par la méthode des « multiplicateurs de Lagrange ».

Soit une fonction G dépendante de plusieurs fonctions inconnues telle que :

$$G = \langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle - 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} S_{ij}, \text{ où } S_{ij} \text{ provient de la condition d'orthonormalité :}$$

$$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j dV = \delta_{ij}, \varepsilon_{ij} \text{ sont les multiplicateurs de Lagrange supposés réels}$$

On a alors :

$$G = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) - \underbrace{2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} S_{ij}}_{\text{contrainte}}$$

et on obtiendra les points stationnaires de la fonction G , au premier ordre, en résolvant l'équation : $\delta G = 0$. La variation infinitésimale δG est obtenue en faisant varier d'une quantité infinitésimale chaque orbitale ϕ_i , ce qui revient à remplacer ϕ_i par $\phi_i + \delta\phi_i$ et ϕ_j par $\phi_j + \delta\phi_j$. On aura alors :

$$\delta G = 2 \sum_{i=1}^n \delta H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) - 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} \delta S_{ij}$$

Après quelques manipulations mathématiques, il est possible de se ramener à un système d'équations différentielles, les « équations de Hartree-Fock » :

$$\left[h(1) + \sum_j 2J_j(1) - K_j(1) \right] \phi_i(1) = \sum_{j=1}^{2n} \varepsilon_j \phi_j(1) \quad i=1,2,\dots,2n \dots (14)$$

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla(1)^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

$$\text{avec : } J_j(1) = \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_{12}$$

$$K_j(1) \phi_i(1) = \left\{ \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_{12} \right\} \phi_j(1)$$

$h(1)$ est l'opérateur qui prend en compte l'énergie cinétique de l'électron 1 et son énergie potentielle d'interaction avec le noyau A. Les termes J et K ont été définis précédemment. Il faut encore noter que l'opérateur K est non-local car, comme le montre l'expression ci-dessus, il dépend de la valeur de $\phi(1)$ sur tout l'espace.

On constate ici que les opérateurs J et K s'expriment en fonction des solutions ϕ de l'équation (8). On se trouve donc en présence d'un ensemble de N équations monoélectroniques non linéaires qu'il faudra résoudre par un processus itératif : à partir d'un jeu de spin-orbitales ϕ_i d'essai on calcule l'opérateur

$$\left[h(1) + \sum_j 2J_j(1) - K_j(1) \right]$$

pour en déduire ensuite un nouveau jeu de fonctions ϕ_i . Ce processus est nommé *auto-cohérent*. Il est possible de montrer qu'il existe une transformation orthogonale des ϕ_i amenant la matrice des multiplicateurs de Lagrange ε_{ij} à sa forme diagonale. En appliquant cette transformation à nos orbitales ϕ_i , on est apparemment conduit à un problème de valeurs propres puisque les équations (8) s'écrivent alors sous la forme .

$$F(1)\phi'_i(1) = \varepsilon_i \phi'_i(1) \dots (15)$$

Ici ε_i est l'énergie de l'orbitale i et F est l'opérateur monoélectronique de Fock donné par :

$$F = h(1) + \sum_j [2J_j(1) - K_j(1)] \dots (16)$$

Ce système d'équations ne prend en compte que les orbitales spatiales ϕ_i . La seule référence au spin est faite lors du remplissage des orbitales où deux électrons seront placés par orbitale spatiale (principe de complémentarité appelé « aufbau »).

Les équations de Hartree-Fock sont un jeu d'équations intégral-différentielles couplées, et ne peuvent être résolues que par une méthode itérative. Le couplage se constate par le fait que les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont définies en fonction des orbitales ϕ_i et ϕ_j , ce qui veut dire que pour déterminer $F(1)$ dans (16) on a besoin de connaître les autres orbitales ϕ_j .

Pour résoudre ces équations, un jeu d'orbitales d'essai est donc choisi : l'opérateur de Fock est ensuite construit et le système d'équations (9) est résolu de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est appelée « méthode à champ auto cohérent » (SCF – Self Consistent Field), car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire.

Ces équations peuvent s'interpréter comme étant des équations de Schrödinger pour des électrons évoluant dans le champ des noyaux et des autres électrons du système, et dont les valeurs propres sont les énergies monoélectroniques ϵ_i associées aux fonctions propres, les spin-orbitales. Il reste maintenant à expliciter la forme des spin-orbitales ϕ_i pour résoudre les équations de Hartree-Fock.

III.1. L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan

Nous avons vu que les orbitales moléculaires optimales s'obtiennent en résolvant un ensemble d'équations différentielles non linéaires (ne pouvant être résolues rigoureusement que pour des atomes dans l'hypothèse d'une distribution électronique globale sphérique). Cette technique conduit à une tabulation des orbitales, ce qui les rend inadéquates pour un bon nombre d'applications. Si l'on désire obtenir des spin-orbitales moléculaires sous une forme analytique, on doit se résigner à résoudre de manière approchée les équations de Hartree-Fock en choisissant pour orbitales moléculaires des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

L'approximation LCAO proposée par Mulliken en 1941 [19] consiste à construire un jeu limité d'orbitales atomiques (OA) χ_{μ} qui constituera une base sur laquelle seront

développées les orbitales moléculaires ϕ_i (seule la partie spatiale des spin-orbitales est considérée ici). En essayant de résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules, Hall, et indépendamment Roothaan, ont démontré qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues, les équations intégral-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et ainsi être résolues en utilisant la méthode habituelle des matrices [20]. Les nouvelles équations que l'on obtient dans cette approximation sont les *équations de Hartree-Fock-Roothaan*.

Si l'on considère un ensemble de m orbitales atomiques ($\chi_\lambda, \chi_\mu, \chi_\nu, \chi_\rho, \dots$) servant de base au développement des m orbitales moléculaires $\phi_i(r)$ d'un système à couches fermées comportant $2n$ électrons, les orbitales moléculaires seront exprimées comme une combinaison linéaire de ces m fonctions spatiales mono-électroniques atomiques :

$$\phi_i(r) = \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} \chi_{\mu} \dots (17)$$

Les $c_{\mu i}$ sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base. En toute rigueur le développement devrait être infini. Dans la pratique, il est clairement impossible de construire une base infinie d'orbitales. Par convention les OA sont centrées sur les atomes (d'où leur nom) et le symbole μ correspond à l'atome sur lequel se trouve l'orbitale χ . Il faut encore remarquer que malgré le terme « d'orbitales atomiques », celles-ci ne sont pas toujours les orbitales auto-cohérentes de l'atome isolé. Par cette méthode, les orbitales ϕ_i sont délocalisées sur l'ensemble de la molécule et pour cette raison elles s'appelleront « orbitales moléculaires ». La terminologie généralement admise pour désigner des orbitales moléculaires (OM) obtenues par l'optimisation des coefficients des fonctions de base atomiques qui sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO) est *LCAO-MO*. Les orbitales moléculaires doivent, en outre, respecter les conditions de normation et d'orthogonalité mutuelle que l'on écrit :

$$N_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \sum_{\mu=1}^m \sum_{\nu=1}^m C_{\mu i} C_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij}$$

δ_{ij} est le symbole de Kronecker et $S_{\mu\nu}$ est communément appelée *intégrale de recouvrement* des orbitales χ_μ et χ_ν , et s'écrit :

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1)\chi_{\nu}(1)dv_1$$

Ce développement, appliqué aux équations de Hartree-Fock, conduit aux équations de Hartree-Fock-Roothan auxquelles on applique une fois encore le principe variationnel : on minimise l'énergie totale ε par rapport aux coefficients du développement et l'on obtient alors les équations :

$$\sum_{\nu} [F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}] C_{\nu i} = 0, \dots (18)$$

$i = 1, 2, \dots, m$ étant les coefficients des orbitales moléculaires, et $\mu = 1, 2, \dots, m$ étant les coefficients des orbitales atomiques. On aura les termes suivants :

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}$$

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1)H(1)\chi_{\nu}(1)dv_1$$

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\rho} P_{\lambda\rho} \left[\iint \chi_{\mu}(1)\chi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}(2)\chi_{\rho}(2)dv_1dv_2 - \frac{1}{2} \iint \chi_{\mu}(1)\chi_{\lambda}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\nu}(2)\chi_{\rho}(2)dv_1dv_2 \right]$$

et $P_{\lambda\rho} = 2 \sum_{i=1}^{occ} C_{\lambda i} C_{\rho i}$ est la matrice de population pour ce système à couches fermées.

Le choix de la base constituée par les orbitales atomiques χ_{μ} est fondamental, car il joue un rôle important, tant sur la précision des résultats, que sur les temps de calculs nécessaires pour les obtenir, comme il sera vu plus loin dans ce chapitre.

La résolution de ce système d'équations passe par l'annulation d'un déterminant construit sur les m équations à $m+1$ inconnues (les coefficients $C_{\mu i}$ et les ε_i relatifs), ce qui conduit à l'équation séculaire du système étudié :

$$(F_{11} - \varepsilon_i S_{11})C_{1i} + (F_{12} - \varepsilon_i S_{12})C_{2i} + \dots + (F_{1m} - \varepsilon_i S_{1m})C_{mi} = 0$$

$$(F_{21} - \varepsilon_i S_{21})C_{1i} + (F_{22} - \varepsilon_i S_{22})C_{2i} + \dots + (F_{2m} - \varepsilon_i S_{2m})C_{mi} = 0$$

$$(F_{31} - \varepsilon_i S_{31})C_{1i} + (F_{32} - \varepsilon_i S_{32})C_{2i} + \dots + (F_{3m} - \varepsilon_i S_{3m})C_{mi} = 0$$

$$(F_{m1} - \varepsilon_i S_{m1})C_{1i} + (F_{m2} - \varepsilon_i S_{m2})C_{2i} + \dots + (F_{mm} - \varepsilon_i S_{mm})C_{mi} = 0$$

Sa résolution consiste alors à développer ce déterminant et à en trouver les racines (les ε_i) qui l'annulent. Chaque racine sera ensuite injectée à tour de rôle dans les équations de Hartree-Fock-Roothaan afin d'en obtenir les coefficients $C_{\mu i}$:

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon_i S_{11} & F_{12} - \varepsilon_i S_{12} & \dots & F_{1m} - \varepsilon_i S_{1m} \\ F_{21} - \varepsilon_i S_{21} & F_{22} - \varepsilon_i S_{22} & \dots & F_{2m} - \varepsilon_i S_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{m1} - \varepsilon_i S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_i S_{m2} & \dots & F_{mm} - \varepsilon_i S_{mm} \end{vmatrix} = 0$$

Le système n'est linéaire qu'en apparence car les éléments de matrice $F_{\mu\nu}$ sont quadratiques dans les $C_{\mu i}$. Toutefois, pour pouvoir le résoudre on suppose qu'il est linéaire et on travaille de façon auto-cohérente. On remarque aussi que contrairement aux équations intégral-différentielles de Hartree-Fock, le système d'équations (12) est un système d'équations algébriques. Elles peuvent donc se ramener à l'équation séculaire, écrite dans sa forme générale déterminantale : $|F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}| = 0$ qui peut aussi s'écrire sous la forme matricielle suivante : $FC = SCE$ (20). Les programmes de calculs travaillent généralement sous forme matricielle, ce qui évite de devoir résoudre des équations du même degré (où n est le nombre de fonctions de base); ces équations, après transformation orthogonale, deviennent alors :

$FC^T = C^T E$ ce qui n'est rien d'autre qu'une équation aux valeurs propres et vecteurs propres, facilement résoluble par les ordinateurs. C est une matrice carrée des coefficients du développement et E est le vecteur des énergies.

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1m} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{m1} & C_{m2} & \dots & C_{mm} \end{bmatrix} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Ligne} = \text{coefficients des orbitales atomiques} \\ \\ \\ \end{array}$$

colonne = coefficients d'orbitales moléculaire c_i

L'équation ci-dessus est résolue d'une manière analogue à la résolution des équations de Hartree-Fock. Un premier essai est fait en utilisant des valeurs approchées pour les coefficients $C_{\mu i}$. La matrice de Fock est construite, puis elle est diagonalisée pour obtenir de nouveaux coefficients et de nouvelles énergies. Les nouveaux coefficients sont ensuite utilisés

pour construire une nouvelle matrice de Fock et la procédure est répétée jusqu'à convergence des énergies ou des coefficients (dont le seuil est à fixer). L'énergie totale du système sera ensuite donnée par l'équation :

$$E_e = \sum_{i=1}^{occ} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{occ} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} G_{\mu\nu} \dots (19)$$

avec les éléments $P_{\mu\nu}$ et $H_{\mu\nu}$ précédemment définis.

Pour terminer, il faut encore remarquer que comme l'opérateur F est construit à partir de fonctions d'onde qui sont des approximations de celles de Hartree-Fock, il ne peut constituer qu'une forme approchée de l'hamiltonien de Hartree-Fock ; le système d'équations de Hartree-Fock-Roothaan ne constitue donc qu'une approximation des « vraies » équations de Hartree-Fock. La terminologie, « énergie Hartree-Fock » pour désigner le résultat de ces équations est donc abusive. En effet, si la base des OA était infinie, l'énergie E serait l'énergie de Hartree-Fock exacte, mais il n'en est rien. Les orbitales moléculaires obtenues dans l'approximation LCAO-MO ne sont donc que des approximations de celles de Hartree-Fock. Par convention, cependant, et sauf indication explicite, l'énergie issue du traitement Roothaan est appelée « énergie Hartree-Fock ».

III.2. Les fonctions de base utilisées dans l'approximation LCAO-MO

Comme il l'a été dit, le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car il peut influencer tant la précision des résultats obtenus que les temps de calculs.

On distingue plusieurs types de bases d'orbitales atomiques : pour les bases minimales on choisit pour orbitales atomiques celles qui sont effectivement occupées à l'état fondamental du système on y ajoutant les orbitales inoccupées de la couche de valence. Chaque orbitale χ_{μ} n'est décrite que par une seule fonction (la fonction 1s de l'hydrogène, par exemple).

Les bases étendues sont composées de la base minimale, où chaque orbitale est décrite par deux fonctions, à laquelle sont ajoutées un certain nombre d'orbitales situées au-

delà de la couche de valence des différents atomes; celles-ci sont appelées *orbitales de polarisation* (pour l'hydrogène : $1s$, $1s'$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$).

Les *bases de valence* ne comprennent quant à elles que les orbitales de la couche de valence de chaque atome et en général une seule fonction de base par orbitale. Les électrons des couches internes (dits électrons de cœur) ne sont pas décrits explicitement dans ce type de base, mais un potentiel reproduit leur effet.

Il semblerait naturel d'utiliser, comme orbitales atomiques, des fonctions de Hartree-Fock obtenues en résolvant l'équation du champ auto-cohérent pour les atomes libres. Leur défaut essentiel est de ne pas posséder de forme analytique, de sorte que le calcul des intégrales moléculaires est considérablement alourdi. Pour ces raisons, on a préféré, historiquement, la base de fonctions de Slater, qui sont de bonnes approximations des orbitales de Hartree et qui s'écrivent dans leur forme générale [21] :

$$\chi_{n,l,m}^{\alpha}(r, \vartheta, \varphi) = N r^{\alpha-1} e^{-\alpha r} Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$$

(n , l , m) sont les nombres quantiques principal, azimutal et magnétique, (r, θ, ϕ) sont les coordonnées sphériques définissant la position de l'électron, α est une constante déterminée à l'aide de règles empiriques, visant à reproduire au mieux le comportement des orbitales hydrogénoïdes, et $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques des parties angulaires des solutions de l'équation de Schrödinger pour les atomes de type hydrogénoïdes.

Par rapport aux parties radiales hydrogénoïdes qui sont de meilleures solutions du problème atomique, les fonctions de Slater ont le désavantage de ne pas avoir de noeuds radiaux et, pour toutes celles de type s (sauf la $1s$), d'être nulles à l'origine, ce qui n'est pas le cas des hydrogénoïdes. On résout pratiquement ces difficultés en utilisant le plus souvent des combinaisons linéaires de fonctions de Slater comme fonctions de bases atomiques, ce qui permet d'obtenir des représentations précises des orbitales atomiques de Hartree-Fock-Roothaan. Toutefois, si l'on construit une base LCAO de ce type pour un calcul moléculaire, le calcul des intégrales biélectroniques sera particulièrement difficile. La raison en est que le produit de deux orbitales de Slater situées sur des centres différents ne peut être exprimé complètement par une seule fonction. On préfère donc en général utiliser des fonctions de Gauss

cartésiennes. Ces fonctions, proposées par Boys [22], sont des puissances de x, y, z multiplié par $e^{(-\alpha r^2)}$, α étant une constante déterminant l'extension radiale de la fonction :

$$\chi_{ijk}^G(x, y, z) = N \cdot x^i \cdot y^j \cdot z^k \cdot e^{-\xi r^2}$$

où i, j, k sont des nombres entiers simulant les nombres quantiques n, l, m . N est le facteur de normalisation et ξ est l'exposant de la gaussienne. Par exemple :

$$\text{Fonction S : } \begin{cases} i = 0 \\ j = 0 \\ k = 0 \end{cases} \quad \text{fonction P}_x \text{ : } \begin{cases} i = 1 \\ j = 0 \\ k = 0 \end{cases}$$

Les gaussiennes sont des fonctions très connues en chimie quantique, spécialement pour les méthodes *ab initio*, car le produit de deux gaussiennes $\chi_A^G \cdot \chi_B^G$ centrées sur deux atomes A et B différents peut s'écrire à l'aide d'une seule gaussienne centrée en un point situé sur le segment AB. Le calcul des intégrales biélectroniques en ressort ainsi considérablement simplifié. Bien que les fonctions de Slater soient peu commodes d'utilisation pour les calculs numériques, elles présentent l'avantage de décrire raisonnablement les orbitales atomiques. Les bases gaussiennes ont, par contre, une assez mauvaise représentation des orbitales atomiques car elles n'ont pas un comportement exact à l'origine (dérivée devant être nulle), et aux grandes distances (décroissance trop rapide avec r). Pour compenser la représentation incomplète des orbitales atomiques des fonctions gaussiennes, on utilise donc des combinaisons linéaires de gaussiennes comme fonctions de base. Ces fonctions sont appelées « fonctions gaussiennes contractées ». Il faut en général utiliser trois fonctions gaussiennes pour que l'ajustement des parties radiales soit satisfaisant. On aura par exemple :

$$\chi^S \approx d_1 \cdot e^{-\xi_1 r^2} + d_2 \cdot e^{-\xi_2 r^2} + d_3 \cdot e^{-\xi_3 r^2}$$

où d_1, d_2, d_3 sont les coefficients fixes de cette combinaison linéaire appelée « STO-3G »

Il existe bon nombre de bases de gaussiennes possibles. Les plus communément utilisées sont celles qui ont été développées par Pople et collaborateurs [23]. La plus simple est la base STO-3G, aussi appelée « base minimale ». Le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Le niveau

suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G, où le premier chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de coeur. Les orbitales de valence y sont représentées par deux fonctions qui sont composées du nombre de gaussiennes indiqué dans la seconde partie de la dénomination de la base. Ainsi la base 6-31G du carbone, par exemple, utilisera six gaussiennes pour représenter l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour l'orbitale 2s et 1 gaussienne pour représenter les orbitales 2p.

Pour une plus grande flexibilité, on peut encore rajouter des fonctions de polarisation. La dénomination la plus ancienne est l'ajout d'un astérisque sur la base en question (par exemple 6-31G*), et dans une désignation plus récente, le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné : 6-31G(d). La base 6-31G* ou 6-31G(d) signifie ainsi qu'un jeu de fonctions d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G** ou 6-31G(p, d) signifie qu'un jeu de fonctions p a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutées aux autres atomes.

III.3. Les méthodes de calculs utilisant l'approche Hartree-Fock

Les nombreuses méthodes de calculs fondées sur l'approximation de Hartree-Fock utilisent généralement l'approximation LCAO-MO comme point de départ. Les méthodes *ab-initio* (ou *ab initio*) effectuent une résolution rigoureuse de ces équations, en calculant toutes les intégrales à deux électrons. Les méthodes *semi-empiriques* négligent quant à elles un grand nombre de ces intégrales, et calculent les autres de manière approchée en faisant intervenir des paramètres ajustables déterminés empiriquement.

III.4. Le traitement de la corrélation électronique : les méthodes post Hartree-Fock

L'énergie Roothaan est égale à l'énergie Hartree-Fock dans le cas où la base de fonctions utilisée est infinie. Dans la théorie Hartree-Fock, l'énergie la plus basse pouvant être obtenue est E_{HF} , c'est la limite Hartree-Fock. Or, cette théorie est approximative ; elle néglige, comme il l'a été dit, l'énergie de corrélation des électrons. Les électrons de spin opposés (particulièrement ceux situés dans des orbitales ayant des parties spatiales similaires) exercent, en effet, les uns sur les autres des forces répulsives dépendant de leurs positions instantanées. Or, dans le modèle des particules indépendantes de Hartree-Fock, cet effet est en grande partie négligé puisque l'on suppose que chaque électron se trouve dans le champ moyen créé

par tous les autres. La contribution à l'énergie totale de cette interaction interélectronique d'origine quantique est faible, mais elle devient importante lorsque de petites différences d'énergie doivent être calculées.

D'après Löwdin [24], l'énergie de corrélation d'un système correspond à la différence entre l'énergie Hartree-Fock et l'énergie exacte non-relativiste du système :

$$E_{corr} = E_{HF}^e - E$$

Le modèle Hartree-Fock est certes très utile pour prédire certaines propriétés atomiques ou moléculaires, mais les méthodes post Hartree-Fock sont parfois nécessaires pour retrouver l'énergie de corrélation, car un traitement de la corrélation électronique plus poussé peut se révéler essentiel pour l'obtention de certaines propriétés atomiques ou moléculaires. La recherche des fonctions d'onde sera donc rendue plus compliquée, et pour ce faire, plusieurs méthodes ont été proposées, comme il l'a déjà été mentionné en introduction au chapitre 1. Deux grandes catégories de méthodes existent actuellement : les méthodes à référence unique et les méthodes multiréférencées.

La fonction d'onde HF ne décrit pas correctement le comportement des électrons à proximité du noyau et surestime la probabilité de trouver deux électrons proches l'un de l'autre. Ces effets de corrélation à courte distance sont dus au trou de Coulomb [25] et l'énergie de corrélation qui en découle est appelée, comme déjà dit, « corrélation dynamique ».

*

Deuxième partie : Introduction à la chimie des clusters

I. Introduction à la chimie des clusters

Le terme clusters a été proposé en 1966 par F.Cotton [26], pour désigner des complexes métalliques polynucléaires présentant plusieurs liaisons directes métal-métal. Cette association de plusieurs atomes liés entre eux forme un arrangement polygonal ou polyédrique auxquels sont attachés des ligands situés à l'extérieur. Le terme ligand signifie d'une manière générale un substituant quelconque, liés aux atomes constituant la cage polyédrique et donc situé dans la périphérie immédiate de cette cage. Depuis, l'utilisation d mot cluster étendue pour inclure d'autres catégories de composés tel que les polyèdres constitués d'éléments de groupe principal, en particulier les boranes, les carboranes et les métaloboranes [27, 28].

Jusqu'à 1960, peu de clusters étaient connus par manque de moyens, de technique de synthèse et de caractérisation sophistiquées. Ce n'est qu'après 1960 que la synthèse et la caractérisation de clusters ont été développées par les techniques physico-chimiques modernes, en particulier grâce aux travaux de cristallographes tel que Dahl [29]

II. L'aluminium

Aluminium est un élément métallique de symbole Al et de numéro 13. L'aluminium appartient au groupe IIIA (colonne 13) du tableau périodique et son état d'oxydation le plus stable est +3. C'est l'élément métallique le plus abondant dans la croûte terrestre.

II.1. L'histoire de l'Aluminium

C'est en France, aux Baux de Provence que fut découverte la bauxite, matière première de l'aluminium, par Pierre BERTHIER en 1821.

France fut au début du siècle le premier producteur mondial de minerais, avant les autres pays. Les exploitations à ciel ouvert, notamment en Afrique, en Australie et en Jamaïque.

En 1860, l'usine de Salindres, dans le Gard, fut pratiquement la seule au monde, pendant longtemps, à produire de l'aluminium selon le procédé de SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

En 1890 l'usine de Froges fabrique 30 tonnes d'aluminium, selon le procédé de Paul HEROULT, les cuves appelées "marmites" étaient traversées par un courant de 4 000 ampères.

Afin d'obtenir l'énergie nécessaire pour alimenter les usines, l'industrie de l'aluminium s'installe en montagne à proximité des chutes d'eau. En France, c'est dans les Alpes et dans les Pyrénées que les usines de production d'aluminium s'installent.

En 1907, à Saint-Jean de Maurienne, démarre la construction d'une des plus importantes usines de transformation de l'aluminium, dotée de cuves de 10 000 ampères. En 1952, elle possède des cuves de 100 000 ampères, puis de 180 000 ampères en 1979. En 1986, elle est la première usine au monde à accueillir une série de cuves atteignant 280 000 ampères. En 1992, mise en service de l'usine de Dunkerque, mettant en oeuvre la première application à grande échelle des cuves de 300 000 ampères, pouvant produire 215 000 tonnes d'aluminium primaire.

II.2. Propriétés

L'aluminium est un métal blanc argenté, léger, de masse atomique 26.98. Il fond à 660 C°, bout à 2467 C° avec une densité de 2.7. C'est un métal très électropositif (tendance à céder facilement un ou plusieurs électrons) et extrêmement réactif. Au contact à l'air, il se couvre rapidement d'une couche résistante et transparente d'oxyde d'aluminium qui le protège de la corrosion. C'est pourquoi les matériaux en aluminium ne ternissent pas ne se corrodent pas.

L'abondance de l'aluminium dans la croûte terrestre vient au troisième rang, derrière l'oxygène et le silicium (éléments non métalliques) et au premier rang des métaux. Le principal minerai d'aluminium est la bauxite. On trouve couramment l'aluminium sous forme de silicate d'aluminium seul ou mélangé avec d'autres métaux, tel que le sodium, le potassium, le fer, le calcium et le magnésium, mais jamais à l'état libre.

En 1825, le chimiste danois Hans Christian Orsted isole pour la première fois l'aluminium par une réaction chimique impliquant un amalgame de potassium [30].

Références

Première partie : les méthodes de calculs quantiques

- [1] Thomas, L.H. Proc. Cambridge Phil. Soc. **1927**, 23, 452. (b) Fermi, E. Rend. Accad. **1927**, 6, 602. (c) Fermi, E. Z. Phys. **1928**, 48, 73. (d) Fermi, E. Rend. Accad. **1928**, 7, 342
- [2] Hohenberg, P; Kohn, W. Phys. Rev. A **1964**, 136, 864
- [3] Kohn, W.; Sham, L. Phys. Rev. A **1965**, 140, 1133
- [4] Kohn, W.; Sham L. Phys. Rev. A **1965**, 140, 1133
- [5] Levy, M. Proc. Natl. Acad. Sci. **1979**, 76, 6062. (b) Levy, M. Phys. Rev. A **1982**, 26, 1200
- [6] Dirac, P.A.M. Proc. Cambridge Philos. Soc. **1930**, 26, 376
- [7] Vosko, S.H. ; Wilk, L. ; Nusair, M. Phys. Rev. A **1980**, 58, 1200
- [8] Becke, A.D. Phys. Rev. A **1988**, 38, 3098
- [9] Perdew, J.P. Electronic Structure of Solids '91, P. Ziesche and H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, **1991**
- [10] Perdew, J.P. Phys. Rev. B **1986**, 33, 8822
- [11] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. Phys. Rev. B **1988**, 37, 785
- [12] Harris, J.; Jones R.O. *J. Phys.* **1974**, 4, 1170
- [13] Becke, A.D. Phys. Rev. A **1993**, 98, 1372
- [14] Becke, A.D. Phys. Rev. A **1993**, 98, 5648
- [15] Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Phys. Rev. Lett. **1996**, 77, 3865. (b) Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Phys. Rev. Lett. **1997**, 78, 1396
- [16] Parr, R.G.; Yan, W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules, University Press, Oxford, **1989**
- [17] Hirst, D.M. A computational Approach to Chemistry, Blackwell Scientific Publications, John P. Simons Ed. **1990**
- [18] Fock, V. Z. Phys. **1930**, 61, 126
- [19] Mulliken, R.S. Phys. Rev. **1928**, 32, 186. (b) Mulliken, R.S. Phys. Rev. **1928**, 32, 761. (c) Mulliken, R.S. Phys. Rev. **1929**, 33, 730
- [20] Roothaan. C.C.J. Rev. Mod. Phys. **1951**, 23, 69
- [21] Slater, J.C. Phys. Rev. **1930**, 36, 57
- [22] Boys, S.F. Proc. Roy. Soc. (London), **1950**, A200, 542. (b) Boys, S.F.; Bernardi, F. Molec. Phys. **1970**, 19, 553.

[23] Hehre, W.J.; Stewart, R.F.; Pople, J.A. *J. Chem. Phys.* **1969**, 2657. (b) Binkley, J.S.; Pople, J.A.; Hehre, W.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 939.

[24] Löwdin, P.O. *Avan. Chem. Phys.* **1959**, 2, 207

[25] Knowles, P.J.; Schütz, M.; Werner, H.J. Ab initio methods for electron correlation in molecules in *Modern method and algorithms of Quantum Chemistry, Volume 1*, publication series of the John von Neumann Institut for Computing (NIC), **2000**

Références**Deuxième partie : Clusters**

- [26] Coton, F. A; Wilkinson, G. *Advanced inorganique Chemistry*, Jonh Wiley & Sons, Inc. New York, **1988**, 1052
- [27] Corey, E. R, Dahl, L. F; Beck, W. J. *Amer. Chem. Sec*, **1963**, 85, 1202
- [28] Coton, F. A; *Quart. Rev. Chem. Soc*, **1966**, 20,389
- [29] a) *Transition Metal Clusters*, Johnson, B. F.G.Ed. Jonh Wiley & Sons, Inc. New York, 1980, et references citées.
- b) *Mingos, D. M. P. Walas, D. J. Introduction to Clusters Chemistry*, Prentice-Hall, Inc.Englewood Cliffs, N. J. **1990** et references citées.
- [30] *Collection Microsoft. Encarta2005*. 1993-2004 Microsoft Corporation.

Deuxième chapitre :

*Structure électronique et géométrie des clusters
d'aluminium Al_n ($n = 2 - 20$)*

I. Introduction

Les propriétés de la matière sous forme de petits clusters sont tout à fait différentes du volume, et leurs études sont actuellement le centre de beaucoup de recherche dans la nanoscience pour indiquer de nouveaux phénomènes et des formes pour le développement des matériaux.

Les clusters d'aluminium constituent un système simple, mais intéressant pour comprendre le mode de liaisons. Plusieurs études ont été effectuées pour la détermination de la structure électronique et les arrangements structuraux appropriés aussi bien que le comportement d'adsorption [1] des clusters d'aluminium. La nature de liaison dans ces clusters change de type p à sp pendant que la taille se développe.

Les clusters ayant jusqu'à cinq atomes sont planaires (carrés) parce que l'état atomique $3s$ se comporte comme un niveau de noyau dû à la grande séparation d'énergie entre les états $3s$ et $3p$.

Ensuite les structures tridimensionnelles (3D) deviennent inférieures dans l'énergie due à l'augmentation de l'hybridation sp [1].

Nous avons calculé l'énergie totale des clusters d'aluminium et nous avons étudié leurs propriétés électroniques et structurales d'aluminium (les distances, le gap HOMO – LUMO, ...) Nous avons traité des clusters qui peuvent contenir jusqu'à 20 atomes avec plusieurs bases Gaussiennes, y compris 6-31G, 6-31G* et cc-pVDZ qui ont été précédemment montré pour fournir l'exactitude élevée pour des énergies d'atomisation. Nous avons d'habitude les résultats pour examiner un certain nombre de méthodes fonctionnelles de la théorie de densité (DFT).

*

II. Etude de la structure électronique et la stabilité de géométrie des clusters d'aluminium Al_n ($n = 2 - 20$)

II. 1. Théorie

L'aluminium a trois électrons de valence et quatre orbitales atomiques (OA), par conséquent seulement les orbitales moléculaires (OM) relativement basse sont occupées dans des clusters d'Al, ayant pour résultat la liaison métallique déficiente en électron. Ceci devrait mener à une préférence pour des géométries de clusters avec un grand nombre au proche voisins, structures étroitement emballées avec la petite surface par rapport de volume, ayant pour résultat la stabilisation optimale des OM [2]. Des détails sont indiqués dans le tableau 1, et quelques clusters typiques sont montrés sur la figure 1.

Clusters	Multiplicité	Charge	Symétrie	E _t (Kcal/mole)				ΔE (eV)			
				B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G*	cc-pVDZ	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G*	cc-pVDZ	cc-pVDZ	
Al ₂	a	3	0	D _{1h}	-304219.546	-304226.014	-304244.231	1.115	1.278	1.277	1.277
	b	3	-2	D _{1h}	-304144.379	-304226.145	-304244.667	0.588	1.278	1.277	1.277
Al ₃		2	0	D _{3h}	-456357.054	-456371.674	-456398.654	1.523	1.672	1.636	1.636
Al ₄	a	1	0	C _{3v}	-608482.113	-608504.143	-608540.555	1.387	1.441	1.260	1.260
	b	1	0	D _{2h}	-608488.463	-608507.280	-608543.046	0.898	1.014	1.004	1.004
Al ₅	a	1	+1	D _{3h}	-760456.630	-760507.339	-760555.027	0.625	1.320	1.286	1.286
	b1	1	+1	C _{4v}	-760476.367			1.219			
	b2	4	0	C _{4v}	-760622.134			1.786			
	c	2	0	C _s	-760630.779	-760656.076	-760700.005	1.251	1.317	1.306	1.306
Al ₆	a	1	0	C _s	-912756.976	-912796.063	-912846.910	1.170	1.306	1.251	1.251
	b	2	-1	D _{4h}	-912824.311	-912865.117	-912918.459	1.796	2.022	2.020	2.020
	c	3	0	D _{3h}	-912758.429	-912786.032	-912838.747	1.496	1.384	1.379	1.379
	c1	2	-1	D _{3h}	-912820.207			0.987			
	c2	1	-2	D _{3h}	-912776.741			0.876			
	c3	3	-2	D _{3h}	-912774.526			0.631			
	n	1	0	O _h	-912754.008	-912795.880	-912850.812	0.419	0.486	0.512	0.512
Al ₇	a	3	+1	C _i	-1064762.274	-1064807.422	-1064867.678	1.115	1.359	1.165	1.165
	b	2	0	D _{5h}	-1064913.475	-1064947.996	-1065006.361	1.251	1.058	0.992	0.992
	c	4	-2	C _{3v}	-1064942.600	-1064963.700	-1065039.613	1.954	0.632	1.948	1.948
	d	2	0	D _{3h}	-1064873.333	-1064913.475	-1064973.713	1.034	1.061	1.062	1.062

Clusters	Multiplicité	Charge	Symétrie	E_t (Kcal/mole)			ΔE (eV)			
				B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G*	cc-pVDZ	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G*	cc-pVDZ	
Al_8	1	0	C_1	-1217070,181			1.632			
b	2	+1	C_1	-1217064,208	-1217094,352	-1217180,822	1.442	1.499	1.511	
c	3	0	C_{4v}	-1217042,153	-1217083,013	-1217157,091	1.323	1.102	1.111	
Al_9	2	0	C_{4v}	-1369146,038	-1369207,931	-1369286,358	0.564	0.792	0.736	
Al_{10}	1	-2	C_s	-1521385,506	-1521445,209	-1521532,421	1.429	1.365	1.389	
Al_{11}	3	+1	C_{2v}	-1673341,774	-1673397,557	-1673492,956	1.448	0.892	0.853	
Al_{12}	1	0	C_1	-1825656,050			1.587			
Al_{13}	4	0	C_{5v}	-1977781,924			1.279			
Al_{14}	1	0	C_1	-2129915,261			0.620			
Al_{15}	2	0	C_1	-2281539,170			1.387			
Al_{16}	1	0	C_1	-2432635,585			0.817			
Al_{17}	3	+1	C_{4v}	-2586050,662			1.110			
Al_{18}	3	0	C_{5v}	-2738056,566			1.054			
Al_{19}	2	0	C_1	-2890219,009						
Al_{20}	4	+1	C_1	-3041312,634			0.912			

Tableau. 1. Energies totales et les écarts énergétiques HOMO-LUMO des clusters d'aluminium Al_n ($n = 2 - 20$) en fonction de la multiplicité et la symétrie avec différentes bases.

Les calculs sont entachés de problèmes de convergence du procédé itératif qui pourraient être surmontés en atténuant simplement l'oscillation (potentielle). Une attention particulière a été exigée pour trouver l'occupation d' OM qui réduit au minimum toute l'énergie. Une solution de ce problème serait difficile sans mesure fiable de la contribution énergétique relative de l'orbitale différente de l'énergie de cluster.

C'est exactement ce qui est fourni par les énergies d'orbitale en méthode DFT. L' OM initiale (ici de la théorie prolongée de Hückel) sont généralement de l'ordre énergétique faux, mais sont employés dans un premier calcul d'essai donnent de nouvelles OMs. Celles-ci sont occupées de nouveau selon la stabilité et le calcul est répété. Ce procédé peut être répété si au commencement deviné était très pauvre. Le nombre d'occupation doit également être observé pendant les optimisations de la géométrie et être ajusté si nécessaire. Heureusement, la DFT utilise le principe d'Aufbau : l'occupation du OMs énergétiquement les plus bas a comme conséquence l'énergie électronique la plus basse calculée à moins que l'écart énergétique HOMO-LUMO trop faible est de l'ordre seulement de 0.01eV [3].

Le traitement théorique est considérablement facilité par la symétrie des molécules, avec des synchronisations de TURBOMOLE descendant typiquement par l'ordre du groupe de symétrie. Les vrais clusters cassent les géométries fortement symétriques par des déformations de Jahn-Teller. Néanmoins effectuer des calculs plus rapides la stratégie suivante a été poursuivie pour exploiter la symétrie

Comme début, on considère le cluster dans un "état" artificiel caractérisé par une densité ramenée à une moyenne, identique pour la rotation de α et de β :

$$\rho_\alpha = \rho_\beta = \rho_{av} = \sum_I n_i \left| i \times i \right| \quad (1)$$

Pour les numéros d'occupation on met $n_i = 1$, à l'exception de l'orbitale HOMO là où un nombre raisonnable est choisi pour obtenir la charge désirée du cluster.

Les erreurs présentées par l'équation (1) appelés "polarisation de rotation" et déformation de Jahn- Teller. L'abaissement d'énergie provoquée par ces effets dépend des cas particuliers [3].

Des détails sont indiqués dans le tableau 1, [nous comparons les résultats (calcul d'énergie et de gap HOMO-LUMO) de 6-31 G, 6-31G * et cc-pVDZ], et quelques clusters typiques sont montrés sur la figure 1.

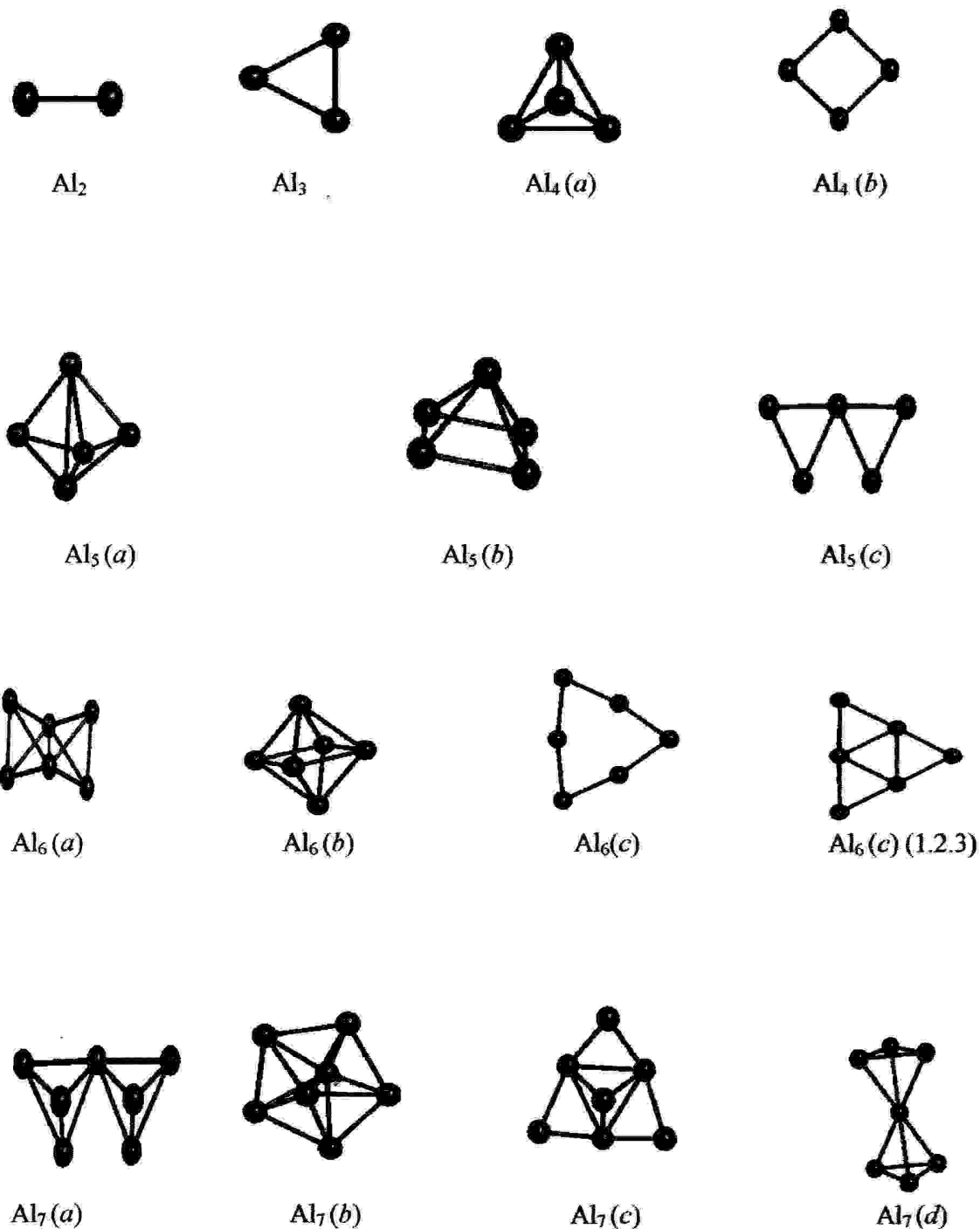


Figure. 1(a). Les structures les plus stables pour les clusters d' Al_n $n = 2 - 7$.

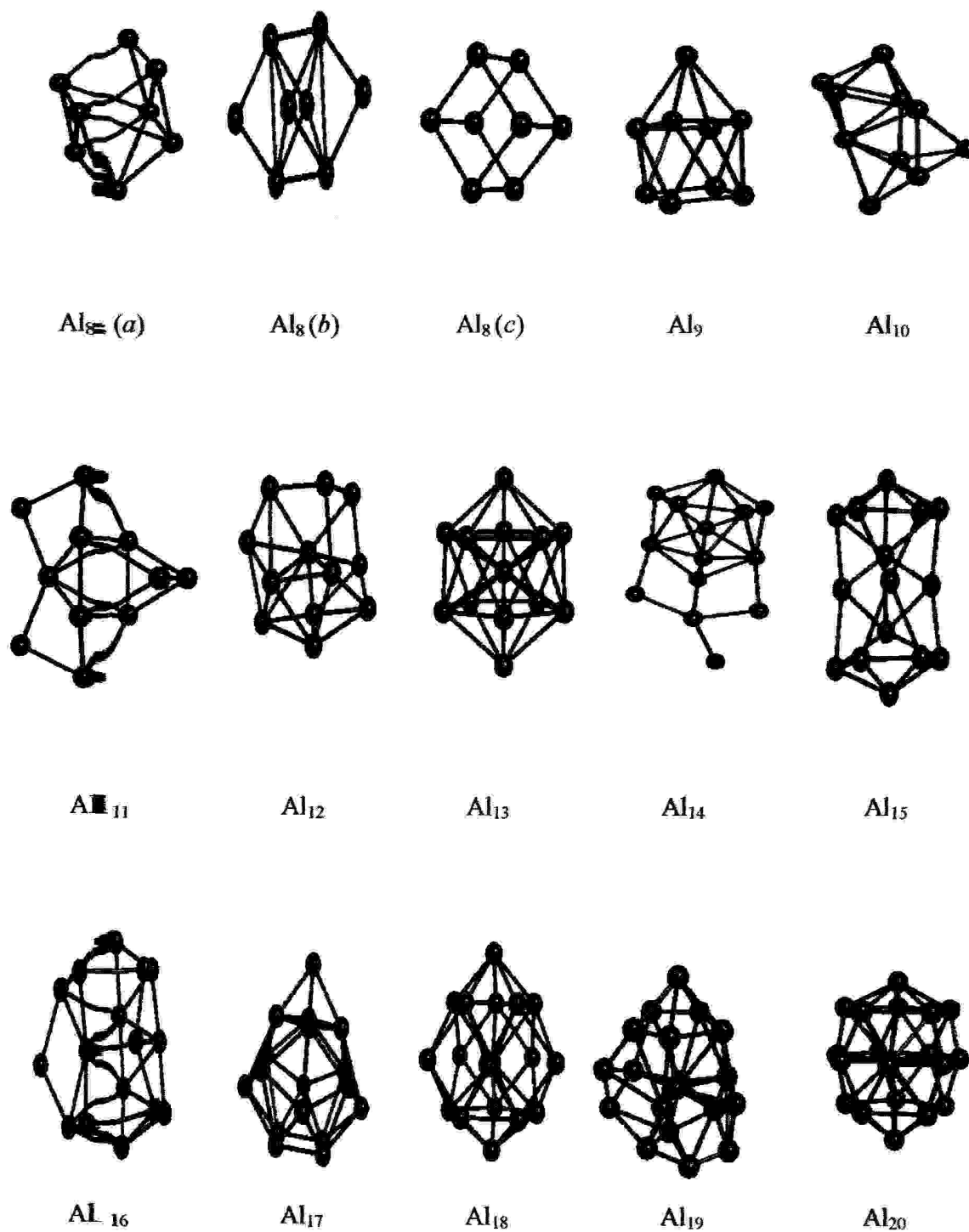


Figure 1(b). Les structures les plus stables pour les clusters d' Al_n $n = 8 - 20$

II. 2. Discussion des résultats

Pour Al_2 ($D_{\infty h}$) l'énergie totale et l'écart énergétique HOMO – LUMO sont respectivement de -304219.546 Kcal/mole et 1.115 eV avec la base 6-31G, de -304226.014 Kcal/mol et 1.278eV dans 6-31G *, tandis que ils sont de l'ordre de -304244.231Kcal/mol et 1.277eV dans la base cc-pVDZ.

L'anion Al_2^{-2} est plus stable que Al_2 (charge = 0) seulement dans la base cc-pVDZ.

Al_3 forme un triangle équilatéral (D_{3h}) avec trois liaisons Al-Al dont l' énergie totale $E_t = -456357.054$ Kcal/mol et un écart énergétique HOMO – LUMO de 1.523 eV avec la base 6-31G, et de -456371.674 Kcal/mol et un écart de 1.672 eV dans la base 6-31G* et -456398.654 Kcal/mol avec un écart de 1.636eV dans la base cc-pVDZ.

Pour les clusters de plus grande taille, la configuration tridimensionnelle (3D) est préférée.

Par exemple, dans le cas de Al_4 avec une structure plane (4b) de symétrie (D_{2h}) l'énergie totale calculée est de - 608488.463 Kcal/mol, $\Delta E = 0.898$ eV dans la base 6-31G, et de - 608507.280 Kcal/mol, $\Delta E = 1.014$ eV dans la base 6-31G*et en cc-pVDZ : $E_t = -608543.046$ Kcal/mol, $\Delta E = 1.004$ eV est plus stable qu'une structure de tétraédrique (4a) avec $E_t = -608483.115$ Kcal/mol, $\Delta E = 1.387$ eV dans la base 6-31G, $E_t = -608504.143$ Kcal/mol, $\Delta E = 1.441$ eV dans la base 6-31G* et $E_t = -608540.555$ Kcal/mol, $\Delta E = 1.260$ eV dans la base cc-PVDZ.

La structure de plus basse énergie pour Al_5 est de la structure plane (5c, $E_t = -760630.779$ Kcal/mol" la base 6-31G") qui a l'énergie totale inférieure qu'une pyramide (5 b) et trigonale bipyramide (5a).

L' Al_5 (b2) avec la charge 0 et une multiplicité 4 est plus stable que l' Al_5 (b1) (charge = +1 et multiplicité = 1).

Les structures compactes trouvées pour Al_2 à Al_5 sont identiques que celles pour des configurations de l'état fondamental des clusters de gaz noble [4].

Dans le cas d' Al_6 , (6b) de symétrie (D_{3h}) a une énergie inférieure par rapport à celle de structure triangle plane distordu (6c) de symétrie (D_{3h}), la trigonale bipyramide (6a, (C_s) , $E_t = -912756.976$ Kcal/mol " la base 6-31G"), et l'octaèdre 6n ($E_t = -912754.008$ Kcal/mol " la base 6-31G").

Parmi les Al_6 c (c, c1, c2 c3), Al_6c1 (charge = -1, multiplicité = 2) est la plus stable.

Quant à Al_7 , la bipyramide pentagonale (7b) n'est pas obtenue comme structure à l'état fondamental, tandis que (7c) (C_{3v}) est la plus stable.

Ce cluster est intéressant puisque Al_7^+ (20 électrons de valence) devrait être ressemblant avec le nombre magique d'occupation de jellium : $1s^2 1p^2 1d^{10} 2s^2$. Un état fondamental de $2A_1$ de symétrie de C_{3v} est trouvé pour Al_7 avec la structure d'un octaèdre couvert. Le cation a également une structure de C_{3v} avec un état fondamental de $1A_1$ [5].

A combiné la discussion et la fig.1 (a), trois genres de voies de croissance sont dérivés dans la petite classe de grandeur de cluster d' Al_4 à Al_7 . Un est basé sur une structure tétraédrique qui est $4a \rightarrow 5a \rightarrow 6a \rightarrow 7a$. Cette voie de croissance représente les plus hautes structures d'énergie jusqu'à la taille de sept atomes. La deuxième voie de croissance est basée sur le rhombus planaire et représente la tendance comme la structure planaire, c.-à-d., $4b \rightarrow 5c \rightarrow 6c \rightarrow 7c$. Les structures obtenues par cette voie correspondent à une énergie plus basse et sont plus stables. Ceci implique également que la configuration tridimensionnelle est plus stable que la structure plane même dans de petits clusters d'aluminium.

Dans la deuxième partie, nous présenterons la plus basse structure d'énergie totale et un certain isomère pour plus grand Al_n clusters avec $n = 8 - 20$ fig.1 (b).

Pour Al_8 , bien que la petite différence d'énergie totale est trouvée parmi les trois isomères (a), (b) et (c), l'isomère (8a) est le plus stable avec une énergie totale favorable comparée à celle (8b) C_1 ($\Delta E = 1.442$ eV) et la structure cubique (8c, $\Delta E = 1.323$ eV). La plus basse structure semblable d'énergie a été trouvée dans le cluster Ge_8 [6] impliquant l'aspect de la liaison covalente dans le cluster d' Al_8 .

Pour Al_9 , nous trouvons un anti-prisme à base carrée mono-coiffé en tant que structure de l'état fondamental, tandis que la bipyramide bidimensionnel couverte de pentagonal est presque énergétiquement équivalente ($\Delta E = 0.564 eV$) [6].

Al_{10} et Al_{11} ont des structures anti-prismatique carré avec la symétrie de C_{2v} et anti-prisme carré tri couvert, ce qui peut être obtenu par un ou deux atomes couverts sur Al_9 de TTP, respectivement.

De même, les plus basses structures d'énergie dans nos calculs pour Al_{12} et Al_{13} peuvent également être vues en tant qu'atomes arbre couverts d' Al_9 et quatre couverts positifs tordus. La géométrie favorable pour Al_{14} , Al_{15} , et Al_{16} est les structures posées basées sur deux Al_9 interpénétrant par moins ou plus des atomes, respectivement. Par conséquent, les clusters avec $n = 10 - 16$ peuvent être vus comme accroissant de la sous unité d' Al_9 de TTP. C'est très semblable au modèle de croissance des clusters de la Ge_n [6].

La similitude entre Al_n et Ge_n dans la classe de grandeur ($n = 8 - 16$) implique qu' Al_n groupe comme semi conduire. Une telle transition peut être encore soutenue par l'espace de bande de $s - p$. Des résultats semblables sont trouvés dans le cluster soient Be_{13} [7] et Au_{13} [8].

Une transition structurale de bas camp de coordination aiment à la coordination élevée la structure que compacte est trouvée autour d' Al_{17} . La structure la plus stable pour Al_{17} est comportement d'ellipsoïde tétraédrique, pentagonal, et sous unités hexagonales avec un centre d'atome.

Le modèle de croissance continue pour Al_{18} (C_{3v}) et la structure sphérique est obtenue en tant que géométrie de l'état fondamental. La caractéristique est très semblable à Be_{17-18} clusters [7], mais différent du Cd_{17-18} clusters [9]. Différent de l'autre métal bivalent groupe, Al_{18} est trouvé plus stable qu' Al_{17} . Cependant, pour Al_{19} , le modèle de croissance d' Al_9 (un anti-prisme à base carrée mono-coiffé) apparaît encore et peut être regardé en tant que trois structures posées interpénétrant d' Al_9 .

Al_{20} . Nous avons seulement calculé une structure de C_1 . Cette molécule a la plus petite énergie totale.

Ces résultats indiquent également que la liaison dans ces clusters d'Al est très différente de van der Waals comme ou covalent. L'aspect de la structure compacte de coordination élevée suggère que la cohésion métallique devienne dominée dans ces clusters.

Nous pouvons clairement voir comment les clusters d'aluminium évoluent des états moléculaires aux états métalliques covalents et en bloc au fur à mesure que la taille augmente. Dans les petits clusters d'aluminium, les électrons de valence $2s$ sont dominants en déterminant la propriété de cluster. Puisque la configuration électronique de l'atome d'aluminium ($4s^2$) est semblable à l'hélium, il est normal de comprendre que les petit Al_n ($n = 2 - 6$) clusters montrent un certain comportement de gaz noble. À mesure que la taille de cluster augmente, les hybridations de l'orbitale atomiques, les hybridations entre les états s et les états inoccupés p , mener à la nature de lien covalent dans les clusters avec $n = 8 - 16$. Les hybridations supplémentaires de l'orbitale peuvent mener aux chevauchements des états s et des états p et la métallisation. La transition de la liaison covalente à la liaison métallique a lieu autour de la taille $n = 17$. Pour illuminer plus loin la transition dépendante de taille de van der Waals à la cohésion covalente et métallique sur des clusters d'Al, nous pouvons examiner l'espace de bande $s-p$.

Différent de l'autre métal bivalent groupe, Al_{18} est trouvé plus stable qu' Al_{17} . Dans les expériences, les spectres de masse vérifient que les clusters avec $n = 10, 18, 20$ sont les plus stables [10]. L'énergie de fragment $\Delta E(n)$ indiquent également que les clusters avec $n = 4, 7, 9, 10, 14, 18, 20$ sont plus stables comparés aux clusters voisins. Cependant, l'énergie de fragment d' Al_9 est une certain plus haute que cela d' Al_{10} , ce qui peut expliquer pourquoi la voie de croissance de plus grands clusters Al_{11-16} est sur la base d' un anti-prisme à base carrée mono-coiffé Al_9 au lieu de Al_{10} .

La variation d'énergie totale du cluster Al_n en fonction de la taille n de cluster pour $n = 2 - 20$ est montrée sur la figure 2.

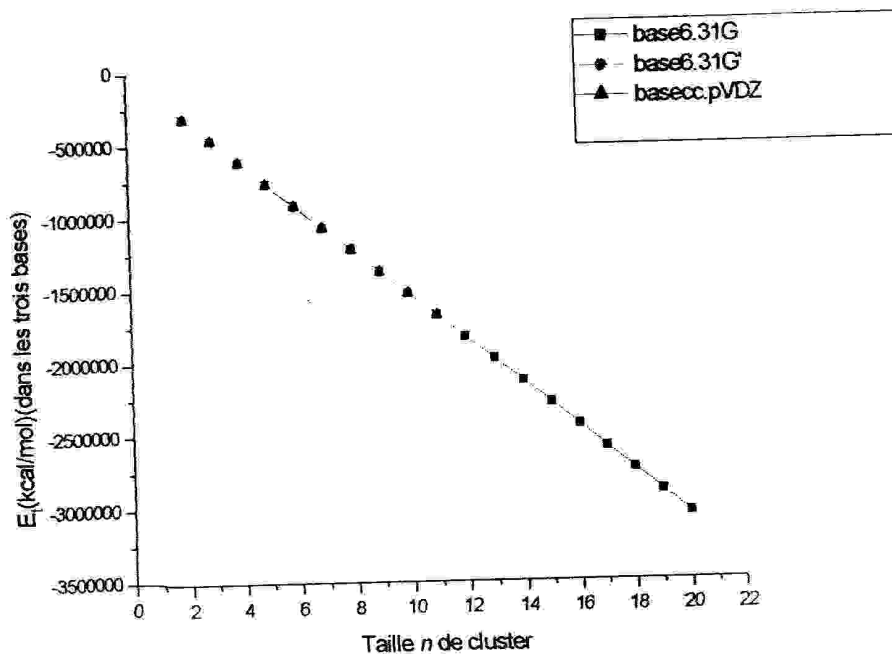


Figure 2 : L'énergie totale de cluster Al_n en fonction de la taille n de cluster pour $n = 2 - 20$.

II.3. L'écart énergétique HOMO – LUMO (le gap)

La stabilité thermodynamique d'une molécule correspond à l'occupation de toutes les orbitales moléculaires liantes et non liantes. La molécule est d'autant plus stable que l'écart énergétique HOMO – LUMO est grand. C'est cet écart HOMO – LUMO qui confère à la molécule sa stabilité vis-à-vis d'une distorsion de Jahn – Teller [11].

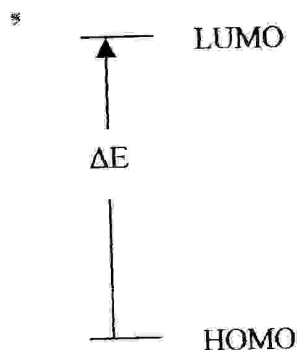
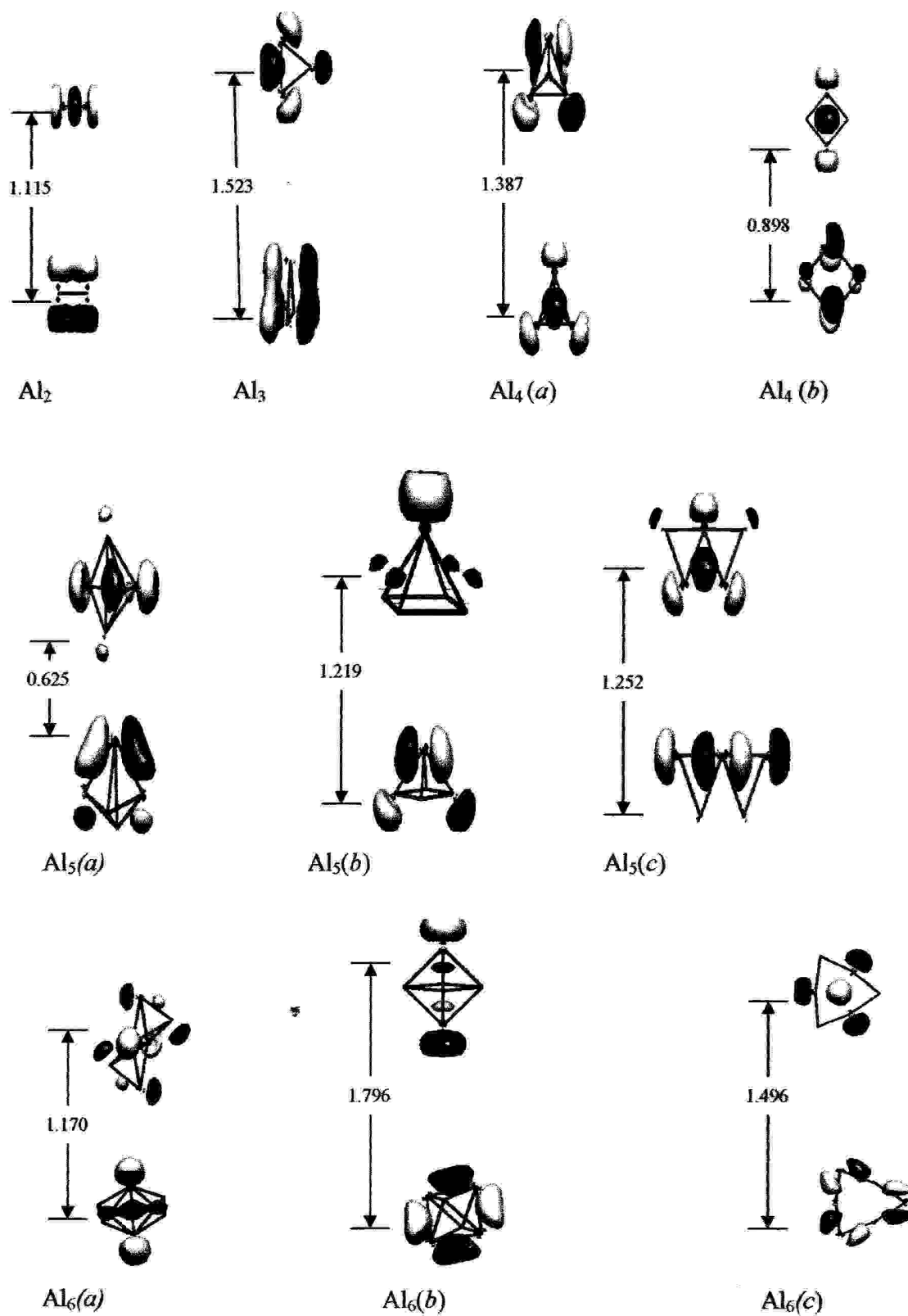
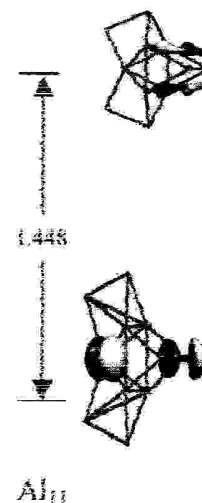
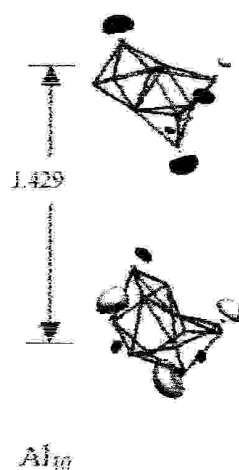
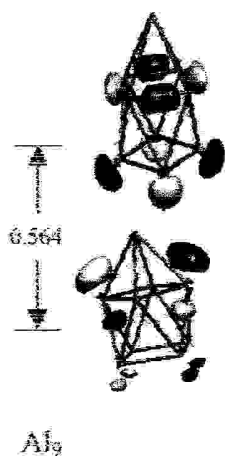
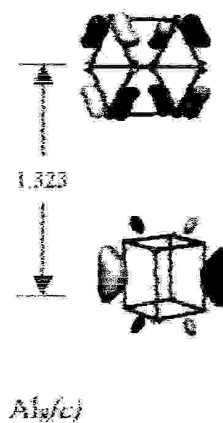
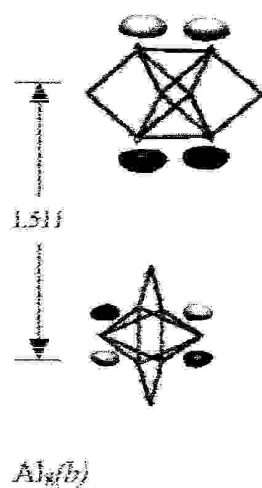
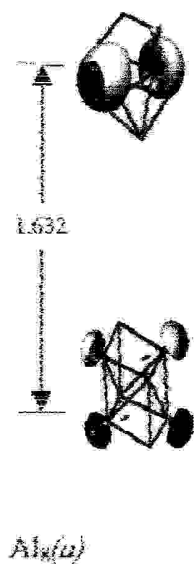
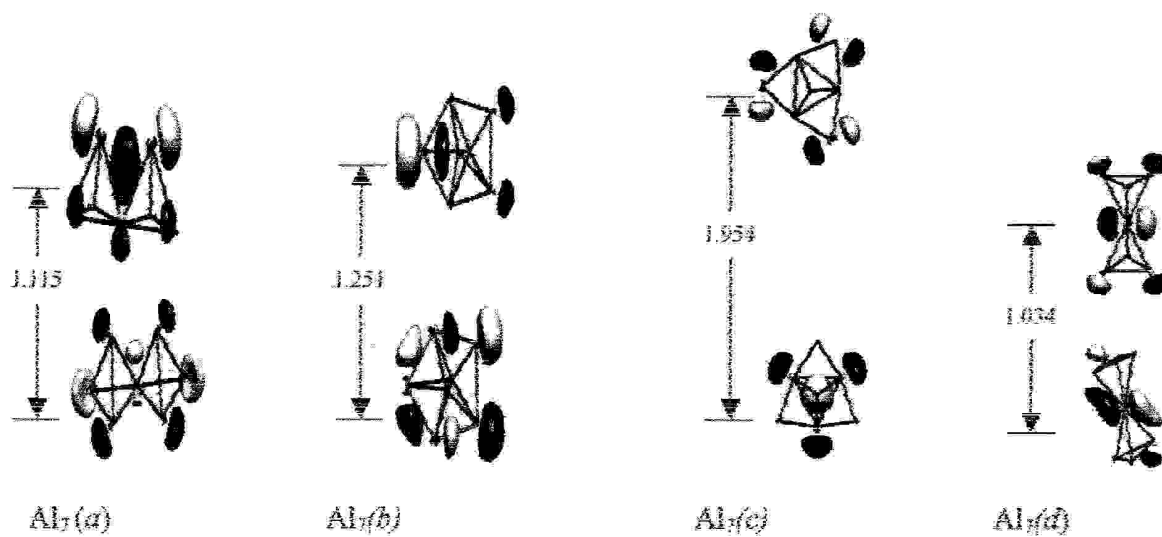


Figure 3. Schéma simplifié d'un écart énergétique HOMO – LUMO.

Pour l'aluminium, il est intéressant de préciser que la dépendance de taille de l'écart HOMO-LUMO des clusters Al_n est différente de ceux des clusters bivalents métalliques Be_n , Cd_n , et Hg_n . Par exemple, les lacunes de gap pour Cd_2 et Cd_{21} être 3.94 eV et 0.86 eV et pour Hg_3 et Hg_{20} être 3.43 eV et 1.8 eV, respectivement.

Le schéma ci-dessous (Figure.4.) montre tous les gap HOMO – LUMO des clusters Al_n ($n = 2 - 20$) et la figure.5. La variation de ce gap en fonction de la taille n de clusters.





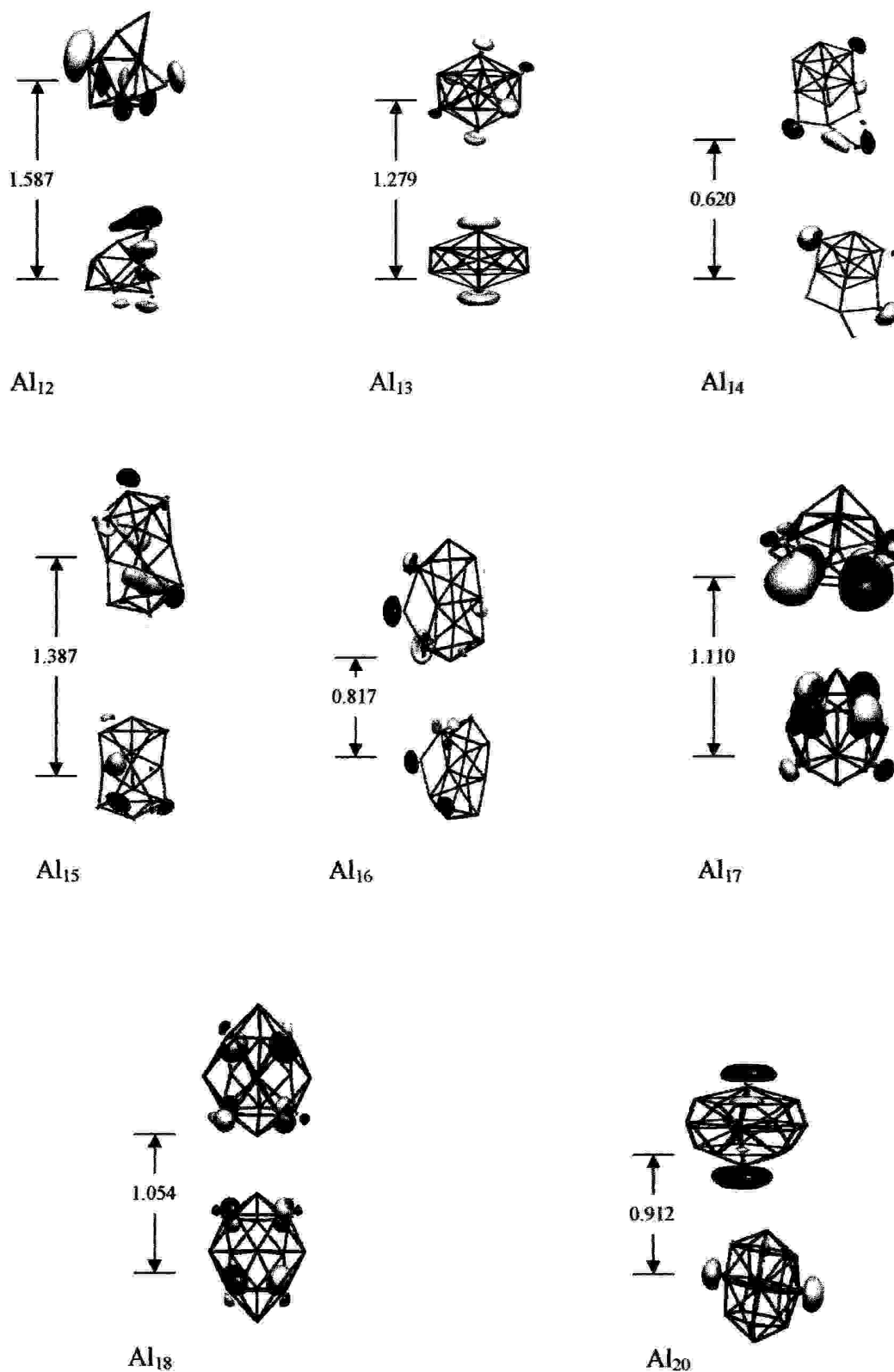


Figure.4. Représentation schématique des OM et les valeurs des écarts énergétiques HOMO-LUMO obtenus pour les clusters Al_n .

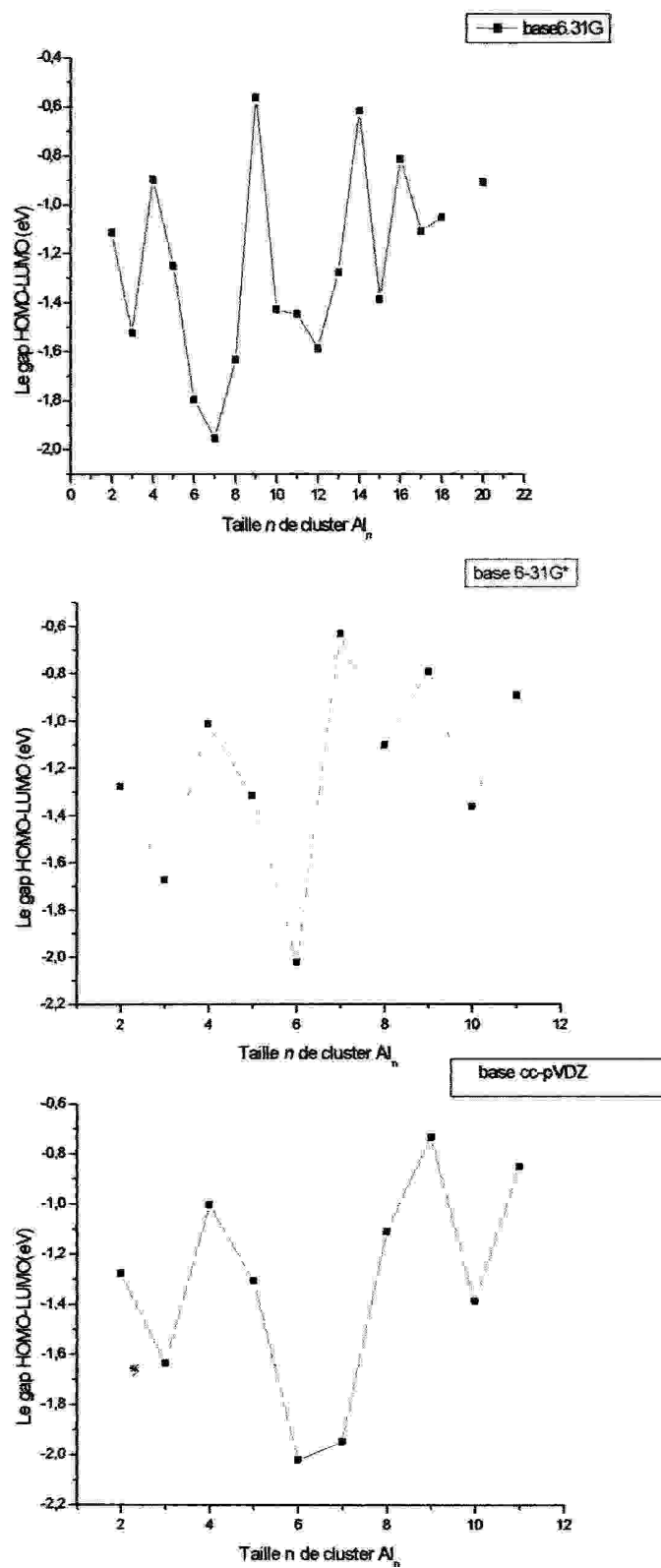


Figure .5. La variation des écarts HOMO-LUMO des clusters Al_n en fonction de la taille n dans les trois bases.

On constate une variation constante des écarts énergétiques HOMO – LUMO en fonction de la taille du cluster, l'écart maximal est obtenu pour $n = 6$ dans les deux bases 6-31G* et cc-pVDZ, alors que pour la base 6-31G n est de l'ordre de 7 tandis que les minimums sont obtenus pour $n = 9$ dans les deux bases 6-31G et cc-pVDZ, alors que dans la base 6-31G* le minimum est obtenu pour $n = 7$.

II.4. Les distances

Les distances optimisées avec différentes bases sont données le tableau suivant.

On remarque que les distances calculées varient d'une base à une autre.

Clusters	Distance (Å°)		
	B3LYP/ 6-31G	B3LYP/ 6-31G*	cc-pVDZ
Al ₂	2.579	2.514	2.522
Al ₂ ⁻²	2.514	2.514	2.522
Al ₃	2.618	2.545	2.562
Al ₄	<i>a</i> 2.625	2.514 - 3.150	2.872 - 2.950
	<i>b</i> 2.656	2.583	2.597
Al ₅	<i>a</i> 2.877	2.699 - 2.795	2.778 - 2.825
	<i>b</i> ₁ 2.856		
	<i>b</i> ₂ 2.787 - 2.933		
	<i>c</i> 2.671 - 2.703	2.598 - 2.676	2.611 - 2.684
Al ₆	<i>a</i> 2.506 - 2.880	2.439 - 2.782	2.457 - 2.805
	<i>b</i> 2.826	2.718 - 2.722	2.740
	<i>c</i> 2.609	2.567	2.577
	<i>c</i> ₁ 2.720		
	<i>c</i> ₂ 2.695		
	<i>c</i> ₃ 2.695 - 2.884		
	<i>n</i> 2.616	2.756	2.780
Al ₇	<i>a</i> 2.767 - 2.942	2.677 - 2.683	2.729 - 2.895
	<i>b</i> 2.517 - 2.944	2.620 - 2.703	2.639 - 2.725

	<i>c</i>	2.764 - 2.804	2.619 - 2.867	2.686 - 2.742
	<i>d</i>	2.603 - 2.933	2.529 - 2.689	2.543 - 2.865
Al_8	<i>a</i>	2.544 - 2.863		
	<i>b</i>	2.667 - 2.794	2.546 - 2.817	2.607 - 2.715
	<i>c</i>	2.696 - 2.856		
Al_9		2.641 - 2.944	2.567 - 2.833	2.588 - 2.852
Al_{10}		2.646 - 2.941	2.596 - 2.770	2.611 - 2.795
Al_{11}		2.656 - 2.924	2.592- 2.851	2.615 - 2.902
Al_{12}		2.680 - 2.956		
Al_{13}		2.771 - 2.923		
Al_{14}		2.572 - 2.920		
Al_{15}		2.628 - 2.968		
Al_{16}		2.306 - 2.915		
Al_{17}		2.395 - 2.800		
Al_{18}		2.479 - 2.725		
Al_{19}		2.442 - 2.967		
Al_{20}		2.229 - 2.813		

Tableau. 2. Les distances Al--Al calculées avec les trois bases.

Conclusion

Nous avons étudié les structures géométriques et électroniques des clusters d'aluminium en employant des calculs de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les conclusions principales peuvent être résumées comme suit :

- (1) Les interactions Al-Al diminuent avec l'augmentation de la taille de clusters.
- (2) Plus la taille n de clusters augmente plus l'énergie diminue.
- (3) Les clusters d'aluminium montrent plus rapidement la transition vers le caractère métallique que dans les clusters de cadmium (Cd) et du mercure (Hg).
- (4) Les écarts énergétiques HOMO – LUMO, varient selon la méthode utilisée, le maximum est atteint pour des valeurs de $n = 6, 8$.

References

- [1] V. Kumar, K. Esfarjani, Y. Kawazoe. *Clusters and Nanomaterials*, **2001**, 9
- [2] T. P. Martin, *Phys. Rep.*, **1996**, 273, 199
- [3] R. Ahlrichs, S. D. Elliott. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, 1, 13-21
- [4] *Clusters of Atoms and Molecules I*, edited by H. Haberland (Springer-Verlag, Berlin, **1995**,
- [5] M. F. Jarrold, ed. H. Haberland, Springer, Berlin, Heidelberg, **1992**, 293
- [6] J. L. Wang, G. H. Wang, J. J. Zhao, *Phys. Rev.* **2001**, B 64, 205411
- [7] J. L. Wang, G. H. Wang, J. J. Zhao, *J. Phys. Condens. Matter* 13, **2001**, L753
- [8] J. L. Wang, G. H. Wang, J. J. Zhao, *Phys. Rev.* **2002**, B 66, 035418
- [9] J. J. Zhao, *Phys. Rev.* **2001**, A 64, 043204
- [10] I. Karakuse, T. Ichihara, Y. Fujita, M. Matsuo, T. Sakurai, H. Matsuda, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1986**, 69, 109
- [11] Wade, K. *Transition Metal Clusters*, Johnson, B. F.G. Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York, **1981**, 193

Troisième chapitre :

Structure électronique et géométrie

des clusters $Al_n H_{3n}$ ($n = 3 - 7$)

I. Introduction

Récemment, le phénomène de l'interaction de l'hydrogène avec des métaux a attiré beaucoup d'attention. Cependant, la compréhension de ces interactions dans les clusters est toujours primitive, quoique les études expérimentales aient été disponibles. C'est principalement dû au fait que, la compréhension des structures moléculaires et électroniques des clusters [1]. Cependant, beaucoup de progrès ont été réalisés et les résultats deviennent disponibles pour des clusters de plusieurs métaux élémentaires [2].

Les études de l'interaction des atomes et des molécules avec des clusters sont importantes pour la catalyse aussi bien que pour le développement des matières premières des clusters. L'hydrogène est très spécial, car il constitue une partie intégrale de plusieurs matériaux organiques qui sont technologiquement importants. En ce qui concerne des réactions catalytiques et étudie également des systèmes biologiques. De plus, il y a un grand intérêt en développant les matériaux absorbants d'hydrogène léger. La compréhension d'interaction d'hydrogène avec des clusters a pu aboutir aux matériaux absorbants d'hydrogène.

*

II.1. Etude des clusters Al_6H_x ($x = 0, 4, 6, 18$)

Nous avons employé d'abord le programme CACAO pour modéliser les différents isomères des clusters d'aluminium. Par la suite, les structures obtenues sont étudiées en utilisant la méthode DFT avec trois bases à l'aide d'un programme Gaussien B3LYP6-31G, B3LYP6-31G* et cc-pVDZ.

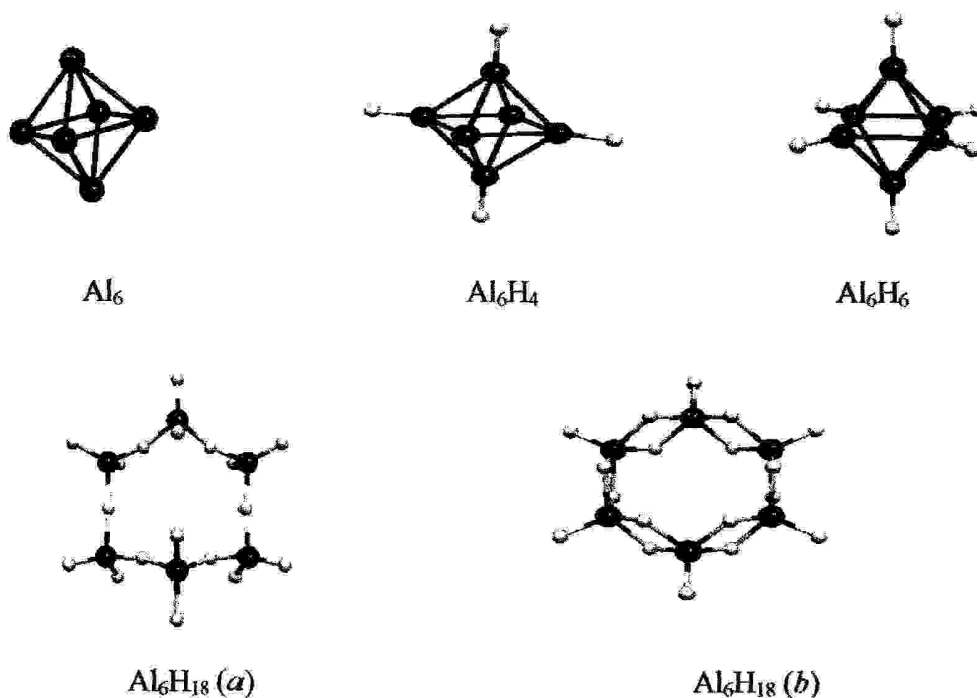


Figure.1. La représentation des cluster Al_6H_x ($x = 0, 4, 6, 18$).

Des études théoriques sur des clusters d'aluminium ont l'exposition [9.10.11] que cet Al_6 est les plus petits clusters (octaédrique distordu) avec une structure 3D (figure. 1) [9.10.11]. Afin de déterminer le nombre maximum de H qui peut être associé à Al_6 (6). Les énergies (E) et l'écart énergétique HOMO-LUMO sont données dans Tableau .1.

II. Structures cycliques et linéaires des clusters d' Al_nH_{3n} ($n = 3 - 7$)

On a rapporté que des hybrides plus élevés des éléments du groupe IIIA [3] ont des structures cycliques pentacoordinés, en l'occurrence les trialanes, et le trigallane. Mais l'évidence expérimentale a été obtenue seulement pour le triborane, considéré comme un borane plus élevé et leurs dérivés sont également connus [4], quoique avec la fraction inférieure d'hydrogène. La forme polymère d'alanes a été prévue à la pression normale [5]. C'est également une raison pour laquelle on pourrait observer le di-alanes à basse pression pour éviter la polymérisation.

La liaison faible de l'hydrogène dans les clusters d'aluminium et du poids léger d'Al a pu être attrayante pour les carburants basés sur la présence de l'hydrogène dans les nano-structures. Nous avons donc effectué des calculs sur les cycles, aussi bien que des structures (3D) pour découvrir combien d'atomes d'hydrogène pourraient être associés à de petits clusters d'aluminium. Nous démontrons, par des calculs, que la concentration élevée de l'hydrogène (trois fois que Al) peut être obtenue sous forme d' Al_nH_{3n} avec les structures polymères, cycliques ou linéaires au moins jusqu'à une valeur de $n = 4$.

Les interactions de gaz clusters sont également importantes pour la compréhension de la catalyse par de petites particules [6]. La photo émission réalisée sur les clusters hydrogénés d'aluminium [7]. Ce comportement différent est dû à la présence de l'hydrogène moléculaire. Les études théoriques par Upton [8] ont proposé Al_6 pour être le plus petit cluster en absence d'hydrogène.

Cependant, les énergies (E) ont été calculées pour être très petites. Récemment, une étude détaillée a été portée sur l'interaction d'hydrogène avec de petit cluster d'aluminium [9] pour expliquer leur comportement, aussi bien que la nature des liaisons dans ces clusters. Toutes ces études sont limitées seulement à un ou deux d'atome d'hydrogène adsorbée sur des clusters d'aluminium.

Tableau .1. Les énergies totales (E_t) et les écarts énergétiques HOMO-LUMO (ΔE) de cluster Al_6H_6 ($x = 0, 4, 6, 18$).

Clusters	Multiplicité	Charge	Symétrie	E_t (Kcal/mole)			ΔE (eV)		
				B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G*	cc-pVDZ	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G*	cc-pVDZ
Al_6	1	0	O_h	-912754.008	-912795.880	-912850.812	0.419	0.486	0.512
Al_6H_4	3	0	D_{4h}	-914265.815	-914328.561	-914379.386	2.574	2.316	2.139
Al_6H_6	3	0	O_h	-915032.053	-915088.043	-915136.422	3.790	3.920	3.904
$Al_6H_{18} a$	1	0	C_{6v}	-919544.803	-919621.538	-919665.656	7.069	7.073	6.915
$Al_6H_{18} b$	1	0	D_{6h}	-919486.990	-919602.023	-919645.777	4.907	5.306	5.074

On voit que l'énergie totale de $Al_6 H_x$ diminue de manière significative avec une augmentation du nombre d'H (Figure.2.) de sorte que des concentrations élevées de l'hydrogène sur Al_6 ne puissent être réalisées. Ceci pourrait expliquer l'absence des clusters d'aluminium avec une concentration plus élevée d'hydrogène quoique $Al_6 H_{18}$ avec un grand écart énergétique HOMO-LUMO (Tableau.1.) pour la structure (a) ceci prévoit une grande stabilité.

Il est important de noter, que la liaison d'Al-H est beaucoup plus forte que les liaisons d'Al-Al dans cette classe de clusters. Un tel comportement peut être exploité pour préparer des structures qui peuvent ne pas être possibles dans de grands systèmes.

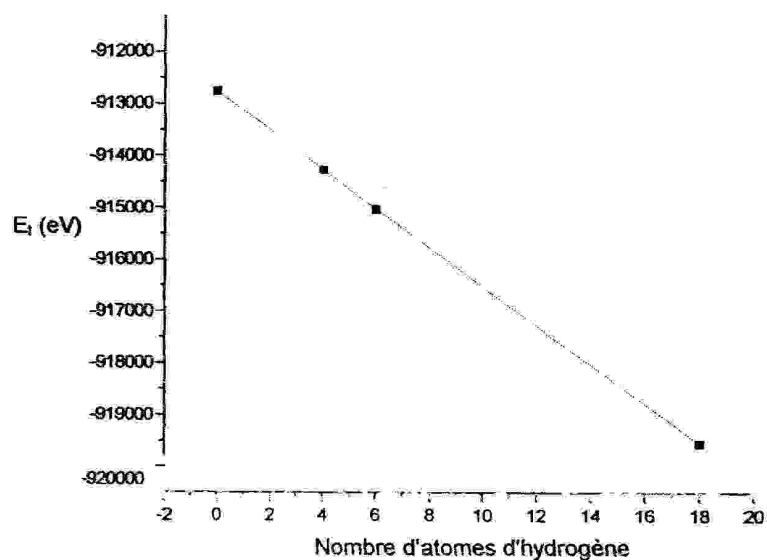


Figure.2. L'énergie totale en fonction du nombre d'atomes d'hydrogène dans les clusters $Al_6 H_x$

Une manière possible * de maximiser le nombre d'atomes de H est, donc, de détruire la structure 3D d' Al_6 et de former une structure plus ouverte qui pourrait peut-être adapter à plus d'atome d'hydrogène.

II.2. L'étude de cluster Al_nH_{3n}

Du point de vue de la valence, nous pouvons associer à chaque Al trois H avec des liaisons covalentes, pour avoir une molécule stable AlH_3 . Si des alanes plus élevés doivent être formés, quelques atomes de H seront partagés. Nous considérons deux types de structure (cyclique) d'anneau d' Al_nH_{3n} pour $n > 2$:

La structure (a) de pont simple dans laquelle un H forme un pont entre deux ions d'Al et il y a deux bornes H sur chaque Al, tels que les ions de chaque Al est collé avec quatre H dans un arrangement presque tétraédrique (par exemple : Al_3H_9 (a) , figure.4).

La structure (b) deux ponts doubles avec deux atomes d'H jetant un pont sur les ions d'Al et un terminal H sur chaque Al menant à une géométrie penta-coordination d'Al. Cependant, dans certains cas l'optimisation de la structure (b), l'anneau se casse, formant ainsi une structure polymère linéaire (c), (par exemple : Al_4H_{12} (b) et (c), fig.4).

Les structures stables d' Al_nH_{3n} ($n = 3 - 7$) obtenues à l'aide de la méthode B3LYP utilisant des bases gaussienne sont montrées sur la figure.3 et leurs énergies totales (E_t), et les écarts énergétiques HOMO-LUMO sont donnés dans le tableau .2.

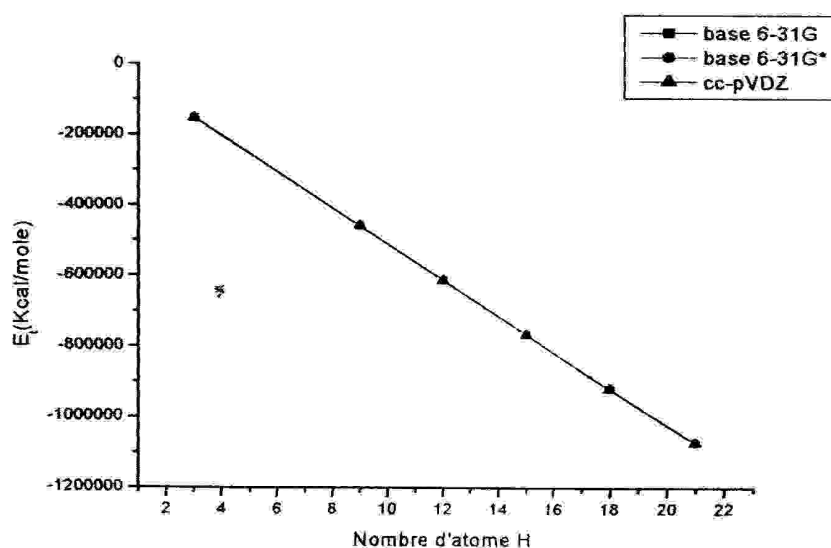


Figure.3. La représentation de l'énergie totale en fonction de nombre d'atomes d'hydrogène de l' Al_nH_{3n} .

Tableau 2. Les énergies totales (E_t) et les écarts énergétiques HOMO-LUMO (ΔE) de cluster Al_nH_{3n} ($n = 3 - 7$).

Clusters	Multiplicité	Charge	Symétrie	E_t (Kcal/mole)			ΔE (eV)		
				B3LYP 6-31G	B3LYP 6-31G*	cc-pVDZ	B3LYP 6-31G	B3LYP 6-31G*	cc-pVDZ
AlH_3	3	0	D_{3h}	-153144.088	-153153.497	-153163.528	2.888	2.754	2.559
Al_3H_9	1	0*	D_{3h}	-459769.888	-459810.058	-459832.011	7.457	7.610	7.498
	1	0	C_{3v}	-459753.561	-459796.245	-459818.198	5.779	6.439	6.289
Al_4H_{12}	1	0	C_T	-613029.438	-613080.585	-613110.148	7.178	6.340	6.212
	1	0	D_{4h}	-612974.855	-613052.659	-613080.908	4.954	5.038	4.844
	1	0	C_3	-613014.380	-613071.499	-613089.891	7.029	7.094	3.999
Al_5H_{15}	1	0	C_{5v}	-766287.120	-766350.618	-766387.739	7.109	7.221	7.099
	1	0	D_{5h}	-766235.673	-766331.344	-766368.094	5.740	5.762	5.555
Al_6H_{18}	1	0	C_{6v}	-919544.803	-919621.538	-919665.656	7.069	7.073	7.069
	1	0	D_{6h}	-919486.990	-919602.023	-919645.777	4.907	5.306	5.074
Al_7H_{21}	1	0	C_T	-1072802.909	-1072893.145	-1072923.009	4.318	4.217	4.162
	1	0	C_3	-1072736.695	-1072870.977	-1072921.798	5.280	5.728	5.934

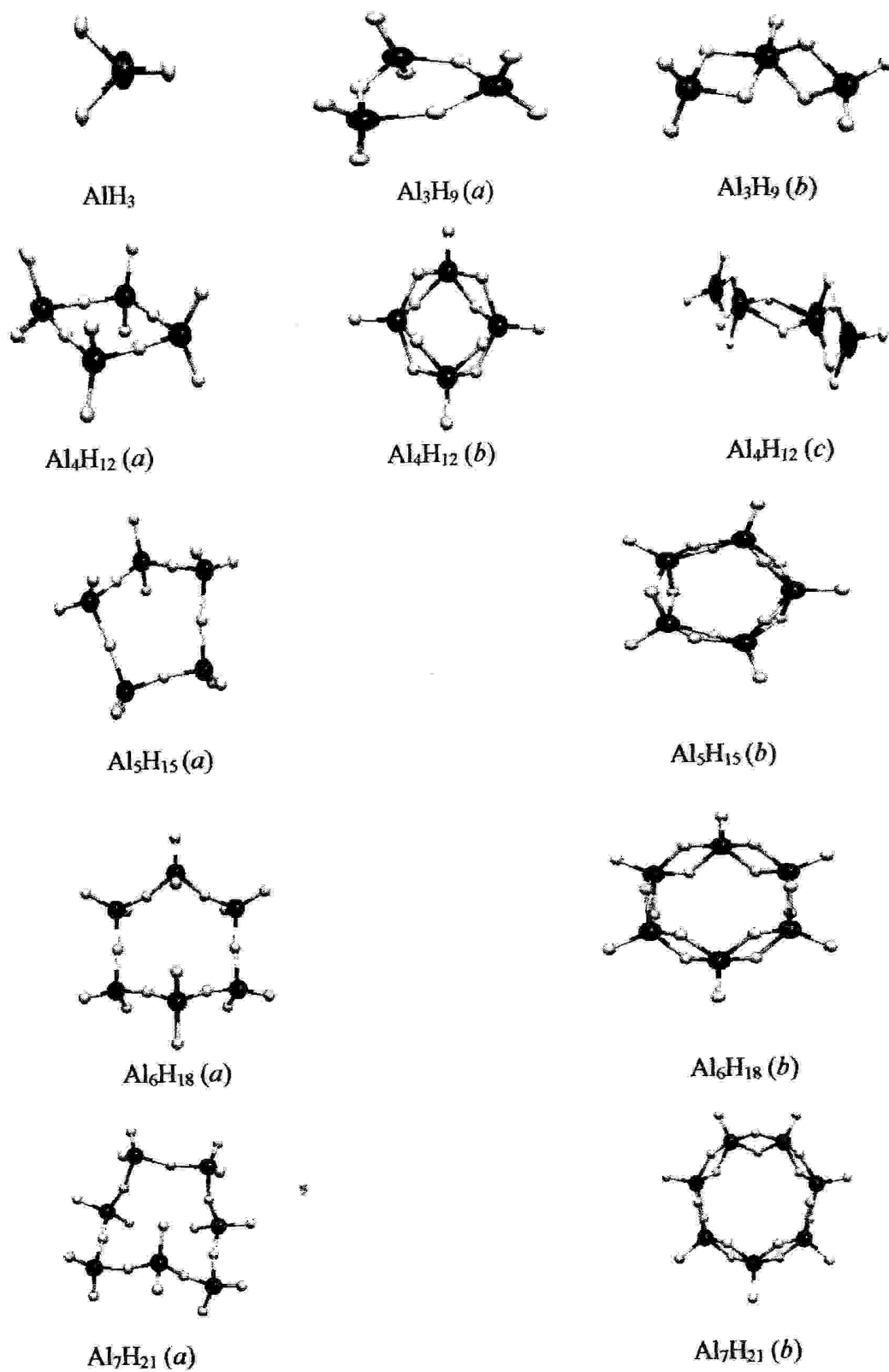


Figure 4. Structures cycliques avec des ponts hydrogène simple et double dans les clusters Al_nH_{3n} ($n = 3 - 7$) et la structure de AlH_3 .

Toutes ces structures présentent des fréquences réelles. Cependant, le choix de la méthode B3LYP est important. On sait que le calcul B3LYP améliore généralement l'énergie, particulièrement dans les systèmes métalliques, par rapport aux résultats obtenus en utilisant l'approximation de densité locale. Cependant, quand la densité de charge électronique n'est pas uniforme et il y a localisation de charge, la correction d'interaction pourrait être importante. Par conséquent, le calcul B3LYP peut donner une évaluation plus fiable de l'énergie. Il est clair que, l'énergie totale de H soit sensiblement plus haute dans ces structures cycliques et linéaires avec des concentrations élevées de H par rapport aux structures 3D.

La différence d'énergie entre les différents isomères s'avère plutôt négligeable.

II.3. Structures moléculaires d' Al_nH_{3n}

Les clusters $n = 3$ sont de plus petites tailles où structure d'anneau est possible. L'optimisation de la structure (a) d'anneau employant la méthode gaussienne et la fonctionnelle B3LYP mène à sa transformation en une structure linéaire (fig.4). Cependant, les structure (a) s'abaissent en énergie (tableau.2.). Par conséquent, on peut confirmer que les structures hydrogénées sont plus stables que celles non-hydrogénées.

Dans les calculs gaussiens, les différences de l'énergie totales (E_t) de structure (a) et de structure (b) (les structures linéaires dérivées) sont petites (tableau 2.) Dans la structure (a) les atomes H sont dans des arrangements presque tétraédriques autour de chaque Al. La liaison Al-H (pont) est plus longue (1.701 Å) par rapport à 1.586 Å pour la liaison Al-H (borne) (terminal) dans AlH_3 . Ceci est dû à l'augmentation de la coordination de l'atome H (pont), qui augmente la densité de charge électronique des atomes d'Al autour de H. Une augmentation des longueurs de liaison du pont Al-H le compense et mène à la liaison* optimale de H avec des atomes d'Al. Efficacement l'interaction d'Al avec le pont H est plus faible par rapport à celle avec H terminal.

C'est important que dans la molécule AlH_3 , toutes les liaisons Al-H sont également fortes, mais l'interaction entre ces molécules affaiblit la liaison pour les atomes de H terminaux et ceci, en fait, provoque la formation de la liaison entre les alanes.

Généralement, nous constatons que les structures (*a*) sont davantage favorisées par rapport aux structures (*b*), comme on peut le voir sur tableau .2. Cependant, il pourrait y avoir des effets subtils dus aux corrélations d'échanges qui peuvent rendre les structures (*b*) également favorables pour un plus grand *n*. Ceci reflète des stabilités relatives des trois structures (*a*, *b* et *c*) avec différentes fonctionnelles de corrélation d'échange. En utilisant B3LYP, la structure (*a*) est généralement la plus basse dans l'énergie. De plus, car elle serait plus claire ci-dessous, la structure (*a*) a plus de flexibilité d'optimiser les angles (voir les déformations pour des alanes plus élevés dans la fig.4 de sorte que tous les atomes d'Al ne soient pas dans le même plan) par rapport à la structure (*b*) dans laquelle tous les atomes d'Al tendent à être dans le même plan afin d'optimiser le lien d'Al - H (pont). C'est probablement la raison pour laquelle la structure (*b*) s'ouvre dans certains cas, afin de libérer la contrainte dans des angles, et polymère de formes comme la structure en chaînes.

Pour Al_4H_{12} , la structure de symétrie (C_1) est la plus stable. Comme discuté ci-dessus, nous constatons que les structures (*a*) et polymères linéaires ont des énergies sensiblement inférieures que la structure (*b*). La structure polymère linéaire peut être considéré comme combinaisons de deux entités Al_2H_6 fig.3. Ceci reflète également l'énergie d'interaction faible entre les deux molécules Al_2H_6 .

En général, les longueurs de liaison Al - H change d'une structure à une autre comme montré dans le tableau.3. En outre, dans la structure (*b*) les liaisons Al - H (pont) sont légèrement ovales et quelques unes ont des valeurs qui sont plus grandes ou plus petites que les valeurs trouvées pour Al_2H_6 [12].

Pour Al_5H_{15} , la structure (*a*) est plus stable de 52 Kcal/mole que la structure (*b*) (tableau .2.). Dans des calculs* de B3LYP la structure (*b*) d'anneau s'ouvrent et des changements dans une structure polymère sur l'optimisation. Elle se situe légèrement plus haut dans l'énergie que la structure (*a*). Dans le calcul de GGA la structure (*b*) est stable et son énergie est légèrement inférieure par rapport à la structure polymère linéaire en utilisant la méthode LCAO, mais légèrement plus haut que la structure (*a*) [12].

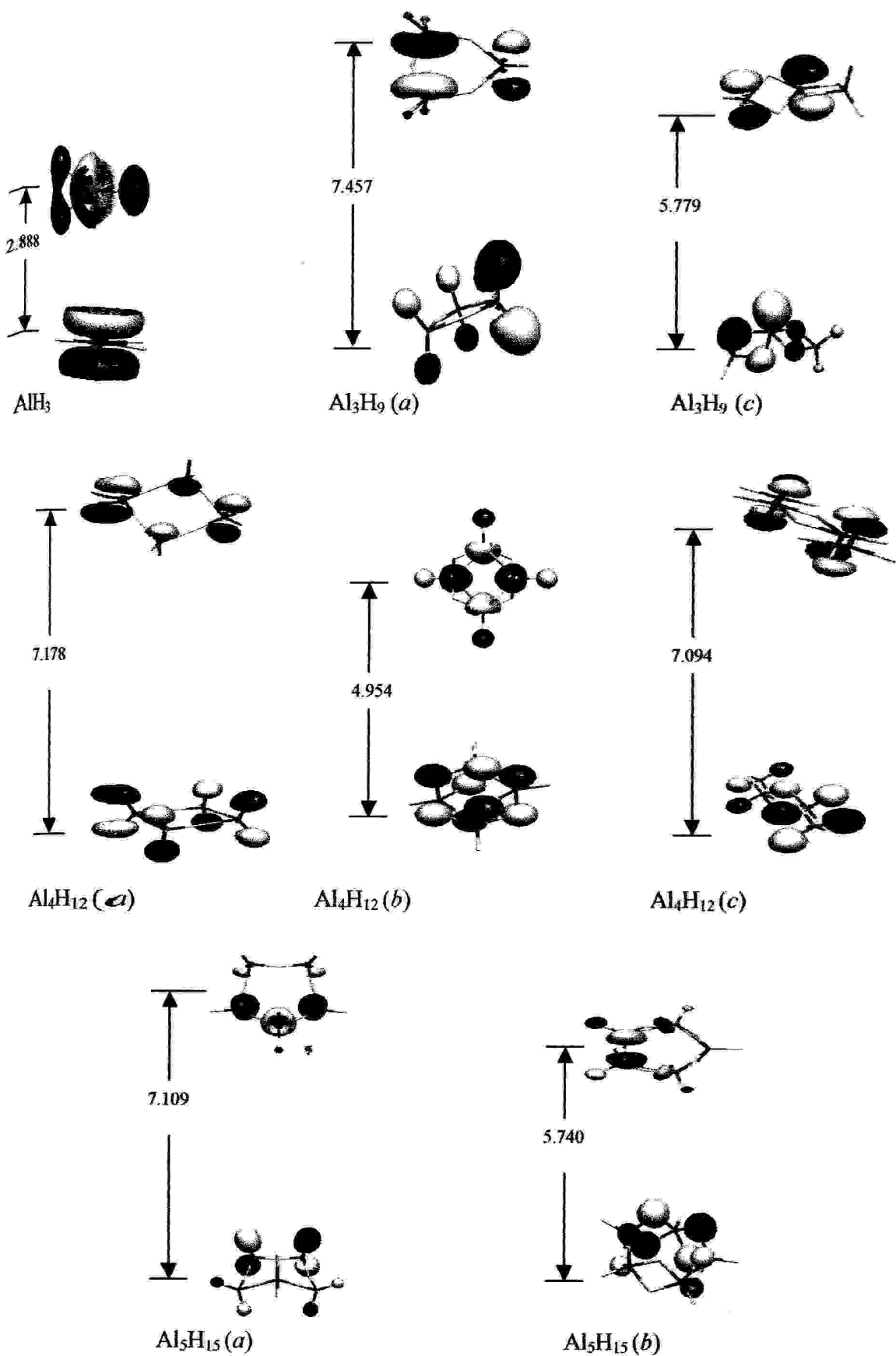
Pour Al_6H_{18} , la structure (a) n'est pas stable contre la fréquence dans le calcul de B3LYP et la structure linéaire se situe le plus bas dans l'énergie. Comme montré sur la fig.3, il peut considérer comme combinaison de deux Al_2H_6 et deux AlH_3 .

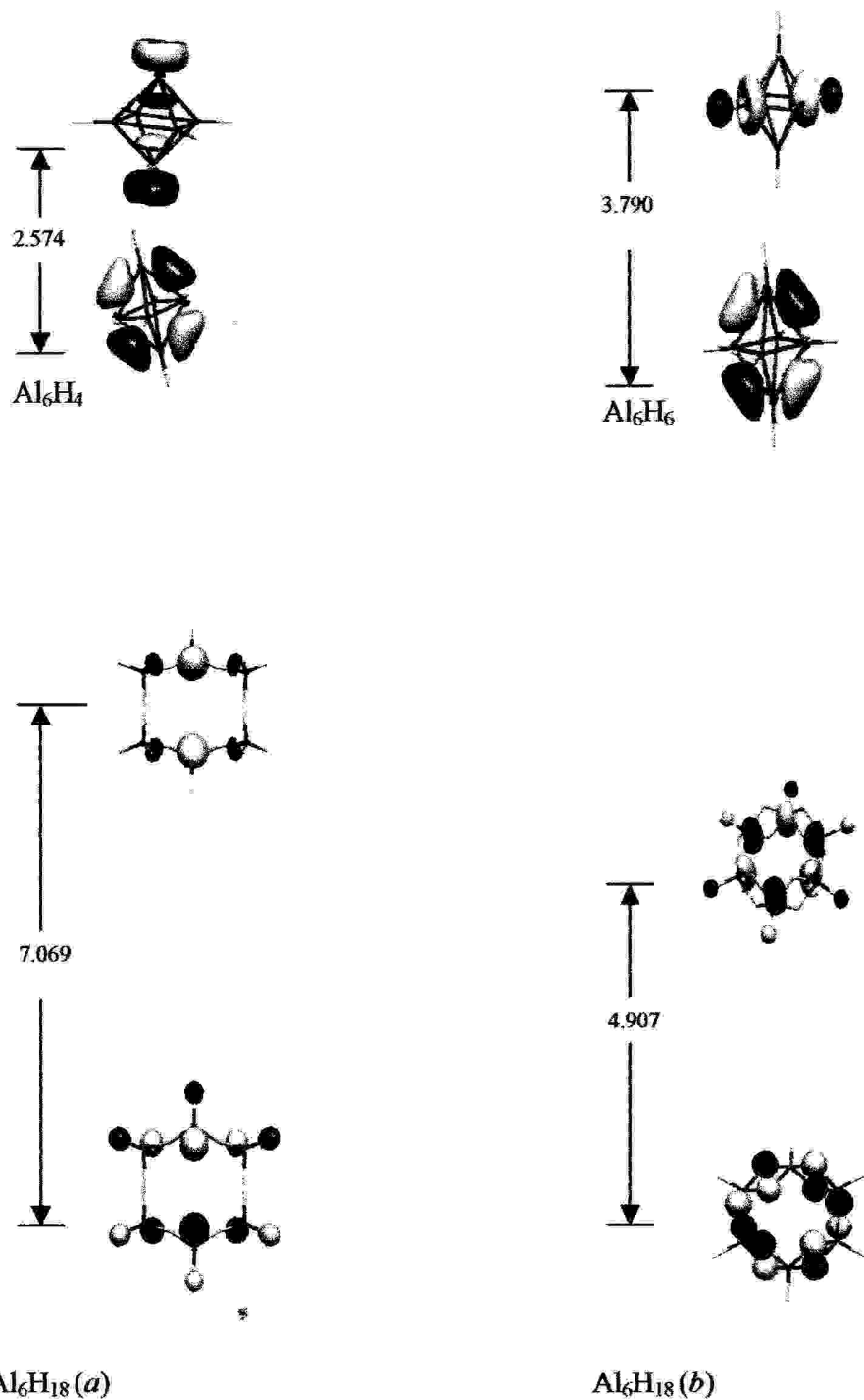
C'est intéressant, de constater que par rapport aux trois clusters de Al_2H_6 , la chaîne polymère d' Al_6H_{18} est plus favorable. En outre, il est favorable contre la fragmentation dans deux structures polymères linéaires de Al_3H_9 mais légèrement défavorable par rapport aux structures (a) qui ont la plus basse énergie pour Al_3H_9 . Il est également légèrement favorable en ce qui concerne Al_2H_6 et la structure polymère d' Al_4H_{12} linéaires, mais se dégènèrent presque avec des structures (a) pour $n = 2$ et $n = 4$.

Dans le cas de Al_7H_{21} la structure (b) ne pourrait pas être obtenue en utilisant la fonctionnelle B3LYP parce que la structure dissociée de Al_3H_9 et Al_4H_{12} ont des structures polymères linéaires. Les structures : (a) et polymères linéaires sont, cependant, elles présentent de grands écarts de HOMO-LUMO. la structure (b) est stable mais les structures polymères linéaires sont légèrement inférieures en énergie et qui peuvent être considérées comme composées à deux molécules Al_2H_6 et trois molécules AlH_3 qui sont liées entre elles. Cette structure est stable contre la fragmentation, mais la structure (a) reste toujours la plus stable.

La figure.5. représente tous les écarts énergétiques HOMO-LUMO des clusters Al_nH_{3n} ($n = 3 - 7$) en plus de la molécule AlH_3 .

*





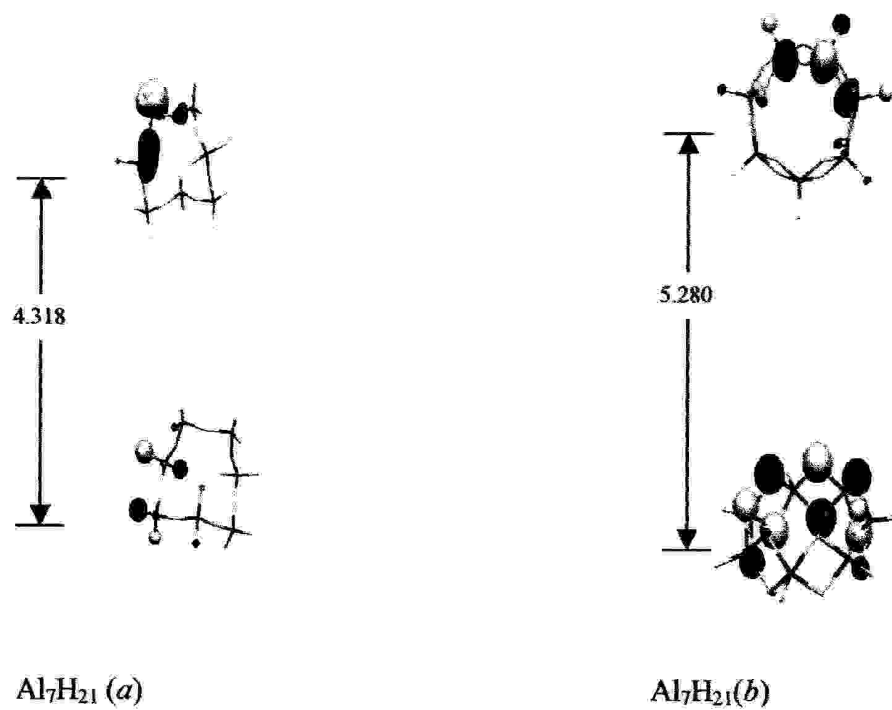
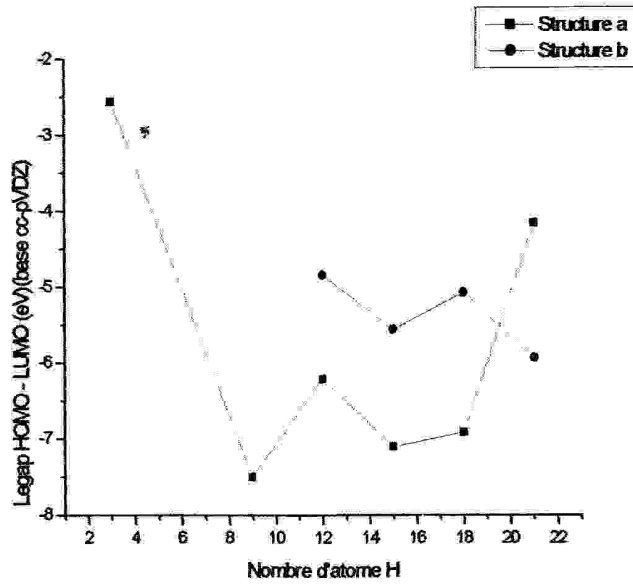
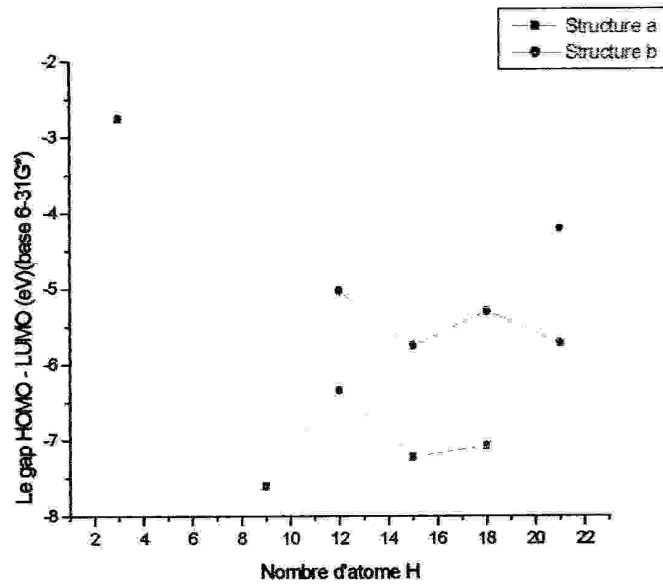
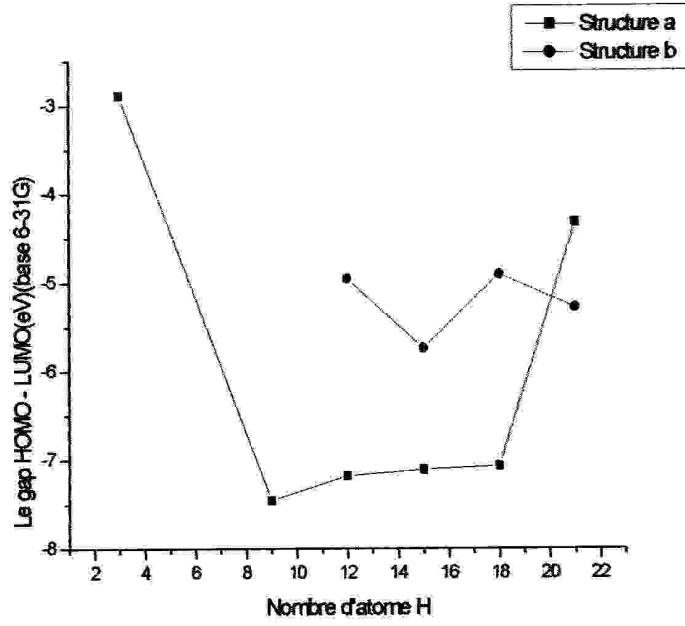


Figure.5. La représentation schématique des écarts énergétiques HOMO – LUMO des clusters Al_nH_{3n} ($n = 3 - 7$) et de la molécule AlH_3 .



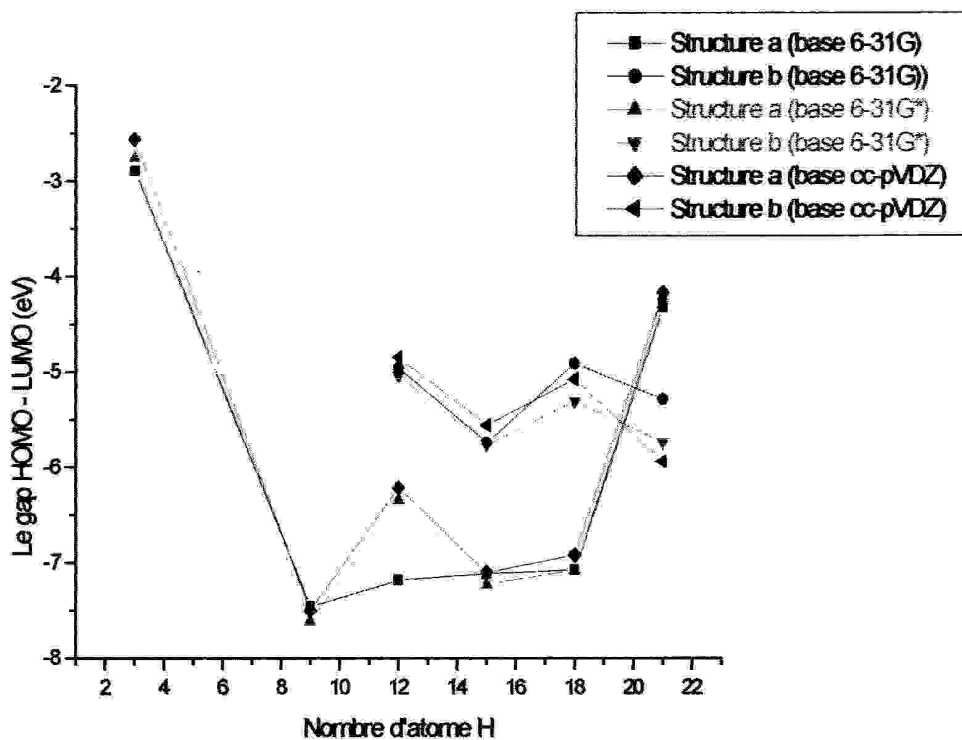


Figure.5. La représentation de la variation du gap en fonction de la taille n de clusters dans les trois bases.

II.4. Comportement de fragmentation

Afin de vérifier la stabilité des clusters, nous avons étudié les énergies de fragmentation de différents isomères [12]. On assume que les structures de tous les produits sont les isomères les plus stables. En général, nous constatons que les structures (b) sont particulièrement instables de sorte que la fragmentation dans de plus petites molécules soit favorisée. Polymères linéaires et les structures (a) sont, cependant, stables contre la fragmentation. La structure polymère linéaire d' Al_5H_{15} est instable contre la fragmentation dans Al_3H_9 et Al_2H_6 paires, alors que la structure (a) d'anneau est seulement marginalement écurie.

D'autre part, $n = 6$ n'est pas stable contre la fragmentation. Mais la structure (a) d' Al_7H_{21} est faiblement écurie contre la fragmentation. Ces résultats suggèrent que l'anneau aussi bien que les structures polymères linéaires devrait se produire au moins jusqu'à $n = 4$. L'énergie totale de ces clusters par AlH_3 diminutions d'unité plutôt lentement avec l'augmentation de la taille de cluster, et ceux-ci davantage sont liés par rapport à AlH_3 soutenant la formation des structures polymères. La diminution d'énergie totale par H est due au fait qu'avec une augmentation de n , l'énergie totale des augmentations de cluster pures d' Al_n et lui augmente le coût de casser les structures 3D des clusters d'aluminium en anneau ou structures linéaires.

II.5. Stabilité de cluster

La distribution de densité de charge de la structure (a) est contractée et plus localisée comparée à celle de la structure (b) [12].

D'ailleurs, la structure (a) a la liberté vis-à-vis des variations des angles de sorte que l'angle Al-H (pont) puisse être gardé à 95° avec n'importe quelle taille de la structure (a). D'autre part, la structure (b) ne peut pas garder des angles idéaux pendant que la taille se développe. Par conséquent, Al_3H_9 et la structure Al_5H_{15} (b) s'ouvrent et font des structures polymères linéaires après optimisation. Ceci explique l'instabilité des structures

(b). La distribution de charge de la structure polymère linéaire d' Al_4H_{12} prouve que Al_4H_{12} se compose de quatre unités AlH_3 . Les atomes d'hydrogène dans des emplacements en pont, ne partagent pas d'une manière équivalente avec deux atomes d'aluminium de sorte que les longueurs des liaisons Al - H (pont) ne soient pas identiques (comme montré dans tableau.1). Dans la structure (a) les longueurs Al - H (pont) sont les mêmes. Cependant, dans la structure (b), ces liaisons sont légèrement différentes et plus long que dans la structure (a). Ceci reflète la liaison plus faible du pont H avec un atome voisin d'Al dans la structure (b), rendant la nature de liaison plus claire, nous montrons également que la distribution de densité de charge dans les structures polymères linéaires des molécules sur la fig.5. Comme discuté dans la section précédente, que la distribution de charge montre de liaisons faibles entre les unités AlH_3 et Al_2H_6 [12].

La longueur moyenne des liaisons Al - H dans chaque unités AlH_3 est de 1.614 \AA qui proche celle rencontrée dans molécule AlH_3 (1.583 \AA). Les angles de liaisons sont également voisins à ceux obtenus pour AlH_3 [12]. Par conséquent, du point de vue de la géométrie, la formation des structures polymères linéaires est facile. Quand AlH_3 lié à Al_2H_6 , il fait la chaîne polymère d' Al_3H_9 , et si une autre molécule AlH_3 vient s'ajouter à l'extrémité de cette chaîne, elle forme la chaîne d' Al_4H_{12} et ainsi de suite.

*

Tableau. 1. La distance Al – H dans les trois bases.

Clusters	Distance (Å°)		
	B3LYP 6-31G	B3LYP 6-31G*	cc-pVDZ
AlH_3	1.568 - 1.701	1.558 - 1.672	1.557 - 1.672
Al_3H_9	<i>a</i> 1.592 - 1.728	1.579 - 1.702	1.580 - 1.713
	<i>c</i> 1.585 - 1.800	1.579 - 1.748	1.581 - 1.755
Al_4H_{12}	<i>a</i> 1.593 - 1.718	1.580 - 1.687	1.581 - 1.700
	<i>b</i> 1.578 - 1.805	1.568 - 1.767	1.570 - 1.779
	<i>c</i> 1.591 - 1.778	1.578 - 1.747	1.577 - 1.792
Al_5H_{15}	<i>a</i> 1.594 - 1.717	1.579 - 1.696	1.581 - 1.714
	<i>b</i> 1.580 - 1.792	1.570 - 1.756	1.572 - 1.767
Al_6H_4	1.589 - 2.788	1.584 - 2.666	1.585 - 2.727
Al_6H_6	1.591 - 2.711	1.581 - 2.677	1.583 - 2.687
Al_6H_{18}	<i>a</i> 1.593 - 1.718	1.577 - 1.702	1.577 - 1.718
	<i>b</i> 1.580 - 1.787	1.571 - 1.754	1.573 - 1.769
Al_7H_{21}	<i>a</i> 1.592 - 1.718	1.577 - 1.704	1.572 - 1.719
	<i>b</i> 1.581 - 1.786	1.571 - 1.752	1.579 - 1.766

On peut facilement noter les régions de densité très faible dans les liaisons des structures (b), qui mènent à l'ouverture de ces structures à chaînes polymères, car l'hydrogène est un élément léger, l'énergie de point - zéro dans différentes structures pourrait être importante pour les stabilités relatives de différents isomères. Pour ceci, les énergies des clusters purs d'aluminium ont été également corrigées pour les énergies de point - zéro qui se sont avérées être tout à fait petites (environ un dixième de la valeur pour les clusters hydrogénés). La correction pour des clusters d' Al_nH_{3n} est tout à fait significative. Cependant, la commande des énergies de différents isomères demeure la même. Ainsi, nous constatons que les structures (a) sont les plus basses dans l'énergie excepté Al_6H_{18} dans ce cas il n'est pas stable. Nos résultats suggèrent pour la première fois, que les clusters Al_nH_{3n} devraient exister au moins jusqu'à $n = 4$ sous forme de structure (a) ou la forme à chaînes polymère. Même si la structure (b) est formée, son anneau s'ouvrirait où il se dissociera en deux clusters qui ont les structures polymères linéaires. On note que les clusters avec les structures (a) polymères linéaires ont une plus élevée que les valeurs pour AlH_3 et Al_2H_6 , bien que la différence de l'es entre Al_2H_6 et Al_nH_{3n} ($n = 3 - 7$) soit petite. Par conséquent, la formation d'un grand cluster d' Al_2H_6 est énergétiquement faiblement favorable. D'autre part, AlH_3 peut gagner de l'énergie (au moins 0.752 eV) par la fixation à un cluster d' Al_2H_6 . Vis à un processus de croissance d' AlH_3 , les structures polymères linéaires devraient être abondantes, parce que celles-ci sont composées des molécules AlH_3 , quoique la structure (a) ait l'avantage énergétique contre la forme polymère.

Conclusion

En conclusion, nous avons effectués des calculs théoriques en utilisant trois bases gaussiennes sur des molécules d' Al_nH_{3n} ($n = 3 - 7$) aussi bien que des clusters de l'aluminium 3D pour comprendre la stabilité en fonction de la concentration des atomes de l'hydrogène qui pourraient être associés aux atomes d'Al dans un cluster. Nous constatons que les clusters 3D ne peuvent pas adsorber la concentration élevée de H pendant que l'énergie de H diminue de manière significative avec l'augmentation du nombre d'atome de l'hydrogène. Cependant, les molécules polymères cycliques et linéaires montrent des stabilités plus élevées avec les grands écarts énergétiques HOMO-LUMO, comparées au 3D hydrogénées, aussi bien que des alanes (AlH_3). C'est stable contre la dissociation dans de plus petites molécules énergétiquement, au moins jusqu'à $n = 4$, contrairement à l'lane et au dialane (Al_2H_6) expérimentalement connus seulement. La stabilité de ces molécules polymères cycliques ou linéaires résulte des liaisons plus fortes d'Al-H par rapport aux liaisons Al - Al. La différence entre les structures polymères cycliques et linéaires de (α) est, cependant, petite. L'interaction de la molécule AlH_3 conduit à l'élongation significative des liaisons Al - H qui peuvent avoir des conséquences importantes pour l'utilisation des alanes comme matériau de l'hydrogène.

✱

Références

- [1] H. Kawamura, V. Kumar, Q. Sun, Y. Kawazoe. Magic behavior and bonding nature in hydrogenated aluminum clusters, **2001**, 1
- [2] V. Kumar, K. Esfarjani, Y. Kawazoe. Clusters and Nanomaterials, **2001**, 9, 17
- [3] B. J. Duke, C. Liang, H. F. Schaefer III, J. Am. Chem. Soc, **1991**, 113, 2884
- [4] R. M. Adams, Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes (Interscience Publishers, New York, **1964**, 507
- [5] P. Breisacher, B. Siegel, J. Am. Chem. Soc, **1964**, 86, 5053
- [6] D. M. Cox, D. J. Trevor, R. L. Whetten, A. Kaldor. J. Phys. Chem, **1988**, 92, 421
- [7] S. Burkart, N. Blessing, B. Klipp, J. Muller, G. Gantefor, G. Seifert. Chem. Phys. Lett, **1999**, 301, 546
- [8] T. H. Upton. Phys. Rev. Lett, **1986**, 56, 2168
- [9] H. Kawamura, V. Kumar, Q. Sun, Y. Kawazoe. Phys. Rev, **2002**, B65, 045406
- [10] R. O. Jones. Phys. Rev. Lett, **1991**, 67, 224
- [11] R. O. Jones. J. Chem. Phys, **1993**, 99, 1194

Conclusion générale

Conclusion générale

L'aluminium représente un intérêt particulier pour les différents phénomènes à l'échelle des nanoclusters. Différentes études ont été effectuées pour la détermination de la structure électronique et atomique ainsi que la phénomène d'adsorption.

La nature de liaison métallique dans les clusters d'aluminium change de type p à sp avec l'augmentation de la taille.

Par une variation du nombre d'atomes d'aluminium, nous avons déterminé la structure de l'état fondamentale et les potentiels d'ionisation pour les clusters Al_2 - Al_{20} , à la suite d'une optimisation de la géométrie des différents clusters.

Les résultats de nos calculs en méthodes DFT sont généralement comparables aux valeurs expérimentales telles que les distances de liaison Al - Al.

Pour chaque cluster, nous avons étudié la stabilité en fonction du nombre des électrons par la détermination de l'énergie de cohésion $E_c = [E(Al_n) - nE(Al)]/n$.

Par nos calculs théoriques, nous suggérons que les fortes oscillations expérimentales dans la région $12 \leq n \leq 20$ sont en rapport avec des compétitions et la coexistence des structures icosaédrique, décahédrique.

*

Annexe

I. Introduction à Gaussian 98

La série de programmes GAUSSIAN, remise à jour tous les deux ans (dernière version : GAUSSIAN 98), est probablement la plus utilisée par les chimistes.

I.1. définition

Gaussian 98 est un système relié des programmes pour exécuter une variété des calculs orbitaux semi empiriques (MOIS) et *ab initio* moléculaires.

Gaussian 98 est capable de prévoir beaucoup de propriétés des molécules et des réactions, incluant :

- Énergies et structures moléculaires.
- Énergies et structures des états de transition.
- Fréquences vibratoires.
- Spectres IRS et de Raman.
- Propriétés thermochimiques.
- Énergies de lien et de réaction.
- Processus réactionnels.
- Orbitales moléculaires.
- Frais atomiques.
- Moments multipolaires.
- Armature RMN et susceptibilités magnétiques.
- Intensités circulaires vibratoires de dichroïsme.
- Affinités d'électron et potentiels d'ionisation.
- Polarisabilités et hyper-polarisabilités.
- Potentiels et densités électrostatiques d'électron.

Des calculs peuvent être effectués sur des systèmes dans la phase gazeuse ou en solution, et dans leur état fondamental ou dans un état passionnant. Ainsi, 98 gaussiens peuvent servir un outil puissant pour explorer des secteurs d'intérêt

chimique aiment des effets de substituant, des mécanismes de réaction, des surfaces potentielles d'énergie, et des énergies d'excitation.

Cependant, Gaussian 98, ne fait aucune représentation des garanties en ce qui concerne ce document ou le logiciel décrit ci-dessus. Ce logiciel est distribué seulement en accord avec un permis écrit.

1.3. Ensembles De Base :

Il existe bon nombre de base gaussienne possible. Les plus communément utilisées sont celles qui ont été développées par Pople et collaborateurs. La plus simple est la base STO-3G, aussi appelée « base minimale ». Le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G, où le premier chiffre représente le nombre de gaussienne utilisées pour représenter les orbitales de cœur. Les orbitales de valence y sont représentées par deux fonctions qui sont composées du nombre de gaussiennes indiqué dans la seconde partie de la dénomination de la base.

Parmi l'ensemble de base gaussienne on utilise :

- * 6-31G : la base 6-31G du carbone, par exemple, utilisera six gaussiennes pour représenter l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour l'orbitale 2s et une gaussiennes pour représenter les orbitales 2p.

- * 6-31G*: Gaussian 98 inclut également des ensembles de la base 6-31G* et 6-31G** de George Petersson et collègues, définis en tant qu'élément des méthodes réglées de base complète. Ceux-ci sont consultés par l'intermédiaire du 6-31G (d) et des mots-clés de 6-31G (d, de p), auxquels des fonctions diffuses simples ou doubles peuvent également être ajoutées. Pour une grande flexibilité on peut encore rajouter des fonctions de polarisation. La dénomination la plus ancienne est l'ajout d'un astérisque sur la en question (par exemple 6-31G*), et dans une désignation plus récente, le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné : 6-31G (d). La base 6-31G* ou 6-31G (d) signifie ainsi qu'un jeu de fonctions d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G** ou

6-31G (p, d) signifie qu'un jeu de fonctions p a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutées aux autres atomes.

* cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z, cc-pV6Z: À base conformée importunant de corrélation place (double, triple, quadruple, quintuplement et sexuellement, respectivement). Ces ensembles de base ont eu des fonctions superflues enlevées et ont été tournés afin d'augmenter l'efficacité informatique. Comme ainsi changé, ils produisent des résultats énergiques identiques au cc * ensembles de base dedans Gaussian 94.

Ces ensembles de base incluent des fonctions de polarisation par définition.

CARTE D'IDENTITÉ DE L'ALUMINIUM

Symbole	Al
Numéro Atomique	13
Masse molaire atomique	27g.mol ⁻¹
Température de fusion	660°C
Point d'ébullition	2056°C
Densité	2,7
Résistivité électrique	2,7.10 ⁻⁸ ohm.m
Conductivité thermique	22 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Capacité thermique massique	9.10 ² J.Kg ⁻¹ . °K ⁻¹
Système cristallin	Cubique à faces centrées
Coefficient de dilatation	24.10 ⁻⁶ . °K ⁻¹
Module d'élasticité	69 000 MPa

Résumé

La nature de liaison dans les clusters d'aluminium change de type p à sp avec l'augmentation de la taille. Les clusters ayant jusqu'à cinq atomes sont plans parce que l'état atomique $3s$ se comporte comme un niveau de cœur dû à la grande séparation d'énergie entre les états $3s$ et $3p$. Les structures tridimensionnelles (3D) deviennent moins stables due à l'augmentation de l'hybridation sp .

Le but essentiel de cette étude est l'optimisation de la géométrie, la détermination des propriétés électroniques des clusters d'aluminium Al_n ($n = 2 - 20$) en employant le calcul de fonctionnelle de la théorie de densité (DFT) et la fonctionnelle hybride B3LYP avec plusieurs bases.

Plus que la taille n de clusters augmente plus que l'énergie diminue.

Les molécules Al_nH_{3n} , polymères cycliques et linéaires, aussi bien que les alanes (AlH_3), montrent des stabilités plus élevées avec les grands écarts énergétiques HOMO-LUMO, lorsque la concentration en atomes d'hydrogène augmente.

Résumé

La nature de la liaison dans les clusters d'aluminium change de type p à sp avec l'augmentation de la taille. Les clusters ayant jusqu'à cinq atomes sont plans parce que l'état atomique $3s$ se comporte comme un niveau de cœur dû à la grande séparation d'énergie entre les états $3s$ et $3p$. Les structures tridimensionnelles (3D) deviennent moins stables due à l'augmentation de l'hybridation sp .

Le but essentiel de cette étude est l'optimisation de la géométrie, la détermination des propriétés électroniques des clusters d'aluminium Al_n ($n = 2 - 20$) en employant le calcul de fonctionnelle de la théorie de densité (DFT) et la fonctionnelle hybride B3LYP avec plusieurs bases.

Plus que la taille n de clusters augmente plus que l'énergie diminue.

Les molécules polymères cycliques et linéaires montrent des stabilités plus élevées avec les grands écarts énergétiques HOMO-LUMO, lorsque la concentration en atomes d'hydrogène augmente, aussi bien que l'alane (AlH_3).

Abstract

The nature of connection in the aluminum clusters changes type p to sp with the increase in the size. The clusters having five atoms are plane because the atomic state $3s$ behaves like a level of heart due to the great separation of energy between $3s$ and $3p$ states. The three-dimensional structures (3D) become less stable due to the increase of sp hybridization.

The essential object of this study is the optimization of the geometry, determination of the electronic properties of the aluminum clusters Al_n ($n = 2 - 20$) by employing the calculation of density functional theory of (DFT) and the hybrid method B3LYP with various bases.

More than size n of clusters increases more than energy decreases. The cyclic and linear polymeric molecules Al_nH_{3n} , as well as alanes (AlH_3), show higher stabilities with the great HOMO-LUHO gaps, compared with the 3D hydrogenated groups.

ملخص

إن طبيعة الرابطة في الجزيئات العنقودية للألمنيوم تتغير من النوع p إلى sp مع ارتفاع الحجم الجزيئي العنقودية التي تملك حتى خمس ذرات تكون مسطحة لأن الحالة الذرية $3s$ تنصرف كمستوى عميق نالغ عز قارب طاقتي كبير بين الحالة $3s$ و $3p$. البنيات ذات الثلاثة ابعاد تصبح اقل استقرار نتيجة لارتفاع التهجين sp الهدف الاساسي لهذه الدراسة استنباط نمسة الجزيئات العنقودية للألمنيوم ($n = 2 - 20$) Al_n وتحديد خصائصها الالكترونية باستعمال النظرية الخاصة بدالة الكثافة عن طريق النظرية المهجنة بعدة قواعد.

تتناقص الطاقة كلما زاد حجم الجزيئات العنقودية.

الجزيئات البيوليميرية الحلقية والخطية Al_nH_{3n} والالين (AlH_3)، اظهرت استقرار عالي مع فرق كبير بين

HOMO – LUMO مقارنة بالبنية ذات الثلاثة ابعاد لمجموعة الهيدروجين.