



HAL
open science

Interaction de physisorption d'une molécule de dihydrogène avec une surface métallique

Eddy Bernard

► **To cite this version:**

Eddy Bernard. Interaction de physisorption d'une molécule de dihydrogène avec une surface métallique. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris-Est, 2016. Français. NNT : 2016PESC1089 . tel-01535073

HAL Id: tel-01535073

<https://pastel.hal.science/tel-01535073>

Submitted on 8 Jun 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université Paris-Est Marne-la-Vallée

Ecole doctorale ED 531 SIE

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Chimie Théorique

EDDY BERNARD

Interaction de physisorption d'une molécule de dihydrogène avec une surface métallique

Directeurs de thèse : GILBERTE CHAMBAUD et ERIC CANCES

Soutenance : 25 novembre 2016

JURY

Claude Pouchan	Université de Pau et des Pays de l'Adour
Gilberte Chambaud	Université Paris-Est Marne-la-vallée
Eric Cancès	Ecole des ponts ParisTech
Marie Guitou	Université Paris-Est Marne-la-vallée
Rapporteurs : Alexis Markovits	Université Pierre et Marie Curie
Roberto Marquardt	Université de Strasbourg

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier mes deux directeurs de thèse, d'une part, Gilberte Chambaud, pour avoir accepté de m'encadrer pour cette thèse doctorale, pour ses conseils toujours avisés, pour avoir partagé ses connaissances et pour ses relectures méticuleuses de mon manuscrit. D'autre part, je remercie également Eric Cancès, qui m'a beaucoup appris par sa rigueur scientifique et ses compétences.

J'adresse aussi mes remerciements à mes co-encadrants, Marie Guitou, qui m'a beaucoup conseillé durant toute la durée de la thèse, mais aussi, Alexander Mitrushchenkov, pour son aide et ses compétences en informatique. Je remercie également Frédéric LeQuere, pour m'avoir permis d'obtenir des fits pour les surfaces d'énergie potentielle.

J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury :

- Claude Pouchan, pour avoir accepté d'être examinateur et président du jury.
- Roberto Marquardt, pour avoir accepté d'être mon rapporteur et pour m'avoir fait part de ses remarques scientifiques pour améliorer mon manuscrit.
- Alexis Markovits, pour avoir accepté d'être mon rapporteur et aussi pour sa lecture méticuleuse de mon manuscrit.

Je remercie aussi l'ensemble des membres de l'équipe de chimie théorique du laboratoire MSME pour m'avoir très bien accueilli en leur sein. Les nombreuses discussions que j'ai pu avoir avec chacun m'ont beaucoup apporté. Merci donc à Gilberte Chambaud, Marie Guitou, Majdi Hochlaf, Céline Léonard, Frédéric Le Quere, Marius Lewerenz, Roberto Linguerri, Alexander Mitrushchenkov, Mirjana Mladenovic, Halima Mouhib et Isabelle Navizet.

Je remercie tous les doctorants que j'ai pu côtoyer pendant ma thèse. Je voudrais particulièrement remercier, Romain Grenier, qui était doctorant en

même temps que moi au laboratoire, pour m'avoir accueilli dans le bureau qu'il occupait, pour nos discussions et pour l'aide qu'il m'a apporté sur l'utilisation des logiciels de calculs. Je remercie aussi particulièrement, Romain Berraud-Pache, doctorant lui aussi, pour m'avoir supporté pendant ma dernière de thèse.

J'adresse aussi mes remerciements au Labex MMCD pour avoir financé ma thèse et de m'avoir donné les fonds nécessaires afin d'assister à des conférences scientifiques. Je remercie enfin l'ANR DYQUMA, pour le support financier apporté à mes recherches.

Table des matières

I	Introduction	9
II	Méthodologies	15
1	Méthodes de calcul de structure électronique	21
1.1	Méthodes basées sur la fonction d'onde	21
1.1.1	Méthode Hartree-Fock	22
1.1.2	Méthode du champ multi-configurationnel auto-cohérent	26
1.1.3	Méthode d'interaction de configurations	27
1.1.4	Méthode d'interaction de configurations multi-références	28
1.1.5	Méthode Coupled Clusters	29
1.1.6	Erreur de superposition de base	32
1.1.7	Moment dipolaire moléculaire	33
1.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité	35
1.2.1	Equations de Kohn et Sham	35
1.2.2	Fonctionnelles d'échange-corrélation	38
1.2.3	Méthode de Grimme D3	40
1.2.4	Méthode de la fonctionnelle vdW-DF2	41
1.3	Systèmes périodiques	42
1.3.1	Réseau de Bravais et réseau réciproque	42
1.3.2	Théorie de Bloch	43
1.3.3	Code CRYSTAL	45
1.3.4	Code VASP	46

TABLE DES MATIÈRES

2	Description des surfaces métalliques et modèles utilisés	51
2.1	Caractéristiques des surfaces de cuivre et d'argent	51
2.1.1	Surface (111)	52
2.1.2	Surface (100)	53
2.2	Description générale du système H ₂ /Métal	53
2.3	Approche périodique	56
2.3.1	Code CRYSTAL	56
2.3.2	Code VASP	58
2.4	Approche cluster	59
2.4.1	Description des clusters	59
2.4.2	Bases pour le cluster d'argent	62
2.4.3	Bases pour le cluster de cuivre	62
2.4.4	Base pour les hydrogènes	62
2.5	Procédure d'incorporation	63
2.6	Interpolation de la surface d'énergie potentielle	64
3	Dynamique nucléaire	67
3.1	Méthode par diagonalisation	68
3.1.1	Modèles simplifiés à deux degrés de liberté	71
3.1.2	Modèle simplifié à trois degrés de liberté	74
3.2	Méthode par dynamique quantique	75
3.2.1	Equations générales	75
3.2.2	Méthode du Split-Operator	76
III	Résultats	83
4	Système Ag(100)/H₂	85
4.1	Calculs périodiques du potentiel	85
4.1.1	Calculs CRYSTAL	85
4.1.2	Calculs VASP	89
4.1.3	Conclusions	93
4.2	Calculs cluster	93
4.2.1	Calculs MCSCF et MRCI	93

TABLE DES MATIÈRES

4.2.2	Calculs Coupled Cluster	96
4.2.3	Conclusions	97
4.3	Procédure d'incorporation	98
4.4	Calculs spectroscopiques	100
4.4.1	Calculs par dynamique quantique	100
4.5	Conclusions	105
5	Système Cu(100)/H₂	107
5.1	Calculs périodiques du potentiel	107
5.1.1	Evolution suivant l'angle φ	108
5.1.2	Etude de la corrugation	109
5.2	Calculs cluster	110
5.3	Procédure d'incorporation	112
5.4	Calculs spectroscopiques	115
5.4.1	Modèles à deux degrés de liberté	115
5.4.2	Modèle à trois degrés de liberté	122
5.5	Conclusions	125
6	Système Ag(111)/H₂	127
6.1	Calculs périodiques du potentiel	127
6.2	Calculs cluster	128
6.3	Procédure d'incorporation	130
6.4	Calculs spectroscopiques	133
6.4.1	Calculs par dynamique quantique	133
6.5	Conclusions	137
7	Système Cu(111)/H₂	139
7.1	Calculs périodiques du potentiel	139
7.2	Calculs cluster	140
7.3	Calculs spectroscopiques	142
7.3.1	Calculs par dynamique quantique	142
7.4	Conclusions	143

IV	Conclusions générales	145
	Liste des Figures	151
	Liste des Tableaux	159
	Bibliographie	165
A	Tableaux de symétrie	171

Première partie

Introduction

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au mouvement d'une molécule de dihydrogène faiblement liée à une surface métallique. On peut distinguer deux régimes d'adsorption d'une molécule sur une surface. Le premier se déroule relativement loin de la surface et met en jeu des interactions d'intensité faible (quelques dizaines de meV), de type van der Waals. On parle alors de physisorption de la molécule. Le second, appelé chimisorption, met en jeu des ruptures et des créations de liaisons chimiques avec des énergies de l'ordre de l'eV et se déroule relativement proche de la surface. Le chemin de plus basse énergie par rapport à la distance de la molécule de dihydrogène avec la surface peut être schématisé par la Figure 1. A l'approche de la molécule, les forces de van der Waals et la répulsion avec la surface génèrent un puits de physisorption, puis une barrière de potentiel. Enfin, les liaisons chimiques entre la molécule et la surface engendrent un puits de chimisorption. Notons que dans le cas général, les forces de van der Waals se décomposent en trois composantes. La première, appelée force de Keesom résulte d'une interaction intermoléculaire entre dipôles permanents (inexistante pour H_2 qui n'est pas polaire). La seconde, appelée force de Debye résulte de l'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit et enfin, les forces de dispersion de London qui résultent de l'interaction intermoléculaire entre deux dipôles induits.

Nous nous intéresserons dans cette thèse uniquement à la modélisation de la partie physisorption du potentiel pour des systèmes H_2 /métal où le métal sera le cuivre ou l'argent. Il existe des méthodes relativement fiables pour décrire la partie chimisorption du potentiel, par contre la modélisation de la partie physisorption reste encore de nos jours un défi pour ces systèmes. Notons qu'une meilleure compréhension de l'adsorption de molécules a un intérêt majeur en catalyse hétérogène. En effet, les chimistes ont souvent recours à la catalyse pour augmenter les vitesses de transformation des réactions chimiques, améliorer la sélectivité de la réaction ou encore augmenter la productivité ce qui permet de faire de grandes économies de temps, d'énergie ou de matière. Par exemple, l'argent est principalement utilisé comme catalyseur dans la déshydrogénation du méthanol pour la synthèse du formaldéhyde [1–3]. Une seconde application est le stockage de l'hydrogène sur

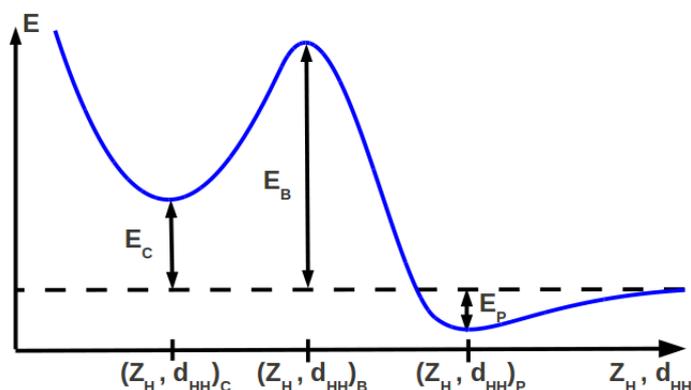


FIGURE 1: Schéma représentant le chemin réactionnel en fonction de l'altitude Z_H d'une molécule de dihydrogène avec une surface et de la distance d_{HH} entre les deux atomes d'hydrogène. E_C correspond à l'énergie de chimisorption, E_P correspond à l'énergie de physisorption et E_B correspond à l'énergie de la barrière à franchir pour qu'une molécule très éloignée chimisorbe. Remarque : E_C peut être positive ou négative suivant les systèmes.

des surfaces composées de palladium ou de magnésium [4, 5].

Pour étudier expérimentalement la physisorption d'une molécule sur une surface, il existe plusieurs types d'approche. On peut, par exemple, effectuer des expériences d'adsorption sélective. Celle-ci consiste à faire une collision d'une certaine molécule sur une surface et à visualiser les résonances de cette molécule suivant son énergie et son angle d'incidence. Cette méthode permet ainsi d'obtenir les énergies des états liés dans le potentiel d'interaction entre la molécule et la surface. Cette méthode a été employée pour étudier les systèmes qui nous intéressent dans cette thèse, c'est-à-dire pour le système H_2/Ag [6–10] et le système H_2/Cu [11–16].

Une autre méthode expérimentale pour étudier la physisorption d'une molécule sur une surface est de faire une étude spectroscopique à haute résolution par perte d'énergie électronique (High resolution electron energy loss spectroscopy - HREELS). Celle-ci consiste à effectuer une collision d'électrons ayant une certaine énergie cinétique (pas trop élevée, environ de l'ordre de l'eV) avec une couche de molécules adsorbées sur une surface et de regarder

la perte d'énergie des électrons. Cependant, seuls les systèmes HD, H₂, D₂ sur des surfaces de cuivre ont fait l'objet de plusieurs expériences [17–25]. Lors de ces dernières, les éléments de matrice du moment dipolaire du système ont pu être évalués à partir d'une expression de la section efficace différentielle (représente le nombre de particules diffusées par unité d'angle solide, par nombre de centres diffusants et par nombre de particules incidentes).

Nous allons maintenant parler des études théoriques qui ont déjà été effectuées sur la physisorption d'une molécule de dihydrogène sur une surface métallique. Celles-ci sont très peu nombreuses. Cependant, il existe des résultats réalisés précédemment dans l'équipe de chimie théorique du MSME où la surface a été modélisée par un cluster composé de 13 atomes (voir Figure 2). En 2007, ce modèle couplé avec des méthodes de calcul hautement corrélées a été utilisé pour étudier la physisorption du dihydrogène sur une surface de cuivre [26] et en 2008 sur une surface d'argent [27]. Sur ce même agrégat métallique, dans le cadre de la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT), plusieurs fonctionnelles ont été testées en 2012 pour modéliser l'interaction de H₂ avec une surface de cuivre [28]. Notons que dans cette étude, le cluster, ne possédant pas de plan de symétrie parallèle à la première couche, possède une certaine polarisation artificielle qui n'est pas présente dans le système réel.

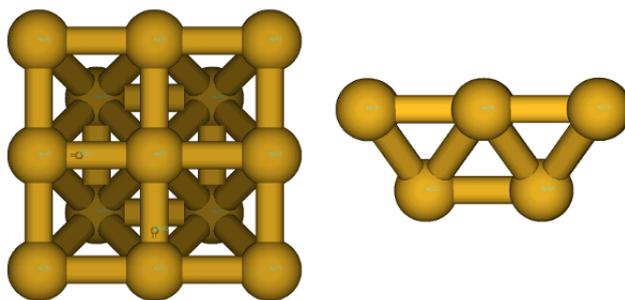


FIGURE 2: Cluster composé de 13 atomes utilisé lors d'études précédentes [26–28] (vue de dessus et de coté).

Une autre approche a été de considérer la périodicité de la surface dans

le cadre de la méthode DFT. Une première étude de ce type a été faite en 2000 [29] avec la fonctionnelle PW91 [30]. Puis plus récemment, des fonctionnelles de type van der Waals ont été utilisées pour l'étude de la physisorption sur une surface de cuivre [31, 32]. Cependant peu de positions et d'orientations du dihydrogène ont été prises en compte.

A l'heure actuelle, il n'existe pas de méthode réellement fiable pour décrire la physisorption d'une molécule de dihydrogène sur des surfaces métalliques. Notre objectif est ici de trouver un moyen efficace pour la modélisation de ce type de systèmes qui rendrait bien compte des résultats expérimentaux. Pour cela, dans une première partie, on explicitera les différentes méthodes de calculs de structure électronique et de dynamique que l'on a utilisées, puis dans une seconde partie, on exposera les résultats pour chacun des systèmes que l'on a considérés.

Deuxième partie

Méthodologies

En chimie quantique, l'état d'un système constitué de N électrons, de masse m_e et de charge $-e$ (e désignant la charge électrique élémentaire), de M noyaux, de masse M_i et de charge $Z_i e$, est décrit par une fonction d'onde $\psi(t)$ appartenant à un espace de Hilbert complexe et son évolution est régie par l'équation de Schrödinger [33] :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \hat{H} \psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t), \quad (1)$$

où \hbar est la constante de Planck réduite. \mathbf{R}_i (resp. \mathbf{r}_i) représente le vecteur position du i -ème noyau (resp. électron) et \hat{H} est l'Hamiltonien du système qui s'écrit

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}, \quad (2)$$

où \hat{T}_e et \hat{T}_N sont respectivement les opérateurs énergies cinétiques des électrons et des noyaux. Dorénavant, sauf précision du contraire, nous allons utiliser le système d'unités atomiques. C'est-à-dire que l'unité de masse sera la masse de l'électron ($1 m_e \simeq 9.11 \times 10^{-31}$ kg), l'unité de longueur sera le Bohr ($a_0 = \frac{\hbar}{m_e c \alpha} \simeq 0.53$ Å, c est la vitesse de la lumière et $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c}$ est la constante de structure fine). L'unité d'énergie sera le Hartree E_H ($E_H = 1 m_e c^2 \alpha^2 \simeq 4.36 \times 10^{-18}$ J) et l'unité de temps nous allons utiliser $\frac{\hbar}{E_H}$ ($1 \frac{\hbar}{E_H} \simeq 2.42 \times 10^{-17}$ s). Ainsi \hat{T}_e et \hat{T}_N s'écrivent

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_{\mathbf{r}_i} \quad \text{et} \quad \hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \frac{\Delta_{\mathbf{R}_i}}{M_i}. \quad (3)$$

Quant à \hat{V}_{Ne} , \hat{V}_{NN} et \hat{V}_{ee} , ils représentent respectivement les opérateurs énergies potentielles d'interaction noyau-électron, noyau-noyau et électron-électron et ont pour expression

$$\hat{V}_{Ne} = -\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad \hat{V}_{NN} = \sum_{i=1}^M \sum_{j>i}^M \frac{Z_j Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad \hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (4)$$

Enfin, \hat{V}_{ext} représente le potentiel d'interaction des électrons et des noyaux

avec l'extérieur, par exemple avec un champ électrique. Si ce dernier est nul, le système chimique est alors isolé et l'Hamiltonien est indépendant du temps. L'équation de Schrödinger (1) est en général impossible à résoudre analytiquement. Il faut avoir recours à des approximations et/ou à des résolutions numériques. L'approximation la plus couramment utilisée est celle de Born-Oppenheimer [34]. Le point central de cette approximation est la grande différence des masses entre la masse électronique m_e et une masse nucléaire typique M ($\frac{m_e}{M} \ll 1$). Ainsi, on peut considérer plusieurs échelles de temps. La première, rapide, est associée aux mouvements des électrons autour des noyaux et la seconde plus lente est relative aux mouvements des noyaux. En considérant cela, la résolution de l'équation de Schrödinger peut se faire en deux étapes. La première consiste à étudier le mouvement des électrons dans le champ des noyaux fixes (c'est-à-dire mettre de côté le terme \hat{T}_N). Pour cela, on cherche les états propre φ_m de l'Hamiltonien électronique $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee}$:

$$\hat{H}_e \varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_m(\mathbf{R}) \varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (5)$$

les positions \mathbf{R} des noyaux étant des paramètres. La seconde étape est d'inclure le mouvement des noyaux. En admettant que les fonction $\{\varphi_m\}$ forment une base complète, on peut développer la fonction d'onde totale sous la forme

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \sum_m \chi_m(\mathbf{R}, t) \varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (6)$$

où les $\chi_m(\mathbf{R}, t)$ constitue les coefficients du développement. Si on reporte cette expression dans l'équation (1), que l'énergie $E_0(\mathbf{R})$ est assez éloignée des énergies des états excités et que l'on utilise l'approximation adiabatique (qui consiste à dire que la variation suivant \mathbf{R} de $\varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ est négligeable devant celle de $\chi_m(\mathbf{R}, t)$) alors $\chi_0(\mathbf{R}, t)$ vérifie

$$i \frac{\partial}{\partial t} \chi_0(\mathbf{R}, t) = [\hat{T}_N + E_0(\mathbf{R})] \chi_0(\mathbf{R}, t). \quad (7)$$

Pour l'obtention de l'état électronique fondamental $E_0(\mathbf{R})$, il existe deux

grandes classes de méthodes de résolution approchée de l'équation de Schrödinger électronique. La première est basée sur la fonction d'onde électronique et la seconde sur la densité électronique. Notons que l'Hamiltonien électronique ne dépend que des coordonnées spatiales des électrons. Cependant pour décrire complètement un électron, on doit donner son spin. Pour cela, on introduit une coordonnée de spin ω pour chaque électron. Notons $\mathbf{x}_i = \{\mathbf{r}_i, \omega_i\}$. Ainsi, comme les électrons sont des fermions, la fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à l'échange de paires d'électrons. C'est-à-dire pour tout $1 \leq i, j \leq N$ on doit avoir

$$\varphi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{R}) = -\varphi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{R}) \quad (8)$$

On en déduit que deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper la même position. De plus, le proton est aussi un fermion. Ainsi, la fonction d'onde totale de la molécule doit être antisymétrique par rapport à la permutation de deux protons ce qui impose des restrictions sur les états rotationnels possible pour chaque forme de dihydrogène. L'orthohydrogène (les deux protons du dihydrogène ont des spins parallèles et de même sens) possède une fonction d'onde de spin nucléaire symétrique et donc une fonction d'onde rotationnelle antisymétrique, correspondant aux valeurs impairs du nombre quantique rotationnel j . De la même façon, le parahydrogène (les deux protons du dihydrogène ont des spins antiparallèles) possède une fonction d'onde de spin nucléaire antisymétrique et donc une fonction d'onde rotationnelle symétrique, correspondant aux valeurs pairs du nombre quantique rotationnel j . Notons qu'à basse température, l'orthohydrogène avec $j = 1$ est instable et se transforme spontanément en parahydrogène avec $j = 0$.

Dans le chapitre qui suit, nous allons présenter les méthodes de résolution approchées de l'équation de Schrödinger électronique que nous avons utilisées. Dans le chapitre 2, nous décrirons les surfaces métalliques et les modèles étudiés dans cette thèse. Dans le chapitre 3, nous verrons comment exploiter ces résultats pour l'étude de la dynamique et de la spectroscopie ro-vibrationnelle

du dihydrogène en interaction avec une surface.

Chapitre 1

Méthodes de calcul de structure électronique

Dans ce chapitre, nous décrirons les méthodes de résolution approchées de l'équation de Schrödinger électronique que nous avons utilisées pour notre étude. Tout d'abord, nous présenterons des méthodes basées sur la fonction d'onde, ensuite nous nous intéresserons à la théorie de la fonctionnelle de la densité et enfin à des codes de calculs périodiques.

1.1 Méthodes basées sur la fonction d'onde

A l'exception de la méthode Coupled Cluster (cf. section 1.1.5), les méthodes basées sur la fonction d'onde que nous avons utilisées sont des approches variationnelles, c'est-à-dire qu'elles reposent sur le théorème suivant pour avoir une approximation de l'état fondamental :

Pour tout état $|\psi\rangle$ normalisé, $E_0 \leq \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ où E_0 est l'énergie de l'état fondamental.

Ainsi, en paramétrant la fonction d'onde et en trouvant la valeur minimale de l'énergie en faisant varier les paramètres, on obtient une approximation de l'énergie fondamentale, qui est une borne supérieure de E_0 .

1.1.1 Méthode Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock est une approche variationnelle pour obtenir une approximation de l'état fondamental à partir d'une fonction d'onde d'essai paramétrée. Pour respecter l'indiscernabilité des électrons et le principe de Pauli, la fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à l'échange de paires d'électrons. Pour satisfaire cette condition dans l'approximation Hartree-Fock, on écrit la fonction d'onde électronique pour un système à N électrons comme un déterminant de Slater [35] de la forme :

$$\Psi_e(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1.1)$$

où \mathbf{x}_i représente ici l'ensemble des coordonnées d'espace et de spin de l'électron i . Les éléments de l'ensemble $\{\psi_i\}$ sont appelés spin-orbitales moléculaires. Celles-ci forment un système orthonormé

$$\int \psi_i^*(\mathbf{x})\psi_j(\mathbf{x})d\mathbf{x} = \delta_{ij}, \quad (1.2)$$

et s'écrivent comme le produit d'une fonction d'espace φ et d'une fonction de spin S (α pour spin up et β pour spin down) :

$$\psi_i(\mathbf{x}) = \varphi_i(\mathbf{r})S_i(\omega). \quad (1.3)$$

La minimisation de l'énergie $E[\{\psi_i\}] = \langle \Psi_e | \hat{H} | \Psi_e \rangle$, par la méthode des multiplicateurs de Lagrange sous la contrainte que les spin-orbitales restent orthonormales, nous amène aux équations aux valeurs propres :

$$\hat{f}|\psi_i\rangle = \varepsilon_i|\psi_i\rangle \quad (1.4)$$

CHAPITRE 1 : MÉTHODES DE CALCUL DE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE

où ε_i est l'énergie de la spin-orbitale ψ_i et \hat{f} est appelé opérateur de Fock monoélectronique. Il est défini par son action sur une fonction $\psi(\mathbf{x})$ par :

$$\hat{f}\psi(\mathbf{x}) = -\frac{\Delta_{\mathbf{r}}\psi(\mathbf{x})}{2} - \sum_{j=1}^M \frac{Z_j\psi(\mathbf{x})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} + \sum_{k=1}^N [J_k - K_k]\psi(\mathbf{x}), \quad (1.5)$$

où $\sum_{k=1}^N J_k$ est appelé opérateur de Coulomb et est défini à partir de son action sur $\psi_b(\mathbf{x})$ par

$$J_k\psi_b(\mathbf{x}) = \left[\int \frac{\psi_k^*(\mathbf{x}')\psi_k(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{x}' \right] \psi_b(\mathbf{x}) \quad (1.6)$$

et $-\sum_{k=1}^N K_k(i)$ est appelé opérateur d'échange et est défini à partir de son action sur $\psi_b(\mathbf{x})$ par

$$K_k\psi_b(\mathbf{x}) = \left[\int \frac{\psi_k^*(\mathbf{x}')\psi_b(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{x}' \right] \psi_k(\mathbf{x}). \quad (1.7)$$

L'opérateur de Fock \hat{f} dépend des spin-orbitales, mais une fois celles-ci connues, l'opérateur \hat{f} est auto-adjoint. Les N spin-orbitales de plus basses énergies seront les spin-orbitales occupées. Les autres seront appelées virtuelles. A partir de maintenant, nous allons parler uniquement de la méthode appelée Restricted Closed-Shell Hartree-Fock. Dans celle-ci, on contraint d'une part à avoir les mêmes fonctions spatiales pour les fonctions de spins α et β et d'autre part à ce que le nombre d'électrons N soit pair avec les $n = N/2$ orbitales spatiales doublement occupées. Ainsi, on peut réécrire le problème aux valeurs propres comme

$$\hat{f}|\varphi_i\rangle = \varepsilon_i|\varphi_i\rangle \quad (1.8)$$

où

$$\hat{f}\varphi_b(\mathbf{r}) = -\frac{\Delta_{\mathbf{r}}\varphi_b(\mathbf{r})}{2} - \sum_{j=1}^M \frac{Z_j\varphi_b(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} + \sum_{k=1}^{N/2} [2J_k - K_k]\varphi_b(\mathbf{r}) \quad (1.9)$$

CHAPITRE 1 : MÉTHODES DE CALCUL DE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE

avec

$$J_k \varphi_b(\mathbf{r}) = \left[\int \frac{\varphi_k^*(\mathbf{r}') \varphi_k(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \varphi_b(\mathbf{r}) \text{ et } K_k \varphi_b(\mathbf{r}) = \left[\int \frac{\varphi_k^*(\mathbf{r}') \varphi_b(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \varphi_k(\mathbf{r}). \quad (1.10)$$

Pour résoudre l'équation aux valeurs propres, on introduit une base d'orbitales atomiques $\{\chi_\nu\}$ sur laquelle on exprime les orbitales moléculaires φ_i comme une combinaison linéaire de ces orbitales atomiques :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^P C_{\nu i} \chi_\nu(\mathbf{r}) \quad i = 1, \dots, N, \quad (1.11)$$

les $C_{\nu i}$ étant les coefficients du développement des φ_i dans la base $\{\chi_\nu\}$ de dimension P . Si la base est complète, on aura un développement exact, mais dans la pratique cela ne sera jamais le cas. Il faudra donc choisir une base assez grande pour obtenir un développement correct. Dans la plupart des cas, les orbitales atomiques de cœur d'un atome positionné en R sont décrites en combinant plusieurs orbitales de type gaussienne (GTO) de la forme

$$g(r; \alpha, l) = A(l, \alpha) (r - R)^l e^{-\alpha(r-R)^2} \quad (1.12)$$

que nous appellerons primitives ($A(l, \alpha)$ est une constante de normalisation). Quant aux orbitales de valence, elles sont en général décrites comme combinaison linéaire de k primitives. On parle alors d'orbitales de type gaussienne contractée (Contracted gaussian type orbital - CGTO) [36] et de base double zeta ($k = 2$), triple zeta ($k = 3$), etc... Le nombre de paramètres variationnels dépend du nombre de primitives considérées. Ainsi nous obtenons les équations de Roothaan-Hall [37, 38] qui s'écrivent sous la forme

$$\sum_{\nu=1}^P F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^P S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (1.13)$$

où les ϵ_i sont les énergies des orbitales moléculaires, $S_{\mu\nu}$ est la matrice symétrique de recouvrement des orbitales atomiques et $F_{\mu\nu}$ est la matrice de Fock :

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle \quad (1.14)$$

CHAPITRE 1 : MÉTHODES DE CALCUL DE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu}. \quad (1.15)$$

La matrice de Fock se décompose en deux parties, une matrice de cœur

$$H_{\mu\nu}^{core} = \langle \chi_\mu | -\frac{\Delta_{\mathbf{r}}}{2} - \sum_j \frac{Z_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} | \chi_\nu \rangle \quad (1.16)$$

où Z_j est la charge du noyau j et \mathbf{R}_j sa position, et une partie bi-électronique

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right] \quad (1.17)$$

avec

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\chi_\mu^*(\mathbf{r}_1)\chi_\nu(\mathbf{r}_1)\chi_\sigma^*(\mathbf{r}_2)\chi_\lambda(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (1.18)$$

et $P_{\lambda\sigma}$ est la matrice densité définie par

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{N/2} C_{\lambda i} C_{\sigma i}^*. \quad (1.19)$$

Ainsi la matrice de Fock dépend des coefficients C , donc l'équation que nous devons résoudre est non linéaire. Pour la résoudre numériquement, nous allons utiliser une méthode itérative appelée procédure du champ auto-cohérent. Cette méthode consiste à prendre une matrice C initiale et à en obtenir une nouvelle en résolvant les équations de Hartree-Fock sous forme matricielle et en mixant la matrice densité *in* et *out*. Puis recommencer cette procédure jusqu'à ce qu'il y ait convergence au niveau de la matrice densité. Pour se ramener à un problème aux valeurs propres, on utilise une transformation unitaire. Cela nous permet de nous ramener à une équation matricielle du type :

$$F' C' = C' \epsilon \quad (1.20)$$

avec $C' = X^{-1}C$ et $F' = X^\dagger F X$ où X est la matrice de transformation qui permet de passer à un ensemble de fonctions de base orthonormales. Ainsi, les C' et ϵ sont obtenus en diagonalisant la matrice F' .

Il existe une généralisation de la méthode Restricted open-shell Hartree-Fock appelée Unrestricted open-shell Hartree-Fock, qui n'utilise pas les mêmes

CHAPITRE 1 : MÉTHODES DE CALCUL DE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE

fonctions spatiales pour les fonctions de spins α et β et qui ne considère pas que tous les électrons sont appariés. Ce qu'il est important de noter, c'est que dans l'approximation de Hartree-Fock, un électron interagit avec les noyaux et avec le champ moyen généré par les $N - 1$ autres électrons (deux électrons de spin différent peuvent occuper la même position). Il n'y a alors pas prise en compte de l'énergie de corrélation électronique E_{cor} que l'on définit par

$$E_{cor} = E_0 - E_{HF} \leq 0 \quad (1.21)$$

où E_0 est l'énergie exacte de l'état fondamental et $E_{HF} = \langle \Psi_e | \hat{H} | \Psi_e \rangle$ est l'énergie de Hartree-Fock obtenue avec une base complète. Cette énergie de corrélation peut être très importante. La fonction d'onde de Hartree-Fock n'est donc en général pas suffisante pour décrire les systèmes chimiques, et plus particulièrement pour les interactions faibles de type van der Waals. Cependant, celle-ci est une bonne référence pour des méthodes plus élaborées, que l'on appelle méthodes post-Hartree-Fock.

1.1.2 Méthode du champ multi-configurationnel auto-cohérent

La méthode du champ multi-configurationnel auto-cohérent (MCSCF) est une méthode multidéterminantale qui consiste à minimiser l'énergie électronique sur l'ensemble des fonctions d'onde qui s'écrivent comme somme d'un nombre K de configurations qui sont engendrées en considérant un nombre $N' > N$ d'orbitales. La fonction d'onde MCSCF peut s'écrire sous la forme

$$|\Psi_{MCSCF}\rangle = e^{-\hat{\kappa}} \sum_i^K C_i |i\rangle, \quad (1.22)$$

où les C_i sont les poids des différentes configurations $|i\rangle$ dans le développement. L'opérateur $e^{-\hat{\kappa}}$ sert à faire des transformations unitaires sur les spin-orbitales de façon à minimiser l'énergie. Ainsi, l'état fondamental MCSCF

est obtenu en minimisant l'énergie par rapport aux paramètres κ et \mathbf{C} :

$$E_{MCSCF} = \min_{\kappa, \mathbf{C}} \frac{\langle \Psi_{MCSCF} | \hat{H} | \Psi_{MCSCF} \rangle}{\langle \Psi_{MCSCF} | \Psi_{MCSCF} \rangle} \quad (1.23)$$

On optimise ici simultanément les spin-orbitales et les coefficients C_i . Notons que ceci est une bonne stratégie car toute fonction d'onde peut s'écrire comme une somme infinie de déterminants de Slater. Ainsi, la méthode convergera vers la valeur exacte si on considère toutes les configurations dans le développement. Dans la pratique, on ne peut considérer qu'un nombre fini de configurations dans le développement et il faut que celui-ci ne soit pas trop grand car sinon la minimisation de l'énergie prendrait trop de temps. On choisit alors le nombre d'orbitales qui peuvent être occupées dans les configurations (on parle d'espace actif) et on considère les autres comme virtuelles. De plus, on peut contraindre certaines orbitales à rester doublement occupées. Si celles-ci sont optimisées, on parle d'orbitales fermées sinon on parle d'orbitales gelées. Comme pour la méthode Hartree-Fock, la minimisation de l'énergie se fait de manière itérative et auto-cohérente. De plus, ce qui est intéressant avec cette méthode, c'est que l'on peut aussi avoir accès, en plus du fondamental, à des états excités.

1.1.3 Méthode d'interaction de configurations

Dans la méthode appelée interaction de configurations (CI), on développe la fonction d'onde sur un ensemble de configurations

$$|CI\rangle = \sum_i C_i |i\rangle, \quad (1.24)$$

où les C_i sont les coefficients du développement, $|i\rangle$ les configurations. L'état fondamental CI est obtenu en minimisant l'énergie par rapport au paramètre \mathbf{C} :

$$E_{CI} = \min_{\mathbf{C}} \frac{\langle CI | \hat{H} | CI \rangle}{\langle CI | CI \rangle} \quad (1.25)$$

Notons qu'ici, on ne réoptimise pas les orbitales et que si la base est complète et que l'on ne tronque pas le développement, on obtiendra l'énergie exacte. Si on considère toutes les configurations dans le développement avec une base donnée, on parlera alors de méthode Full-CI (FCI). Cependant, ces types de calculs sont possibles uniquement pour de très petits systèmes, du fait du nombre de déterminants à considérer. Il faut donc tronquer ce développement, par exemple en se limitant aux excitations simples et doubles par rapport à une configuration de référence, mais on perdra alors de la corrélation électronique, ainsi que l'extensivité par rapport à la taille (voir section suivante).

1.1.4 Méthode d'interaction de configurations multi-références

La méthode d'interaction de configurations multi-références (MRCI) est aussi une approche variationnelle qui consiste à écrire la fonction d'onde comme

$$\Psi_{MRCI} = a_0 \Psi_{MCSCF} + \sum_S a_S \Psi_{MCSCF}^S + \sum_D a_D \Psi_{MCSCF}^D + \dots \quad (1.26)$$

où l'on considère cette fois-ci une fonction d'onde de référence multiconfigurationnelle qui est la plupart du temps préalablement calculée à partir d'un calcul MCSCF (on peut se limiter aux configurations qui ont un poids supérieur à un seuil). En général, pour que l'effort de calcul ne soit pas trop important, on tronque ce développement en se limitant aux excitations simples S et doubles D de ces configurations. Cette approche est très intéressante et permet de bien traiter la corrélation électronique lorsque plusieurs configurations ont un poids important. Mais, le fait de tronquer le développement engendre certains problèmes de consistance en taille et d'extensivité en taille : l'énergie d'un système constitué de deux fragments infiniment éloignés n'est pas égale à la somme des énergies de chaque fragment calculées séparément, et que l'énergie du système n'est pas proportionnelle au nombre de particules quand sa taille tend vers l'infini. Ainsi, plus le système est grand,

moins la méthode MRCI sera précise. Cependant, une façon de pallier ce problème est d'utiliser la correction de Davidson [39]. Basée sur une étude perturbative, elle consiste à ajouter une correction ΔE_{DAV} à l'énergie de corrélation obtenue avec un calcul MRCI à partir d'une référence Ψ_{ref} (on prend la fonction du développement de la fonction d'onde MRCI qui a le plus grand recouvrement avec cette dernière) où

$$\Delta E_{DAV} = (E_{MRCI} - E_{ref}) \frac{1 - C_0^2}{C_0^2} \quad (1.27)$$

avec $C_0 = \langle \Psi_{ref} | \Psi_{MRCI} \rangle$, E_{MRCI} l'énergie obtenue à la fin du calcul MRCI tronqué et E_{ref} l'énergie de la référence.

1.1.5 Méthode Coupled Clusters

La méthode Coupled Clusters (CC), permet d'obtenir une estimation correcte de l'énergie de corrélation électronique mais requiert que le système puisse être suffisamment bien décrit par une seule configuration (la plupart du temps, on prend le déterminant calculé au niveau Hartree-Fock, que l'on va noter dorénavant $|HF\rangle$). Ainsi, on ne peut pas appliquer la méthode CC à des systèmes avec des configurations fondamentales dégénérées ou presque. Il existe cependant des extensions de la méthode CC au cas multiconfigurationnel [40]. La fonction d'onde Coupled Clusters $|CC\rangle$ s'écrit comme l'exponentielle d'un opérateur d'excitation totale \hat{T} appliquée au déterminant $|HF\rangle$. On appelle cette écriture l'Ansatz exponentiel [41, 42]. Notons les opérateurs d'excitation $\hat{\tau}_\mu$ et leurs amplitudes associées t_μ . Ainsi, l'Ansatz s'écrit

$$|CC\rangle = e^{\hat{T}} |HF\rangle \quad \text{avec} \quad \hat{T} = \sum_{\mu} t_{\mu} \hat{\tau}_{\mu}. \quad (1.28)$$

Dans la pratique, on écrit l'opérateur d'excitation totale sous la forme d'un développement :

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \hat{T}_i \quad (1.29)$$

CHAPITRE 1 : MÉTHODES DE CALCUL DE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE

où N est le nombre d'électrons dans le système et \hat{T}_i est l'opérateur comprenant toutes les excitations à i -électrons. En développant l'exponentielle, on obtient

$$|CC\rangle = e^{\hat{T}}|HF\rangle = \sum_{i=0}^N \hat{C}_i|HF\rangle \quad (1.30)$$

où dans l'opérateur \hat{C}_i on regroupe tous les processus d'excitations qui contribuent au niveau d'excitation i . Par exemple,

$$\hat{C}_0 = 1, \quad \hat{C}_1 = \hat{T}_1, \quad \hat{C}_2 = \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2}{2}, \quad \hat{C}_3 = \hat{T}_3 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^3}{6} \quad (1.31)$$

Il est clair que si on considère toutes les excitations, on aura le même nombre de paramètres qu'en Full-CI (FCI). Les avantages de la méthode Coupled Cluster apparaissent lorsque l'on tronque l'opérateur d'excitation \hat{T} . En effet, la fonction d'onde $|CC\rangle$ contiendra a priori des contributions de tous les déterminants de la fonction d'onde FCI. De plus, la méthode restera extensive en taille quel que soit l'ordre de troncature. L'approximation la plus commune correspond à la troncature $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$, notée CCSD [43]. Cependant, si on tronque \hat{T} , on ne vérifie plus l'équation de Schrödinger électronique ($\hat{H}|CC\rangle = E|CC\rangle$). Toutefois, comme $\langle HF|CC\rangle = 1$, en posant $\langle \mu| = \langle HF|\hat{\tau}_\mu^\dagger$. On obtient alors :

$$\begin{cases} \langle HF|\hat{H}e^{\hat{T}}|HF\rangle = E & (*) \\ \langle \mu|\hat{H}e^{\hat{T}}|HF\rangle = E \langle \mu|e^{\hat{T}}|HF\rangle & (**) \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \langle HF|e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}|HF\rangle = E & (**') \\ \langle \mu|e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}|HF\rangle = 0 & (**'') \end{cases} \quad (1.32)$$

où (**) et (**') sont vraies uniquement pour les μ tels que l'opérateur $\hat{\tau}_\mu$ appartienne à l'Ansatz tronqué. Il est préférable de travailler avec le second système. En effet, on peut montrer que (**') se ramène à la résolution d'un système algébrique d'équations du quatrième ordre pour les amplitudes t_μ , que l'on peut résoudre relativement simplement. De plus, comme \hat{H} ne comporte que des termes à deux particules, les opérateurs d'excitations d'ordre strictement supérieur à deux ne contribuent pas à l'énergie et d'après le théorème de Brillouin, on a

$$\langle HF|\hat{H}\hat{T}_1|HF\rangle = 0. \quad (1.33)$$

Ainsi,

$$E = \langle HF | \hat{H} \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2}{2} \right) | HF \rangle \quad (1.34)$$

et donc seules les amplitudes d'excitations simples et doubles contribuent directement. Les autres interviennent toutefois indirectement à travers (**').

Il existe plusieurs méthodes pour résoudre un tel système d'équations non linéaires. Nous ne parlerons ici que de la méthode de Newton. Elle consiste à considérer l'ensemble des fonctions algébriques du quatrième ordre des amplitudes t suivantes

$$\Omega_\mu(t) = \langle \mu | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | HF \rangle \quad (1.35)$$

que l'on rassemble sous la forme d'un vecteur noté $\Omega(t)$. On développe alors Ω autour du jeu d'amplitudes $t^{(n)}$ à l'itération n :

$$\Omega(t^{(n)} + \Delta t) = \Omega(t^{(n)}) + \Omega^{(1)}(t^{(n)})\Delta t + \dots \quad (1.36)$$

avec $\Omega^{(1)}(t^{(n)})$ la matrice Jacobienne de Ω calculée en $t^{(n)}$. On a alors

$$\Omega_{\mu\nu}^{(1)}(t^{(n)}) = \langle \mu | e^{-\hat{T}(t^{(n)})} [\hat{H}, \hat{\tau}_\nu] e^{\hat{T}(t^{(n)})} | HF \rangle \quad (1.37)$$

où $[\hat{H}, \hat{\tau}_\nu]$ est le commutateur de \hat{H} et $\hat{\tau}_\nu$. Pour la méthode de Newton, un schéma itératif est établi en imposant $\Omega(t^{(n)} + \Delta t) = 0$ et en négligeant les termes non linéaires en Δt :

$$\Omega^{(1)}(t^{(n)})\Delta t^{(n)} = -\Omega(t^{(n)}) \quad (1.38)$$

où $t^{(n+1)} = t^{(n)} + \Delta t^{(n)}$. Puis, on itère le processus jusqu'à convergence des amplitudes. Nous pouvons noter que la méthode Coupled Cluster n'est pas variationnelle. Ainsi, l'énergie de l'état fondamental calculée pourra être inférieure à l'énergie exacte. Mentionnons pour finir la méthode CCSD(T) [44, 45], qui consiste à effectuer un calcul CCSD et à traiter les triples excitations comme une perturbation.

Comme nous venons de le voir, les méthodes MCSCF, MRCI et CCSD(T) permettent d'obtenir une partie de l'énergie de corrélation électronique. Elles seront donc bien adaptées pour nos systèmes. Cependant, le temps de calcul de ces méthodes augmente très rapidement avec le nombre d'électrons, ce qui peut poser certains problèmes pour les gros systèmes. On aura donc une restriction au niveau de la taille du cluster servant à modéliser la surface métallique. Un peu plus loin, nous allons parler de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui est une méthode moins coûteuse permettant de traiter la corrélation électronique. Mais avant cela, nous allons décrire comment évaluer l'erreur de superposition de base, puis comment calculer le moment dipolaire moléculaire d'un système.

1.1.6 Erreur de superposition de base

Pour un calcul extensif en taille, l'énergie d'interaction entre deux fragments A et B est donnée par

$$\Delta E_{AB} = E_{AB} - E_A - E_B, \quad (1.39)$$

où E_{AB} est l'énergie du complexe, E_A l'énergie du fragment A et E_B l'énergie du fragment B. Une erreur peut survenir dans le calcul de E_{AB} car on utilise la base des deux fragments simultanément. Or, la description du fragment A est améliorée par la base du fragment B et vice versa. En effet, lorsque les deux fragments s'approchent l'un de l'autre, les fonctions de bases servant à les décrire se superposent. Ainsi, il y a une dépendance géométrique de la base du complexe. Cette contribution non physique à l'énergie d'interaction est appelée erreur de superposition de base (BSSE). Une manière de résoudre ce problème a été suggérée par Boys et Bernardi [96]. Elle consiste à effectuer les calculs des énergies de A, B et du complexe AB avec comme base atomique celle du complexe. Ainsi, dans le calcul du fragment A, la présence de la base "fantôme" du fragment B sert à contrebalancer l'effet que la base de B a sur le fragment A dans le calcul du complexe AB. De cette façon, l'énergie

d'interaction s'écrit

$$\Delta E_{AB}^{CP} = E_{AB} - E_A^{CP} - E_B^{CP} \quad (1.40)$$

Elle s'appelle en anglais counterpoise-corrected interaction energy. Notons que pour une base d'ondes planes, il n'y a pas de dépendance géométrique et donc la BSSE est inexistante.

1.1.7 Moment dipolaire moléculaire

Le moment dipolaire d'une molécule est défini par rapport à la réponse de celle-ci lorsque l'on applique un champ électrique F qui a une certaine direction. Dans ce cas, l'énergie moléculaire E peut être développée en puissance de F :

$$E(F) = E_0 + F \left(\frac{\partial E}{\partial F} \right) (0) + F^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F^2} \right) (0) + \dots \quad (1.41)$$

où E_0 est l'énergie en l'absence de champ. De plus, on définit

$$\mu_F = - \left(\frac{\partial E}{\partial F} \right) (0) \quad \text{et} \quad \alpha_{FF} = - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F^2} \right) (0) \quad (1.42)$$

où μ_F est la composante du vecteur moment dipolaire de la molécule suivant la direction du champ F et α_{FF} est une composante diagonale du tenseur de polarisabilité dipolaire. D'autre part, l'Hamiltonien d'une molécule soumis à un champ selon z s'écrit :

$$\hat{H}(F) = \hat{H}_0 - F \hat{\mu}_z \quad (1.43)$$

où \hat{H}_0 est l'Hamiltonien de la molécule en l'absence de champ et l'opérateur moment dipolaire est défini par

$$\hat{\mu}_z = - \sum_{i=1}^N z_i + \sum_{k=1}^M z_k Z_k = \hat{\mu}_z^{\text{électrons}} + \hat{\mu}_z^{\text{noyau}} \quad (1.44)$$

CHAPITRE 1 : MÉTHODES DE CALCUL DE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE

où N est le nombre d'électrons, M le nombre de noyaux et Z_k la charge du noyau k . Ainsi, l'énergie peut s'écrire sous la forme

$$E(F) = \langle \Psi(F) | \hat{H}(F) | \Psi(F) \rangle \quad (1.45)$$

où l'on peut développer la fonction d'onde suivant les puissances du champ F :

$$\Psi(F) = \Psi(0) + F \left(\frac{\partial \Psi}{\partial F} \right) (0) + o(F^2) = \Psi^0 + \Psi^{(1)} F + o(F^2) \quad (1.46)$$

Ainsi, en gardant uniquement les termes linéaires en F , on obtient

$$E(F) = \langle \Psi^0 | \hat{H}_0 | \Psi^0 \rangle + 2F \langle \Psi^0 | \hat{H}_0 | \Psi^{(1)} \rangle - F \langle \Psi^0 | \hat{\mu}_z | \Psi^0 \rangle + o(F^2) \quad (1.47)$$

Si Ψ^0 est une fonction propre de \hat{H}_0 associée à la valeur propre E^0 , on aboutit alors à

$$E(F) = E^0 + 2FE^0 \langle \Psi^0 | \Psi^{(1)} \rangle - F \langle \Psi^0 | \hat{\mu}_z | \Psi^0 \rangle + o(F^2). \quad (1.48)$$

Or d'après la théorie des perturbations, on a $\Psi^{(1)}$ orthogonal à Ψ^0 , d'où,

$$E(F) = E^0 - F \langle \Psi^0 | \hat{\mu}_z | \Psi^0 \rangle + o(F^2) \quad (1.49)$$

et donc par identification :

$$\mu_z = \langle \Psi^0 | \hat{\mu}_z | \Psi^0 \rangle = \langle \Psi^0 | \hat{\mu}_z^{\text{électrons}} | \Psi^0 \rangle + \hat{\mu}_z^{\text{noyaux}} \quad (1.50)$$

avec

$$\langle \Psi^0 | \hat{\mu}_z^{\text{électrons}} | \Psi^0 \rangle = - \int_{\mathbb{R}^3} z \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.51)$$

où ρ est la densité électronique. Ces deux dernières formules peuvent être généralisées pour les deux autres directions x et y . Pour calculer le moment dipolaire moléculaire, il existe une seconde méthode, différente du calcul direct donné en (1.50) et (1.51), qui s'appelle méthode des champs finis (ou Finite Field en anglais). Celle-ci consiste à calculer l'énergie $E(F)$ pour deux

valeurs faibles (F_1, F_2) du champ F de part et d'autre de 0 et d'écrire μ_F sous la forme

$$\mu_F \simeq -\frac{E(F_1) - E(F_2)}{F_1 - F_2} \quad (1.52)$$

Enfin, notons que l'unité dans le système international du moment dipolaire est le C.m, mais en chimie, on utilise souvent le Debye (1 D=3.333×10⁻³⁰ C.m) ou encore l'unité atomique ea_0 (1 $ea_0 = 2.541765$ D).

1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

1.2.1 Equations de Kohn et Sham

Contrairement aux méthodes de calcul de structures électroniques basées sur la fonction d'onde présentées précédemment, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est, comme son nom l'indique, basée sur la densité électronique. La densité électronique d'un système à N électrons est définie comme suit

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \dots \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\omega_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (1.53)$$

où Ψ est la fonction d'onde électronique et $\mathbf{x}_i = \{\mathbf{r}_i, \omega_i\}$ regroupe les coordonnées d'espace et de spin de l'électron i . Notons que le spin possède que deux valeurs, ainsi l'intégrale relative aux spins est en réalité une somme. L'avantage de travailler avec la densité, c'est qu'elle ne dépend que de 3 coordonnées spatiales, contrairement à la fonction d'onde qui dépend de $3N$ coordonnées spatiales et de N coordonnées de spin. De plus, la densité électronique est une observable, ce qui n'est pas le cas pour la fonction d'onde. La DFT telle qu'on l'utilise actuellement a vu le jour grâce aux deux théorèmes démontrés par Hohenberg et Kohn en 1964 [46]. Le premier théorème indique qu'il y a une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental ρ_0 et le potentiel externe généré par les noyaux V_{ne} . Le second théorème montre que l'énergie du système apparaît comme une fonctionnelle de la densité électronique $E[\rho]$ et que l'énergie de l'état fondamental

CHAPITRE 1 : MÉTHODES DE CALCUL DE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE

E_0 est égale à $E_0 = \min_{\rho} E[\rho] = E[\rho_0]$. Donc, si on connaît l'expression de la fonctionnelle $E[\rho]$, il suffit de la minimiser pour avoir l'énergie et la densité de l'état fondamental. Pour un système moléculaire, on peut décomposer la fonction d'énergie comme suit

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.54)$$

où T est le terme d'énergie cinétique des électrons (inconnue pour un gaz d'électrons en interaction), V_{ne} est l'énergie potentielle électrons-noyaux et V_{ee} l'énergie potentielle électron-électron. Le problème est que seule l'expression de V_{ne} est connue

$$V_{ne}[\rho] = -\sum_{i=1}^M \int_{\mathbb{R}^3} \frac{Z_i \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} d\mathbf{r} = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{avec} \quad v(\mathbf{r}) = -\sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \quad (1.55)$$

où M est le nombre de noyaux, Z_i la charge du noyau i et \mathbf{R}_i sa position. Par ailleurs, on décompose le terme V_{ee} en partie classique et non classique

$$V_{ee}[\rho] = V_{ee}^{classique}[\rho] + V_{ee}^{non-classique}[\rho] \quad (1.56)$$

où

$$V_{ee}^{classique}[\rho] = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.57)$$

prend en compte l'énergie coulombienne d'une distribution de charge classique de densité ρ et $V_{ee}^{non-classique}$ prend en compte les interactions électron-électron qui ne sont pas dans $V_{ee}^{classique}$. Elle inclut ainsi l'échange et la corrélation électronique. Nous allons parler maintenant de l'Ansatz de Kohn et Sham [47]. Celui-ci consiste à remplacer le système d'électrons en interaction par un système d'électrons sans interaction évoluant dans un potentiel externe. D'où,

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_S[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}^{classique}[\rho] + V_{ee}^{non-classique}[\rho] + \Delta T[\rho] \\ &= T_S[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}^{classique}[\rho] + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \quad (1.58)$$

CHAPITRE 1 : MÉTHODES DE CALCUL DE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE

où T_S est l'énergie cinétique des électrons sans interaction et ΔT est la correction à l'énergie cinétique par rapport à la véritable interaction des électrons ($\Delta T = T - T_S$). Les deux termes inconnus (ΔT et $V_{ee}^{non-classique}$) sont rassemblés dans une fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ que l'on appelle fonctionnelle d'échange-corrélation. Posons

$$v_S(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\partial V_{ee}^{classique}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (1.59)$$

et supposons $E_{xc}[\rho]$ connue. Pour résoudre le problème de minimisation, on écrit la fonction d'onde comme un déterminant de Slater construit avec des orbitales mono-électroniques φ_i (orbitales de Kohn et Sham). On aboutit aux équations de Kohn et Sham mono-électroniques

$$\hat{f}_{KS}\varphi_i = \left[-\frac{1}{2m}\nabla^2 + v_S(\mathbf{r}) \right] \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad \text{avec} \quad \rho = \sum_{i=1}^N \varphi_i^* \varphi_i \quad (1.60)$$

où ϵ_i est l'énergie de l'orbitale φ_i . Notons que le formalisme développé ici est valable pour les systèmes à couches fermées en absence de champ magnétique extérieur. Pour les systèmes à couches ouvertes, on écrit la densité sous la forme

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}) \quad (1.61)$$

où ρ^α est la densité d'électrons α et ρ^β la densité d'électrons β , et on fait dépendre explicitement la fonctionnelle d'échange-corrélation de ces deux densités.

Le fait de développer les orbitales de Kohn et Sham φ_i comme une somme d'orbitales atomiques χ_μ

$$\varphi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (1.62)$$

permet d'écrire les équations de Kohn et Sham sous la forme matricielle

$$F^{KS}C = SC\epsilon \quad (1.63)$$

CHAPITRE 1 : MÉTHODES DE CALCUL DE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE

où C est la matrice des coefficients du développement des orbitales, et ϵ est la matrice diagonale des énergies des orbitales. La matrice de Kohn et Sham F^{KS} et la matrice de recouvrement S s'écrivent

$$F_{\mu\nu}^{KS} = \int \chi_\mu(\mathbf{r}) \hat{f}_{KS} \chi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.64)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.65)$$

Ainsi, on remarque que le problème matriciel a la même forme que celui de la méthode Hartree-Fock. Il sera donc résolu de la même manière, c'est-à-dire de façon auto-cohérente.

1.2.2 Fonctionnelles d'échange-corrélation

Le problème avec la méthode décrite ci-dessus est que l'on ne connaît pas l'expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. Cependant, il existe plusieurs types d'approximations pour écrire celle-ci. La plus simple, appelée Local-Density Approximation (LDA), est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons. Sous cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation pour un système à spin non polarisé s'écrit

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (1.66)$$

où ε_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz uniforme d'électrons de densité ρ . On sépare ensuite la partie d'échange ε_x de la partie corrélation ε_c :

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho]. \quad (1.67)$$

La densité d'énergie d'échange ε_x est connue analytiquement [48]

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r}. \quad (1.68)$$

Cependant, on ne connaît pas la partie corrélation sauf dans la limite des hautes et basses densités électroniques. De plus, des calculs Monte Carlo quantique établis par Ceperley [49] et par Ceperley et Alder [50] peuvent être interpolés afin de reproduire ces comportements aux limites. Suivant la paramétrisation, différentes fonctionnelles de corrélation ont vu le jour. Ceci est le cas, par exemple, pour la fonctionnelle de Perdew-Zunger (PZ81) [51]. Cette approximation est assez bonne dans les zones où la densité est presque homogène. Cependant, pour les zones proches ou très éloignées des noyaux, le système est mal décrit. Ainsi, pour des systèmes où la densité est très éloignée de l'uniformité (la majorité des cas), il faut avoir recours à d'autres types d'approximations. L'approximation du gradient généralisé (GGA) est une méthode semi-locale qui permet de prendre en compte la variation de la densité en exprimant l'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité et de son gradient

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (1.69)$$

Dans certains cas, on construit cette fonctionnelle de manière empirique en interpolant avec des résultats expérimentaux. La fonctionnelle de Perdew-Wang (PW) [52] est contruite ainsi par exemple. Une autre manière est de construire la fonctionnelle en considérant les principes de la mécanique quantique. C'est le cas, par exemple, pour la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [53]. Les approches locales et semi-locales de la DFT permettent de bien décrire un grand nombre de systèmes moléculaires. Cependant, la plupart des fonctionnelles échouent pour bien décrire les effets de dispersion, qui sont très importants pour les systèmes que l'on a étudiés dans cette thèse. Toutefois, ces dernières années plusieurs méthodes basées sur la DFT ont vu le jour pour traiter la dispersion. D'une part, il y a la méthode de Grimme [54–57] et d'autre part, des fonctionnelles de type van der Waals [58–64]. Notons aussi l'existence de la méthode semi-empirique de Tkatchenko–Scheffler [65]. Dans la suite, nous allons présenter la méthode de Grimme D3 [55] et la façon dont la fonctionnelle que l'on nomme vdW-DF2 [64] a été construite.

1.2.3 Méthode de Grimme D3

Grimme et al [54–57] ont proposé plusieurs versions pour un terme empirique de correction à l'énergie DFT, afin de prendre en compte les effets dispersifs. Nous parlerons ici principalement de la dernière version à ce jour, c'est-à-dire la méthode DFT-D3 [55]. Elle consiste à écrire l'énergie totale comme la somme de l'énergie obtenue avec un calcul DFT (E_{DFT}) et une énergie de dispersion E_{D3} :

$$E_{DFT-D3} = E_{DFT} + E_{D3} \quad (1.70)$$

où E_{D3} est le terme de correction empirique calculé comme somme d'énergies de dispersion à 2 corps ($E_{(2)}$) et à 3 corps ($E_{(3)}$) :

$$E_{D3} = E_{(2)} + E_{(3)}, \quad (1.71)$$

la contribution à 2 corps s'écrivant sous la forme

$$E_{(2)} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n} f_{d,n}(R_{AB}), \quad (1.72)$$

où la première somme s'effectue sur toutes les paires d'atomes. Les s_n sont des facteurs d'échelles, les C_n^{AB} sont les coefficients de dispersion à l'ordre n , R_{AB} la distance entre les atomes A et B , et les $f_{d,n}(R_{AB})$ sont des fonctions d'amortissement. Elles dépendent d'un rayon de coupure calculé à partir de calculs DFT et permettent ainsi d'écranter la dispersion à courte distance. La contribution à 3 corps s'écrit quant à elle

$$E_{(3)} = \sum_{ABC} f_{d,3}(R_{ABC}) C_9^{ABC} \frac{3 \cos(\theta_a) \cos(\theta_b) \cos(\theta_c) + 1}{(R_{AB} R_{BC} R_{CA})^3}, \quad (1.73)$$

où la somme porte sur tous les triplets d'atomes. Les $\theta_{a,b,c}$ sont les angles internes du triangle formé par ABC , R_{ABC} est une moyenne des distances R_{AB}, R_{BC}, R_{CA} et on peut montrer que $C_9^{ABC} \approx -\sqrt{C_6^{AB} C_6^{AC} C_6^{BC}}$. Contrairement à la méthode DFT-D2 [54] où les coefficients C_6 étaient obtenus empiriquement par interpolation, les C_6 sont ici calculés par des méthodes

de Time-Dependent DFT (TD-DFT) [66]. Enfin, les coefficients C_8 présents dans l'équation 1.72 sont obtenus à partir des C_6 .

1.2.4 Méthode de la fonctionnelle vdW-DF2

La fonctionnelle vdW-DF2 [64] est une deuxième version de la fonctionnelle vdW-DF élaborée par Dion et al [58]. Comme les forces de van der Waals proviennent de la corrélation non locale entre électrons, ils ont alors construit une fonctionnelle d'échange-corrélation qui étend les approximations locale (LDA) et semi-locale (GGA) et qui s'écrit

$$E_{xc}[\rho] = E_{xc}^{GGA}[\rho] + E_c^{non-local}[\rho], \quad (1.74)$$

où $E_c^{non-local}$ est une correction à longue portée de l'énergie de corrélation. Le point de départ pour évaluer celle-ci est la formule de connection adiabatique (ACF) [67–69]. Puis en utilisant une approximation inspirée du modèle de plasmon-pole (PPA) [70, 71], on aboutit à une expression de la forme

$$E_c^{non-local}[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}'), \quad (1.75)$$

où $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est appelée fonction noyau et ne dépend que d'un seul paramètre empirique. La différence entre la version 1 et la version 2 réside uniquement dans le choix de la fonctionnelle E_{xc}^{GGA} et de ce paramètre. La fonctionnelle rev-PBE [72] a été utilisée pour la version 1, et la fonctionnelle PW86R [73, 74] pour la version 2.

Avec toutes les méthodes de calcul de structure électronique vues précédemment, on pourra étudier les systèmes qui nous intéressent en modélisant la surface par un agrégat d'atomes (cluster). Néanmoins, il existe des méthodes de calcul de structure électronique où l'on considère la périodicité du système. La section suivante leur sera consacrée.

1.3 Systèmes périodiques

1.3.1 Réseau de Bravais et réseau réciproque

Le réseau cubique à faces centrées (CFC), qui nous intéresse ici, forme un réseau de Bravais (RB), c'est-à-dire que n'importe lequel de ses points peut être associé à un vecteur position \vec{R} de la forme :

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (1.76)$$

où $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$ et les vecteurs $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ sont appelés vecteurs primitifs. Pour un réseau cubique faces centrées, on a

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(\vec{y} + \vec{z}) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(\vec{x} + \vec{z}) \\ \vec{a}_3 &= \frac{a}{2}(\vec{y} + \vec{x}) \end{aligned}$$

où a est le paramètre de maille. Il est utile de choisir pour un réseau de Bravais une maille primitive (volume de l'espace qui translaté par tous les vecteurs \vec{R} , remplit complètement tout l'espace sans se recouvrir lui-même) qui possède la symétrie complète de celui-ci. Le choix le plus commun est celui de la maille de Wigner-Seitz qui consiste à prendre la région de l'espace qui est la plus proche de l'origine ($\vec{R} = \vec{0}$) que de tous les autres points du réseau (cellule de Voronoï). La maille primitive de Wigner-Seitz pour un réseau cubique à faces centrées est représentée en Figure 1.1.

A un réseau de Bravais (RB), on associe un réseau réciproque qui est l'ensemble des vecteurs \vec{K} tels que

$$e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = 1 \quad \forall \vec{R} \in RB \quad (1.77)$$

Le réseau réciproque forme aussi un réseau de Bravais. Dans le cas d'un réseau CFC le réseau réciproque sera un réseau cubique centré (CC) de maille $\frac{4\pi}{a}$. La maille primitive de Wigner-Seitz du réseau réciproque est appelée première zone de Brillouin. Celle-ci est représentée en Figure 1.2 pour un réseau CFC.

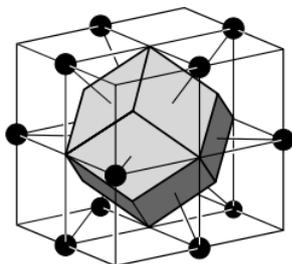


FIGURE 1.1: Maille primitive de Wigner-Seitz pour un réseau de Bravais cubique à faces centrées (Source : [75]).

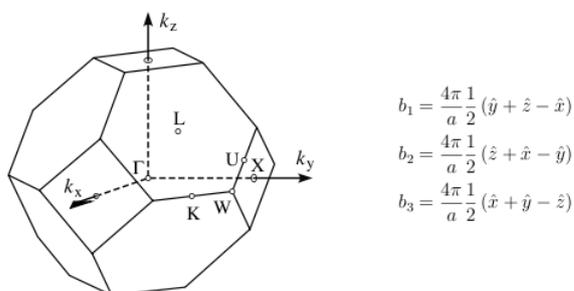


FIGURE 1.2: Première zone de Brillouin pour un réseau de Bravais cubique à faces centrées (Source : [75]).

1.3.2 Théorie de Bloch

Dans l'approximation des électrons indépendants et dans le cas d'un cristal parfait, on est ramené à étudier les propriétés générales de l'équation de Schrödinger à un seul électron

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = \left(-\frac{\Delta}{2m_e} + U(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\Psi(\mathbf{r}) \quad (1.78)$$

où U est un potentiel effectif ayant la périodicité du réseau de Bravais ($U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$ pour tout vecteur \mathbf{R} du réseau de Bravais). D'après le théorème de Bloch, les états propres de cet Hamiltonien peuvent s'écrire sous la forme d'une onde plane de vecteur d'onde \mathbf{k} multipliée par une fonction ayant la

CHAPITRE 1 : MÉTHODES DE CALCUL DE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE

périodicité du réseau de Bravais :

$$\Psi_{n,k}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (1.79)$$

avec $u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{nk}(\mathbf{r})$ pour tout vecteur \mathbf{R} du réseau de Bravais. En considérant les conditions aux limites de Born-Von-Karman :

$$\Psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \Psi(\mathbf{r}) \quad (1.80)$$

où les N_i sont des entiers, on peut montrer que les vecteurs d'onde permis sont de la forme

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i \quad m_i \in \mathbb{Z} \quad (1.81)$$

L'indice n , que l'on appelle indice de bande, apparaît dans le théorème de Bloch car pour un point \mathbf{k} donné, on peut montrer qu'il existe une infinité de solutions de l'équation de Schrödinger qui s'écrivent sous la forme

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) \quad (1.82)$$

avec des valeurs propres $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ espacées de manière discrète. De plus, on peut montrer que la fonction

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_{n,k} \quad (1.83)$$

est continue et a la périodicité du réseau réciproque. A température nulle $T = 0$ K, l'état fondamental à N électrons de Bloch se construit en remplissant les niveaux $\varepsilon_n(k)$ par énergies croissantes. A une température finie T , l'occupation des bandes est donnée par la distribution de Fermi-Dirac :

$$f(\varepsilon_{n,k}) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon_{n,k} - \mu(T)}{k_B T}}}, \quad (1.84)$$

où μ est le potentiel chimique du système qui dépend de la température. En première approximation, à basse température, on peut considérer que le potentiel chimique ne dépend pas de la température et que celui-ci est égale l'énergie de Fermi ε_F qui désigne l'énergie du plus haut état quantique occupé

par les électrons du système à la température de 0 K.

1.3.3 Code CRYSTAL

Le code CRYSTAL [76, 77] permet de prendre en compte la périodicité, c'est-à-dire que le calcul DFT ou Hartree-Fock sera effectué sur une cellule périodique (supercellule). Les orbitales cristallines φ_i sont ici développées sur une base de fonctions de Bloch $\{\chi_\mu\}$

$$\varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \sum_{\mu} C_{\mu i}(\mathbf{k}) \chi_{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (1.85)$$

$$\chi_{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \eta_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \quad (1.86)$$

où le vecteur \mathbf{A}_{μ} représente les coordonnées de l'atome portant l'orbitale η_{μ} dans la cellule. La somme sur les vecteurs \mathbf{R} porte sur tous les vecteurs du réseau de Bravais. Les fonctions locales η sont écrites sous la forme d'une somme pondérée par des coefficients d d'un certain nombre n_G de fonctions de type gaussiennes-polynômes G :

$$\eta_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{R}) = \sum_j^{n_G} d_j G(\mathbf{r} - \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{R}). \quad (1.87)$$

Pour obtenir les coefficients $C_{\mu i}(\mathbf{k})$, il faut résoudre de manière autocohérente l'équation matricielle pour chaque vecteur \mathbf{k} du réseau réciproque :

$$F(\mathbf{k})C(\mathbf{k}) = S(\mathbf{k})C(\mathbf{k})E(\mathbf{k}) \quad (1.88)$$

où F est la matrice de Fock ou la matrice de Kohn-Sham dans l'espace réciproque, S la matrice de recouvrement sur les fonctions de Bloch et E la matrice diagonale des énergies. D'après le théorème de Bloch, on peut se restreindre à la première zone de Brillouin. Dans la pratique, on calcule F et S sur une grille de points $\{\kappa\}$ dans la première zone de Brillouin. Pour l'échantillonnage, on prend généralement une grille de Monkhorst-Pack [78]. Celle-ci consiste à échantillonner avec des points \mathbf{k} distribués uniformément dans la zone de Brillouin. Pour avoir une précision importante pour les métaux, il

faut un échantillonnage fin. Cependant, plus l'échantillonnage est fin, plus le calcul est long. Il faut donc faire un compromis entre précision et temps de calcul.

1.3.4 Code VASP

Le code VASP [79,80] utilise aussi la théorie de la fonctionnelle de la densité et prend en compte la périodicité du cristal. La grande différence entre le code VASP et le code CRYSTAL est la façon d'écrire la fonction d'onde électronique. Dans les matériaux, la fonction d'onde oscille rapidement autour des sites du réseau alors qu'elle est plus régulière dans les régions interstitielles. Ces deux régions sont très différentes ce qui pose un problème pour trouver une méthode qui permettrait de bien décrire les deux. Pour cela, il existe différentes méthodes comme celle des pseudopotentiels ultrasoft [81], ou encore la méthode nommée Projector augmented-wave method (PAW) [82] qui en est une généralisation [83]. Celle-ci consiste à diviser la fonction d'onde en plusieurs parties. La première est un développement d'onde partielle dans une sphère centrée sur un atome. La seconde est une fonction enveloppe développée sur une base d'ondes planes en dehors de la sphère. Plus précisément, la méthode PAW consiste à écrire la fonction d'onde tous électrons $|\Psi_{nk}\rangle$ qui a des grandes oscillations près des noyaux comme

$$|\Psi_{nk}\rangle = \tau|\tilde{\Psi}_{nk}\rangle \quad (1.89)$$

où $|\tilde{\Psi}_{nk}\rangle$ est une fonction d'onde auxiliaire qui n'oscille plus près des noyaux et τ une transformation linéaire. Pour écrire cette dernière, on définit des sphères entourant chacune un atome R de telle sorte que celles-ci ne se recouvrent pas. Pour chaque sphère R , on construit une base d'ondes partielles $|\Phi_i^R\rangle$ qui sont solutions de l'équation de Schrödinger électronique pour l'atome isolé. Pour chaque onde partielle, une onde partielle auxiliaire adoucie $|\tilde{\Phi}_i^R\rangle$ est choisie pour coïncider avec $|\Phi_i^R\rangle$ en dehors de la sphère. Ainsi, on écrit

$$|\tilde{\Psi}_{nk}\rangle = \sum_{i,R} |\tilde{\Phi}_i^R\rangle \langle \tilde{p}_i^R | \tilde{\Psi}_{nk}\rangle \quad (1.90)$$

CHAPITRE 1 : MÉTHODES DE CALCUL DE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE

où les fonctions $\langle \tilde{p}_i^R |$, appelées projecteurs, sont les fonctions duales des fonctions $|\tilde{\Phi}_i^R\rangle$ ($\langle \tilde{p}_i^R | \tilde{\Phi}_j^R \rangle = \delta_{ij} \delta_{RR'}$). En posant

$$\tau = \sum_{i,R} |\tilde{\Phi}_i^R\rangle \langle \tilde{p}_i^R | + \sum_{i,R} (|\Phi_i^R\rangle - |\tilde{\Phi}_i^R\rangle) \langle \tilde{p}_i^R |, \quad (1.91)$$

on obtient finalement

$$|\Psi_{nk}\rangle = |\tilde{\Psi}_{nk}\rangle + \sum_{i,R} (|\Phi_i^R\rangle - |\tilde{\Phi}_i^R\rangle) \langle \tilde{p}_i^R | \tilde{\Psi}_{nk}\rangle. \quad (1.92)$$

En résumé, à la partie onde plane $|\tilde{\Psi}_{nk}\rangle$ on ajoute les parties sphériques "exactes", et enfin on retranche les parties sphériques adoucies. La valeur moyenne d'un opérateur à une particule est donnée par

$$\langle A \rangle = \sum_{nk} f_{nk} \langle \Psi_{nk} | A | \Psi_{nk} \rangle \quad (1.93)$$

où f_{nk} est l'occupation de l'état k dans la bande n . Ainsi, la densité électronique $\rho(r)$ s'écrit avec une partie onde plane $\tilde{\rho}(r)$ et deux composantes à un centre $\rho_1(r)$ et $\tilde{\rho}_1(r)$:

$$\rho(r) = \tilde{\rho}(r) + \sum_R (\rho_1^R(r) - \tilde{\rho}_1^R(r)) \quad (1.94)$$

avec

$$\tilde{\rho}(r) = \sum_{nk} f_{nk} \langle \tilde{\Psi}_{nk} | r \rangle \langle r | \tilde{\Psi}_{nk} \rangle \quad (1.95)$$

$$\rho_1^R(r) = \sum_{i,j} \rho_{ij}^R \langle \Phi_i^R | r \rangle \langle r | \Phi_j^R \rangle \quad (1.96)$$

$$\tilde{\rho}_1^R(r) = \sum_{i,j} \rho_{ij}^R \langle \tilde{\Phi}_i^R | r \rangle \langle r | \tilde{\Phi}_j^R \rangle \quad (1.97)$$

où

$$\rho_{ij}^R = \sum_{nk} f_{nk} \langle \tilde{\Psi}_{nk} | \tilde{p}_i^R \rangle \langle \tilde{p}_j^R | \tilde{\Psi}_{nk} \rangle. \quad (1.98)$$

Dans la pratique pour les sommes sur n , on se limite aux bandes de valence. On fait ce que l'on appelle l'approximation de cœur gelé. On doit alors définir et construire une densité électronique de cœur ρ_c et son homologue adoucie

CHAPITRE 1 : MÉTHODES DE CALCUL DE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE

$\tilde{\rho}_c$. Sans rentrer dans les détails techniques l'énergie $E[\rho]$ sans le terme $V_{ne}[\rho]$ peut s'écrire sous la forme

$$E = \tilde{E} + \sum_R (E_1^R - \tilde{E}_1^R) \quad (1.99)$$

avec

$$\tilde{E} = \sum_{nk} f_{nk} \langle \tilde{\Psi}_{nk} | -\frac{\Delta}{2} | \tilde{\Psi}_{nk} \rangle + \tilde{V}_{ee}^{class} + \tilde{E}_{xc} \quad (1.100)$$

$$E_1^R = \sum_{ij} \rho_{ij}^R \langle \Phi_i^R | -\frac{\Delta}{2} | \Phi_i^R \rangle + V_{ee}^{class,1} + E_{xc}^1 \quad (1.101)$$

$$\tilde{E}_1^R = \sum_{ij} \rho_{ij}^R \langle \tilde{\Phi}_i^R | -\frac{\Delta}{2} | \tilde{\Phi}_i^R \rangle + \tilde{V}_{ee}^{class,1} + \tilde{E}_{xc}^1. \quad (1.102)$$

Dans le code VASP, les paramètres variationnels sont les $|\tilde{\Psi}_{nk}\rangle$. Les autres fonctions ($\Phi, \tilde{\Phi}, p, \rho_c$) doivent être calculées au préalable. L'équation que l'on doit résoudre est donc de la forme

$$\tilde{H} \tilde{\Psi}_{nk} = \varepsilon_{nk} S \tilde{\Psi}_{nk} \quad (1.103)$$

où $\tilde{H} = \tau^\dagger H \tau$ et $S = \tau^\dagger \tau$. Ainsi, $\langle \tilde{\Psi}_{mk'} | S | \tilde{\Psi}_{nk} \rangle = \delta_{nm} \delta_{kk'}$.

Pour le calcul, on utilise une base d'ondes planes qui ont une énergie inférieure à une énergie de coupure E_{cut} . La base est donc tronquée. Une autre approximation est aussi utilisée, celle de l'occupation partielle, qui consiste à réduire les points k de la zone de Brillouin nécessaires pour l'évaluation de l'énergie de la structure de bande qui peut donc s'écrire à $T = 0K$ comme

$$\sum_n \sum_k w_k \varepsilon_{nk} \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{nk}) \quad (1.104)$$

où w_k est une fonction poids, ε_{nk} l'énergie de la bande n au point k , $\Theta(x)$ est la fonction de Heaviside (vaut 0 si $x < 0$ et 1 sinon) et ε_F est l'énergie de Fermi. Cependant pour les métaux, la somme converge très lentement avec le nombre de points k pris en considération car l'occupation passe discontinûment de 1 à 0 à l'énergie de Fermi. Pour améliorer la convergence, il faut remplacer la

CHAPITRE 1 : MÉTHODES DE CALCUL DE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE

fonction de Heaviside par une fonction plus lisse $f(\{\varepsilon_{nk}\})$. Il existe différentes formes pour la fonction $f(\{\varepsilon_{nk}\})$. Par exemple, on peut utiliser la distribution de Fermi-Dirac [84], ou la méthode du tétraèdre linéaire [85] ou encore une fonction de Gauss de la forme

$$f_0(x) = \frac{1}{2}(1 - \operatorname{erf}(x)) \text{ avec } x = \left(\frac{\varepsilon_{nk} - \varepsilon_F}{\sigma}\right), \quad (1.105)$$

où l'on peut voir σ comme une énergie thermique $k_B T$ fictive. Une généralisation de cette méthode est celle de Methfessel-Paxton à l'ordre N [86]

$$f_N(x) = f_0(x) + \sum_{m=1}^N A_m H_{2m-1}(x) e^{-x^2} \text{ avec } x = \left(\frac{\varepsilon_{nk} - \varepsilon_F}{\sigma}\right) \quad (1.106)$$

où H_m est le polynôme d'Hermite de degré m et $A_m = \frac{(-1)^m 4^m \sqrt{\pi}}{m!}$. Comme il y a une température résiduelle non nulle, il est maintenant nécessaire de travailler avec une énergie libre F qui s'écrit

$$F = E - \sum_{nk} \sigma S_N(f_{nk}) \quad (1.107)$$

avec $S_N(x) = \frac{1}{2} A_N H_{2N}(x) e^{-x^2}$. On peut obtenir une extrapolation de l'énergie quand σ tend vers 0 par la formule

$$E(\sigma \rightarrow 0) \approx \frac{1}{N+2} [(N+1)F(\sigma_c) + E(\sigma_c)], \quad (1.108)$$

où σ_c est la valeur de σ choisie pour le calcul. Cependant, il ne faut pas choisir n'importe quelle valeur pour σ_c . Si σ_c est trop grand $E(\sigma \rightarrow 0)$ va converger vers la mauvaise valeur, s'il est trop petit la vitesse de convergence va être détériorée. En pratique σ_c doit être le plus grand possible en gardant le terme entropique ($T \times S$) négligeable (inférieur à 1 meV/atome).

Nous allons maintenant résumer brièvement l'algorithme général du code VASP. Tout d'abord, on part d'une densité électronique d'essai et d'une fonction d'onde d'essai. L'énergie est alors calculée puis l'Hamiltonien. Ce dernier est ensuite diagonalisé en utilisant un schéma itératif basé sur une

CHAPITRE 1 : MÉTHODES DE CALCUL DE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE

procédure du gradient conjugué [87,88] et une méthode de diagonalisation de Davidson [89,98] ou une inversion directe dans le sous-espace itératif (RMM-DIIS) [91,92]. Ainsi, une nouvelle fonction d'occupation partielle est obtenue et donc de nouvelles densité et énergie libre. Si la convergence au niveau de l'énergie est atteinte, on arrête la procédure sinon on recommence avec une densité obtenue en mélangeant la densité d'entrée et celle de sortie. Pour cela, une procédure de mélange de Broyden/Pulay [92–94] est utilisée. La figure 1.3 résume l'algorithme général.

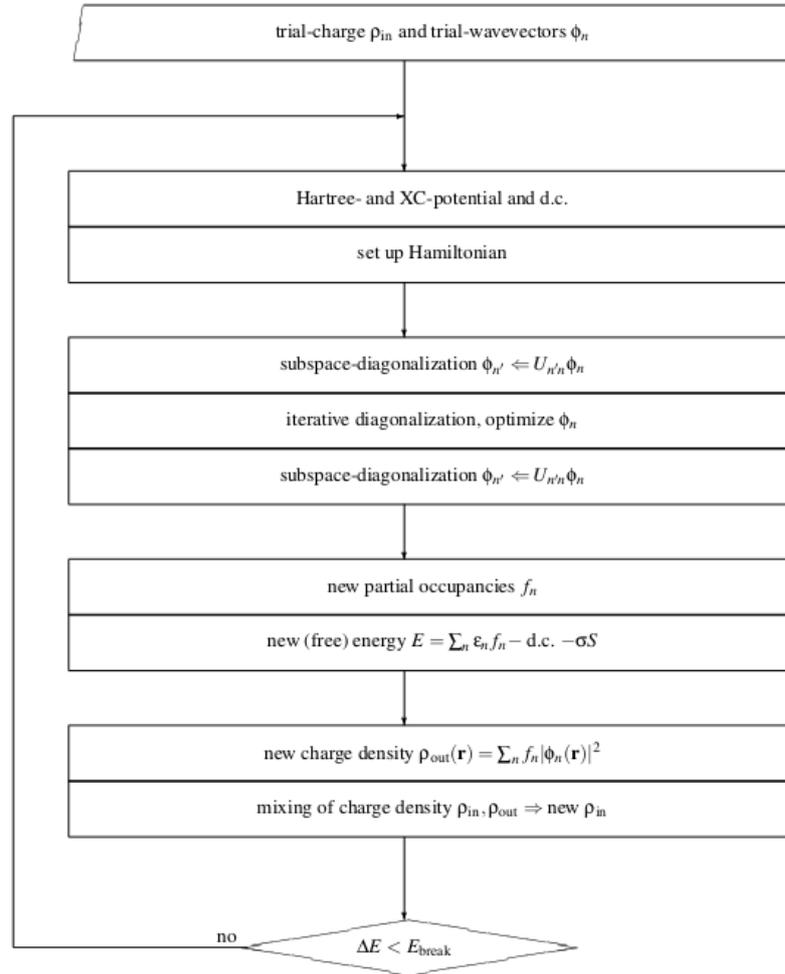


FIGURE 1.3: Schéma résumant l'algorithme général utilisé dans le code VASP (la figure est tirée du manuel de VASP [95]).

Chapitre 2

Description des surfaces métalliques et modèles utilisés

2.1 Caractéristiques des surfaces de cuivre et d'argent

Nous nous sommes intéressés dans cette thèse au cuivre et à l'argent qui cristallisent dans une structure cubique à faces centrées (voir Figure 2.1). La longueur d'une arête du cube est appelée paramètre de maille, que l'on

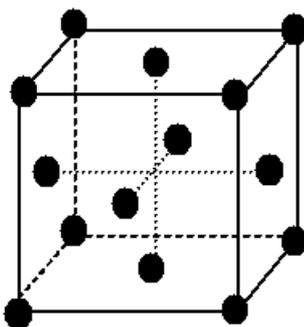


FIGURE 2.1: Maille cubique à faces centrées.

note a . Des expériences nous donnent $a_{Cu} = 3.614\text{\AA}$ [97] et $a_{Ag} = 4.086\text{\AA}$ [98]. Nous avons étudié ici l'interaction d'une molécule de dihydrogène avec une surface métallique de cuivre ou d'argent. On peut considérer plusieurs

CHAPITRE 2 : DESCRIPTION DES SURFACES MÉTALLIQUES ET MODÈLES UTILISÉS

surfaces qui sont identifiées à partir des indices de Miller. La Figure 2.2 montre trois types de surfaces (le cube représentant la maille cristalline). Dans cette thèse, nous ne considérerons que les surfaces (100) et (111). Notons

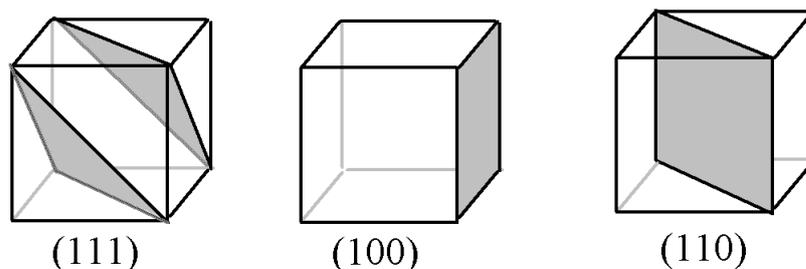


FIGURE 2.2: Différentes surfaces représentées par les indices de Miller.

aussi que l'argent ($Z=47$) a pour configuration électronique fondamentale $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^1$ et le Cuivre ($Z=29$) $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$.

2.1.1 Surface (111)

Pour la surface (111), la distance entre deux plans d'atomes parallèles adjacents est de $\frac{a}{\sqrt{3}}$ et la distance la plus courte entre deux atomes d'un même plan est $\frac{a}{\sqrt{2}}$. Si on regarde en vue de dessus une surface (111), on peut alors différencier plusieurs sites caractéristiques d'adsorption pour un atome ou une molécule. Ces derniers sont représentés sur la Figure 2.3.

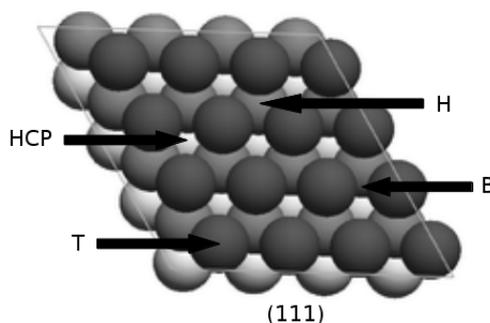


FIGURE 2.3: Différents sites caractéristiques d'adsorption pour une surface (111).

Le site top (T) se situe au-dessus d'un atome de la première couche, le site

bridge (B) entre deux atomes adjacents de la première couche, le site hollow (H) au-dessus d'un atome de la seconde couche et enfin le site (HCP) au-dessus d'un atome de la troisième couche.

2.1.2 Surface (100)

Pour la surface (100), la distance entre deux plans parallèles d'atomes adjacents est de $\frac{a}{2}$ et la distance la plus courte entre deux atomes d'un même plan est $\frac{a}{\sqrt{2}}$. Si on regarde une surface (100) en vue de dessus, on peut alors différencier les sites caractéristiques d'adsorption suivants représentés sur la Figure 2.4 :

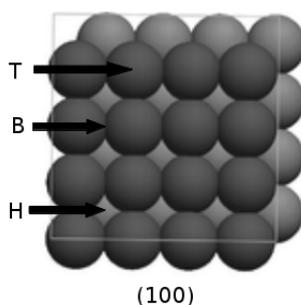


FIGURE 2.4: Différents sites caractéristiques d'adsorption pour une surface (100).

Le site top (T) se situe au-dessus d'un atome de la première couche, le site bridge (B) entre deux atomes adjacents de la première couche, le site hollow (H) au-dessus d'un atome de la seconde couche.

2.2 Description générale du système H_2 /Métal

Nous voulons étudier l'interaction d'une molécule de dihydrogène au-dessus d'une surface périodique lorsque la molécule H_2 est dans son état électronique fondamental. Un tel système possède 6 degrés de liberté. Ces derniers sont définis et représentés pour une surface (100) en Figure 2.5. Notons $\mathbf{R}_1 = (X_1, Y_1, Z_1)$ et $\mathbf{R}_2 = (X_2, Y_2, Z_2)$ les coordonnées des deux atomes

CHAPITRE 2 : DESCRIPTION DES SURFACES MÉTALLIQUES ET MODÈLES UTILISÉS

d'hydrogène dans le repère cartésien. Dans ce système de coordonnées et en unités atomiques, l'Hamiltonien a une forme très simple :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m_H}\Delta_{\mathbf{R}_1} - \frac{1}{2m_H}\Delta_{\mathbf{R}_2} + W(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = T + W \quad (2.1)$$

où $m_H = 1837.15 m_e$ est la masse d'un atome d'hydrogène, T l'opérateur d'énergie cinétique et W le potentiel électronique total d'interaction entre la surface et la molécule de dihydrogène, que l'on cherchera à calculer dans un premier temps. Dans un second temps, nous étudierons la dynamique et la spectroscopie du dihydrogène au-dessus de la surface. Notons aussi que pour l'étude de la physisorption, la distance entre les deux hydrogènes peut être fixée à $r = r_e = 0,74\text{\AA}$, qui correspond à la géométrie d'équilibre de la molécule libre. En effet, comme nous pourrons le vérifier, pour exciter H_2 dans son état fondamental électronique et vibrationnel vers son premier état excité vibrationnel il faut environ 500 meV [99] alors que les énergies impliquées dans le domaine d'énergie de la physisorption sont dix fois plus petites. Pour l'étude de la dynamique et de la spectroscopie, il est préférable d'utiliser les coordonnées $(X_H, Y_H, Z_H, r, \theta, \varphi)$ décrite en Figure 2.5 pour les surfaces (100) et les coordonnées $(x, y, Z_H, r, \theta, \varphi)$ où les axes x et y sont définis à la Figure 2.6 pour les surfaces (111). Ainsi, l'Hamiltonien du système $\text{H}_2/\text{M}(100)$ à 5 dimensions $(X_H, Y_H, Z_H, \theta, \varphi)$ s'écrit

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{4m_H} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) \\ & - \frac{1}{m_H r_e^2} \left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \\ & + W(X, Y, Z, \theta, \varphi) \end{aligned} \quad (2.2)$$

CHAPITRE 2 : DESCRIPTION DES SURFACES MÉTALLIQUES ET MODÈLES UTILISÉS

et l'Hamiltonien du système $H_2/M(111)$ à 5 dimensions (x,y,Z_H,θ,φ) s'écrit

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{4m_H} \frac{\partial^2}{\partial Z^2} - \frac{1}{4m_H \sin^2(\alpha)} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - 2 \cos(\alpha) \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \\ & - \frac{1}{m_H r_e^2} \left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \\ & + W(x, y, Z, \theta, \varphi), \end{aligned} \quad (2.3)$$

où α est défini en Figure 2.6. De plus, nous remarquons que la surface (100) est périodique de période $L_{100} = \frac{a}{\sqrt{2}}$ dans les deux directions X et Y . Pour la surface (111), les périodes sont identiques suivant les directions x ou y et la période vaut $L_{111} = \frac{a}{\sqrt{2}}$.

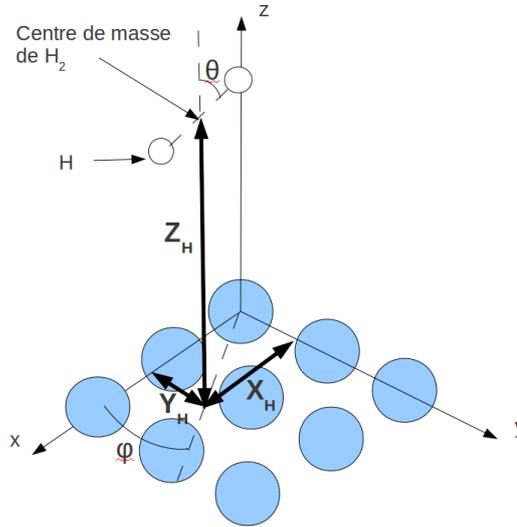


FIGURE 2.5: Système de coordonnées $(X_H, Y_H, Z_H, r, \theta, \varphi)$ utilisé pour le système $H_2/\text{Métal}$. Les distances X_H, Y_H, Z_H sont les coordonnées du centre de masse du dihydrogène, r est la distance entre les deux hydrogènes et les deux angles θ, φ représentent l'orientation du dihydrogène.

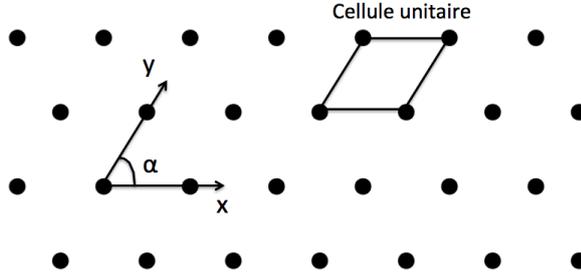


FIGURE 2.6: Vue du dessus de la première couche d'une surface (111). Les points représentent les atomes de métal. Les axes x et y sont définis pour prendre en compte la symétrie de la cellule unitaire. L'angle α entre ces deux axes vaut 60 degrés.

2.3 Approche périodique

2.3.1 Code CRYSTAL

Dans le code CRYSTAL, on prend en compte la périodicité, c'est-à-dire que le calcul DFT est effectué sur une cellule pour laquelle on prendra en compte les conditions aux bords périodiques. Comme nous voulons étudier l'interaction d'une molécule sur une surface, la cellule sera reproduite seulement dans deux directions de l'espace, on parle alors d'un SLAB. Nous étudierons avec le code CRYSTAL uniquement le système $H_2/Ag(100)$ et nous avons choisi un SLAB de 3 couches d'épaisseur représenté en Figure 2.7. Nous avons vérifié que cette cellule était assez grande pour que le dihydrogène d'une cellule ne puisse pas interagir avec celui d'une autre cellule. La cellule est suffisamment grande pour bien explorer les différentes géométries et tous les sites d'adsorption de la surface. Cependant, les atomes d'argent composant cette cellule ne seront pas tous traités de manière équivalente. Pour certains, on considèrera explicitement tous les électrons (atomes en gris sur la Figure 2.7), et pour d'autres seulement 19 électrons (les 28 électrons de cœur manquants seront modélisés par un pseudopotentiel, atomes en bleu sur la Figure 2.7). Nous avons effectué des calculs pour différentes valeurs de Z lorsque H_2 est perpendiculaire à la surface au-dessus d'un site top et nous avons vu qu'une cellule tous électrons et la cellule décrite en Figure 2.7 donnaient les mêmes résultats. Nous avons choisi une base [17s12p9d/6s5p3d] [100] pour

CHAPITRE 2 : DESCRIPTION DES SURFACES MÉTALLIQUES ET MODÈLES UTILISÉS

les atomes d'argent traités avec tous leurs électrons. Pour les autres atomes, nous avons testé deux pseudopotentiels avec leur base atomique associée. Les résultats étant presque identiques, nous avons choisi le pseudopotentiel de type HAYWSC [101]. Pour les atomes d'hydrogène, nous avons opté pour une base $[5s1p/3s1p]$ [102]. Pour ce qui est de la grille des points k , nous avons opté pour une grille comportant 145 points qui, comme nous l'avons vérifié, est largement suffisante.

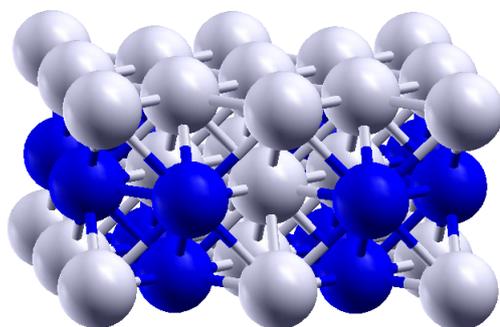


FIGURE 2.7: Supercellule pour une surface (100) - Les atomes gris sont traités tous électrons, alors que les atomes en bleu sont traités à l'aide d'un pseudopotentiel et un nombre réduit d'électrons.

2.3.2 Code VASP

Comme nous l'avons vu précédemment, le code VASP prend en compte la périodicité du cristal. Cependant, contrairement au code CRYSTAL, celui-ci utilise une supercellule périodique dans les trois directions de l'espace (X, Y, Z). Il faudra donc prendre une certaine quantité de vide pour la troisième direction (Z) pour pouvoir étudier l'interaction d'une molécule de dihydrogène avec un SLAB (voir Figure 2.8). On prendra une distance de 25 Å entre deux SLAB voisins. Ainsi le dihydrogène d'une supercellule n'interagira qu'avec un seul SLAB. Nous utiliserons différentes supercellules pour décrire

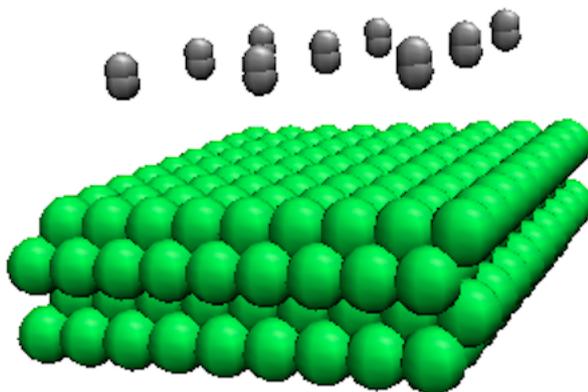


FIGURE 2.8: Schéma représentant une supercellule reproduite trois fois dans les directions X et Y .

les SLAB. Nous en représentons une pour la surface (100) en Figure 2.9 et une pour la surface (111) en Figure 2.10. Notons que deux dihydrogènes

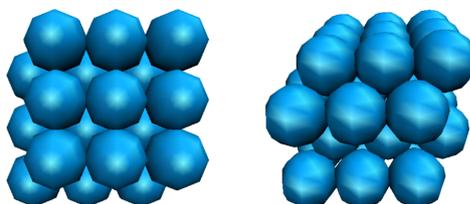


FIGURE 2.9: Supercellule du SLAB pour une surface (100) comportant 36 atomes formant 4 couches; (à gauche) vue de dessus et (à droite) vue de côté.

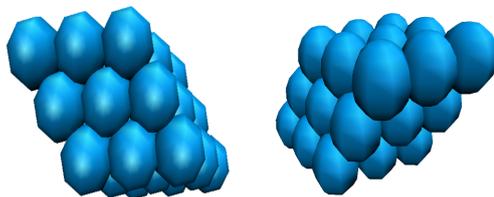


FIGURE 2.10: Supercellule du SLAB pour une surface (111) comportant 27 atomes formant 3 couches ; (à gauche) vue de dessus et (à droite) vue de côté.

appartenant à deux supercellules voisines doivent être assez éloignés pour ne pas interagir entre eux. Ceci est bien le cas pour les supercellules que nous avons considérées où la distance entre deux dihydrogènes successifs est supérieure à 6 Å. Nous avons utilisé des pseudopotentiels de type PAW, contenant 11 électrons actifs par atome de la cellule (Ag ou Cu). De plus, nous avons choisi une énergie de coupure de 250 eV. Pour la fonction d'occupation, nous avons opté pour la méthode Methfessel-Paxton à l'ordre 1. Pour le choix du paramètre σ et de la grille de points k , plusieurs tests seront effectués suivant le système, l'objectif étant d'avoir des résultats convergés pour l'énergie avec une erreur acceptable. Typiquement celle-ci doit être très inférieure à 1 meV par atome.

2.4 Approche cluster

2.4.1 Description des clusters

Au vu de la taille des supercellules, les approches périodiques ne sont réalisables qu'avec des méthodes Hartree-Fock ou DFT. Pour avoir recours à des méthodes plus sophistiquées (méthodes hautement corrélées (MCSCF, MRCI, CC)), il faut modéliser la surface par un petit agrégat d'atomes (cluster en anglais). Ceci ne nous permet pas d'explorer toutes les positions de H_2 au dessus de la surface. En effet, les calculs étant très longs, ils sont réalisables uniquement en considérant les symétries du système. De plus, comme le cluster est petit, cela engendre des effets de bords indésirables. Le cluster que l'on a utilisé pour modéliser une surface (100) est représenté en Figure

CHAPITRE 2 : DESCRIPTION DES SURFACES MÉTALLIQUES ET MODÈLES UTILISÉS

2.11 et pour une surface (111) en Figure 2.12. Ainsi, nous nous limiterons aux

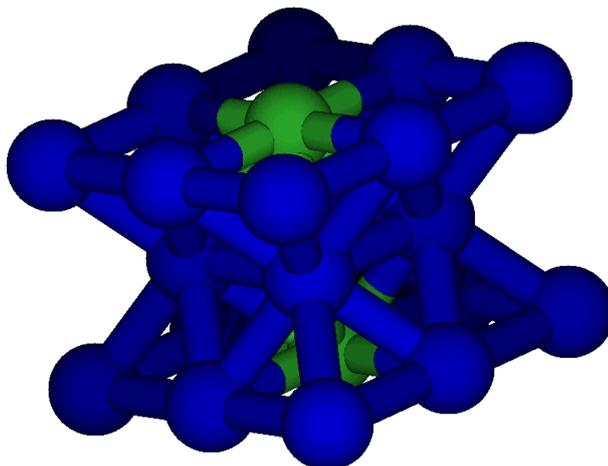


FIGURE 2.11: Cluster utilisé pour modéliser une surface (100). Celui-ci est constitué de 3 couches. La première et la dernière sont composées de 9 atomes et la seconde de 4 atomes.

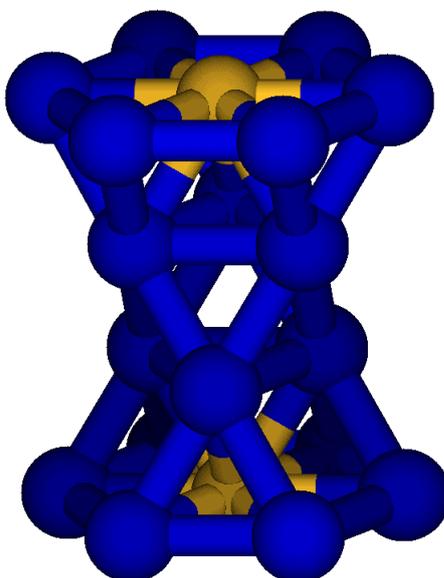


FIGURE 2.12: Cluster utilisé pour modéliser une surface (111). Celui-ci est constitué de 4 couches. La première et la dernière sont composées de 7 atomes et les deuxième et troisième de 3 atomes.

CHAPITRE 2 : DESCRIPTION DES SURFACES MÉTALLIQUES ET MODÈLES UTILISÉS

géométries où le centre de masse du dihydrogène reste au-dessus de l'atome central du cluster, ce qui permet de garder un maximum de symétrie. Pour de telles géométries, le groupe de symétrie considéré pour le calcul est C_{2v} pour le cluster à 3 couches et C_s pour l'autre (ceci n'est vrai que si le dihydrogène est perpendiculaire ou parallèle à la surface et contenu dans un plan de symétrie du cluster). Les tableaux de symétrie de ces groupes sont en Annexe A. Notons qu'au vu des symétries, le cluster représenté en Figure 2.11 ne présente pas de polarisation artificielle, comme cela était le cas avec le cluster de 13 atomes utilisé dans les études précédentes [26–28]. En ce qui concerne la description des électrons des atomes, l'argent ($Z=47$) a pour configuration électronique $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^1$ et le cuivre ($Z=29$) $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$. Les électrons des couches internes participant très peu aux interactions, nous pouvons donc les modéliser par un potentiel effectif ou pseudopotentiel qui agit sur les électrons externes. L'Hamiltonien électronique pour les électrons externes s'écrit alors (en unités atomiques) :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + \sum_i V(r_i) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

où $V(r_i)$ est le pseudopotentiel.

Pour notre étude, on ne traite pas tous les atomes de la même façon. Les deux atomes au centre de la première et de la dernière couche du cluster forment un premier groupe noté M_1 . Tous les autres atomes appartiennent à un autre groupe noté M_2 ($M = \text{Ag}$ ou Cu). Pour le groupe M_1 les 19 électrons externes seront traités explicitement lors du calcul, le reste sera modélisé par un pseudopotentiel de la forme :

$$V(r_i) = -\frac{Q}{r_i} + \sum_l \sum_k A_{lk} \exp(-\alpha_{lk} r_i^2) \sum_{m_l} |lm_l\rangle \langle lm_l| \quad (2.5)$$

avec Q la charge du cœur électronique, l le moment angulaire et m_l le nombre quantique magnétique. Les paramètres A_{lk} et α_{lk} ont été ajustés par rapport aux énergies de valence totales par des calculs atomiques relativistes [103].

2.4.2 Bases pour le cluster d'argent

Pour le groupe Ag_1 , nous avons choisi la base de gaussiennes contractées (8s7p6d)/[6s5p3d] [103] pour les orbitales (s,p,d) ainsi que 3 fonctions gaussiennes non contractées pour chaque orbitale de type f . Pour le groupe Ag_2 , on ne traite que l'électron $5s^1$ pour chaque atome d'argent, les 46 autres électrons étant modélisés par un pseudopotentiel de la forme :

$$V(r) = -\frac{Q}{r} + V_{pol} \sum_l \sum_k B_{lk} \exp(-\beta_{lk} r^2) \sum_{m_l} |lm_l\rangle \langle lm_l| \quad (2.6)$$

où V_{pol} est une fonction permettant de décrire la corrélation coeur-valence. Les paramètres B_{lk} et β_{lk} ont été ajustés par rapport aux énergies d'ionisation expérimentales dans une étude effectuée en 1984 [104]. Pour ce groupe d'atomes, on utilise cette fois-ci la base de gaussiennes contractées (8s7p)/[6s5p] [103] pour les orbitales (s,p).

2.4.3 Bases pour le cluster de cuivre

Pour le groupe Cu_1 , nous avons choisi la base de gaussiennes contractées [106] pour les orbitales (s,p,d) relative au pseudopotentiel [105]. Pour le groupe Cu_2 , on ne traite que l'électron $4s^1$ pour chaque atome de cuivre où on utilise des fonctions de base (s,p) [106], les 28 autres électrons étant modélisés par un pseudopotentiel à plus large cœur [107].

2.4.4 Base pour les hydrogènes

Pour les atomes d'hydrogène, nous avons opté pour une base de Dunning (s,p,d) aug-cc-pVTZ [108] pour tous les systèmes.

Il y a donc en tout 60 électrons traités pour le système $H_2/Cluster(100)$ et 58 électrons traités pour le système $H_2/Cluster(111)$. Les calculs ont été effectués avec la version 2012 du code MOLPRO [109].

2.5 Procédure d'incorporation

Les calculs les plus précis de structure électronique sont faisables uniquement en modélisant la surface par un cluster. Or, en réalité les systèmes sont beaucoup plus gros que les clusters que l'on a considérés et se rapprochent plus de systèmes périodiques infinis. Donc, le modèle cluster engendre des effets de bords qui peuvent être importants, que des calculs périodiques permettraient de corriger. Cependant, les fonctionnelles de la DFT ne sont pas encore assez précises pour décrire ces types d'interactions faibles. Dans cette section, on va parler d'une manière de combiner ces deux types de calculs en gardant l'aspect périodique et en considérant une partie du système mieux décrite. Pour cela, on utilise une procédure d'incorporation. Dans le cas général, celle-ci inclut un haut niveau de description (HL) d'un petit cluster et une correction pour les effets de périodicité induits par l'utilisation d'une surface étendue, calculée à un niveau plus bas de théorie (LL). De telles approches ont été introduites dans les années 1970 et une des plus populaires est l'approche ONIOM [110]. Dans cette méthode, le système tout entier (molécule + Slab) est modélisé à un plus bas niveau de théorie (LL). Puis, on découpe un petit cluster comprenant le ou les sites d'adsorption qui nous intéressent et on calcule avec ce modèle l'énergie d'interaction avec le bas niveau (LL) et le haut niveau (HL) de théorie (voir Figure 2.13). Ainsi, l'énergie initialement

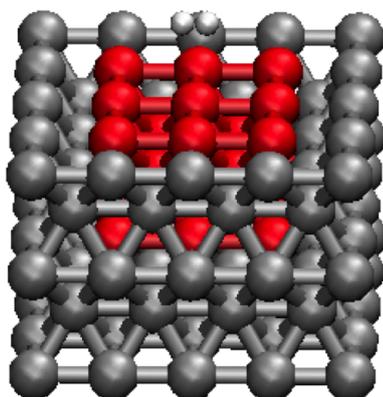


FIGURE 2.13: Schéma représentant la procédure d'incorporation - Un exemple de découpe de cluster est en couleur rouge.

calculée avec le bas niveau est corrigée par la différence d'énergie obtenue avec le cluster entre le bas et le haut niveau de théorie. L'énergie ONIOM s'écrit donc

$$E_{tot}^{ONIOM} = E_{cluster}^{HL} - E_{cluster}^{LL} + E_{slab}^{LL}, \quad (2.7)$$

où HL et LL correspondent respectivement aux haut et bas niveaux de calcul utilisés. L'avantage de cette approche est sa simplicité. Elle permet de corriger le modèle avec un haut niveau de calculs en ajoutant les effets de délocalisation manquants. Une telle procédure a été utilisée de manière satisfaisante dans le calcul de la surface d'énergie potentielle traitant de la dissociation d'une molécule de dihydrogène sur une surface (100) de cuivre [111], où les effets de délocalisation et de relaxation ont dû être pris en compte. Pour le problème de la physisorption, les effets de relaxation sont très faibles et donc ne devraient pas affecter beaucoup le potentiel d'interaction. Ainsi, ces effets ne seront pas traités pour les systèmes qui nous intéressent.

2.6 Interpolation de la surface d'énergie potentielle

Avec les calculs de structure électronique, on obtient le potentiel ressenti par les noyaux pour certaines géométries de ces derniers. Or, pour étudier la spectroscopie et la dynamique, il est utile d'avoir une description continue du potentiel que l'on obtient avec une forme analytique de ce potentiel. Nous allons expliquer notre stratégie pour avoir un potentiel d'interaction à 4 dimensions (X, Y, Z, θ) pour une surface périodique. En effet, nous montrerons plus loin que le potentiel ne dépend que faiblement de la coordonnée angulaire φ , et nous pouvons raisonnablement négliger cette dépendance. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel Mathematica [112]. Présentons maintenant brièvement la stratégie que l'on a adoptée pour interpoler nos valeurs d'énergies en un potentiel analytique en 4D (X, Y, Z, θ) . Pour chaque couple (X, Y) , dont on possède une grille de valeurs pour les coordonnées (Z, θ) , on interpole une première fois avec des "splines" dans le but de densifier cette grille de valeurs. Ensuite, un fit est effectué dans cette nouvelle grille avec

CHAPITRE 2 : DESCRIPTION DES SURFACES MÉTALLIQUES ET MODÈLES UTILISÉS

des fonctions du type

$$F_{ij}(Z, \theta) = \frac{\cos(2i\theta)}{Z^j} \quad \text{avec } 0 \leq i \leq 4 \text{ et } 0 \leq j \leq 3 \quad (2.8)$$

et on écrit

$$V_{XY}(Z, \theta) = \sum_{ij} C_{ij}^{XY} F_{ij}(Z, \theta) \quad (2.9)$$

en cherchant à optimiser les C_{ij}^{XY} tels que $V_{XY}(Z, \theta)$ soit proche de nos données. On trouve les coefficients C_{ij}^{XY} pour une grille de points (X, Y) . Ainsi, pour obtenir une forme analytique à 4D de notre potentiel, on fitte chacun de ces coefficients C_{ij}^{XY} par une fonction de la forme

$$v_{ij}(X, Y) = \sum_{kl} \alpha_{kl} \cos\left(\frac{2k\pi X}{L^x}\right) \cos\left(\frac{2l\pi Y}{L^y}\right) \quad \text{avec } 0 \leq k, l \leq 2, \quad (2.10)$$

où L^x et L^y sont respectivement les périodes suivants x et y des surfaces. Ainsi, le potentiel analytique aura la forme suivante :

$$V(X, Y, Z, \theta) = \sum_{ij} v_{ij}(X, Y) F_{ij}(Z, \theta). \quad (2.11)$$

Nous vérifierons que cela est suffisant au vu de la forme des potentiels calculés. L'erreur maximale que l'on fera est d'environ 0,5 meV qui correspond à environ 1% de la profondeur du puits de potentiel.

CHAPITRE 2 : DESCRIPTION DES SURFACES MÉTALLIQUES ET MODÈLES UTILISÉS

Chapitre 3

Dynamique nucléaire

Pour vérifier l'exactitude d'un potentiel d'interaction, il n'est pas suffisant de comparer la profondeur des puits avec des valeurs expérimentales, puisque la forme du potentiel est également très importante. Pour vérifier que la forme du potentiel est correcte on peut avoir recours à une étude spectroscopique utilisant ce potentiel. Pour connaître l'évolution d'un système qui a un Hamiltonien ne dépendant pas du temps, il est équivalent de connaître toutes les solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps ou de résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Pour obtenir un spectre nous allons utiliser la théorie des perturbations dépendantes du temps au première ordre. Ici, la perturbation sera engendrée par un champ électrique sinusoïdal et son Hamiltonien sera de la forme $H_1 = \mu_{dip} \cdot F \cos(\omega t)$, où μ_{dip} est le moment dipolaire du dihydrogène au-dessus de la surface, F l'intensité de crête du champ et ω sa pulsation. On peut développer la fonction d'onde selon

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_k C_k(t) e^{-iE_k t} |k\rangle \quad (3.1)$$

où les E_k sont les valeurs propres et $|k\rangle$ les vecteurs propres de l'Hamiltonien \hat{H} du système non perturbé. La théorie des perturbations dépendantes du temps à l'ordre 1 nous permet ainsi de connaître la probabilité de transition entre deux états (i et j) en fonction du temps

$$P_{i \rightarrow j}(t) = |C_{ij}^{(1)}(t)|^2 \quad (3.2)$$

où dans notre cas, l'ordre 1 du coefficient C_j s'écrit

$$C_{ij}^{(1)}(t) = \frac{\langle j | \mu_{dip} E | i \rangle}{2} \left(\frac{e^{i(E_j - E_i \pm \omega)t} - 1}{E_j - E_i \pm \omega} \right). \quad (3.3)$$

Ainsi, il nous faut évaluer $\langle j | \mu_{dip} E | 0 \rangle$ et les différences d'énergie $E_j - E_0$ où E_0 est l'énergie de l'état fondamental. Dans la suite nous décrirons deux méthodes pour obtenir ces grandeurs. La première en diagonalisant l'Hamiltonien du système et la seconde par dynamique quantique.

3.1 Méthode par diagonalisation

D'après la description de notre système, le cadre mathématique de notre étude est alors l'espace de Hilbert $L^2(\Omega)$ avec l'ouvert $\Omega = \omega \times]0, L[\times \mathbb{S}^1 \times \mathbb{S}^1$ où ω est une supercellule 2D (qui dépend de la surface métallique considérée) possédant des conditions de périodicité et \mathbb{S}^1 désigne la 1-sphère, c'est-à-dire un cercle. L'opérateur hamiltonien H à 5D du dihydrogène au-dessus d'une surface (100) est le suivant (écrit en coordonnées de $(X_H, Y_H, Z_H, \theta, \varphi)$) :

$$\begin{aligned} H = & -\frac{1}{4m_H} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) \\ & - \frac{1}{m_H r_e^2} \left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \\ & + W(X, Y, Z, \theta, \varphi). \end{aligned} \quad (3.4)$$

qui peut s'écrire aussi $H = \sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i|$ où $\{\phi_i\}$ est une base orthonormale de $L^2(\Omega)$. De plus, on peut montrer que cet opérateur est auto-adjoint borné inférieurement sur un domaine $D(H)$ bien choisi :

$$D(H) = \left\{ |\phi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} x_i |\phi_i\rangle \mid \sum_{i=1}^{\infty} |x_i|^2 \varepsilon_i^2 < \infty \right\} \quad (3.5)$$

On peut aussi définir un domaine de forme de H par

$$q(H) = \left\{ |\phi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} x_i |\phi_i\rangle \mid \sum_{i=1}^{\infty} |x_i|^2 (1 + |\varepsilon_i|) < \infty \right\} \quad (3.6)$$

CHAPITRE 3 : DYNAMIQUE NUCLÉAIRE

où $q(H)$ est un sous espace vectoriel de L^2 tel que $D(H) \subset q(H) \subset L^2$. H admet ici une infinité de valeurs propres

$$\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \varepsilon_3 \leq \dots \quad (3.7)$$

Le problème que l'on considère est donc le suivant :

$$(I) \begin{cases} H|\phi\rangle = \varepsilon|\phi\rangle \\ \|\phi\| = 1 \end{cases} \quad (3.8)$$

De plus, on peut montrer que pour trouver les ε_k avec k inférieur ou égale à un certain n , on peut résoudre

$$(II) \begin{cases} \text{Chercher } (\varepsilon, \phi) \in \mathbb{R} \times q(H) \\ \forall \Psi \in q(H), \langle \Psi | H | \phi \rangle = \varepsilon \langle \Psi | \phi \rangle \\ \|\phi\| = 1 \end{cases} \quad (3.9)$$

Ce qui entraîne pour tout $1 \leq k \leq n$ que

$$\varepsilon_k = \min_{V_k \in \mathcal{V}_k} \max_{\substack{\phi \in V_k \\ \|\phi\|=1}} \langle \phi | H | \phi \rangle \quad (3.10)$$

avec \mathcal{V}_k ensemble des sous espaces vectoriels de $q(H)$ de dimension k . Cependant, ce que l'on fait dans la pratique, c'est remplacer $q(H)$ par un sous espace vectoriel X^N de $q(H)$ de dimension N , que l'on appelle espace de discrétisation. Ainsi, on obtient l'approximation variationnelle de II :

$$\begin{cases} \text{Chercher } (\varepsilon^N, \phi^N) \in \mathbb{R} \times X^N \\ \forall \Psi^N \in X^N, \langle \Psi^N | H | \phi^N \rangle = \varepsilon^N \langle \Psi^N | \phi^N \rangle \\ \|\phi^N\| = 1 \end{cases} \quad (3.11)$$

qui est équivalent à

$$\begin{cases} \text{Chercher } (\varepsilon^N, \Phi^N) \in \mathbb{R} \times \mathbb{C}^N \\ H^N \Phi^N = \varepsilon^N S^N \Phi^N \\ (\Phi^N)^* S^N \Phi^N = 1 \end{cases} \quad (3.12)$$

CHAPITRE 3 : DYNAMIQUE NUCLÉAIRE

avec $H_{jk}^N = \langle X_j | H | X_k \rangle$ et $S_{jk}^N = \langle X_j | X_k \rangle$ où (X_1, \dots, X_N) est une base de X^N . Ainsi,

$$\varepsilon_k^N = \min_{V_k \in \mathcal{V}_k^N} \max_{\substack{\phi \in V_k \\ \|\phi\|=1}} \langle \phi | H | \phi \rangle \quad (3.13)$$

avec \mathcal{V}_k^N ensemble des sous espaces vectoriels de X^N de dimension k . D'où, $\varepsilon_k \leq \varepsilon_k^N$ et on peut estimer, dans notre cas, l'erreur commise par :

$$0 \leq \varepsilon_k^N - \varepsilon_k \leq C \min_{\Psi^N \in X^N} \|\phi_k - \Psi^N\|_{H^1} \quad (3.14)$$

où H^1 est l'espace de Sobolev d'ordre 1. Ainsi, si on prend une base orthonormée, il suffit de diagonaliser la matrice H_{jk}^N (que l'on notera H dorénavant) qui sera hermitienne de taille N (si on considère la périodicité en faisant une transformation de Bloch de l'Hamiltonien, sinon elle sera directement réelle symétrique) pour obtenir des approximations des valeurs propres et des vecteurs propres de notre problème. Pour ce faire, nous avons converti le problème complexe hermitien en un problème réel symétrique. La matrice Hamiltonienne H étant de la forme

$$H = A + iB \quad (3.15)$$

où A est réelle symétrique et B réelle antisymétrique, et le problème $N \times N$ aux valeurs propres complexe suivant

$$(A + iB).(u + iv) = E(u + iv) \quad (3.16)$$

est équivalent au problème réel symétrique $2N \times 2N$ suivant

$$\begin{pmatrix} A & -B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}. \quad (3.17)$$

Pour diagonaliser la matrice ci-dessus, que l'on note \mathcal{A} , nous utiliserons la librairie LAPACK [113]. Tout d'abord, la matrice \mathcal{A} est décomposée sous la forme $\mathcal{A} = QTQ^T$ où Q est orthogonale et T tridiagonale symétrique. Puis, la matrice T est mise sous la forme $S\Lambda S^T$ où S est orthogonale et Λ diagonale.

CHAPITRE 3 : DYNAMIQUE NUCLÉAIRE

De plus, les valeurs diagonales de Λ sont les valeurs propres de T et donc de \mathcal{A} . Les vecteurs-colonnes de S sont les vecteurs propres de T . Ainsi, les vecteurs propres de \mathcal{A} sont les vecteurs-colonnes de la matrice $Z = QS$.

3.1.1 Modèles simplifiés à deux degrés de liberté

3.1.1.1 Modèle 1

Nous allons décrire ici la base utilisée et le calcul de la matrice Hamiltonienne pour un modèle en dimension réduite. Nous allons considérer que le dihydrogène reste dans le plan xOz . Ce modèle contraint ne permet pas de décrire la rotation du dihydrogène dans l'espace. On utilisera ce dernier pour étudier les mouvements purement vibrationnels du dihydrogène par rapport à la surface. Ce modèle correspond à une description des atomes d'hydrogène à 2 coordonnées cartésiennes uniquement ce qui permet d'obtenir une forme particulièrement simple de l'Hamiltonien qui s'écrit

$$H_{2D} = -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial Z_H^2} - \frac{1}{2\mu r_e^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + W(Z_H, \theta) = T + W \quad (3.18)$$

où $M \simeq 3674.30 m_e$ est la masse totale du système H_2 et $\mu \simeq 918.58 m_e$ est sa masse réduite. Nous utiliserons un potentiel moyenné pour la coordonnée X_H du centre de masse. Le système ne possède alors plus que 2 degrés de liberté (Z_H, θ) .

L'ensemble des fonctions de base que l'on a considérées est de la forme

$$\varphi_{kl}(Z, \theta) = \chi_k(Z) \xi_l(\theta) \quad (3.19)$$

CHAPITRE 3 : DYNAMIQUE NUCLÉAIRE

avec $\theta \in [0, 2\pi]$, $Z \in [0, Z_{max}]$, $l \in \{0, \dots, N_\theta - 1\}$, $k \in \{1, \dots, N_Z\}$ (N_θ et N_Z paire) et où

$$\begin{cases} \xi_0(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \\ \xi_{2i}(\theta) = \frac{\cos(i\theta)}{\sqrt{\pi}} & 1 \leq i < \frac{N_\theta}{2} \\ \xi_{2i-1}(\theta) = \frac{\sin(i\theta)}{\sqrt{\pi}} & 1 \leq i \leq \frac{N_\theta}{2} \\ \chi_k(Z) = \sqrt{\frac{2}{Z_{max}}} \sin\left(k\pi \frac{Z}{Z_{max}}\right) & 1 \leq k \leq N_Z. \end{cases} \quad (3.20)$$

On a alors

$$\int_{-\infty}^{\infty} \chi_i^*(Z) \chi_j(Z) dZ = \delta_{ij} \quad (3.21)$$

et

$$\int_{-\infty}^{\infty} \xi_k^*(\theta) \xi_l(\theta) d\theta = \delta_{kl}. \quad (3.22)$$

De plus,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \chi_i^*(Z) \left(-\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) \chi_j(Z) dZ = \frac{ij \delta_{ij} \pi^2}{2M Z_{max}^2} \quad (3.23)$$

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \xi_k^*(\theta) \left(-\frac{1}{2\mu r_e^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) \xi_l(\theta) d\theta = \frac{A(l) \delta_{kl}}{2\mu r_e^2} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} A(l) = \frac{l^2}{4} & \text{si } l \in 2\mathbb{N} \\ A(l) = \frac{(l+1)^2}{4} & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.24)$$

Ainsi nous pouvons obtenir les éléments de matrice de H dans cette base. On pourra vérifier que H est bien une matrice réelle symétrique de taille $N_\theta \times N_Z$.

3.1.1.2 Modèle 2

Dans un second modèle à deux degrés de liberté, nous faisons les hypothèses suivantes : Tout d'abord, nous considérons seulement le mouvement vertical (Z) pour le centre de masse du dihydrogène. Ainsi, nous fixons $X = Y = 0$ et négligeons la dépendance du potentiel en X et Y et aussi l'énergie cinétique correspondante. De plus, l'approximation du rotateur rigide est utilisée pour la molécule H_2 , d'où $r = r_e$ et le terme d'énergie cinétique correspondant est négligé. Ceci est justifié par le fait que les énergies d'excitation vibrationnelles de H_2 sont beaucoup plus grandes que les énergies d'interaction calculées précédemment. Nous négligeons aussi dans ce modèle

CHAPITRE 3 : DYNAMIQUE NUCLÉAIRE

la dépendance en φ du potentiel, de telle sorte que le nombre quantique m devient exact. Donc, l'Hamiltonien du système écrit en 3.4 devient un Hamiltonien à 2 dimensions dépendant du nombre quantique m par le terme d'énergie cinétique $\frac{m^2}{m_H r_e^2 \sin^2 \theta}$, et celui-ci s'écrit comme

$$\hat{H}_{2D} = -\frac{1}{4m_H} \frac{\partial^2}{\partial Z^2} + \frac{1}{m_H r_e^2} \left[-\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] + W_{2D}(Z, \theta) \quad (3.25)$$

Nous devons alors effectuer plusieurs diagonalisations en faisant varier le paramètre m . L'espace de discrétisation pour l'obtention des valeurs propres de cet Hamiltonien est la base de fonctions suivantes :

$$\phi_{klm}(Z, \theta) = \chi_k(Z) \Theta_{lm}(\theta) \quad (3.26)$$

où $\Theta_{lm}(\theta)$ ($l \geq |m|$) sont les fonctions de Legendre associées. Nous en utiliserons 200 et pour la coordonnée Z , nous utiliserons 300 fonctions de bases Sinc-DVR [128] dans l'intervalle [2.6 - 18.5] Å. Les éléments de matrice de l'Hamiltonien 2D valent

$$\langle k'l' | \hat{H}_{2D} | kl \rangle = -\frac{\delta_{l'l}}{4m_H} \langle k' | \frac{\partial^2}{\partial Z^2} | k \rangle + \frac{\delta_{k'k} \delta_{l'l} l(l+1)}{m_H r_e^2} + \langle k'l' | W_{2D} | kl \rangle. \quad (3.27)$$

Pour évaluer les éléments de matrice du potentiel, la transformation DVR a été appliquée. Pour H₂ ou D₂ (D signifie atome de Deutérium), l'Hamiltonien est invariant par rapport à l'opération de symétrie $\theta \rightarrow \pi - \theta$, et donc la fonction d'onde doit être symétrique ou anti-symétrique par rapport à cette transformation. Pour le système HD, le potentiel n'est plus symétrique par rapport à cette transformation, puisque le centre de masse (CM) de HD n'est pas le centre de la liaison H-D. Ainsi, la modification du potentiel suivante est nécessaire :

$$W_{2D}^{HD}(Z_{CM}, \theta) = W_{2D}(Z_{CM} + \alpha \cos \theta, \theta) \quad (3.28)$$

CHAPITRE 3 : DYNAMIQUE NUCLÉAIRE

où Z_{CM} est la position du centre de masse de HD, et

$$\alpha = \frac{r_e}{2} \times \frac{M_D - M_H}{M_H + M_D}. \quad (3.29)$$

3.1.2 Modèle simplifié à trois degrés de liberté

Dans ce nouveau modèle, nous allons ajouter la coordonnée X_H au modèle 1. Nous considérerons l'intervalle $[0, NR_l]$ où R_l est la période du potentiel suivant X_H et N un nombre entier positif. Comme le potentiel est R_l -périodique, le théorème de Bloch et la condition aux limites de Born-Von-Karman ($\phi(X_H + NR_l) = \phi(X_H)$), permettent de se limiter à la propagation de $\phi(X_H)$ sur une maille primitive du réseau de Bravais (RB) $[0, R_l]$. De plus,

$$\phi(X_H) = \int_{\Gamma^*} \phi_q(X_H) e^{iqx} dq \quad (3.30)$$

où $\Gamma^* = [0, \frac{2\pi}{R_l}]$ est la première zone de Brillouin et les $\phi_q(X_H)$ s'écrivent

$$\phi_q(X_H) = \sum_{R \in RB} \phi(X_H + R) e^{-iq(X_H + R)} \quad (3.31)$$

et où les q peuvent se limiter aux valeurs $\frac{m}{N} \frac{2\pi}{R_l}$ avec $m=0,1,\dots,N-1$. Puisque nous travaillons avec les $\phi_q(X_H)$ et non $\phi(X_H)$, l'opérateur

$$-\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X_H^2} \quad (3.32)$$

se transforme en

$$-\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X_H^2} - \frac{iq}{M} \frac{\partial}{\partial X_H} + \frac{|q|^2}{2M}. \quad (3.33)$$

Ainsi, pour ce modèle, on a affaire à un ensemble de N Hamiltoniens de la forme

$$H_q = -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X_H^2} - \frac{iq}{M} \frac{\partial}{\partial X_H} + \frac{|q|^2}{2M} - \frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial Z_H^2} - \frac{1}{2\mu r_e^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + W(X_H, Z_H, \theta), \quad (3.34)$$

et donc il faudra faire N diagonalisations pour décrire le système et ainsi on obtiendra une structure de bande des niveaux d'énergie. Nous nous limiterons

à ce modèle car les calculs ne seront rapidement plus réalisables pour des modèles plus élaborés.

3.2 Méthode par dynamique quantique

3.2.1 Equations générales

Pour obtenir les grandeurs utiles pour étudier la spectroscopie du dihydrogène au-dessus de la surface (positions et intensités des pics d'absorption), nous allons faire évoluer le système en prenant comme état initial

$$|\Psi(0)\rangle = \mu_{dip}|0\rangle \quad (3.35)$$

où $|0\rangle$ est l'état fondamental du système. Puis nous allons calculer la fonction d'autocorrélation suivante :

$$C(t) = \Theta(t)\langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle, \quad (3.36)$$

où $\Theta(t)$ est la fonction de Heaviside. Comme

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_k C_k e^{-iE_k t} |k\rangle \quad (3.37)$$

avec $C_k = \langle k|\mu_{dip}|0\rangle$, on a alors

$$C(t) = \Theta(t) \sum_k |\langle k|\mu_{dip}|0\rangle|^2 e^{-iE_k t}. \quad (3.38)$$

Comme $\Theta(t)e^{-iE_k t} \notin L^1$, on ne peut pas prendre la transformée de Fourier de $C_A(t)$ dans L^1 . Cependant $\Theta(t)e^{-iE_k t}e^{-\eta t} \in L^1$ pour tout $\eta > 0$ et converge dans l'espace des distributions tempérées quand $\eta \rightarrow 0^+$ vers $\Theta(t)e^{-iE_k t}$. Ainsi, on peut définir la transformée de Fourier de $\Theta(t)e^{-iE_k t}$ qui sera égale par continuité à la limite quand $\eta \rightarrow 0^+$ de la transformée de Fourier de

CHAPITRE 3 : DYNAMIQUE NUCLÉAIRE

$\Theta(t)e^{-iE_k t}e^{-\eta t}$ que l'on peut calculer explicitement :

$$\int_0^{+\infty} e^{i(\omega - E_k + i\eta)t} dt = \frac{i}{\omega - E_k + i\eta} \xrightarrow{\eta \rightarrow 0^+} \pi \delta_{E_k} + i \text{v.p.} \left(\frac{1}{\omega - E_k} \right). \quad (3.39)$$

Ainsi, on a

$$\Re(\widehat{C}(\omega)) = \pi \sum_k^{\infty} |\langle k | \mu_{dip} | 0 \rangle|^2 \delta_{E_k}(\omega). \quad (3.40)$$

A partir de cette équation, on est maintenant capable de calculer les probabilités de transitions. Les positions des pics nous donneront les valeurs des E_k et les aires des pics nous fourniront les quantités $|\langle k | \mu_{dip} | 0 \rangle|^2$. Dans la pratique, on intègre jusqu'au temps de propagation T . Afin de lisser la partie réelle de la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation, nous allons utiliser un filtre lorentzien ou gaussien χ_T qui permet d'annuler progressivement la fonction d'autocorrélation en T . On devra alors calculer

$$\Re(\widehat{C}_{\chi_T}(\omega)) = \Re(\widehat{C}(\omega) * \widehat{\chi}_T(\omega)) = \Re(\widehat{C}(\omega)) * \widehat{\chi}_T(\omega) \approx \Re(\widehat{C}(\omega)) \quad (3.41)$$

puisque χ_T est réelle et paire et sa transformée de Fourier est proche de la distribution de Dirac δ_0 . En résumé, pour modéliser un spectre, c'est-à-dire connaître les positions des pics (E_k) et leur intensités ($|\langle k | \mu_{dip} | 0 \rangle|^2$), il suffit de calculer la partie réelle de la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation. Pour calculer cette dernière, nous utiliserons la méthode du "Split-Operator" que l'on va décrire en détail ci-dessous.

3.2.2 Méthode du Split-Operator

Pour étudier l'évolution au cours du temps de l'état du système, il faut résoudre l'équation de Schrödinger

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(X_H, Y_H, Z_H, \theta, \varphi, t) = H \Psi(X_H, Y_H, Z_H, \theta, \varphi, t) \quad (3.42)$$

CHAPITRE 3 : DYNAMIQUE NUCLÉAIRE

où Ψ est la fonction d'onde du système. On peut montrer à partir de cette équation et en se donnant un état initial $\Psi(t_0)$ que

$$\Psi(t) = U(t, t_0)\Psi(t_0) \quad (3.43)$$

où U est un opérateur linéaire appelé opérateur d'évolution. Ce dernier s'écrit

$$U(t, t_0) = e^{-i(t-t_0)H} \quad (3.44)$$

pour un Hamiltonien H ne dépendant pas du temps, ce qui est le cas pour notre étude. De plus, l'opérateur d'évolution peut être approximé de la façon suivante en utilisant la méthode du Split-Operator [114]

$$U(t + \Delta t, t) \simeq e^{-\frac{i\Delta t T}{2}} e^{-i\Delta t W} e^{-\frac{i\Delta t T}{2}} + o(\Delta t^2) \quad (3.45)$$

où T est la partie cinétique de l'Hamiltonien et W la partie potentielle. Ainsi pour obtenir l'état du système à l'instant $t > t_0$, nous allons appliquer à un état initial $\Psi(t_0)$ l'opérateur $U(t + \Delta t, t)^n$ tel que $n\Delta t = t - t_0$. Cette procédure s'appelle la méthode du split-operator [115] et conserve la norme L^2 ce qui sera une première vérification du bon fonctionnement du code de dynamique. Le pas de temps et le temps de propagation doivent être choisis en fonction de ce que l'on veut étudier. Dans notre cas c'est la spectroscopie ro-vibrationnelle du dihydrogène qui a pour gamme d'énergie le dixième de meV. La période correspondant à ces énergies est environ de $1,5 \times 10^6 \frac{\hbar}{E_H}$ (environ 35 ps). Il faudra donc étudier la dynamique sur un temps plus long. Le but du split-operator est de faciliter l'application de l'opérateur d'évolution sur la fonction d'onde. En effet, dans l'espace de Fourier l'opérateur cinétique a une forme très simple. On passera alors dans cet espace pour appliquer la partie cinétique, puis on effectuera la transformation inverse pour la partie potentielle. Notons que cette méthode a déjà été utilisée avec succès sur ces types de systèmes [19, 29, 116–119].

3.2.2.1 Discrétisation

Le but est d'inclure tous les degrés de liberté dans l'étude de la dynamique du dihydrogène au-dessus d'une surface. Nous allons uniquement décrire ici l'algorithme et la discrétisation sur le modèle en dimension réduite décrit en 3.1.1. Nous allons maintenant discuter de la manière de discrétiser les variables d'espace. Pour la coordonnée Z , nous allons étudier la dynamique sur l'intervalle $[0, Z_{max}]$ en utilisant une grille de N_Z points uniformément espacés ($\Delta Z = \frac{Z_{max}}{N_Z}$). De plus, on imposera les conditions aux bords pour la fonction d'onde $\Psi(0, \theta) = \Psi(Z_{max}, \theta) = 0$ pour tout $\theta \in [0, 2\pi]$. Pour la coordonnée θ , nous allons étudier la dynamique sur l'intervalle $[0, 2\pi]$ en utilisant une grille de N_θ points uniformément espacés ($\Delta\theta = \frac{2\pi}{N_\theta}$).

3.2.2.2 Transformée de Fourier rapide (FFT)

Pour effectuer les transformées de Fourier discrètes de la fonction d'onde, nous utiliserons l'algorithme de transformée de Fourier rapide (FFT) [120] qui a une complexité algorithmique en $N \log(N)$ où N est le nombre de points. Pour les fonctions à plusieurs variables, la FFT s'effectue à partir de plusieurs FFT à une variable. La plupart de ces FFT étant indépendantes les unes des autres, on peut ainsi paralléliser la procédure pour réduire considérablement le temps de calcul. La FFT permet aussi de revenir dans la représentation dans l'espace direct ; on parle alors de transformation inverse. Pour la coordonnée Z , nous utiliserons la FFT avec une base de sinus afin de bien vérifier les conditions aux limites. Notons que pour réaliser une FFT de la façon la plus efficace possible, les nombres de points N_Z et N_θ doivent être des puissances de 2.

3.2.2.3 Notations

Dans un souci pratique et afin de rendre les équations lisibles, nous allons introduire quelques notations. En voici la liste

$$\begin{aligned} W_{il} &= W(i\Delta Z, l\Delta\theta) \\ \Psi_{il} &= \Psi(i\Delta Z, l\Delta\theta) \\ \tilde{\Psi}_{il} &= \tilde{\Psi}(k_{Z_i}, k_{\theta_l}) \end{aligned} \quad (3.46)$$

où $\tilde{\Psi}$ est la transformée de Fourier discrète de Ψ . Les valeurs discrètes des coordonnées dans l'espace de Fourier valent

$$\left\{ \begin{array}{ll} k_{Z_i} = i \frac{\pi}{Z_{max}} & \forall i \in \{0, \dots, N_Z - 1\}, \\ k_{\theta_l} = l & \text{si } l < \frac{N_\theta}{2} \text{ et } l \in \{0, \dots, N_\theta - 1\}, \\ k_{\theta_l} = 0 & \text{si } l = \frac{N_\theta}{2}, \\ k_{\theta_l} = -l + 2 \left(l - \frac{N_\theta}{2} \right) & \text{si } l > \frac{N_\theta}{2} \text{ et } l \in \{0, \dots, N_\theta - 1\}. \end{array} \right. \quad (3.47)$$

3.2.2.4 Description de l'algorithme

Décrivons maintenant l'algorithme, basé sur la méthode du paquet d'onde dépendant du temps [121], pour faire évoluer la fonction d'onde Ψ de l'instant t à l'instant $t + \Delta t$.

- Etape 1 : On effectue une FFT à 2 dimensions pour passer en représentation de Fourier ($\Psi \rightarrow \tilde{\Psi}$). Afin d'appliquer la première partie de l'opérateur évolution, on modifie $\tilde{\Psi}$ de la façon suivante

$$\tilde{\Psi}_{il} \leftarrow \exp\left(-i \frac{\Delta t T(k_{Z_i}, k_{\theta_l})}{2}\right) \tilde{\Psi}_{il} \quad \forall i \in \{0, \dots, N_Z - 1\}, \forall l \in \{0, \dots, N_\theta - 1\} \quad (3.48)$$

où $T(k_{Z_i}, k_{\theta_l}) = \frac{1}{2M} k_{Z_i}^2 + \frac{1}{2\mu r_e^2} k_{\theta_l}^2$ est l'opérateur d'énergie cinétique dans l'espace de Fourier.

- Etape 2 : On repasse dans l'espace direct par FFT inverse. Puis, on fait

CHAPITRE 3 : DYNAMIQUE NUCLÉAIRE

agir la deuxième partie de l'opérateur d'évolution sur Ψ :

$$\Psi_{il} \leftarrow \exp(-i\Delta t W_{il}) \Psi_{il} \quad \forall i \in \{0, \dots, N_Z - 1\}, \forall l \in \{0, \dots, N_\theta - 1\} \quad (3.49)$$

- Etape 3 : On refait l'étape 1. Ainsi, nous avons appliqué l'opérateur d'évolution tout entier et donc fait évoluer la fonction d'onde Ψ de l'instant t à l'instant $t + \Delta t$.

- Etape 4 : On calcule la fonction d'autocorrélation $C(t + \Delta t)$:

$$C(t + \Delta t) \approx \sum_{i=0}^{N_Z-1} \sum_{l=0}^{N_\theta-1} \Psi_{il}^*(t = 0) * \Psi_{il}(t + \Delta t) * \Delta Z * \Delta \theta. \quad (3.50)$$

On appellera $g(t)$ le module au carré de cette fonction d'autocorrélation à l'instant t . Pour un état stationnaire, celle-ci devra être constante égale à 1 (on devra vérifier que c'est bien le cas). Pour faire évoluer le système jusqu'à un temps de propagation $T = n\Delta t$, il suffit de refaire les étapes de 1 à 4, n fois. A la fin de la propagation, on calculera alors la partie réelle de la transformée de Fourier de $C(t)$ pour différentes valeurs d'énergie ω :

$$\Re(\widehat{C}(\omega)) \approx \sum_{k=0}^n [(\Re[C(k\Delta t)] \cos(k * \Delta t * \omega) + \Im[C(k\Delta t)] \sin(k * \Delta t * \omega)) \Delta t]. \quad (3.51)$$

Comme nous discrétisons l'espace et le temps, il faudra alors comparer les résultats obtenus avec différents paramètres de discrétisation. Pour évaluer les résultats obtenus avec une grille d'espace à Δt et T donnés, on calculera la norme L^2 de la différence des parties réelles de la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation obtenues avec cette grille (N_Z, N_θ) et une grille de référence $(1024, 128)$:

$$G(N_\theta, N_Z) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} |\Re(\widehat{C}(\omega))[N_Z, N_\theta] - \Re(\widehat{C}(\omega))[1024, 128]|^2 d\omega}{\int_{-\infty}^{+\infty} |\Re(\widehat{C}(\omega))[1024, 128]|^2 d\omega}. \quad (3.52)$$

CHAPITRE 3 : DYNAMIQUE NUCLÉAIRE

Cela permettra de sélectionner la meilleure grille qui donnera des résultats convergés en minimisant le temps de calcul et l'espace mémoire.

Pour vérifier la convergence pour le pas de temps on fixera les autres paramètres et on comparera la norme L^2 de la différence des densités obtenues à la fin de la propagation avec un pas de temps de Δt et un pas de temps de référence ($1 \frac{\hbar}{E_H}$)

$$f(\Delta t) = \int_0^{2\pi} \int_0^{Z_{max}} |\rho(Z, \theta, 1 \frac{\hbar}{E_H}) - \rho(Z, \theta, \Delta t)|^2 d\theta dZ. \quad (3.53)$$

Comme la méthode du split-operator est en $o(\Delta t^2)$. Ceci permettra de sélectionner empiriquement le plus grand pas de temps admissible afin de minimiser le nombre de pas de temps nécessaire pour faire évoluer le système jusqu'à un temps T .

CHAPITRE 3 : DYNAMIQUE NUCLÉAIRE

Troisième partie

Résultats

Chapitre 4

Systeme Ag(100)/H₂

4.1 Calculs périodiques du potentiel

Pour l'étude du système Ag(100)/H₂, nous allons commencer par comparer les deux codes périodiques CRYSTAL et VASP afin d'évaluer lequel est le meilleur pour décrire la physisorption du dihydrogène.

4.1.1 Calculs CRYSTAL

4.1.1.1 Rotation suivant l'angle θ

Nous avons calculé les courbes de potentiel $E(Z_H)$ pour différentes valeurs d'angles θ (de 0 à 90°) pour passer d'une position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface au dessus d'un site top (T_{\perp}) à des orientations où il est parallèle (HTH et BTB) définies à la Figure 4.1. Notons que sur la Figure 4.1 la longueur r de la liaison H-H n'est pas bien représentée. Pour toutes les géométries étudiées avec le code CRYSTAL, la distance r entre les deux hydrogènes sera fixée à 0.74 Å.

Les fonctionnelles de type van der Waals n'étant pas implémentées dans le code CRYSTAL, nous avons testé plusieurs fonctionnelles et avons sélectionné la fonctionnelle PBEsol [126], cette dernière donnant des énergies d'interaction les plus proches de l'expérience (environ 30 meV [7,9]). Les résultats obtenus avec la fonctionnelle PBEsol sont exposés sur la Figure 4.2

CHAPITRE 4 : SYSTÈME $\text{Ag}(100)/\text{H}_2$

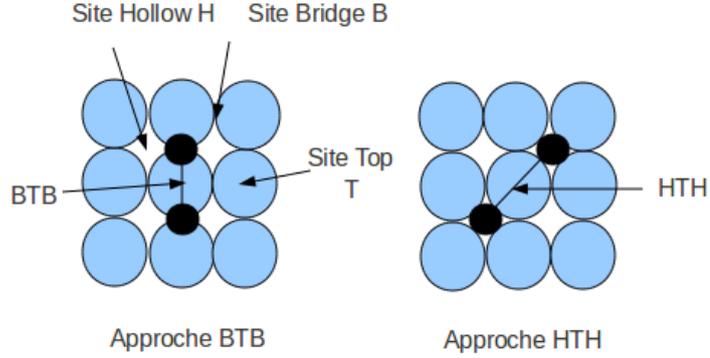


FIGURE 4.1: Schéma représentant les deux approches d'adsorption BTB et HTH de la molécule de dihydrogène parallèle à une surface (100). Attention, la longueur de la liaison H-H n'est pas bien représentée.

pour la rotation (T_{\perp} - HTH) et en Figure 4.3 pour la rotation (T_{\perp} - BTB). La profondeur du puits de physisorption ainsi que l'altitude Z_H d'équilibre pour les différents systèmes sont exposées dans la Table 4.1. La référence d'énergie est prise pour $Z_H=12 \text{ \AA}$.

Système	Z_p (Å)	E_p (meV)	Système	Z_p (Å)	E_p (meV)
T_{\perp}	3.0	-71.8	T_{\perp}	3.0	-71.8
$(T_{\perp} - \text{HTH})_{15}$	3.0	-70.3	$(T_{\perp} - \text{BTB})_{15}$	3.0	-70.4
$(T_{\perp} - \text{HTH})_{30}$	2.9	-66.7	$(T_{\perp} - \text{BTB})_{30}$	3.0	-66.9
$(T_{\perp} - \text{HTH})_{45}$	2.8	-62.1	$(T_{\perp} - \text{BTB})_{45}$	2.9	-61.8
$(T_{\perp} - \text{HTH})_{60}$	2.7	-58.0	$(T_{\perp} - \text{BTB})_{60}$	2.8	-57.5
$(T_{\perp} - \text{HTH})_{75}$	2.7	-55.1	$(T_{\perp} - \text{BTB})_{75}$	2.7	-54.4
HTH	2.7	-54.2	BTB	2.6	-53.8

TABLE 4.1: Puits de physisorption. Z_p : altitude du puits ; E_p : énergie du puits par rapport à l'énergie de l'état fondamental à $Z_H=12 \text{ \AA}$.

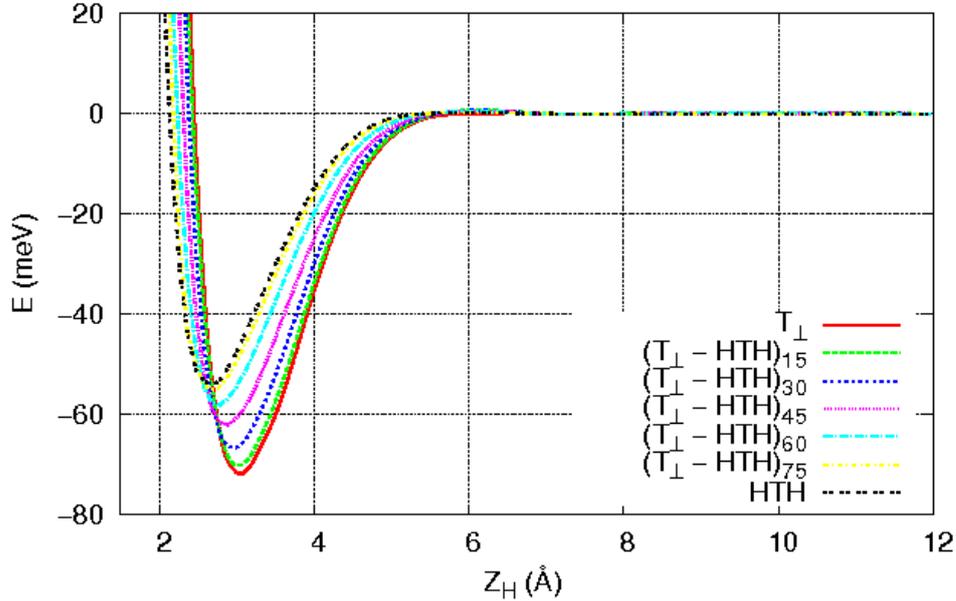


FIGURE 4.2: Etat fondamental du système suivant l'orientation de la molécule de dihydrogène de la position T_{\perp} (orientation perpendiculaire au dessus d'un top) à la position HTH. La notation $(T_{\perp} - \text{HTH})_x$ correspond à une orientation intermédiaire entre les deux avec un angle θ en degré qui vaut x .

L'approche perpendiculaire à la surface T_{\perp} est plus favorable que les deux approches parallèles (BTB et HTH). Entre l'approche T_{\perp} et BTB ou HTH, l'énergie de physisorption diminue et la distance d'équilibre Z_p du centre de masse du dihydrogène diminue légèrement. La rotation d'un angle θ au dessus d'un site T est donc anisotrope.

Les rotations $(T_{\perp} - \text{HTH})$ et $(T_{\perp} - \text{BTB})$ ont des comportements similaires, l'énergie de physisorption varie en fonction de l'angle θ comme une fonction sinusoïdale (cf Figure 4.1.1.1).

4.1.1.2 Rotation suivant l'angle φ

Nous allons maintenant exposer les résultats obtenus lors de la rotation entre deux positions où le dihydrogène reste parallèle à la surface (rotation selon φ). En effet, on peut obtenir une configuration HTH à partir d'une confi-

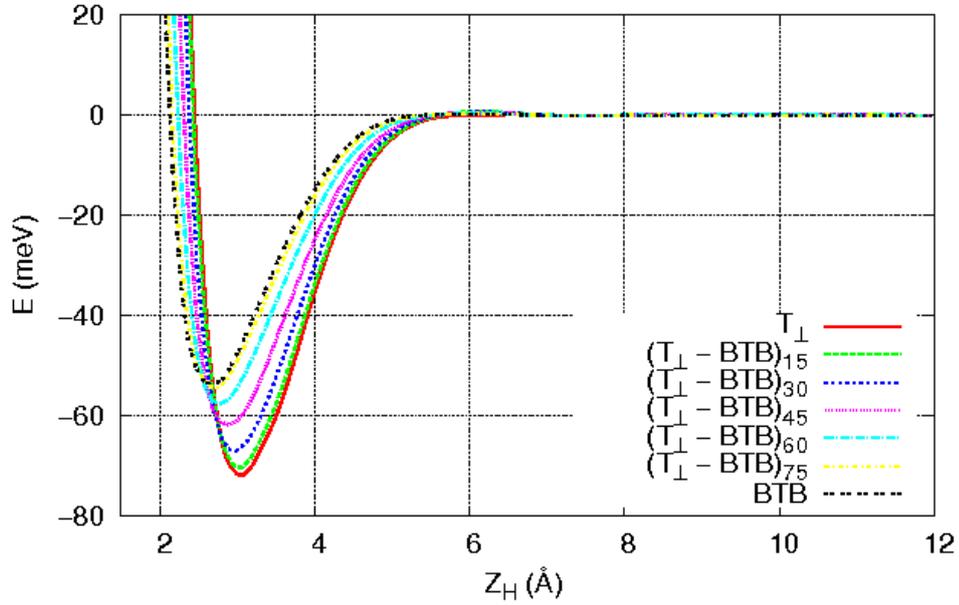


FIGURE 4.3: Etat fondamental du système suivant l'orientation de la molécule de dihydrogène de la position T_{\perp} (orientation perpendiculaire au dessus d'un top) à la position BTB. La notation $(T_{\perp} - BTB)_x$ correspond à une orientation intermédiaire entre les deux avec un angle θ en degré qui vaut x .

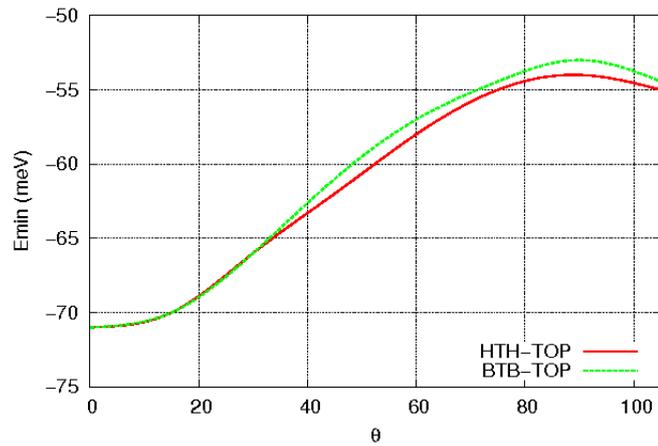


FIGURE 4.4: Energie de physisorption en fonction de l'angle θ en degré pour les rotations (HTH - T_{\perp}) et (BTB - T_{\perp}).

guration BTB par rotation de l'angle φ de 45°. Nous avons rassemblé les résultats pour différentes valeurs de rotation de l'angle φ dans la Table 4.2.

CHAPITRE 4 : SYSTÈME AG(100)/H₂

On remarque que l'énergie de l'état fondamental du système varie peu (< 0.5 meV) lorsqu'on fait varier l'angle φ d'une position BTB à HTH et qu'il n'y a pas de barrière pour la rotation entre BTB et HTH. La rotation suivant φ est donc ici quasi-isotrope.

(θ, φ)	Z_p (Å)	E_p (meV)
BTB	2.6	-53.8
(BTB - HTH) ₁₅	2.6	-53.7
(BTB - HTH) ₃₀	2.7	-54.3
HTH	2.7	-54.2

TABLE 4.2: Puits de physisorption. Z_p : altitude du puits; E_p : énergie du puits par rapport à l'énergie de l'état fondamental à $Z_H=12$ Å. La notation (BTB - HTH) _{x} correspond à une orientation intermédiaire entre les deux avec un angle φ en degré qui vaut x .

Ainsi, ces résultats nous ont permis de voir le comportement de l'énergie d'interaction suivant les rotations des angles θ et φ . Cependant, la dispersion n'a pas été prise en compte correctement. Ainsi, nous avons alors décidé d'utiliser le code VASP proposant des fonctionnelles de type van der Waals.

4.1.2 Calculs VASP

Avec le code VASP, nous avons dans un premier temps testé plusieurs fonctionnelles d'échange-corrélation pour plusieurs approches où le centre de masse du dihydrogène se situe au-dessus d'un atome de la surface d'argent (100). Nous trouvons des résultats convergés, pour toutes les fonctionnelles que l'on a considérées, avec une grille $7 \times 7 \times 1$ de points k et en utilisant la méthode Methfessel-Paxton au premier ordre avec une largeur $\sigma = 0.05$ eV. La supercellule est constituée de 36 atomes d'argent formant 4 couches et d'une molécule d'hydrogène (voir Figure 2.9). Nous avons alors remarqué que la fonctionnelle PBE donne des énergies d'interaction trop faibles (< 10 meV) et un mauvais comportement à longue portée. Ensuite, nous avons introduit un terme de dispersion explicite avec l'approche PBE+Grimme D3. Les énergies en fonction de Z_H du système au-dessus d'un site top avec

CHAPITRE 4 : SYSTÈME AG(100)/H₂

$\varphi = 0$ pour différents angles θ (0° , 45° , 90°) sont représentées en Figure 4.1.2.

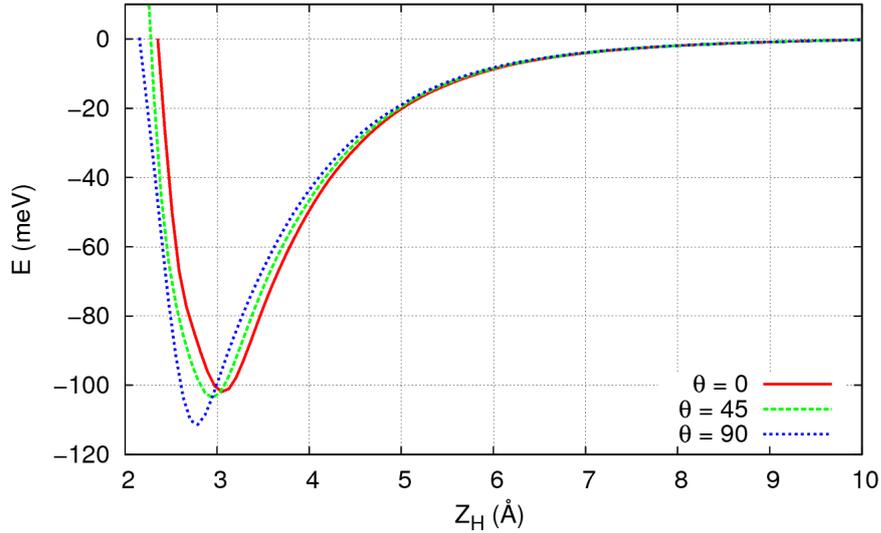


FIGURE 4.5: Energie de physisorption en fonction de Z_H pour différentes valeurs de l'angle θ en degré au dessus d'un site top avec $\varphi = 0$. Méthode : PBE+Grimme D3.

Comme nous pouvons le voir, l'énergie de physisorption est supérieure à 100 meV, ce qui est bien au-delà de la valeur expérimentale (environ 30 meV). Ainsi, l'approche de Grimme D3 surestime l'énergie d'interaction. Nous avons alors testé la fonctionnelle vdW-DF2. L'utilisation de cette dernière a été motivée par le fait qu'elle décrit correctement le puits de physisorption pour les systèmes H₂@Cu(100), Cu(111), Cu(110) [31, 32]. On a ainsi vérifié, sur des approches où le centre de masse du dihydrogène est au dessus d'un site top, que l'énergie de physisorption était relativement proche de l'expérience. Les résultats sont exposés en Figure 4.6. Nous avons donc décidé d'utiliser cette fonctionnelle pour le reste de notre étude.

Le potentiel à 5 dimensions a été obtenu en considérant des couples (X_H , Y_H) de façon à explorer tous les sites spécifiques d'adsorption. Pour chaque site, nous avons considéré 30 valeurs entre 2 et 10 Å pour la distance Z_H , et nous avons fait varier les angles θ et φ par pas de 45 degrés.

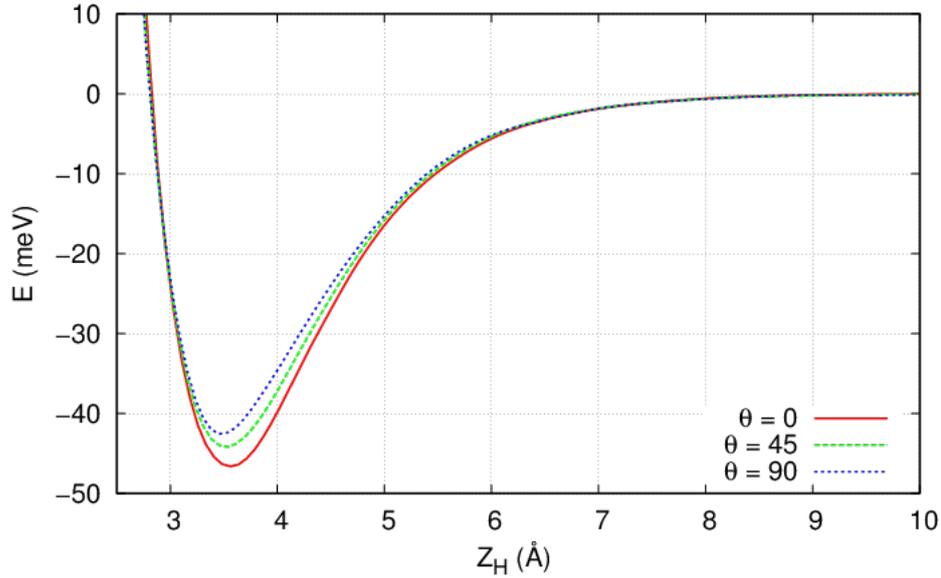


FIGURE 4.6: Energie d'interaction suivant Z_H pour différentes valeurs de θ en degré quand la molécule de dihydrogène est au-dessus d'un site top avec $\varphi = 0$. Méthode : vdW-DF2.

4.1.2.1 Evolution suivant l'angle φ

Nous avons tout d'abord remarqué le même comportement pour la rotation suivant l'angle φ qu'avec le code CRYSTAL. En effet, au-dessus d'un site top et avec deux orientations différentes $\theta = 90^\circ$ et $\theta = 45^\circ$, l'énergie de physisorption a une variation inférieure à 0.1 meV suivant l'angle φ . On en a donc conclu que l'énergie de physisorption d'une molécule de dihydrogène est quasi indépendante de l'angle φ quels que soient la position et l'angle θ . Ainsi, nous avons légitimement considéré un angle φ constant que l'on prendra égal à zéro pour le reste de l'étude.

4.1.2.2 Evolution suivant l'angle θ

Contrairement à la rotation suivant l'angle φ , la variation de l'angle θ induit une anisotropie comme on peut le voir dans la Figure 4.6 qui montre l'énergie d'interaction selon la coordonnée Z_H pour plusieurs valeurs d'angles θ quand le dihydrogène est au-dessus d'un site top. On remarque que l'orientation la plus favorable correspond à la molécule de dihydrogène perpendiculaire à la surface ($\theta = 0^\circ$) et que la moins stable est associée à H₂ orienté parallèlement à la surface ($\theta = 90^\circ$). Le même comportement a été visualisé pour tous les autres sites remarquables d'adsorption (B, H). La distance d'équilibre du dihydrogène dans le puits de physisorption (Z_H) est presque la même pour tous les sites d'adsorption et orientations, à savoir environ 3.55 Å (voir Table 4.3). Nous trouvons un rapport entre l'énergie de physisorption quand H₂ est perpendiculaire ou parallèle à la surface d'approximativement 1,15 ce qui est en accord avec le fait que la polarisabilité parallèle du dihydrogène est plus grande que la polarisabilité perpendiculaire. Cependant, la valeur obtenue est trop petite comparée au rapport de ces polarisabilités qui doit être égal à environ 1.30 ($\alpha_{\parallel} = 6.30 a_0^3$, $\alpha_{\perp} = 4.84 a_0^3$) [127]. Les valeurs caractéristiques (Z et E) du point d'énergie minimum pour les 3 sites remarquables de H₂ au-dessus de la surface sont données dans la Table 4.3 où \perp correspond à $\theta = 0^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ et \parallel correspond à $\theta = 90^\circ$, $\varphi = 0^\circ$.

	T	H	B
E_{\perp} (meV)	46.6	44.5	45.8
Z_{\perp} (Å)	3.55	3.55	3.55
E_{\parallel} (meV)	42.5	37.5	39.1
Z_{\parallel} (Å)	3.45	3.55	3.55

TABLE 4.3: Points caractéristiques de physisorption : Z est la position d'équilibre ; E est la profondeur du puits avec pour référence l'énergie à $Z_H = 10$ Å. Méthode : vdW-DF2.

A partir de la Table 4.3, on constate une très faible variation de l'énergie de physisorption suivant les sites d'adsorption, ce qui correspond à une très faible corrugation. Notons cependant que le site top est le plus favorable. Ainsi, au vu de ces résultats, on peut raisonnablement négliger les variations

du potentiel selon X, Y et φ et donc se limiter à un potentiel à 2 dimensions (Z_H et θ) pour les calculs spectroscopiques. En conséquence, on peut se focaliser sur le site top avec des méthodes plus élaborées qui sont accessibles avec un modèle de cluster.

4.1.3 Conclusions

Les calculs CRYSTAL et VASP donnent plusieurs caractéristiques identiques pour la surface d'énergie potentielle. En effet, les deux méthodes ont abouti à un potentiel ayant une faible corrugation, une quasi-isotropie par rapport à l'angle φ et une faible anisotropie par rapport à l'angle θ . Cependant, pour toutes les orientations de la molécule de dihydrogène, le puits de potentiel suivant la coordonnée Z obtenu avec CRYSTAL a une forme trop harmonique autour du minimum comparé à un potentiel plus complexe obtenu en fittant des résultats expérimentaux. Nous avons aussi remarqué que l'utilisation du code VASP avec des fonctionnelles de type van der Waals pouvait régler ce problème. Ainsi, les résultats obtenus avec ce dernier code sont plutôt prometteurs et nous effectuerons les calculs périodiques sur les autres systèmes directement avec celui-ci.

4.2 Calculs cluster

Le cluster, les pseudopotentiels, les bases et les symétries utilisés ici ont été décrits en détail en Section 2.4. Dans tous les calculs, le centre de masse du dihydrogène a été gardé sur l'axe Z au-dessus de l'atome central d'argent et la distance H-H a été fixée égale à la distance d'équilibre de la molécule de dihydrogène, soit $r_e = 0.74$ Å.

4.2.1 Calculs MCSCF et MRCI

Comme nous l'avons dit plus haut, les méthodes MCSCF et MRCI ne sont plus applicables si le nombre de déterminants N_{det} considéré est trop important et il faut donc restreindre l'espace actif. Nous avons alors défini

CHAPITRE 4 : SYSTÈME AG(100)/H₂

un ensemble de {16,7,7,4} orbitales respectivement de symétrie a_1, b_1, b_2, a_2 pouvant être occupées, laissant 550 orbitales virtuelles (non-occupées). Dans cet ensemble, les orbitales 4s et 4p des atomes d'argent centraux des 1^{ère} et 3^{ème} couches ont été gelées, c'est-à-dire qu'elles restent doublement occupées dans toutes les configurations et qu'elles ne sont pas optimisées dans le calcul MCSCF. Nous avons aussi fermé les orbitales 4d de ces deux atomes ainsi que des combinaisons d'orbitales 5s de divers atomes d'argent, c'est-à-dire que ces orbitales restent doublement occupées mais sont tout de même optimisées. Nous avons effectué le calcul MCSCF en considérant 5 états électroniques (2 de symétrie A_1 , et un pour les symétries A_2, B_1 et B_2). Lorsque le dihydrogène est perpendiculaire à la surface ou parallèle à la surface avec $\varphi = 0^\circ$ (BTB), l'état fondamental est de symétrie A_1 . L'énergie de l'état fondamental en fonction de l'altitude Z_H pour les approches parallèle et perpendiculaire est tracée en Figure 4.7. Nous avons aussi vérifié que les premiers états excités étaient assez éloignés du fondamental quelle que soit l'approche ($\Delta E > 0.2$ eV).

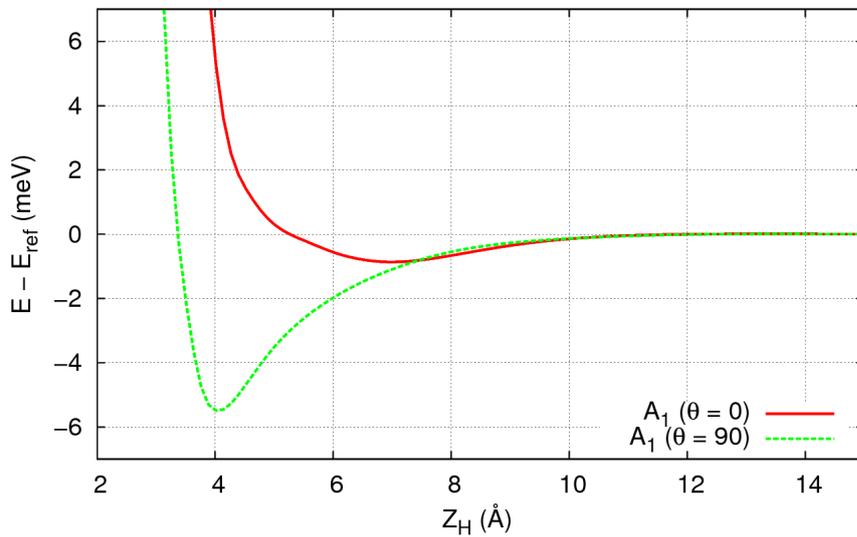


FIGURE 4.7: Energie de l'état fondamental suivant Z_H pour différentes valeurs de θ en degré quand la molécule de dihydrogène est au-dessus d'un site top. E_{ref} correspond à l'énergie pour $Z_H = 15$ Å. Méthode : MCSCF.

Pour chacune de ces deux approches, l'état fondamental présente un puits de

CHAPITRE 4 : SYSTÈME AG(100)/H₂

physisorption. Les orbitales moléculaires OMs mises en jeu pour la liaison de van der Waals sont décrites brièvement ci-dessous :

- Pour l'approche perpendiculaire : Il y a une interaction entre la σ_g du dihydrogène avec l'orbitale 5s de l'atome central de la première couche du cluster.

- Pour l'approche parallèle : Il y a deux interactions mises en jeu. La première est une interaction mettant en jeu la σ_g du dihydrogène et l'orbitale 4p_z de l'atome central de la première couche du cluster. La seconde est une interaction mettant en jeu la σ_u^* du dihydrogène et les orbitales 5s de tous les atomes d'argent de la seconde couche.

Les caractéristiques des minima sont exposées en Table 4.4. On remarque que, contrairement aux approches DFT périodiques, l'orientation la plus stable correspond à la molécule de dihydrogène parallèle à la surface. De plus, les valeurs des énergies de physisorption sont trop faibles comparées aux valeurs expérimentales.

	E_p (meV)	Z_p (Å)	C_i	d_i
$\theta = 0$	0.86	7.0	(...)7b ₁ ² 4a ₂ ²	0.67
			(...)7b ₂ ² 4a ₂ ²	-0.67
$\theta = 90$	5.3	4.0	(...)7b ₁ ² 4a ₂ ²	0.67
			(...)7b ₂ ² 4a ₂ ²	-0.67

TABLE 4.4: Position et profondeur du puits de physisorption obtenues avec la méthode MCSCF. E_p : profondeur du puits ; Z_p : position du fond du puits ; C_i : configurations dominantes ; d_i : coefficient de la configuration ; (...) = (1a₁²...13a₁²1b₁²...6b₁²1b₂²...6b₂²1a₂²...3a₂²).

On peut considérer que l'état fondamental pour ces deux orientations est pratiquement mono-configurationnel. Ainsi, la méthode Coupled Cluster est peut-être envisageable. Toutefois, on a regardé ce que donnait la méthode MRCI avec un seuil de 0.05 pour les configurations de référence. Les courbes d'énergies suivant Z pour deux orientations du dihydrogène ($\theta = 0^\circ$ et 90°) sont exposées en Figure 4.8. On constate que cette méthode creuse grandement les puits de potentiel (environ 70 meV pour les deux orientations). On

CHAPITRE 4 : SYSTÈME AG(100)/H₂

remarque aussi que les distances d'équilibre sont beaucoup plus proches que celles obtenues avec la méthode MCSCF (2.6 Å quand H₂ est parallèle à la surface et 3 Å lorsqu'il est perpendiculaire). Cependant, ce potentiel présente peu d'anisotropie par rapport à θ et est trop profond par rapport à l'énergie de physisorption expérimentale ; Ce résultat montre le rôle essentiel de l'espace actif dans ces calculs. Malheureusement la taille des calculs ne nous a pas permis d'optimiser cet espace.

De plus, pour ces deux orientations, les composantes suivant Z du moment dipolaire du système en fonction de Z ont été calculées avec la méthode MRCI+Q et sont tracées en Figure 4.9.

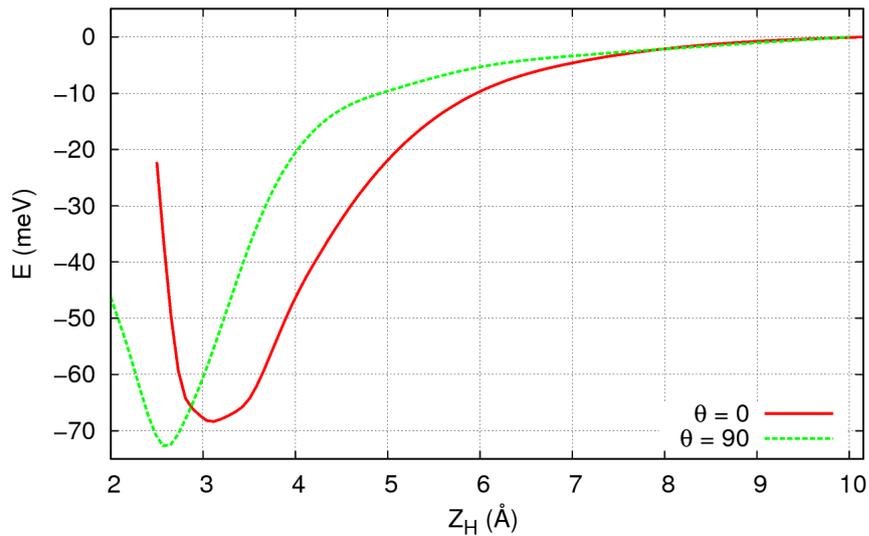


FIGURE 4.8: Energie d'interaction selon Z_H pour plusieurs valeurs de θ quand le dihydrogène est au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. Méthode : MRCI+Q.

4.2.2 Calculs Coupled Cluster

S'appuyant sur le caractère mono-configurationnel de la fonction d'onde obtenue dans le calcul MCSCF, nous avons effectué des calculs, toujours

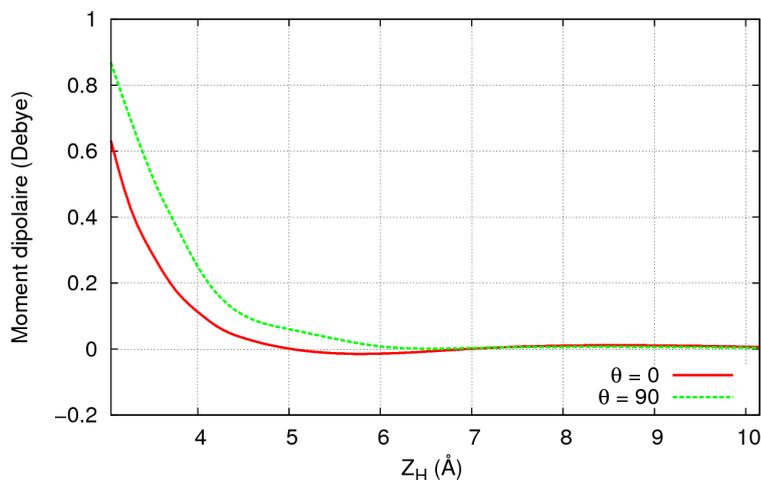


FIGURE 4.9: Moments dipolaires selon Z_H pour plusieurs valeurs d'angle θ en degré quand le dihydrogène est au-dessus d'un site top. Méthode : MRCI+Q (fonction propre).

au-dessus d'un site top, avec la méthode Coupled Cluster en prenant en compte l'erreur de superposition de bases (BSSE). La BSSE a pour effet de diviser l'énergie de physisorption par environ un facteur 2. Les courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental en fonction de la coordonnée Z_H pour différentes valeurs d'angle θ ($\varphi = 0^\circ$) sont exposées en Figure 4.10. Une forte anisotropie par rapport à l'angle θ est observée, avec une énergie de physisorption égale à 49 meV pour $\theta = 90^\circ$ et 16 meV pour $\theta = 0^\circ$. On trouve ainsi, contrairement aux calculs périodiques, que H₂ est plus stable quand il est parallèle à la surface ($\theta = 90^\circ$). Ce résultat contraire à l'ordre des polarisabilités de H₂ est surprenant et ne peut être justifié ici.

4.2.3 Conclusions

Les résultats obtenus avec des méthodes hautement corrélées montrent que l'orientation la plus stable pour le dihydrogène est quand celui-ci est parallèle à la surface d'argent (100). Par rapport à l'expérience, la profondeur du puits de potentiel est sous-estimée avec la méthode MCSCF, surestimée avec la méthode MRCI et est plutôt satisfaisante avec la méthode CCSD(T)+BSSE. Ainsi, on a sélectionné cette dernière pour la procédure d'incorporation dans

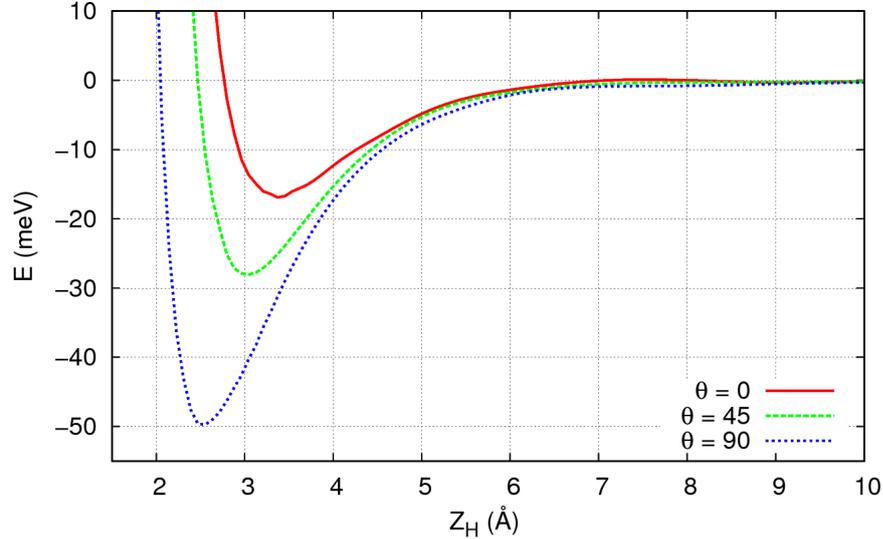


FIGURE 4.10: Energie d'interaction selon Z_H pour plusieurs valeurs de θ quand le dihydrogène est au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. Méthode : CCSD(T)+BSSE.

la section suivante.

4.3 Procédure d'incorporation

Nous avons utilisé une approche ONIOM pour incorporer le cluster dans une structure périodique (voir Section 2.5). Le potentiel d'incorporation ONIOM que l'on a réalisé est décrit de la façon suivante :

$$E_{tot}^{ONIOM} = E_{cluster}^{HL} - E_{cluster}^{LL} + E_{slab}^{LL}, \quad (4.1)$$

où ici le haut niveau de calcul (HL) correspond à la méthode CCSD(T)+BSSE et le faible niveau (LL) correspond à la DFT et l'utilisation de la fonctionnelle vdW-DF2. L'énergie $E_{cluster}^{LL}$ a été calculée avec le code VASP. Nous avons pour cela reproduit le cluster de 22 atomes d'argent avec du vide de telle sorte que la distance entre deux clusters soit de 20 Å. L'énergie d'interaction $E_{cluster}^{LL}$ a été tracée en fonction de la coordonnée Z_H pour différentes valeurs

d'angle θ en Figure 4.11. On remarque ici que la position la plus stable est quand le dihydrogène est parallèle à la surface comme dans le calcul plus précis en modèle cluster. L'énergie ONIOM a été tracée en fonction de la coordonnée Z_H pour différentes valeurs d'angle θ en Figure 4.12. Nous pouvons constater en Table 4.5 que la profondeur du puits de physisorption est inférieur à la valeur de l'énergie de physisorption expérimentale (environ 30 meV). De plus, la rotation suivant l'angle θ est quasi-isotrope. Ainsi, on obtient un potentiel ONIOM peu satisfaisant par rapport à l'expérience. Ceci provient sans doute du fait qu'une telle approche n'est pas fiable quand on combine deux potentiels radicalement différents (la position la plus favorable est perpendiculaire pour les calculs périodique et parallèle pour les calculs sur le cluster).

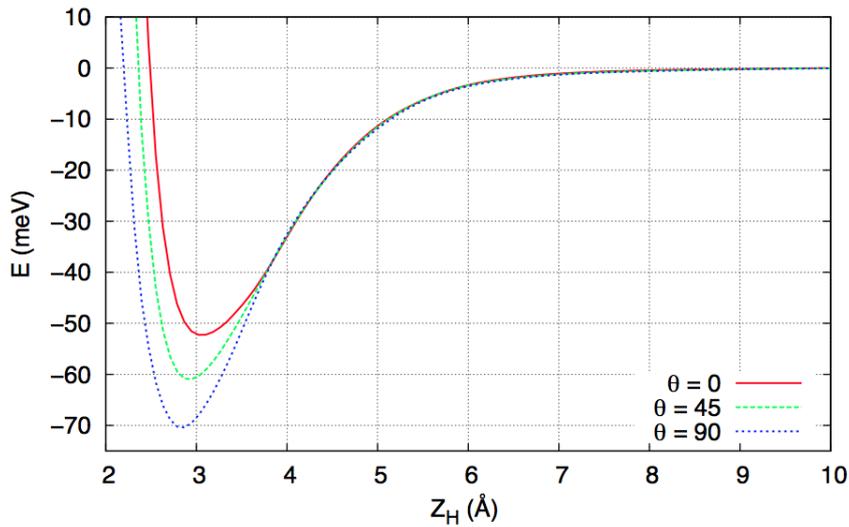


FIGURE 4.11: Energie d'interaction selon Z_H pour plusieurs valeurs de θ en degré quand le dihydrogène est au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. Méthode : cluster + vdW-DF2.

	Z_P (Å)	E_P (meV)
$\theta = 0$	4.0	-18.8
$\theta = 90$	3.7	-19.4

TABLE 4.5: Points caractéristiques de physisorption : Z_P est la position d'équilibre; E_P est la profondeur du puits avec pour référence l'énergie à $Z_H = 12$ Å. Approche d'incorporation.

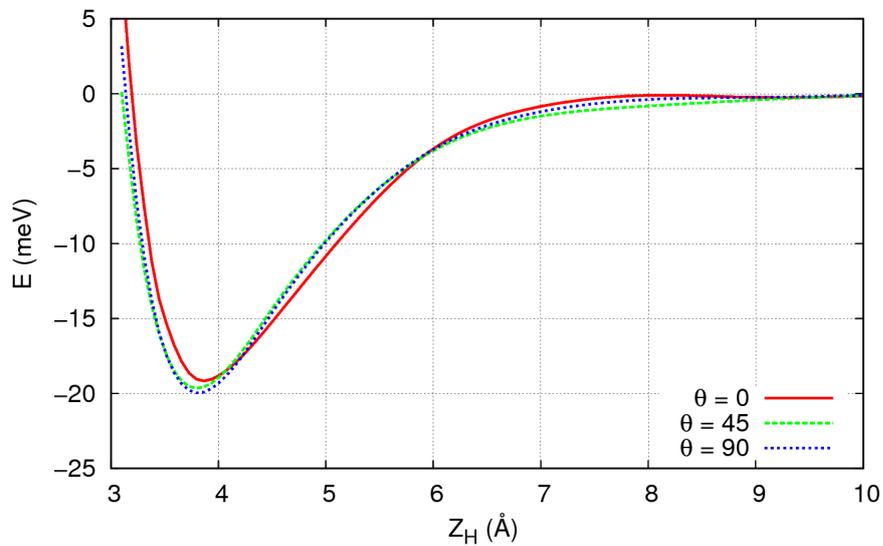


FIGURE 4.12: Energie d'interaction selon Z_H pour plusieurs valeurs de θ en degré quand le dihydrogène est au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. Méthode : ONIOM.

4.4 Calculs spectroscopiques

4.4.1 Calculs par dynamique quantique

4.4.1.1 Choix des paramètres - Potentiel périodique

Nous avons commencé par étudier la dynamique avec le modèle 1 à deux degrés de liberté avec le potentiel périodique obtenu avec VASP. Dans un premier temps, nous avons effectué différents tests afin de sélectionner le meilleur jeu de paramètres qui donnera de bons résultats en minimisant le

CHAPITRE 4 : SYSTÈME AG(100)/H₂

temps de calcul et l'espace mémoire. Nous prenons comme paramètre de base ($T = 2 \times 10^6 \frac{\hbar}{E_H} \approx 45$ ps, $\Delta t = 100 \frac{\hbar}{E_H}$) et nous avons choisi d'écrire l'état initial comme un produit de fonctions à une coordonnée

$$\Psi(t_0) = \phi(Z, t_0)\phi(\theta, t_0) \quad (4.2)$$

où nous posons

$$\begin{cases} \phi(Z, t_0) = \frac{1}{\sigma_Z \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(Z-Z_0)^2}{2\sigma_Z^2}} \\ \phi(\theta, t_0) = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{cases} \quad (4.3)$$

avec $\sigma_Z = 1 a_0$ et $Z_0 = 7.5 a_0$ (gaussienne à peu près centrée au niveau du puits). Les résultats obtenus pour la fonction G définie en (3.52) pour différentes grilles sont exposés en Table 4.6. On trouve des résultats convergés pour une grille (16, 32).

(N_θ, N_Z)	$G(N_\theta, N_Z)$
(8 , 64)	0.9920
(16 , 16)	2.2797
(16 , 32)	0.0029
(64, 512)	0.0001

TABLE 4.6: Valeurs de la fonction G pour différentes grilles.

Nous avons aussi fait varier le pas de temps Δt en gardant les autres paramètres identiques ($N_\theta = 16, N_Z = 32, T = 2 \times 10^6 \frac{\hbar}{E_H} \approx 45$ ps, et avec le même état initial que précédemment). Dans la Table 4.7 sont données des valeurs de la fonction f définie en (3.53) pour plusieurs pas de temps Δt . On constate qu'il y a convergence des résultats pour un pas de temps de $100 \frac{\hbar}{E_H}$.

4.4.1.2 Comparaison entre potentiel périodique et potentiel d'incorporation

Pour connaître les valeurs des énergies des états liés dans les différents puits de potentiel, on a fait évoluer l'état initial $|\Psi(0)\rangle = \mu_{dip}|0\rangle$ où μ_{dip} est le moment dipolaire au niveau MRCI et $|0\rangle$ est l'état fondamental calculé

CHAPITRE 4 : SYSTÈME AG(100)/H₂

Δt	f
100000	0.189
10000	0.184
1000	0.050
100	0.00007
10	0
1	0

TABLE 4.7: Valeurs de la fonction f pour différentes valeurs de pas de temps.

en diagonalisant un Hamiltonien à 2D (méthode décrite en section 3.1.1.1). Pour la dynamique, les paramètres suivants ont été utilisés $T = 2 \times 10^6 \frac{\hbar}{E_H} \approx 45$ ps, $\Delta t = 100 \frac{\hbar}{E_H}$, $N_Z = 32$ et $N_\theta = 16$. Les énergies des niveaux sont données en Table 4.8 pour les 2 potentiels (périodique et d'incorporation). On remarque qu'il y a beaucoup plus d'états liés pour le potentiel obtenu au niveau périodique. Cela est dû au fait que celui-ci est deux fois plus profond. On observe aussi que les écarts en énergie des niveaux ne sont pas les mêmes avec les deux potentiels. Pour le potentiel DFT périodique, qui a une très faible anisotropie suivant l'angle θ , on peut identifier les états rotationnels j à partir de la formule Bj^2 , où B est la constante rotationnelle de la molécule H₂ rigide (B=60.86 cm⁻¹=7.54 meV). Dans le cas du potentiel d'incorporation qui est quasi-isotrope par rapport à la rotation suivant θ , on retrouve bien que le dihydrogène se comporte comme un rotateur rigide. En effet, le premier état rotationnel a un écart énergétique de 7.5 meV avec le fondamental, ce qui correspond bien à la valeur Bj^2 avec $j = 1$. Ainsi, les niveaux purement vibrationnels (au moins les premiers) et leurs différences d'énergie avec l'état fondamental ont pu être identifiés (on note ν le nombre quantique associé à la vibration de la molécule selon l'axe Z). Ces valeurs ainsi que les éléments de matrice du moment dipolaire pour les états correspondants sont exposés en Table 4.9 pour l'approche périodique et en Table 4.10 pour l'approche d'incorporation.

CHAPITRE 4 : SYSTÈME Ag(100)/H₂

Etat	E_{dyn} (meV) Periodique	E_{dyn} (meV) Incorporation
0	-37.1 ($\nu=0, j=0$)	-14.8 ($\nu=0, j=0$)
1	-30.4	-7.5 ($\nu=1, j=0$)
2	-28.6	-7.3
3	-24.0 ($\nu=1, j=0$)	-7.2
4	-17.2	-2.4 ($\nu=2, j=0$)
5	-15.7	-0.1
6	-13.7 ($\nu=2, j=0$)	
7	-6.9	
8	-6.8	
9	-6.6	
10	-6.0	
11	-5.6	
12	-1.5	

TABLE 4.8: Energies des états liés obtenues par dynamique quantique pour les différents potentiels. Les énergies des niveaux purement vibrationnels que l'on peut identifier sont désignées par 2 nombres quantiques, ν pour la vibration selon l'axe Z et j pour la rotation associée à l'angle θ .

	Approche périodique		Exp Ag(111)/H ₂ [7]	Exp Ag(110)/H ₂ [10]
ν ($j=0$)	$\langle \nu \mu_{dip} 0 \rangle$	ΔE	ΔE	ΔE
0	0.32	0	0	0
1	0.12	13.1	8.9	9.5
2	0.06	23.5	15.6	15.9

TABLE 4.9: Energies de transition $\Delta E = E_\nu - E_0$ en meV entre les premiers niveaux purement vibrationnels ($\nu=0,1,2$ avec $j=0$) avec l'état fondamental ($\nu=0, j=0$) et éléments de matrice du moment dipolaire en Debye pour les états correspondants. Approche périodique.

On constate des résultats très différents entre les deux potentiels considérés. En effet, avec le potentiel calculé au niveau périodique, on surestime l'écart énergétique des différents niveaux de vibrations avec l'état fondamental alors que ceux-ci sont sous-estimés avec le potentiel d'incorporation. Cela peut être expliqué par l'obtention de potentiels respectivement trop et pas assez profonds (l'énergie fondamentale expérimentale est d'environ -25 meV). Cependant les résultats obtenus avec le potentiel d'incorporation sont ici pas

CHAPITRE 4 : SYSTÈME Ag(100)/H₂

ν (j=0)	Incorporation		Exp Ag(111)/H ₂ [7]	Exp Ag(110)/H ₂ [10]
	$\langle \nu \mu_{dip} 0 \rangle$	ΔE	ΔE	ΔE
0	0.20	0	0	0
1	0.11	7.4	8.9	9.5
2	0.05	12.4	15.6	15.9
3	0.03	16.0	20.3	20.5

TABLE 4.10: Energies de transition $\Delta E = E_\nu - E_0$ en meV entre les premiers niveaux purement vibrationnels ($\nu=0,1,2,3$ avec $j=0$) avec l'état fondamental ($\nu=0, j=0$) et éléments de matrice du moment dipolaire en Debye pour les états correspondants. Approche d'incorporation.

fiable car le potentiel cluster et périodique sont totalement différents. Ainsi, il est plus logique de considérer le potentiel périodique pour la simulation du spectre. Les résultats pour les éléments de matrice du moment dipolaire montrent qu'ils dépendent très peu du potentiel considéré. Cela montre que le recouvrement entre les fonctions d'onde des différents états considérés varie très peu suivant le potentiel. On peut alors dire que les fonctions d'onde ont plus ou moins les mêmes formes pour tous les potentiels. Cependant, il n'existe pas de résultats expérimentaux auxquels comparer les valeurs obtenues pour les éléments de matrice du moment dipolaire. Notons que ces derniers sont plus élevées d'un ordre de grandeur que ceux obtenus au niveau expérimental pour le système Cu(100)/H₂. Pour obtenir des résultats plus proche de l'expérience, on peut envisager de calculer le moment dipolaire du système avec des calculs Finite Field MRCI. Le spectre vibrationnel simulé obtenu avec la formule 3.2 et le potentiel de DFT-périodique est représenté en Figure 4.13. On remarque que les transitions vers le premier, second et troisième états vibrationnels excités sont très peu intenses. On observe un facteur 5 pour l'intensité entre la première transition et la seconde.

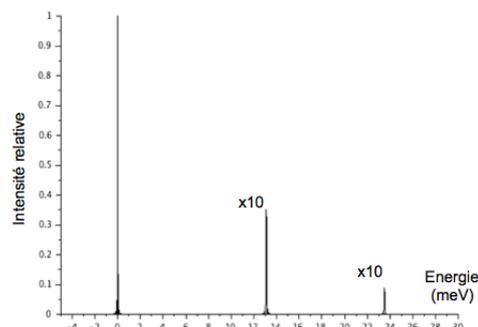


FIGURE 4.13: Spectre simulé pour les transitions vibrationnelles, normalisé à partir du pic élastique spéculaire. Approche périodique.

4.5 Conclusions

Contrairement aux calculs périodiques, nous devons nous limiter aux coordonnées Z et θ pour les calculs effectués lorsque l'on modélise la surface par un cluster. Les résultats avec les calculs MCSCF donnent des énergies de physisorption pour les différentes orientations trop petites par rapport à l'expérience. Il est alors nécessaire d'utiliser une autre méthode de calculs plus élaborée pour traiter ces types d'interactions comme la méthode MRCI ou Coupled Cluster qui est envisageable puisque les calculs MCSCF montrent que l'état fondamental électronique est quasi mono-configurationnel. On a vu que les calculs MRCI surestiment l'énergie de physisorption alors que l'on obtient un bon ordre de grandeur avec les calculs Coupled cluster avec prise en compte de la BSSE. Cependant, le rapport de l'énergie de physisorption perpendiculaire sur l'énergie de physisorption parallèle est en désaccord avec le rapport des polarisabilités du dihydrogène. La procédure d'incorporation pour ce système donne un potentiel avec une profondeur de puits pour la coordonnée Z un peu trop faible. De plus, celui-ci est quasi-isotrope pour la coordonnée θ . Cela peut être expliqué par le fait qu'il n'est pas légitime d'appliquer cette procédure lorsque le potentiel cluster et périodique ont des comportements différents. Ainsi les résultats obtenus avec cette méthode ne veulent rien dire d'un point de vue théorique. Les résultats de l'analyse spectroscopique montrent qu'avec le potentiel périodique obtenu avec VASP, il y a une surestimation des énergies de transition entre les premiers niveaux

CHAPITRE 4 : SYSTÈME AG(100)/H₂

vibrationnels par rapport à l'expérience. En conclusion, il n'a pas été possible d'obtenir un potentiel fiable sur cet exemple avec les possibilités de calculs dont nous disposons.

Chapitre 5

Systeme Cu(100)/H₂

5.1 Calculs périodiques du potentiel

Pour l'étude périodique du système Cu(100)/H₂, nous avons uniquement considéré le code VASP et l'application de la fonctionnelle vdW-DF2. Nous avons dans un premier temps regardé l'effet de la taille de la supercellule utilisée, notamment le nombre de couches de celle-ci. Tous les calculs ont été effectués avec une grille de points k de $6 \times 6 \times 1$ et une largeur $\sigma = 0.04$ eV (paramètres suffisants pour avoir des résultats convergés). Pour quantifier l'effet de la supercellule, nous avons calculé l'énergie du système en fonction de Z_H pour deux orientations ($\theta = 0^\circ$ et $\theta = 90^\circ$) au-dessus d'un site top. Les résultats pour deux supercellules, la première composée de 27 atomes de cuivre formant 3 couches et la seconde composée de 36 atomes de cuivre formant 4 couches, sont exposés en Figure 5.1. On remarque une différence pour l'énergie de physisorption de 3 à 4 meV suivant l'orientation. De plus, nous avons vérifié que l'énergie variait très peu (environ 1 meV) avec une supercellule à 5 couches. Ainsi, nous avons sélectionné la supercellule à 4 couches pour le reste de notre étude par calculs périodiques.

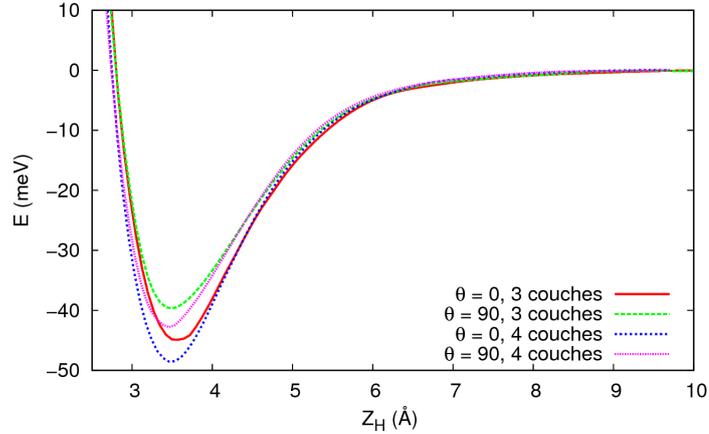


FIGURE 5.1: Energie d'interaction selon Z_H pour plusieurs valeurs de θ en degré et différentes supercellules quand le dihydrogène est au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. Méthode : vdW-DF2.

5.1.1 Evolution suivant l'angle φ

De la même façon qu'avec le système $\text{Ag}(100)/\text{H}_2$, nous avons vérifié que la rotation suivant l'angle φ était quasi-isotrope, comme on peut le voir clairement sur les courbes de potentiel, pour différentes valeurs de φ pour une orientation parallèle au-dessus d'un site top, tracées en Figure 5.2. Pour plus de clarté, nous avons rassemblé les profondeurs des puits de potentiels pour chaque valeurs de φ en Table 5.1, on constate en effet une variation inférieure ou égale à 0.3 meV. Le même comportement a été obtenu au-dessus des autres sites remarquables d'adsorptions et avec des orientations différentes. On a donc pris φ constant égal à 0° pour la suite de notre étude périodique.

	E_p (meV)
BTB - $\varphi = 0$	42.7
$\varphi = 15$	42.8
$\varphi = 30$	43.0
HTH - $\varphi = 45$	43.0

TABLE 5.1: E_p : énergie du puits par rapport à l'énergie de l'état fondamental à $Z_H=12$ Å pour différentes valeurs de φ en degré.

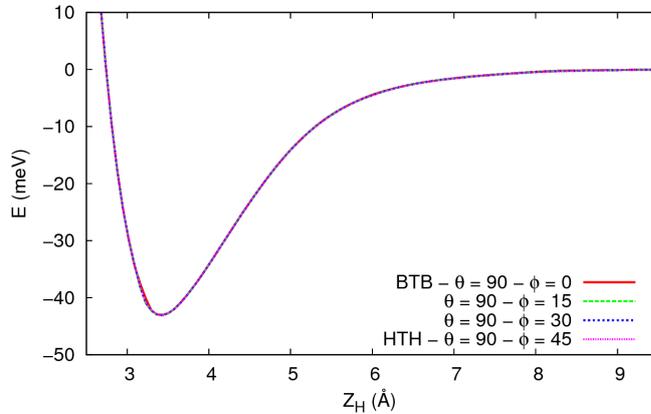


FIGURE 5.2: Énergie d'interaction selon Z_H pour plusieurs valeurs d'angle hélicoptère φ en degré quand le dihydrogène parallèle au-dessus d'un site top. $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface Méthode : vdW-DF2.

5.1.2 Etude de la corrugation

Pour l'évolution suivant l'angle θ , on retrouve des résultats similaires à ceux obtenus avec le système Ag(100)/H₂, c'est-à-dire que la rotation est anisotrope et que l'orientation la plus stable est en général quand le dihydrogène est perpendiculaire à la surface quel que soit le site d'adsorption. Pour avoir une meilleure description de la corrugation, nous avons fait en plus ici des calculs à des positions intermédiaires entre deux sites d'adsorption différents (T-B : entre top et bridge, B-H : entre bridge et hollow). Les valeurs caractéristiques relatives au minimum sont exposées en Table 5.2 pour les différentes positions (X_H, Y_H) que l'on a considérées. On obtient un rapport entre énergie de physisorption perpendiculaire et parallèle d'environ 1.15,

CHAPITRE 5 : SYSTÈME CU(100)/H₂

qui est le même que celui obtenu avec le système Ag(100)/H₂. Le site le plus stable reste le site top, et le moins stable le site hollow. Cependant la corrugation n'est pas très marquée (2 meV en position perpendiculaire et 4 meV en position parallèle).

	T	T-B	B	B-H	H
E _⊥ (meV)	48.6	48.3	47.9	47.4	46.7
Z _⊥ (Å)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
E _{//} (meV)	42.7	41.8	40.3	39.8	38.9
Z _{//} (Å)	3.4	3.4	3.5	3.5	3.5

TABLE 5.2: Points caractéristiques de physisorption : Z est la position d'équilibre ; E est la profondeur du puits avec pour référence l'énergie à $Z_H = 10$ Å. Méthode : vdW-DF2.

5.2 Calculs cluster

Le cluster, les pseudopotentiels, les bases et les symétries utilisés ici ont été décrits en détail en Section 2.4. Dans tous les calculs le centre de masse du dihydrogène a été gardé sur l'axe Z au-dessus de l'atome central de cuivre et la distance H-H a été fixée égale à la distance d'équilibre de la molécule de dihydrogène, soit $r_e = 0.74$ Å. Nous avons utilisé ici la méthode CCSD(T) et avons calculé l'énergie en fonction de Z_H pour trois orientations de la molécule $\theta = 0^\circ$, $\theta = 45^\circ$ et $\theta = 90^\circ$. Les courbes de potentiel obtenues sont représentées en Figure 5.3 et les valeurs caractéristiques des potentiels sont rassemblées en Table 5.3. On visualise ici une forte anisotropie selon l'angle θ . En effet, l'énergie de physisorption est de 45 meV quand le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et 8 meV quand il est parallèle. Comme pour le calcul périodique, l'anisotropie est dans le même sens que l'anisotropie des polarisabilités de la molécule H₂. Cependant, elle est ici beaucoup plus grande, ce qui peut être probablement dû à l'effet de polarisation de la surface métallique qui est différente quand la molécule H₂ est perpendiculaire ou parallèle à la surface. On peut aussi souligner le fait que les atomes métalliques de surface autres que l'atome central sont moins bien décrits que

ce dernier, ce qui est plus préjudiciable pour les positions parallèles que perpendiculaires. Par la méthode Finite Field et au niveau de calcul CCSD(T), nous avons aussi calculé le moment dipolaire suivant Z_H pour ces différentes orientations. Les valeurs obtenues sont exposées à la Figure 5.4. On remarque une faible anisotropie suivant l'angle θ , mais contraire à l'anisotropie que l'on observe pour l'énergie. Cette contradiction peut provenir du fait que le calcul ne prend pas en compte la polarisabilité du cluster, le modèle de description du moment dipolaire n'est donc pas complet.

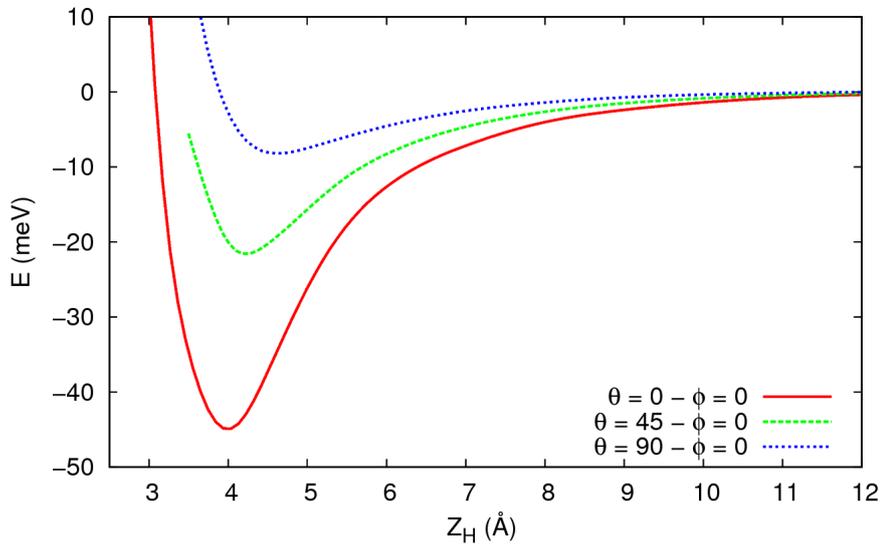


FIGURE 5.3: Energie d'interaction selon Z_H pour plusieurs valeurs d'angle θ en degré quand le dihydrogène est au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. Méthode : CCSD(T).

θ	Z_p (Å)	E_p (meV)
0	4.0	-45.0
45	4.5	-20.2
90	4.5	-8.0

TABLE 5.3: Puits de physisorption pour différentes valeurs d'angles θ en degré. Z_p : altitude du puits ; E_p : énergie du puits par rapport à l'état fondamental à $Z_H=12$ Å.

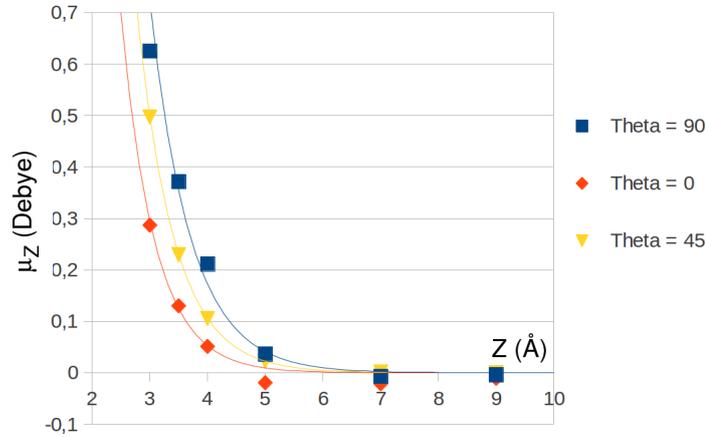


FIGURE 5.4: Moments dipolaires selon Z_H pour plusieurs valeurs d'angle θ en degré quand le dihydrogène est au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. Méthode : Finite Field CCSD(T).

5.3 Procédure d'incorporation

Nous avons utilisé une approche ONIOM pour incorporer le cluster dans une structure périodique (voir Section 2.5). Le potentiel d'incorporation ONIOM que l'on a réalisé est décrit de la façon suivante :

$$E_{tot}^{ONIOM} = E_{cluster}^{HL} - E_{cluster}^{LL} + E_{slab}^{LL}, \quad (5.1)$$

où ici le haut niveau de calcul (HL) correspond à la méthode CCSD(T) et le faible niveau (LL) correspond à la DFT et l'utilisation de la fonctionnelle vdW-DF2. La représentation analytique du potentiel a été construite de la

	$\theta = 0$	$\theta = \frac{\pi}{4}$	$\theta = \frac{\pi}{2}$
Z_0 (Å)	3.9589	4.1787	4.5381
a (Å ⁻¹)	1.12501	0.86940	0.90857
D_2 (meV)	52.67	27.50	13.48
D_3 (meV)	10.864	-0.7002	0.14295
A_3 (meV.Å ³)	-18.528	0.88134	0.54835
β (Å ⁻¹)	1.57564	1.57564	1.57564

TABLE 5.4: Paramètres du potentiel d'incorporation.

façon suivante :

$$V_{2D}(Z, \theta) = V_0(Z) + \sin^2 \theta \left[V_{\pi/2}(Z) - V_0(Z) + 2 \cos^2 \theta \left(V_{\pi/4}(Z) - V_{\pi/2}(Z) - V_0(Z) \right) \right] \quad (5.2)$$

où $V_0(Z)$, $V_{\pi/4}(Z)$ et $V_{\pi/2}(Z)$ s'écrivent

$$V(Z) = D_2(y^2 - 1) + D_3(y^3 - y^2) + \frac{A_3 F_3(\beta Z)}{Z^3} \quad (5.3)$$

avec

$$y = 1 - \exp(-a(Z - Z_0)) \quad (5.4)$$

et

$$F_3(x) = 1 - \left(1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} \right) e^{-x}. \quad (5.5)$$

D_2 est la valeur du potentiel à son minimum pour les différentes valeurs de θ . Les valeurs des différents paramètres permettant d'obtenir le meilleur fit par rapport aux valeurs calculées sont données en Table 5.4.

Contrairement à H₂ ou D₂, pour le système HD le potentiel n'est plus symétrique par rapport au changement $\theta \rightarrow \pi - \theta$. Ainsi, le centre de masse (CM) de la molécule HD n'est pas le centre de la liaison H-D et donc la transformation suivante est nécessaire :

$$V_{2D}^{HD}(Z_{CM}, \theta) = V_{2D}(Z_{CM} + \alpha \cos \theta, \theta) \quad (5.6)$$

CHAPITRE 5 : SYSTÈME Cu(100)/H₂

où Z_{CM} est la position du centre de masse de HD, et

$$\alpha = \frac{r_0}{2} \times \frac{M_D - M_H}{M_H + M_D}, \quad (5.7)$$

où M signifie la masse. Le potentiel de physisorption obtenu avec la méthode CCSD(T) et celui obtenu avec l'approche ONIOM ont été représentés en Figure 5.5. De plus, on a tracé en Figure 5.6 l'énergie d'interaction de la molécule de dihydrogène avec la surface suivant Z avec $\theta = 0^\circ$ pour les différentes méthodes (périodique, cluster, incorporation).

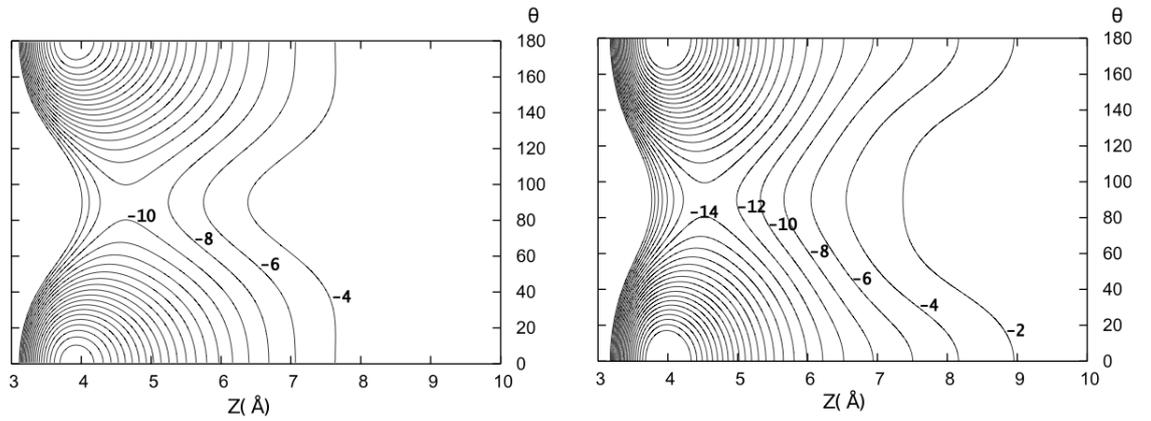


FIGURE 5.5: A gauche : Potentiel 2D obtenu avec la méthode CCSD(T). A droite : Potentiel 2D obtenu avec la procédure d'incorporation. La référence pour l'énergie a été prise à $Z_H = 10\text{\AA}$. Les lignes de contours sont distantes de 2 meV. Quelques valeurs (en meV) sont données sur les figures.

On constate que le potentiel 2D déduit de la procédure d'incorporation est très similaire au potentiel 2D CCSD(T). Cependant, on peut noter les différences suivantes : l'effet de délocalisation résulte en une plus petite anisotropie entre l'orientation perpendiculaire et parallèle et en un potentiel légèrement plus raide selon la coordonnée Z . Comme pour la méthode CCSD(T), le potentiel d'incorporation 2D est très anisotrope avec le puits le plus profond quand le dihydrogène est perpendiculaire à la surface ($E = 52.67$ meV, $\theta = 0^\circ$, and $\theta = 180^\circ$), et un plus petit minimum quand la molécule est parallèle à la surface ($E = 13.48$ meV, $\theta = 90^\circ$). La profondeur du puits est assez proche des résultats obtenus avec un plus petit modèle cluster, $E_\perp =$

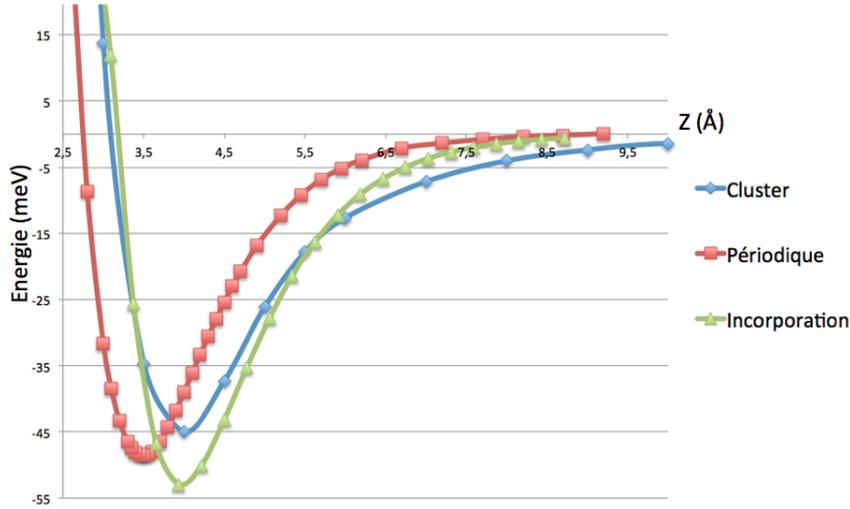


FIGURE 5.6: Energie d'interaction de la molécule de dihydrogène avec la surface suivant Z avec $\theta = 0^\circ$ pour les différentes méthodes (périodique, cluster, incorporation).

86 meV et $E_{\parallel} = 28$ meV, respectivement [26].

5.4 Calculs spectroscopiques

5.4.1 Modèles à deux degrés de liberté

5.4.1.1 Calculs par diagonalisation - Modèle 2

Comme nous l'avons déjà dit, pour vérifier l'exactitude d'un potentiel d'interaction, il n'est pas suffisant de comparer la profondeur des puits avec des valeurs expérimentales, puisque la forme du potentiel est également très importante. Un bon outil pour vérifier si le potentiel a une bonne forme est d'effectuer une analyse spectroscopique. Dans un premier temps, nous allons utiliser la méthode par diagonalisation décrite en Section 3.1 et plus particulièrement le modèle 2. L'utilisation de ce modèle est motivée par les résultats obtenus avec les calculs périodiques qui montrent qu'il y a une très faible corrugation et que la rotation suivant l'angle φ est quasi-isotrope. Les énergies des niveaux sont désignées par 3 nombres quantiques, ν pour la vibration van der Waals, j pour la rotation associée à l'angle θ et m pour l'angle φ . Rap-

CHAPITRE 5 : SYSTÈME Cu(100)/H₂

pelons que dans ce modèle il y a deux degrés de liberté explicitement traités (Z, θ) mais que le dihydrogène peut effectuer une rotation suivant l'angle ϕ . En résumé, dans ce modèle et contrairement au modèle 1, le dihydrogène est dans un espace à 3D. Nous avons donc diagonalisé les Hamiltoniens suivant

$$\hat{H}_{2D} = -\frac{1}{4m_H} \frac{\partial^2}{\partial Z^2} + \frac{1}{m_H r_e^2} \left[-\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] + W_{2D}(Z, \theta) \quad (5.8)$$

pour $m = 0, 1, 2$. Le zéro d'énergie est pris à la limite électronique de dissociation. Plusieurs valeurs d'énergie sont données dans la Table 5.5, où les niveaux sont séparés selon leur valeur de m . Il faut remarquer que les états sont liés jusqu'à la limite de dissociation qui dépend de m . Pour $m = 0$ et j pair, l'asymptote correspond à la limite électronique. Pour $m = 0$ et 1 et j impair, la limite de dissociation ro-vibrationnelle est égale à $+2B_e$, où B_e est la constante rotationnelle de la molécule H₂ rigide ($B_0 = 60.86 \text{ cm}^{-1} = 7.54 \text{ meV}$) [129]. Pour $m = 1$ et 2, et j pair, la limite est $+6B_e$ (45.2 meV). Pour $m = 2$, j impair la limite est $+12B_e$ (90.5 meV) et ainsi de suite pour les plus hauts termes. On peut noter qu'il y a un accord qualitatif entre les valeurs expérimentales [12, 16] (environ -30 meV) et l'énergie de l'état fondamental calculée : -21.22 meV.

Dans la Table 5.6, les énergies de transition vérifiant les règles de sélection sont comparées aux valeurs expérimentales pour le système H₂/Cu(100). Dans le spectre obtenu par perte d'énergie électronique (EELS) [21], trois domaines apparaissent : la transition vibrationnelle la plus intense à faible énergie, puis la première série de transitions rotationnelles correspondant à des transitions depuis le niveau (0,0,0), et enfin une seconde série rotationnelle correspondant à des transitions depuis le niveau (0,1,1). D'après l'étude spéculaire expérimentale avec les incidences $\angle 0$ et $\angle +4$, on peut vérifier que les pics à 44 meV et à 73 meV correspondent à des transitions purement rotationnelles. Pour la seconde série rotationnelle, on peut observer, dans le spectre expérimental, un second pic proche de 80 meV qui peut être attribué à la transition entre les niveaux (1,3,2) \leftarrow (0,1,1). La comparaison donnée

CHAPITRE 5 : SYSTÈME CU(100)/H₂

$m=0$		$m=1$		$m=2$	
(ν, j, m)	Energie	(ν, j, m)	Energie	(ν, j, m)	Energie
(0,0,0)	-21.22	(0,1,1)	-0.15	(0,2,2)	31.96
(0,1,0)	-13.92	(1,1,1)	6.10	(1,2,2)	37.77
(1,0,0)	-13.45	(2,1,1)	10.74	(2,2,2)	42.00
(2,0,0)	-7.56	(3,1,1)	13.75	(3,2,2)	44.59
(1,1,0)	-4.53	(0,2,1)	23.58	(0,3,2)	72.43
(3,0,0)	-3.44	(1,2,1)	31.28	(1,3,2)	79.33
(4,0,0)	-0.96	(2,2,1)	37.26	(2,3,2)	84.63
		(3,2,1)	41.56	(3,3,2)	88.34

TABLE 5.5: Niveaux d'énergies rotationnelles et vibrationnelles pour la molécule H₂ dans le potentiel de physisorption corrigé par incorporation, en meV. (ν est le nombre quantique associé à la vibration van der Waals (Z), j à la rotation par rapport à l'angle θ et m pour l'angle φ)

en Table 5.6 entre les résultats ab initio que l'on a obtenus et les valeurs expérimentales pour les énergies de transition, montre que les valeurs de transitions liées à l'élongation van der Waals sont trop faibles pour le modèle cluster et trop élevées pour le modèle périodique. Cependant, on remarque un très bon accord pour le potentiel avec la correction d'incorporation.

Transition	Cluster	Périodique	Incorporation	Expérience [21]
(0,0,0) → (1,0,0)	6.1	12.0	7.8	9
(0,0,0) → (2,0,0)	10.6	21.7	13.7	15
(0,0,0) → (0,2,1)	44.8	44.9	44.8	44
(0,0,0) → (1,2,1)	50.9	-	52.5	52
(0,0,0) → (2,2,1)	56.0	-	58.5	58
(0,1,1) → (0,3,2)	-	-	72.6	73
(0,1,1) → (1,3,2)	-	-	79.5	80

TABLE 5.6: Energies de transitions calculées $(\nu, j, m) \rightarrow (\nu', j', m')$ en meV, pour H₂, avec les différentes méthodes (ν est le nombre quantique associé à la vibration van der Waals (Z), j à la rotation par rapport à l'angle θ et m pour l'angle φ).

Des calculs de quelques énergies de transition ont été réalisés pour la molécule HD et D₂ en utilisant le potentiel avec la correction d'incorporation.

CHAPITRE 5 : SYSTÈME CU(100)/H₂

Transition	HD	Expérience [21]	D ₂	Expérience [21]
(0,0,0) → (1,0,0)	7.1		6.7	
(0,0,0) → (2,0,0)	13.0		12.2	
(0,0,0) → (0,2,1)	34.2	33	24.6	22
(0,0,0) → (1,2,1)	40.8	40	30.5	29

TABLE 5.7: Energies de transitions $(\nu, j, m) \rightarrow (\nu', j', m')$ en meV, pour D₂ et HD, calculées avec le potentiel d'incorporation (ν est le nombre quantique associé à la vibration van der Waals (Z), j à la rotation par rapport à l'angle θ et m pour l'angle φ).

Les résultats sont présentés en Table 5.7, et ils montrent, comme pour H₂, un bon accord avec les données expérimentales existantes.

5.4.1.2 Calculs par dynamique quantique - Modèle 1

Nous allons maintenant étudier la dynamique du dihydrogène au-dessus de la surface en utilisant le modèle 1. Dans celui-ci, le dihydrogène est contraint à rester dans un plan perpendiculaire à la surface. Les deux seuls degrés de liberté sont donc (Z, θ) et l'Hamiltonien considéré est le suivant

$$H_{2D} = -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial Z_H^2} - \frac{1}{2\mu r_e^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + W(Z_H, \theta) \quad (5.9)$$

où $M \simeq 3674.30 m_e$ est la masse totale du système H₂ et $\mu \simeq 918.58 m_e$ est sa masse réduite. Ainsi, nous n'avons ici que deux nombres quantiques permettant de labelliser les niveaux d'énergies, qui sont ν pour la vibration suivant Z et j pour la rotation suivant θ . Pour connaître les valeurs des énergies des états liés, on a fait évoluer par la méthode du split-operator l'état initial $|\Psi(0)\rangle = \mu_{dip}|0\rangle$ (μ_{dip} est le moment dipolaire) avec les paramètres suivants $T = 2 \times 10^6 \frac{\hbar}{E_H} \approx 45$ ps, $\Delta t = 100 \frac{\hbar}{E_H}$, $N_Z = 32$ et $N_\theta = 16$ (on a montré que ces paramètres étaient suffisants pour la dynamique sur le système Ag(100)/H₂). Nous avons commencé par travailler avec le potentiel périodique obtenu avec VASP, afin de vérifier que la méthode par diagonalisation et la méthode par dynamique quantique permettaient bien d'obtenir les mêmes valeurs pour les énergies des états liés dans le puits de poten-

tiel. Les énergies des niveaux pour les deux méthodes sont données en Table 5.8. Comme les états 8 et 9 sont très proches en énergie deux pics se superposent quand on trace la partie réelle de la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation. On remarque alors un très bon accord entre les deux méthodes (diagonalisation et dynamique quantique). Les mêmes paramètres ont été utilisés pour l'étude de la dynamique du dihydrogène avec le potentiel d'incorporation. Les énergies des premiers niveaux purement vibrationnels sont exposées en Table 5.9. On constate une légère différence avec les résultats obtenus dans la section précédente en utilisant le modèle 2. Cela vient du fait de la présence à $m = 0$ d'un terme cinétique supplémentaire comparé à l'Hamiltonien du modèle 1. Notons qu'une diagonalisation de l'Hamiltonien du modèle 1 permet d'obtenir des valeurs d'énergies des états liés quasi-identiques à celles obtenus en dynamique. Les valeurs obtenues pour les éléments de matrice du moment dipolaire (aux niveaux Hartree-Fock et Coupled Cluster) pour les premiers niveaux purement vibrationnels sont exposées en Table 5.10. Un calcul direct de $\langle 0 | \mu_{dip} | 0 \rangle$ donne environ 0.049 Debye avec le moment dipolaire calculé avec la méthode des champs finis (Finite Field Coupled Cluster). Nous remarquons que le moment dipolaire calculé au niveau Hartree-Fock sous-estime les valeurs des éléments de matrice du moment dipolaire par rapport à l'expérience. Cependant, nous pouvons voir que les valeurs obtenues sont relativement proches des valeurs expérimentales lorsque l'on utilise le moment dipolaire calculé au niveau Finite Field Coupled Cluster. Les énergies de transitions de l'état fondamental vers les premiers états purement vibrationnels de H₂ physisorbée sur une surface de cuivre (100) sont exposées en Table 5.11. On remarque qu'il y a une légère différence aux niveaux des valeurs des énergies de transitions obtenus avec les deux différents modèles. Les énergies de transitions calculées sont en bon accord avec l'expérience avec une différence inférieure ou égale à 1.3 meV par rapport aux données expérimentales. Notons que la dynamique avec le modèle 1 est moins intéressante que la diagonalisation de l'Hamiltonien du modèle 2. Cependant, l'étude de la dynamique quantique est plus rapide et est moins coûteuse en mémoire. De ce fait, l'étude de la dynamique du dihydrogène au-dessus de la surface est possible en considérant tous les degrés de

CHAPITRE 5 : SYSTÈME CU(100)/H₂

liberté (le code est en cours d'élaboration) alors qu'une diagonalisation dans ce cas n'est plus envisageable.

Etat	E_{diago} (meV)	E_{dyn} (meV)
0	-38.76	-38.75
1	-32.38	-32.32
2	-29.92	-29.94
3	-26.50	-26.50
4	-19.89	-19.94
5	-17.93	-17.94
6	-16.35	-16.38
7	-9.51	-9.50
8	-8.54	-8.57
9	-8.51	
10	-8.29	-8.30
11	-8.06	-8.07
12	-2.94	-2.94
13	-1.35	-1.38
14	-0.40	-0.38
15	-0.14	-0.13

TABLE 5.8: Energies des états liés dans le puits de potentiel obtenues par la diagonalisation et par la dynamique quantique - Modèle 1 - Potentiel : périodique.

Dyn - Modèle 1 (ν, j)	Diag - Modèle 2 (ν, j, m)
(0, 0) -24.59	(0, 0, 0) -21.22
(1, 0) -15.02	(1, 0, 0) -13.45
(2, 0) -7.99	(2, 0, 0) -7.56
(3, 0) -3.28	(3, 0, 0) -3.44

TABLE 5.9: Niveaux d'énergies purement vibrationnels pour la molécule H₂ dans le potentiel de physisorption corrigé par incorporation, en meV. (ν est le nombre quantique associé à la vibration van der Waals (Z), j à la rotation par rapport à l'angle θ et m pour l'angle φ)

CHAPITRE 5 : SYSTÈME CU(100)/H₂

ν	$\langle \nu \mu_{dip} 0 \rangle$ HF	$\langle \nu \mu_{dip} 0 \rangle$ CC	$\langle \nu \mu_{dip} 0 \rangle$ Exp [17, 19]
0	0.016	0.049	0.045
1	0.009	0.022	0.020
2	0.005	0.011	0.009
3		0.007	0.005

TABLE 5.10: Éléments de matrice du moment dipolaire pour les premiers états purement vibrationnels ($\nu = 0, 1, 2, 3$ avec $j=0$) calculés avec un moment dipolaire élaboré avec la méthode Finite Field Coupled Cluster. L'unité est le Debye. Méthode d'incorporation.

Transitions vibrationnelles	Energies		Energies Exp [19]
	Dyn - Modèle 1	Diag - Modèle 2	
$\nu = 0 \rightarrow 1$	9.6	7.8	8.9
$\nu = 0 \rightarrow 2$	16.6	13.7	15.3
$\nu = 0 \rightarrow 3$	21.3	17.8	20.0

TABLE 5.11: Energies de transitions (en meV) de l'état fondamental vers les premiers états purement vibrationnels de H₂ physisorbée sur une surface de cuivre (100). Méthode d'incorporation.

5.4.2 Modèle à trois degrés de liberté

Bien que les modèles à deux degrés de liberté donnent de bons résultats, ils ne nous permettent pas de bien modéliser l'élargissement des pics observé dans le spectre expérimental 5.8. Pour cela, nous avons décidé d'essayer de voir ce que donnait l'ajout de la coordonnée X . En effet, cet ajout nous permettrait d'avoir une structure de bande des niveaux d'énergie comme cela a été décrit en section 3.1.2. Cependant, comme le potentiel d'incorporation n'est faisable qu'à deux dimensions (Z_H, θ), nous utiliserons alors ici le potentiel obtenu avec les calculs périodiques. Pour les coordonnées Z et θ , nous avons utilisé les bases de fonctions décrites en 3.20 avec $N_Z = 32$ et $N_\theta = 16$. Pour la coordonnée X , nous avons pris une base similaire à celle de la coordonnée θ avec $N_X = 8$ fonctions de base. Nous avons considéré l'intervalle d'étude $[0, 10L_{100}^X]$ pour la coordonnée X où $L_{100}^X = 4.8110 a_0$ est la périodicité du cristal dans la direction X . En Figure 5.7 sont exposées les bandes d'énergie (énergie en fonction de k , coordonnée dans l'espace réciproque) dans la première zone de Brillouin ($k \in [0, \frac{2\pi}{L_{100}^X} = 1.3060 a_0^{-1}]$) pour l'état fondamental ($\nu = 0, j = 0$) et le premier état vibrationnel ($1, 0$). Nous rappelons que ν est le nombre quantique associé à la vibration selon la coordonnée Z , j à la rotation par rapport à l'angle θ (l'état $(0, 0)$ s'identifie à l'état $(0, 0, 0)$ du modèle précédent et l'état $(1, 0)$ s'identifie à l'état $(1, 0, 0)$).

Les largeurs des bandes observées pour l'état fondamental et pour le premier état vibrationnel (1.24 meV) pourraient expliquer l'élargissement des pics du spectre expérimental. De plus, en utilisant la distribution de Fermi-Dirac, comme l'expérience est effectuée à 10 K, on vérifie que toute la bande relative à l'état fondamental est peuplée. La différence d'énergie entre les deux états vaut 12.22 meV pour tout k . Ces résultats ne permettent donc pas d'expliquer l'élargissement du pic directement car il faudrait pour cela considérer des transitions non verticales. Pour que des transitions qui ne sont pas verticales (différentes valeurs de k pour le départ et l'arrivée) soient possibles il faudrait qu'il y ait un couplage entre les phonons de la surface et les états ro-vibrationnels de la molécule au dessus de la surface. Cela reste à être

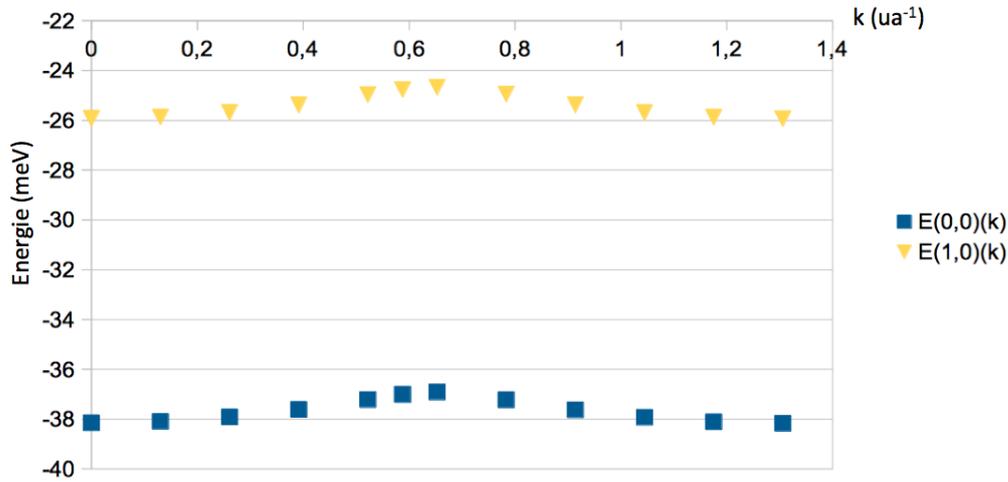


FIGURE 5.7: Structure de bande en meV de l'état fondamental et du premier état vibrationnel dans la première zone de Brillouin.

vérifié pour notre système. Mais, si de tels couplages existent et sont assez importants, des transitions à l'intérieur de la bande fondamentale seraient possibles. De plus, un intervalle d'énergie de transition allant de 10.98 meV à 13.47 meV (en prenant les valeurs extrêmes quel que soit k) serait envisageable pour la transition passant de l'état fondamental vers le premier état vibrationnel. Nous avons alors modélisé le spectre vibrationnel de la molécule de dihydrogène au-dessus de la surface en prenant en compte les intensités relatives (obtenues avec la formule 3.2 utilisant les résultats obtenus avec la dynamique quantique 2D : méthode 1) et en représentant les pics par des gaussiennes. Pour une transition de l'état fondamental vers un état vibrationnel excité ν donné, nous avons pris comme largeur à mi-hauteur pour la gaussienne correspondante la somme de la largeur de la bande relatif à l'état fondamental et de la largeur de la bande relatif à l'état vibrationnel ν . Le spectre simulé est représenté en Figure 5.8. Nous observons que notre modèle permet d'obtenir un spectre en bon accord avec le spectre expérimental. En effet, nous avons obtenu des valeurs pour les énergies de transition avec une différence inférieure ou égale à 1 meV par rapport à l'expérience et les largeurs des pics sont bien respectées. De plus, les rapports des intensités sont très bien respectés. Cependant, on surestime les intensités avec un facteur 30. Ceci

CHAPITRE 5 : SYSTÈME CU(100)/H₂

vient sans doute du fait que la probabilité de transition est beaucoup plus importante, si on fait interagir le système avec de la lumière plutôt qu'avec un électron. Ainsi, si des couplages entre les phonons de la surface et les états vibrationnels de la molécule au-dessus de la surface existent, la corrugation permettrait d'expliquer l'élargissement des pics du spectre expérimental. Cependant d'autres phénomènes pourraient être à l'origine de l'élargissement des raies comme le couplage direct entre la vibration de la molécule adsorbée et les phonons du substrat ou encore les états électrons-trou.

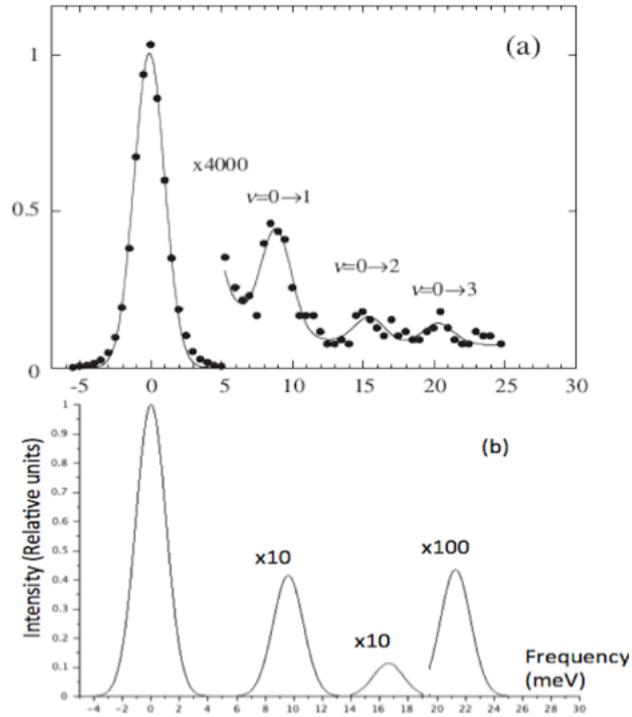


FIGURE 5.8: Spectre simulé b) et celui de l'expérience a) [23] pour les transitions vibrationnelles. Les deux sont normalisés à partir du pic élastique spéculaire. Méthode : Incorporation

5.5 Conclusions

Les résultats obtenus avec les calculs périodiques sont similaires de ceux obtenus avec le système Ag(100)/H₂. Les calculs Coupled Cluster donnent quant à eux une plus grande anisotropie par rapport à l'angle θ . L'analyse spectroscopique obtenue avec le modèle 2 (deux degrés de liberté explicitement traités (Z, θ) mais le dihydrogène peut effectuer une rotation suivant l'angle ϕ à travers le nombre quantique m présent dans l'Hamiltonien) donne des résultats en bon accord avec l'expérience pour les énergies de transition ro-vibrationnelles. On note quand même une surestimation des premières énergies de transition vibrationnelle avec le potentiel périodique et une sous-estimation de ces dernières avec le potentiel obtenu avec la méthode Coupled Cluster. Le potentiel d'incorporation combinant ces deux dernières méthodes, nous permet d'avoir un excellent accord avec l'expérience. L'étude de la dynamique avec second modèle à 2D (le dihydrogène est contraint de rester dans un plan perpendiculaire à la surface) avec le potentiel d'incorporation et un moment dipolaire du système calculé au niveau Finite Field Coupled Cluster donne des éléments de matrice du moment dipolaire en très bon accord avec l'expérience. Ce modèle nous permet aussi d'obtenir des énergies de transitions en bon accord avec l'expérience. Une étude à 3 dimensions nous permet d'avoir une structure de bande des niveaux et pourrait permettre d'expliquer l'élargissement des pics du spectre expérimental si des couplages entre les phonons de la surface et la vibration de la molécule H₂ au-dessus de la surface existent. Cependant d'autres phénomènes pourraient être à l'origine de l'élargissement des raies comme le couplage direct entre la vibration de la molécule adsorbée et les phonons du substrat ou encore les états électrons-trou.

CHAPITRE 5 : SYSTÈME $\text{Cu}(100)/\text{H}_2$

Chapitre 6

Systeme Ag(111)/H₂

6.1 Calculs périodiques du potentiel

Pour le système Ag(111)/H₂, nous avons concentré notre étude périodique avec le code VASP et l'application de la fonctionnelle vdW-DF2. Tous les calculs ont été effectués avec une grille de points k de $7 \times 7 \times 1$ et une largeur $\sigma = 0.1$ eV (paramètres suffisants pour obtenir des résultats convergés). Nous avons vérifié qu'une supercellule à 3 couches composée de 27 atomes d'argent donnait des résultats convergés par rapport aux nombres de couches de la supercellule. Ainsi nous avons utilisé cette dernière pour notre étude. Comme pour les surfaces (100) de cuivre et d'argent, on a observé que la rotation du dihydrogène suivant l'angle φ est isotrope. L'évolution suivant l'angle d'orientation θ a aussi le même comportement que pour les autres surfaces. En effet, l'évolution au dessus d'un site top de l'énergie d'interaction suivant Z_H pour plusieurs orientations, tracée en Figure 6.1, nous permet de voir que le dihydrogène est plus stable perpendiculairement à la surface et moins stable parallèlement à celle-ci. Nous avons regroupé dans la Table 6.1 les points caractéristiques de physisorption pour $\theta = 0^\circ$ et 90° pour tous les sites remarquables d'adsorption. On remarque que le site top est le plus favorable et que les trois autres sites d'adsorption donnent des résultats très similaires.

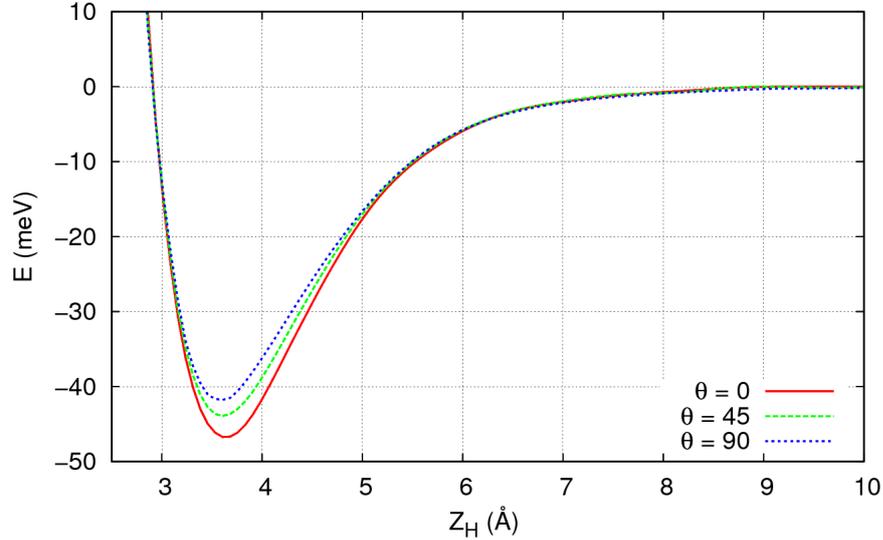


FIGURE 6.1: Energie d'interaction suivant Z_H pour différentes orientations en degré de la molécule H₂ au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. Méthode : vdW-DF2

	T	B	H	HCP
E_\perp (meV)	46.8	45.6	45.3	45.3
Z_\perp (Å)	3.65	3.65	3.65	3.65
E_\parallel (meV)	41.7	39.4	39.0	38.9
Z_\parallel (Å)	3.65	3.65	3.65	3.65

TABLE 6.1: Points caractéristiques de physisorption : Z est la position d'équilibre ; E est la profondeur du puits avec pour référence l'énergie à $Z_H = 10$ Å. Méthode : vdW-DF2.

6.2 Calculs cluster

Les pseudopotentiels, les bases et les symétries utilisés ici ont été décrits en détail en Section 2.4. Dans tous les calculs le centre de masse du dihydrogène a été gardé sur l'axe Z au-dessus de l'atome central d'argent et la distance H-H a été fixée égale à la distance d'équilibre de la molécule de dihydrogène, soit $r_e = 0.74$ Å. Pour l'étude avec des méthodes hautement corrélées, nous avons modélisé la surface Ag(111) par le cluster représenté en Figure 2.12.

CHAPITRE 6 : SYSTÈME AG(111)/H₂

Des calculs MRCI ont été effectués en partant d'un calcul MCSCF. Le code MOLPRO considère pour les calculs ($\theta = 0^\circ$ et 90°) le groupe de symétrie C_s . Pour l'espace actif, nous avons défini un ensemble de {22,11} orbitales respectivement de symétrie a' et a'' pouvant être occupées. Dans cet ensemble, les orbitales 4s et 4p des atomes d'argent centraux de la 1^{ère} et 4^{ème} couches ont été gelées. Nous avons aussi fermé les orbitales 4d de ces deux atomes ainsi que des combinaisons d'orbitales 5s de plusieurs atomes d'argent répartis sur les 4 couches du cluster. Nous avons effectué le calcul MCSCF en considérant 4 états électroniques (2 de symétrie A' , et 2 de symétrie A''). Au niveau MCSCF, lorsque le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et parallèle à la surface avec $\varphi = 0^\circ$ (BTB), l'état fondamental est de symétrie A' . Ainsi pour ces deux orientations ($\theta = 0^\circ$ et 90°), nous avons décidé de calculer le premier état de symétrie A' au niveau MRCI. Dans le cas où le dihydrogène est orienté à 45 degrés par rapport à la surface, les calculs sont effectués en prenant en compte une symétrie C_1 . Il n'y a donc plus qu'une représentation irréductible A et on prendra un espace actif équivalent à celui des deux autres orientations (33 orbitales pouvant être occupées, 21 fermées et 8 gelées). L'énergie d'interaction selon Z_H pour plusieurs orientations est tracée en Figure 6.2. Nous avons regroupé les différentes caractéristiques du minimum de physisorption pour les différentes orientations dans la Table 6.2. Comme avec l'approche périodique, on constate que l'orientation la plus stable est quand le dihydrogène est perpendiculaire à la surface. On note cependant que l'énergie de physisorption pour cette orientation est plus grande que la valeur trouvée par calcul périodique. On remarque aussi une plus grande anisotropie suivant l'angle θ , avec un rapport $\frac{E_\perp}{E_\parallel} = 2.55$. La distance d'équilibre varie très peu avec l'orientation et reste proche de 4 Å.

La composante selon Z du moment dipolaire du système a aussi été calculée pour les différentes orientations au niveau MRCI et ont été tracées pour trois orientations en Figure 6.3 suivant la coordonnée Z . On observe le même comportement et le même ordre de grandeur que le moment dipolaire du système Cu(100)/H₂ calculé par Finite Field Coupled Cluster. En effet, les courbes ont une forme d'exponentielle décroissante. La courbe devient légèrement négative pour les grandes distances quand le dihydrogène

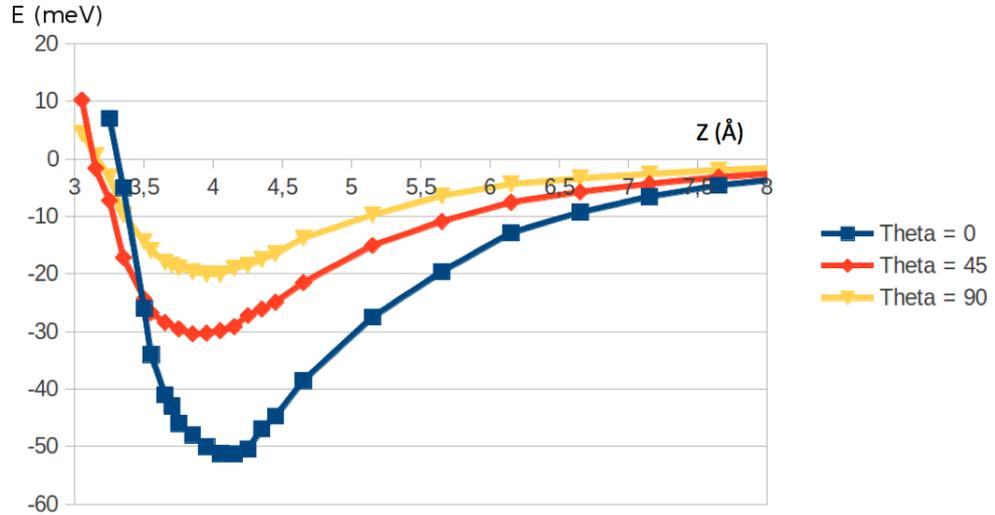


FIGURE 6.2: Energie d'interaction suivant Z_H pour différentes orientations de la molécule H_2 au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. Méthode : MRCI+Q

	Z_P (Å)	E_p (meV)
$\theta = 0$	4.15	51.3
$\theta = 45$	3.95	30.3
$\theta = 90$	4.05	20.1

TABLE 6.2: Points caractéristiques de physisorption : Z_P est la position d'équilibre; E_p est la profondeur du puits avec pour référence l'énergie à $Z_H = 12$ Å. Méthode : MRCI+Q.

est perpendiculaire à la surface. On remarque aussi une très faible anisotropie suivant l'angle θ pour le moment dipolaire et que celui-ci augmente avec l'angle θ , pour les grandes valeurs de Z .

6.3 Procédure d'incorporation

Nous avons utilisé une approche ONIOM pour incorporer le cluster dans une structure périodique (voir Section 2.5). Le potentiel d'incorporation

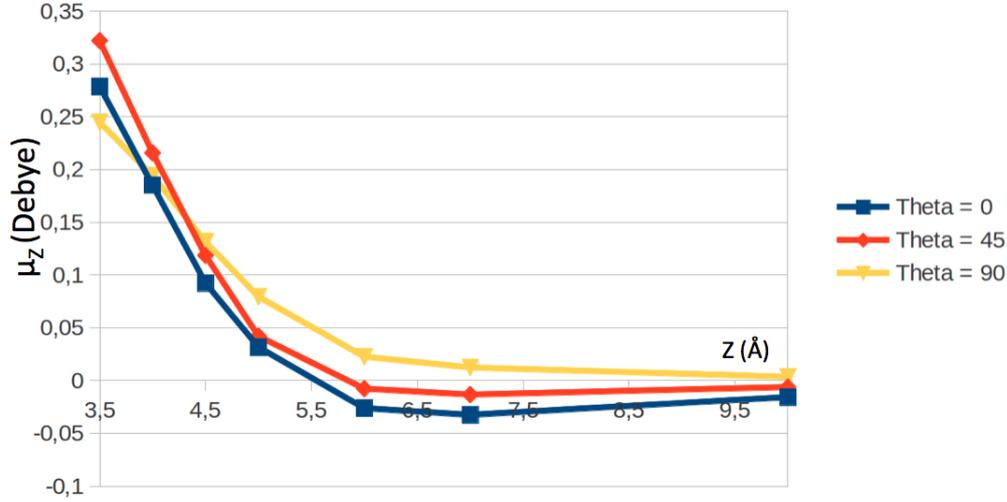


FIGURE 6.3: Composante suivant Z du moment dipolaire du système en fonction de Z pour différentes orientations de la molécule H₂ au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. L'unité est le Debye. Méthode : MRCI+Q

ONIOM que l'on a réalisé est décrit de la façon suivante :

$$E_{tot}^{ONIOM} = E_{cluster}^{HL} - E_{cluster}^{LL} + E_{slab}^{LL}, \quad (6.1)$$

où ici le haut niveau de calcul (HL) correspond à la méthode MRCI+Q et le faible niveau (LL) correspond à la DFT et l'utilisation de la fonctionnelle vdW-DF2. L'énergie $E_{cluster}^{LL}$ a été calculée avec le code VASP. Nous avons pour cela reproduit le cluster de 20 atomes d'argent avec du vide de telle sorte que la distance entre deux clusters soit de 20 Å. L'énergie d'interaction $E_{cluster}^{LL}$ a été tracée en fonction de la coordonnée Z_H pour différentes valeurs d'angle θ en Figure 6.4. On remarque que celui-ci dépend très peu de l'angle θ .

Le potentiel de physisorption obtenu avec l'approche ONIOM a été tracé en Figure 6.5. Les caractéristiques du minimum de physisorption pour les différentes orientations ont été regroupées dans la Table 6.3.

On constate que le potentiel 2D déduit de la procédure d'incorporation

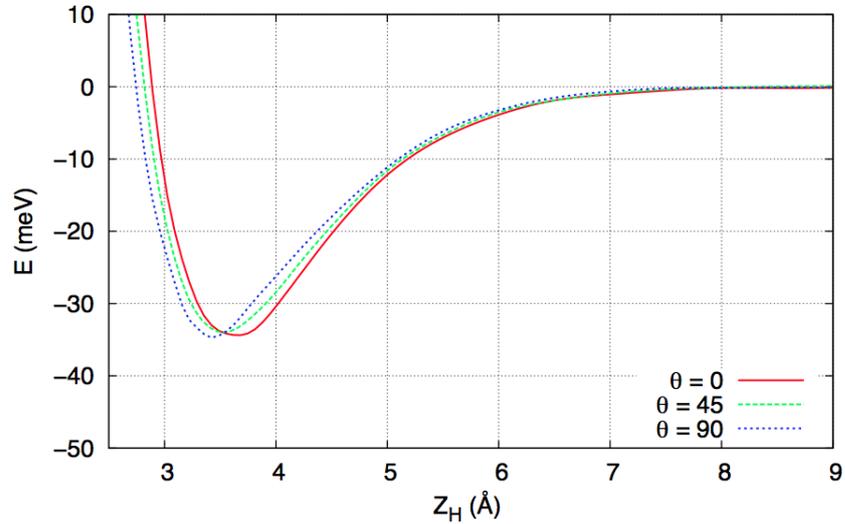


FIGURE 6.4: Energie d'interaction selon Z_H pour plusieurs valeurs de θ en degré quand le dihydrogène est au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. Méthode : cluster + vdW-DF2.

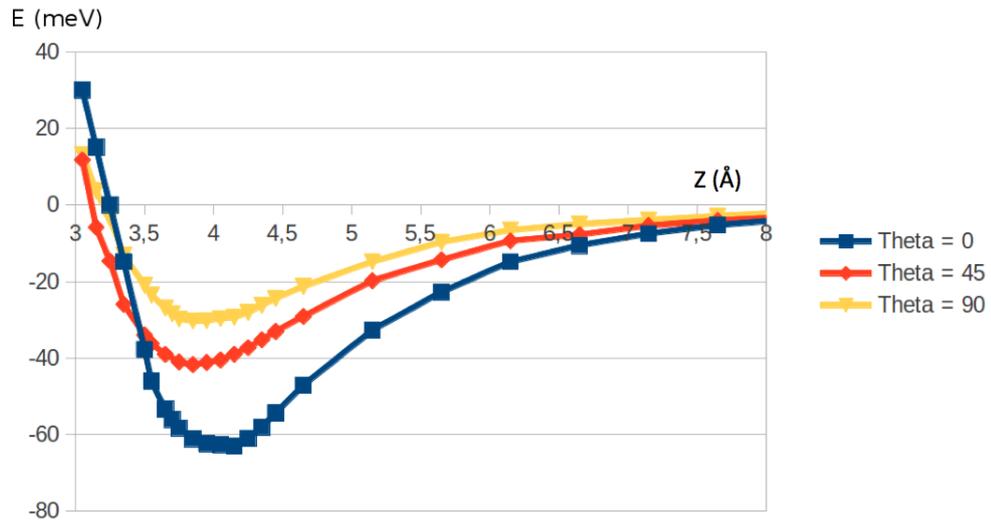


FIGURE 6.5: Energie d'interaction suivant Z_H pour différentes orientations de la molécule H₂ au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. Méthode : Incorporation

	Z_P (Å)	E_P (meV)
$\theta = 0$	4.15	63.0
$\theta = 45$	3.95	41.7
$\theta = 90$	3.85	30.3

TABLE 6.3: Points caractéristiques de physisorption : Z_P est la position d'équilibre; E_P est la profondeur du puits avec pour référence l'énergie à $Z_H = 12$ Å. Méthode : Incorporation.

est très similaire au potentiel 2D obtenu au niveau MRCI. Cependant, on peut noter les différences suivantes : L'effet de délocalisation résulte en une plus petite anisotropie entre l'orientation perpendiculaire et parallèle ($\frac{E_{\perp}}{E_{\parallel}} = 2$). Cependant comme avec la méthode MRCI, le potentiel d'incorporation 2D est très anisotrope avec le puits le plus profond lorsque le dihydrogène est perpendiculaire à la surface ($E = 63.0$ meV, $\theta = 0^\circ$), et un plus petit minimum quand la molécule est parallèle à la surface ($E = 30.3$ meV, $\theta = 90^\circ$). Notons que les valeurs des minima sont plus élevées ici, d'environ 10 meV, qu'avec la méthode MRCI et que la distance d'équilibre diminue légèrement suivant l'orientation variant de 4.15 Å quand $\theta = 0^\circ$ à 3.85 Å quand $\theta = 90^\circ$.

6.4 Calculs spectroscopiques

6.4.1 Calculs par dynamique quantique

Pour connaître les valeurs des énergies des états liés dans les différents puits de potentiel, on a fait évoluer l'état initial $|\Psi(0)\rangle = \mu_{dip}|0\rangle$ où μ_{dip} est le moment dipolaire au niveau MRCI et $|0\rangle$ est l'état fondamental calculé en diagonalisant un Hamiltonien à 2D (méthode 1 décrite en section 3.1.1.1). Pour la dynamique, les paramètres suivants ont été utilisés : $T = 2 \times 10^6 \frac{\hbar}{E_H} \approx 45$ ps, $\Delta t = 100 \frac{\hbar}{E_H}$, $N_Z = 32$ et $N_\theta = 16$ (on a montré que ces valeurs étaient suffisantes pour la dynamique sur le système Ag(100)/H₂). Les énergies des niveaux sont données en Table 6.4 pour les 3 potentiels différents que l'on a construits (Périodique, Cluster et d'incorporation). On remarque qu'il y

CHAPITRE 6 : SYSTÈME AG(111)/H₂

a un peu plus d'états liés pour le potentiel d'incorporation. Cela est dû au fait que celui-ci est le plus profond des trois. On observe aussi que les écarts en énergie des niveaux sont relativement proches pour les potentiels obtenus avec le Cluster et le potentiel d'incorporation. Pour le potentiel DFT, qui a une très faible anisotropie suivant l'angle θ , on peut identifier les états rotationnels j à partir de la formule Bj^2 , où B est la constante rotationnelle de la molécule H₂ rigide ($B=60.86 \text{ cm}^{-1}=7.54 \text{ meV}$). Ainsi, on peut aussi identifier les niveaux purement vibrationnels (au moins les premiers) et leur différences d'énergie avec l'état fondamental (on note ν le nombre quantique associé à la vibration de la molécule selon l'axe Z). Ces valeurs ainsi que les éléments de matrice du moment dipolaire pour les états correspondants sont exposés en Table 6.5 pour l'approche périodique, en Table 6.6 pour l'approche cluster et en Table 6.7 pour l'approche d'incorporation.

Etat	E_{dyn} (meV) Periodique	E_{dyn} (meV) Cluster	E_{dyn} (meV) Incorporation
0	-37.0 ($\nu=0, j=0$)	-31.5 ($\nu=0, j=0$)	-42.0 ($\nu=0, j=0$)
1	-30.4	-28.3	-39.0
2	-28.4	-19.7 ($\nu=1, j=0$)	-28.5 ($\nu=1, j=0$)
3	-24.2 ($\nu=1, j=0$)	-16.3	-26.2
4	-17.4	-15.8	-24.9
5	-15.8	-11.7 ($\nu=2, j=0$)	-18.1 ($\nu=2, j=0$)
6	-13.9 ($\nu=2, j=0$)	-7.2	-14.4
7	-6.9	-6.4	-13.8
8	-6.7	-5.9	-10.4
9	-6.2	-2.6	-9.5
10	-5.8	-0.5	-7.3
11	-1.6	-0.05	-5.6
12			-5.2
13			-2.1

TABLE 6.4: Énergies des états liés obtenues par dynamique quantique pour les différents potentiels. Les énergies des niveaux purement vibrationnels que l'on peut identifier sont désignées par 2 nombres quantiques, ν pour la vibration selon l'axe Z et j pour la rotation associée à l'angle θ .

CHAPITRE 6 : SYSTÈME AG(111)/H₂

	Approche périodique		Expérience [7]
Etat vibrationnel ν (j=0)	$\langle \nu \mu_{dip} 0 \rangle$ (Debye)	ΔE (meV)	ΔE (meV)
0	0.227	0	0
1	0.043	12.8	8.9
2	0.012	23.0	15.6

TABLE 6.5: Energies de transition $\Delta E = E_\nu - E_0$ en meV entre les premiers niveaux purement vibrationnels ($\nu=0,1,2$ avec j=0) avec l'état fondamental ($\nu=0, j=0$) et éléments de matrice du moment dipolaire en Debye pour les états correspondants. Approche périodique.

	Approche Cluster		Expérience [7]
Etat vibrationnel ν (j=0)	$\langle \nu \mu_{dip} 0 \rangle$ (Debye)	ΔE (meV)	ΔE (meV)
0	0.163	0	0
1	0.045	11.8	8.9
2	0.016	19.8	15.6

TABLE 6.6: Energies de transition $\Delta E = E_\nu - E_0$ en meV entre les premiers niveaux purement vibrationnels ($\nu=0,1,2$ avec j=0) avec l'état fondamental ($\nu=0, j=0$) et éléments de matrice du moment dipolaire en Debye pour les états correspondants. Approche cluster.

	Approche d'incorporation		Expérience [7]
Etat vibrationnel ν (j=0)	$\langle \nu \mu_{dip} 0 \rangle$ (Debye)	ΔE (meV)	ΔE (meV)
0	0.169	0	0
1	0.044	13.6	8.9
2	0.014	24.0	15.6

TABLE 6.7: Energies de transition $\Delta E = E_\nu - E_0$ en meV entre les premiers niveaux purement vibrationnels ($\nu=0,1,2$ avec j=0) avec l'état fondamental ($\nu=0, j=0$) et éléments de matrice du moment dipolaire en Debye pour les états correspondants. Approche d'incorporation.

Dans tous les cas, nous remarquons que l'on surestime les énergies de transition entre niveaux vibrationnels par rapport à l'expérience. Notons que contrairement au système Cu(100)/H₂, ici c'est le modèle cluster avec des calculs MRCI qui donne des valeurs les plus proches de l'expérience et non le potentiel d'incorporation. Ceci peut venir du fait que le code VASP n'est pas

CHAPITRE 6 : SYSTÈME AG(111)/H₂

adapté pour étudier l'interaction du dihydrogène avec un cluster (utilisation d'un unique point k). Le puits de potentiel est cependant trop profond. En effet, l'énergie de l'état fondamental vaut -25.7 meV pour l'expérience contre -31.5 meV pour le modèle cluster. Ce problème peut être réglé en considérant l'erreur de superposition de bases. Les valeurs pour les éléments de matrice du moment dipolaire ne dépendent que très peu du potentiel considéré. Cela montre que le recouvrement entre les fonctions d'onde des différents états considérés varie très peu suivant le potentiel. On peut alors dire que les fonctions d'ondes ont plus ou moins les mêmes formes pour tous les potentiels. Le spectre vibrationnel simulé obtenu avec la formule 3.2 est représenté en Figure 6.6. On remarque que les transitions vers le premier et second états vibrationnels excités sont très peu intenses et qu'il y a un facteur 10 entre les deux. Cependant, il n'existe pas à notre connaissance de résultats expérimentaux auxquels comparer ce spectre. Notons que l'ordre de grandeur des intensités de transition est comparable à ceux obtenues pour le spectre simulé du système Cu(100)/H₂.

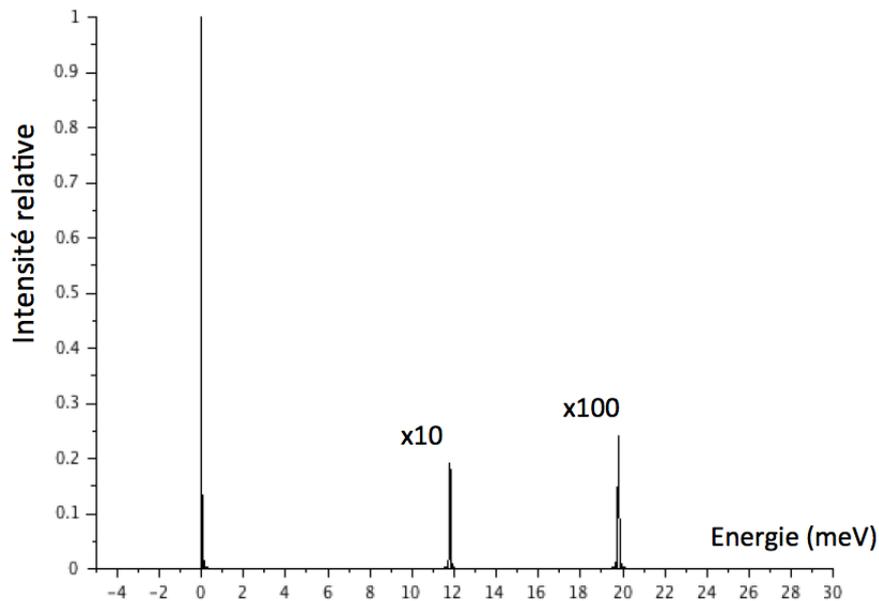


FIGURE 6.6: Spectre simulé pour les transitions vibrationnelles, normalisé à partir du pic élastique spéculaire. Approche Cluster.

6.5 Conclusions

Les résultats obtenus avec les calculs périodiques sont similaires à ceux obtenus avec le système Ag(100)/H₂. On peut donc en conclure que la physisorption du dihydrogène sur de l'argent dépend très peu de la surface considérée. La méthode MRCI+Q donne des résultats en bon accord pour la surface d'énergie potentielle comparé à l'énergie de physisorption. Cependant, les puits de potentiel suivant la coordonnée Z sont légèrement trop profonds. Cela pourrait être réglé en considérant la correction BSSE. Cette fois-ci, on trouve un potentiel d'incorporation plus profond encore que le potentiel MRCI. Ceci peut venir du fait que le code VASP n'est pas adapté pour étudier l'interaction du dihydrogène avec un cluster (utilisation d'un unique point k). Les calculs par dynamique quantique nous permettent d'aboutir à des résultats assez similaires pour les trois potentiels considérés (périodique, cluster, incorporation). Néanmoins, c'est le potentiel MRCI+Q qui est le plus proche de l'expérience pour ce qui est des énergies de transitions vers les premiers niveaux vibrationnels. Par rapport aux éléments de matrice du moment dipolaire obtenus expérimentalement pour le système Cu(100)/H₂, nous constatons ici une surestimation de ces derniers. Ceci pourra être corrigé en calculant le moment dipolaire du système avec la méthode Finite-Field.

CHAPITRE 6 : SYSTÈME AG(111)/H₂

Chapitre 7

Systeme Cu(111)/H₂

7.1 Calculs périodiques du potentiel

Pour le système Cu(111)/H₂, nous avons concentré notre étude périodique avec le code VASP et l'application de la fonctionnelle vdW-DF2. Tous les calculs ont été effectués avec une grille de points k de $7 \times 7 \times 1$ et une largeur $\sigma = 0.1$ eV. Nous avons utilisé cette fois-ci une supercellule de 5 couches composée de 45 atomes de cuivre. Comme pour toutes les autres surfaces considérées dans cette thèse, on a observé que la rotation du dihydrogène suivant l'angle φ est isotrope. L'évolution suivant l'angle d'orientation θ a aussi le même comportement que pour les autres surfaces. En effet, l'évolution au dessus d'un site top de l'énergie d'interaction suivant Z_H pour plusieurs orientations, tracé en Figure 7.1, nous permet de voir que le dihydrogène est plus stable perpendiculairement à la surface et moins stable parallèlement à celle-ci. Nous avons regroupé dans la Table 7.1 les points caractéristiques de physisorption pour $\theta = 0^\circ$ et 90° pour tous les sites remarquables d'adsorption. On remarque que le site top est le plus favorable et que les trois autres sites d'adsorption donnent des résultats très similaires. On note ainsi qu'il n'y a pas une très grande corrugation. Remarquons aussi que la physisorption du dihydrogène est légèrement plus stable pour la surface Cu(100) que pour la surface Cu(111) (puits de potentiel moins profond d'environ 1.5 meV).

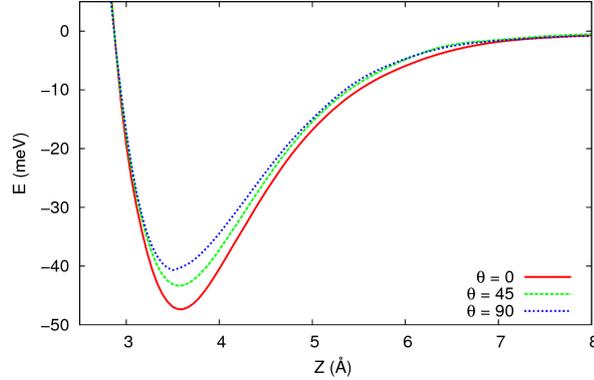


FIGURE 7.1: Energie d'interaction suivant Z_H pour différentes orientations de la molécule H₂ au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. Méthode : vdW-DF2

	T	H	B	HCP
E_{\perp} (meV)	47.3	46.0	46.5	46.5
Z_{\perp} (Å)	3.6	3.6	3.65	3.6
$E_{//}$ (meV)	40.7	38.4	38.6	38.8
$Z_{//}$ (Å)	3.55	3.65	3.65	3.65

TABLE 7.1: Points caractéristiques de physisorption : Z est la position d'équilibre ; E est la profondeur du puits avec pour référence l'énergie à $Z_H = 10$ Å. Méthode : vdW-DF2.

7.2 Calculs cluster

Les pseudopotentiels, les bases et les symétries utilisés ici ont été décrits en détail en Section 2.4. Dans tous les calculs le centre de masse du dihydrogène a été gardé sur l'axe Z au-dessus de l'atome central de cuivre et la distance H-H a été fixée égale à la distance d'équilibre de la molécule de dihydrogène, soit $r_e = 0.74$ Å. Pour l'étude avec des méthodes hautement corrélées, nous avons modélisé la surface Cu(111) par le cluster représenté en Figure 2.12. Des calculs MRCI ont été effectués en partant d'un calcul MCSCF. Le code MOLPRO considère pour les calculs ($\theta = 0^\circ$ et 90°) le groupe de symétrie C_s . Pour l'espace actif, nous avons défini un ensemble de {22,11} orbitales respectivement de symétrie a' et a'' pouvant être occupées.

CHAPITRE 7 : SYSTÈME CU(111)/H₂

Dans cet ensemble, les orbitales 3s et 3p des atomes de cuivre centraux des 1^{ère} et 4^{ème} couches ont été gelées. Nous avons aussi fermé les orbitales 3d de ces deux atomes ainsi que des combinaisons d'orbitales 4s de plusieurs atomes de cuivre répartis sur les 4 couches du cluster. Pour les deux orientations ($\theta = 0^\circ$ et 90°), nous avons décidé de calculer le premier état de symétrie A' au niveau MRCI. Cependant, les résultats pour l'énergie d'interaction ne donne rien de concluant, le problème venant sans doute du choix de l'espace actif. Cependant, la composante suivant Z du moment dipolaire du système a aussi été calculée pour les différentes orientations au niveau MRCI. L'évolution suivant Z de ces derniers sont tracées pour deux orientations en Figure 7.2. On observe le même comportement (forme d'exponentielle décroissante et d'une faible anisotropie avec l'angle θ) et le même ordre de grandeur que le moment dipolaire du système Cu(100)/H₂ calculé par Finite Field Coupled Cluster.

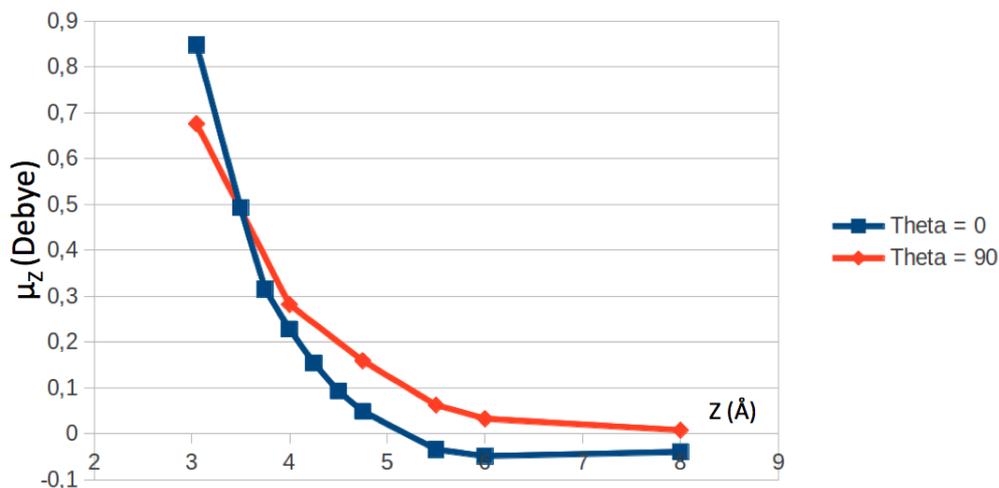


FIGURE 7.2: Composante suivant Z du moment dipolaire du système en fonction de Z pour différentes orientations de la molécule H₂ au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. L'unité est le Debye. Méthode : MRCI+Q

7.3 Calculs spectroscopiques

7.3.1 Calculs par dynamique quantique

Pour connaître les valeurs des énergies des états liés dans les différents puits de potentiel, on a fait évoluer l'état initial $|\Psi(0)\rangle = \mu_{dip}|0\rangle$ où μ_{dip} est le moment dipolaire au niveau MRCI et $|0\rangle$ est l'état fondamental calculé en diagonalisant un Hamiltonien à 2D (méthode 1 décrite en section 3.1.1.1). Pour la dynamique, les paramètres suivants ont été utilisés : $T = 2 \times 10^6 \frac{\hbar}{E_H} \approx 45$ ps, $\Delta t = 100 \frac{\hbar}{E_H}$, $N_Z = 32$ et $N_\theta = 16$ (on a montré que ces valeurs étaient suffisantes pour la dynamique sur le système Ag(100)/H₂). Les énergies des niveaux sont données en Table 7.2 pour le potentiel obtenu avec le code VASP et les éléments de matrice du moment dipolaire sont donnés en Table 7.3. Comme le potentiel présente une faible anisotropie suivant l'angle θ , on peut de la même façon qu'avec les autres systèmes identifier les niveaux purement vibrationnels (au moins les premiers) et leurs différences d'énergie avec l'état fondamental (on note ν le nombre quantique associé à la vibration de la molécule selon l'axe Z et j le nombre quantique associé à la rotation suivant θ). On remarque une grande différence pour l'écart énergétique entre les premiers états vibrationnels par rapport à l'expérience. De plus, les éléments de matrice du moment dipolaire sont d'un ordre de grandeur trop grands par rapport aux résultats expérimentaux sur le système Cu(100)/H₂. Une méthode pour résoudre ce problème serait de calculer le moment dipolaire par la méthode Finite Field. Le spectre vibrationnel simulé obtenu avec la formule 3.2 est représenté en Figure 4.13. On remarque que les transitions vers le premier, second et troisième états vibrationnels excités sont très peu intenses. On observe un facteur 5 entre le premier et le second état et un facteur 2 entre le second et le troisième.

Etat	E_{dyn} (meV) Périodique
0	-36.6 ($\nu=0, j=0$)
1	-30.2
2	-27.7
3	-23.7 ($\nu=1, j=0$)
4	-17.0
5	-15.2
6	-13.4 ($\nu=2, j=0$)
7	-6.5
8	-6.3
9	-5.75 ($\nu=3, j=0$)
10	-5.15
11	-1.4

TABLE 7.2: Energies des états liés obtenues par dynamique quantique pour le potentiel périodique. Les énergies des niveaux purement vibrationnels que l'on peut identifier sont désignées par 2 nombres quantiques, ν pour la vibration selon l'axe Z et j pour la rotation associée à l'angle θ .

Etat vibrationnel ν ($j=0$)	Approche périodique		Expérience [14, 15]
	$\langle \nu \mu_{dip} 0 \rangle$ (Debye)	ΔE (meV)	ΔE (meV)
0	0.38	0	0
1	0.12	12.9	8.4
2	0.05	23.2	15.2
3	0.03	30.8	18.9

TABLE 7.3: Energies de transition $\Delta E = E_\nu - E_0$ en meV entre les premiers niveaux purement vibrationnels ($\nu=0,1,2,3$ avec $j=0$) avec l'état fondamental ($\nu=0, j=0$) et éléments de matrice du moment dipolaire en Debye pour les états correspondants. Approche périodique.

7.4 Conclusions

Les résultats obtenus avec les calculs périodiques sont similaires à ceux obtenus avec le système Cu(100)/H₂ et même avec une surface d'argent. On peut donc en conclure que la physisorption du dihydrogène sur de cuivre dépend très peu de la surface considérée. Comme c'était aussi le cas aussi pour l'argent, on peut penser que l'on trouvera des résultats similaires pour une

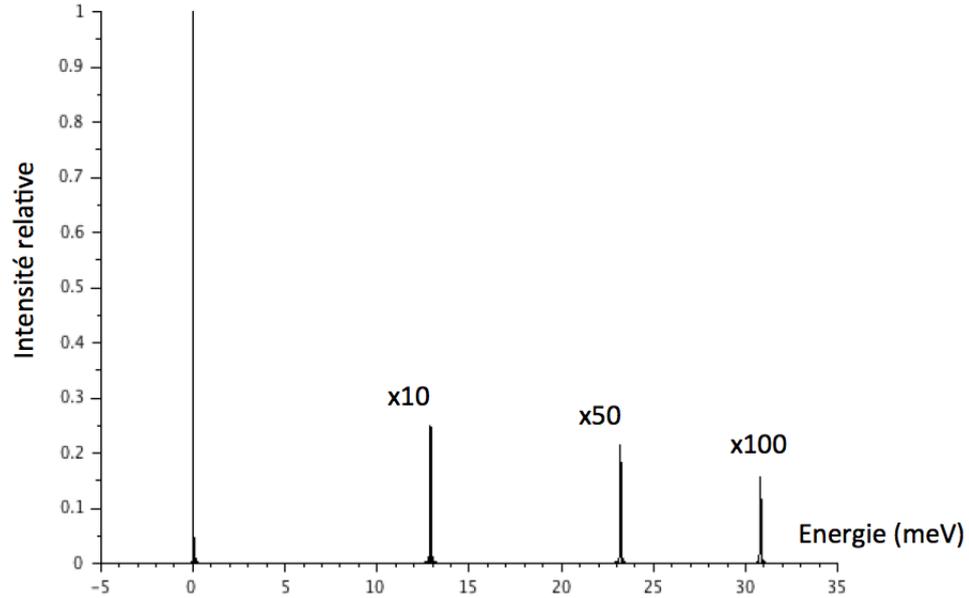


FIGURE 7.3: Spectre simulé pour les transitions vibrationnelles, normalisé à partir du pic élastique spéculaire. Approche Périodique.

surface d'or qui se trouve dans la même colonne que le cuivre et l'argent dans la classification périodique. Les calculs cluster étant toujours en cours, nous avons seulement étudié la dynamique du dihydrogène au dessus de la surface en considérant uniquement le potentiel périodique. Le potentiel, étant assez similaire au potentiel périodique pour les autres systèmes, donne des résultats similaires pour les énergies de transition vers les premiers états vibrationnels. C'est-à-dire qu'il y a une surestimation de ces derniers. On trouve aussi une surestimation pour les éléments de matrice du moment dipolaire, ce qui laisse penser qu'il est nécessaire d'utiliser la méthode Finite Field pour bien modéliser le moment dipolaire du système.

Quatrième partie

Conclusions générales

Malgré l'émergence de nouvelles fonctionnelles de type van der Waals pour les calculs DFT et l'augmentation de la puissance de calculs pour les méthodes hautement corrélées, il est toujours difficile de bien modéliser la physisorption d'une molécule sur une surface métallique. L'usage de pseudo-potentiel pour modéliser les électrons de cœur est indispensable quelle que soit la méthode utilisée. En effet, sinon il y aurait trop d'électrons à considérer et le temps de calculs et l'espace mémoire seraient beaucoup trop importants. Lorsque l'on modélise la surface par un cluster, seulement deux atomes de cuivre sont traités avec 19 électrons explicites et les autres avec seulement un. La prochaine étape pourrait être de modifier ce traitement et d'augmenter le nombre d'électrons que l'on traite explicitement ou encore d'augmenter la taille du cluster.

Notre objectif principal a été de coupler ces deux approches (périodique et cluster) en utilisant une approche simple d'incorporation de type ONIOM. Dans le cas général, celle-ci inclut un haut niveau de description d'un petit cluster et une correction pour les effets de périodicité induits par l'utilisation d'une surface étendue, calculée à un niveau plus bas de théorie. Cela permet de corriger le modèle avec un haut niveau de calculs en ajoutant les effets de délocalisation manquants. Pour tous systèmes, les calculs périodiques ont été effectués avec la fonctionnelle vdW-DF2, qui permet d'obtenir une représentation à 5 dimensions de la surface de potentiel mais reproduit mal l'anharmonicité suivant la coordonnée Z , comme nous pouvons le voir avec les résultats spectroscopiques. En effet, les écarts énergétiques entre états vibrationnels obtenus avec ces potentiels sont peu satisfaisants avec toujours une surestimation de ces derniers.

Pour tous les systèmes que l'on a considérés, nous avons observé les mêmes caractéristiques du potentiel, qui sont que la corrugation est très faible, que la rotation suivant l'angle φ est isotrope et que la rotation suivant l'angle θ est faiblement anisotrope. Ainsi, pour bien traiter la physisorption d'une molécule de dihydrogène au-dessus d'une surface métallique, des calculs avec des méthodes hautement corrélées sont nécessaires en modélisant la surface par un cluster. De plus, pour simuler un spectre ro-vibrationnel, on doit nécessairement calculer le moment dipolaire du système suivant son orientation

et pour cela on doit avoir recourt à ces types de méthodes. Les inconvénients c'est que celles-ci nécessitent un temps de calcul considérablement plus long et que l'on doit se limiter seulement à deux degrés de liberté (Z , θ) pour l'étude du potentiel d'interaction.

Pour le système Cu(100)/H₂, on a utilisé la méthode CCSD(T) pour l'approche cluster. Comme pour le calcul périodique, l'anisotropie par rapport à l'angle θ est dans le même sens que l'anisotropie des polarisabilités de la molécule H₂. Cependant, elle est ici beaucoup plus grande. De plus, ce potentiel ne nous permet pas d'obtenir des énergies de transitions satisfaisantes avec une sous-estimation de ces dernières pour les premières transitions purement vibrationnelles. Cependant, la construction d'un potentiel d'incorporation, un peu moins anisotrope, qui couple l'approche périodique avec l'approche cluster nous a permis d'obtenir des résultats très proches de l'expérience pour les énergies de transitions. De plus, le moment dipolaire du système calculé avec la méthode Finite Field Coupled Cluster permet d'avoir un très bon accord avec l'expérience pour les valeurs des éléments de matrice du moment dipolaire. Une étude à 3 dimensions nous permet d'avoir une structure de bande des niveaux et pourrait permettre d'expliquer l'élargissement des pics du spectre expérimental si des couplages entre les phonons de la surface et les états vibrationnels de la molécule H₂ existent. Ainsi, uniquement la procédure d'incorporation nous a permis de bien décrire la physisorption du dihydrogène pour ce système.

Cependant, nous avons observé qu'une telle procédure n'est pas concluante pour les systèmes Ag(111)/H₂ et Ag(100)/H₂. Pour le système Ag(111)/H₂ c'est le potentiel obtenu au niveau MRCI sans incorporation qui est le plus satisfaisant. Pour le système Ag(100)/H₂, le potentiel obtenu avec la procédure d'incorporation donne des résultats proches de l'expérience. Cependant, rappelons que l'approche ONIOM n'a pas fonctionné dans des conditions optimales pour le système Ag(100)/H₂ (combinaison de deux potentiels radicalement différents).

On peut conclure que l'utilisation des méthodes hautement corrélées est nécessaire pour avoir une surface de potentiel fiable. Cependant, l'augmentation de la taille du cluster ou du nombre d'électrons à considérer pour cette

méthode est à envisager. Par ailleurs, il faut rappeler que pour avoir des résultats fiables et pas de problèmes de convergence, les choix de la base et de l'espace actif sont très importants et leur optimisation n'est pas triviale. Nous avons vérifié que pour retrouver les bons éléments de matrice du moment dipolaire et donc bien simuler le spectre, la méthode des champs finis pour le calcul du moment dipolaire est plus fiable qu'un calcul direct avec des méthodes hautement corrélées.

Notons enfin que la dynamique avec le modèle 1 est moins riche que la diagonalisation de l'Hamiltonien du modèle 2. Cependant, l'étude de la dynamique quantique est plus rapide et est moins coûteuse en mémoire. De ce fait, l'étude de la dynamique du dihydrogène au-dessus de la surface est possible en considérant tous les degrés de liberté alors qu'une diagonalisation dans ce cas n'est plus envisageable.

Table des figures

1	Schéma représentant le chemin réactionnel en fonction de l'altitude Z_H d'une molécule de dihydrogène avec une surface et de la distance d_{HH} entre les deux atomes d'hydrogène. E_C correspond à l'énergie de chimisorption, E_P correspond à l'énergie de physisorption et E_B correspond à l'énergie de la barrière à franchir pour qu'une molécule très éloignée chimisorbe. Remarque : E_C peut être positive ou négative suivant les systèmes.	12
2	Cluster composé de 13 atomes utilisé lors d'études précédentes [26–28] (vue de dessus et de coté).	13
1.1	Maille primitive de Wigner-Seitz pour un réseau de Bravais cubique à faces centrées (Source : [75]).	43
1.2	Première zone de Brillouin pour un réseau de Bravais cubique à faces centrées (Source : [75]).	43
1.3	Schéma résumant l'algorithme général utilisé dans le code VASP (la figure est tirée du manuel de VASP [95]).	50
2.1	Maille cubique à faces centrées.	51
2.2	Différentes surfaces représentées par les indices de Miller.	52
2.3	Différents sites caractéristiques d'adsorption pour une surface (111).	52
2.4	Différents sites caractéristiques d'adsorption pour une surface (100).	53

TABLE DES FIGURES

2.5	Système de coordonnées $(X_H, Y_H, Z_H, r, \theta, \varphi)$ utilisé pour le système H_2 /Métal. Les distances X_H, Y_H, Z_H sont les coordonnées du centre de masse du dihydrogène, r est la distance entre les deux hydrogènes et les deux angles θ, φ représentent l'orientation du dihydrogène.	55
2.6	Vue du dessus de la première couche d'une surface (111). Les points représentent les atomes de métal. Les axes x et y sont définis pour prendre en compte la symétrie de la cellule unitaire. L'angle α entre ces deux axes vaut 60 degrés.	56
2.7	Supercellule pour une surface (100) - Les atomes gris sont traités tous électrons, alors que les atomes en bleu sont traités à l'aide d'un pseudopotentiel et un nombre réduit d'électrons.	57
2.8	Schéma représentant une supercellule reproduite trois fois dans les directions X et Y	58
2.9	Supercellule du SLAB pour une surface (100) comportant 36 atomes formant 4 couches; (à gauche) vue de dessus et (à droite) vue de côté.	58
2.10	Supercellule du SLAB pour une surface (111) comportant 27 atomes formant 3 couches; (à gauche) vue de dessus et (à droite) vue de côté.	59
2.11	Cluster utilisé pour modéliser une surface (100). Celui-ci est constitué de 3 couches. La première et la dernière sont composées de 9 atomes et la seconde de 4 atomes.	60
2.12	Cluster utilisé pour modéliser une surface (111). Celui-ci est constitué de 4 couches. La première et la dernière sont composées de 7 atomes et les deuxième et troisième de 3 atomes.	60
2.13	Schéma représentant la procédure d'incorporation - Un exemple de découpe de cluster est en couleur rouge.	63
4.1	Schéma représentant les deux approches d'adsorption BTB et HTH de la molécule de dihydrogène parallèle à une surface (100). Attention, la longueur de la liaison H-H n'est pas bien représentée.	86

TABLE DES FIGURES

4.2	Etat fondamental du système suivant l'orientation de la molécule de dihydrogène de la position T_{\perp} (orientation perpendiculaire au dessus d'un top) à la position HTH. La notation $(T_{\perp} - HTH)_x$ correspond à une orientation intermédiaire entre les deux avec un angle θ en degré qui vaut x	87
4.3	Etat fondamental du système suivant l'orientation de la molécule de dihydrogène de la position T_{\perp} (orientation perpendiculaire au dessus d'un top) à la position BTB. La notation $(T_{\perp} - BTB)_x$ correspond à une orientation intermédiaire entre les deux avec un angle θ en degré qui vaut x	88
4.4	Energie de physisorption en fonction de l'angle θ en degré pour les rotations $(HTH - T_{\perp})$ et $(BTB - T_{\perp})$	88
4.5	Energie de physisorption en fonction de Z_H pour différentes valeurs de l'angle θ en degré au dessus d'un site top avec $\varphi = 0$. Méthode : PBE+Grimme D3.	90
4.6	Energie d'interaction suivant Z_H pour différentes valeurs de θ en degré quand la molécule de dihydrogène est au-dessus d'un site top avec $\varphi = 0$. Méthode : vdW-DF2.	91
4.7	Energie de l'état fondamental suivant Z_H pour différentes valeurs de θ en degré quand la molécule de dihydrogène est au-dessus d'un site top. E_{ref} correspond à l'énergie pour $Z_H = 15$ Å. Méthode : MCSCF.	94
4.8	Energie d'interaction selon Z_H pour plusieurs valeurs de θ quand le dihydrogène est au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. Méthode : MRCI+Q.	96
4.9	Moments dipolaires selon Z_H pour plusieurs valeurs d'angle θ en degré quand le dihydrogène est au-dessus d'un site top. Méthode : MRCI+Q (fonction propre).	97

TABLE DES FIGURES

4.10	Energie d'interaction selon Z_H pour plusieurs valeurs de θ quand le dihydrogène est au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. Méthode : CCSD(T)+BSSE.	98
4.11	Energie d'interaction selon Z_H pour plusieurs valeurs de θ en degré quand le dihydrogène est au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. Méthode : cluster + vdW-DF2.	99
4.12	Energie d'interaction selon Z_H pour plusieurs valeurs de θ en degré quand le dihydrogène est au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. Méthode : ONIOM. . .	100
4.13	Spectre simulé pour les transitions vibrationnelles, normalisé à partir du pic élastique spéculaire. Approche périodique. . .	105
5.1	Energie d'interaction selon Z_H pour plusieurs valeurs de θ en degré et différentes supercellules quand le dihydrogène est au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. Méthode : vdW-DF2.	108
5.2	Energie d'interaction selon Z_H pour plusieurs valeurs d'angle hélicoptère φ en degré quand le dihydrogène parallèle au-dessus d'un site top. $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface Méthode : vdW-DF2.	109

TABLE DES FIGURES

5.3	Energie d'interaction selon Z_H pour plusieurs valeurs d'angle θ en degré quand le dihydrogène est au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. Méthode : CCSD(T).	111
5.4	Moments dipolaires selon Z_H pour plusieurs valeurs d'angle θ en degré quand le dihydrogène est au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. Méthode : Finite Field CCSD(T).	112
5.5	A gauche : Potentiel 2D obtenu avec la méthode CCSD(T). A droite : Potentiel 2D obtenu avec la procédure d'incorporation. La référence pour l'énergie a été prise à $Z_H = 10\text{\AA}$. Les lignes de contours sont distantes de 2 meV. Quelques valeurs (en meV) sont données sur les figures.	114
5.6	Energie d'interaction de la molécule de dihydrogène avec la surface suivant Z avec $\theta = 0^\circ$ pour les différentes méthodes (périodique, cluster, incorporation).	115
5.7	Structure de bande en meV de l'état fondamental et du premier état vibrationnel dans la première zone de Brillouin.	123
5.8	Spectre simulé b) et celui de l'expérience a) [23] pour les transitions vibrationnelles. Les deux sont normalisés à partir du pic élastique spéculaire. Méthode : Incorporation	124
6.1	Energie d'interaction suivant Z_H pour différentes orientations en degré de la molécule H_2 au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. Méthode : vdW-DF2	128

TABLE DES FIGURES

6.2	Energie d'interaction suivant Z_H pour différentes orientations de la molécule H_2 au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. Méthode : MRCI+Q	130
6.3	Composante suivant Z du moment dipolaire du système en fonction de Z pour différentes orientations de la molécule H_2 au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. L'unité est le Debye. Méthode : MRCI+Q	131
6.4	Energie d'interaction selon Z_H pour plusieurs valeurs de θ en degré quand le dihydrogène est au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. Méthode : cluster + vdW-DF2.	132
6.5	Energie d'interaction suivant Z_H pour différentes orientations de la molécule H_2 au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. Méthode : Incorporation	132
6.6	Spectre simulé pour les transitions vibrationnelles, normalisé à partir du pic élastique spéculaire. Approche Cluster.	136
7.1	Energie d'interaction suivant Z_H pour différentes orientations de la molécule H_2 au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. Méthode : vdW-DF2	140

TABLE DES FIGURES

7.2	Composante suivant Z du moment dipolaire du système en fonction de Z pour différentes orientations de la molécule H ₂ au-dessus d'un site top. $\theta = 0^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est perpendiculaire à la surface et $\theta = 90^\circ$ correspond à la position où le dihydrogène est parallèle à la surface. L'unité est le Debye. Méthode : MRCI+Q	141
7.3	Spectre simulé pour les transitions vibrationnelles, normalisé à partir du pic élastique spéculaire. Approche Périodique.	144
A.1	Tableau de symétries pour le groupe C_{2v}	171
A.2	Tableau de symétries pour le groupe C_s	171

TABLE DES FIGURES

Liste des tableaux

4.1	Puits de physisorption. Z_p : altitude du puits; E_p : énergie du puits par rapport à l'énergie de l'état fondamental à $Z_H=12 \text{ \AA}$.	86
4.2	Puits de physisorption. Z_p : altitude du puits; E_p : énergie du puits par rapport à l'énergie de l'état fondamental à $Z_H=12 \text{ \AA}$. La notation (BTB - HTH) $_x$ correspond à une orientation intermédiaire entre les deux avec un angle φ en degré qui vaut x .	89
4.3	Points caractéristiques de physisorption : Z est la position d'équilibre; E est la profondeur du puits avec pour référence l'énergie à $Z_H = 10 \text{ \AA}$. Méthode : vdW-DF2.	92
4.4	Position et profondeur du puits de physisorption obtenues avec la méthode MCSCF. E_p : profondeur du puits; Z_p : position du fond du puits; C_i : configurations dominantes; d_i : coefficient de la configuration; $(\dots) = (1a_1^2 \dots 13a_1^2 1b_1^2 \dots 6b_1^2 1b_2^2 \dots 6b_2^2 1a_2^2 \dots 3a_2^2)$.	95
4.5	Points caractéristiques de physisorption : Z_P est la position d'équilibre; E_P est la profondeur du puits avec pour référence l'énergie à $Z_H = 12 \text{ \AA}$. Approche d'incorporation.	100
4.6	Valeurs de la fonction G pour différentes grilles.	101
4.7	Valeurs de la fonction f pour différentes valeurs de pas de temps.	102

LISTE DES TABLEAUX

4.8	Energies des états liés obtenues par dynamique quantique pour les différents potentiels. Les énergies des niveaux purement vibrationnels que l'on peut identifier sont désignées par 2 nombres quantiques, ν pour la vibration selon l'axe Z et j pour la rotation associée à l'angle θ	103
4.9	Energies de transition $\Delta E = E_\nu - E_0$ en meV entre les premiers niveaux purement vibrationnels ($\nu=0,1,2$ avec $j=0$) avec l'état fondamental ($\nu=0, j=0$) et éléments de matrice du moment dipolaire en Debye pour les états correspondants. Approche périodique.	103
4.10	Energies de transition $\Delta E = E_\nu - E_0$ en meV entre les premiers niveaux purement vibrationnels ($\nu=0,1,2,3$ avec $j=0$) avec l'état fondamental ($\nu=0, j=0$) et éléments de matrice du moment dipolaire en Debye pour les états correspondants. Approche d'incorporation.	104
5.1	E_p : énergie du puits par rapport à l'énergie de l'état fondamental à $Z_H=12 \text{ \AA}$ pour différentes valeurs de φ en degré.	109
5.2	Points caractéristiques de physisorption : Z est la position d'équilibre ; E est la profondeur du puits avec pour référence l'énergie à $Z_H = 10 \text{ \AA}$. Méthode : vdW-DF2.	110
5.3	Puits de physisorption pour différentes valeurs d'angles θ en degré. Z_p : altitude du puits ; E_p : énergie du puits par rapport à l'énergie de l'état fondamental à $Z_H=12 \text{ \AA}$	112
5.4	Paramètres du potentiel d'incorporation.	113
5.5	Niveaux d'énergies rotationnelles et vibrationnelles pour la molécule H_2 dans le potentiel de physisorption corrigé par incorporation, en meV. (ν est le nombre quantique associé à la vibration van der Waals (Z), j à la rotation par rapport à l'angle θ et m pour l'angle φ)	117

LISTE DES TABLEAUX

5.6	Energies de transitions calculées $(\nu, j, m) \rightarrow (\nu', j', m')$ en meV, pour H ₂ , avec les différentes méthodes (ν est le nombre quantique associé à la vibration van der Waals (Z), j à la rotation par rapport à l'angle θ et m pour l'angle φ).	117
5.7	Energies de transitions $(\nu, j, m) \rightarrow (\nu', j', m')$ en meV, pour D ₂ et HD, calculées avec le potentiel d'incorporation (ν est le nombre quantique associé à la vibration van der Waals (Z), j à la rotation par rapport à l'angle θ et m pour l'angle φ).	118
5.8	Energies des états liés dans le puits de potentiel obtenues par la diagonalisation et par la dynamique quantique - Modèle 1 - Potentiel : périodique.	120
5.9	Niveaux d'énergies purement vibrationnels pour la molécule H ₂ dans le potentiel de physisorption corrigé par incorporation, en meV. (ν est le nombre quantique associé à la vibration van der Waals (Z), j à la rotation par rapport à l'angle θ et m pour l'angle φ)	120
5.10	Eléments de matrice du moment dipolaire pour les premiers états purement vibrationnels ($\nu = 0, 1, 2, 3$ avec $j=0$) calculés avec un moment dipolaire élaboré avec la méthode Finite Field Coupled Cluster. L'unité est le Debye. Méthode d'incorporation.	121
5.11	Energies de transitions (en meV) de l'état fondamental vers les premiers états purement vibrationnels de H ₂ physisorbée sur une surface de cuivre (100). Méthode d'incorporation.	121
6.1	Points caractéristiques de physisorption : Z est la position d'équilibre; E est la profondeur du puits avec pour référence l'énergie à $Z_H = 10$ Å. Méthode : vdW-DF2.	128
6.2	Points caractéristiques de physisorption : Z_P est la position d'équilibre; E_P est la profondeur du puits avec pour référence l'énergie à $Z_H = 12$ Å. Méthode : MRCI+Q.	130
6.3	Points caractéristiques de physisorption : Z_P est la position d'équilibre; E_P est la profondeur du puits avec pour référence l'énergie à $Z_H = 12$ Å. Méthode : Incorporation.	133

LISTE DES TABLEAUX

- 6.4 Energies des états liés obtenues par dynamique quantique pour les différents potentiels. Les énergies des niveaux purement vibrationnels que l'on peut identifier sont désignées par 2 nombres quantiques, ν pour la vibration selon l'axe Z et j pour la rotation associée à l'angle θ 134
- 6.5 Energies de transition $\Delta E = E_\nu - E_0$ en meV entre les premiers niveaux purement vibrationnels ($\nu=0,1,2$ avec $j=0$) avec l'état fondamental ($\nu=0, j=0$) et éléments de matrice du moment dipolaire en Debye pour les états correspondants. Approche périodique. 135
- 6.6 Energies de transition $\Delta E = E_\nu - E_0$ en meV entre les premiers niveaux purement vibrationnels ($\nu=0,1,2$ avec $j=0$) avec l'état fondamental ($\nu=0, j=0$) et éléments de matrice du moment dipolaire en Debye pour les états correspondants. Approche cluster. 135
- 6.7 Energies de transition $\Delta E = E_\nu - E_0$ en meV entre les premiers niveaux purement vibrationnels ($\nu=0,1,2$ avec $j=0$) avec l'état fondamental ($\nu=0, j=0$) et éléments de matrice du moment dipolaire en Debye pour les états correspondants. Approche d'incorporation. 135
- 7.1 Points caractéristiques de physisorption : Z est la position d'équilibre; E est la profondeur du puits avec pour référence l'énergie à $Z_H = 10 \text{ \AA}$. Méthode : vdW-DF2. 140
- 7.2 Energies des états liés obtenues par dynamique quantique pour le potentiel périodique. Les énergies des niveaux purement vibrationnels que l'on peut identifier sont désignées par 2 nombres quantiques, ν pour la vibration selon l'axe Z et j pour la rotation associée à l'angle θ 143

LISTE DES TABLEAUX

7.3	Energies de transition $\Delta E = E_\nu - E_0$ en meV entre les premiers niveaux purement vibrationnels ($\nu=0,1,2,3$ avec $j=0$) avec l'état fondamental ($\nu=0, j=0$) et éléments de matrice du moment dipolaire en Debye pour les états correspondants. Approche périodique.	143
-----	--	-----

LISTE DES TABLEAUX

Bibliographie

- [1] L. Lefferts, J. G. Van Ommen, J. R. H. Ross; Applied catalysis, **23(2)**, 385-402, (1986)
- [2] J. Tatibouët; Applied Catalysis A : General, **148(2)**, 213-252, (1997)
- [3] A. Nagy, G. Mestl; Applied Catalysis A : General, **188(1)**, 337-353, (1999)
- [4] L. Schlapbach, A. Züttel; Nature, **414(6861)**, 353-358, (2001)
- [5] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher; International Journal of Hydrogen Energy, **32(9)**, 1121-1140, (2007)
- [6] C. F. Yu, C. S. Hogg, J. P. Cowin, K. B. Whaley, J. C. Light, S. J. Sibener; Israel Journal of Chemistry, **22(4)**, 305-314, (1982)
- [7] C.-F. Yu, K. Whaley, C. Hogg, S. Sibener; Phys. Rev. Lett., , **51**, 2210, (1983)
- [8] C. F. Yu, K. B. Whaley, C. S. Hogg, S. J. Sibener; The Journal of chemical physics, **83(8)**, 4217-4234, (1985)
- [9] M. Chiesa, L. Mattera, R. Musenich, C. Salvo; Surface Science, **151**, 145-152, (1985)
- [10] M. Canepa, P. Cantini, E. Cavanna, L.Mattera, V. Tarditi, S. Terreni; Surface Science, **251**, 1142-1147, (1991)
- [11] J. Perreau, J. Lapujoulade; Surface Science, **122(2)**, 341-354, (1982)
- [12] S. Andersson, L. Wilzén , M. Persson; Phys. Rev. B **38**, 2967 (1988).
- [13] S. Andersson, L. Wilzén , M. Persson, J. Harris; Phys. Rev. B, **40(12)**, 8146, (1989)
- [14] S. Andersson, M. Persson; Physical review letters, **70(2)**, 202, (1993)
- [15] S. Andersson, M. Persson; Physical Review B, **48(8)**, 5685, (1993)
- [16] S. Andersson, M. Persson, J. Harris; Surf. Sci. Lett., **360**, L499, (1996)
- [17] K. Svensson, S. Andersson; Phys. Rev. Lett., **78**, 2016, (1997)
- [18] K. Svensson, S. Andersson; Surface science, **392(1)**, 40-44, (1997)
- [19] M. Hassel, K. Svensson, M. Persson, S. Andersson; Physical review letters, **80(11)**, 2481, (1998)
- [20] K. Svensson, L. Bengtsson, J. Bellman, M. Hassel, M. Persson, S. Andersson; Physical review letters, **83(1)**, 124, (1999)

BIBLIOGRAPHIE

- [21] K. Svensson, J. Bellman, A. Hellman, S. Andersson ; Phys. Rev. B ,**71**, 245402, (2005)
- [22] J. Bellman, K. Svensson, S. Andersson ; The Journal of chemical physics, **125(6)**, 064704, (2006)
- [23] S. Andersson, K.Svensson ; Physical review letters, **102(15)**, 156104, (2009)
- [24] S. Andersson, K. Svensson ; Physical review letters, **104(21)**, 216101, (2010)
- [25] K. Svensson, S. Andersson ; Physical review letters, **109(19)**, 196102, (2012)
- [26] G. Cilpa, G. Chambaud ; Surf. Sci, **601**, 320 (2007)
- [27] G. Cilpa, M. Guitou, G. Chambaud ; Surf. Sci., **602**, 2894 (2008)
- [28] G. Cilpa, J. Colin, F. Labat, C. Adamo, G. Chambaud ; Theor. Chem. Acc., **131**, 1189 (2012)
- [29] L. Bengtsson, K. Svensson, M.Hassel, J. Bellman, M. Persson, S. Andersson ; Physical Review B, **61(24)**, 16921, (2000)
- [30] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais ; Physical Review B, **46(11)**, 6671, (1992)
- [31] K. Lee, A. K. Kelkkanen, K. Berland, S. Andersson, D. C. Langreth, E. Schröder, B. I. Lundqvist, P. Hyldgaard ; Phys. Rev. B, **84**, 193408, (2011)
- [32] K. Lee, K. Berland, M. Yoon, S. Andersson, E. Schröder, P. Hyldgaard, B. I. Lundqvist ; J. Phys. C, Condens. Matter, **24**, 424213, (2012)
- [33] E. Schrödinger ; Phys. Rev, **28**, 1049–1070, (1926)
- [34] M. Born, J. Oppenheimer ; Ann. Phys, **84**, 457, (1927)
- [35] J. Slater ; Physical Review, **34**, 1293–1322, (1929)
- [36] R. McWeeny ; Nature, **166**, 21-22, (1950)
- [37] C. C. J. Roothaan ; Rev. Mod. Phys, **23**, 69–89 (1951)
- [38] G. G. Hall ; Proc. R. Soc, **A205**, 541–552, (1951)
- [39] S. R. Langhoff, E. R. Davidson ; International Journal of Quantum Chemistry, **8 (1)**, 61–72, (1974)
- [40] A. Banerjee, J. Simons ; International Journal of Quantum Chemistry, **19(2)**, 207-216, (1981)
- [41] J. Čížek ; The Journal of Chemical Physics, **45 (11)**, 4256-4266, (1966)
- [42] J. Čížek ; Adv Chem Phys, **14**, 35, (1969)
- [43] G. D. Purvis III, R. J. Bartlett ; The Journal of Chemical Physics, **76(4)**, 1910-1918, (1982)
- [44] J. Watts, J. Gauss, and R. Bartlett ; J. Chem. Phys., **98**, 8718, (1993)
- [45] G. Scuseria and T. Lee ; J. Chem. Phys., **93**, 5851, (1990)

BIBLIOGRAPHIE

- [46] P. Hohenberg, W. Kohn; Physical review, **136(3B)**, B864, (1964)
- [47] W. Kohn, L. J. Sham; Physical Review, **140(4A)**, A1133, (1965)
- [48] P. A. M. Dirac; Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, **26**, 376, (1930)
- [49] D. Ceperley; Phys. Rev. B, **18 (7)**, 3126-3138, (1978)
- [50] D. Ceperley, B.J. Alder; Phys. Rev. Lett., **45 (7)**, 566-569, (1980)
- [51] J. P. Perdew and A. Zunger; Phys. Rev. B, **23 no 10**, 5048-5079, (1981)
- [52] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang; Phys. Rev. B, **54 no 23**, 16533-16539, (1996)
- [53] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof; Phys. Rev. Lett., **77 no 18**, 3865-3868, (1996)
- [54] S. Grimme; J. Comput. Chem. , **27**, 1787, (2006)
- [55] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg; J. Chem. Phys. , **132**, 154104, (2010)
- [56] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk; J. Comput. Chem. , **32**, 1456, (2011)
- [57] W. Reckien, F. Janetzko, M. F. Peintinger, T. Bredow; Journal of computational chemistry, **33(25)**, 2023-2031, (2012)
- [58] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist; Phys. Rev. Lett, **92**, 246401, (2004)
- [59] T. Thonhauser, V. R. Cooper, S. Li, A. Puzder, P. Hyldgaard, D. C. Langreth; Phys. Rev. B, **76**, 125112, (2007)
- [60] O. A. Vydrov, T. V. Voorhis; J. Chem. Phys, **133**, 244103, (2010)
- [61] J. Klimeš, D. R. Bowler and A. Michaelides, Phys. Rev. B, **83(19)**, 195131, (2011).
- [62] K. Lee, É. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist and D. C. Langreth, Phys. Rev. B, **82(8)**, 081101, (2010).
- [63] J. Klimeš, D. R. Bowler and A. Michaelides, J. Phys. : Cond. Matt. **22**, 022201, (2010).
- [64] K. Lee, E. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, D. C. Langreth; Phys. Rev. B, **82**, 081101, (2010)
- [65] A. Tkatchenko, M. Scheffler; Physical Review Letters, **102(7)**, 073005, (2009)
- [66] E. Runge, E. K. Gross; Physical Review Letters, **52(12)**, 997, (1984)
- [67] O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist; Phys. Rev. B, **13**, 4274-98, (1976)
- [68] D. C. Langreth, J.P. Perdew; Solid State Commun, **17**, 1425-9, (1975)
- [69] D. C. Langreth, J.P. Perdew; Phys. Rev. B, **15**, 2884-901, (1977)
- [70] B. I. Lundqvist; Physik der kondensierten Materie, **6**, 193 (1967); **6**, 206, (1967)
- [71] A. W. Overhauser; Phys. Rev. B, **3**, 1888, (1971)
- [72] Y. Zhang, W. Yang; Phys. Rev. Lett, **80**, 890, (1998)

BIBLIOGRAPHIE

- [73] Y. Wang, J. P. Perdew ; Phys. ReV. B, Condens. Matter, **33**, 8800(R), (1986)
- [74] E. D. Murray, K. Lee, D. C. Langreth ; J. Chem. Theory Comput, **5**, 2754, (2009)
- [75] N. Ashcroft, N. D. Mermin ; Physiques des solides. édition. EDP sciences, (2002).
- [76] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich- Wilson, B. Cival-
leri ; Kristallogr ; **220**, 571-573, (2005)
- [77] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich- Wilson, F. Pascale,
B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell ; CRYSTAL09
User's Manual. University of Torino : Torino, (2009)
- [78] H. J. Monkhorst, J. D. Pack ; Phys. Rev. B, **13**, 5188-5192, (1976)
- [79] G. Kresse, J. Hafner ; Phys. Rev. B, **48**, 13115, (1993)
- [80] G. Kresse, J. Furthmüller ; Comput. Mat. Sci., **6**, 15, (1996)
- [81] D. Vanderbilt ; Phys. Rev. B, **41(11)**, 7892, (1990)
- [82] P. E. Blöchl ; Phys. Rev. B, **50**, 17953, (1994)
- [83] G. Kresse , D. Joubert ; Phys. Rev. B, **59**, 1758, (1999)
- [84] N. D. Mermin ; Phys. Rev., **137**, A1441, (1965)
- [85] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Andersen ; Physical Review B, **49(23)**, 16223, (1994)
- [86] M. Methfessel, A. T. Paxton ; Phys. Rev. B, **40**, 3616, (1989)
- [87] M. P. Teter, M. C. Payne, D. C. Allan ; Phys. Rev. B, **40**, 12255–12263, (1989)
- [88] D. M. Bylander, L. Kleinman, S. Lee ; Phys. Rev. B, **42**, 1394–1403, (1990)
- [89] E. R. Davidson. In G. H. F Diercksen and S. Wilson, editors, NATO Advanced Study
Institute, Series C, **113**, 95, Plenum, New York, (1983)
- [90] B. Liu ; In C. Moler and I. Shavitt, editors, Report on Workshop "Numerical Algo-
rithms in Chemistry : Algebraic Methods", 49, New York, Lawrence Berkley Lab.
Univ. of California, (1978)
- [91] D. M. Wood, A. Zunger ; J. Phys. A : Math. Gen., **18**, 1343–1359, (1980)
- [92] P. Pulay ; Chem. Phys. Lett., **73**, 393–398, (1980)
- [93] S. Blügel ; PhD thesis, RWTH Aachen, (1988)
- [94] D. D. Johnson ; Phys. Rev. B, **38**, 12807–12813, (1988)
- [95] G. Kresse, M. Marsman, J. Furthmüller. VASP the GUIDE. Faculty of Physics, Uni-
versite Wien, (2015)
- [96] S. F. Boys, F. D. Bernardi ; Molecular Physics, **19(4)**, 553-566, (1970)
- [97] M. E. Straumanis, L. S. Yu ; Acta Crystallographica Section A : Crystal Physics,
Diffraction, Theoretical and General Crystallography, **25(6)**, 676-682, (1969)
- [98] L. G. Liu, W. A. Bassett ; Journal of Applied Physics, **44(4)**, 1475-1479, (1973)

BIBLIOGRAPHIE

- [99] W. Kolos, L. Wolniewicz; *The Journal of Chemical Physics*, **49(1)**, 404-410, (1968)
- [100] E. Ruiz, M. Llunell, P. Alemany; *Journal of Solid State Chemistry*, **176**, 400-411, (2003)
- [101] P. J. Hay, W. R. Wadt; *J. Chem. Phys.*, **82**, 229, (1985)
- [102] M. F. Peintinger, D. Vilela Oliveira, T. Bredow; *Journal of Computational Chemistry*, **33**, 2023-2031, (2012)
- [103] D. Andrae, U. Haussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss; *Theoretica Chimica Acta*, **77**, 123-141, (1990)
- [104] H. Stoll, P. Fuentealba, P. Schwerdtfeger, J. Flad, L. Szentpaly, H. Preuss; *J. Chem. Phys.*, **81**, 2732-2736, (1984)
- [105] P. J. Hay, W. R. Wadt; *J. Chem. Phys.*, **82**, 270, (1985)
- [106] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss; *J. Chem. Phys.*, **86**, 866, (1987)
- [107] P. Fuentealba, H. Stoll, L. V. Szentpaly, P. Schwerdtfeger, H. Preuss; *J. Phys. B : Atom. Mol. Phys.*, **16**, L323, (1983)
- [108] T.H. Dunning Jr; *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007, (1989)
- [109] MOLPRO, version 2012.1, a package of ab initio programs, H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby et M. Schütz, *WIREs Comput Mol Sci*, **2**, 242-253 (2012), doi :10.1002/wcms.82
- [110] K. Morokuma; *Bull. Korean Chem. Soc.*, **24**, 797 (2003)
- [111] F. Göttl, C. Houriez, M. Guitou, G. Chambaud, Ph. Sautet; *J. Phys. Chem. C*, **118**, 5374, (2014)
- [112] Wolfram Research, Inc., *Mathematica*, Version 10.3, Champaign, IL (2015)
- [113] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. J. Dongarra, J. J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney, D. Sorensen; *LAPACK Users' Guide (3rd Edition)* SIAM, Philadelphia, (1999) URL : <http://www.netlib.org/lapack/lug>
- [114] R. M. Wilcox; *Journal of Mathematical Physics*, **8(4)**, 962-982, (1967)
- [115] J. A. Fleck, J. R. Morris, M. D. Feit, *Appl. Phys.*, **10**, 129, (1976)
- [116] M. Hassel, K. Svensson, J. Bellman, S. Andersson, and M. Persson, *Phys. Rev. B*, **65**, 205402, (2002)
- [117] J. Dai, J. C. Light; *The Journal of chemical physics*, **107(5)**, 1676-1679, (1997)
- [118] J. Dai, J. C. Light; *The Journal of chemical physics*, **110(13)**, 6511-6518, (1999)
- [119] G. J. Kroes; *Progress in surface science*, **60(1)**, 1-85, (1999)
- [120] J. W. Cooley, J. W. Tukey; *Mathematics of computation*, **19(90)**, 297-301, (1965)
- [121] R. Kosloff; *J. Phys. Chem.*, **92**, 2087, (1988)

BIBLIOGRAPHIE

- [122] E. Cancès, V. Ehrlacher, T. Lelièvre ; <http://arxiv.org/pdf/1304.2631v1.pdf>, (2013)
- [123] F. Chinesta, P. Ladeveze, E. Cueto ; Archives of Computational Methods in Engineering, **18(4)**, 395-404, (2011)
- [124] V. N. Temlyakov ; Acta Numerica, **17**, 235-409, (2008)
- [125] E. Cancès, V. Ehrlacher, T. Lelièvre ; Constructive Approximation, **40(3)**, 387-423, (2014)
- [126] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke ; Phys. Rev. Lett, **100**, 136406, (2008)
- [127] H. Wolkman ; Ann. Physik, **24**, 457, (1935)
- [128] Z. Bačić, J. C. Light ; Annu. Rev. Phys. Chem., **40**, 469, (1989)
- [129] K. P. Huber, G. Herzberg ; Molecular Spectra and Molecular Structure. Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold, New-York, (1979)

Annexe A

Tableaux de symétrie

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

FIGURE A.1: Tableau de symétries pour le groupe C_{2v} .

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz

FIGURE A.2: Tableau de symétries pour le groupe C_s .