



HAL
open science

Etude de petits agrégats mixtes par la méthode de la fonctionnelle de la densité et par des potentiels modèles.

M. Bertolus

► **To cite this version:**

M. Bertolus. Etude de petits agrégats mixtes par la méthode de la fonctionnelle de la densité et par des potentiels modèles.. Physique Nucléaire Théorique [nucl-th]. Université PARIS XI, 1998. Français. NNT: . tel-02445636

HAL Id: tel-02445636

<https://cea.hal.science/tel-02445636>

Submitted on 20 Jan 2020

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.

ORSAY
N° d'ordre : 5395

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE
présentée
pour obtenir

**LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

Spécialité :

CHIMIE INFORMATIQUE ET THEORIQUE

par

Marjorie BERTOLUS

Etude de petits agrégats mixtes par la méthode de la
fonctionnelle de la densité et par des potentiels modèles

Soutenue le 5 octobre 1998
devant la commission d'examen :

Yves JEAN
Andreas SAVIN
Fernand SPIEGELMANN
Anne BOUTIN
Philippe MILLIE

Président
Rapporteur
Rapporteur

Ce manuscrit décrit le travail de recherche que j'ai effectué dans le groupe de Chimie Théorique du Service des Photons, Atomes et Molécules (SPAM) du Centre d'Etudes de Saclay. Il est l'aboutissement de trois années d'expériences personnelles et de travail d'équipe et doit beaucoup à de nombreuses personnes que je tiens à remercier :

- Irène Nenner et Didier Normand, pour m'avoir accueilli au sein du SPAM,*
- Yves Jean, directeur de thèse et président de mon jury,*
- Andreas Savin et Fernand Spiegelmann, qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit,*
- Anne Boutin pour sa lecture attentive de ce manuscrit et sa participation au jury ,*
- Philippe Millié, pour toutes ses qualités qui font de lui un excellent responsable de thèse. Tous ceux qui le connaissent savent que travailler avec lui est un plaisir et j'ai eu beaucoup de chance de pouvoir profiter de ses compétences et de sa gentillesse.*
- Valérie Brenner, dont j'ai partagé le bureau, pour son enthousiasme, son écoute et ses conseils de tous les jours,*
- Fabio Finocchi, qui m'a initié au monde obscur et étrange de la physique du solide,*
- Patrick de Pujo qui m'a fait découvrir et utiliser les subtilités du monde Unix,*
- les membres des groupes Chimie Théorique et Agrégats Moléculaires : Alexa Courty, Iliana Dimicoli, Marie-Pierre Gaigeot, Arnaud Germain, Delphine Goussu-Uridat, Giovanni Granucci, Gilles Grégoire, Sophie Hoyau, François Maurel, Michel Mons, François Piuze, Jean-Maïk Soudan et Benjamin Jardiavel avec qui j'ai passé trois très bonnes années,*
- les membres du SPAM, en particulier Jacqueline Bandura et Cécile Reynaud pour leur gentillesse,*
- les membres des laboratoires de photophysique moléculaire, de chimie théorique et de chimie physique des matériaux amorphes d'Orsay,*
- mes amis de Saclay, d'Orsay, de la JFU, de l'ADM et d'ailleurs, dont je ne saurais dire à quel point l'amitié m'est précieuse,*
- mes frères Janquy et Floric et mes parents.*

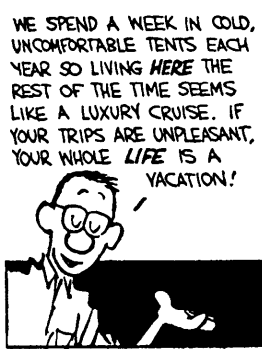
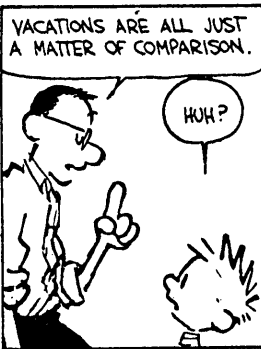
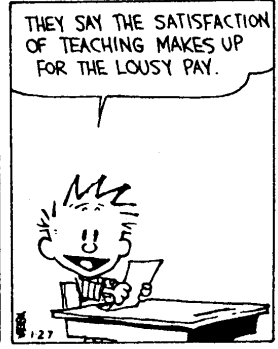
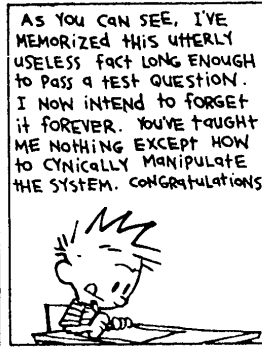
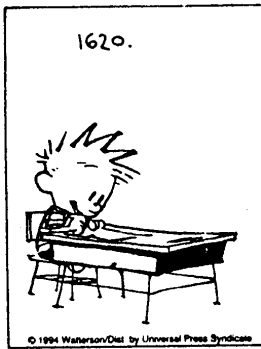
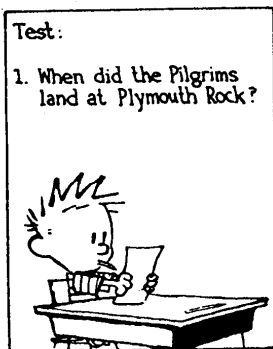


Table des matières

Introduction générale	13
-----------------------------	----

Chapitre I Méthodes.....	19
--------------------------	----

Introduction	21
1 Méthodes de la Fonctionnelle de la Densité	22
1.1 Introduction	22
1.2 Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité	23
1.3 Conditions sur les fonctionnelles d'échange et de corrélation.....	26
1.4 Les différentes fonctionnelles d'échange et de corrélation	28
1.5 Succès des méthodes de la fonctionnelle de la densité	32
1.6 Limitations des méthodes de la fonctionnelle de la densité	33
2 Potentiels modèles	37
2.1 Introduction	37
2.2 Classification des différentes interactions.....	37
2.3 Différents types d'agrégats.....	40
2.4 Obtention du potentiel modèle	42
3 Exploration des hypersurfaces d'énergie potentielle.....	43
3.1 Hypersurfaces d'énergie potentielle	43
3.1.1 Généralités.....	43
3.1.2 Caractéristiques des points stationnaires.....	44
3.2 Méthodes locales	45
3.2.1 Principe.....	45
3.2.2 Méthodes sans évaluation de gradient.....	45
3.2.3 Méthodes de gradient	45
3.2.4 Méthodes avec calcul du Hessien.....	47
3.2.5 Méthodes "panachées"	47
3.3 Méthodes non locales	48
3.3.1 Principe.....	48
3.3.2 Exemples de méthodes existantes	48

3.3.2.1 Recuit simulé	48
3.3.2.2 Méthode de la trempe visqueuse.....	50
3.3.3 Stratégie d’exploration globale.....	51
3.3.4 Méthode de la croissance Monte Carlo.....	52
3.3.4.1 Présentation.....	52
3.3.4.2 Article	54
3.3.4.3 Complément : Applications aux agrégats mixtes	65
3.4 Méthode de Car et Parrinello	68
3.4.1 Introduction.....	68
3.4.2 Hypothèses et cadre de la méthode Car et Parrinello	69
3.4.3 Minimisation électronique	70
3.4.4 Généralisation aux degrés de liberté nucléaires : optimisation de géométrie	71
3.4.5 Dynamique moléculaire dans l’espace “couplé orbitales-noyaux ”	72
3.4.6 Succès et limitations de la méthode.....	75
Conclusion	78

Chapitre II Etude d’agrégats covalents silicium–carbone 79

Introduction.....	81
1 Etude par la fonctionnelle de la densité des agrégats Si_mC_n avec $m+n \leq 6$	83
1.1 Présentation de l’article.....	83
1.2 Article	84
1.3 Compléments	92
1.3.1 Structure des isomères obtenus pour certains agrégats Si_mC_n	92
1.3.2 Résultat du potentiel de Tersoff.....	94
1.3.3 Comparaison théorie-expérience : spectres de vibration	95
1.3.4 Analyse des structures linéaires.....	99

2 Etude par la méthode de Car et Parrinello.....	102
2.1 Introduction	102
2.2 Description du programme	103
2.3 Mise en oeuvre	104
2.3.1 Choix des paramètres	104
2.3.2 Description d'une trajectoire de recuit simulé	107
2.3.3 Exploration effectuée	109
2.4 Résultats sur l'agrégat Si ₃ C ₄	110
2.4.1 Isomères obtenus	110
2.4.2 Statistique sur les distances, les angles et les coordinences observées	112
Conclusion.....	115

Chapitre III Etude d'agrégats iono-covalents117

Introduction	119
1 Agrégats d'hydrure de lithium.....	121
1.1 Choix des méthodes	121
1.1.1 Stratégie.....	121
1.1.2 Méthode <i>ab initio</i> et base	121
1.1.3 Potentiel modèle	124
1.2 Exploration avec le potentiel modèle	136
1.3 Réoptimisation <i>ab initio</i>	140
1.3.1 Procédure.....	140
1.3.2 Résultats	142
1.3.3 Conclusion.....	150
1.4 Propriétés des agrégats Li-H.....	151
1.4.1 Influence de la covalence	151
1.4.2 Familles	152
1.4.3 Comparaison avec l'expérience	152

1.4.4 Transition vers l'état solide.....	155
2 Agrégats d'hydroxyde d'argent et de sodium.....	157
2.1. Procédure	157
2.1.1 Stratégie	157
2.1.2 Choix des méthodes et des bases	157
2.2 Etude des agrégats Na–OH	159
2.2.1 Analyse de population.....	159
2.2.2 Isomères obtenus.....	159
2.2.3 Comparaison avec l'expérience	159
2.2.4 Comparaison des agrégats Li–H et des agrégats Na–OH	162
2.3 Etude des agrégats Ag–OH.....	164
2.3.1 Analyse de population.....	164
2.3.2 Isomères obtenus.....	165
2.3.3 Comparaison des agrégats Na–OH et des agrégats Ag–OH.....	167
Conclusion	171
<hr/>	
Conclusion générale	173
<hr/>	
Bibliographie générale.....	179

Introduction générale

Le laboratoire de Chimie Théorique du SPAM a depuis quelques années acquis une certaine expérience dans le domaine des potentiels modèles pour les agrégats de van der Waals. Ces potentiels sont déterminés pour chaque système à partir de calculs *ab initio* et appliqués à l'étude structurale et dynamique de petits agrégats. Le laboratoire a donc une double compétence méthodes *ab initio* / potentiels modèles appliquée plus spécialement aux agrégats de van der Waals. De plus, le choix des systèmes étudiés est la plupart du temps motivé par l'existence de résultats expérimentaux, obtenus notamment au sein même du service, dans le cadre d'une collaboration étroite avec le groupe Agrégats Moléculaires.

Or ces dernières années, des résultats expérimentaux sur des agrégats triés en masse ont été obtenus pour d'autres types d'agrégats. D'une part, des mesures de fréquences ont été effectuées sur de petits agrégats mixtes silicium-carbone par le groupe de Presilla-Márquez au Texas (on peut trouver les références correspondantes dans l'article présenté au chapitre II). D'autre part, des expériences de dissociation de systèmes iono-covalents ont été menées au LASIM à Lyon sur les agrégats d'hydrure de lithium [ADR96, ADR97] et au Laboratoire Aimé Cotton sur des agrégats d'hydroxydes de sodium et d'argent [BCT98]. On peut également citer les expériences effectuées par le groupe Agrégats Moléculaires sur la réactivité des petits agrégats, et en particulier sur le transfert de proton [COU97] et sur les systèmes paires d'ions-molécules [GMD98].

L'arrivée de ces résultats expérimentaux a coïncidé avec le développement de l'application en chimie théorique de méthodes performantes en provenance de la physique des milieux condensés. C'est le cas de méthodes *ab initio*, comme les méthodes de la fonctionnelle de la densité [ZIE91, ZIE95], ou de la méthode de Car et Parrinello [CP85], qui permet d'effectuer une simulation de la dynamique sans potentiel modèle adapté au système étudié. C'est aussi le cas de nouvelles méthodes globales d'exploration des surfaces d'énergie potentielle, telle que la méthode de la croissance Monte Carlo [GOV90, GNO91, PS93], ou les algorithmes génétiques [XW93].

Le travail présenté ici a son origine dans cette arrivée simultanée de nouveaux résultats expérimentaux sur des systèmes non traditionnellement traités au laboratoire et de nouvelles

méthodes permettant d'étudier ces systèmes à des coûts moins élevés et/ou avec une meilleure précision. En effet, les méthodes de la fonctionnelle de la densité permettent de prendre en compte une partie de la corrélation pour un coût beaucoup plus faible que les méthodes *ab initio* post-Hartree-Fock et ont donné des résultats satisfaisants pour de nombreux systèmes différents. D'autre part, la méthode de Car-Parrinello, qui ne nécessite pas de potentiel modèle est extrêmement utile dans les cas où un tel potentiel est difficile à obtenir, ce qui est le cas en particulier pour les agrégats covalents. De plus, s'agissant d'une méthode de dynamique qui traite quantiquement les électrons, elle peut également être appliquée aux études de réactivité. Quant à la méthode de la croissance Monte Carlo, il s'agit d'une méthode globale d'exploration des surfaces basée sur l'utilisation d'un critère topologique pour la sélection des configurations. Elle a permis d'obtenir des résultats meilleurs que le recuit simulé lors de son application aux agrégats de sodium [PS93], donnant en particulier un certain nombre de minima supplémentaires, le plus souvent bas en énergie. Cette méthode, qui utilise un potentiel modèle, permet d'étudier des systèmes de taille inaccessibles aux méthodes *ab initio*. Du point de vue théorique, une des motivations de ce travail est donc de se familiariser avec ces nouvelles méthodes, de les tester sur les systèmes qui nous intéressent et de déterminer ainsi leur efficacité et leurs limites.

En ce qui concerne les systèmes étudiés, nous nous sommes intéressés à deux types d'agrégats mixtes : les agrégats silicium-carbone, covalents, et des agrégats iono-covalents : les agrégats d'hydruure de lithium, d'hydroxyde de sodium et d'hydroxyde d'argent.

Les intérêts des agrégats silicium-carbone sont multiples. Tout d'abord du point de vue théorique, l'étude des agrégats Si-C permet de mieux comprendre les différences entre le carbone et le silicium, ainsi qu'entre les liaisons qu'ils forment. De plus, les fréquences observées expérimentalement nécessitent des calculs de structures et de fréquences de vibration afin de déterminer à quels isomères elles correspondent. D'autre part, les agrégats Si-C sont des composés d'intérêt pour l'astrophysique, certains de ces agrégats ayant été repérés dans l'espace interstellaire. Enfin, ces agrégats sont importants pour l'industrie de l'électronique, puisqu'ils sont impliqués dans certains procédés de fabrication des films de carbure de silicium.

Les objectifs de l'étude théorique des petits agrégats silicium-carbone est donc de tester les méthodes de la fonctionnelle de la densité sur ces systèmes, qui ont *a priori* des propriétés très différentes des molécules classiques, de déterminer leurs propriétés et d'interpréter les fréquences expérimentales mesurées. Pour cela, nous avons dans un premier temps effectué un étude systématique des agrégats Si_mC_n avec $m+n \leq 6$, afin de déterminer la structure et les fréquences de vibration de leurs isomères et d'en déduire les propriétés de ces agrégats. Nous avons ensuite étudié quelques agrégats de plus grande taille comportant des proportions à peu près égales de silicium et de carbone afin de vérifier les tendances observées sur les plus petits agrégats.

D'autre part, les expériences sur la dissociation des agrégats riches en métal $\text{Li}_p(\text{LiH})_q^+$ et $\text{Na}_p(\text{NaOH})_q^+$ montrent que leurs stabilités en fonction de la taille sont les mêmes que celles des agrégats métalliques purs Li_p^+ et Na_p^+ , alors que ce n'est pas le cas pour les agrégats $\text{Ag}_p(\text{AgOH})_q^+$. Ces résultats, interprétés en supposant une ségrégation entre une partie métallique et une partie ionique isolante, suggèrent une forte ionicité des agrégats Li-H et Na-OH et un caractère covalent plus marqué de Ag-OH . De plus, on observe lors de la dissociation des agrégats quasi-stoechiométriques $\text{Li}_n\text{H}_{n-1}^+$ et $\text{Na}_n(\text{OH})_{n-1}^+$ des voies de dissociation variant avec la taille. Notre but est donc de déterminer les propriétés électroniques, énergétiques et structurales de ces trois types d'agrégats afin d'évaluer le caractère covalent des liaisons et d'interpréter les voies de dissociation observées.

Ce travail est divisé en trois chapitres. Le premier discute des méthodes théoriques que nous avons mises en œuvre pour l'étude des différents systèmes. Le deuxième chapitre expose les résultats de l'étude des petits agrégats silicium-carbone à l'aide des méthodes de la fonctionnelle de la densité et de la méthode de Car et Parrinello. Enfin, dans le troisième chapitre, nous présentons l'étude des trois types d'agrégats iono-covalents : hydrure de lithium, hydroxyde de sodium et hydroxyde d'argent.

Chapitre I Méthodes

Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les méthodes que nous avons utilisées dans le cadre de ce travail. Ce chapitre est divisé en trois parties. Les deux premières parties correspondent à deux approches différentes de la chimie quantique. La première partie concerne des méthodes *ab initio* : les méthodes de la fonctionnelle de la densité, que nous avons appliquées aussi bien à l'étude d'agrégats covalents que d'agrégats ioniques. Nous décrivons le principe de ces méthodes et les différentes approximations utilisées, ainsi que leurs succès et limites. Dans la deuxième partie, nous discutons d'un deuxième type de méthodes : les potentiels modèles. Nous décrivons en particulier les différentes interactions présentes dans les différents types d'agrégats et la façon de les modéliser. Enfin, dans la troisième partie, après une présentation des surfaces d'énergie potentielle et de leurs caractéristiques, nous présentons les méthodes permettant d'explorer ces surfaces, et d'avoir ainsi accès aux propriétés des systèmes étudiés, qu'ils soient décrits au niveau *ab initio* ou par des potentiels modèles. Nous discutons plus particulièrement de deux méthodes que nous avons utilisées pour l'étude de nos systèmes : la méthode de la croissance Monte Carlo, dont nous avons appliqué le principe aux agrégats moléculaires et aux agrégats mixtes covalents et ioniques, et la méthode de Car et Parrinello, qui permet de construire au niveau *ab initio* une surface de potentiel fictive proche de la surface réelle du système étudié, et de trouver ses points caractéristiques.

1 Méthode de la Fonctionnelle de la Densité [PY89, BEC95, CHE97]

1.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité, désignée par DFT dans la suite, a récemment pris une grande importance dans les calculs de structure électronique de molécules, concurrençant les méthodes traditionnelles de la chimie quantique. Il s'agit cependant d'une théorie assez ancienne, dont le but ultime est la détermination directe de la densité électronique et de l'énergie totale d'un système d'électrons sans utiliser de fonctions d'ondes polyélectroniques. Elle trouve ses racines dans les premiers travaux de la mécanique quantique, et en particulier dans le modèle de Thomas-Fermi [THO27, FER27], qui donne une relation très simple permettant d'obtenir l'énergie totale d'un système à partir de sa seule densité électronique. Cependant, même complété par Dirac [DIR30], ce modèle ne permet pas de décrire les édifices moléculaires, qu'il trouve toujours moins stables que les atomes qui les composent. Un autre précurseur de la DFT est ensuite la méthode Hartree-Fock-Slater ou $X\alpha$ introduite par Slater [SLA51] en 1951, largement utilisée en physique des solides.

La véritable naissance de la théorie de la fonctionnelle de la densité date de 1964, année de la publication par Hohenberg et Kohn [HK64] des deux théorèmes fondateurs de la DFT. Le premier montre que l'état fondamental d'un système électronique est défini entièrement par sa seule densité électronique. Ce théorème a par la suite été étendu aux états fondamentaux dégénérés et à l'état excité le plus bas d'une classe de symétrie. Le deuxième est un principe variationnel pour l'énergie totale de l'état fondamental et établit que cette énergie est minimale pour la densité électronique exacte. Bien sûr, la connaissance de l'existence d'une fonctionnelle ne donne pas pour autant sa forme analytique et il a fallu attendre le formalisme de Kohn et Sham [KS65] pour que la DFT puisse être utilisée en pratique et devienne compétitive par rapport aux méthodes de la chimie quantique traditionnelle, autant au niveau de la précision obtenue que des temps de calcul nécessaires. La caractéristique principale de cette méthode est la réintroduction d'orbitales décrivant un système d'électrons indépendants ayant la même densité que le système réel et obéissant à une équation monoélectronique de type Hartree-Fock.

Dans cette partie, nous décrivons dans un premier temps le principe de la DFT et en particulier le formalisme Kohn-Sham. Nous discutons ensuite des différentes fonctionnelles utilisées et de leurs propriétés. Nous montrons ensuite les succès et limitations de la DFT.

1.2 Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Considérons un système de N électrons placés dans le potentiel $v_{ext}(r)$ quelconque, par exemple celui généré par un ensemble de noyaux atomiques dans le cas d'une molécule isolée, et ayant une densité électronique ρ . Afin de simplifier l'exposé, on suppose dans la suite que l'état fondamental est non dégénéré et que le système n'est pas spin-polarisé.

L'objectif est de déterminer l'énergie électronique E_{tot} de l'état fondamental associée à ce potentiel $v_{ext}(r)$, ce qui ne peut pas être fait exactement en particulier en raison de l'interaction entre les électrons. Dans le cas d'électrons indépendants au sens de Hartree, la fonction d'onde du système Ψ est le produit simple de fonctions d'ondes monoélectroniques représentant les orbitales occupées par les électrons. En revanche, lorsque les électrons ne sont plus indépendants, leur mouvement est corrélé, et la fonction d'onde polyélectronique n'est plus un simple produit de fonctions d'ondes monoélectroniques.

Une approche pour résoudre ce problème est alors de tenir compte de l'échange interélectronique, mais de négliger la corrélation, qui est un ordre de grandeur plus petit que l'échange. C'est l'idée à l'origine de la théorie Hartree-Fock. L'approche de Kohn et Sham est d'introduire un système fictif d'électrons indépendants et sans échange placés dans un potentiel v_0 tel que la distribution de densité électronique du système fictif soit la même que celle du système réel constitué des électrons non indépendants. On sait en effet traiter ce problème : si Ψ est le produit des orbitales monoélectroniques ψ_i , on obtient l'énergie électronique totale du système en résolvant les équations monoélectroniques suivantes :

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i + v_0\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (\text{I-1})$$

Si on suppose que toutes les orbitales sont doublement occupées, la densité de ce système fictif, et donc par définition la densité du système réel, est alors donnée par :

$$\rho = \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i|^2 \quad (\text{I-2})$$

Le problème est donc maintenant de déterminer v_0 . Pour cela, on sépare l'énergie totale du système réel en différents termes de la façon suivante :

$$E_{tot} = T_0 + E_{ext} + J + E_{xc} \quad (I-3)$$

T_0 est l'énergie cinétique du système fictif :

$$T_0 = \sum_{i=1}^{N/2} |\nabla \psi_i|^2, \quad (I-4)$$

E_{ext} est l'énergie potentielle d'interaction avec le champ extérieur :

$$E_{ext} = \int v_{ext} \rho(r) d^3 r, \quad (I-5)$$

tandis que le troisième terme, est l'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons :

$$J = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (I-6)$$

Enfin, E_{xc} est appelée énergie d'échange et de corrélation et est définie par l'équation (I-3).

On peut remarquer que lorsque ρ est égale à la densité exacte, $J(\rho)$ et E_{ext} sont les énergies exactes de répulsion coulombienne et d'interaction avec le champ extérieur pour le système réel, alors que T_0 n'est pas a priori l'énergie cinétique de ce système, même si la différence est faible.

Cette partition est motivée par le fait que E_{xc} représente une part relativement faible de l'énergie totale. Le remplacement de E_{xc} par les approximations de la DFT est susceptible de réussir là où le modèle de Thomas-Fermi [THO27, FER27], qui utilise pour T_0 , qui constitue une part importante de l'énergie totale (théorème du Viriel), une expression en fonction de ρ tirée du gaz uniforme d'électrons, a échoué. E_{xc} contient toutefois un nombre considérable d'informations. Il contient en effet l'échange interélectronique, dû à la nature quantique des électrons, la corrélation électronique, ainsi que la différence entre l'énergie cinétique T_0 du système d'électrons indépendants et celle du système réel.

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn établit qu'il est impossible que deux potentiels extérieurs différents conduisent à la même distribution de densité électronique pour l'état fondamental, et qu'il existe par conséquent une application bijective entre le potentiel extérieur auquel est soumis un système électronique et la densité de ce système. De même que tout potentiel v_{ext} génère pour l'état fondamental une fonction d'onde unique et la densité électronique correspondante, la densité ρ détermine donc de façon unique v_{ext} , qui lui-même

gène Ψ . ρ détermine par conséquent de façon unique la fonction d'onde de l'état fondamental, donc toutes les propriétés du système. Par exemple, l'énergie totale donnée par l'équation (I-3), ainsi que chacun des termes pris individuellement, sont des fonctionnelles de ρ . On peut donc écrire :

$$E_{tot}[\rho] = T_0[\rho] + E_{ext}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (I-7)$$

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn a la forme d'un principe variationnel pour l'énergie totale. Il montre que l'énergie de l'état fondamental associée à un potentiel donné v_{ext} est obtenue en minimisant la fonctionnelle exacte $E_{tot}[\rho]$ par rapport à ρ en maintenant v_{ext} et le nombre d'électrons fixés, et que la densité pour ce minimum est la densité électronique exacte pour l'état fondamental. Bien sûr, on ne connaît pas la fonctionnelle exacte $E_{tot}[\rho]$, on minimise donc une fonctionnelle approchée, ce qui donne une densité approchée pour le système. On n'a donc **pas** en pratique de théorème variationnel dans ces méthodes. En revanche, on peut montrer que pour des fonctionnelles $E_{tot}[\rho]$ permettant de décrire le système de façon raisonnable, l'énergie est tout de même bornée [SAV98].

Appliquons ce principe variationnel à notre système réel d'électrons non indépendants. E_{tot} étant une fonctionnelle de ρ , une petite variation de E_{tot} s'exprime comme :

$$\delta E_{tot} = \int dr \frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho} \delta \rho = \int dr \left[\frac{\delta T_0}{\delta \rho} + v_{ext} + \frac{\delta J}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \right] \delta \rho \quad (I-8)$$

Nous cherchons donc la densité ρ telle que $\delta E_{tot}[\rho] = 0$, avec deux contraintes : le potentiel v_{ext} et le nombre d'électrons sont fixés, cette dernière condition s'écrivant $\int dr \delta \rho = 0$. Si l'on utilise la méthode des multiplicateurs de Lagrange, la condition $\delta E_{tot}[\rho] = 0$ devient :

$$\frac{\delta T_0}{\delta \rho} + v_{ext} + \frac{\delta J}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} = \mu \quad \text{où } \mu \text{ est le multiplicateur de Lagrange.} \quad (I-9)$$

C'est l'équation d'Euler du problème, qui a exactement la même forme que l'équation d'Euler pour un système d'électrons indépendants si l'on écrit :

$$v_0 = v_{ext} + V_{Coulomb} + V_{xc} \quad (I-10)$$

$$\text{avec } \frac{\delta J}{\delta \rho} = \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3 r_2 \quad (I-11) \quad \text{et } V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (I-12)$$

Cette similitude nous donne un moyen simple de trouver ρ remplissant la condition (I-9). Il suffit de résoudre l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i + (\mathbf{v}_{ext} + V_{Coulomb} + V_{xc})\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (\text{I-13})$$

Les grandeurs ρ et T_0 sont reliées aux orbitales ψ_i par les équations (I-2) et (I-4).

L'équation (I-13) est connue sous le nom d'équation Kohn-Sham, le potentiel v_0 , les énergies ε_i et les orbitales ψ_i obtenues sont appelés potentiel, énergies et orbitales Kohn-Sham. Il est important de noter que l'introduction des orbitales ψ_i est purement artificielle. En principe, les énergies Kohn-Sham ne sont pas les énergies des électrons du système réel et les orbitales ψ_i ne sont pas leurs fonctions d'ondes monoélectroniques, mais des quantités auxiliaires permettant de trouver la densité de l'état fondamental à l'aide d'un formalisme de modèle à particules indépendantes tout en prenant en compte la corrélation électronique.

Les formules que nous avons obtenues sans tenir compte du spin peuvent être généralisées au cas de systèmes spin-polarisés. On considère en général deux systèmes fictifs, un pour chaque valeur du spin σ , où σ désigne α ou β , avec des densités ρ_α et ρ_β associées aux électrons de spin α et β égales à celles du système réel avec interaction. L'énergie d'échange et de corrélation devient une fonctionnelle des densités ρ_α et ρ_β : $E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$ et l'équation de Kohn-Sham est remplacée par deux équations, chacune avec son potentiel v_0^σ tel que :

$$v_0^\sigma = v_{ext} + V_{coulomb} + V_{xc}^\sigma \quad (\text{I-14}) \quad \text{avec} \quad V_{xc}^\sigma = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_\sigma} \quad (\text{I-15})$$

La situation est analogue à celle de la théorie UHF (Unrestricted Hartree-Fock) par rapport à la théorie RHF (Restricted Hartree-Fock).

1.3 Conditions sur les fonctionnelles d'échange et de corrélation

En trouvant comment obtenir v_0 à partir du système réel avec interaction, nous avons reporté la difficulté sur la détermination de l'énergie d'échange et de corrélation. Il est bien sûr illusoire de vouloir déterminer la fonctionnelle exacte $E_{xc}[\rho]$ et le problème est donc de trouver des approximations acceptables, qui permettent en particulier d'obtenir des précisions raisonnables pour l'étude de solides ou de molécules.

Avant de discuter de ces approximations, il convient de définir ce que l'on appelle le "trou de corrélation-échange", qui est une notion extrêmement utile dans la recherche de fonctionnelles approchées. On peut exprimer de façon exacte l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} comme :

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \iint \frac{\rho_{\sigma}(r_1)}{|r_1 - r_2|} h_{xc}^{\sigma\sigma'}(r_1, r_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (\text{I-16})$$

où $h_{xc}^{\sigma\sigma'}(r_1, r_2)$ est la fonction de trou de corrélation-échange,

r_1 la coordonnée de référence, l'équation (I-16) n'étant pas équivalente en r_1 et r_2 .

Nous ne voulons pas entrer ici dans les détails de l'expression mathématique de cette fonction de trou, qui est donnée par exemple dans la référence [BEC95], mais simplement expliquer sa signification physique. Cette fonction représente le changement dans la probabilité de trouver un électron de spin σ' en r_2 si un électron de spin σ est présent en r_1 entre la situation sans échange et non corrélée d'une part, et la situation incluant l'échange et la corrélation d'autre part. Il s'agit donc d'un trou créé autour d'un électron par la répulsion de Fermi pour les électrons de même spin et par la répulsion de Coulomb pour les électrons de spins différents. $h_{xc}^{\sigma\sigma'}(r_1, r_2)$ est la densité en r_2 du trou créé autour de l'électron placé en r_1 .

On peut alors montrer que les fonctionnelles de corrélation-échange doivent satisfaire un certain nombre de conditions mathématiques, que l'on peut regrouper en quatre catégories :

- les relations d'échelle : les fonctionnelles doivent laisser l'énergie invariante par rapport à un changement d'unité de mesure de la longueur. Leur forme mathématique ne peut donc pas être quelconque, en particulier aux limites de fortes ou de faibles densités.
- les comportements asymptotiques lorsque la distance entre noyau et électron tend vers l'infini.
- les conditions de signe, qui découlent du fait que les énergies d'échange et de corrélation doivent toujours être négatives.
- les règles de somme :

l'intégrale dans tout l'espace du trou de Fermi doit être exactement égal à -1 ,

$$\text{soit} \quad \int h_{xc}^{\sigma\sigma}(r_1, r_2) d^3 r_2 = -1 \quad (\text{I-17})$$

alors que l'intégrale dans tout l'espace du trou de Coulomb doit valoir 0,

$$\text{soit} \quad \int h_{xc}^{\sigma\sigma'}(r_1, r_2) d^3 r_2 = 0 \quad \text{avec} \quad \sigma \neq \sigma' \quad (\text{I-18})$$

Ces deux règles ont une signification physique importante. L'équation I-17, en particulier, reflète la correction de la *self-interaction*. En effet, si un électron de référence de spin σ est situé en r_1 , alors la probabilité intégrée sur tout l'espace de trouver un autre électron de spin σ est égale à $N_{\sigma} - 1$ dans le système réel, alors qu'il est de N_{σ} dans le

système sans échange et non corrélé, avec N_σ le nombre d'électrons de spin σ du système. Il s'agit donc d'une condition nécessaire pour que la *self-interaction* présente dans le terme coulombien J puisse être corrigée. Pour deux électrons de spins anti-parallèles, aucune correction de *self-interaction* n'est nécessaire, et l'intégrale sur tout l'espace est donc nulle.

Perdew [PER85, PER91] a montré que c'est en imposant aux fonctionnelles de remplir le maximum de ces conditions que l'on pouvait espérer construire des fonctionnelles donnant de bons résultats. Toutefois, aucune des fonctionnelles existantes à ce jour ne satisfait toutes ces conditions, et nous verrons les conséquences que cela peut avoir sur les résultats obtenus.

1.4 Les différentes fonctionnelles d'échange et de corrélation

Voyons maintenant les différents types de fonctionnelles d'échange et de corrélation développées. On peut en distinguer principalement trois, qui correspondent à trois générations d'approximations, et plusieurs autres approches sont en cours de développement.

La première génération d'approximations est celle de l'approximation de la densité locale (LDA, d'après son acronyme anglais), qui a permis les premières applications pratiques du formalisme Kohn-Sham. L'hypothèse au cœur de la LDA est que l'énergie d'échange et de corrélation par électron, $\varepsilon_{xc}[\rho]$, en tout point d'un système électronique non uniforme est reliée à la densité ρ en ce point de la même façon que $\varepsilon_{xc}[\rho]$ est relié à ρ dans le gaz uniforme d'électrons. Ceci revient à dire que si le nombre d'électrons par unité de volume en un point est ρ , alors la quantité d'énergie d'échange et de corrélation par unité de volume en ce point est $\rho \varepsilon_{xc}[\rho]$, où $\varepsilon_{xc}[\rho]$ est la fonctionnelle obtenue dans le cas du gaz uniforme d'électrons de même densité ρ . On néglige ainsi toute influence des fluctuations de la densité sur la forme fonctionnelle de $\varepsilon_{xc}[\rho]$.

$$\text{On a alors} \quad E_{xc} = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho]. \quad (\text{I-19})$$

En pratique, l'énergie de corrélation-échange est divisée en deux termes, l'énergie d'échange d'une part et l'énergie de corrélation d'autre part. L'énergie d'échange est donnée par la fonctionnelle de Dirac [DIR30], aussi appelée Slater-Dirac : $\varepsilon_x = c_x \rho^{1/3}$. (I-20)

En ce qui concerne la fonctionnelle de corrélation, de nombreuses fonctionnelles locales ont été proposées, principalement entre 1970 et 1980, par exemple par Hedin et Lundqvist [HL71], von Barth et Hedin [BH72], Gunnarson et Lundqvist [GL76], ou Vosco, Wilk et Nusair [VWN80]. Dans cette dernière, qui est aujourd'hui la plus couramment utilisée, l'énergie de corrélation par électron est obtenue par interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons issue de calculs "Monte Carlo quantique" effectués par Ceperley et Alder [CA80].

En fait, la plupart des méthodes tirées de l'approximation de la densité locale tiennent compte de la polarisation de spin, et l'approximation locale est alors abrégée LSDA pour Local Spin Density Approximation.

Ce type de fonctionnelles, tiré d'une approximation pourtant extrêmement simple, donne des résultats remarquablement précis pour de nombreux systèmes, y compris dans le cas de systèmes moléculaires ou ioniques, qui présentent pourtant d'importantes variations de la densité électronique. Les résultats obtenus sont, pour un coût égal, souvent bien meilleurs que ceux obtenus par la méthode Hartree-Fock. La LSDA permet en particulier d'obtenir avec une bonne précision la géométrie et les fréquences de vibration de molécules dans l'approximation harmonique. Une des raisons de ce succès est que les plus importantes des conditions que nous avons vues plus haut, notamment les règles de somme, sont satisfaites par les fonctionnelles LSDA. Le problème principal de la LSDA est cependant la détermination des énergies, la précision obtenue sur les énergies de systèmes moléculaires étant en particulier tout à fait insuffisante pour des applications en chimie. Les énergies de liaison, tout en étant également largement meilleures que celles obtenues en Hartree-Fock, sont en effet surestimées. La LSDA surestime fortement (d'un facteur approximativement égal à deux) les énergies de corrélation, et sous-estime d'au moins 10 % les énergies d'échange, ce qui donne une erreur absolue sur l'échange opposée à celle sur la corrélation et environ trois fois plus grande, l'énergie d'échange étant plus grande d'un ordre de grandeur que l'énergie de corrélation. Le fait que les différences d'énergie soient mieux calculées en LSDA qu'en Hartree-Fock est donc probablement dû au moins en grande partie à des compensations d'erreurs.

Stoll *et al.* [SPP78, SGP80] ont montré que la majeure partie de l’erreur sur l’énergie de corrélation provient de la corrélation entre électrons de même spin qui, dans des systèmes finis, est beaucoup plus faible que dans les gaz homogènes infinis. On peut également expliquer cette erreur sur les énergies par l’existence en LSDA d’une *self-interaction* [PZ81], c’est-à-dire d’une interaction d’un électron avec lui-même par l’intermédiaire du terme de Coulomb, qui n’a bien sûr aucune signification physique. En effet, contrairement à la méthode Hartree-Fock, où la *self-interaction* est exactement compensée car les opérateurs de Coulomb et d’échange comportent le même opérateur $1/|r_1 - r_2|$, la LSDA ne permet qu’une compensation partielle. On a donc un reste de *self-interaction*, qui devient négligeable pour les orbitales délocalisées sur un grand système (terme en $1/|r_1 - r_2|$), mais qui est à l’origine d’une erreur systématique qui est particulièrement importante pour les états localisés.

La deuxième génération est celle des fonctionnelles dépendant de la densité et du gradient de celle-ci, encore appelée fonctionnelles “non-locales” (surtout au début) ou semi-locales. L’idée de faire un développement en gradient (Gradient Expansion Approximation ou GEA) a été proposée très tôt [KS65, SHA71], mais les premiers résultats se sont avérés sinon désastreux, du moins nettement moins bons que ceux de l’approximation locale LSDA. Il a fallu plus d’une dizaine d’années pour en comprendre les raisons [PER85], qui sont reliées en particulier au fait que les premières fonctionnelles dépendant du gradient de la densité développées ne satisfaisaient pas aux règles de somme (I-17) et (I-18). De fait, ce n’est qu’à partir de 1986 que seront proposées les premières fonctionnelles dépendant du gradient de la densité remplissant ces conditions. Ces fonctionnelles, appelées GGA pour approximation du gradient généralisé, sont obtenues en tronquant dans la fonctionnelle GEA les termes pathologiques afin que l’énergie d’échange soit négative et que le trou de corrélation-échange s’intègre à -1 . Les plus répandues sont celles de Becke [BEC88] pour l’échange et celles de Perdew [PER86], de Perdew-Wang [PW92] ou de Lee-Yang-Parr [LYP88] pour la corrélation. Les résultats obtenues à l’aide de ces fonctionnelles sont très satisfaisants pour les systèmes moléculaires classiques, aussi bien pour les géométries, les fréquences de vibration que pour les énergies, qui ne sont plus que très légèrement surestimées [BEC95]. Ces fonctionnelles ne permettent en revanche toujours pas de décrire correctement les liaisons faibles, comme les liaisons de van der Waals.

La troisième génération de fonctionnelles est celle des fonctionnelles “hybrides”, proposées par Becke et basées sur la méthode de la connexion adiabatique [BEC93a]. Leur principe est d’ajouter une certaine proportion d’échange exact à la fonctionnelle d’échange calculée en DFT. De fait, le terme d’échange interélectronique pouvant être calculé de façon “exacte”, c’est-à-dire en utilisant l’expression exacte mais avec les orbitales Kohn-Sham, il semblerait logique, afin d’éliminer le problème de la *self-interaction*, de calculer l’énergie de corrélation-échange comme la somme de l’énergie d’échange “exacte” et de l’énergie de corrélation calculée en DFT :

$$E_{xc} = E_x^{exact} + E_c^{DFT} \quad (I-21)$$

Cette façon de procéder, qui donne des résultats corrects pour les atomes [JON85], donne des résultats bien plus mauvais que ceux de la GGA dans le cas de molécules [KN85, TZ90, BEC93b]. Ces mauvais résultats sont dus au fait que le trou d’échange “exact” est délocalisé avec une composante à longue portée, alors que le trou d’échange-corrélation est relativement localisé autour du point de référence. Le trou de corrélation doit donc également présenter une partie à longue portée pour compenser la composante de l’échange. Or, les trous d’échange et de corrélation calculés en LDA sont tous deux à courte portée, reflétant ainsi uniquement les propriétés du système ne dépendant que des interactions à courte distance. Le mélange de l’échange exact et de la corrélation calculée en DFT donne donc un terme de corrélation-échange déséquilibré, sans aucune signification physique, comprenant en particulier une composante à longue portée.

En revanche, Becke [BEC93a] a montré qu’ajouter une petite partie d’échange exact dans le terme d’échange permet d’éliminer presque totalement la faible surestimation des énergies observée en GGA. On écrit alors :

$$E_{xc} = aE_x^{exact} + (1-a)E_x^{LDA} + bE_x^{GGA} + cE_c^{GGA} \quad (I-22)$$

où a , b et c sont des paramètres semi-empiriques ajustés de façon à reproduire au mieux l’énergie de liaison d’une série de molécules de référence. La valeur optimale de a déterminée par Becke est de 0,20, ce qui montre bien que la part d’échange exact doit rester faible. Ce sont les méthodes couramment appelées B3X, où X représente la fonctionnelle de corrélation utilisée. A la lumière des résultats obtenus ces dernières années avec ces méthodes, il ressort qu’elles donnent une description des structures électroniques des molécules et

des propriétés associées parmi les meilleures obtenues par la DFT. Les développements en cours concernent l'obtention d'une meilleure description de la corrélation, en pondérant par exemple de manière séparée la corrélation entre électrons de même spin et celle entre électrons de spins opposés [BEC96].

Enfin, parmi les développements actuels, on peut citer le développement de fonctionnelles dépendant de la densité, de son gradient et de son Laplacien [PVS94, PSS97]. Une telle approche permet d'obtenir une meilleure description du système électronique, mais le calcul est nettement plus coûteux que dans le cas des fonctionnelles GGA, puisqu'il faut calculer le Laplacien de la densité, et l'optimisation des paramètres de la fonctionnelle pour son élaboration est plus délicate. Les premiers résultats obtenus par quelques groupes sont prometteurs, en particulier dans la description de liaisons faibles telles que les liaisons hydrogène [PSS97].

1.5 Succès des méthodes de la fonctionnelle de la densité [ZIE91, ZIE95]

Le principal avantage des méthodes de la fonctionnelle de la densité est de permettre d'obtenir, à un coût faible et pour un grand nombre de systèmes, une précision égalant celle de calculs post-Hartree-Fock par exemple celle des calculs HF+MP2. De plus, ce coût tend à diminuer avec le développement d'algorithmes évoluant pratiquement comme n , où n est la taille de la base utilisée [SSF96, WJG96], et non plus comme n^3 pour un calcul Hartree-Fock traditionnel, ou n^5 au minimum pour un calcul post-Hartree-Fock. C'est principalement ce faible coût qui est à l'origine du développement très rapide de l'utilisation de ces méthodes en chimie. Les applications de la DFT couvrent en effet aujourd'hui la plus grande partie du domaine concernant les propriétés dépendant de la structure électronique de l'état fondamental et nous donnons ici les résultats de quelques applications de la DFT à l'étude de systèmes moléculaires. Notre but n'est cependant pas d'être exhaustif et pour plus de détails, on pourra se reporter aux deux articles de revue sur ces méthodes publiés par Ziegler [ZIE91, ZIE95].

- ♦ Les structures calculées avec la LSDA sont en bon accord avec l'expérience. Les corrections de gradient améliorent encore les résultats pour les molécules "standard" et

les complexes des métaux de transition en allongeant les longueurs de liaison en général un peu courtes en LSDA.

- ♦ Les énergies de liaison dans les molécules, qui sont trop grandes en LSDA, sont en revanche bien reproduites par les fonctionnelles GGA ou hybrides. Les résultats sont en particulier remarquables dans le cas de liaisons métal-métal [HJ79, DFE83, BH83] ou pour les complexes d'éléments de transition [ZIE95]. Il semble que les fonctionnelles dépendant du Laplacien permettent également de calculer les énergies d'interactions faibles, en particulier les liaisons hydrogène, avec une bonne précision [PSS97].
- ♦ La DFT permet également de calculer les fréquences de vibration IR avec une très bonne précision. Dans une compilation récente de 122 systèmes moléculaires et 1066 fréquences, Wong [WON96] a montré que l'erreur moyenne par rapport aux fréquences mesurées expérimentalement est de 2 % en LSDA, 1 % en GGA, et 4 % avec les fonctionnelles hybrides. Ces erreurs, qui sont à comparer aux 10-12 % obtenus avec la méthode Hartree-Fock, montrent que l'on peut obtenir notamment de très bonnes énergies de point-zéro, à l'anharmonicité près, qui permettent de comparer les énergies théoriques et expérimentales.
- ♦ On peut également citer les bons résultats des méthodes de la DFT dans l'étude des propriétés magnétiques [BBA95], la détermination de potentiels d'ionisation (par calcul de la différence d'énergie entre le système neutre et le même système ionisé), le calcul de constantes de couplage ou de déplacements chimiques RMN [MMS93, MME95], ou celui de spectres XANES [BCL97].

1.6 Limitations des méthodes de la fonctionnelle de la densité

Malgré tous ces domaines d'applications, les méthodes de la DFT ne sont pas (encore ?) les méthodes idéales de la chimie quantique. Tout d'abord, il s'agit de méthodes dont les applications à la chimie sont récentes, et on n'a pas la même expérience dans ces méthodes que dans les méthodes traditionnelles de la chimie quantique. Ainsi, on ne comprend pas toujours les excellents ou les mauvais résultats de la DFT dans certains systèmes, et il n'existe aucun critère véritablement précis permettant de choisir une fonctionnelle en fonction du système étudié. De plus, on ne connaît pas vraiment de procédure systématique

permettant d'améliorer les fonctionnelles existantes. Enfin, il n'existe pas de théorème variationnel pour les états excités et le formalisme Kohn-Sham indépendant du temps n'est donc pas adapté à l'étude de ces états. On peut cependant les étudier en utilisant un formalisme dépendant du temps dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire [CJC98].

D'autre part et plus fondamentalement, la DFT prend effectivement en compte une part de la corrélation électronique, mais elle ne traite pas de la même façon les différents types de corrélation. On distingue en effet la corrélation dynamique, qui est présente dans les atomes et provient du fait que le mouvement d'un électron est influencé par les autres électrons présents dans son entourage proche, et la corrélation gauche-droite présente dans les molécules, qui provient d'une interaction entre les électrons à courte mais aussi à plus longue distance et qui permet une bonne description de la liaison chimique. La corrélation dynamique est présente dans le gaz homogène d'électrons et est donc bien prise en compte par les fonctionnelles actuelles. En revanche, la prise en compte de la corrélation gauche-droite est plus problématique. Cela est relié au problème de la modélisation du trou de corrélation-échange, dont nous avons déjà discuté dans la description des différentes fonctionnelles (paragraphe 1.4). En effet, comme nous l'avons vu, les trous de corrélation et d'échange en LSDA et en GGA sont intrinsèquement localisés et attachés à l'électron de référence. Cette localisation imite automatiquement, mais grossièrement, la corrélation gauche-droite des molécules à relativement courte portée, mais n'a pas le même comportement que la véritable corrélation gauche-droite, en particulier à longue distance. Ceci a plusieurs conséquences.

Tout d'abord, on observe, dans les systèmes comportant de la corrélation gauche-droite, une mauvaise dissociation de la molécule lorsque les distances internucléaires tendent vers l'infini. Cette mauvaise dissociation est due au fait que la description du trou de corrélation-échange est précise à courte portée, mais qu'il ne s'agit que d'une extrapolation pour les grandes distances. C'est le cas des composés A-B où les deux fragments A et B sont des systèmes à couches ouvertes, par exemple celui de la molécule Li-H. Nous avons représenté figure I-1 la variation de l'énergie de cette molécule en fonction de la distance entre Li et H, ainsi que la somme de l'énergie des deux fragments Li et H isolés, calculées par différentes méthodes ab initio : Hartree-Fock, interaction de configurations, LDA et B3LYP. On voit sur cette figure que ni l'énergie de Li-H calculée par la LDA ni celle obtenue en B3LYP ne

tendent vers l'énergie des deux fragments isolés, même si l'erreur effectuée avec les deux fonctionnelles est largement plus faible que celle effectuée en Hartree-Fock.

Cette mauvaise dissociation n'est cependant pas contradictoire avec le fait que la DFT permette de calculer les énergies de liaison avec une bonne précision, puisqu'on ne calcule pas l'énergie de liaison E_l d'un système A-B comme :

$$E_l(A-B) = E(A-B)_{r=r_e} - \lim_{r \rightarrow \infty} E(A-B) \quad (\text{I-23})$$

où r_e est la distance d'équilibre dans la molécule A-B

mais comme :

$$E_l(A-B) = E(A-B)_{r=r_e} - E(A) - E(B) \quad (\text{I-24})$$

Il suffit donc, pour que l'énergie de liaison soit bien reproduite, d'avoir un traitement similaire de la corrélation et de l'échange entre les atomes et la molécule à l'équilibre.

De plus en pratique, le problème de la mauvaise dissociation peut être résolu en utilisant l'approximation spin-polarisée : LSDA à la place de LDA (comme UHF à la place de RHF).

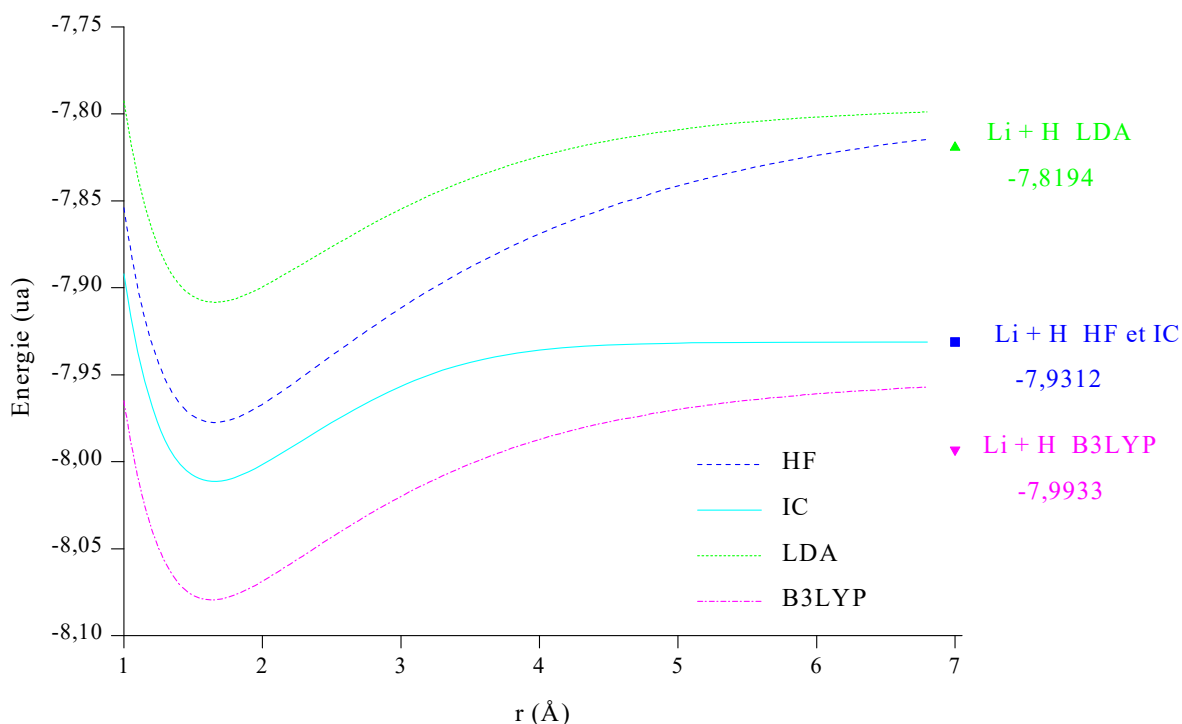


Figure I-1 : Variation de l'énergie de la molécule Li-H en fonction de la distance r entre Li et H par différentes méthodes *ab initio*. L'interaction de configurations effectuée est une IC totale de valence.

D'autre part, on observe dans le cas de systèmes ne présentant pas de corrélation gauche-droite, c'est-à-dire bien décrits uniquement à l'aide de la corrélation dynamique et de la

relaxation des orbitales, une stabilisation excessive de la liaison pour toutes distances internucléaires. C'est le cas de systèmes composés de deux fragments à couches fermées, par exemple Cu^+-HCOOH [LBM98] ou des systèmes comportant une liaison à deux centres et trois électrons, comme He_2^+ [MSP92, BHS98], ou les radicaux $\text{H}_n\text{X}-\text{XH}_n^+$ avec $\text{X} = \text{N}, \text{O}, \text{F}, \text{Ne}, \text{P}, \text{S}, \text{Cl}, \text{Ar}$ [BHS98]. Il semble donc que la DFT introduise dans ce cas un terme de stabilisation simulant un effet de corrélation gauche-droite qui n'a aucune signification physique.

La troisième conséquence est sur l'étude des chemins de réactions. Les états de transition présentent en général des distances internucléaires assez longues et les problèmes observés à longue distance sont à l'origine d'une sous-estimation relativement importante de leurs énergies, et donc des énergies d'activation des réactions [BJB98].

Il ne faut donc pas oublier que les fonctionnelles existant actuellement décrivent principalement les propriétés "locales" d'un système, c'est-à-dire celles dérivant de la densité électronique au point de référence, et que, par conséquent, son utilisation pour le calcul d'interactions à longue portée est dangereuse. Il faut également rester relativement prudent quant à l'application des méthodes de la DFT à des problèmes où le comportement de la corrélation gauche-droite ne peut pas être reproduit par les modèles de trou de corrélation-échange des fonctionnelles actuelles, soit que cette corrélation ait un comportement à relativement longue portée, soit qu'elle n'existe pas dans le système considéré.

2 Potentiels modèles

2.1 Introduction

Les tailles d'agrégats que l'on peut étudier dans des temps raisonnables par les différentes méthodes *ab initio*, y compris la DFT, ne dépassent pas aujourd'hui une trentaine voire une cinquantaine d'atomes légers ou une dizaine d'atomes lourds. Or, les tailles des agrégats "intéressants", en particulier celles des agrégats formés et observés expérimentalement, dépassent en général ces seuils. De plus, une des caractéristiques des agrégats par rapport aux molécules "classiques" est l'existence d'un nombre important d'isomères qui augmente très rapidement avec la taille, ce qui multiplie d'autant le temps de calcul nécessaire à leur étude. Enfin, pour les très grandes tailles, ce sont les propriétés statistiques de ces agrégats qui sont les plus intéressantes et il faut pouvoir calculer l'énergie suffisamment rapidement pour pouvoir utiliser les méthodes Monte Carlo ou de simulation de la dynamique moléculaire. Il faut donc, pour étudier des tailles relativement grandes, trouver une alternative aux méthodes *ab initio*, qui soit à la fois rapide et suffisamment précise pour permettre de reproduire les propriétés du système. Une solution est l'utilisation de potentiels modèles, qui donnent de façon analytique l'énergie d'un système en fonction des coordonnées des entités le constituant. Tout le problème est donc de déterminer une expression analytique qui allie les qualités mentionnées ci-dessus : rapidité et précision. L'obtention d'une telle expression nécessite tout d'abord une analyse des interactions présentes dans les différents types d'agrégats et de leurs importances relatives. Il faut ensuite mettre en œuvre une stratégie permettant d'obtenir une forme raisonnable pour chaque interaction à prendre en compte et de déterminer ses paramètres.

2.2 Classification des différentes interactions

Quel que soit le type d'agrégat considéré, à l'exception peut-être des agrégats métalliques, l'énergie d'un agrégat peut être décomposée en différents termes, auxquels on peut attacher une signification physique :

- l'interaction électrostatique, qui résulte de l'interaction entre les moments électriques des différentes entités du système (atomes ou molécules),

- l'énergie de polarisation, qui est la somme des énergies de polarisation de chaque entité du système. Celles-ci sont dues au champ électrostatique total créé par l'ensemble des multipôles des autres entités du système sur l'entité considérée.
- la dispersion, qui provient de la corrélation entre les mouvements des électrons de deux entités différentes,
- la répulsion d'échange, due aux interactions d'échange entre les électrons des entités constituant le système,
- le transfert de charge, qui correspond à la cession d'une certaine quantité de densité électronique d'une entité à une autre du système,
- la covalence ou la mise en commun de deux électrons de spins opposés par deux atomes dans le cadre d'une liaison covalente.

On peut d'ailleurs discuter à l'infini sur la signification physique de la distinction entre ces deux derniers termes.

Ces différents termes peuvent être classés en fonction de leurs propriétés : signe de l'interaction, portée, termes à 2 ou à n corps..., qui vont avoir des conséquences importantes sur leur modélisation.

On peut tout d'abord classer les termes en fonction du signe de l'interaction : la polarisation, la dispersion, le transfert de charge et la mise en commun de deux électrons de spins opposés sont des termes toujours attractifs, les interactions d'échange sont répulsives, d'où le nom de répulsion d'échange, tandis que l'interaction électrostatique est soit attractive soit répulsive.

On peut ensuite séparer les termes qui ont un effet à longue portée et pour lesquels l'approximation classique est une bonne approximation : électrostatique et polarisation, des termes à courte portée d'origine purement quantique et qui n'ont aucun équivalent classique : dispersion, échange, transfert de charge et covalence. Cette différence a une conséquence directe sur la modélisation, les termes "classiques" étant plus faciles à modéliser que les termes "quantiques".

On peut également séparer les termes à deux corps des termes à n corps avec $n > 2$. En toute rigueur, tous les termes sauf l'électrostatique sont des termes à n corps. Cependant, les interactions à n corps étant difficiles à modéliser et longues à calculer, on s'arrange en pratique pour ne pas les calculer en prenant partiellement en compte leurs effets dans des termes à

deux corps effectifs. Si cette approximation est relativement bonne pour la dispersion et la répulsion, il est en revanche indispensable de prendre en compte les interactions à n corps afin de modéliser de façon correcte la covalence et la polarisation.

Enfin, on peut classer les différents termes par complexité de modélisation croissante, de l'électrostatique à la covalence, en passant par la polarisation, la répulsion, la dispersion et le transfert de charge.

- Pour le calcul de l'interaction électrostatique, on considère la densité électronique comme figée et on représente la distribution de densité électronique, continue, par une distribution multipolaire multicentrique, discontinue. On calcule alors l'énergie électrostatique comme la somme de termes à deux corps entre les différents multipôles des différentes entités constituant le système. On peut simplifier le problème de deux façons en réduisant soit l'ordre des multipôles, soit le nombre de centres sur lesquels on redistribue la densité électronique. Cette représentation n'est pas valable pour des interactions à très courte distance.
- L'énergie de polarisation est calculée en considérant une distribution de polarisabilités sur des centres qui sont en général les mêmes que ceux de la distribution multipolaire pour le terme électrostatique. On calcule la polarisation de chaque entité comme la somme sur chaque centre de l'énergie due au champ électrique créé par tous les centres des autres entités. L'énergie de polarisation totale est alors la somme des énergies de polarisation des toutes les entités. Le développement de l'énergie due au champ électrostatique contient un grand nombre de termes : polarisation provenant de la polarisabilité dipolaire, quadripolaire, hyperpolarisabilité... En fonction de l'importance du terme de polarisation, on calcule plus ou moins de termes. On se limite souvent au terme provenant de la polarisabilité dipolaire, qui est proportionnel au champ au carré et on considère une polarisabilité moyenne. D'autre part, on néglige en général le terme de retour, dû au fait que le champ total est modifié par la création d'un moment induit en chaque centre, ce qui a également un effet sur l'énergie de polarisation.

On calcule donc en général l'énergie de polarisation de chaque entité comme :

$$E_{pol} = -\frac{1}{2} \sum_i \alpha_i |\mathbf{E}_i|^2 \quad (\text{I-25})$$

où i désigne les différents centres de la distribution de polarisabilité de l'entité,
 E_i est le champ total créé par l'ensemble des multipôles des autres entités au centre i ,
 α_i est la polarisabilité moyenne associée au centre i .

- La dispersion est représentée classiquement par une somme d'interactions entre moments dipolaires instantanés. Il s'agit de termes atome-atome de la forme C_n/r^n avec le plus souvent $n = 6$. On considère parfois aussi les termes avec $n = 8$ et 10 .
- Le terme de répulsion, difficile à calculer, est en général modélisé par un potentiel de Buckingham, qui consiste en un terme exponentiel.
- A notre connaissance, il n'existe pas de forme analytique permettant de modéliser le transfert de charge.
- En ce qui concerne la covalence, on dispose de potentiels permettant de décrire les liaisons "classiques" à l'équilibre, c'est-à-dire les liaisons formées de façon traditionnelle par des atomes suivant la règle de l'octet. On peut alors en première approximation représenter chaque liaison par des paramètres indépendants de son environnement. On peut par exemple décrire la cassure d'une liaison par un potentiel de Morse. On peut également, comme en mécanique moléculaire [GB90], associer une constante de force d'élongation à chaque type de liaison, une constante de "bending" à chaque angle entre deux types de liaisons et considérer un terme dépendant des dièdres pour tenir compte des rotations empêchées. Cette approche qui est tout à fait satisfaisante pour les molécules "classiques" donne cependant des résultats sujets à caution dans le cas des liaisons dans les systèmes organo-métalliques. D'autre part, on ne connaît pas de forme analytique fiable pour le terme de covalence dans des systèmes contenant des liaisons pendantes.

2.3 Différents types d'agrégats

On sépare les agrégats en différents types, en fonction des interactions prédominantes. Si on ne considère pas les agrégats métalliques, les agrégats peuvent être classés en quatre grandes classes.

- Les agrégats de van der Waals, qui sont constitués d'atomes à couches complètes ou de molécules. Les interactions entre constituants sont faibles et dominées par l'interaction électrostatique et la dispersion, sauf à courte distance où la répulsion peut devenir extrêmement importante. Une faible part de l'énergie est due à la polarisation. On peut calculer l'énergie électrostatique à l'aide de la distribution multicentrique mentionnée ci-dessus et la dispersion par une somme de termes en C_n/r^n . Une approche du calcul de l'énergie de ces agrégats est celle de Claverie [CLA78, VC88].
- Les agrégats ioniques. Les interactions sont de forte intensité et on observe trois termes prédominants : l'interaction électrostatique, la répulsion et la polarisation. On considère ces agrégats comme constitués d'anions et de cations. Dans une approximation à deux corps, l'interaction à longue distance est une interaction purement électrostatique entre les ions du système, la répulsion à courte distance étant modélisée par un terme exponentiel (Potentiel de Born-Mayer). On peut dépasser cette approximation en introduisant l'énergie de polarisation (mais certains auteurs estiment que ceci est en fait un moyen indirect d'inclure une part de covalence dans la liaison). La prise en compte de la polarisation, terme à n corps, alourdit fortement le calcul de l'énergie, et surtout celui de ses dérivées. Ce terme est donc souvent négligé, comme nous l'avons fait dans le cas des agrégats d'hydrure de lithium (voir chapitre III).
- les agrégats covalents. L'interaction prédominante est, comme leur nom l'indique, la covalence, qui est une interaction forte. Au contraire des molécules standard, les agrégats covalents, par exemple les agrégats silicium-carbone, présentent des liaisons pendantes, des liaisons multicentres, des atomes hypervalents, ce qui correspond à des situations très différentes de celles des molécules bâties sur les mêmes types d'atomes. On ne peut donc pas utiliser, par exemple, les méthodes de la mécanique moléculaire. D'autre part, en raison du grand rapport surface sur volume, on ne peut pas non plus utiliser les potentiels tirés du solide, dans lesquels tous les atomes sont tous dans la même situation. Ceci est illustré au chapitre II, où l'on montre les résultats du potentiel de Tersoff [TER89] sur les petits agrégats Si-C. Le potentiel modèle doit en fait être suffisamment souple pour pouvoir décrire des situations très différentes. Des essais de modélisation sur le silicium montrent que le potentiel doit au moins prendre en compte

des termes à quatre corps [MFV93], ce qui a pour conséquence une augmentation importante du temps de calcul.

- De plus, entre les agrégats ioniques et les agrégats covalents figure tout le spectre des agrégats iono-covalents, où quatre interactions prédominent dans l'énergie d'interaction : l'interaction électrostatique, la répulsion, la polarisation et la covalence. Si le caractère covalent est faible, on peut modéliser les agrégats par un potentiel modèle ionique et considérer la covalence comme une perturbation. Dans tous les autres cas, on rencontre les mêmes problèmes que pour les agrégats covalents.

2.4 Obtention du potentiel modèle

La première étape est de choisir les interactions à prendre en compte, en fonction de la nature et de la taille du système étudié et de la précision que l'on veut obtenir. La deuxième étape est le choix de l'expression pour chaque terme. Une fois cette forme choisie, on détermine alors les paramètres par ajustement de grandeurs du système avec des résultats expérimentaux ou théoriques. Cette étape est déterminante et délicate, quelle que soit la forme du potentiel. Comme nous le verrons dans le cas des agrégats d'hydrure de lithium, le choix de la référence pour l'ajustement est crucial. La procédure est *a fortiori* encore plus difficile dans le cas où il faut également déterminer la forme du potentiel, par exemple dans le cas d'agrégats covalents. Une partie du problème est due au fait que les calculs *ab initio* par exemple, font simplement correspondre une énergie à une configuration donnée, mais ne décomposent pas cette énergie en différents termes. De même les résultats expérimentaux, comme les moments multipolaires successifs ou les fréquences de vibration ne peuvent être utilisés qu'indirectement pour l'ajustement du potentiel.

3 Exploration des hypersurfaces d'énergie potentielle

3.1 Hypersurfaces d'énergie potentielle [PD91, BRE93]

3.1.1 Généralités

L'hypersurface d'énergie potentielle d'un système est la représentation des variations de l'énergie potentielle du système en fonction des variables permettant de le décrire. Cette hypersurface peut être représentée par une expression analytique donnant l'énergie en fonction des variables nécessaires, comme dans le cas de potentiels modèles, ou peut être construite en calculant l'énergie en chaque point par la diagonalisation de l'Hamiltonien du système considéré, comme c'est le cas pour les méthodes *ab initio* et certaines méthodes semi-empiriques. La construction systématique, point par point, de la surface d'énergie potentielle d'un système à n degrés de liberté nécessiterait donc en principe p^n calculs de l'énergie, où p est le nombre de points désirés sur chaque axe. Le nombre de calculs à envisager dans le cas de systèmes relativement complexes est donc considérable et même si l'on disposait des moyens nécessaires à la réalisation de ces calculs, l'analyse d'une telle quantité de résultats serait extrêmement difficile.

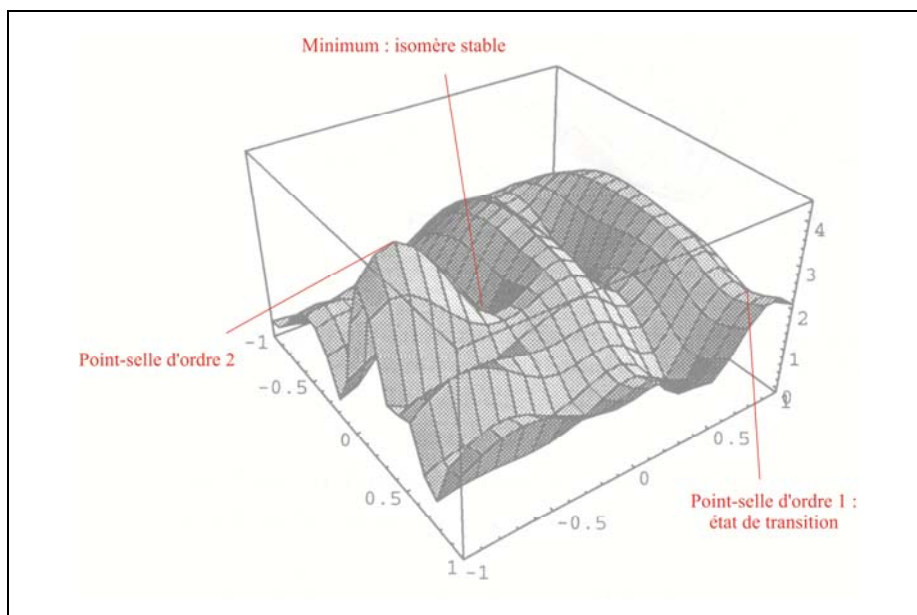


Figure I-2 : Exemple d'une hypersurface de potentiel à deux dimensions et de points stationnaires sur cette surface.

Une solution est de réduire au maximum la dimension du problème à traiter en choisissant un petit nombre de variables indépendantes susceptibles de caractériser l'évolution du

système et en gardant les autres constantes. Ainsi, dans le cas d'agrégats moléculaires, on néglige généralement les changements conformationnels des molécules et on les considère comme rigides. Si N est le nombre total d'atomes et M le nombre de molécules du système, le nombre de degrés de liberté est alors réduit de $3N-6$ à $6(M-1)$, nombre de coordonnées intermoléculaires. Mais plus fondamentalement, on n'essaye pas de représenter la totalité de la surface, mais plutôt de localiser sur celle-ci certains points remarquables, comme les points stationnaires. On s'intéresse plus particulièrement aux minima, qui correspondent à des configurations stables du système et aux points-selles d'ordre 1, correspondant à des états de transition par lesquels on passe d'une structure stable à une autre.

3.1.2. Caractéristiques des points stationnaires

Soit E l'énergie d'un système à n degrés de liberté: q_1, q_2, \dots, q_n . Les minima et les points selles sont des points stationnaires de la surface et sont caractérisés par un gradient de l'énergie nul.

$$G(q_1, q_2, \dots, q_n) = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{\partial E}{\partial q_i} = 0 \quad \text{pour } i \text{ compris entre } 1 \text{ et } n \quad (\text{I-26})$$

De plus, la connaissance du hessien $H(q_1, q_2, \dots, q_n)$, matrice des dérivées secondes de l'énergie $\partial^2 E / \partial q_i \partial q_j$ avec i et $j \in \langle 1, n \rangle$, permet de déterminer la nature du point stationnaire. En effet, cette matrice, réelle et symétrique, est toujours diagonalisable et le nombre de valeurs propres négatives, appelé indice de Morse et noté I_n , dépend du type de point stationnaire. Si $I_n = 0$, on est en présence d'un minimum, alors que si $I_n = k$ strictement positif, le point considéré est un point selle d'ordre k , c'est-à-dire un minimum dans $(n-k)$ directions et un maximum dans les k directions restantes.

Il existe de nombreuses méthodes de localisation des minima et quelques procédures de localisation des cols sur la surface d'énergie potentielle. Nous nous intéressons ici uniquement aux méthodes de recherche des minima. Elles peuvent être divisées en deux grandes catégories :

- les méthodes locales, qui ont pour but la minimisation de l'énergie et permettent d'obtenir avec précision le minimum le plus proche du point de départ, mais non le minimum absolu de la surface.

- les méthodes non locales, qui permettent en principe d'obtenir le minimum absolu grâce à une exploration plus large de la surface car elles autorisent le système à franchir des barrières de potentiel et donc à passer d'un puits de potentiel à un autre.

3.2 Méthodes locales

3.2.1 Principe

Le principe des méthodes d'optimisation locale est de minimiser l'énergie du système par étapes successives. Chaque itération consiste en une série de minimisations à une dimension le long de directions de recherche définies par un jeu de n vecteurs $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_n$ où n est le nombre de degrés de liberté du système. On doit donc disposer d'un algorithme efficace de minimisation à une dimension. On part d'un point P de l'espace à n dimensions et pour chaque direction de recherche \mathbf{v}_i , on détermine λ_i tel que l'énergie au point $P + \lambda_i \mathbf{v}_i$ soit minimale. On remplace alors P par $P + \lambda_i \mathbf{v}_i$, \mathbf{v}_i par $\lambda_i \mathbf{v}_i$ et on recommence. Ainsi, à chaque itération, on se rapproche du minimum et on améliore le jeu de vecteurs que l'on adapte progressivement à la topologie de la surface.

Les méthodes locales diffèrent par le mode de détermination des directions de recherche et par les grandeurs nécessaires à ce calcul. Elles peuvent être classées en trois catégories :

- les méthodes sans évaluation de gradient
- les méthodes de gradient
- les méthodes avec calcul du hessien

3.2.2 Méthodes sans évaluation de gradient [PFT86]

Ces méthodes, qui ne nécessitent que le calcul de l'énergie et non celui du gradient, procèdent par essais successifs et ne sont efficaces que dans le cas où le nombre de variables est très faible. Les plus connues sont la méthode du simplex et la méthode de Powell. Ces méthodes sont aujourd'hui très peu utilisées, et nous ne les décrivons pas en détail ici.

3.2.3 Méthodes de gradient

Dans ces méthodes, les directions de recherche \mathbf{v}_i sont construites à partir du gradient telles que $\mathbf{v}_i = -DG$ où G est le gradient, qui peut être calculé analytiquement ou numériquement et

D une matrice carrée pouvant être mise à jour à chaque itération. C'est le choix de cette matrice qui différencie les méthodes de gradient. Les plus utilisées sont la méthode de la plus grande pente ou "steepest descent", les méthodes du gradient conjugué et les méthodes pseudo-Newton.

- Méthode de la plus grande pente

A chaque itération, la matrice D est la matrice identité. On se déplace donc à chaque étape dans la direction opposée à celle du gradient, qui correspond à la direction de plus grande pente à partir du point considéré. La vitesse de déplacement s'exprime alors comme :

$$\dot{\mathbf{r}} = -\nabla\phi \quad \text{où } \phi \text{ est le potentiel auquel est soumis le système.} \quad (\text{I-27})$$

L'avantage de cette méthode est qu'elle fait baisser très rapidement l'énergie au début de l'optimisation. En revanche, les directions de recherche successives étant perpendiculaires entre elles, puisqu'à chaque itération le gradient est calculé au minimum déterminé dans la direction de recherche de l'étape précédente, la convergence est très lente à l'approche du minimum, même dans le cas où l'énergie est de forme quadratique, ce qui est pratiquement toujours le cas au voisinage du fond du puits de potentiel.

- Méthodes du gradient conjugué et pseudo-Newton

Dans ces méthodes, la matrice D est mise à jour à chaque itération à partir des vecteurs gradients calculés lors des itérations précédentes. La nouvelle direction de recherche est donc conjuguée à toutes les directions suivies précédemment, ce qui permet de profiter de l'expérience accumulée au fur et à mesure des itérations. La différence entre les deux types de méthodes est la quantité d'informations concernant les itérations précédentes qui est stockée au cours de la minimisation. Ces méthodes sont efficaces et relativement peu coûteuses, en particulier si le gradient est calculé analytiquement. Ce sont des méthodes d'optimisation très utilisées pour l'optimisation locale. Parmi les algorithmes les plus connus se trouvent les algorithmes de Fletcher et Reeves [FR64] et de Polak et Ribiere [POL71] pour les méthodes de gradient conjugué et ceux de Davidson, Fletcher et Powell ou DFP [FP63, DAV68, BRO70], et de Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shanno ou BFGS [FLE70, GOL70, SHA70] pour les méthodes pseudo-Newton.

3.2.4 Méthodes avec calcul du Hessien

La matrice D est à chaque itération l'inverse du Hessien au point considéré. Ces méthodes exigent donc à chaque pas le calcul du Hessien et son inversion, ce qui les rend beaucoup plus coûteuses que les méthodes pseudo-Newton pour une efficacité seulement légèrement supérieure. Leur principal avantage est qu'elles convergent en une itération dans le cas d'une forme quadratique de l'énergie. Elles sont d'autre part particulièrement utiles lorsque les autres méthodes, par exemple de gradient, rencontrent des problèmes de convergence.

3.2.5 Méthodes “panachées”

Aucune méthode parmi celles que nous venons de présenter ne permet de résoudre tous les problèmes qui peuvent se présenter lors d'une optimisation locale. Une solution est alors d'associer les méthodes. On peut par exemple commencer la minimisation grâce à la méthode de la “steepest descent” qui on l'a vu, est très efficace au début de l'optimisation, c'est-à-dire “loin” du minimum, continuer par une méthode pseudo-Newton, et éventuellement finir par une méthode avec calcul du Hessien afin d'accélérer la convergence à l'approche du minimum et d'augmenter la précision. Une méthode de ce type est utilisée pour la minimisation de la structure électronique dans le programme de Car et Parrinello dont nous nous servons [FIN98]. L'objectif est de converger le plus rapidement possible sur le minimum le plus proche à partir de n'importe quel point de la surface. La principale difficulté est de déterminer la méthode à utiliser en fonction du point où l'on se trouve et de sa position estimée par rapport au minimum recherché et il faut en général faire un compromis entre vitesse de convergence et robustesse de la méthode. Cette difficulté est en général contournée dans les logiciels commerciaux, par exemple Gaussian94 [FTS95], où l'algorithme de minimisation peut effectivement utiliser plusieurs méthodes différentes, mais dont le choix est laissé à l'utilisateur.

3.3 Méthodes non locales

3.3.1 Principe

Au contraire des méthodes locales, les méthodes globales ont des principes assez variés. Elles ont cependant plusieurs points communs. Le premier est leur capacité à laisser l'énergie augmenter lors de la recherche, afin de pouvoir passer des cols vers d'autres bassins d'attraction, éventuellement plus profonds que celui où l'on se trouve. Le deuxième est qu'aucune méthode ne permet de garantir que l'on a trouvé le minimum global d'une surface lors d'une recherche durant un temps fini. On distingue deux grands types de méthodes :

- les méthodes statistiques ou probabilistes qui consistent en une recherche pseudo-aléatoire sur la surface et associent aux différents états du système une probabilité suivant une distribution d'équilibre en général boltzmannienne.
- les méthodes dynamiques, tirées des méthodes de simulation de la dynamique moléculaire, simulant, quant à elles, la trajectoire de chacun des constituants d'un système interagissant sous l'action de forces dérivant d'un potentiel.

Nous présentons ici comme exemple une méthode de chaque type parmi les méthodes couramment utilisées : le recuit simulé pour les méthodes statiques, et la trempe visqueuse pour les méthodes dynamiques. Nous décrivons ensuite la méthode de la croissance Monte Carlo, plus récente, que nous avons appliquée à différents types d'agrégats.

3.3.2 Exemples de méthodes existantes

3.3.2.1 Recuit simulé [BRE93]

Le principe de la méthode du recuit simulé est de faire décrire à un point P une trajectoire aléatoire gouvernée par une loi de distribution de Boltzmann dépendant d'une température fictive T . Pour une température donnée, on génère un ensemble de configurations choisies au hasard mais sélectionnées avec une probabilité fonction de la loi de distribution. On construit une chaîne, appelée chaîne de Markov [HEE90], où chaque nouvelle configuration et sa probabilité sont obtenues uniquement à partir de la dernière configuration sélectionnée, grâce à l'algorithme de Metropolis [MRR53].

On obtient une nouvelle configuration $i+1$ d'énergie E_{i+1} à partir d'une configuration i d'énergie E_i en faisant varier aléatoirement un ou plusieurs degrés de liberté du système dans

un intervalle fixé. On assigne alors à cette nouvelle configuration la probabilité suivante :

$$p_{i+1} = e^{-\frac{E_{i+1} - E_i}{kT}} \quad (\text{I-28})$$

On accepte alors cette configuration $i+1$ avec la probabilité p_{i+1} . En particulier, dans le cas où p_{i+1} est supérieur à I , ce qui correspond à une configuration $i+1$ plus stable que i , on accepte toujours la nouvelle configuration. On poursuit le processus à partir de la dernière configuration acceptée. On permet ainsi au système d'évoluer vers des configurations plus hautes en énergie et donc de franchir des barrières de potentiel afin de sortir d'un bassin d'attraction qui ne serait pas le plus profond. Ce processus est répété un nombre fixé de fois puis on diminue la température.

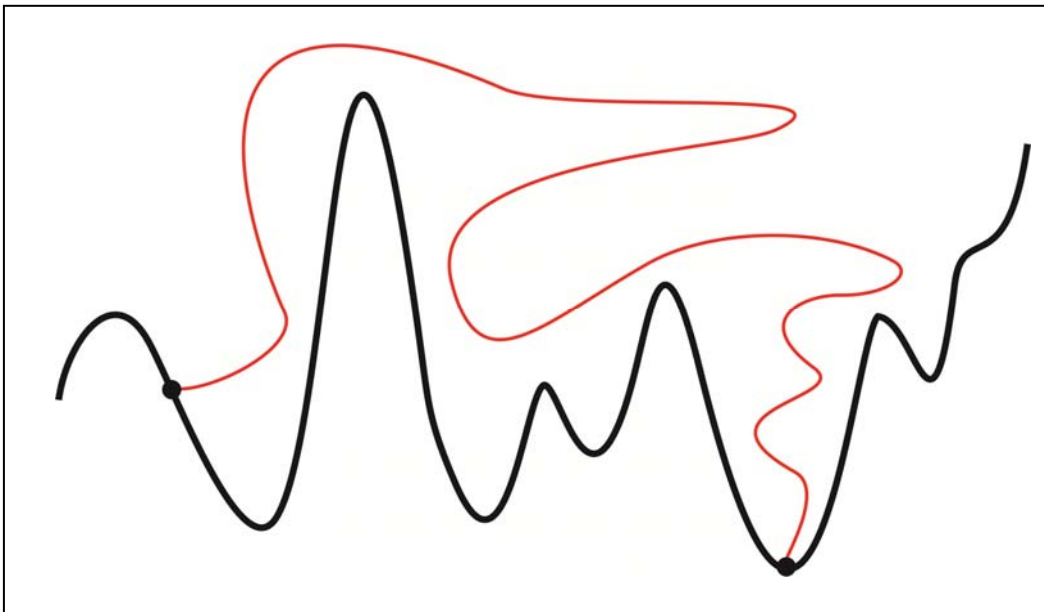


Figure I-3 : Trajectoire lors d'une optimisation par recuit simulé.

A haute température, la loi de distribution de Boltzmann permet d'explorer à la fois les régions de haute et de basse énergie. Plus on diminue la température, plus on explore les régions de basse énergie et plus les échanges entre les différents puits de potentiel diminuent. A basse température, le système se localise dans un puits de potentiel et le nombre de configurations acceptées diminue. On considère que l'on a atteint le minimum lorsque le nombre de configurations acceptées devient proche de 0. Si la diminution de la température est suffisamment lente, la recherche se concentrera progressivement dans la région d'un minimum de basse énergie, qui peut être le minimum absolu. En revanche, si le

refroidissement est trop rapide, le système pourra être piégé dans le bassin d'attraction initial. On parle alors de trempe du système.

L'efficacité de l'exploration dépend de trois facteurs principaux : la méthode d'obtention de la configuration $i+1$ à partir de la configuration i , la stratégie de refroidissement et le critère d'arrêt du recuit. Ce sont ces trois paramètres qui varient d'un programme de recuit simulé à un autre. Une amélioration possible de la stratégie de refroidissement consiste à effectuer une thermalisation de l'énergie du système à chaque palier de température. D'autre part, on peut maintenir constante la proportion de configurations acceptées et refusées lors d'une augmentation de l'énergie en diminuant progressivement l'intervalle dans lequel les degrés de liberté peuvent varier. On arrête alors le recuit lorsque la taille de cet intervalle devient très petite.

3.3.2.2 Méthode de la trempe visqueuse [MAI97]

La méthode de la trempe visqueuse est une méthode utilisant les résultats d'une trajectoire de dynamique moléculaire et est de nature similaire à la méthode de la plus grande pente, que Stillinger a adapté aux méthodes dynamiques dans les années 80 [SW82]. Elle consiste à ajouter un terme proportionnel à la vitesse du système à l'équation classique du mouvement de Newton. L'équation du mouvement ainsi obtenue est la suivante :

$$\ddot{\mathbf{r}} = -\nabla\phi - k\dot{\mathbf{r}} \quad (\text{I-29})$$

où \mathbf{r} est le vecteur représentant la position de chaque molécule dans l'espace des phases,
 ϕ est le potentiel auquel est soumis le système,
 k est appelée constante visqueuse et est un paramètre de frottement.

On part d'un point de la trajectoire de la dynamique moléculaire et on applique cette nouvelle équation du mouvement au système, ce qui le refroidit progressivement. Au cours de son évolution, le système peut visiter plusieurs puits de la surface de potentiel. L'avantage de la méthode de la trempe visqueuse par rapport à celle de la plus grande pente est que la probabilité de tomber dans un puits donné dépend non seulement de sa largeur, mais aussi de sa profondeur. En effet, un puits profond mais étroit sera visité plus souvent dans la méthode de la trempe visqueuse que dans celle de la plus grande pente, car le système sera freiné au-dessus d'un puits profond en raison de sa grande énergie cinétique, qui crée une force

visqueuse importante. Au contraire, il passera rapidement au-dessus des barrières d'énergie potentielle. La valeur de la constante visqueuse k détermine la durée totale de la trempe, c'est-à-dire le temps nécessaire pour atteindre une température très faible fixée, par exemple 10^{-8} K. Les tests effectués ont montré que les valeurs de k donnant un temps de trempe minimal sont indépendantes de la température de départ [MAI97].

3.3.3 Stratégie d'exploration globale

La plupart des agrégats des différents types décrits dans le paragraphe 2 présentent de multiples isomères observés expérimentalement. On peut donc avoir pour but de recenser un maximum de minima sur une hypersurface ou au moins les plus significatifs, en ce qui concerne la profondeur mais aussi la largeur du puits d'attraction. On ne peut alors utiliser telles quelles ni les méthodes locales d'optimisation, qui ne permettent d'obtenir que le minimum le plus proche du point de départ, ni les méthodes non locales, peu sensibles au point de départ, mais qui ne trouvent dans leur application stricte qu'un seul des minima les plus bas. Pour localiser en une seule fois un grand nombre de minima, on peut envisager de tirer parti des avantages respectifs des méthodes précédentes en les intégrant dans une stratégie de recherche plus élaborée.

On sépare alors cette recherche en trois étapes successives :

- Exploration de l'hypersurface d'énergie potentielle : on explore la surface grâce à une méthode de type recuit simulé adaptée, dont le but n'est plus de converger vers le minimum absolu, mais de prospector la surface de la façon la plus exhaustive possible et de générer un ensemble de configurations réparties sur les divers bassins d'attraction.
- Tri des configurations générées : afin de réduire la phase d'optimisation, on regroupe alors par classe les points de la chaîne obtenue lors de l'exploration de la surface selon un critère de proximité géométrique de sorte que tous les points proches du même bassin d'attraction soient dans la même classe.
- Optimisation locale par classe : un représentant de chaque classe est pris comme point de départ d'une méthode de minimisation locale. On obtient ainsi tous les minima dont les bassins ont été visités au moins une fois lors de l'exploration de la surface.

On peut également effectuer une recherche globale en utilisant la méthode de la trempe visqueuse. Il suffit de prendre comme points de départ un grand nombre de configurations réparties sur la trajectoire de dynamique moléculaire.

3.3.4 Croissance Monte Carlo

3.3.4.1 Présentation

Nous présentons dans ce paragraphe une méthode récente d'exploration des surfaces d'énergie potentielle et son adaptation à des agrégats moléculaires d'une part et à des agrégats atomiques mixtes d'autre part. Cette méthode proposée à l'origine pour l'étude des macromolécules par Garel et al. [GOV90, GNO91], a déjà été adaptée aux agrégats métalliques par Poteau [PS93]. Il s'agit d'une méthode Monte Carlo, dont le principe est de faire grossir le système considéré groupement chimique par groupement chimique afin de générer un échantillon boltzmannien de configurations pour chaque taille. Les configurations obtenues sont alors optimisées localement afin d'obtenir les minima. Son originalité est d'associer le critère énergétique traditionnel des méthodes statiques standard et un critère topologique pour la sélection des configurations.

L'adaptation aux agrégats moléculaires nécessite d'une part de trouver un critère topologique, c'est-à-dire une façon d'ajouter une nouvelle particule, adéquat, et d'autre part de mettre au point une procédure garantissant une certaine exhaustivité de l'exploration. Le but de l'introduction du critère topologique est d'empêcher la génération de configurations de haute énergie et sans aucune signification physique. On choisit donc les coordonnées de la nouvelle particule en fonction des coordonnées des particules déjà présentes, de telle façon que la nouvelle particule interagisse de façon attractive avec au moins une de ces particules. Dans le cas des agrégats atomiques, le critère topologique est relativement simple : il s'agit essentiellement d'un critère de distance. Pour les agrégats moléculaires, en revanche, le problème est plus complexe car l'interaction entre deux molécules dépend non seulement de la distance entre leurs centres de masse, mais également de l'angle qu'elles forment. Nous avons développé une procédure permettant d'ajouter une molécule en interaction attractive avec au moins une des molécules du système.

En ce qui concerne la mise en œuvre de la méthode, nous avons montré que le paramètre le plus important est la température à laquelle on effectue la croissance, qui détermine le nombre de configurations éliminées. Nous avons également montré qu'un petit nombre de croissances (environ cinq) à des températures différentes choisies avec soin permettent d'obtenir avec une quasi-certitude les minima les plus bas en énergie de la surface.

La comparaison de la méthode de la croissance Monte Carlo avec celle du recuit simulé (présentée paragraphe 3.3.2.1) dans le cas des agrégats d'acétonitrile montre que la croissance Monte Carlo est beaucoup plus efficace dès que le système contient plus de trois molécules, donnant des configurations d'énergies beaucoup plus basses à la sortie de l'algorithme de croissance, ce qui diminue fortement la durée de l'optimisation locale. L'utilisation du critère topologique permet donc de se concentrer sur les zones les plus basses en énergie de la surface, qui sont les plus intéressantes. Nous avons également comparé la croissance avec une méthode dynamique : celle de la trempe visqueuse (voir paragraphe 3.3.2.2) sur les agrégats d'azote moléculaire. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont très similaires, et la croissance Monte Carlo est compétitive, aussi bien au niveau des minima obtenus que du temps de calcul nécessaire.

Nous avons dans un deuxième temps adapté la croissance aux agrégats mixtes, constitués de plusieurs types de particules. Nous présentons les modifications nécessaires à l'algorithme de départ dans le cas général ainsi que dans le cas particulier d'agrégats ioniques. Le principal problème est celui de la détermination des températures de croissance. Nous proposons une stratégie d'obtention de ces températures, et l'illustrons dans le cas des agrégats Li-H. Nous discutons enfin du problème des agrégats mixtes où les interactions entre différents consti-tuants ne sont pas du même ordre de grandeur.

La méthode de la croissance Monte Carlo a donc été appliquée avec succès aux agrégats métalliques, atomiques, moléculaires et ioniques, homogènes ou mixtes. Ceci montre qu'il s'agit d'une méthode statique d'exploration globale rapide et efficace, qui peut être adaptée à un grand nombre de systèmes différents à condition de disposer d'un potentiel modèle et d'adapter le critère topologique et de choisir avec soin les températures de croissance.

Ce paragraphe est séparé en deux parties : l'article que nous avons publié sur l'adaptation de la croissance aux agrégats moléculaires et un complément sur les agrégats mixtes.

3.3.4.2 Article

Monte Carlo growth method: application to molecular clusters

Marjorie Bertolus¹, Valérie Brenner¹, Philippe Millié¹, Jean-Bernard Maillet²

¹Laboratoire de Chimie Théorique, CEA-CE Saclay DSM/DRECAM/SPAM, F-91191 Gif-sur-Yvette, France
(Tel: 1 69 08 76 42, Fax: 1 69 08 87 07)

²Laboratoire CPMA, URA 1104, Bâtiment 490, Université de Paris Sud, F-91405 Orsay Cedex, France
(Tel: 1 69 15 42 04, Fax: 1 69 15 44 47)

Received: 30 September 1996 / Final version: 4 December 1996

Abstract. The Monte Carlo growth method (MCGM), a recently developed method of Potential Energy Surface (PES) exploration, is adapted to the case of molecular clusters. The choice of the relevant parameters of this method for the study of these systems is discussed. The MCGM is applied to two different molecular systems: the acetonitrile and the molecular nitrogen clusters. The MCGM is compared to two classical PES exploration methods: the Monte Carlo simulated annealing technique (MCSA) and the dynamic quenching method (DQM) used in Molecular Dynamics. The MCGM is much more effective than the MCSA and yields similar results to those of the DQM, without needing any initial cluster guess. Obtained isomers for clusters up to $(\text{CH}_3\text{CN})_6$ and $(\text{N}_2)_{14}$ are described. In both systems, remarkably stable patterns are observed: the anti-parallel pair in the case of the acetonitrile, the pentagonal bipyramid and the icosahedron for nitrogen clusters. Lowest-energy isomers of $(\text{N}_2)_n$ clusters are isomorphic to those of Ar_n .

PACS: 36.40.+d; 31.15.+g; 36.20.–d.

0. Introduction

Development of supersonic jet techniques enables the formation of weakly-bonded clusters and allows the systematic study of their dynamic and spectroscopic behavior in order to characterize their potential energy surface (PES). However, in the case of van der Waals clusters, these surfaces are extremely complex, showing a strong anharmonicity and numerous minima. The experimental results are often incomplete, and therefore the understanding of many of these systems requires a theoretical approach. In particular, an effective and exhaustive method of PES exploration must be developed in order to determine the different stable structures of these clusters.

Several non local PES exploration methods have been proposed, such as Monte Carlo simulated annealing (MCSA), diffusion equation method [1], optimization

using a genetic algorithm [2] or dynamic quenching method (DQM) in molecular dynamics. The MCSA has been applied by some of us to the study of several van der Waals systems [3, 4]. It yields very satisfying results for small systems. However, it becomes very tedious and time-consuming when the size of the system increases.

An alternative solution to the problem is based on a recently developed method called Monte Carlo growth method (MCGM). It was originally proposed by Garel et al. [5, 6] for the study of macromolecules, and successfully applied to metallic clusters [7]. It consists of growing the studied system either chemical group by chemical group or particle by particle to generate a Boltzmann sample for each size of the system. These configurations are then locally optimized to yield the minima. The originality of the method is the use of a topological criterion, which allows us to explore mainly the low energy areas of the PES and thus to accelerate the local optimization to a great extent.

The objectives of this paper are first to expose the Monte Carlo growth method in the case of molecular clusters and secondly to apply this method to two relatively different systems: acetonitrile clusters $(\text{CH}_3\text{CN})_n$, with n between 2 and 6, and molecular nitrogen clusters up to $(\text{N}_2)_{14}$. This allows us to compare the MCGM with two classical methods for PES exploration: the MCSA and the DQM, which have already been used to study these clusters.

I Methodology

We recall here the principle of the Monte Carlo growth method. It consists of repeating a procedure which yields a configurations sample of the cluster size $n + 1$ from a sample of configurations of cluster size n . This procedure is carried out at a fictive temperature T . Let us assume that a Boltzmann sample of M_n configurations has been constructed for the n -molecule cluster. This sample is made up of g_n different geometries \mathcal{G}_n^i . Each geometry has the energy E_n^i and an occurrence o_n^i which is proportional

to its Boltzmann weight:

$$o_n^i = A e^{-E_n^i/kT} \quad (1)$$

The recurrent process is as follows: Using the topological criterion discussed below, a molecule is added to each geometry as many times as this geometry occurs in the sample of the n -molecule cluster. Thus from each geometry \mathcal{G}_n^i , o_n^i different geometries \mathcal{G}_{n+1}^j of the cluster size $n+1$ are obtained. For each of these geometries \mathcal{G}_{n+1}^j with the energy E_{n+1}^j , the weight is defined according to the Boltzmann law:

$$w_{n+1}^{i,j} = e^{-(E_{n+1}^j - E_n^i)/kT} \quad (2)$$

The occurrence of the geometry is then calculated as

$$o_{n+1}^j = w_{n+1}^{i,j} \times o_n^i \quad (3)$$

This ensures that the configurations sample corresponding to the $(n+1)$ -molecule cluster is also a Boltzmann sample since the occurrence of each geometry \mathcal{G}_{n+1}^j is then given by:

$$o_{n+1}^j = A e^{-E_{n+1}^j/kT} \quad (4)$$

Besides, since this occurrence is generally a non integer real number, it is randomly rounded off to the immediate below or above integer.

The process can be initiated by choosing an ensemble of M identical configurations of a very small cluster size 1, 2 or 3, whose structure can be easily determined. The growth procedure is then repeated until the desired size is reached. This yields for this size a sample of geometries along the PES of the system. A local optimization of these geometries is then carried out to obtain the minima. It is therefore not necessary to make any assumption concerning the most favorable structures before starting.

The philosophy of the MCGM is thus to construct a tree. Each branch of this tree corresponds to a given geometry for a given size, and grow or vanishes according to the occurrence of the geometry. Consequently, the strict application of the growth algorithm quickly gives rise to various overflows or underflows due to the exponential factor. This problem can be solved by controlling the total number of configurations with the help of a renormalisation factor f_{n+1} . Instead of replicating a geometry according to its weight, it can be replicated according to the product $f_{n+1} \times w_{n+1}^{i,j}$ without changing the Boltzmann behavior of the distribution. f_{n+1} is calculated at each step of the growth so that the total number of configurations remains approximately constant and equal to the number of initial configurations M .

The principle of the MCGM is therefore quite simple. The main problem in the development of the algorithm is the choice of the parameters which determine the effectiveness of the PES exploration. The main parameters to adjust are the initial conditions of growth, the temperature and the pattern of random addition of a molecule.

First, the initial number of configurations M , which determines the number of configurations at each step, must be carefully chosen. It must be high enough so that the Boltzmann statistics can apply and the sample of

configurations is representative of the most interesting areas of the PES. However, it must also be as small as possible in order to minimize the computation time necessary for the growth, as well as the number of configurations to be locally optimized. From preliminary testing, 1000 identical configurations of the initial cluster seem to be a good compromise.

Second, the growth temperature influences the development of the different branches to a great extent. At low temperature, the differences between the occurrences of the geometries are considerable and a large amount of branches vanishes during the renormalisation used for population control. Branches leading to further significant minima may be killed. In contrast, at high temperature, the different branches have very similar weights close to zero. The renormalisation eliminates very few geometries, but randomly because of the random rounding of the occurrence. The branches, that is the geometries to optimize, are then numerous, but the ensemble is not necessarily representative of the relative significance of the minima. Therefore, tests have to be carried out for each different system to determine the optimal temperature conditions. Yet an intuitive relation exists between the optimal temperatures and the interaction energy between the two molecules in the dimer.

The most difficult parameter to adjust is the generation pattern for the addition of the new particle. A topological criterion – also called guiding field – is introduced to prevent the generation of configurations with poor physical significance and low weights, which would be eliminated by the use of the Boltzmann factor. The coordinates of the newly added particle are therefore chosen in relation to the coordinates of the particles of the generating geometry. The new particle must interact attractively with at least one of the already present particles. Different topological criteria can be considered according to the studied system. Whereas satisfying criteria are quite simple to find for atomic clusters, it is much more complex in the case of molecular systems. In this case, six coordinates are necessary to determine the position of the new molecule: three translation coordinates and three rotation coordinates or Euler angles. The best pattern is to have the cluster grown from a randomly chosen molecule. The translation coordinates are then randomly drawn in the area between two spheres of radii r_{\min} and r_{\max} centered at the mass center of the molecule chosen as origin of growth. It is then checked that this new molecule is not too close to any of the already present molecules in order to obtain reasonable geometries. However, in many systems, the intermolecular distances and the molecule sizes are in the same order of magnitude. An additional criterion on the rotation coordinates must thus be used to prevent the new molecule from knocking against one of the generating configuration due to an unfavorable orientation. The chosen process to avoid any very repulsive interaction is as follows: the three rotation coordinates are randomly drawn and then submitted to a classical Monte Carlo process in order to roughly maximize the attractive interaction between the new molecule and the generating configuration. This Monte Carlo process, using a Metropolis

algorithm, is carried out at the same temperature as that of the system growth. From preliminary testing, the most effective procedure was found to be the execution of a given number of steps, during each of which the coordinates are modified by a random angle lower than a given value. A number of steps equal to 100 and a maximum angle of 15° were chosen. This ensures the generation of compact configurations while minimizing the number of repulsive configurations obtained.

II Acetonitrile clusters

1 MCGM conditions

The thorough exploration of the PES of the acetonitrile clusters requires a method for calculating the interaction energy which is as simple and fast as possible but also as accurate as possible. The chosen method is the method developed by P. Claverie et al. [8, 9] based on an exchange perturbation treatment. Among other advantages, it allows us to compare the results of the MCGM with those of the MCSA since it is the potential used by C. Desfr an ois et al. [10] to study the acetonitrile system with the help of the MCSA.

As mentioned in the description of the MCGM, the three main parameters of growth are the temperature, the distance parameters r_{\min} and r_{\max} , and the initial size n_0 . Several growths with various values of these three parameters have been carried out in order to determine the structures of the stable isomers of acetonitrile clusters. The different conditions of growth are summarized in Table 1. The choice of these parameters will be discussed in paragraph 3.

Table 1. Values of parameters in the different carried out growths

Temperature (K)	50	100	150	200	300
r_{\min} - r_{\max} (�)	3.5-7.0		3.5-9.0		
Initial size n_0	1	2			

2 Results

2.1 Obtained isomers. In Table 2 the lowest-energy isomers of $(\text{CH}_3\text{CN})_n$, for n between 2 and 6 have been tabulated. These minima are the minima considered significant for analyzing the results. Some obtained structures are shown in Fig. 1.

In the case of the acetonitrile dimer, we obtain the well-known structure of two anti-parallel molecules with energy -4.41 kcal/mol. Due to the large dipole moment of the acetonitrile molecule, the electrostatic contribution to the total energy is very important. Therefore, the energy calculated is strongly correlated with the multipolar distribution used, as shown in Table 3. Since our potential yields a dipole moment closer to the experimental value (3.92 D), and includes a polarization term, the energy value of -4.41 kcal/mol is at least as reasonable as the values obtained in the previous studies.

As far as global results are concerned, all the lowest-energy minima found by the MCSA [10] are also obtained with the help of the MCGM. Furthermore, the MCGM yields numerous additional minima with relatively low energy (see Table 2). In the case of $(\text{CH}_3\text{CN})_3$, five isomers are obtained by the MCGM as opposed to four by the MCSA. For $n = 4$, four additional minima, including the third lowest-energy one, are found. For $n = 5$, the MCGM yields six additional isomers in an energy interval of 0.68 kcal/mol. Finally, in the case of $(\text{CH}_3\text{CN})_6$, sixty-four isomers are obtained between -25.229 and -23.128 kcal/mol versus nineteen by the MCSA. However, not all the minima are obtained by each of the carried out growths. This is especially true in the case of the hexamer, where numerous minima (but not the lowest-energy ones) are obtained through only one growth. The results of the MCGM are thus satisfactory. However, it is essential to carry out several growths using different sets of parameters, especially when the system size increases. The choice of the parameters is then crucial. Their influence is studied in more detail in paragraph 3.

The structures of the lowest-energy isomers are almost identical to those found by Desfr an ois et al. and described in [10]: The MCSA yielded even clusters composed of

Table 2. Significant isomers of $(\text{CH}_3\text{CN})_n$, for $n \in \langle 2, 6 \rangle$ obtained by the MCGM. The minima in italic have not been found by the MCSA

$(\text{CH}_3\text{CN})_2$		$(\text{CH}_3\text{CN})_3$		$(\text{CH}_3\text{CN})_4$		$(\text{CH}_3\text{CN})_5$		$(\text{CH}_3\text{CN})_6$	
Min.	<i>E</i> (kcal/mol)	Min.	<i>E</i> (kcal/mol)	Min.	<i>E</i> (kcal/mol)	Min.	<i>E</i> (kcal/mol)	Min.	<i>E</i> (kcal/mol)
1	-4.413	1	-8.444	1	-15.086	1	-19.199	1	-25.229
		2	-8.368	2	-14.937	2	-19.141	2	-25.217
		3	-8.323	3	-12.860	3	-19.023	3	-25.153
		4	-8.240	4	-12.708	4	-18.912	4	-25.116
		5	-8.102	5	-12.621	5	-18.843	5	-25.085
				6	-12.595	6	-18.827	6	-25.068
				7	-12.511	7	-18.817	7	-25.036
				8	-12.471	8	-18.809	8	-25.010
				9	-12.424	9	-18.716	9	-24.850
				10	-12.412	10	-18.679	10	-24.759
				11	-12.236	11	-18.658	11	-24.721
				12	-12.192	12	-18.628	12	-24.624
				13	-12.162	13	-18.621	13	-24.477
				14	-12.071	14	-18.596	14	-24.369

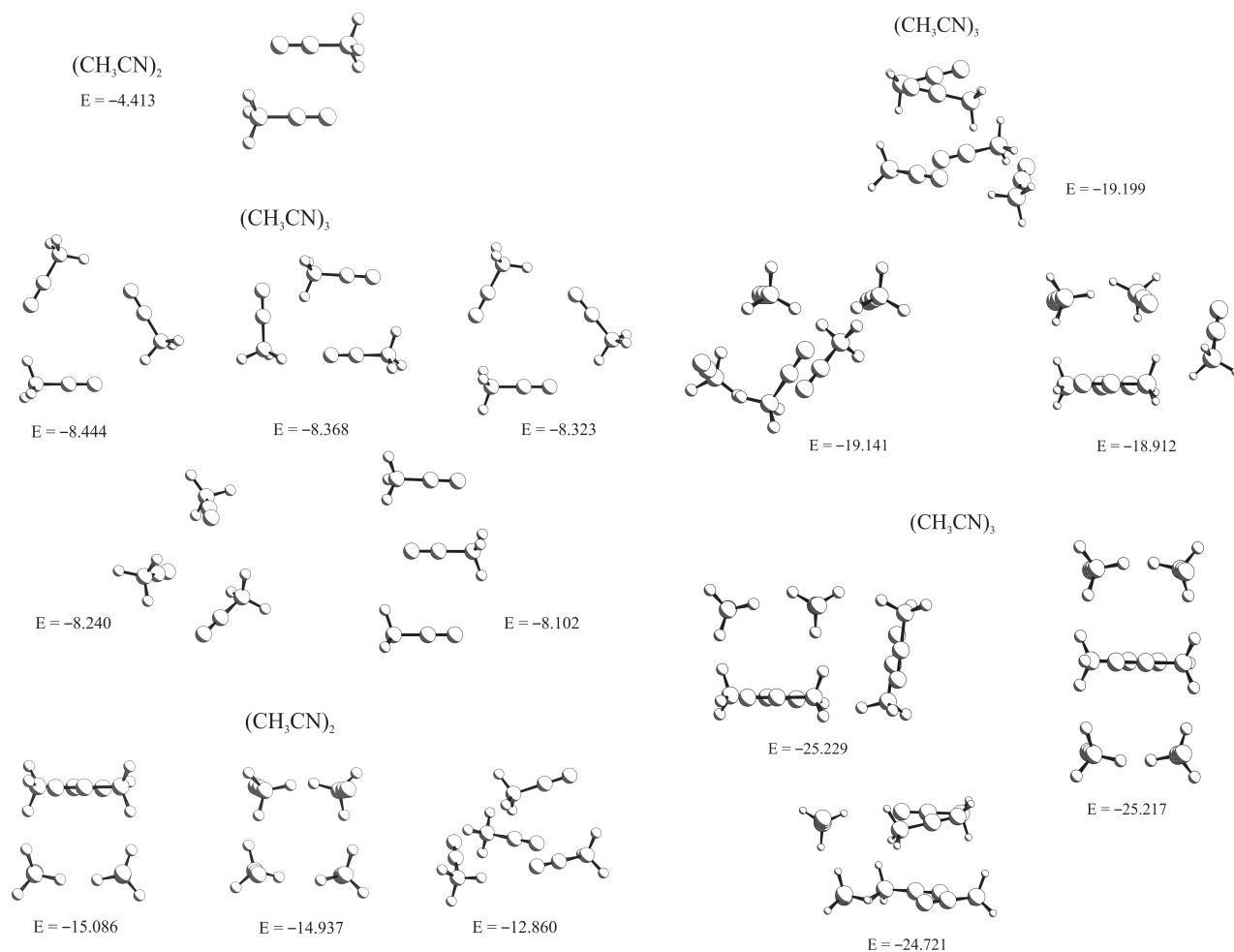


Fig. 1. Structures of the lowest-energy isomers of $(\text{CH}_3\text{CN})_n$ for $n \in \{2, 3, 4, 5, 6\}$ obtained by MCGM. The energies are in kcal/mol

juxtaposed anti-parallel pairs, while odd clusters consist of an association of one or several anti-parallel pairs with either one isolated molecule or a triangular pattern. As far as the additional isomers found by the MCGM are concerned, isomers of odd clusters have similar structures to those obtained by the MCSA. In contrast, some additional even clusters exhibit new structures not composed of antiparallel CH_3CN pairs but containing three molecules arranged in a triangle. The different isomers of even clusters with this structure and their total percentages among the lowest-energy minima are listed in Table 4. For the purpose of comparison, this table also lists the isomers of odd clusters containing this triangular pattern.

2.2 Composition of configuration samples obtained before local optimization. The energies of the configurations obtained by the growth before local optimization vary to some extent with respect to the growth parameters. A good criterion of effectiveness of the MCGM is the shift between the minimal energies obtained before and after optimization. Table 5 shows the mean over all growth conditions of the minimal energy before optimization, the lowest-energy minimum obtained after

optimization and the energy shift for the different cluster sizes. As made clear by this table, the absolute shift ΔE between the energies before and after optimization increases with the cluster size. The configurations samples seem to become less and less representative of the low energy areas of the PES. However, the relative shift $\Delta E/E_{\min}$ tends to stabilize below 20% of the energy of the most stable isomer. This is quite promising for the study of larger systems.

As far as the number of different geometries in the samples is concerned, it does not seem to be related to the system size in any particular way. But only one growth has been carried out for each set of parameters, and the obtained numbers may not be statistically representative.

2.3 Proportion of significant minima. Local optimization of the configurations samples yields a relatively large amount of high-energy minima. The proportion of significant minima among all the obtained minima is therefore another good criterion of effectiveness of the parameters set used. It will be used to study the influence of the different parameters in paragraph 3. As far as the influence of size is concerned, the dramatic drop of the proportion

Table 3. Dipole moment of acetonitrile and energy of the dimer as a function of the potential and multipolar distribution used

Method	Multipolar distribution	$\mu(D)$	E_{dimer} (kcal/mol)	Reference
LJ + Coulomb	Fitted charges	3.44	− 3.44	11
LJ + Coulomb	RHF/6−31G** charges	4.14	− 5.5	12
LJ + Coulomb	RHF/6−311G** DMA	4.10	− 5.14	13
LJ + Coulomb	RHF/[8s6p3d/6s3p] DMA	4.21	− 5.44	13
LJ + Coulomb	MP2/6−311G** DMA	3.71	− 4.01	13
Claverie	Valence CASSCF [5s3p2d/3s2p] MD Maeder	3.83	− 4.41	this work

Table 4. Percentages and energies of the isomers containing three molecules arranged in a triangle among the lowest-energy minima

n	Percentage (%)	E (kcal/mol)
3	40	− 8.444
		− 8.323
4	20	− 12.860
		− 12.412
		− 12.071
5	25	− 19.023
		− 18.827
		− 18.817
		− 18.621
6	14	− 24.721
		− 24.624

Table 5. Comparison between the mean minimal energies before optimization and the minimal energies after optimization for the different CH_3CN clusters

Size	\bar{E}_{min} before opt (kcal/mol)	E_{min} after opt (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)	$\Delta E/E_{\text{min}}$ (%)
2	− 4.224	− 4.413	− 0.189	4.3
3	− 7.980	− 8.444	− 0.464	5.5
4	− 12.231	− 15.086	− 2.855	18.9
5	− 16.214	− 19.199	− 2.984	15.5
6	− 20.800	− 25.229	− 4.429	17.6

of significant minima when the cluster size increases was to be expected since the number of isomers rises very quickly with the cluster size. The effectiveness of the topological criterion decreases due to the increasing complexity of the PES.

3 Influence of parameters

Results show that the choice of the conditions of the growths to carry out is crucial in order to minimize the number of growths necessary to obtain all the most

significant minima. The respective influences of the different parameters on the results must be determined to be able to choose at best the sets of parameters used. The following trends can be derived:

3.1 Temperature. Several growths were carried out using temperatures between 50 and 300 K. Since the intermolecular interaction in the dimer is -4.413 kcal/mol, that is about 2200 K, these temperatures correspond to ratios $kT/\text{interaction}$ between 0.02 and 0.13. These ratios are smaller than the ratios between 1/5 and 1/3 found to be optimal in the test of the algorithm on van der Waals atomic clusters (argon clusters) [14]. Computation at temperatures higher than 300 K does not yield any significant improvement as far as the number of significant isomers is concerned. It only gives rise to a dramatic increase of the number of high energy minima and of the computation time.

At temperatures up to 150 K, a large amount of branches are eliminated during the renormalisation step, and the number of different geometries in each configurations sample is lower than the total number of stable isomers found by all carried out growths. Only a few minima are then obtained, as shown in Table 6. In contrast, much better results are obtained with temperatures equal to 200 and 300 K, although the optimization also yields numerous high-energy minima (see Table 7). But this seems to be unavoidable, since an increase of temperature leads to an increase of the number of obtained minima: high-energy minima as well as significant ones. In the case of $(\text{CH}_3\text{CN})_4$, each growth makes it possible to obtain at least ten minima among the fourteen most significant minima, and the six lowest-energy ones. For $(\text{CH}_3\text{CN})_5$, each growth but one ($T = 300$ K, $r_{\text{max}} = 7.0$ Å, $n_0 = 2$) yields at least eleven minima in the interval $[-19.199; -18.523$ kcal/mol], and the four most stable. Finally for $n = 6$, each growth yields between seven and twelve of the fourteen lowest-energy isomers. One set of parameters ($T = 300$ K, $r_{\text{max}} = 7.0$ Å, $n_0 = 1$) allows us to obtain the eight minima of the first set between -25.229 and -25.010 kcal/mol.

It is therefore seen that the growth temperature must be such that the ratio $kT/\text{interaction}$ is at least equal to 1/10 to obtain satisfactory results from the MCGM. In

Table 6. Number of significant minima obtained with $r_{\max} = 7.0 \text{ \AA}$ and $n_0 = 1$ as a function of the temperature for $(\text{CH}_3\text{CN})_n$, $n \in \langle 4, 6 \rangle$

Size/Temp (K)	50	100	150	200	300
$(\text{CH}_3\text{CN})_4$	2	3	8	12	14
$(\text{CH}_3\text{CN})_5$	3	10	9	11	14
$(\text{CH}_3\text{CN})_6$	1	5	9	10	12

Table 7. Percentages of significant minima for $(\text{CH}_3\text{CN})_4$ and $(\text{CH}_3\text{CN})_5$ as a function of the temperature

Size/Temp (K)	50	100	150	200	300
$(\text{CH}_3\text{CN})_4$	100.0	98.0	88.7	73.6	65.5
$(\text{CH}_3\text{CN})_5$	70.6	68.5	62.0	38.1	41.0

the case of $(\text{CH}_3\text{CN})_n$, the temperatures between 200 and 300 K seem to be the most favorable ones because they make it possible to obtain good results within reasonable computation time.

3.2 Distance parameters. The distance parameters between the mass centers of the acetonitrile molecules in the dimer is 3.56 Å. It is therefore chosen to accept intermolecular distances in the two following intervals: [3.5–7.0 Å] and [3.5–9.0 Å].

The energies of the geometries obtained before optimization increase with the size of the interval. It seems that the first set of parameters yields slightly better results than the second one. However, at low temperature, an increase of the interval size yields a few additional minima. No clear trend can thus be drawn concerning the influence of the distance parameters. As it was to expect, it is necessary to know the characteristic distances of the system studied in order to choose appropriate values of r_{\min} and r_{\max} and thus obtain a configuration sample representative of the most interesting areas of the PES. Yet distance parameters, if chosen within reasonable limits, do not have a significant influence on the growth results.

3.3 Initial size. Due to the particular stability of the acetonitrile dimer, growths have been carried out starting either from one molecule or from an antiparallel molecules pair. Table 8 shows the minimal energies of the configurations samples obtained at 300 K for the two different initial sizes n_0 . As is observed in this table, the energies obtained before optimization are much lower when the growth starts from $(\text{CH}_3\text{CN})_2$. These growths also yield good results after optimization as far as the number of minima is concerned. However, they do never yield the isomers containing three molecules arranged in a triangle mentioned in paragraph 2.1. and listed in Table 4. Starting with $(\text{CH}_3\text{CN})_2$, only structures containing one or several antiparallel pairs are obtained. This is especially detrimental in the case of the determination of the odd clusters structures, since many of their most stable isomers contain this triangular pattern.

Table 8. Minimal energies before optimization for $T = 300 \text{ K}$ and $n_0 = 1$ and 2

n		3	4	5	6
E_{\min}	$n_0 = 1$	– 7.848	– 11.692	– 14.931	– 20.273
(kcal/mol)	$n_0 = 2$	– 8.030	– 13.730	– 17.366	– 21.440

4 Comparison between MCGM and MCSA

As mentioned in paragraph 2.1., the MCGM yields more minima than the MCSA for each cluster size. In order to compare more precisely the effectiveness of the MCGM and the MCSA for the PES exploration, results obtained in the case of $(\text{CH}_3\text{CN})_6$ by these two methods are analyzed here. The MCSA procedure used is actually an extension of the simulating annealing method, and is similar to the procedure developed by Liotard [15]. It is divided into three steps: first, a random search is carried out using the Metropolis algorithm so as to generate a set of configurations along the surface. Second, the obtained configurations are sorted according to geometry, yielding between 100 and 200 classes of different configurations. Finally, one configuration from each class is optimized using a local minimization process. Three different MCSA procedures with different values of initial temperature and annealing rate were necessary to obtain the results described by Desfrancois et al. [10]. As far as the MCGM is concerned, four growths carried out in optimal conditions ($T = 200, 300 \text{ K}$, $r_{\max} = 7.0, 9.0 \text{ \AA}$, $n_0 = 1$) yield all the lowest-energy minima.

Under these conditions, the MCSA and the MCGM yield about the same number of geometries to optimize, around 500. However, the energy distributions of the obtained samples are very different, regardless of the conditions of the MCGM and the MCSA. As an illustration, the energy distributions obtained by one MCSA and one growth ($T = 300 \text{ K}$, $r_{\max} = 7.0 \text{ \AA}$, $n_0 = 1$) are shown in Fig. 2. As can be seen from this figure, the energies yielded before optimization by the MCGM are between -20.50 and -16.50 kcal/mol , and the large majority form a Gaussian bell peaked around -17.00 kcal/mol . In contrast, energies of the sample obtained by the MCSA are between -16.00 and -2.75 kcal/mol , the large majority being between -5.25 and -2.75 kcal/mol . The MCGM thus yields much lower-energy geometries. This accelerates the following local optimization, which is by far the most time-consuming step of the minima determination, to a great extent.

III Molecular nitrogen clusters

1 MCGM conditions

In order to compare the results yielded by the MCGM and the Dynamic Quenching Method (DQM), we study the molecular nitrogen clusters using the same intermolecular potential in both methods. This potential is as

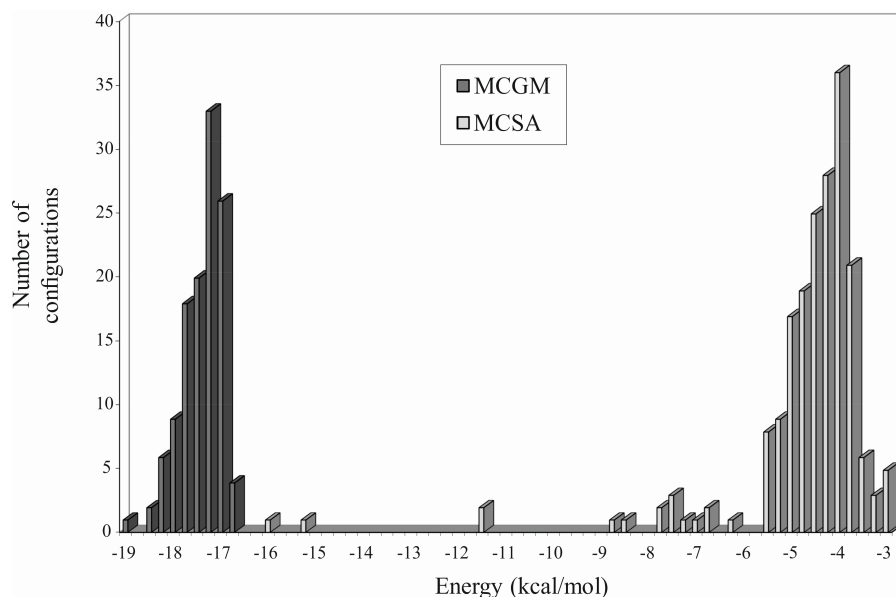


Fig. 2. Comparison of the energy distributions of configuration samples obtained by the MCGM and the MCSA before optimization

follows:

The quadrupole moment of the nitrogen molecule is modelled by four partial charges along the N–N bond, as shown in Fig. 3. The electrostatic interaction is then calculated as the sum over all partial charges δ_i :

$$E_{el} = C_{el} \sum_{\delta_i, \delta_j} \frac{\delta_i \delta_j}{r_{\delta_i \delta_j}} \quad \text{with } C_{el} = 331.934 \text{ kcal/mol.} \quad (5)$$

The repulsive-dispersive part is a Buckingham-type potential proposed by Böhm et al. [16] for diatomic molecules:

$$U_{\text{rep-disp}} = \sum_{i,j} A e^{-\alpha r_{ij}} - \frac{C_6}{r_{ij}^6} \quad (6)$$

where i and j are N-atoms of different molecules and the parameters used are as follows:

$$A = 29995.9 \text{ kcal/mol}$$

$$C_6 = 392.274 \text{ kcal/mol } \text{\AA}^6$$

$$\alpha = 3.46136 \text{ \AA}^{-1}.$$

The validity of this potential was tested on the N_2 -dimer, for which results of ab initio calculations are available [16,17]. These calculations yield three isomers, but with different relative stabilities depending on the kind of calculation. These three isomers were obtained by the MCGM, with energies as follows: the first two isomers, the cross configuration and the T-shaped configuration, are almost isoenergetic, with energies respectively equal to -0.267 and -0.266 kcal/mol. The third isomer exhibits a canted parallel configuration and its energy is -0.252 kcal/mol. Thus, the chosen intermolecular potential seems to be reasonable.

As in the case of acetonitrile clusters, several growths have been carried out to determine the structures of the most stable isomers of $(\text{N}_2)_n$ for n between 2 and 14. Four different temperatures: 50, 80, 100 and 150 K and two distance intervals: $[3.5\text{--}5.0 \text{ \AA}]$ and $[3.5\text{--}7.0 \text{ \AA}]$ were used.

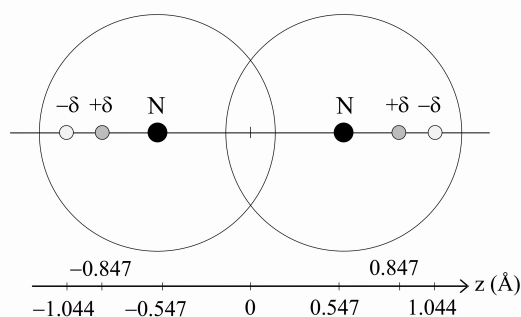


Fig. 3. Modelling of the quadrupole moment of the nitrogen molecule. $\delta = 0.373 |e|$

2 Results of growth

2.1 Composition of configuration samples obtained before local optimization. Figure 4 shows the evolution of the relative shift between the minimal energy before optimization and the lowest-energy minimum obtained after optimization as a function of the cluster size. It is clear from this figure that the relative shift between the energies before and after optimization increases with the cluster size. However for large sizes, it tends to stabilize below 20% of the most stable isomer energy, as found in the case of the acetonitrile clusters. This curve also shows that the relative shift is higher for $(\text{N}_2)_7$ and $(\text{N}_2)_{13}$, which both exhibit greater gaps between the first set of isomers and the following ones, as discussed in paragraph 4.

2.2 Significant minima. For all sizes greater than seven, numerous minima were obtained. The lowest-energy minima situated in an interval of approximately 0.20 kcal/mol for $n = 2$ to 11, 0.40 for $(\text{N}_2)_{12}$ and $(\text{N}_2)_{14}$, 0.60 for $(\text{N}_2)_{13}$ have been particularly studied and considered as the significant minima. As in the case of $(\text{CH}_3\text{CN})_n$, an increase

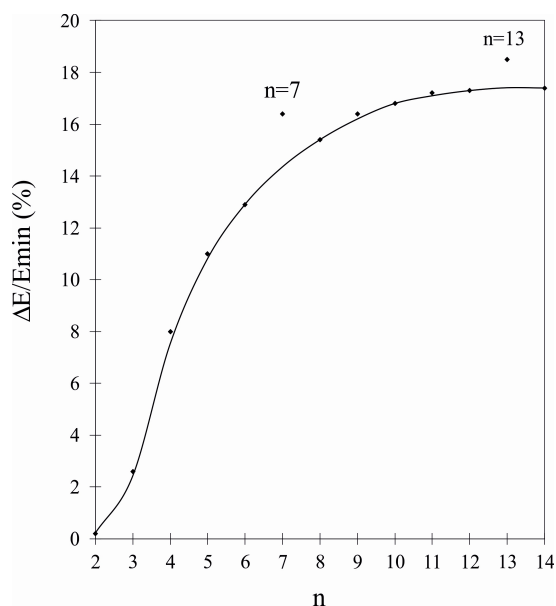


Fig. 4. Evolution of the relative shift between the minimal energies before and after optimization as a function of the cluster size

of the growth temperature yields a decrease in the proportion of significant minima among all the obtained minima. However the number of significant minima obtained is maximal for relatively high temperatures: 100 and 150 K. Since the N_2 -dimer energy is -0.267 kcal/mol or 135 K, these temperatures correspond to kT /interaction ratios between 0.75 and 1.10. These ratios are much greater than the optimal ratios found for the acetonitrile or even for the Argon system, which has a very similar dimer energy.

3 Comparison between MCGM and DQM

In order to compare the MCGM with the DQM for the PES exploration, these two methods were used to determine the most stable structures of $(N_2)_{13}$ and $(N_2)_{14}$.

3.1 Principle of the dynamic quenching method. The DQM is similar in nature to the steepest descent method, which was used first in Molecular Dynamics by Stillinger et al. [18] in the eighties, and enables to find minimum energy configurations starting from a dynamical trajectory. It consists of adding a term proportional to the particle velocity in the classical Newtonian equation of motion. The new equation of motion is then as

Table 9. Structures and energies of the different sets of isomers of $(N_2)_n$ with $n \in \langle 3, 14 \rangle$ and comparison with the Argon system. From $n = 7$, only the lowest-energy sets are listed

Cluster size	Structure	Nb of isomers	E_{\min} (kcal/mol)	E_{\max} (kcal/mol)	Rank Ar_n
3	Equilateral triangle	3	-0.786	-0.769	1
4	Tetrahedron	6	-1.556	-1.295	1
5	Trigonal bipyramid	4	-2.312	-2.303	1
	Planar	1	-1.836	-1.836	^a
6	Octahedron	2	-3.235	-3.190	1
	Tripyramid	6	-3.115	-3.085	2
7	Pentagonal bipyramid	1	-4.147	-4.147	1
	Capped octahedron	6	-4.017	-3.979	2
	Tricapped tetrahedron	4	-3.925	-3.913	3
	Bicapped trigonal bipyramid	5	-3.924	-3.913	4
8	Dodecahedron	4	-4.986	-4.916	2
	Capped pentagonal bipyramid	18	-4.973	-4.912	1
9	Bicapped pentagonal bipyramid	12	-6.019	-5.910	1
	Capped dodecahedron	10	-5.853	-5.810	7
10	Tricapped pentagonal bipyramid	12	-7.076	-6.948	1
	Bicapped dodecahedron	4	-6.870	-6.864	^b
	Tricapped pent. bipyramids ^c	3	-6.860	-6.856	^b
11	Icosahedron - 2 adjacent atoms	15	-8.159	-7.970	1
	Capped icosahedron - 3 adj. at.	1	-7.931	-7.931	^b
12	Nido-icosahedron	11	-9.405	-9.205	1
	Pentacapped pent. bipyramids ^c	9	-9.017	-9.004	^b
13	Icosahedron	5	-10.885	-10.674	1
	Capped nido-icosahedron 1	6	-10.273	-10.250	2
	Capped nido-icosahedron 2	6	-10.265	-10.251	4
14	Capped icosahedron	58	-11.754	-11.467	1
	Bicapped nido-icosahedrons ^c	7	-11.368	-11.354	4, 3, ^b

^aThis structure is a transition state for Ar_5

^bThese are not found in the Ar system

^cThese isomers differ by the molecule positions and not only by their orientations

follows:

$$\ddot{\mathbf{r}} = -\nabla\phi - k\dot{\mathbf{r}} \quad (7)$$

where k is the frictional damping parameter, applied both on forces and torques in the equation of motion of each molecule [19, 20].

Starting from a configuration in the classical trajectory, the system is gradually cooled down to a minimum. During its evolution, the system can probe different minima of the PES [21, 22]. The advantage of the DQM over the steepest descent is that the probability of falling in a particular minimum depends not only on its width but also on its depth. Thus a narrow and deep well will have a larger appearance frequency in DQM. The value of the damping parameter fixes the total quenching time, that is the time needed to reach a temperature of 10^{-8} K. Tests showed that this time is minimal for k between 2 and 5, independently of the initial temperature. In this work, the value $k = 2$ was chosen.

3.2 Results. In the case of $(\text{N}_2)_{13}$, four different growths, using the parameters given in paragraph 1 and yielding

approximately 1000 different geometries before optimization, were needed to obtain satisfactory results. In Molecular Dynamics, about 3000 quenches were carried out from configurations obtained during eight different micro-canonical and canonical trajectories.

As far as the obtained isomers are concerned, a remarkable similarity, in the number of isomers as well as in the obtained geometries, can be observed between the results of the two methods. The large majority of the sixty-nine minima between -10.885 and -10.197 kcal/mol are obtained through both methods. The DQM yields three low energy minima, with energies -10.664 , -10.622 and -10.595 kcal/mol, which are not obtained by the MCGM. The last two were each obtained through only one quench (over 3000), which explains why they were not found by MCGM, since the four carried out growths yield three times less configurations. However, the minimum at -10.664 kcal/mol was obtained approximately ten times, and it seemed therefore surprising that the MCGM did not yield it. Further dynamic studies were hence carried out, and showed that these three structures needed only to be warmed up by 1 K to evolve to

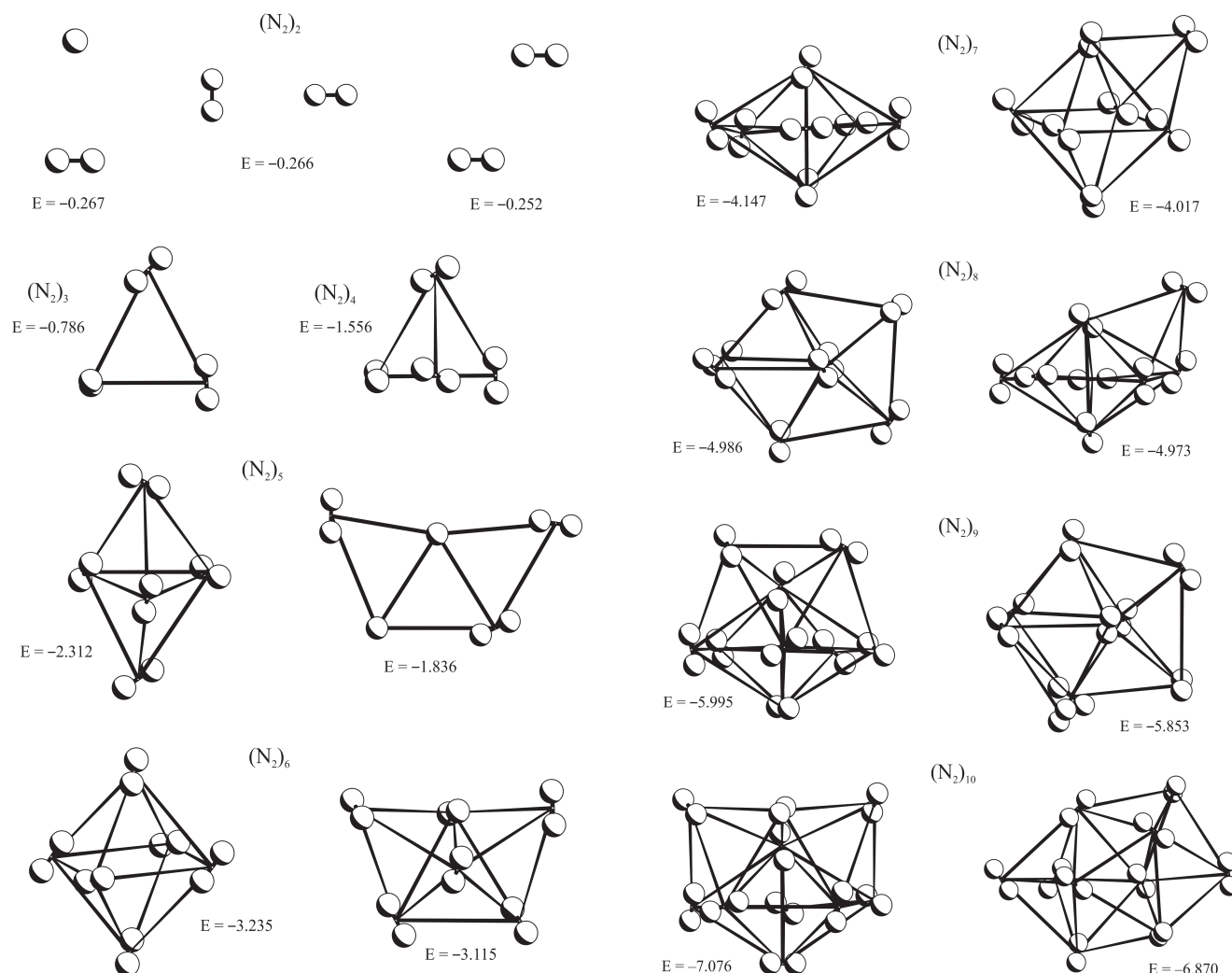


Fig. 5. Structures of the lowest-energy isomers of $(\text{N}_2)_n$ for $n \in \langle 2, 14 \rangle$ obtained by MCGM. The energies are in kcal/mol

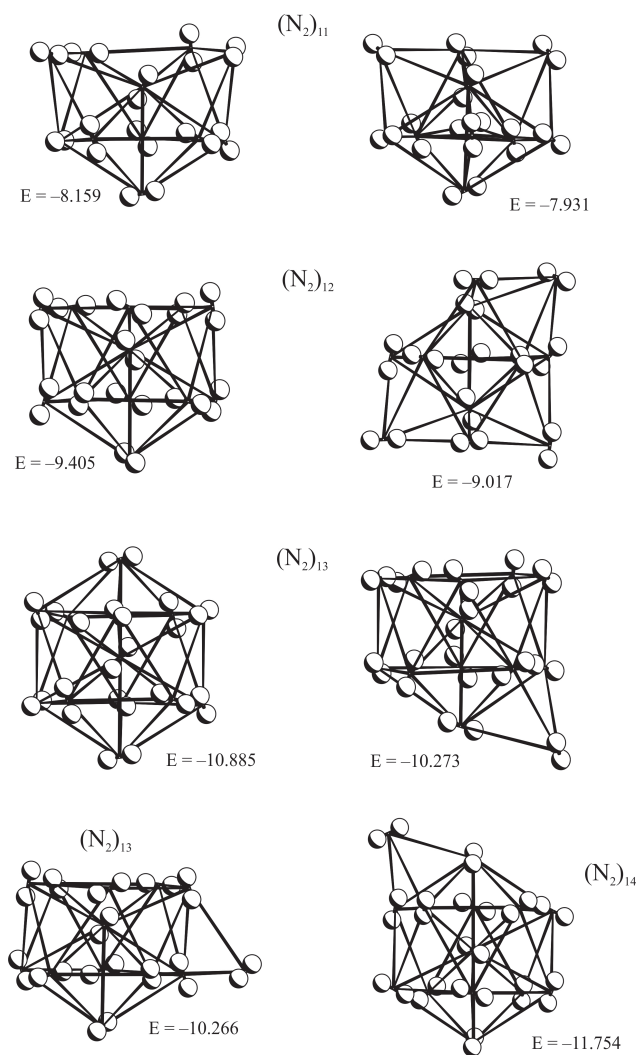


Fig. 5. (continued)

a lower-energy minimum. These are therefore not real minima, since their wells are not deep enough to contain any vibrational level.

Similar results have been obtained for $(N_2)_{14}$.

These results clearly show that the MCGM, as effective as the DQM, is a very exhaustive PES exploration method.

4 Structures of $(N_2)_n$ clusters with n between 3 to 14

Due to the numerous minima obtained for clusters of size greater than 7, only the significant ones (defined in paragraph 2.2.) were studied for these sizes. This corresponds to approximately 20 isomers of each size, except for $(N_2)_{14}$, for which 64 minima were considered as significant.

The isomers of the $(N_2)_n$ clusters obtained have structures comparable to those found in the Argon system [14, 23, 24]. However, one isomer of Ar_n corresponds to a set of $(N_2)_n$ isomers, which differ only by the N_2 molecular orientations. Table 9 lists the structures and energies of

the main sets of isomers of $(N_2)_n$ with $n \in \langle 3, 14 \rangle$, as well as the ranks and energies of the corresponding Ar_n clusters. These structures and those of the dimer are shown in Fig. 5. Table 9 shows that, for all cluster sizes except $n = 8$, the lowest-energy $(N_2)_n$ exhibits the same structure as the lowest-energy Ar_n isomer. In the case of $(N_2)_8$, the order of the first two isomers is reversed, but they are almost isoenergetic. The N_2 and Ar systems are thus almost perfectly isomorphic. Also, in the large majority of cases, an energy gap separates each set of isomers, especially the first two sets of isomers. For $n = 14$, the minima of the first set, with capped icosahedron structure, are numerous, and therefore a high number of minima had to be considered in order to determine the gap between the first two sets. In Fig. 6, this gap is plotted versus the cluster size. As made clear by this figure, $(N_2)_7$, $(N_2)_{13}$ and $(N_2)_{12}$, exhibit a greater gap between the first sets of isomers than the other clusters. Furthermore, it can be seen from Fig. 7, which shows the energy of the most stable isomer over the cluster size as a function of the cluster size, that $(N_2)_{13}$, and to smaller extent $(N_2)_7$, are more stable than the other sizes. These results illustrate the remarkable stability of the icosahedron and its precursor the pentagonal bipyramid pattern, which are present in a large majority of isomers with size greater than seven. The curve in Fig. 7 also shows that the cohesion energy in $(N_2)_{14}$ is 0.84 kcal/mol, only half of the cohesion energy of the bulk (1.655 kcal/mol) [25, 26].

IV Conclusion

The application of the MCGM to the two systems discussed shows that this method is an exhaustive PES exploration method. A relatively small number of growths carried out with carefully chosen parameters yield all the lowest-energy configurations. Thanks to the use of the topological criterion, the MCGM is much more effective than the simulated annealing and competitive with the dynamic quenching method.

It is quite difficult to predict up to which size the MCGM works effectively. As far as the atomic clusters are concerned, it seems that the MCGM does not yield satisfactory results for greater size, for instance in the case of Ar_{55} [27]. Other recent methods, such as genetic algorithms, seem more effective (correct determination of the lowest-energy isomer of C_{60} [28]). However, these methods have not been tested on molecular systems with size greater than four [2], therefore it is difficult to conclude which method is the most effective one. In any case, for most molecular systems, the number of isomers increases very rapidly with the system size. A critical size is thus very quickly reached, for which the PES exhibits numerous, almost isoenergetic minima. In this case, a simple enumeration of all the minima, or at least of the lowest-energy ones, is not enough to determine the system properties. Only molecular dynamics calculations will allow a real description of the behavior of the system. The MCGM seems to yield effective results at least till this critical size, and can therefore be used for most PES explorations.

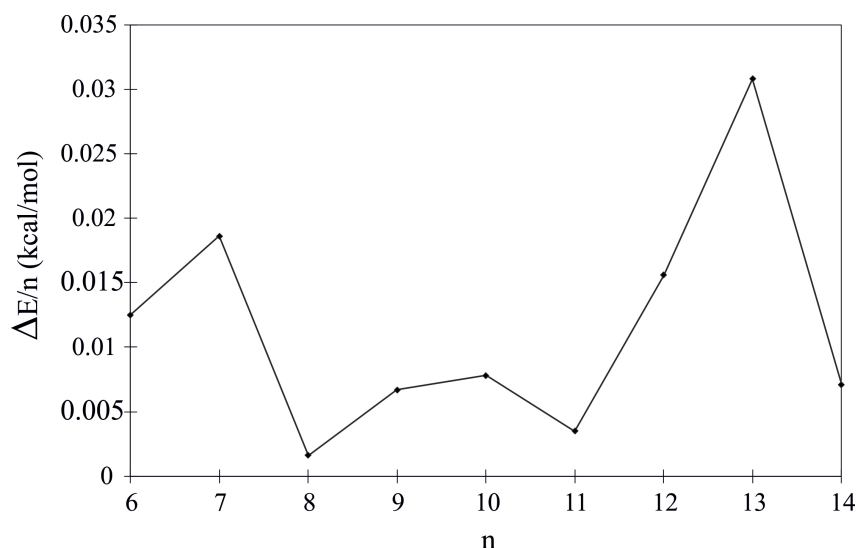


Fig. 6. Gap between the first two sets of isomers of $(N_2)_n$ divided by n versus n for $n \in \langle 6, 14 \rangle$

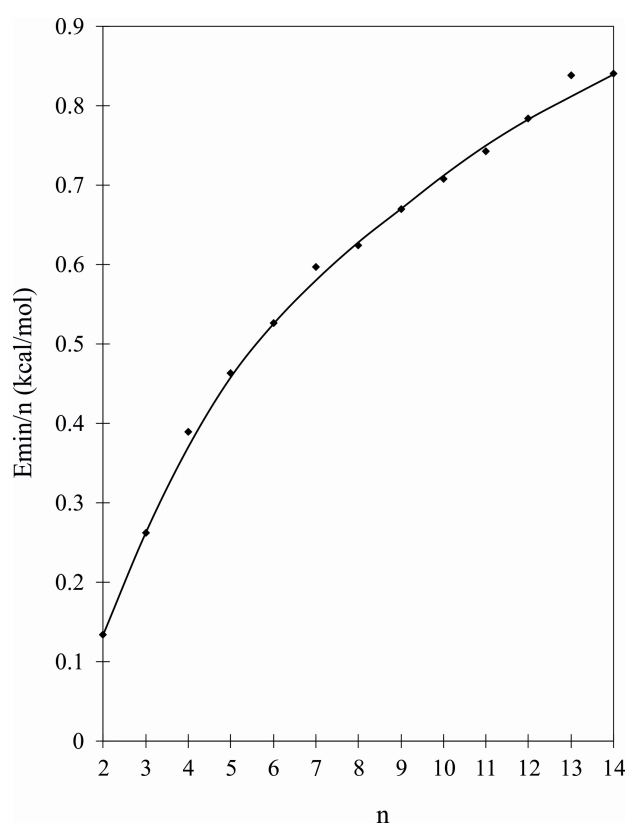


Fig. 7. Evolution of the energy of the most stable isomer of $(N_2)_n$ over the cluster size as a function of this cluster size

In addition, this method was successfully applied to very different systems, such as macromolecules, metallic clusters, and finally atomic and molecular van der Waals clusters. Therefore, the MCGM seems applicable to all kinds of systems provided an effective potential is

available. The delicate task is then to choose the best topological criterion for the considered system.

Further applications of the MCGM, in particular to heterogeneous systems, are planned: the first application will consist of the study of the properties of naphthalene in an argon matrix, the second one will be the determination of the most stable isomers of covalent clusters: Silicon-Carbon clusters.

References

- Piela, L., Kostrowicki, J., Scheraga, H.A.: *J. Phys. Chem.* **93**, 3339 (1989)
- Xiao, Y., Williams, D.E.: *Chem. Phys. Lett.* **215**, 17 (1993)
- Brenner, V., Zehnacker, A., Lahmani, F., Millié, P.: *J. Phys. Chem.* **97**, 10570 (1993)
- Brenner, V., Martrenchard-Barra, S., Millié, P., Dedonder-Lardeux, C., Juvet, C., Solgadi, D.: *J. Phys. Chem.* **99**, 5848 (1995)
- Garel, T., Orland, H., Velikson, B.: *J. Phys. A* **23**, L621 (1990)
- Garel, T., Niel, J. C., Orland, H., Velikson, B.: *J. Chim. Phys.* **88**, 2473 (1991)
- Poteau, R., Spiegelmann, F.: *J. Chem. Phys.* **98**(8), 6540 (1993); **99**(12), 10089 E (1993)
- Claverie, P.: *Intermolecular Interactions: From Diatomics to Biopolymers*, chap. 2, Pullmann, B. (Ed.) New York: Wiley 1978
- Brenner, V., Millié, P.: *Z. Phys. D* **30**, 327 (1994)
- Desfrancois, C., Abdoul-Carime, H., Khelifa, N., Schermann, J.P., Brenner, V., Millié, P.: *J. Chem. Phys.* **102**, 4952 (1995)
- Wright, D., Samy El-Shall, M.: *J. Chem. Phys.* **100**, 3791 (1994)
- Böhm, H.J., MacDonald, I.R., Madden, P.A.: *Mol. Phys.* **49**, 347 (1983)
- Popelier, P.L.A., Stone, A.J., Wales, D.J.: *Faraday Discuss.* **97**, 1 (1994)
- Bertolus, M.: *Rapport de D.E.A. de Chimie Informatique et Théorique* (1995)
- Liotard, D.A.: *Int. Quantum Chem.* **44**, 723 (1992)
- Böhm, H.J., Ahlrichs, R.: *Mol. Phys.* **55**(5), 1159 (1985)
- Berns, R.M., Van der Avoird, A.: *J. Chem. Phys.* **72**(11), 6107 (1980)
- Stillinger, F.H., Weber, T.A.: *Phys. Rev. A* **25**, 978 (1982)

19. Weerasinghe, S., Amar, F.: (Private communication)
20. Laviolette, R.A., Stillinger, F.H.: J. Chem. Phys. **83**, 4079 (1985)
21. Torchet, G., de Féraudy, M.-F., Boutin, A., Fuchs, A.H.: J. Chem. Phys. (1996) (in press)
22. Maillet, J.-B., Boutin, A., Fuchs, A.: Phys. Rev. Lett. **76**, 4336 (1996)
23. Hoare, M.R., Pal, P.: Adv. Phys. **20**, 161 (1971)
24. Wales, D.J., Berry, R.S.: J. Chem. Phys. **92**(7), 4283 (1990)
25. Furumoto, H.W., Shaw, C.H.: Phys. Fluid **7**, 1026 (1976)
26. Kelly, K.K.: Bur. of mines, report 389 (Washington D.C. 1962)
27. Labastie, P.: (Private communication)
28. Deaven, D.M., Ho, K.M.: Phys. Rev. Lett. **75**(2), 288 (1995)

3.3.4.3 Complément : application aux agrégats mixtes

Nous présentons dans ce paragraphe l'application de la méthode de la croissance Monte Carlo aux agrégats mixtes, c'est-à-dire formés de plusieurs constituants. Ces agrégats peuvent être soit atomiques, covalents comme les agrégats silicium-carbone, ou ioniques comme les agrégats d'hydrure de lithium, soit moléculaires, comme les agrégats naphthalène-(argon)_n ou benzène-(eau)_n.

L'application de la croissance aux agrégats mixtes ne pose *a priori* pas de problème pour la détermination du critère topologique. Quel que soit le type d'agrégat, atomique ou moléculaire, on utilise le même critère que pour l'agrégat homogène correspondant. La seule modification à effectuer est la prise en compte de trois jeux de paramètres de distance. Si l'agrégat est constitué des entités A et B, il faut considérer une cage en distance pour chaque interaction A-A, B-B et A-B. Une exception est le système ionique, pour lequel on crée toujours une interaction anion-cation, et pour lequel on n'a donc besoin d'un seul jeu de paramètres. De plus, pour les agrégats du type molécule-(atome)_n, même si le critère des agrégats moléculaires peut parfaitement être utilisé, on peut envisager un critère plus adapté en fonction de la nature de la molécule. Par exemple dans le cas d'une molécule plane de forme allongée, on peut imaginer une cage en distance qui soit fonction des angles formés par le vecteur reliant les centres de gravités de l'atome et de la molécule avec le grand et le petit axe de la molécule, ce qui permet de s'affranchir du processus Monte Carlo sur les angles que l'on effectue dans le cas d'agrégats moléculaires.

En revanche, cette adaptation nécessite l'ajout à l'algorithme d'une procédure de choix de l'entité à ajouter à l'agrégat. On peut utiliser une procédure purement aléatoire, comme nous l'avons fait dans le cas des agrégats covalents, ou on peut commencer toujours par la même entité, comme lors de l'étude des agrégats benzène-eau. Dans le cas des agrégats ioniques, si

on veut pouvoir trouver facilement des coordonnées de l'ion ajouté telles que l'on ait une interaction attractive avec un des ions déjà présents, la solution la plus simple est d'ajouter alternativement un anion et un cation. Cet ajout alterné a par ailleurs un autre avantage dans le cas de l'étude des agrégats d'hydrure de lithium. En effet, si on commence la croissance par l'ajout d'un atome de lithium, on aura en une seule croissance des structures de départ pour l'optimisation de tous les agrégats Li_nH_n et $\text{Li}_n\text{H}_{n-1}^+$ jusqu'à la taille voulue. Enfin, dans le cas d'agrégats tels que naphthalène-(argon) $_n$, l'ordre d'ajout risque d'avoir une conséquence sur les structures finales obtenues. Si l'on commence la croissance par une molécule de naphthalène, la majorité des configurations est formée d'un naphthalène entouré de molécules d'argon, alors que si l'on ajoute le naphthalène après un certain nombre d'atomes d'argon, il risque de rester en surface, même après optimisation. Une solution est d'effectuer plusieurs croissances avec des ordres d'ajout différents. En pratique, pour obtenir des résultats corrects, il faut toujours considérer la nature du système et adapter la mise en œuvre de la méthode à celle-ci.

Voyons maintenant la procédure d'exploration totale. Nous avons vu sur les agrégats moléculaires qu'il faut effectuer plusieurs croissances afin que l'exploration soit relativement exhaustive. Nous avons également montré que le paramètre dont la variation est la plus efficace pour obtenir le maximum de minima sur la surface est la température de croissance. Le problème est donc de déterminer les températures des différentes croissances à effectuer afin d'atteindre une exploration la plus complète possible. Les applications sur les agrégats métalliques [PS93] et de van der Waals atomiques [BER95] ou moléculaires (voir article présenté au paragraphe 3.3.4.2) montrent que l'énergie de liaison du dimère T_l du système étudié peut être considérée comme une borne supérieure pour la température de croissance. Cependant, il semble qu'il n'existe pas de règle plus précise permettant d'obtenir la température optimale de croissance T_o . Nous avons donc mis au point une stratégie de détermination de cette température dans le cas où toutes les interactions à considérer sont approximativement du même ordre de grandeur, ce qui a été le cas dans tous les systèmes que nous avons étudiés jusqu'à présent. On prend comme T_l l'énergie de n'importe quel dimère parmi A–A, A–B et B–B. Il s'agit alors d'effectuer un petit nombre de croissances tests jusqu'à une petite taille du système, pour des températures d'ordres de grandeur diffé-

rents mais inférieures à T_i , puis de réoptimiser les configurations obtenues. On regarde alors le nombre de minima obtenus dans chaque croissance par rapport au nombre total de minima obtenus et leur énergie. La température optimale T_o est la température la plus basse permettant de trouver pratiquement tous les minima obtenus sur toutes les croissances, et surtout tous les plus stables. D'après notre expérience, cette température est assez largement inférieure à T_i et on peut par exemple choisir les températures des différentes croissances dans l'intervalle $[T_o ; 3T_o]$. On effectue alors les croissances jusqu'aux tailles désirées et on vérifie *a posteriori* que chaque croissance ne donne pas une proportion trop grande de nouveaux minima.

Nous illustrons cette stratégie dans le cas des agrégats Li–H. L'énergie d'interaction de la molécule LiH est de $-0,269$ ua soit 85 000 K. On choisit d'effectuer cinq croissances tests pour des températures variant de 500 à 30 000 K afin de déterminer la température T_o . Les résultats des différentes croissances après réoptimisation sont rassemblés dans le tableau I-1.

Tableau I-1 : Nombre et énergie en unités atomiques des minima obtenus par les croissances tests pour Li_4H_3^+ et Li_4H_4 .

T	500 K	1 000 K	5 000 K	10 000 K	30 000 K
n Li_4H_3^+	1	1	8	9	9
Energies (ua)			-1,092227	-1,092227	-1,092227
E Li_4H_3^+			-1,073648	-1,083061	-1,083061
	-1,073648	-1,073648	-1,068893	-1,073648	-1,073648
			-1,068186	-1,068893	-1,068893
			-1,068039	-1,068186	-1,068186
			-1,058211	-1,068039	-1,068039
			-1,050641	-1,058211	-1,058211
			-1,044230	-1,050641	-1,050641
				-1,044230	-1,044230
n Li_4H_4	1	2	8	9	9
Energies (ua)			-1,363160	-1,363160	-1,092227
E Li_4H_4			-1,339522	-1,339522	-1,083061
	-1,265538	-1,339522	-1,322574	-1,338893	-1,073648
		-1,265538	-1,320594	-1,322574	-1,068893
			-1,319016	-1,320594	-1,068186
			-1,287540	-1,319016	-1,068039
			-1,275395	-1,287540	-1,058211
			-1,265538	-1,275395	-1,050641
				-1,265538	-1,044230

On voit dans ce tableau que 500 et 1000 K sont des températures nettement insuffisantes, puisque les croissances à ces températures ne donnent qu'un ou deux minima et qui ne sont pas les plus stables. Pour 5000 K, on a déjà pratiquement tous les minima, mais cette croissance ne permet pas d'obtenir le deuxième minimum de Li_4H_3^+ et le troisième de Li_4H_4 , alors que la taille est petite par rapport aux tailles qui seront étudiées. En revanche, les croissances à 10 000 et 30 000 K donnent le même nombre de minima : neuf, qui est également le nombre total de minima différents obtenus. On choisit donc $T_0 = 10\,000$ K. Nous avons ensuite effectué cinq croissances pour des températures variant de 10 000 à 30 000 K jusqu'à $\text{Li}_{14}\text{H}_{13}^+$ (voir chapitre III). Ces températures sont suffisantes jusqu'à Li_8H_7^+ , mais pas pour $\text{Li}_{14}\text{H}_{13}^+$ où l'on obtient une forte proportion de nouveaux minima à chaque croissance.

Dans le cas où les interactions entre les entités du système sont d'ordres de grandeur différents, le problème de la détermination de la température est beaucoup plus délicat. Il faudra déterminer une procédure systématique de recherche de la température de croissance dans ce cas si l'on veut par exemple étudier des systèmes paire d'ions-molécules, dans lesquels on a trois types d'interaction d'intensités très différentes : cation-anion, ion-molécule et molécule-molécule.

3.4 Méthode de Car et Parrinello [CP85, CP88, CP91]

3.4.1 Introduction

Comme nous l'avons déjà mentionné au début de ce paragraphe, la plupart des agrégats présentent de multiples isomères, ce qui nécessite la mise en oeuvre de méthodes globales d'exploration des surfaces d'énergie potentielle. Or, pour pouvoir utiliser les méthodes globales que nous venons de présenter (recuit simulé, trempe visqueuse, croissance), on a besoin en pratique d'une expression analytique approchée de l'énergie en fonction des coordonnées du système, expression qui est peut être difficile à obtenir, en particulier dans le cas d'agrégats covalents (voir paragraphe 2). Une alternative valable pour l'étude de ces agrégats est la méthode de Car et Parrinello qui permet d'effectuer des simulations de dynamique moléculaire, au cours desquelles les forces interatomiques générées par les

électrons sont calculées au niveau *ab initio* au fur et à mesure de la simulation. Cette approche est différente de celle de la dynamique moléculaire classique, où la détermination du potentiel est une étape séparée et qui précède les simulations.

Nous exposons ici le principe de la méthode de Car et Parrinello, ainsi que quelques éléments concernant son application pratique, qui sera discutée plus en détail dans le cas des agrégats silicium-carbone au chapitre II. Nous n’aborderons pas, en revanche, la mise en œuvre de l’algorithme au niveau informatique. Pour plus d’informations sur cet aspect, on pourra se référer à la référence [GP91]. Nous présentons tout d’abord le cadre de la méthode, puis les trois problèmes que la méthode de Car et Parrinello permet d’aborder de façon originale : la résolution du problème électronique, l’optimisation locale de géométrie et enfin la simulation de la dynamique proprement dite.

3.4.2 Hypothèses et cadre de la méthode Car et Parrinello

La méthode de Car et Parrinello, au contraire d’une méthode mettant en œuvre un potentiel modèle, peut être mise en œuvre sans utiliser de paramètre empirique dépendant du système considéré. La seule hypothèse de la méthode, qui est bien sûr fondamentale, est la validité de l’approximation de Born-Oppenheimer pour le système étudié, c’est-à-dire de la séparation des mouvements des électrons de ceux des noyaux, ces derniers étant alors considérés comme des degrés de liberté “classiques”. Les conséquences de cette hypothèse, en particulier sur les systèmes que l’on peut étudier, seront discutés dans le paragraphe 3.4.6.

En ce qui concerne la méthode nécessaire pour résoudre le problème électronique, on peut, en théorie, utiliser n’importe quelle méthode *ab initio* ou semi-empirique (liaisons fortes par exemple [SA88, SM89]). En pratique, on utilise la plupart du temps une méthode *ab initio*. En raison du grand nombre de calculs nécessaires à une trajectoire de simulation de la dynamique, cette méthode doit être rapide, tout en permettant de décrire le système correctement. Historiquement, c’est la méthode de la fonctionnelle de la densité, et en particulier l’approximation de la densité locale, qui a été choisie par Car et Parrinello. Les applications actuelles utilisent encore la DFT, avec des fonctionnelles différentes suivant le système étudié.

3.4.3 Minimisation électronique

On se place donc dans le cadre des méthodes de la fonctionnelle de la densité (voir paragraphe 1). Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn nous dit que l'on peut calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système à positions des noyaux fixées en minimisant l'énergie par rapport à la densité électronique de ce système, et par conséquent par rapport aux orbitales Kohn-Sham ψ_i , qui forment les degrés de liberté électroniques du système. Si on reprend les mêmes notations que dans le paragraphe 1, en ajoutant la dépendance de l'énergie par rapport aux degrés de liberté électroniques et nucléaires, on peut écrire :

$$\Phi_{tot}(\{\mathbf{R}_I\}) = \min_{\{\psi_i\}} E_{tot}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] \quad (\text{I-30})$$

où Φ_{tot} est l'énergie de l'état fondamental,

les degrés de libertés ψ_i sont les orbitales monoélectroniques Kohn-Sham,

et $E_{tot}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}]$ s'exprime selon l'équation (I-7) page 25.

Pour minimiser $E_{tot}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}]$, la méthode de Car et Parrinello utilise une approche différente de celle de Kohn et Sham et introduit une dynamique fictive dans l'espace des degrés de libertés électroniques. Une des dynamiques les plus simples que l'on puisse imaginer est celle de la descente suivant la plus grande pente, ou "steepest descent" (voir paragraphe 3.2.3 page 46), qui peut dans notre cas être exprimée par :

$$\dot{\psi}_i(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{2} \frac{\delta E_{tot}}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r}, t)} \quad (\text{I-31})$$

où le point indique la dérivée première par rapport au temps,

et le gradient $\delta E_{tot} / \delta \psi_i^*$ est calculé comme $2v_0 \psi_i(\mathbf{r}, t)$,

où v_0 est le potentiel de Kohn-Sham défini par l'équation (I-10) page 25.

On doit ajouter à cette équation (I-31) les contraintes d'orthonormalité des ψ_i . Cela définit une trajectoire dans l'espace des degrés de liberté électroniques, qui descend à chaque pas dans la direction opposée au gradient $\delta E_{tot} / \delta \psi_i^*$. L'énergie n'ayant qu'un seul minimum pour une configuration des noyaux fixée, la trajectoire converge vers ce minimum. Dans cette dynamique fictive, on s'intéresse uniquement au résultat de la minimisation et le temps n'est qu'un paramètre utilisé pour définir différentes configurations dans l'espace des ψ_i . A la fin de la procédure, $\dot{\psi}_i(r) = 0$, et l'équation (I-31) associée aux contraintes d'orthonorma-

lité est équivalente à l'équation de Kohn et Sham (I-13) à une transformation unitaire près. De ce point de vue, la procédure de descente suivant la plus grande pente est simplement une solution alternative permettant de minimiser E_{tot} par rapport aux ψ_i sans effectuer explicitement de diagonalisation de l'Hamiltonien du système. Par ailleurs, la méthode de la plus grande pente n'est pas la méthode de minimisation la plus efficace, et on peut augmenter l'efficacité de la minimisation en utilisant une autre procédure, par exemple adaptée de la méthode du gradient conjugué [SCP89].

En pratique, le pas de minimisation consiste en :

$$\psi_i(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \psi_i(\mathbf{r}, t) + \Delta t \mathbf{v}_0 \psi_i(\mathbf{r}, t) + \text{contraintes} \quad (\text{I-32})$$

On fait tout d'abord agir l'Hamiltonien sur les orbitales ψ_i , puis on les orthonormalise. Le pas d'intégration Δt fixe l'échelle de temps et détermine la vitesse de convergence de la procédure de minimisation. $\psi_i(\mathbf{r}, 0)$ constitue l'état initial et doit être non-orthogonal à l'état fondamental pour que la minimisation aboutisse à ce dernier. D'autre part, puisque E_{tot} est invariante par rapport aux transformations unitaires dans l'espace des orbitales occupées, le choix de la procédure d'orthonormalisation est arbitraire, et l'on peut par exemple utiliser celle de Gram-Schmidt.

3.4.4 Généralisation aux degrés de liberté nucléaires : optimisation de géométrie

Maintenant que l'on a rejoint la surface de Born-Oppenheimer grâce à la procédure de minimisation ci-dessus, on peut envisager de relaxer le système vers le minimum le plus proche, c'est-à-dire d'effectuer une optimisation de géométrie. On doit alors prendre en compte non seulement les degrés de liberté électroniques, mais également les degrés de liberté nucléaires. En se plaçant dans l'espace des phases couplé "orbitales-noyaux", qui comprend les deux types de degrés de liberté, on peut généraliser la méthode de minimisation à cet espace et écrire les équations de la méthode de la plus grande pente comme :

$$\mu_i \dot{\psi}_i(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \frac{\delta E_{tot}}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r}, t)} \quad (\text{I-33})$$

$$M_I \dot{\mathbf{R}}_I = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \mathbf{R}_I(t)} \quad (\text{I-34})$$

Les deux paramètres de “masse” μ_i et M_I sont introduits afin de tenir compte de la différence d’échelle de temps associées aux deux types de degrés de liberté. La valeur du rapport entre ces deux masses doit être optimisée de telle façon que la vitesse relative de relaxation des deux degrés de liberté assure l’adiabacité, afin de rester proche de l’état fondamental. On peut alors utiliser le théorème d’Hellmann-Feynmann [CDL77], qui permet de calculer rapidement les forces s’exerçant sur le système, même si on n’est pas en toute rigueur à l’état fondamental. Dans ces conditions, ces équations permettent d’effectuer une descente suivant la plus grande pente corrigée en masse sur une surface fictive, où l’on relaxe simultanément les degrés de liberté électroniques et nucléaires. En effet, on ne suit pas la surface de Born-Oppenheimer, puisque l’on ne minimise pas la structure électronique pour chaque configuration des noyaux. Cette procédure, intéressante car elle est très efficace et permet d’étudier des systèmes de relativement grande taille, est cependant uniquement une procédure d’optimisation locale, et ne permet pas par conséquent de faire une exploration globale de la surface fictive, ce qui est l’objet de la méthode de Car et Parrinello.

3.4.5 Dynamique moléculaire dans l’espace couplé “orbitales-noyaux”

On peut dépasser cette limitation de deux façons.

Une première approche est de séparer la relaxation des deux types de degrés de liberté électroniques, c’est-à-dire d’effectuer la simulation de la dynamique en alternant des minimisations des degrés de libertés électroniques et des relaxations des degrés nucléaires. Cela garantit de rester à chaque pas sur la surface de Born-Oppenheimer à condition que la minimisation électronique soit suffisamment poussée. Cette procédure a des applications intéressantes [MCP92] et est par exemple implémentée dans le programme VASP [HP90], mais est généralement très coûteuse.

La deuxième approche est celle de Car et Parrinello. Elle consiste à introduire dans les équations (I-33) et (I-34) la dynamique de Newton, c’est-à-dire à remplacer les équations différentielles du premier ordre que nous avons considérées jusqu’à présent par des équations du second ordre. Pour cela, considérons les paramètres R_I et ψ_i comme dépendant du temps, et écrivons le Lagrangien (I-35) :

$$L = 2 \sum_{i,occ} \int d\mathbf{r} \mu_i |\dot{\psi}_i(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E_{tot}(\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) + 2 \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \left(\int d\mathbf{r} \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}) - \delta_{ij} \right)$$

où M_I sont les masses des noyaux et μ_i des paramètres arbitraires.

Dans la suite, on considérera un seul paramètre μ unique pour tous les degrés de liberté électroniques, bien que cela ne soit en aucun cas obligatoire. Le Lagrangien défini par l'équation (I-35) contient deux termes d'énergie cinétique, un terme associé aux degrés de libertés électroniques :

$$K_e = 2 \sum_{i,occ} \int d\mathbf{r} \mu_i |\dot{\psi}_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I-36})$$

et un terme associé aux coordonnées des noyaux :

$$K_I = \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 \quad (\text{I-37})$$

K_e et K_I mesurent la vitesse de variation des deux types de degrés de liberté dans l'espace des phases couplé "orbitales-noyaux". Les multiplicateurs de Lagrange Λ_{ij} permettent d'imposer les contraintes d'orthonormalité des ψ_i .

En écrivant les équations de Lagrange [CDL77] :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} \quad \text{où } q_i \text{ sont des coordonnées quelconques du système} \quad (\text{I-38})$$

pour les degrés de liberté électroniques d'une part et les degrés nucléaires d'autre part, on obtient les deux équations du mouvement suivantes :

$$\mu_i \ddot{\psi}_i(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{2} \frac{\delta E_{tot}}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r}, t)} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j(\mathbf{r}, t) \quad (\text{I-39})$$

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \mathbf{R}_I(t)} \quad (\text{I-40})$$

L'expression analytique de la matrice formée par les multiplicateurs de Lagrange Λ_{ij} est :

$$\Lambda_{ij} = \int d\mathbf{r} \psi_j^*(\mathbf{r}, t) \nabla_0 \psi_i(\mathbf{r}, t) - \mu \int d\mathbf{r} \psi_j^*(\mathbf{r}, t) \psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (\text{I-41})$$

On voit que la procédure d'orthonormalisation est cette fois bien déterminée, contrairement au cas de la minimisation électronique par la méthode de la plus grande pente. L'équation (I-41) assure que la solution analytique de l'équation du mouvement (I-39) satisfait la contrainte d'orthonormalité pour tout $t > t_0$ si cette condition est satisfaite pour $t = t_0$.

Cependant, en pratique, les équations (I-39) et (I-40) sont intégrées numériquement par un algorithme tel que celui de Verlet [VER67]. On a donc :

$$\psi_i(\mathbf{r}, t + \Delta t) = -\psi_i(\mathbf{r}, t - \Delta t) + 2\psi_i(\mathbf{r}, t) + \frac{(\Delta t)^2}{\mu} \left(-\frac{1}{2} \frac{\delta E_{tot}}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r}, t)} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j(\mathbf{r}, t) \right) \quad (\text{I-42})$$

$$\mathbf{R}_I(\mathbf{r}, t + \Delta t) = -\mathbf{R}_I(\mathbf{r}, t - \Delta t) + 2\mathbf{R}_I(\mathbf{r}, t) - \frac{(\Delta t)^2}{M_I} \frac{1}{2} \frac{\partial \mathcal{E}_{tot}}{\partial \mathbf{R}_I(t)} \quad (\text{I-43})$$

On ne peut pas utiliser l'équation (I-41) lors de l'intégration numérique, en raison d'une détérioration rapide des contraintes lors de l'intégration numérique. Ce problème peut être évité si l'on traite les multiplicateurs de Lagrange comme des paramètres, et qu'on les détermine en imposant que les contraintes soient satisfaites à la précision numérique près à chaque pas [RCB77].

Les deux équations du mouvement (I-39) et (I-40) permettent l'exploration de l'espace des phases couplé "orbitales-noyaux" de façon tout à fait analogue à celle que l'on utilise pour la dynamique moléculaire classique des molécules rigides. En particulier, la valeur d'équilibre de l'énergie cinétique $K_e + K_I$ peut être calculée comme la moyenne temporelle sur les trajectoires générées par les équations du mouvement, et reliée à la température du système par une normalisation adéquate. En faisant varier les vitesses $\dot{\psi}_i$ et $\dot{\mathbf{R}}_I$, on peut ainsi faire varier la température du système et donc lui faire subir des traitements thermiques, tels que le recuit ou la trempe, pendant lesquels tous les degrés de liberté, électroniques et nucléaires, sont relaxés simultanément. On peut notamment mettre en œuvre un processus dynamique qui amène le système à l'équilibre en réduisant lentement sa température, et peut conduire au minimum global de la surface fictive explorée. Ce processus de "recuit simulé dynamique" permet donc en principe d'effectuer une exploration globale de cette surface de potentiel.

La question principale reste celle du lien entre la surface fictive explorée à l'aide des deux équations du mouvement (I-39) et (I-40) et la surface de Born-Oppenheimer. En effet, à première vue, il n'y a pas de lien entre la dynamique des noyaux générée par l'équation (I-40) et l'équation correspondante de la dynamique classique qui est :

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = - \frac{\partial \Phi_{tot}(\{\mathbf{R}_I\})}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (\text{I-44})$$

De fait, les trajectoires des noyaux générées par les équations du mouvement (I-40) et (I-44) ne coïncident en général pas, sauf si $E_{tot}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}]$ est au minimum instantané $\Phi_{tot}(\{\mathbf{R}_I\})$. Cependant, le paramètre μ et les conditions initiales $\{\psi_i\}_0$ et $\{\dot{\psi}_i\}_0$ peuvent être choisis de façon à ce que l'échelle de temps associée aux degrés de liberté électroniques soit beaucoup plus courte que celle associée aux degrés nucléaires. Dans ce cas, les trajectoires des noyaux, qui sont à l'origine sur la surface de Born-Oppenheimer, ne dévieront de cette surface

qu'après un temps beaucoup plus long que le pas de temps de la dynamique nucléaire, ou même dans certains cas, que la durée de la simulation elle-même. Autrement dit, si μ , $\{\psi_i\}_0$ et $\{\dot{\psi}_i\}_0$ sont choisis de façon à ce que les deux types de degrés soient faiblement couplés, le transfert d'énergie entre eux est suffisamment petit pour permettre aux électrons de suivre le mouvement des noyaux de façon adiabatique. En pratique, plus μ est petit, plus l'adiabacité est conservée. Cependant, des petites valeurs de μ entraînent des petites valeurs du pas d'intégration, et il faut donc trouver un compromis en couplage faible et temps de calcul raisonnable. On peut contrôler facilement l'intensité de ce couplage durant une trajectoire en suivant l'évolution de K_e , qui représente l'énergie transférée des degrés de liberté nucléaires aux degrés électroniques, et par conséquent l'éloignement de la surface fictive par rapport à la surface de Born-Oppenheimer. Cette énergie cinétique fictive des électrons doit ainsi rester faible et le rapport K_e/K_I à peu près constant.

3.4.6 Succès et limitations de la méthode

Depuis 1985, la méthode de Car et Parrinello a été appliquée à de nombreux systèmes différents, principalement des solides et des agrégats. Ces applications ont montré que les trajectoires sur la surface fictive reproduisent bien les propriétés physiques de la surface de Born-Oppenheimer. Cette méthode permet, par exemple, de déterminer au niveau *ab initio* les structures des différents isomères d'agrégats de quelques dizaines d'atomes ou de simuler des phases condensées cristallines ou désordonnées et de reproduire des résultats expérimentaux.

Elle a cependant deux limitations principales. La première est son coût relativement élevé. En effet, par rapport à la dynamique moléculaire classique, le nombre de degrés de liberté à prendre en compte explicitement est beaucoup plus élevé, ce qui donne des temps de calcul plus importants. En effet, la propagation des fonctions d'ondes lors de la dynamique revient à propager les coefficients de ces fonctions d'ondes sur la base d'ondes planes. La taille typique de la base étant de mille ondes planes, il faut donc propager 10^5 coefficients de plus que lors d'une dynamique classique. De plus, si M est le nombre d'atomes et N est la taille de la base utilisée, le temps de calcul évolue en $M^2 \times N$, puisque le calcul des éléments de matrice A_{ij} est un produit scalaire. Ceci est relativement faible pour un calcul *ab initio*, mais

très important pour une méthode de dynamique, les méthodes courantes de dynamique classique utilisant un potentiel modèle ayant en général une loi d'évolution en M^2 . Ce problème a suscité un effort de développement assez important pour tenter de diminuer le temps de calcul. Certaines solutions envisagées sont présentées dans la référence [GP91].

La deuxième limitation de la méthode de Car et Parrinello est plus fondamentale [PSB91]. Elle concerne les conditions de validité de l'approximation de Born-Oppenheimer. Considérons une orbitale $\psi_i(\mathbf{r}, t)$ sur la surface fictive d'une trajectoire. On peut la décomposer suivant les orbitales KS pour l'état fondamental du système :

$$\psi_i(\mathbf{r}, t) = \sum_j \alpha_j \phi_j \quad (\text{I-45})$$

où les orbitales ϕ_j sont les orbitales Kohn-Sham sur la surface de Born-Oppenheimer.

Puisque $\psi_i(\mathbf{r}, t)$ n'est pas à l'état fondamental, elle s'exprime comme une combinaison linéaire de plusieurs orbitales ϕ_j , dont certaines virtuelles. Si l'on considère que le système est tout de même assez proche de l'état fondamental, les coefficients α_j sont faibles, et on peut appliquer la théorie des perturbations. On montre alors que la composante α_j est inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre les orbitales $\psi_i(\mathbf{r}, t)$ et ϕ_j soit $\varepsilon_i - \varepsilon_j$. Les coefficients α_j , donc la dérive de la surface de Born-Oppenheimer, sont d'autant plus faibles que les niveaux ε_i et ε_j sont éloignés. Or l'état fondamental ne variant pas par mélange d'orbitales occupées, c'est la séparation entre orbitales occupées et orbitales virtuelles, c'est-à-dire le *gap* électronique, qui est importante. La dérive par rapport à la surface de Born-Oppenheimer est d'autant plus faible que le *gap* électronique du système considéré est grand.

Pour cette raison, l'étude des semi-conducteurs et des isolants ne pose en général pas de problème et la surface fictive est proche de celle de Born-Oppenheimer. En revanche, l'application de la méthode de Car et Parrinello à des systèmes métalliques, où le *gap* électronique est soit nul pour les systèmes infinis, soit très faible pour les systèmes finis, est beaucoup plus délicate. On observe en effet une tendance systématique à une mise en équilibre thermique des degrés nucléaires et électroniques pour toutes les valeurs de Δt . L'énergie cinétique des électrons augmente régulièrement et on s'éloigne de plus en plus de la surface de Born-Oppenheimer au cours de la simulation. Une solution assez efficace pour éviter cette mise à l'équilibre est d'appliquer deux thermostats, un maintenant les ions à la

température désirée, le deuxième gardant les électrons très près de l'état fondamental [BP91]. De plus, la simulation de métaux nécessite l'introduction de nombres d'occupation fractionnels pour les orbitales électroniques [FQW89, PJ91]. Une autre solution pour l'étude de ces systèmes est d'utiliser la première approche citée dans le paragraphe 3.4.5, où l'on effectue une minimisation électronique indépendamment du mouvement des noyaux à chaque pas.

Conclusion

Nous avons présenté les méthodes que nous allons appliquer à l'étude des deux types d'agrégats mixtes, covalents et iono-covalents, qui font l'objet de ce travail.

Nous avons choisi d'utiliser les méthodes de la fonctionnelles de la densité pour l'étude *ab initio* de nos systèmes. Nous avons vu que la DFT permet d'obtenir, pour un coût relativement faible, de bons résultats pour de nombreux systèmes à l'état fondamental et à l'équilibre. Elle semble donc *a priori* bien adaptée à la détermination des structures et énergies des agrégats silicium-carbone, d'hydruure de lithium, d'hydroxyde de sodium et d'hydroxyde d'argent, qui nécessite un nombre important de calculs, en raison du grand nombre d'isomères. La précision de la DFT dans ces systèmes sera d'ailleurs testée par rapport aux résultats expérimentaux disponibles.

En ce qui concerne les potentiels modèles, nous avons présenté une analyse des interactions présentes dans les différents types d'agrégats et discuté des formes de potentiel permettant de les modéliser. Nous nous servirons de cette analyse pour la modélisation des agrégats ioniques d'hydruure de lithium.

Enfin, dans la partie consacrée à l'étude des hypersurfaces de potentiel, nous avons exposé le principe et les conditions d'applications de deux méthodes d'explorations globales récentes. La première, la méthode de la croissance Monte Carlo, rapide et efficace, est utilisable lorsque l'on dispose d'une expression analytique de l'énergie en fonction des coordonnées des constituants du système et nous l'appliquerons aux agrégats d'hydruure de lithium. La deuxième, la méthode de Car et Parrinello, coûteuse mais très puissante, nous permettra de déterminer les minima de la surface des agrégats silicium-carbone pour lesquels nous ne disposons pas de potentiel modèle. Cette méthode est applicable à notre système puisque celui-ci présente un caractère semi-conducteur, avec un *gap* électronique relativement important entre l'état fondamental et le premier état excité.

Chapitre II Etude d'agrégats covalents
silicium-carbone

Introduction

Nous présentons dans ce chapitre une étude des petits agrégats mixtes silicium-carbone. Outre une meilleure compréhension de ces agrégats, qui jouent un rôle aussi bien dans la chimie des milieux interstellaires que dans des processus industriels de déposition de couches minces de carbure de silicium, le but de cette étude est, au niveau conceptuel, d'analyser les différences entre les atomes de carbone et de silicium et les liaisons qu'ils forment, ainsi que les conséquences sur la structure des agrégats mixtes.

Ces agrégats ont récemment fait l'objet de nombreuses études aussi bien théoriques qu'expérimentales (voir références de l'article présenté au paragraphe 1.2). En ce qui concerne les résultats expérimentaux, on dispose maintenant de fréquences de vibration et d'intensités relatives pour un grand nombre d'agrégats de taille inférieure ou égale à six, ainsi que de spectres de photoélectrons. Les études théoriques ont quant à elles montré les propriétés particulières de ces agrégats, en particulier la présence de liaisons multicentriques et de liaisons pendantes, mais aucune analyse systématique des différentes structures obtenues n'a été effectuée.

Nous avons choisi d'étudier ces agrégats à l'aide des méthodes de la fonctionnelle de la densité, en particulier en raison de l'importance des effets de corrélation. La première étape est alors le choix de la fonctionnelle la plus appropriée à notre système parmi toutes les fonctionnelles existantes. Notre système ayant *a priori* des propriétés très différentes des molécules "classiques" et en l'absence de règle précise, nous avons testé cinq fonctionnelles représentatives des trois grands types de fonctionnelles (voir chapitre I) : deux locales, deux avec correction de gradient, soit seulement sur l'échange, soit sur l'échange et la corrélation, et une fonctionnelle hybride. Pour ce test, nous avons considéré tous les petits agrégats Si_mC_n avec $m+n \leq 6$, pour lesquels nous avons effectué une exploration "manuelle" des surfaces d'énergie potentielle, en choisissant, à l'aide de l'intuition chimique et de la littérature existante des points de départ sur la surface et en les optimisant localement en

DFT. Nous avons alors comparé nos résultats aux résultats expérimentaux et théoriques obtenus par des méthodes *ab initio* traditionnelles.

Une fois la fonctionnelle choisie, la deuxième étape est l'analyse des résultats obtenus afin d'en déduire les propriétés de notre système. Nous avons en particulier effectué une analyse quantitative des angles et distances de liaisons ainsi que des coordinences observés.

La troisième étape est l'étude de petits agrégats de tailles supérieures à six, sur lesquels il n'y a, à notre connaissance, aucun résultat, ni théorique ni expérimental, afin de déterminer leurs structures et de vérifier les tendances observées sur les agrégats plus petits. L'exploration "manuelle" devenant impraticable en raison de la difficulté à trouver des structures de départ et de la complexité des surfaces d'énergie potentielle, nous avons utilisé la méthode de Car et Parrinello (voir chapitre I), qui permet d'effectuer une exploration globale sans idée préconçue sur la structure des isomères.

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première montre les résultats du test des différentes fonctionnelles et de l'étude systématique des petits agrégats Si_mC_n avec $m+n \leq 6$. Elle est constituée de l'article publié dans "European Physical Journal" et de compléments montrant les isomères obtenus pour $m+n=5$ et 6, les résultats du potentiel de Tersoff [TER89] sur nos agrégats, la comparaison entre fréquences calculées et mesurées expérimentalement et une analyse des structures linéaires. La deuxième partie présente l'application de la méthode de Car et Parrinello à l'agrégat Si_3C_4 . Nous discutons en particulier de la mise en œuvre de l'exploration de la surface et des isomères obtenus.

1 Etude des agrégats Si_mC_n avec $m+n \leq 6$ par la fonctionnelle de la densité

1.1 Présentation de l'article

Cet article présente l'étude systématique des petits agrégats Si_mC_n avec $m+n \leq 6$ par les méthodes de la fonctionnelle de la densité. Nous montrons tout d'abord que, d'après les résultats du test des différentes fonctionnelles effectués, l'approximation locale est la méthode la mieux adaptée à l'étude de nos agrégats. Elle donne en effet les ordres énergétiques et les distances de liaison les plus proches de celles obtenues par les méthodes *ab initio* traditionnelles prenant en compte la corrélation. De plus, l'erreur obtenue sur les fréquences par rapport aux fréquences expérimentales est la plus faible (un peu moins de 3 %). Enfin c'est la méthode la plus rapide.

Nous présentons ensuite les structures obtenues et discutons des propriétés des agrégats Si-C que l'on peut en déduire. On observe en particulier un phénomène de ségrégation entre les atomes de carbone et de silicium et une augmentation de la dimensionalité des agrégats avec la proportion de silicium. Nous avons également effectué une analyse quantitative des structures obtenues. Nous montrons qu'il est possible, grâce à l'introduction d'une notion de coordinence, d'obtenir des relations entre cette coordinence et les distances et angles de liaisons observés. Nous pouvons également déduire de cette analyse que les atomes de carbone s'hybrident majoritairement sp , et dans une moindre mesure sp^2 , alors que la plupart des atomes de silicium ne sont pas hybridés et forment des liaisons simples.

1.2 Article

Can we rationalize the structure of small silicon-carbon clusters?

M. Bertolus^a, V. Brenner, and P. Millié

Laboratoire de Chimie Théorique CEA-CE Saclay DSM/DRECAM/SPAM 91191 Gif-sur-Yvette, France

Received: 20 October 1997 / Received in final form: 16 December 1997 / Accepted: 17 December 1997

Abstract. A theoretical study of Si_mC_n clusters with $m+n \in \langle 3, 6 \rangle$ using density functional theory is presented. Tests of various functionals demonstrate that local spin density approximation (LSDA) is the most adequate functional for the study of these systems. Structures, vibrational frequencies, and IR intensities of the lowest energy isomer of the studied clusters obtained using LSDA are described, and the unusual properties of the Si-C clusters are discussed. A quantitative analysis of the obtained structures was carried out, and relations between the coordinations, interatomic distances, and angles observed in the Si-C clusters were obtained through introduction of the notion of coordination. This analysis also shows that the carbon atoms mainly exhibit sp and sp^2 hybridizations, and that a majority of silicon atoms do not hybridize. This study is the first step of the implementation of a semi-empirical potential, which would describe the moderately small Si-C clusters.

PACS. 31.15.Ew Density-functional theory – 36.40.Mr Spectroscopy and geometrical structure of clusters

Introduction

Recently, numerous experimental and theoretical studies have been published on the structures and properties of mixed silicon-carbon clusters. Several reasons justify this increasing interest. First, investigation of such clusters allows the chemist to gain further understanding of the differences between carbon and silicon, and the bonds they form. Second, SiC, SiC_2 , and SiC_4 have been observed in circumstellar space [1–3], and are thought to play important roles in chemical reactions in the interstellar medium. Since it is likely that other Si-C clusters are also present, the study of these clusters is important to investigate the chemical processes in the interstellar and circumstellar environments. Third, Si-C clusters are involved in technological processes such as chemical vapor deposition used for the manufacture of SiC thin films [4, 5]. They are therefore important to electronics related technologies and materials science.

Experimental data available in the existing literature mainly consist of IR vibrational frequencies and relative intensities for Si_mC_n clusters with $m+n \leq 5$ [6–18] and Si_2C_4 [19], as well as photoelectron spectra [20]. As for theoretical studies, the development of the use of methods allowing the calculation of correlation effects, such as MP2, MP4, many body perturbation theory (MBPT), and more recently diffusion Monte Carlo methods [21], coupled-cluster calculations or density functional theory (DFT) enabled precise calculations on these clusters, for which correlation effects are far from negligible. Several studies have yielded structures and a few vibrational fre-

quencies for the Si_mC_n clusters with $m+n \leq 6$ [10, 18, 19, 21–38]. A recent systematic study by Hunsicker and Jones [39] combining DFT and molecular dynamics yielded the structures of numerous isomers of Si_mC_n clusters with $m+n \leq 6$, Si_2C_5 , Si_6C , and Si_7C , as well as vibrational frequencies for lowest energy isomers of the clusters with $m+n \leq 5$. These studies have resulted in unusual structures and properties compared to usual molecules, such as notably multicentric bonding and dangling bonds, as well as structure differences between carbon-rich and silicon-rich clusters.

Little is known, however, concerning the structures of larger Si-C clusters containing up to 50-100 atoms. Mass spectrometry experiments performed on Si_mC_n with $m+n < 100$ have been carried out by Pellarin *et al.* [40]. These experiments showed that, contrary to the case of pure clusters, no particularly stable size is detected, and that fragmentation occurs through evaporation of Si_2C and Si_3C for $m+n \geq 10$, evaporation of Si_2C and SiC_2 for $m+n < 10$. Pellarin *et al.* proved moreover that carbon-rich and silicon-rich clusters exhibit structures similar to pure carbon and similar clusters, respectively. It seems difficult to study these clusters theoretically using precise quantum chemistry *ab initio* methods, and, to our knowledge, no semi-empirical potential exists that describes the properties of the silicon-carbon clusters. For instance, we tested the potential developed by Tersoff using the bulk properties of silicon carbide [41]. We implemented this potential in our Monte Carlo growth method program [42], and carried out global explorations of the potential energy surfaces (PES) of the C_n and Si_n clusters with $n \leq 9$, and of various Si_mC_n clusters (SiC_2 , SiC_3 , Si_2C_2 , Si_2C_3 ,

^a e-mail: marjorie@callisto.saclay.cea.fr

Si_3C_2 , Si_2C_4 , and Si_3C_3). For all clusters, the structures obtained are very different from those found in the literature [6–8, 10, 16–19, 27, 30, 31, 34–36]. For instance, no linear structure has been obtained whereas, according to precise quantum chemistry *ab initio* calculations, the ground states of SiC_n with $n = 4, 5$, Si_2C_n with $n = 3, 4$ and those of C_{2m+1} with $m = 1, 2$ are linear. Furthermore, because of the specific form of the many-body interaction term, a large majority of the resulting structures containing C-C bonds exhibit (CCC) or (SiCC) angles equal to $124, 79^\circ$. Therefore, this potential cannot reproduce the variety of structures found in small Si_mC_n clusters, and cannot even be used to obtain starting geometries for PES explorations.

The aim of our study is therefore the implementation of a potential which could describe the properties of the moderately small Si-C clusters. The first step is a systematic study of the smaller Si-C clusters, for which reasonable starting geometries can be obtained either through chemical intuition or from the literature or both. The purpose of this step is the construction of a database of structures and IR frequencies for the implementation of the potential. We present here a systematic study of all possible Si_mC_n clusters obtained for all values of m and n such that $m + n \in \langle 3, 6 \rangle$ (twenty-two clusters) using density functional theory. We first present the test of several functionals which we carried out so as to determine the most adequate functional for the study of these systems. Next, we briefly describe the results yielded by calculations of the equilibrium structures, IR frequencies and intensities. Finally, we present a qualitative and quantitative analysis of the data yielded by our calculations, as well as the properties that we were able to deduce from this analysis.

1 Computational details

Because of the importance of correlation effects in such systems [36], we decided to study the Si-C clusters using the DFT methods. This approach enables the calculation of correlation effects at a much lower cost than standard quantum chemistry *ab initio* methods through an effective exchange-correlation potential. Because of the complexity of the potential energy surface, several starting geometries obtained from the literature or through chemical intuition were considered and local optimizations were performed in the symmetry group of the starting geometry. The harmonic vibrational frequencies were then calculated at the obtained stationary point to determine its nature: minimum or saddle-point.

For all optimizations and frequency calculations, several density functionals were tested: two local spin density approximations (LSDA), two non-local spin density approximations including gradient-corrected exchange or correlation or both, and a hybrid method, where the exchange potential is calculated as a linear combination of the Hartree-Fock and gradient-corrected exchanges. The two local spin density functionals used were combinations of Slater exchange functional [43] and Vosko-Wilk-Nusair or Vosko-Wilk-Nusair 5 correlation functionals [44] (VWN,

VWN5). For the two non-local spin density approximations, we tested Becke 88 [45] associated with VWN (BVWN), and with Perdew-Wang 91 [46] (BPW). The hybrid method tested was the Becke's three parameter hybrid method [47], where the correlation is gradient-corrected, and provided by the expression of Lee, Yang, and Parr [48] (B3LYP). All calculations were performed using the GAUSSIAN94 [49] (for VWN and B3LYP) and the DMOL 95.0 [50] (for VWN5, BVWN, BPW) program suites run on the Cray C94 of the *Commissariat à l'Énergie Atomique* at Grenoble. The basis set used in all calculations is the standard 6-31G* in GAUSSIAN94 and its numerical equivalent in DMOL. No orbitals were frozen in GAUSSIAN94, while built-in pseudo-potentials were used in DMOL [51].

2 Comparison of the various functionals

We compared the results obtained by the five tested functionals on the twenty-two possible Si_mC_n clusters ($m + n \in \langle 3, 6 \rangle$) with the experimentally obtained values and results of precise *ab initio* calculations of the articles quoted in the introduction. To limit the number of references in the text, the clusters studied in references 6 to 38 have been added to each reference in the bibliography. The comparison was made based on four different criteria: determination of the correct energetic order, precision of the computed bond distances and of the computed IR vibrational frequencies, and calculation times. The results are listed in Table 1.

We first compare the obtained lowest energy isomers with experimentally obtained isomers for $m + n \leq 5$, C_6 , Si_2C_4 , and Si_6 , and with results of standard quantum chemistry *ab initio* calculations for SiC_5 , Si_3C_3 , Si_4C_2 , and Si_5C . For the twenty-two Si-C clusters considered, VWN5 yields in each case the experimentally observed lowest energy isomer. VWN and BPW, however, misassign the ground state for C_3 which is a fairly pathological case [52]. B3LYP misassigns the ground state for the five clusters C_3 , SiC_2 , Si_2C , C_6 , Si_6 , while BVWN yields eight misassignments for C_3 , SiC_2 , Si_2C , C_4 , SiC_3 , C_6 , Si_3C_3 , and Si_6 . The calculations using BPW and BVWN yielded energetic orders for higher energy isomers which are correlated poorly with results of precise quantum chemistry *ab initio* calculations. This can be seen on Table 2, which shows the energetic orders of the four energy lowest isomers of Si_3C_3 as obtained by the various functionals studied, as well as those obtained by Mühlhäuser *et al.* [36] and Hunsicker and Jones [39]. We observe that the ground states of the C_3 , SiC_2 , Si_2C , C_6 , and Si_6 clusters are particularly difficult to determine correctly because of the small energy differences between the two lowest energy isomers, and that BVWN and B3LYP both fail to determine the correct ground state for these clusters. In addition we see that six atoms remains a pathological size, since there are several problems in the determination of clusters with this size.

Second, we compiled statistics on thirty-six bond distances observed in fourteen lowest energy structures which appear in the literature. We compared the relative error

Table 1. Comparison of the five tested functionals.

	VWN	VWN5	B3LYP	BPW	BVWN
correct ground state determination (%)	96	100	77	96	64
relative error on distances (%)	0.1	0.09	0.72	1.39	1.98
relative error on frequencies (%)	2.8	2.1	3.3	7.5	7.0
relative error on IR intensities (%)	42	520	41	560	580
calculation rate (arbitrary unit)	10.0	4.3	4.5	1.8	2.4
frequency calculation time for Si ₃ C ₃ (min.)	9'45"	22'27"	22'05"	49'40"	38'24"

Table 2. Energetic orders of the four energy lowest isomers of Si₃C₃ obtained by the various functionals studied compared to those obtained by Mühlhäuser *et al.* [36] and Hunsicker and Jones [39]. The energies are given in mhartrees.

Isomer	VWN	VWN5	B3LYP	BPW	BVWN	MP2 [36]	MD+LSDA [39]
1 C _s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2 C _{2v} ^a	+18.97	+16.39	+23.94	+18.69	+22.88	+14.34	^c
3 C _{2v} ^b	+23.29	+18.93	+13.98	^d	-33.90	^d	+18.74
4 C ₁	+30.23	+26.99	+10.55	+21.32	+1.40	+44.14	^c

^a transition state,^b this isomer is slightly deformed and has a C_s symmetry in reference [39],^c energy not given in the paper,^d isomer not obtained using this method.**Table 3.** Bond distances (in Å) obtained for Si₂C, Si₄, C₅, Si₃C₂ and Si₅ by the various functionals compared to the bond distances found in the literature. Atom numbers are shown Figure 1.

Cluster	Bond	VWN	VWN5	B3LYP	BPW	BVWN	Literature	Ref.
Si ₂ C	C ₁ -Si ₁	1.699	1.706	^a	1.716	1.708	1.703	25
	C _{2v} Si ₁ -Si ₂	3.021	2.945		3.189	3.117	2.942	
Si ₄	Si ₁ -Si ₂	2.395	2.410	2.429	2.440	2.460	2.413	23
	D _{2h} Si ₁ -Si ₃	2.313	2.319	2.331	2.354	2.360	2.312	
C ₅	C ₁ -C ₂	1.300	1.294	1.291	1.307	1.301	1.290	29
	D _{∞h} C ₂ -C ₃	1.290	1.284	1.287	1.298	1.294	1.282	
Si ₃ C ₂	C ₁ -C ₂	1.366	1.365	1.368	1.378	1.370	1.380	31
	C ₁ -Si ₁	1.732	1.736	1.725	1.748	1.737	1.738	
	C _{2v} C ₁ -Si ₂	1.917	1.925	1.940	1.958	1.967	1.929	
Si ₅	Si ₁ -Si ₂	2.538	2.543	2.640	2.636	2.670	2.563	23
	D _{3h} Si ₁ -Si ₃	2.294	2.308	2.328	2.340	2.356	2.290	
	Si ₁ -Si ₅	2.967	2.969	2.944	2.934	2.936	2.959	
		3.037	3.060	3.124	3.159	3.192	3.050	

^a the C_{2v} geometry is not a stationary point.

yielded by the five functionals with several experimental distances [6,52], but mostly with results of very precise quantum chemistry *ab initio* calculations such as coupled-cluster calculations [22,29,33] and many body perturbation theory [25,28,30]. Examples of the bond lengths obtained for several clusters by the various functionals studied are given in Table 3. As can be seen from Table 1, the relative errors obtained are very low, but local functionals yield errors eight, fifteen, and twenty times smaller than B3LYP, BPW and BVWN, respectively.

Third, we calculated the relative error between the results obtained by the five functionals using the harmonic

approximation and the experimental vibrational frequencies and infrared intensities. As far as the frequencies are concerned, statistics were taken on twenty-four experimental values measured on SiC₂, Si₂C, Si₂C₂, Si₃C, Si₃C₂, C₅, and Si₂C₄ clusters. A few frequencies and intensities yielded by the five functionals studied, as well as those obtained experimentally are tabulated in Table 4. It can be observed from Tables 1 and 4 that the best results are obtained by the VWN, VWN5, and B3LYP functionals, while BVWN and BPW yields errors twice as large. Hartree-Fock, by comparison, yields a relative error on the frequencies of approximately 10% in these systems.

Table 4. Vibrational frequencies (in cm^{-1}) and IR relative intensities (arbitrary unit) obtained for Si_2C_2 , Si_3C and Si_3C_2 by the various functionals compared to the experimentally obtained values.

Cluster	VWN	VWN5	B3LYP	BPW	BVWN	Experience
Si_2C_2 D_{2h}	368.9 (0.18)	372.2 (0.22)	350.3 (0.17)	333.4 (0.35)	327.0 (0.31)	382.2 (0.18)
	974.6 (1.00)	969.5 (1.00)	970.9 (1.00)	895.0 (1.00)	910.1 (1.00)	982.9 (1.00)
Si_3C C_{2v}	306.9 (0.05)	305.0 (0.29)	296.3 (0.05)	278.4 (0.35)	270.6 (0.40)	309.5 (0.11)
	361.0 (0.11)	361.0 (1.45)	333.3 (0.14)	325.1 (1.59)	305.7 (1.61)	357.6 (0.16)
	511.7 (0.24)	497.2 (1.32)	510.7 (0.31)	463.9 (1.37)	461.7 (1.37)	511.8 (0.32)
	671.4 (0.61)	660.4 (0.37)	647.9 (0.60)	603.0 (0.41)	583.3 (0.44)	658.2 (0.52)
	1111.9 (1.00)	1095.6 (1.00)	1108.7 (1.00)	1037.0 (1.00)	1067.0 (1.00)	1101.4 (1.00)
Si_3C_2 C_{2v}	607.0 (0.82)	596.8 (0.94)	586.1 (0.88)	572.7 (1.13)	528.9 (1.32)	597.8 (0.98)
	710.7 (0.60)	703.0 (0.08)	671.9 (0.60)	643.9 (0.07)	616.4 (0.07)	681.1 (0.31)
	956.7 (1.00)	949.2 (1.00)	977.4 (1.00)	909.5 (1.00)	924.6 (1.00)	956.7 (1.00)

Furthermore, we observed that the error made by HF on low frequencies is even larger, often yielding imaginary frequencies in cases where experiments or precise quantum chemistry *ab initio* calculations would yield real frequencies, and *vice versa*. This makes it difficult to distinguish minima from saddle-points. The frequencies calculated using the various functionals are not systematically higher than those measured experimentally. This means that carbon and silicon atoms are heavy enough to significantly reduce the anharmonicity in the first vibrational levels. Application of the harmonic approximation is therefore justified for the systems in our study, and thus differences of a few percentage points in the calculated relative errors can be considered significant. Hence, it can be concluded that for Si-C clusters VWN, VWN5 and B3LYP are more precise for frequency calculation than BPW, BVWN and HF. For the infrared intensities, statistics were compiled on sixteen experimentally measured relative intensities. It can be seen that VWN and B3LYP on GAUSSIAN94 reproduce the order of intensities found experimentally, and yield relative intensities with a 40% error (see Tab. 1). This 40% error, while not excellent, is satisfactory since it is well known that vibration frequency intensities are extremely difficult to calculate accurately. To our knowledge, no IR intensity has been calculated at the coupled-cluster level for Si-C clusters, and a sophisticated and time-consuming quantum chemistry *ab initio* method such as many body perturbation theory (MBPT) yields a 33% error in the relative intensities of the five experimentally observed frequencies of Si_3C [28]. On the other hand, the intensities obtained using all functionals on DMOL are, for unknown reasons, not reliable (more than 500% error). This makes the comparison between theoretical and experimental results rather difficult.

Finally, we compared the calculation times necessary for the optimization of the geometries and the determination of the vibrational frequencies. We calculated statistics on the twenty-two Si_mC_n lowest energy isomers, and determined a “calculation rate” for each functional for the optimization and the frequency calculation. These rates, in arbitrary units, as well as the time necessary to calculate the vibrational frequencies of the Si_3C_3 ground state

on the Cray C94, are listed in Table 1. It can be seen that VWN on GAUSSIAN94 is by far the quickest method, showing fairly short calculation times for the frequency determination, followed by B3LYP and VWN5 on DMOL, which are more than twice as slow. The difference between the two local methods on GAUSSIAN94 and DMOL 95.0 results from the fact that the GAUSSIAN94 program uses analytical basis sets and calculates gradients and second derivatives analytically, whereas DMOL uses numerical basis sets and calculates gradients and second derivatives numerically.

In conclusion, we observe that the gradient-corrected methods are surprisingly non reliable in the case of the Si-C clusters, and that the LSDA functionals are the most precise methods. They yield correct ground states and energetic orders, distances within 0.1% of the most precise quantum chemistry *ab initio* calculations, and vibrational frequencies within 3% of the experimental values, allowing for a quantitative prediction of frequencies not yet measured experimentally. In addition, VWN on GAUSSIAN94 is the most rapid method. Therefore, the LSDA functional VWN will be used for further studies and the results presented in the following are those obtained by VWN.

3 Results of calculations

We present here the structures, vibrational frequencies, and IR intensities obtained for the silicon-carbon clusters using the LSDA, as well as the properties of these clusters, which can be derived from the results obtained.

Numerous studies dealing with the Si-C clusters have been published since 1989 (see introduction), but there has been no systematic study, except for the very recent one by Hunsicker and Jones (HJ) [39]. Combining molecular dynamics and DFT, HJ carried out explorations of the PES of the Si-C clusters with up to eight atoms, and of their anions. HJ did not perform a complete study, however, since they only tested the local spin density approximation, and they did not systematically calculate the vibration frequencies. Furthermore, they only represented the various isomers obtained for the anions, and not

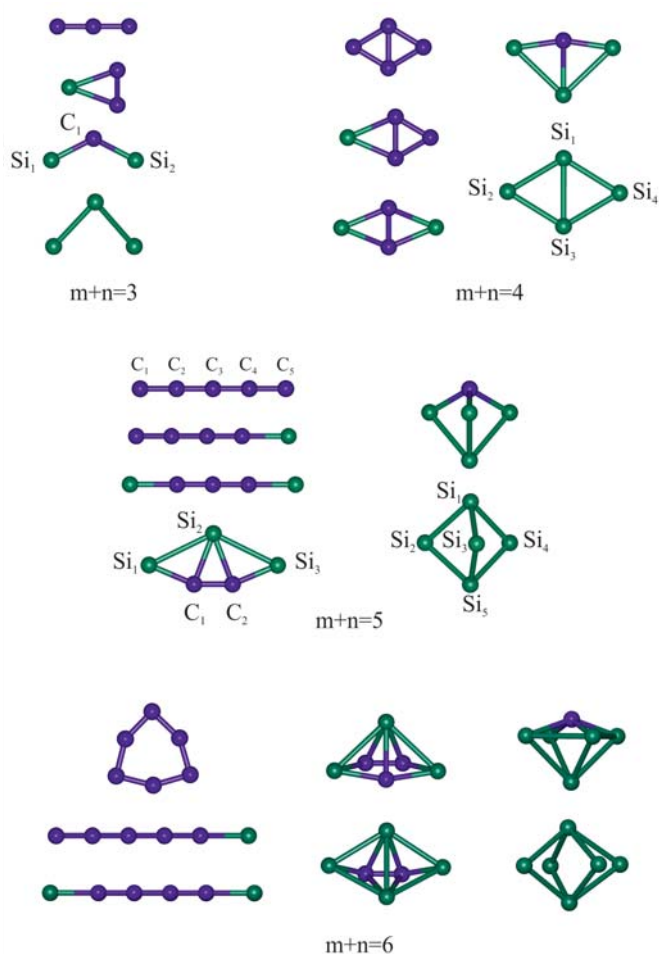


Fig. 1. Structures of the lowest energy isomers of the Si_mC_n clusters with m and n such as $m+n \in \langle 3, 6 \rangle$.

those of the neutral clusters. We will not present here the numerous isomers found, which have been thoroughly discussed by HJ, but only the structures of the ground state of each cluster yielded by the LSDA, which will be used in the following. Figure 1 shows the lowest energy isomers of the Si_mC_n clusters with $m+n \in \langle 3, 6 \rangle$. Light and dark spheres represent silicon and carbon atoms, respectively. Bonds between the atoms have been drawn for C-C distances less than 1.62 Å, Si-C distances less than 2.20 Å, and Si-Si distances less than 2.60 Å (see Sec. 4 for justification of these thresholds). All ground states are singlet states, except linear clusters with even size, which are triplet states. The results obtained are in very good agreement with previous experimental and theoretical studies. The only disagreement with experimental results is for C_3 , where the LSDA on GAUSSIAN94 yields a linear ground state, whereas the correct ground state is thought to have the C_{2v} symmetry, with a (CCC) angle approximately equal to 160° [53]. Furthermore, there is a total agreement between our results and those of HJ for the ground states and isomeric orders. Very few additional high energy isomers have been obtained by HJ through the dynamic exploration. This confirms our initial hypothesis

that chemical intuition would allow us to explore the PES of the Si_mC_n clusters with up to six atoms.

Table 5 lists the ground state vibrational frequencies and infrared intensities of all considered clusters calculated by the LSDA on GAUSSIAN94 using the harmonic approximation. It should be noted that the frequencies and intensities of the six atom clusters presented here, other than Si_2C_4 which was the object of a recent combined theoretical and experimental study [19], are either far more accurate than those found in the literature (Si_3C_3), or have never been published (SiC_5 , Si_4C_2 , and Si_5C). Since the agreement of the calculated frequencies with existing experimental data is very good, these frequencies are likely to be accurate enough to allow the observation of as yet undetected Si-C clusters.

Section 4 presents a quantitative analysis of the data yielded by the calculations, but several phenomena can be deduced from a qualitative analysis of the structures obtained. First, the PES of the Si-C clusters exhibit numerous minima and saddle-points. Our explorations yielded fifty-one minima and eighty-three saddle-points, and, while we are reasonably sure that we found the lowest energy stationary points, the explorations were probably not exhaustive. Furthermore, the number of stationary points increases rapidly and their structures become less intuitive as the cluster size increases. This would make surface explorations for larger sizes difficult, justifying the use of molecular dynamics processes such as the Car-Parrinello method [54], or of methods of global minimum search, such as genetic algorithms [55], simulated annealing, or Monte Carlo growth method [42]. Second, for the cluster structures themselves, we observe an increase in dimension with the increase in silicon content, from linear or cyclic carbon-rich clusters to three-dimensional silicon-rich clusters. This phenomenon, which had already been observed by Froudakis *et al.* [34], is best seen on five atom clusters. Third, a segregation occurs between the silicon and the carbon atoms: because the C-C bond is stronger than the Si-C bond, which is itself stronger than the Si-Si bond [56], there is a tendency to maximize first the number of C-C bonds, then the number of Si-C bonds. The result is the formation of carbon kernels surrounded by silicon atoms, which can be observed in the six atom clusters, and especially in Si_3C_3 . Finally, it seems that some silicon atoms (and even some carbon atoms) exhibit a hypervalence phenomenon, *e.g.*, in the Si_3C_3 and Si_2C_4 ground states. This will be discussed in further detail in the analysis of observed coordinations in the next section.

4 Quantitative data analysis

In this section, a quantitative analysis of the data obtained by the LSDA calculations is presented.

4.1 Distances

For the implementation of a semi-empirical potential for the Si-C clusters, it seemed simpler to have at our disposal a criterion distinguishing bonded from non-bonded

Table 5. Theoretical and experimental vibrational frequencies and IR intensities of the Si_mC_n ground states with $m + n \in \langle 3, 6 \rangle$.

Cluster	Symmetry	Calculated frequencies cm^{-1} (<i>absolute intensities km/mol</i>)	Experimental frequencies cm^{-1} (<i>relative intensities arb. unit</i>)
C_3	$\text{D}_{\infty\text{h}}$	141.3 (20) 1218.3 (10) 2130.5 (618)	
SiC_2	$\text{C}_{2\text{v}}$	216.8 (78), 811.9 (119), 1823.6 (12)	160.4 ; 824.3 ; 1741.3
Si_2C	$\text{C}_{2\text{v}}$	95.7 (1), 785.9 (13), 1257.0 (238)	839.5 (0.07) ; 1188.4 (1)
Si_3	$\text{C}_{2\text{v}}$	169.1 (5) 542.1 (31) 550.3 (7)	
C_4	$\text{D}_{\infty\text{h}}$	128.8 (0), 144.3 (30), 928.9 (0), 1582.2 (281), 2111.7 (0)	
Si_3	$\text{C}_{2\text{v}}$	125.4 (25), 429.3 (34), 676.7 (38), 1027.5 (44), 1077.9 (2), 1412.6 (153)	
Si_2C_2	$\text{D}_{2\text{h}}$	200.0 (1), 368.9 (47), 513.1 (0), 967.9 (0), 974.6 (260), 1164.2 (0)	382.2 (0.18) ; 982.9 (1)
Si_3C	$\text{C}_{2\text{v}}$	186.3 (0.5), 306.9 (4), 361.1 (8), 511.7 (18), 671.4 (45), 1111.9 (73)	309.5 (0.11) ; 357.6 (0.16) ; 511.8 (0.32) ; 658.2 (0.52) ; 1101.4 (1)
Si_4	$\text{D}_{2\text{h}}$	81.1 (3), 250.1 (1), 355.4 (0), 443.8 (0), 477.3 (0)	
C_5	$\text{D}_{\infty\text{h}}$	131.0 (17), 275.0 (0), 653.1 (1), 789.8 (0), 1475.0 (133), 2015.8 (0), 2271.2 (1699)	1544.0 (0.02) ; 2164.0 (1)
SiC_4	$\text{C}_{\infty\text{v}}$	105.2 (1), 256.8 (11), 574.3 (21), 629.9 (4), 1176.1 (107), 1866.3 (0), 2198.7 (1718)	2095.5
Si_2C_3	$\text{D}_{\infty\text{h}}$	90.2 (1), 225.2 (0), 465.7 (0), 604.8 (12), 905.6 (171), 1576.5 (0), 2077.3 (1582)	898.9 (0.07) ; 1955.2 (1)
Si_3C_2	$\text{C}_{2\text{v}}$	148.9 (0.3), 189.5 (1), 195.7 (0.6), 456.6 (0), 467.5 (4), 607.0 (35), 710.7 (28), 956.5 (43), 1525.8 (1)	597.8 (0.98) ; 681.1 (0.31) ; 956.7 (1)
Si_4C	$\text{C}_{3\text{v}}$	238.0 (2), 322.4 (20), 348.6 (1), 424.2 (5), 692.7 (28), 739.5 (5)	
Si_5	$\text{D}_{3\text{h}}$	173.0 (1.4), 231.6 (0), 391.7 (0), 417.6 (2.1), 450.4 (1.1), 482.2 (0)	
C_6	$\text{D}_{3\text{h}}$	468.7 (9), 540.2 (0), 574.2 (0), 611.7 (18), 1223.4 (0.3), 1236.9 (0), 1539.5 (0), 1832.5 (301)	
SiC_5	$\text{C}_{\infty\text{v}}$	85.5 (3), 203.6 (10), 404.7 (0.3), 496.4 (11), 647.0 (1), 959.7 (36), 1538.6 (12), 1966.5 (388), 2140.2 (261)	
Si_2C_4	$\text{D}_{\infty\text{h}}$	71.8 (0.2), 184.5 (0), 390.0 (4), 412.5 (0), 625.3 (0), 732.8 (32), 1255.7 (0), 1869.1 (118), 2078.4 (0)	719.1 (0.14) ; 1807.4 (1)
Si_3C_3	C_s	196.2 (8), 210.8 (0.2), 267.3 (5), 278.7 (9), 439.2 (5), 471.4 (37), 480.1 (12), 554.8 (72), 657.5 (11), 665.7 (79), 912.2 (42), 1624.8 (0.2)	
Si_4C_2	$\text{C}_{2\text{v}}$	158.2 (3), 195.7 (2), 323.6 (0), 379.1 (15), 379.4 (4), 388.2 (0), 426.4 (0.3), 434.5 (15), 505.9 (48), 630.5 (22), 775.1 (100), 1635.9 (1)	
Si_5C	$\text{C}_{4\text{v}}$	76.8 (0), 148.9 (0.4), 312.8 (0), 380.8 (3), 412.3 (0), 435.8 (38), 595.0 (28), 819.3 (60)	
Si_6	$\text{C}_{2\text{v}}$	36.9 (0.1), 41.0 (0.2), 153.3 (0), 265.3 (0.1), 326.5 (0), 330.8 (0.4), 394.5 (0.1), 418.5 (0.3), 422.3 (0), 464.5 (9), 468.0 (7), 471.0 (19)	

atoms. We reasoned that this would enable us to define the notion of coordination of an atom, which is absolutely necessary to study and discuss hybridization. It would moreover enable us to deduce relations between the coordination, distances and angles that our potential should reproduce. This criterion is not, however, as obvious as in usual molecules, where there is a large gap between the longest bonding and the shortest non bonding distance [57]. Therefore, in order to define bonding distance threshold for the various present bonds, C-C, Si-C and Si-Si, we compiled statistics on the interatomic distances found in the clusters studied. Figure 2 shows histograms of these three types of distances found in the 134 structures yielded by the calculations (minimum and transition states).

As for C-C, two distinct gaussian distributions can be observed. The first one is centered at 1.30 Å, which is the typical double-bond distance in allenes, or in other molecules with cumulated double bonds [58]. Further analysis shows that this distribution is mainly due to linear structures, and that no other distances are present in these structures. The second distribution is centered at 1.43 Å, which is slightly longer than the distance of an aromatic bond. In addition a peak is observed at 1.60 Å. It can be noted that there is no distribution centered on 1.54 Å, *i.e.*, that almost no single C-C bonds are present. From this C-C distance histogram, two bonding distance boundaries could be chosen: 1.56 or 1.62 Å, whether or not we include the peak at 1.60 Å.

As for the Si-Si bond, the determination of the threshold is less obvious. Three distributions can be seen: one for distances from 2.10 to 2.24 Å, one from 2.26 to 2.42 Å, and the last one neatly separated, from 2.44 to 2.60 Å. In this case as well, two choices for the bonding criterion are possible: 2.60 Å if we want to take the third distribution into account, or 2.42 Å if we take as reference the typical single Si-Si bond, equal to 2.35 Å.

Finally, the Si-C histogram can also be separated into three distributions, one centered on 1.70 Å, a second one from 1.78 to 1.98 Å, with a maximum for 1.85 Å, the Si-C single bond distance, and one much smaller, from 2.00 to 2.20 Å, which strongly decreases if we consider only the stable structures. Here again two bonding distance thresholds could be chosen: 2.20 Å if we consider all the distributions observed, or 2.00 Å, if we consider the fact that distances longer than 2.00 Å are above all present in transition states.

It can therefore be seen that if reasonable bonding criteria can be found, uncertainties remain: we have two possible bonding distance boundaries for each bond type: 1.56 or 1.62 Å for C-C, 2.00 or 2.20 Å for Si-C, and 2.42 or 2.60 Å for Si-Si.

4.2 Coordinations

To remove this uncertainty, we calculated the coordinations obtained using the various criteria. Figure 3 shows the carbon and silicon coordinations observed in the fifty-one stable structures. For the sake of readability the two C-C possible bonding distance thresholds, which have no influence on the histograms, have not been represented.

The carbon coordination histogram shows that, with the chosen criteria, neither coordination 0 nor coordination five atoms are present. That means that no carbon atom is hypervalent if we consider these thresholds. Furthermore, the majority of carbon atoms have a coordination equal to 2, a condition which has little to do with the fact that only small clusters have been considered. Two third of the clusters have five or more atoms, and it is therefore possible for a large majority of atoms to have a coordination of up to four. Finally, it can be observed that the number of carbon atoms four-times-coordinated is very low, which is related to the preference of carbon

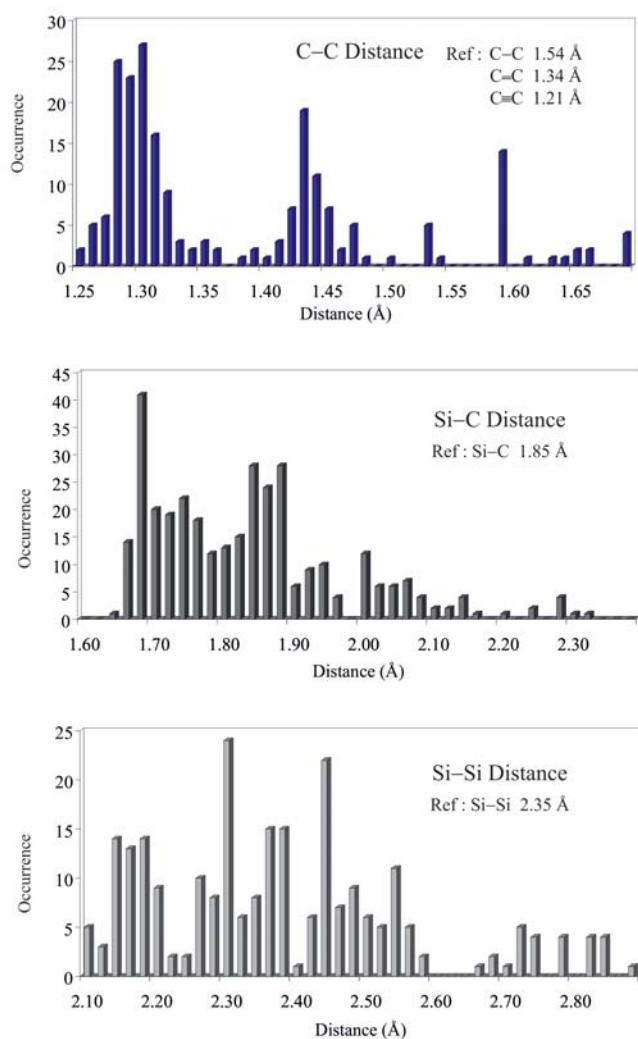


Fig. 2. Histograms of the C-C, Si-C, and Si-Si distances less than 1.70 Å, 2.40 Å and 2.90 Å, respectively, observed in the 134 structures yielded by the LSDA calculations.

atoms for C-C bonds, and to the absence of C-C distances corresponding to single bonds.

As for Si coordination, the histogram shows how with fixed Si-C and Si-Si bonding criteria, either non-bonded or hypervalent atoms are present. Since it does not seem reasonable to have non-bonded atoms in stable structures, the Si-Si bonding distance threshold has to be 2.60 Å. Consequently, several silicon atoms exhibit hypervalence, especially in Si_3C_3 and Si_4C_2 , whatever the Si-C bonding distance boundary which only has a small effect on the coordinations observed. This hypervalence phenomenon is also observed in Si_7 , for which the ground state is a pentagonal bipyramid [23]. As well as for carbon atoms, a majority of silicon atoms exhibit a coordination 2.

Detailed study of the obtained coordinations using various bonding criteria has enabled us to reduce the uncertainty on these criteria: the Si-Si bonding distance boundary has to be 2.60 Å. However, it has not allowed us to eliminate the uncertainty since the C-C and Si-C bonding

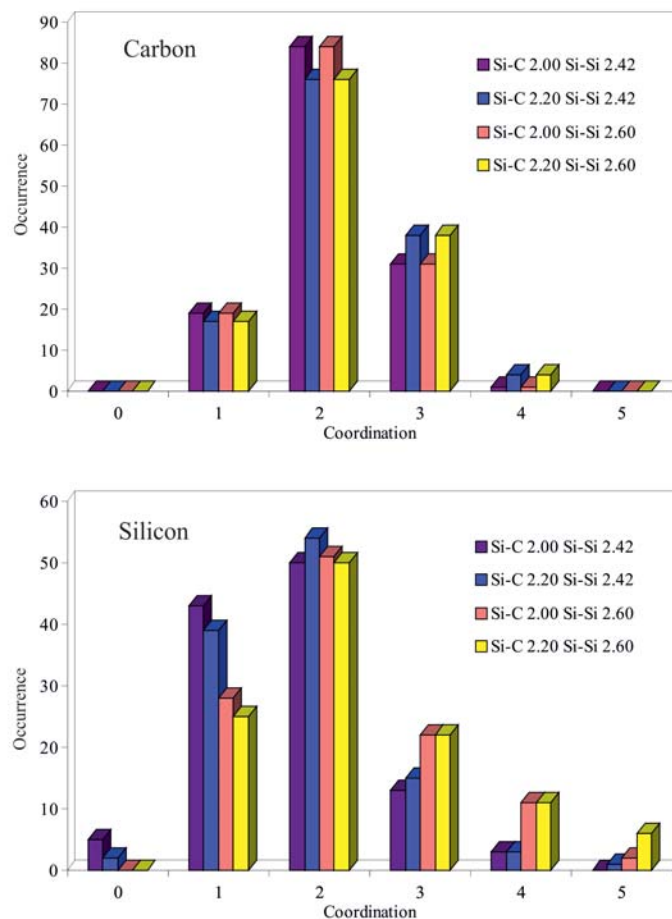


Fig. 3. Histograms of the C and Si coordinations observed in the fifty-one stable structures as a function of bonding criteria.

criteria only have a small influence on the observed coordinations in stable structures. However, to choose the C-C bonding criterion, we have to take into account that the longest C-C bonding distances observed are approximately 1.85 Å in exotic organic compounds such as bisnorcaradiene derivatives, and that bonding distances between 1.60 and 1.62 Å are commonly observed in polycyclic bridged molecules [59]. We therefore choose the C-C bonding criterion equal to 1.62 Å. For Si-C, we also decide to take all the distributions observed into account as in the case of the C-C and of the Si-Si bonds, and choose a bonding distance threshold equal to 2.20 Å.

4.3 Angles

On the basis of the cutoff distances chosen, we then determined the most likely angles formed by an atom as a function of its coordination.

In the case of carbon atoms, most likely angles depend on the atom coordination, and there is an especially big difference between coordination 2 atoms on the one hand, and three-or-four-times-coordinated atoms on the other hand. The large majority of coordination 2 carbon

atoms form angles equal to 180° , *i.e.*, are involved in linear structures. Other angles observed are 60° , 90° and 120° . The most likely angles for three-times-coordinated atoms form a distribution from 60° to 90° , and there are also small peaks at 120° and 160° . Coordination 4 carbon atoms preferentially form angles between 60° and 80° , as well as angles equal to 120° and 150° , but it is not really significant since there are very few of these carbon atoms. This confirms that there is a majority of sp^2 and above all sp hybridizations, and that the sp^3 hybridization is unfavorable.

For the silicon, the most likely angles for coordination 2 and 3 atoms form a distribution from 45° to 80° , with a maximum for 55° , whereas for four-times-coordinated atoms they form a distribution between 45° and 100° . It can therefore be seen that silicon atoms never form angles larger than 100° . This results from the difficulty with which silicon atoms form π bonds, and, as a consequence, from their tendency to only form single-bonds. If we link this to the fact that a majority of silicon atoms are two-times-coordinated, it seems to imply that a majority of silicon atoms do not hybridize.

5 Conclusion

Test of various functionals demonstrate that gradient corrections are surprisingly ineffective when applied on the mixed Si-C clusters. LSDA, on the other hand, is fast and accurate for isomeric orders, interatomic distances, and IR frequencies. It is therefore a good tool for the study of these clusters.

Qualitative analysis of the structures obtained using LSDA shows a variety of geometries and unusual properties of the Si_mC_n clusters: the large number of isomers and transition states, a segregation between Si and C atoms, an increase in dimension as the silicon content increases, and Si hypervalence. Quantitative data analysis yields relationships between the interatomic distances, coordinations and angles observed in the Si-C clusters.

The results obtained show that a potential which satisfactorily describes the properties of Si-C clusters must be extremely versatile. It must be able to reproduce the various possible hybridizations of carbon atoms, as well as the competition between linear and cyclic structures. For silicon atoms, the potential must also allow for a description of a variety of situations ranging from non-hybridized single or double-bonded atoms to hypervalent atoms. Such a potential is currently being developed.

In addition, a study of clusters containing up to ten atoms is being carried out using Car-Parrinello method [54] in order to extend our database of structures and vibrational frequencies. This method, combining molecular dynamics and DFT, enables exhaustive global PES explorations, and will allow us to study clusters with sizes greater than six, for which increasing PES complexity prevents the use of local optimizations combined with chemical intuition as an effective exploration method. Little is known about clusters with size between seven and ten, and especially about Si_mC_n with m between $n-1$ and $n+1$ (HJ

only studied Si_2C_5 , Si_6C , and Si_7C). The study of these clusters will enable us to confirm the trends observed on the smaller clusters, and will yield useful information for the implementation of the potential.

References

1. J. Cernicharo, C.A. Gottlieb, M. Guélin, P. Thaddeus, J.M. Vrtilik, *Ap. J.* **341**, L25 (1989).
2. P. Thaddeus, S.E. Cummins, R.A. Linke, *Ap. J.* **283**, L45 (1984).
3. M. Ootoshi, N. Kaifu, K. Kawaguchi, A. Murakami, S. Saito, S. Yamamoto, S.-I. Ishikawa, Y. Fujita, Y. Shiratori, W.M. Irvine, *Ap. J.* **345**, L83 (1989).
4. J. Drowart, G. De Maria, M.G. Inghram, *J. Chem. Phys.* **29**, 1015 (1958).
5. J.D. Parsons, R.F. Bunshah, O.M. Stafsudd, *Solid State Technol.* **28**, 133 (1985).
6. D.L. Michalopoulos, M.E. Gensic, P.R.R. Langridge-Smith, R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **80**, 3556 (1984); SiC_2 .
7. R.A. Shepherd, W.R.M. Graham, *J. Chem. Phys.* **82**, 4788 (1985); SiC_2 .
8. J.D. Presilla-Márquez, W.R.M. Graham, R.A. Shepherd, *J. Chem. Phys.* **93**, 5424 (1990); SiC_2 .
9. J.D. Presilla-Márquez, W.R.M. Graham, *J. Chem. Phys.* **95**, 5612 (1991); Si_2C .
10. J.D. Presilla-Márquez, S.C. Gay, C.M.L. Rittby, W.R.M. Graham, *J. Chem. Phys.* **102**, 6354 (1995); Si_2C_2 .
11. J.D. Presilla-Márquez, W.R.M. Graham, *J. Chem. Phys.* **96**, 6509 (1992); Si_3C .
12. M. Vala, T.M. Chandrasekhar, J. Szczepanski, R. Van Zee, W. Weltner Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 595 (1989); C_5 .
13. R.H. Kranze, W.R.M. Graham, *J. Chem. Phys.* **96**, 2517 (1992); C_5 .
14. P.A. Withey, W.R.M. Graham, *J. Chem. Phys.* **96**, 4068 (1992); SiC_4 .
15. A. Van Orden, R.A. Provençal, T.F. Giesen, R.J. Saykally, *Chem. Phys. Lett.* **237**, 77 (1995); SiC_4 .
16. J.D. Presilla-Márquez, W.R.M. Graham, *J. Chem. Phys.* **100**, 181 (1994); Si_2C_3 .
17. A. Van Orden, T.F. Giesen, R.A. Provençal, H.J. Wang, R.J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **101**, 10237 (1994); Si_2C_3 .
18. J.D. Presilla-Márquez, C.M.L. Rittby, W.R.M. Graham, *J. Chem. Phys.* **104**, 2818 (1996); Si_3C_2 .
19. J.D. Presilla-Márquez, C.M.L. Rittby, W.R.M. Graham, *J. Chem. Phys.* **106**, 8367 (1997); Si_2C_4 .
20. A. Nakajima, T. Taguwa, K. Nakao, M. Gomei, R. Kishi, S. Iwata, K. Kaya, *J. Chem. Phys.* **103**, 2050 (1995).
21. J.C. Grossman, L. Mitas, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1323 (1995); Si_n , $n \leq 20$.
22. J.M.L. Martin, P.R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **100**, 6047 (1996); C_2-C_9 .
23. L.A. Curtiss, P.W. Deutsch, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **96**, 6868 (1992); Si_2-Si_5 .
24. C. Ross, T.J. Butenhoff, E.A. Rohlfing, C.M. Rohlfing, *J. Chem. Phys.* **100**, 4110 (1994); SiC_2 .
25. C.M.L. Rittby, *J. Chem. Phys.* **95**, 5609 (1991); Si_2C .
26. E. Bolton, B.J. Deleeuw, J.E. Fowler, R.S. Grev, H.F. Shafer III, *J. Chem. Phys.* **97**, 5586 (1992); Si_2C .
27. I.L. Alberts, R.S. Grev, H.F. Shafer III, *J. Chem. Phys.* **93**, 5046 (1990); SiC_3 .

28. C.M.L. Rittby, *J. Chem. Phys.* **96**, 6509 (1992); Si₃C.
29. P. Botschwina, *J. Chem. Phys.* **101**, 853 (1994); C₅.
30. C.M.L. Rittby, *J. Chem. Phys.* **100**, 175 (1994); Si₂C₃.
31. G.E. Froudakis, M. Mühlhäuser, A.D. Zdetsis, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 619 (1995); Si₃C₂.
32. A.D. Zdetsis, G.E. Froudakis, M. Mühlhäuser, H. Thümmel, *J. Chem. Phys.* **104**, 2566 (1996); Si₄C.
33. S. Schmatz, P. Botschwina, *Chem. Phys. Lett.* **235**, 5 (1995); C₆.
34. G.E. Froudakis, A.D. Zdetsis, M. Mühlhäuser, B. Engels, S.D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.* **101**, 6790 (1994); Si₂C₄, Si₃C₃, Si₄C₂.
35. M. Mühlhäuser, G.E. Froudakis, A.D. Zdetsis, S.D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.* **204**, 617 (1993); Si₃C₃.
36. M. Mühlhäuser, G.E. Froudakis, A.D. Zdetsis, B. Engels, N. Flytzanis, S.D. Peyerimhoff, *Z. Phys. D* **32**, 113 (1994); Si₃C₃.
37. P.W. Deutsch, L.A. Curtiss, *Chem. Phys. Lett.* **226**, 387 (1994); Si_mC_n, $m + n = 3$.
38. R. Kishi, M. Gomei, A. Nakajima, S. Iwata, K. Kaya, *J. Chem. Phys.* **104**, 8593 (1996); Si_nC, $n \in \{2, 5\}$.
39. S. Hunsicker, R.O. Jones, *J. Chem. Phys.* **105**, 5048 (1996).
40. M. Pellarin, C. Ray, P. Mélinon, J. Lermé, J.L. Vialle, P. Kéghélian, A. Perez, M. Broyer, *Chem. Phys. Lett.* **277**, 96 (1997).
41. J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **39**, 5566 (1989).
42. M. Bertolus, V. Brenner, P. Millié, J.-B. Maillat, *Z. Phys. D* **39**, 239 (1997).
43. J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecular and Solids Vol 4: The Self-Consistent Field for Molecular and Solids* (New York, McGraw-Hill, 1974).
44. S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
45. A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
46. J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
47. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
48. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
49. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian94, Revision C.2, Gaussian, Inc., (Pittsburgh, Pennsylvania, 1995).
50. Biosym/MSI, San Diego (1995).
51. B. Delley, IJQC Proceedings of the Symposium on DFT and Applications, Duke University, Durham, North Carolina, 3-7 June 1997 (to be published).
52. W. Weltner Jr., R.J. Van Zee, *Chem. Rev.* **89**, 1713 (1989).
53. P. Jensen, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **54**, 1209 (1989).
54. R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
55. Y. Xiao, D.E. Williams, *Chem. Phys. Lett.* **215**, 17 (1993).
56. K.P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure Vol IV: Constants of Diatomic Molecules*. (New York, Van Nostrand Reinhold Company 1979).
57. R. Daudel, R. Lefebvre, C. Moser, *Quantum Chemistry: Methods and Applications*, (New York, Intersciences, 1959).
58. H.J.M. Bowen, J. Donohue, D.G. Jenkin, O. Kennard, P.J. Wheatley, D.H. Whiffen, *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, edited by A.D. Mitchell, L.C. Cross, (London, The Chemical Society Burlington House W.1, 1958).
59. E. Osawa, K. Kanematsu, *Molecular Structures and Energetics Vol 3: Studies of Organic Molecules*, edited by J.F. Liebmann, A. Greenberg, (Deerfield Beach, Florida: VCH 1986).

1.3 Compléments

1.3.1 Structures des isomères obtenus pour certains agrégats Si_mC_n

Les figures II-1a et II-1b montrent la structure des isomères obtenus pour les agrégats Si_mC_n avec $m + n = 5$ et 6. Les atomes de silicium sont représentés en vert, et les atomes de carbone en violet. On remarque en particulier le nombre relativement important d'isomères des agrégats Si-C, ainsi que la diversité des structures obtenues.

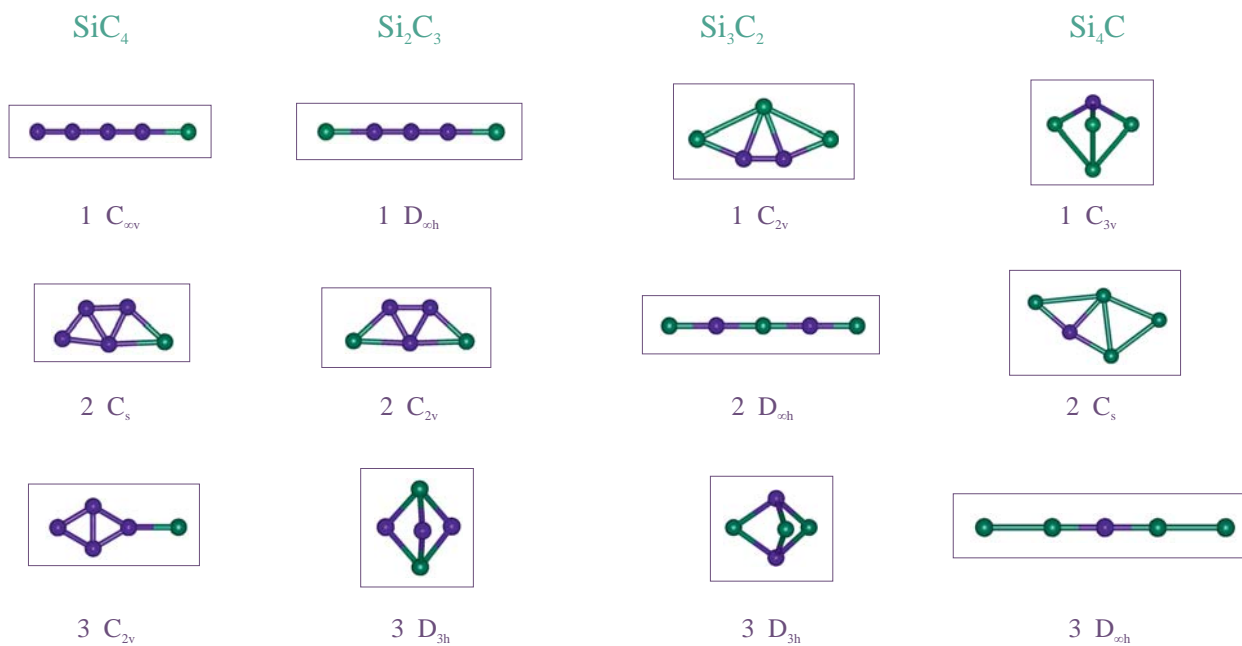


Figure II-1a : Isomères des agrégats Si_mC_n avec $m+n=5$ obtenus par la fonctionnelle de la densité.

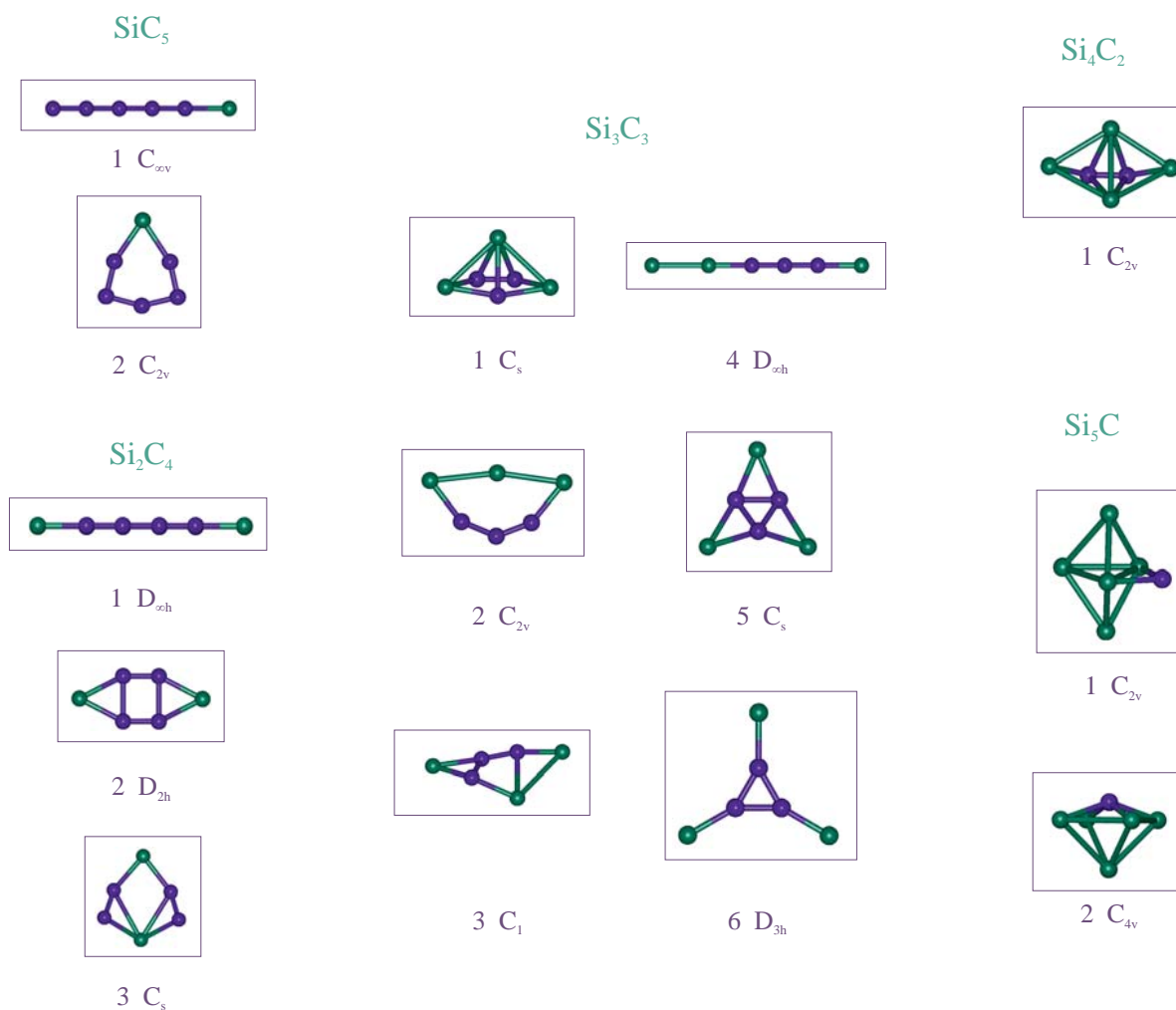


Figure II-1b : Isomères des agrégats Si_mC_n avec $m+n=6$ obtenus par la fonctionnelle de la densité.

1.3.2 Résultats du potentiel de Tersoff

Le seul potentiel ayant, à notre connaissance, été développé spécifiquement pour des systèmes covalents mixtes est celui de Tersoff [TER89]. Ce potentiel est obtenu par interpolation entre les potentiels des différents éléments constituant le système et Tersoff a en particulier déterminé un tel potentiel pour le carbure de silicium en ajustant les paramètres sur les propriétés du solide. L'énergie est calculée comme une somme d'interactions à deux corps où le coefficient du terme attractif dépend de l'environnement local des atomes, en particulier de leurs coordinences et des angles de liaisons formés, ce qui permet de simuler un potentiel à n-corps.

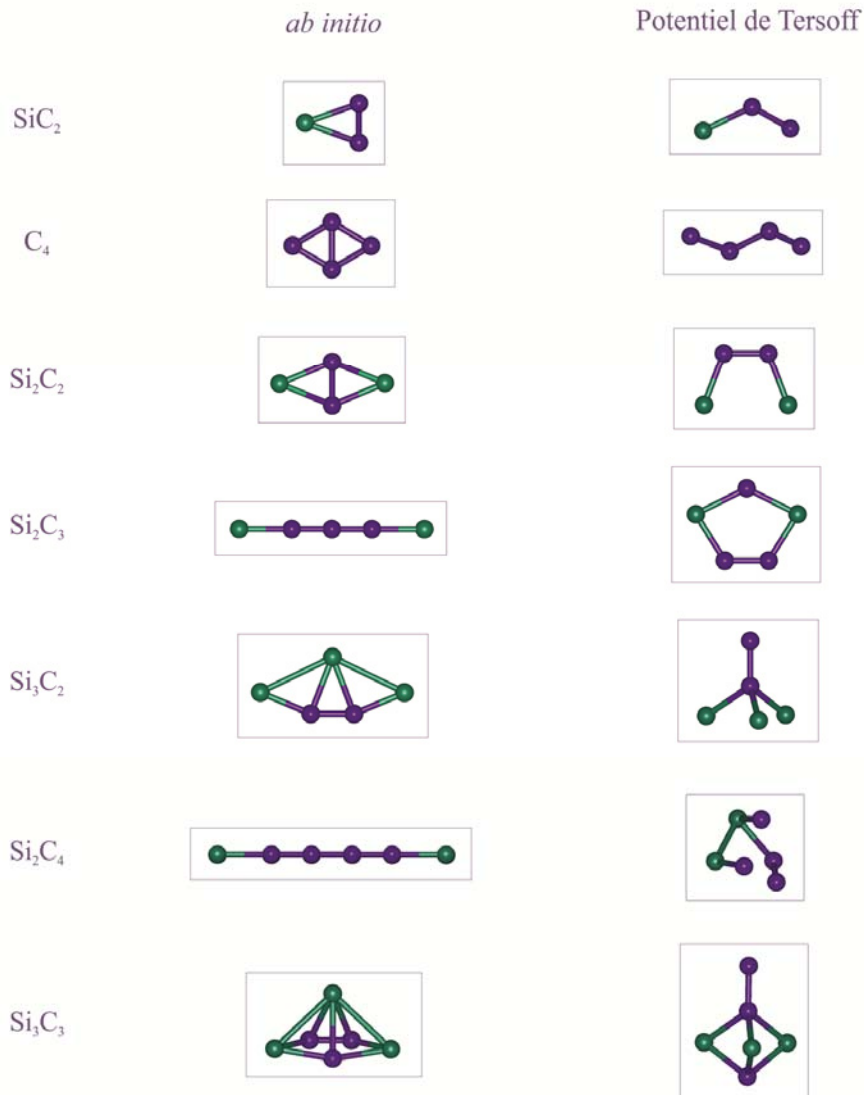


Figure II-2 : Comparaison de la structure de l'isomère le plus stable obtenu pour quelques agrégats avec le potentiel de Tersoff et en *ab initio*

Nous avons testé ce potentiel sur nos petits agrégats afin de savoir si on pouvait l'utiliser pour obtenir des structures de départ pour l'exploration des surfaces de potentiel des agrégats de tailles supérieures à six. Nous avons donc implémenté ce potentiel dans notre programme de croissance Monte Carlo et effectué des croissances pour les agrégats Si_mC_n avec $m+n \leq 6$. Nous avons représenté sur la figure II-2 la structure de l'isomère le plus stable obtenu pour quelques agrégats avec le potentiel de Tersoff et en *ab initio*.

Il est tout à fait visible sur cette figure que les structures obtenues à l'aide du potentiel sont très différentes de celles obtenues en DFT. Elles ne possèdent aucune des propriétés que nous avons déduites des structures obtenues en *ab initio*, comme la maximisation du nombre de liaisons C–C ou le passage de structures linéaires ou planes à des structures tridimensionnelles lorsque la proportion de silicium augmente. Ceci n'est en fait pas très étonnant. Ce potentiel, déterminé pour le solide, est très "dur" et ne permet de décrire les atomes que dans un seul type de configuration, en particulier dans le cas du carbone. Les atomes de carbone en effet ne forment pratiquement que des liaisons C–C mesurant 1,45 Å et avec un angle CCC ou CCSi de ou très proche de $\alpha_0 = 124,79^\circ$, valeur qui dérive de la forme du potentiel. Cette distance et cet angle de liaison ne permettent évidemment pas de décrire les situations très variées que nous avons observées dans les structures *ab initio*, par exemple un angle CCC proche de 60° pour SiC_2 et C_4 , beaucoup plus ouvert dans Si_2C_2 ou Si_3C_2 (de 130 à 150°), ou de 180° dans toutes les structures linéaires. Ce problème existe également pour le silicium, mais dans une moindre mesure, car même dans les tout petits agrégats, les liaisons formées semblent moins différenciées. On voit donc qu'un potentiel développé à partir du carbure de silicium solide ne permet absolument pas de décrire les propriétés particulières des petits agrégats.

1.3.3 Comparaison théorie-expérience : spectres de vibration

Nous avons vu que les résultats expérimentaux sur les petits agrégats Si–C consistent essentiellement en des fréquences de vibration et que la LSDA donne une erreur d'environ 3 % sur les fréquences et de 40 % sur les intensités. On peut alors vérifier que ces précisions sont suffisantes pour différencier les isomères trouvés par le calcul et déterminer ainsi sans ambi-

guité la structure de l'isomère observé, ce que nous avons implicitement supposé lors de notre comparaison entre fréquences calculées et fréquences expérimentales.

Nous avons effectué cette vérification sur tous les agrégats mixtes Si_mC_n pour lesquels on disposait de fréquences de vibration et pour lesquels plusieurs isomères avaient été obtenus par le calcul, soit cinq agrégats : Si_2C_4 , Si_2C_2 , Si_3C , Si_2C_3 et Si_3C_2 .

- Si_2C_4

Le tableau II-1 rassemble les fréquences et intensités relatives calculées pour les trois isomères obtenus pour Si_2C_4 , ainsi que les fréquences expérimentales.

Tableau II-1 : Fréquences (intensités relatives) calculées pour les trois isomères de Si_4C_2 comparées aux valeurs expérimentales.

Expérience	1 ($\text{D}_{\infty\text{h}}$)	2 ($\text{D}_{2\text{h}}$) + 39 mHa	3 (C_s) + 42 mHa
	71,8 (0,00)	142,8 (0,04)	134,0 (0,03)
	184,5 (0,00)	185,3 (0,00)	228,9 (0,01)
	390,0 (0,04)	357,3 (0,00)	269,7 (0,09)
	412,5 (0,00)	361,4 (0,06)	294,2 (0,00)
719,1 (0,14)	625,3 (0,00)	372,8 (0,00)	339,9 (0,00)
1807,4 (1,00)	732,8 (0,27)	521,6 (0,00)	438,3 (0,33)
	1255,7 (0,00)	607,0 (1,00)	556,7 (0,11)
	1869,1 (1,00)	697,7 (0,00)	605,0 (0,11)
	2078,4 (0,00)	850,3 (0,03)	635,4 (0,77)
		887,3 (0,00)	687,7 (1,00)
		1502,1 (0,00)	1847,6 (0,00)
		1730,8 (0,00)	1859,3 (0,73)

Nous avons indiqué en italique les fréquences calculées pouvant correspondre aux fréquences expérimentales compte tenu de la précision obtenue sur les fréquences (voir article).

Nous voyons tout d'abord que l'isomère $\text{D}_{2\text{h}}$ ne présente pas de fréquence de vibration d'intensité non nulle correspondant à la fréquence observée à $1807,4 \text{ cm}^{-1}$. Il peut donc être écarté. Les isomères C_s et $\text{D}_{\infty\text{h}}$, en revanche, ont tous les deux des fréquences de vibration dans la zone des fréquences observées. Cependant dans le cas de l'isomère C_s , les ordres des intensités calculées et mesurées ne correspondent pas et on n'observe pas expérimentalement de fréquence vers $635,4 \text{ cm}^{-1}$, alors que celle-ci a théoriquement une intensité du même ordre de grandeur que la fréquence à $1859,3 \text{ cm}^{-1}$. Au contraire, l'isomère $\text{D}_{\infty\text{h}}$, qui est le plus stable

dans nos calculs, possède deux fréquences de vibration beaucoup plus intenses que les autres autour de 719,1 et 1807,4 cm^{-1} . C'est donc cet isomère qui est observé.

Ceci montre que l'on peut dans ce cas déduire sans ambiguïté la structure de l'isomère observé du simple calcul de fréquences, sans avoir à recourir aux isotopomères. On remarque par ailleurs que l'on observe expérimentalement l'isomère le plus stable d'après nos calculs.

- Si_2C_2

Tableau II-2 : Fréquences (intensités relatives) calculées pour les trois isomères de Si_2C_2 comparées aux valeurs expérimentales.

Expérience	1 (C_{2v})	2 ($\text{D}_{\infty h}$) + 9 mHa	3 (C_s) + 13 mHa
	200,0 (0,00)	127,8 (0,02)	179,3 (0,24)
	368,9 (0,18)	369,4 (0,00)	293,2 (0,02)
382,2 (0,18)	513,1 (0,00)	479,8 (0,00)	527,3 (0,05)
982,9 (1,00)	967,9 (1,00)	911,1 (1,00)	651,2 (1,00)
	974,6 (0,00)	1858,7 (0,00)	733,5 (0,33)
	1164,2 (0,00)		1574,2 (0,20)

Seul l'isomère C_{2v} présente deux fréquences proches de celles observées et avec des intensités non nulles. On a de plus un excellent accord entre les valeurs calculées et mesurées des intensités relatives pour cet isomère.

- Si_3C

Tableau II-3 : Fréquences (intensités relatives) calculées pour les trois isomères de Si_3C comparées aux valeurs expérimentales.

Expérience	1 (C_{2v})	2 ($\text{C}_{\infty v}$) + 88 mHa
309,5 (0,11)	186,3 (0,00)	47,6 (0,00)
357,6 (0,16)	306,9 (0,05)	161,2 (0,02)
511,8 (0,38)	361,1 (0,10)	357,7 (0,01)
658,2 (0,52)	511,7 (0,24)	630,7 (0,03)
1101,4 (1,00)	671,4 (0,60)	1341,1 (1,00)
	1111,9 (1,00)	

Il n'y a dans ce cas aucune ambiguïté puisque toutes les fréquences de vibration d'intensité non nulle de l'isomère C_{2v} sont observées.

- Si_3C_2

Seul l'isomère C_{2v} présente une fréquence correspondant à celle observée à $956,7 \text{ cm}^{-1}$ et les intensités relatives calculées pour cet isomère sont en accord avec les intensités expérimentales.

Tableau II-4 : Fréquences (intensités relatives) calculées pour les trois isomères de Si_3C_2 comparées aux valeurs expérimentales.

Expérience	1 (C_{2v})	2 (D_{3h}) + 36 mHa	3 ($\text{D}_{\infty h}$) + 73 mHa
	148,9 (0,00)		
	189,5 (0,00)	296,9 (0,08)	51,8 (0,00)
	195,7 (0,00)	418,1 (0,00)	136,0 (0,00)
597,8 (0,98)	456,6 (0,00)	527,5 (0,00)	260,0 (0,03)
681,1 (0,31)	467,5 (0,10)	586,4 (0,93)	396,8 (0,00)
956,7 (1,00)	607,0 (0,82)	749,8 (1,00)	719,9 (0,00)
	710,7 (0,64)	768,4 (0,00)	1359,1 (0,00)
	956,5 (1,00)		1443,2 (1,00)
	1525,8 (0,03)		

- Si_2C_3

Tableau II-5 : Fréquences (intensités relatives) calculées pour les trois isomères de Si_2C_3 comparées aux valeurs expérimentales.

Expérience	1 ($\text{D}_{\infty h}$)	2 (C_{2v}) + 45 mHa	3 (D_{3h}) + 189 mHa
	90,2 (0,00)	240,9 (0,07)	
	225,2 (0,00)	258,2 (0,05)	270,0 (0,51)
898,9 (0,07)	465,7 (0,00)	353,0 (0,06)	387,7 (0,00)
1955,2 (1,00)	604,8 (0,00)	434,2 (0,00)	697,5 (1,00)
	905,6 (0,11)	580,6 (0,31)	748,4 (0,00)
	1576,5 (0,00)	678,6 (1,00)	760,5 (0,70)
	2077,3 (1,00)	976,5 (0,14)	807,5 (0,00)
		1164,1 (0,02)	
		1439,4 (0,00)	

Dans ce dernier cas également, seul l'isomère $\text{D}_{\infty h}$ présente les deux fréquences observées, et les intensités relatives théoriques et expérimentales de ces deux vibrations sont en bon accord.

On observe que dans les cinq cas étudiés, un seul isomère obtenu théoriquement présente des fréquences et intensités relatives en très bon accord avec les valeurs expérimentales. On peut donc à chaque fois déterminer sans ambiguïté la structure de l'isomère observé à l'aide des fréquences et intensités relatives calculées. Des intensités raisonnables sont cependant nécessaires pour aboutir à ce résultat. On remarque par ailleurs que l'isomère observé expérimentalement est dans chaque cas l'isomère le plus stable calculé.

1.3.4 Analyse des structures linéaires

Si on analyse de façon plus précise la distribution de distances C–C dans nos agrégats représentée sur la figure 2 de l'article (page 90), on remarque que les distances présentes dans les structures linéaires sont très resserrées et comprises entre 1,25 et 1,32 Å, ce qui correspond aux distances observées dans les cumulènes, molécules contenant au moins deux liaisons doubles juxtaposées. La figure II-3 montre les deux distributions de distances, pour toutes les structures obtenues d'une part, et pour les structures linéaires d'autre part. Les distances observées suggèrent que les isomères linéaires contiennent des liaisons doubles juxtaposées.

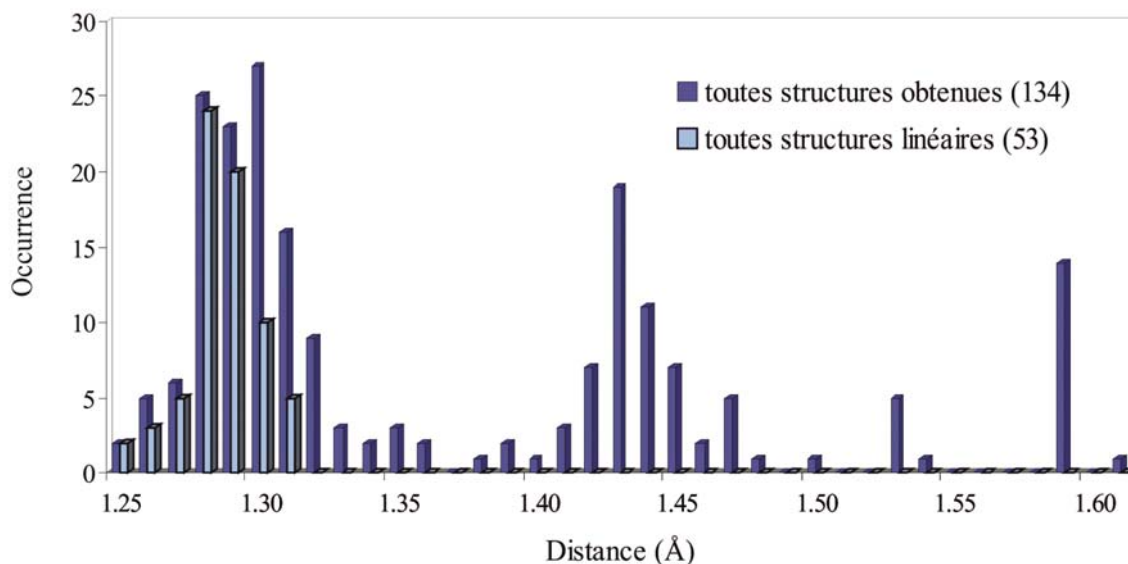


Figure II-3 : Distributions des distances C–C dans toutes les structures et dans les structures linéaires

On peut vérifier cette hypothèse en analysant la structure électronique de ces isomères. Regardons par exemple le cas de C₄. L'état fondamental de cet agrégat est un état triplet Σ_g^- et la structure électronique calculée en LSDA est :

$$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 3\sigma_u^2 4\sigma_g^2 1\pi_u^{x^2} 1\pi_u^{y^2} 4\sigma_u^2 5\sigma_g^2 1\pi_g^{x^1} 1\pi_g^{y^1}$$

Si on considère que les orbitales Kohn-Sham peuvent en première approximation être identifiées aux orbitales Hartree-Fock, ce qui est correct dans des systèmes sans trop forte corrélation, ce qui est le cas du carbone, alors on a :

- 8 électrons de cœur : $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2$
- 3 liaisons σ et 2 doublets non liants : $3\sigma_g^2 3\sigma_u^2 4\sigma_g^2 4\sigma_u^2 5\sigma_g^2$
- 6 électrons π : $1\pi_u^{x^2} 1\pi_u^{y^2} 1\pi_g^{x^1} 1\pi_g^{y^1}$

Ecrivons maintenant les structures *Valence-Bond* pour cet agrégat. La figure II-4 montre les deux structures possibles et les appariements d'électrons correspondants.

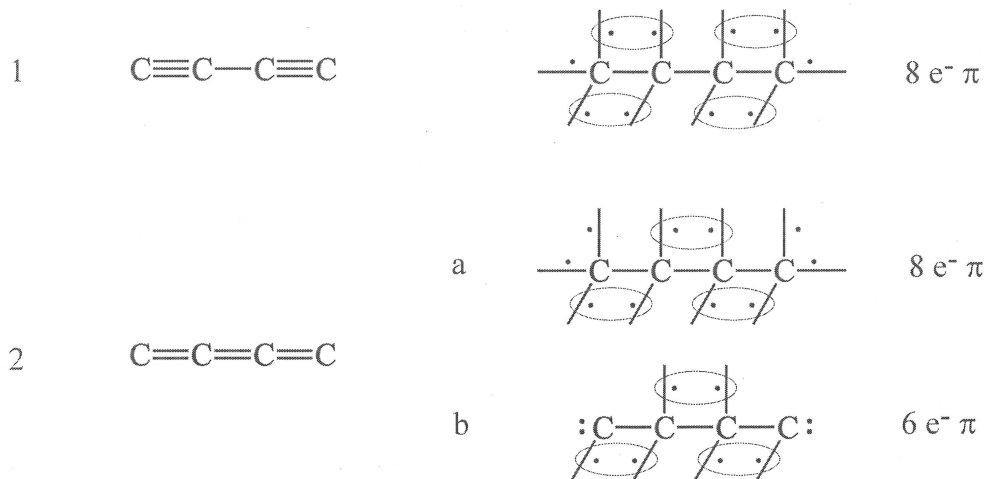


Figure II-4 : Structures *Valence-Bond* possibles pour C₄ et appariements d'électrons correspondants.

Pour former la structure 1, on a une seule façon d'apparier les électrons et elle nécessite huit électrons π . Elle n'est donc pas compatible avec la structure électronique calculée. Pour la structure 2, deux types d'appariements sont possibles, selon que l'on hybride *sp* (arrangement *a*) ou non (arrangement *b*) les orbitales des atomes de carbone situés aux extrémités. On a huit électrons π dans le premier cas, alors qu'on en a six dans le deuxième cas. On peut en conclure que l'appariement *b* correspond à la structure électronique calculée, donc que C₄

est effectivement formé de trois doubles liaisons juxtaposées, et que les atomes de carbone des extrémités ne sont pas hybridés. La généralisation de ce résultat à toutes les liaisons C–C des structures linéaires permettrait d’expliquer les distances toutes similaires observées dans les structures linéaires.

En fait, la situation n’est pas tout à fait aussi simple puisque l’état fondamental de C_4 est un état triplet Σ_g^- . Si on raisonne en orbitales moléculaires, les six électrons π se répartissent sur quatre orbitales dégénérées deux à deux. Des trois états possibles : $\pi_x\bar{\pi}_x + \pi_y\bar{\pi}_y$ (${}^1\Sigma_g^+$), $\pi_x\bar{\pi}_x - \pi_y\bar{\pi}_y$ (${}^1\Delta$) et $\pi_x\pi_y$ (${}^3\Sigma_g^-$), c’est ce dernier qui est le plus stable. On a donc plutôt deux liaisons π à trois électrons, ce qui correspond en *Valence-Bond* à une résonance entre l’appariement b et son symétrique par rapport à l’axe des liaisons C–C.

2 Etude par la méthode de Car et Parrinello

2.1 Introduction

Le but de cette étude est la détermination des différents isomères des agrégats Si_mC_n avec $m+n > 6$, et en particulier dans le cas des agrégats avec une proportion à peu près égale en carbone et en silicium. Or, comme l'étude des plus petites tailles l'a montré, le nombre d'isomères est important dans ces systèmes, et il augmente avec la taille. De plus, la structure des isomères est difficilement prévisible en raison de la différence entre les liaisons formées par le carbone et le silicium. Nous avons donc besoin d'une méthode d'exploration globale de la surface d'énergie potentielle. D'autre part, puisqu'il n'existe pas de potentiel qui permette de décrire les petits agrégats, cette méthode doit également être une méthode *ab initio*.

La méthode de Car et Parrinello remplit ces deux conditions et elle peut s'appliquer à nos systèmes, qui sont semi-conducteurs. Ils présentent en effet un *gap* électronique relativement important (environ 2 eV, d'après les calculs sur les petits agrégats) qui garantit la séparation des degrés de liberté nucléaires et électroniques (voir chapitre I paragraphe 3.4.6). De plus, nous nous intéressons principalement aux minima de la surface, et non pas aux propriétés statistiques de ces agrégats, du moins pour les plus petites tailles. Un certain transfert d'énergie entre les degrés de liberté nucléaires et électroniques est alors admissible. De plus, nous utilisons la méthode de Car et Parrinello dans le cadre de la stratégie d'exploration globale présentée au paragraphe 3.3.3, ce qui garantit l'obtention des minima de la surface "réelle".

Nous avons ainsi effectué des trajectoires de dynamique à relativement haute température, ce qui a permis d'obtenir un certain nombre de configurations sur la surface de potentiel, que nous avons ensuite réoptimisées localement en DFT avec le logiciel Gaussian. Ceci est particulièrement efficace et permet de diminuer le coût de l'exploration. En effet, il est assez facile de déterminer au cours de la trajectoire les configurations intéressantes à optimiser, ce qui a pour conséquence des optimisations locales courtes, et cela permet d'obtenir plusieurs minima lors de chaque trajectoire.

Nous présentons ici l'application de cette stratégie à la détermination des différents isomères de Si_3C_4 , qui constitue une première partie de l'étude des agrégats Si_mC_n avec $m + n > 6$ et $m \approx n$. Nous décrivons tout d'abord brièvement le programme utilisé. Nous discutons ensuite

de la mise en œuvre pratique de cette méthode et du contrôle de l'exploration de la surface. Nous exposons enfin les résultats concernant le système étudié proprement dit.

2.2 Description du programme

Le code que nous avons utilisé a été développé au laboratoire IBM de Zurich et a ensuite été amélioré par Fabio Finocchi, en particulier au niveau de la vectorisation. Il suit essentiellement le schéma décrit dans la référence [GP91]. Les calculs ont été effectués sur le Cray vectoriel C94 du CEA à Grenoble.

Ce programme résout le problème électronique à l'aide des méthodes de la fonctionnelle de la densité, et nous avons plus particulièrement utilisé une fonctionnelle locale, qui, nous l'avons vu, permet d'obtenir de très bons résultats sur nos systèmes et est avantageuse au niveau du temps de calcul. La fonctionnelle utilisée est celle de Perdew et Zunger [PZ91], qui est basée, comme celle de Vosko, Wisk et Nusair, que nous avons utilisée dans l'étude des agrégats de taille inférieure ou égale à six, sur les calculs de Monte Carlo quantique de Ceperley et Alder [CA80].

Les orbitales monoélectroniques ψ_i (voir chapitre I) sont développées en ondes planes :

$$\psi_i(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{g} \mid |\mathbf{g}|^2 < E_{cut}/2} c_i(\mathbf{g}, t) e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{II-1})$$

En particulier, les orbitales localisées étant celles qui nécessitent pour leur représentation le nombre le plus important d'ondes planes, l'usage de pseudo-potentiels adaptés pour la fonctionnelle de la densité est donc particulièrement avantageux. Nous ne considérons donc explicitement que les électrons de valence des deux types d'atomes présents dans nos agrégats, soit quatre électrons dans chaque cas, et modélisons les autres par des pseudo-potentiels [TM91]. Dans notre cas, il faut entre mille et dix mille ondes planes pour décrire chaque état électronique, ce qui rend le calcul très coûteux, environ mille fois le coût d'un calcul de dynamique classique utilisant un potentiel semi-empirique. Malgré son coût important, l'utilisation d'ondes planes comporte un certain nombre d'avantages. D'une part, la base est fixe pendant la dynamique des noyaux, ce qui évite l'apparition de forces fallacieuses liées à la variation de qualité de la représentation des orbitales (forces de Pulay). D'autre part, un seul paramètre, E_{cut} , l'énergie cinétique maximale des ondes planes comprises dans le déve-

loppement (II-1), régit la qualité de la base, ce qui permet de traiter facilement différents systèmes avec la même précision numérique. Enfin, l'utilisation des ondes planes permet de passer facilement à l'aide d'une transformée de Fourier de l'espace direct à l'espace réciproque, dans lequel il est pratique de calculer certains termes, comme l'interaction coulombienne ou l'énergie cinétique électronique. Cela nécessite cependant l'utilisation d'un algorithme efficace pour effectuer la transformée de Fourier.

D'autre part, s'agissant d'un programme développé en premier lieu pour des systèmes infinis, les calculs sont effectués à l'aide d'une cellule qui est répliquée à l'infini dans les trois directions. Pour l'étude d'agrégats, il faut alors faire attention à ce que la cellule choisie soit assez grande pour que les interactions entre répliques de l'agrégat soient négligeables, mais pas trop grande pour éviter d'avoir à utiliser un trop grand nombre d'ondes planes, qui est proportionnel au volume de la cellule.

2.3 Mise en œuvre de la dynamique

2.3.1 Choix des paramètres

Comme nous l'avons vu dans la description du principe de la méthode (chapitre I, paragraphe 3.4), la mise en œuvre de la dynamique nécessite la détermination d'un certain nombre de paramètres. Certains sont communs à toutes les méthodes de dynamique, comme le pas d'intégration numérique Δt , la température ou la taille de la cellule, alors que d'autres sont spécifiques à la méthode de Car et Parrinello, en particulier la masse fictive des orbitales μ , qui assure la séparation des degrés de liberté électroniques et nucléaires.

Pour effectuer une simulation correcte de la dynamique, il faut tout d'abord vérifier que l'intégration numérique ne crée pas d'erreur sur les forces calculées, ce qui entraînerait une dérive par rapport à la surface à explorer. Il faut donc choisir un pas d'intégration suffisamment petit. D'autre part, il faut déterminer ce pas en fonction de la masse fictive des orbitales μ , que l'on choisit de façon à ce que μ reste faible devant les masses des ions. En effet, plus μ est petit, plus les degrés de liberté électroniques sont rapides, et donc plus le pas d'intégration utilisé doit être faible. Les valeurs de Δt et μ choisies doivent être telles que l'invariant du Lagrangien $U = K_e + K_i + E_{tot}$ reste bien constant pendant la simulation. Nous avons choisi une masse fictive de 1200 fois la masse de l'électron, soit un rapport μ/M à peu près

égal à $1/20$, et un pas de 6 ua, soit 0,145 fs. Nous montrons sur la figure II-5, qui représente la variation de U en fonction du temps pendant une des trajectoires que nous avons effectuées, que ces valeurs des paramètres permettent une intégration numérique correcte et conservent effectivement U invariant pendant le temps de la simulation à 10^{-4} ua près.

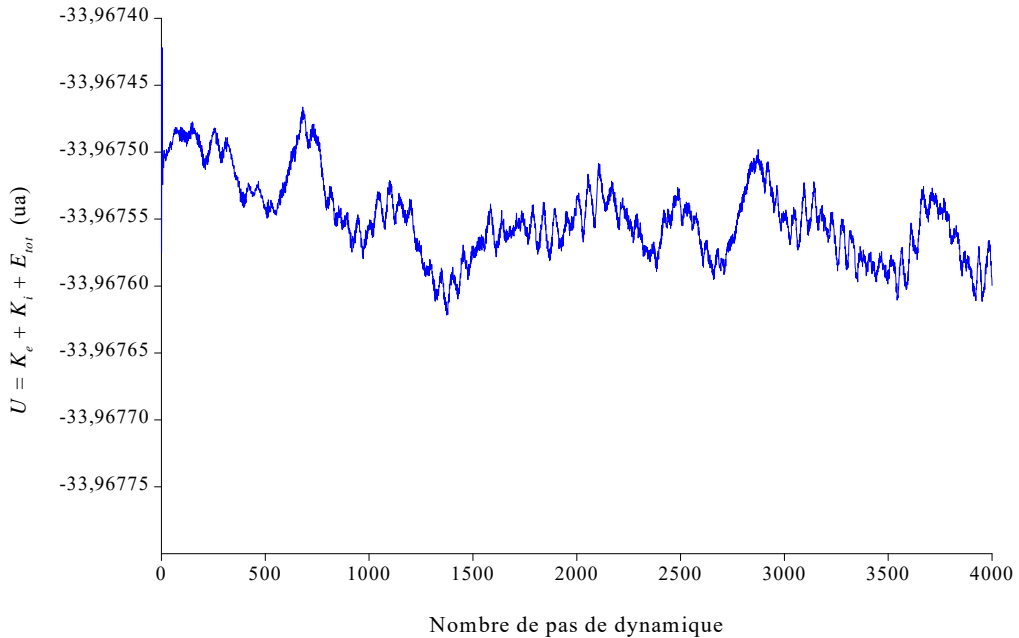


Figure II-5 : Variation de $U = K_e + K_i + E_{tot}$ au cours de 4 000 pas de simulation.

Il faut ensuite contrôler que le transfert d'énergie des degrés de liberté nucléaires aux degrés électroniques reste faible, afin de s'assurer que la surface explorée reste proche de la surface de Born-Oppenheimer et d'éviter les croisements de la surface décrite avec les surfaces d'états excités. Pour cela, on vérifie que l'énergie cinétique fictive K_e reste faible et inférieure au *gap* électronique dans nos systèmes : entre 2 et 3 eV soit environ 0,1 ua. En cas d'augmentation trop forte de K_e , il faut minimiser régulièrement la structure électronique au cours de la trajectoire. Dans le cas des agrégats Si-C, on peut rencontrer quelques problèmes à haute température, le *gap* électronique se réduisant alors statistiquement à des valeurs faibles. Les températures de départ de la simulation étant relativement hautes, nous avons en général dû effectuer une minimisation électronique après les 2 000 premiers pas de simulation de la dynamique. En revanche, on peut ensuite effectuer 10 000 à 15 000 pas de simulation sans dérive trop importante. Nous illustrons ceci sur la figure II-6, qui montre la variation de l'énergie cinétique fictive des orbitales K_e lors d'une trajectoire de recuit simulé.

On voit sur cette figure que K_e augmente très rapidement au cours des 2000 premiers pas, atteignant presque 10^{-1} ua, alors qu'elle augmente beaucoup moins rapidement au cours des 8000 pas suivants et tend à se stabiliser.

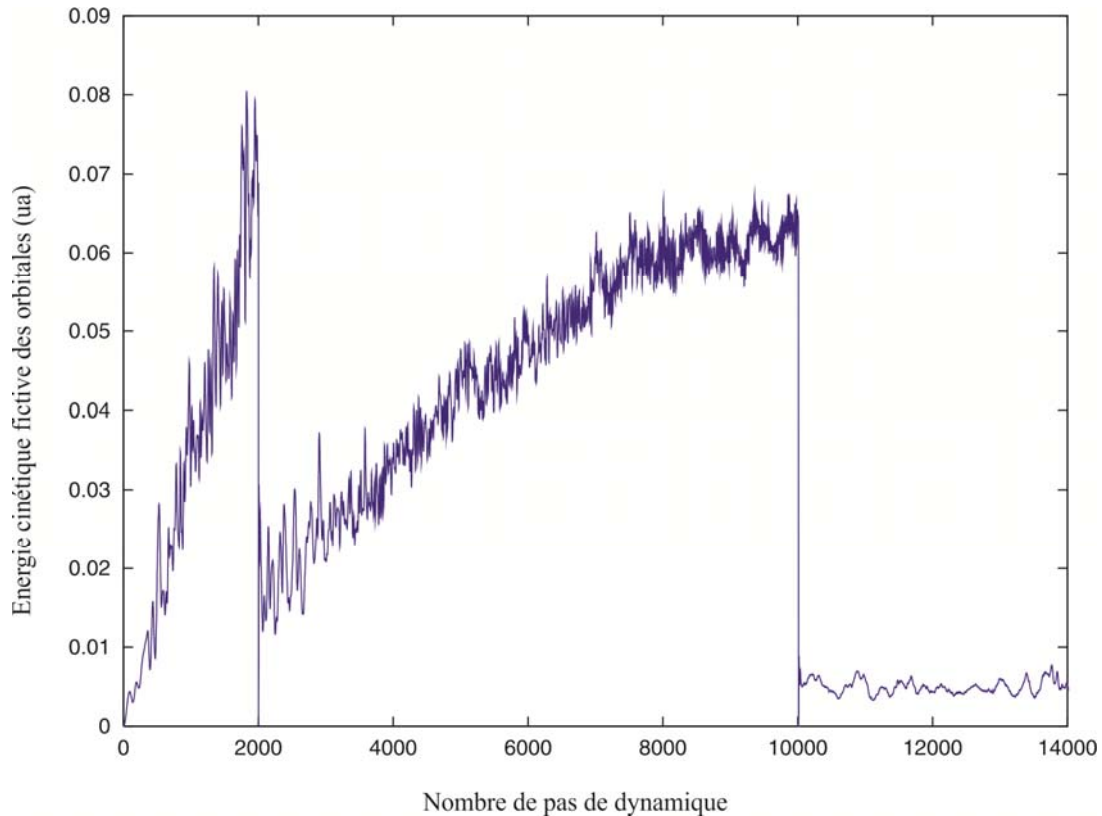


Figure II-6 : Variation de K_e lors d'une trajectoire de recuit simulé dans le cas de Si_3C_4 .

Une fois ces deux conditions vérifiées, nous pouvons être raisonnablement sûrs d'obtenir des résultats qui ont une signification physique. On doit alors contrôler l'efficacité de l'exploration. Pour cela, il faut vérifier que la trajectoire visite bien plusieurs bassins d'attraction. Un moyen très simple est de regarder le déplacement carré moyen des atomes :

$$\delta^2(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1, N} |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \quad (\text{II-2})$$

où N est le nombre d'atomes du système,

$\mathbf{r}_i(0)$ est la position de l'atome i au début de la simulation.

Si ce déplacement carré moyen augmente de façon à peu près linéaire, on est en régime diffusif, et les atomes se déplacent suffisamment pour permettre au système de passer d'une configuration à une autre. En revanche, si sa racine carrée reste inférieure à une fraction des

longueurs moyennes de liaisons, cela signifie que les atomes oscillent, en moyenne, autour d'une position d'équilibre et que la trajectoire est bloquée dans un puits de potentiel.

Un des problèmes qui peut se poser est celui d'une très haute température au départ de la simulation, qui favorise les structures à forte composante entropique comme les structures linéaires. Même après baisse de la température, on ne peut alors pas revenir à des structures d'entropie moins grande, et le système risque d'être bloqué dès le départ dans un bassin d'attraction qui n'est pas le plus stable. Il faut donc choisir avec soin la structure de départ, afin d'obtenir une température de départ suffisamment importante pour que le système puisse passer d'une configuration à une autre, mais pas trop élevée pour éviter une prédominance de la partie entropique sur l'énergie interne du système. En pratique, c'est loin d'être évident. Une des solutions est de partir d'une structure tridimensionnelle relativement compacte, qui peut "résister" aux hautes températures du début de la simulation.

2.3.2 Description d'une trajectoire de simulation

Afin d'illustrer la mise en œuvre dont nous venons de discuter, nous présentons ici une des trajectoires que nous avons effectuées. Il s'agit d'une trajectoire de recuit "complète", c'est-à-dire arrêtée lorsque le système est bloqué dans un bassin d'attraction de la surface, et d'une durée de 14 000 pas, soit environ 2 ps. La figure II-7 représente l'évolution de la température des noyaux et des déplacements carrés moyens atomiques cumulés lors de cette trajectoire. Nous sommes partis de la structure 0 (voir figure II-7), et nous avons tout d'abord laissé la température du système évoluer librement, puis nous l'avons fait diminuer lentement à partir de 10 000 pas grâce à la procédure de recuit simulé du programme.

Si le transfert d'énergie des degrés de liberté nucléaires aux degrés électroniques est faible, l'énergie conservée est la somme de l'énergie cinétique des noyaux et de l'énergie potentielle. Un maximum de la température correspond donc à un minimum de l'énergie potentielle. Le contrôle de cette température permet ainsi de déterminer les minima de la surface que l'on a visités, et donc les structures à réoptimiser.

L'analyse combinée de la température, des déplacements carrés moyen des atomes de carbone et de silicium et des structures au cours de la trajectoire montre que le système visite plusieurs bassins d'attraction. La réoptimisation locale en DFT permet d'obtenir cinq extre-

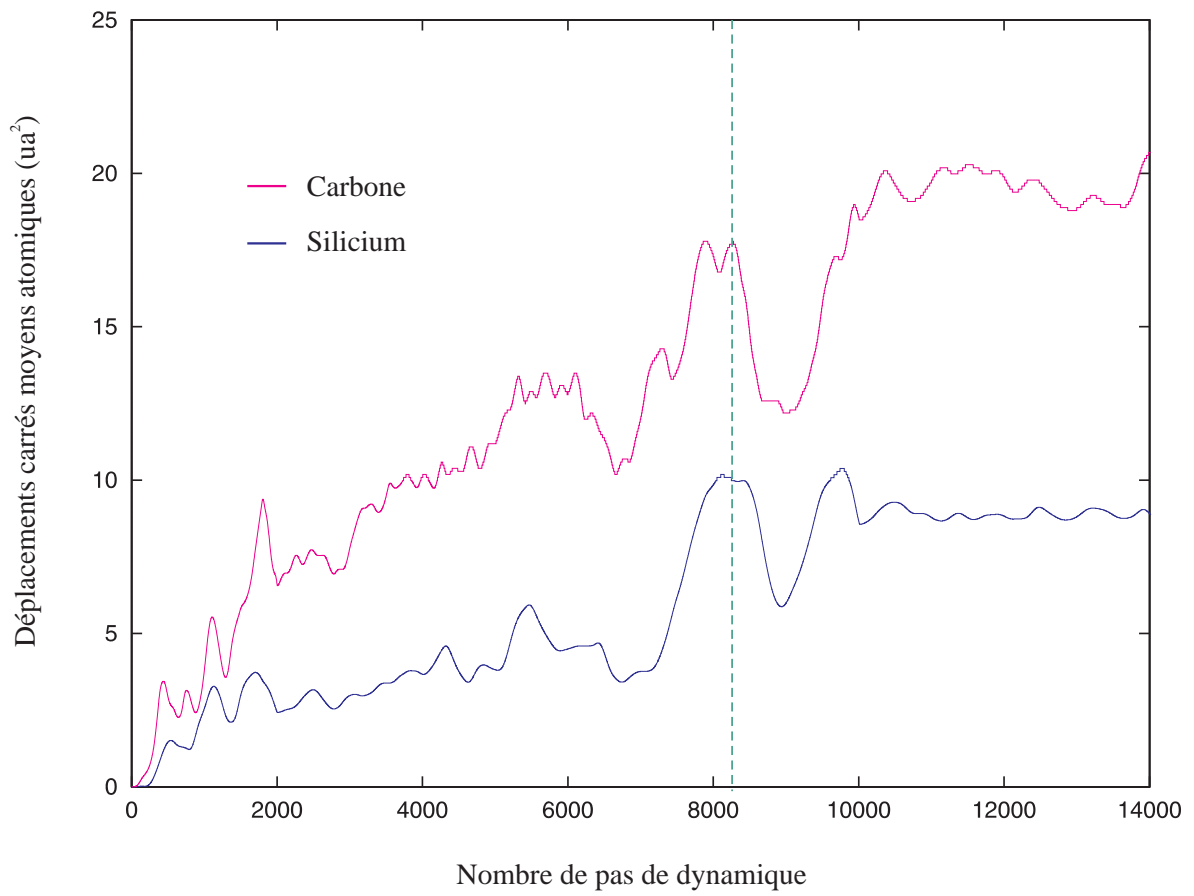
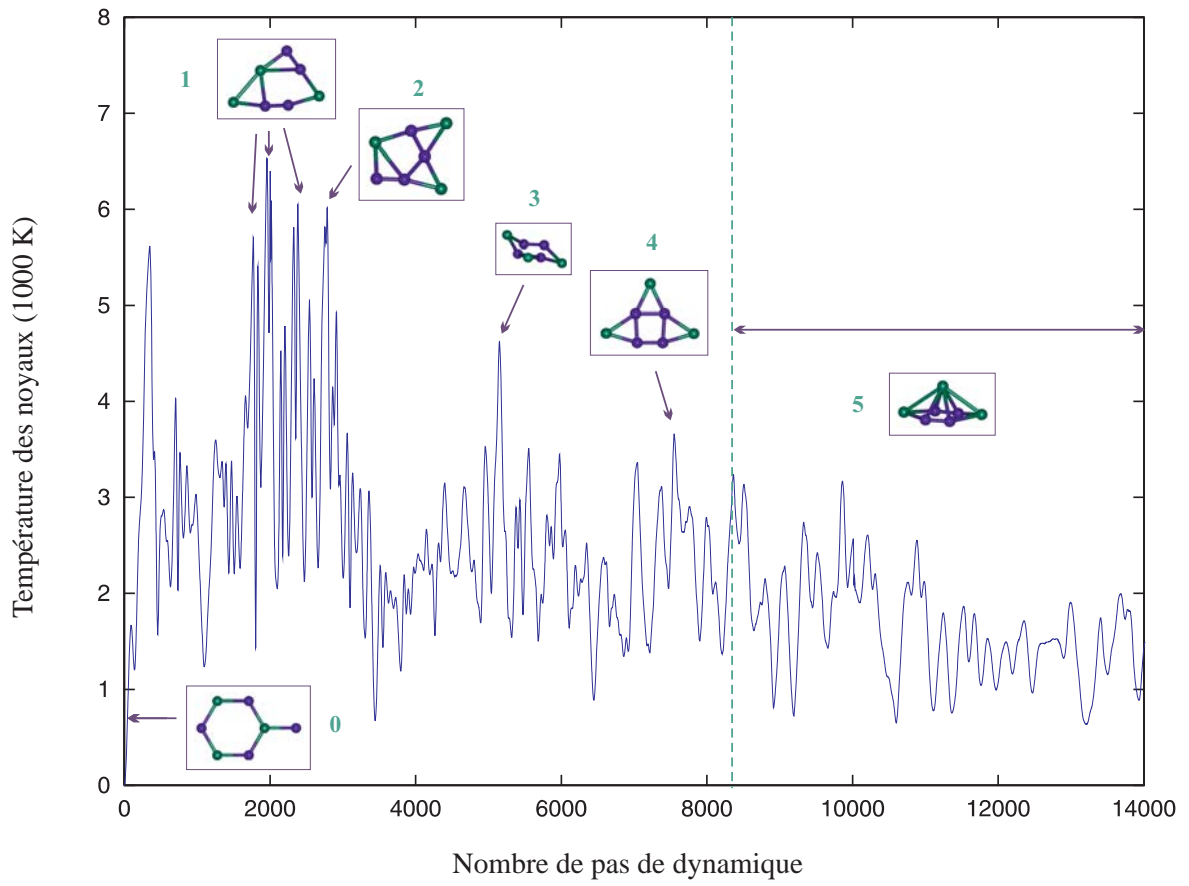


Figure II-7 : Exemple de trajectoire de recuit simulé dans le cas de Si_3C_4 et puits visités.

ma. L'analyse des fréquences indique qu'il s'agit de quatre minima et d'un col (structure 2). Ce col a cependant une fréquence imaginaire faible, il n'est donc pas déraisonnable de penser que le système passe un certain temps dans cette configuration. Une autre explication possible de ce résultat est que les deux méthodes différentes (fonctionnelles, types de base, pseudo-potentiel) que nous utilisons dans le programme de Car et Parrinello et dans Gaussian94 donnent des résultats différents en ce qui concerne la nature du point stationnaire.

Quant à la trajectoire elle-même, on observe que lors des 8 000 premiers pas, la température importante permet des changements de configuration rapides, visibles dans la variation assez forte des déplacements carrés moyens, et le système visite un nombre relativement important de bassins d'attraction. En revanche, après un peu plus de 8 000 pas, à partir du trait pointillé vertical représenté figure II-7, la température passe en dessous de 2 000 K et l'analyse des structures montre que le système reste bloqué dans le puits de potentiel de la structure 5, les atomes oscillant autour d'une position d'équilibre. Cela se traduit par une variation faible des déplacements carrés moyens : tout d'abord de 5 ua^2 , ce qui correspond à une distance parcourue par chaque atome de l'ordre de 1 \AA , puis pratiquement nulle. Le système ne peut donc plus passer dans ce cas d'une configuration à une autre pour des températures inférieures ou égales à 2 000 K, au moins pendant le temps de la simulation, qui est de quelques picosecondes. C'est également autour cette température que Car et Parrinello observent des oscillations des atomes autour de positions d'équilibre dans le cas des agrégats Si_{10} [CP89]. On peut également remarquer que le puits de potentiel dans lequel le système reste bloqué n'est pas celui du minimum le plus bas de la surface (voir isomères obtenus).

2.3.3 Exploration effectuée

Afin d'explorer la surface d'énergie potentielle de Si_3C_4 , nous avons effectué trois simulations d'une durée variant entre 14 000 et 20 000 pas en partant de trois structures différentes : un hexagone plus un atome de carbone (voir figure II-7), un cycle à sept atomes avec une alternance de Si et de C, et une bipyramide trigonale (trois atomes de C dans le plan et deux atomes de silicium aux sommets) plus un C et un Si de part et d'autre des trois carbones. La simulation est stoppée lorsque le système reste bloqué dans un puits de potentiel.

Nous avons alors choisi seize configurations qui nous semblaient intéressantes le long des trois trajectoires et les avons réoptimisées localement. Nous avons ainsi obtenu dix minima et un col, ce qui est un résultat assez remarquable en si peu de trajectoires. Nous ne pouvons bien sûr pas prétendre à une exhaustivité de l'exploration, mais nous pouvons être raisonnablement sûrs que la stratégie utilisée nous a permis de localiser les minima les plus bas en énergie.

2.4 Résultats sur l'agrégat Si_3C_4

2.4.1 Isomères obtenus

La figure II-8 rassemble les structures des dix minima et de l'état de transition obtenus. Les atomes de carbone sont représentés en violet, les atomes de silicium en vert.

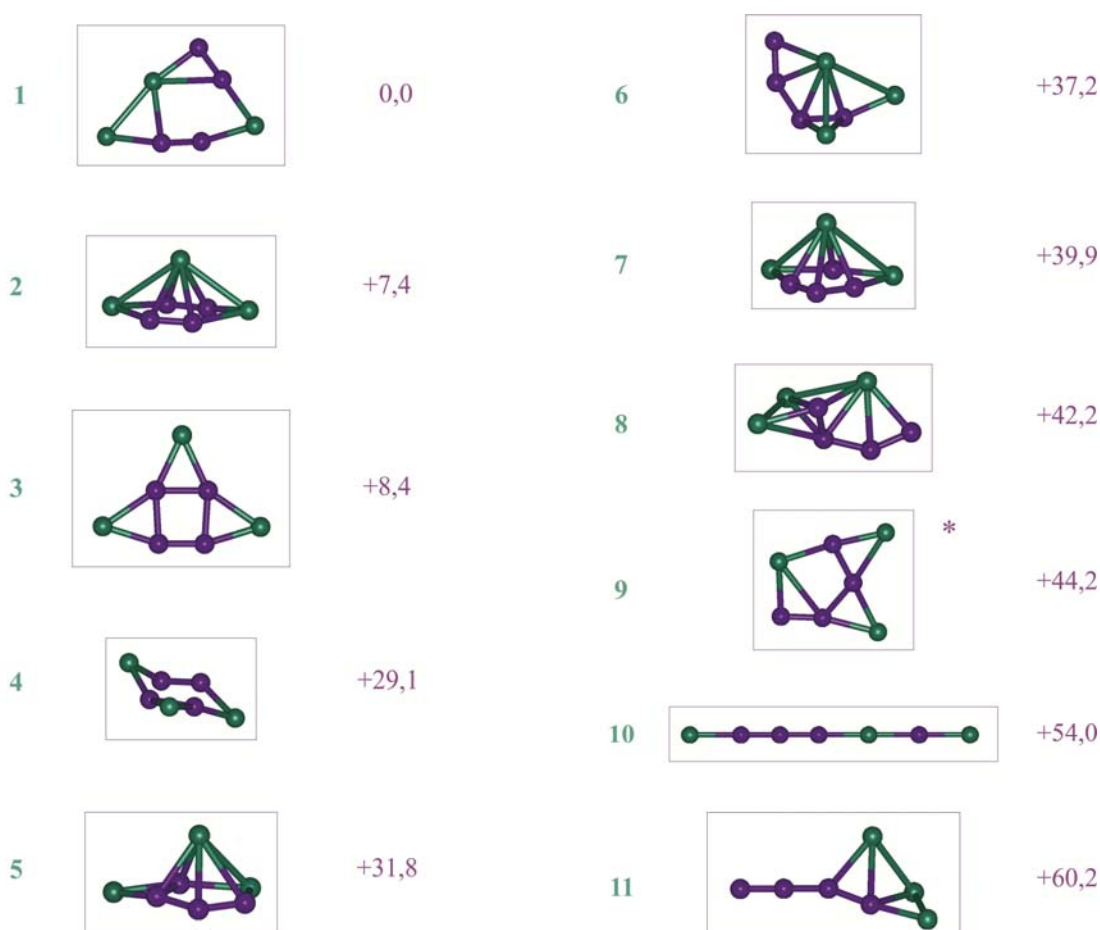


Figure II-8 : Structures et énergies relatives (en mHartree) des isomères et états de transition de Si_3C_4 obtenus par la méthode de Car et Parrinello. L'étoile indique que la structure est un col en VWN.

Avant d'effectuer une analyse plus quantitative, voyons ce que nous pouvons déduire de la simple observation de ces structures. On observe que les minima se trouvent dans un intervalle d'énergie faible (60 mHartrees), alors qu'ils étaient beaucoup plus espacés pour les plus petites tailles. Ceci est peut-être dû au fait que l'exploration de la surface par la méthode de Car et Parrinello est plus systématique. L'exploration manuelle ne permet probablement pas, même pour les petites tailles, d'obtenir un grand nombre de minima sur la surface en raison du caractère relativement imprévisible des structures et de la difficulté de trouver des structures de départ intéressantes.

On observe également pour Si_3C_4 un phénomène de ségrégation entre les atomes de carbone et de silicium, comme pour les agrégats de taille inférieure. En revanche, on observe dans la plupart des structures un noyau de trois atomes plus un atome de carbone entouré de silicium et non un noyau formé des quatre atomes de carbone. Il semble que la maximisation du nombre de liaisons C-C ne soit plus le critère déterminant de "construction" de ces agrégats. Ceci est confirmé par le fait que l'isomère le plus stable ne contient que deux liaisons C-C, alors que le deuxième isomère le plus stable en comporte quatre. Toutefois, le nombre relativement important de structures planes, et en particulier le fait que l'isomère le plus stable est plan, montre l'influence prépondérante du carbone dans la structure des agrégats Si-C, puisque les petits agrégats de carbone purs présentent des structures quasi-planaires [MEF95], alors que les agrégats de silicium sont plus compacts [RR88, GM95]. D'autre part, on remarque que les atomes de silicium hors du plan des isomères 2 et 7 sont hexavalents si l'on considère les distances limites de liaisons que nous avons déterminées pour les agrégats de taille inférieure à six, ce qui confirme l'hypervalence déjà observée dans les agrégats Si_mC_n avec $m+n=6$.

Enfin, il est important de noter qu'il aurait été pratiquement impossible de prévoir la structure de la majorité des isomères obtenus, et en particulier celle du plus stable, simplement par la connaissance des structures des tailles inférieures et l'utilisation de l'intuition chimique, même si quelques isomères de Si_3C_4 sont apparentés aux structures observées pour les tailles inférieures : par exemple l'isomère 2 est l'isomère 1 de Si_3C_3 (voir page 93) auquel on a ajouté un carbone ou l'isomère 4 est l'isomère 3 de Si_2C_4 plus un atome de silicium.

2.4.2 Statistique sur les distances, les angles et les coordinences observées

Nous avons pu, en observant les structures obtenues pour Si_3C_4 , noter des similarités et des différences par rapport aux tailles inférieures. Afin de les analyser de façon plus précise, nous avons effectué deux séries de statistiques sur des agrégats ayant des proportions à peu près égales en silicium et en carbone. Nous avons donc considéré deux échantillons d'isomères, comportant à peu près le même nombre d'atomes : d'une part les dix isomères de Si_3C_4 , et d'autre part les douze isomères obtenus pour les agrégats Si_2C_3 , Si_3C_2 , et Si_3C_3 , ce qui élimine de la statistique les agrégats où l'un des deux constituants est prédominant. La figure II-9 montre les distributions de distances et les coordinences observées pour les deux échantillons d'isomères.

En ce qui concerne les distributions de distances de liaison, on remarque tout d'abord que celles des liaisons Si-C et Si-Si sont plus élargies dans le cas de Si_3C_4 que pour les plus petites tailles. On observe cependant toujours une séparation permettant de définir des distances correspondant à des premiers voisins et d'autres correspondant aux seconds voisins. Cette séparation est très nette dans le cas des liaisons C-C et Si-Si, un peu moins nette dans le cas des liaisons Si-C. Cette séparation permet de définir, comme nous l'avons fait pour les tailles inférieures ou égales à 6, une distance limite de liaison. D'après les histogrammes, la distance limite de liaison C-C ne change pas et reste égale à 1,62 Å, tandis que l'on choisit les distances limites Si-C et Si-Si égales respectivement à 2,34 Å et 2,74 Å. Ces distances limites sont celles utilisées pour calculer les coordinences observées dans Si_3C_4 représentées sur la figure II-9. De plus, on observe une augmentation dans la même proportion des nombres de liaisons C-C et Si-C. Cela confirme qu'on n'a plus seulement une maximisation des liaisons C-C dans les agrégats avec $m \approx n$ lorsque $m+n$ augmente. Cela montre également qu'on ne se dirige pas encore vers des agrégats caractérisés par une alternance d'atomes de silicium et de carbone, puisque le nombre de liaisons Si-C n'est pas le seul à augmenter. Les coordinences observées augmentent lorsque l'on passe des petits agrégats à Si_3C_4 , pour lequel on a plus d'atomes trivalents et l'apparition d'atomes de carbone tétravalents et de silicium hexavalents. On voit par ailleurs dans la distribution des angles que ces carbones tétravalents forment plus d'angles compris entre 55 et 85° que des angles tétraédriques proches de 109°. Cela signifie que l'on ne peut pas utiliser pour représenter ces liaisons des

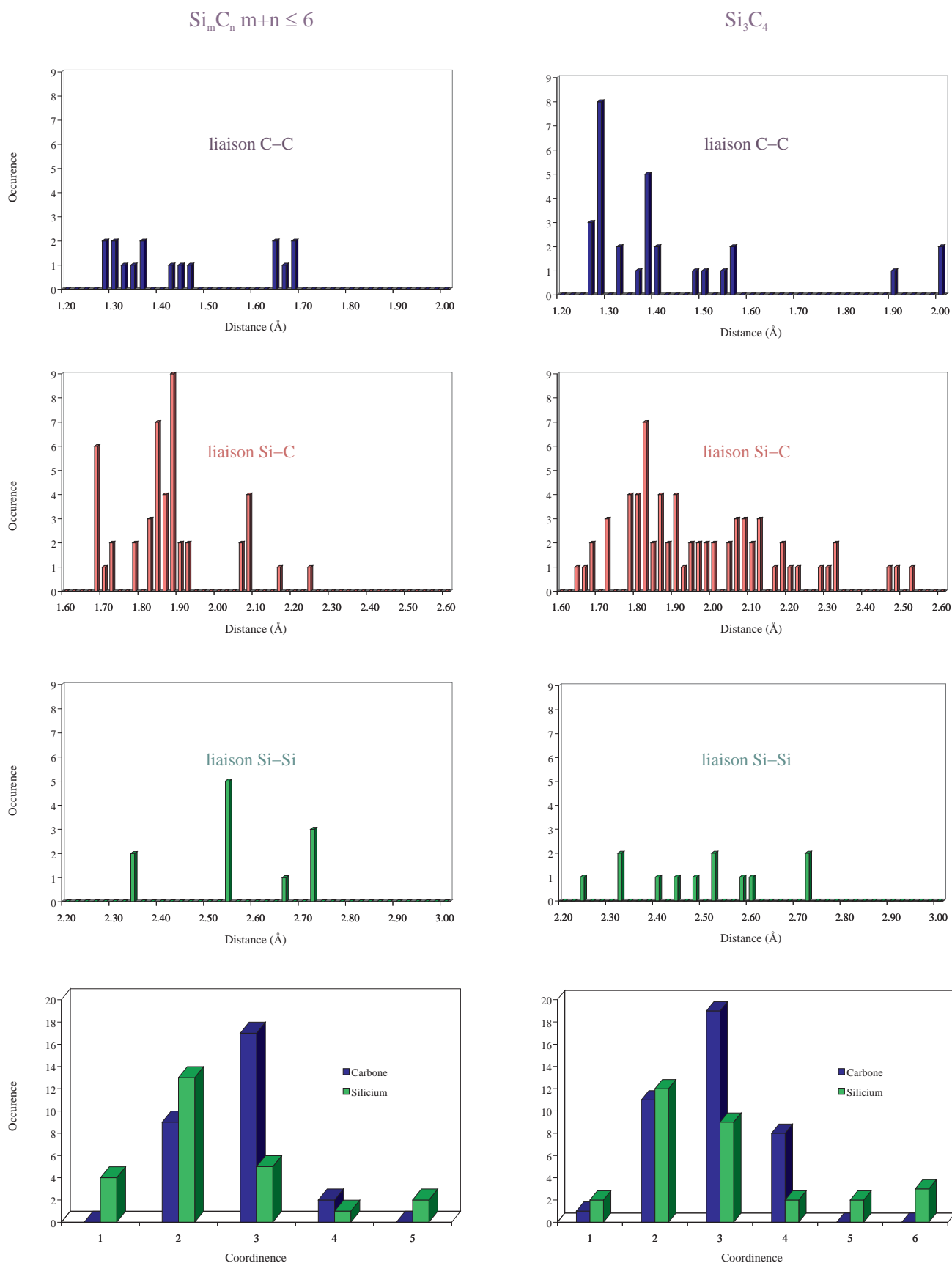


Figure II-9 : Histogrammes des distributions de distances et des coordinences observées dans les agrégats Si_mC_n avec $m \approx n$ pour $m+n \leq 6$ d'une part, et Si_3C_4 d'autre part.

orbitales hybrides sp^3 , comme dans le diamant par exemple, mais que la situation est plus complexe.

En ce qui concerne les atomes de silicium, on n'observe pas de différence entre les deux échantillons, à l'exception de l'augmentation du degré d'hypervalence. Les atomes de silicium forment dans les deux cas très peu d'angles supérieurs à 100° , ce qui signifie qu'ils ne s'hybrident pas.

On voit qu'il est assez difficile de conclure sur la nature des liaisons formées, celles-ci ne correspondant pas aux liaisons classiques. Les relations entre coordinence, angle et distances de liaisons sont loin d'être aussi nettes, et ne sont probablement pas suffisantes pour décrire les liaisons dans ces agrégats. Pour obtenir plus d'information, il faudrait maintenant s'intéresser à la distribution électronique dans ces systèmes, afin de voir en particulier comment on peut modéliser ces liaisons compliquées.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre une étude des petits agrégats mixtes Si_mC_n par la théorie de la fonctionnelle de la densité et par la méthode de Car et Parrinello.

Du point de vue des méthodes utilisées, nous avons montré que l'approximation locale (LSDA) de la théorie de la fonctionnelle de la densité permettait de décrire notre système de façon tout à fait satisfaisante, en ce qui concerne les propriétés structurales, énergétiques et spectroscopiques. Nous avons également discuté de l'application de la méthode de Car et Parrinello à la recherche des minima de l'agrégat Si_3C_4 . Nous avons vu que, à condition qu'elle soit mise en œuvre avec certaines précautions, il s'agit d'une méthode extrêmement efficace, bien que relativement coûteuse. Nous avons proposé une stratégie permettant de limiter quelque peu ce coût en associant la méthode de Car et Parrinello, qui permet de trouver des configurations intéressantes sur la surface d'énergie potentielle, et une méthode d'optimisation locale au niveau LSDA.

En ce qui concerne le système Si-C, l'étude systématique des petits agrégats Si_mC_n avec $m+n \leq 6$ a permis de constituer une base de données d'énergie, de fréquences de vibration et d'intensité infrarouge, ainsi que de déterminer les propriétés assez inhabituelles de ces systèmes par rapport aux molécules "classiques" constituées des mêmes atomes. Nous avons en particulier mis en évidence le passage de structures à une ou deux dimensions à des structures tridimensionnelles lorsque la proportion en silicium augmente, un phénomène de ségrégation entre les atomes de carbone et les atomes de silicium, et l'hypervalence de certains atomes de silicium.

Nous avons d'autre part effectué une statistique sur les distances et angles de liaison, afin de mieux comprendre les liaisons formées. Nous en avons déduit que le carbone s'hybridait principalement sp et formait de liaisons multiples alors qu'en majorité les atomes de silicium ne s'hybrident pas et forment des liaisons simples.

Nous avons enfin montré que les agrégats les plus intéressants à étudier sont les agrégats contenant une proportion à peu près égale de carbone et de silicium, car il est très difficile de prévoir quelle sera la structure résultant des influences contradictoires du carbone et du silicium sur les liaisons. Nous avons alors utilisé la méthode de Car et Parrinello pour déterminer la structure des différents isomères de l'agrégat Si_3C_4 . Nous avons ainsi obtenu une dizaine de minima, dont une grande partie n'aurait pas pu être trouvée par une exploration manuelle, telle que celle que nous avons effectuée pour les plus petits agrégats. L'analyse quantitative des distances et angles de liaisons montre une certaine évolution entre les petits agrégats et Si_3C_4 , en particulier l'apparition de coordinences et d'angles correspondants non interprétables par des modèles simples. L'étude d'autres systèmes de taille supérieure à six est nécessaire pour déterminer s'il s'agit d'une tendance lorsque la taille augmente ou si Si_3C_4 est un cas particulier.

Chapitre III Etude d'agrégats iono-covalents

Introduction

Le but de ce travail est d'étudier différents systèmes iono-covalents afin d'analyser l'influence de la covalence dans une liaison en partie ionique et en partie covalente. Nous avons choisi deux approches pour effectuer cette analyse. La première est de comparer, pour un même système iono-covalent, les résultats obtenus en utilisant un potentiel modèle ionique avec les résultats de calculs *ab initio*. C'est l'étude que nous avons menée sur les agrégats Li–H. La deuxième est de comparer deux systèmes d'agrégats iono-covalents différents : l'un fortement ionique, Na–OH, et l'autre avec une liaison au caractère covalent plus marqué, Ag–OH.

Outre une meilleure compréhension de la nature de la liaison, l'étude théorique de ces agrégats peut apporter des éléments intéressants sur les agrégats eux-mêmes. En effet, nous disposons sur Li–H de résultats expérimentaux concernant la dissociation à la fois des agrégats quasi-stoechiométriques $\text{Li}_n\text{H}_{n-1}^+$ [ADR96], et des agrégats riches en métal $\text{Li}_p(\text{LiH})_q^+$ [ADR97]. Les expériences sur la dissociation des agrégats riches en métal montrent que les stabilités en fonction de la taille des agrégats $\text{Li}_p(\text{LiH})_q^+$ sont les mêmes que celles des agrégats métalliques Li_p^+ . On observe dans les deux types d'agrégats les mêmes "nombres magiques", par exemple $p = 9$ et 21 , qui correspondent à des tailles particulièrement stables, qui peuvent être expliquées à l'aide du modèle du Jellium [KCD84, KDS87]. Ce résultat peut être expliqué si l'on suppose l'existence d'un phénomène de ségrégation entre une partie métallique Li_p^+ et une partie ionique isolante, $(\text{LiH})_q$, ce qui suggère une forte ionicité des agrégats Li–H. D'autre part, les expériences sur les agrégats quasi-stoechiométriques montrent qu'ils se dissocient uniquement suivant deux voies, conduisant à LiH d'une part, et à Li_2H_2 d'autre part, avec des proportions de LiH et Li_2H_2 variant avec la taille des agrégats parents, et nous voudrions voir si nous sommes capables de retrouver théoriquement ces résultats.

D'un point de vue théorique, les agrégats stoechiométriques Li–H ont été peu étudiés [BPK96], à l'exception de la molécule LiH elle-même, pour laquelle la nature de la liaison reste controversée. En effet, il semble qu'il y ait autant de partisans d'une liaison ionique [BIS90] que d'une liaison covalente [MZ95, HIB98]. La question de la nature de la liaison

dans les agrégats Li–H reste donc posée. De plus, le système Li–H présente un intérêt particulier pour une étude théorique *ab initio* : il possède peu d'électrons, ce qui permet l'étude de tailles relativement importantes.

En ce qui concerne les agrégats Na–OH et Ag–OH, des expériences récentes sur ces deux systèmes mettent en évidence des comportements totalement différents. Les expériences de dissociation d'agrégats riches en métal montrent que l'on retrouve les "nombres magiques" de stabilité des agrégats métalliques pour Na–OH, mais pas pour Ag–OH. Les agrégats Na–OH seraient par conséquent fortement ioniques, au contraire des agrégats Ag–OH. On dispose également de résultats sur la dissociation d'agrégats stoechiométriques $\text{Na}_n(\text{OH})_{n-1}^+$. Une étude théorique est nécessaire afin de mieux comprendre ces observations expérimentales, et il n'existe, à notre connaissance, aucun résultat théorique sur ces agrégats. De plus, l'étude de ces deux types d'agrégats permet d'analyser le rôle perturbateur, en particulier sur les structures, d'un anion qui n'est pas de symétrie sphérique mais cylindrique.

Ce chapitre est divisé en deux parties, qui correspondent aux deux approches mentionnées au début de cette introduction : la première partie concerne l'étude des agrégats Li–H conjointement par un potentiel modèle et une méthode *ab initio*, tandis que la deuxième montre les résultats de l'étude *ab initio* des agrégats Na–OH et Ag–OH et de la comparaison de ces deux types d'agrégats.

1 Agrégats d'hydrure de lithium

1.1 Choix des méthodes

1.1.1 Stratégie

Comme nous venons de le voir, notre but est de déterminer la perturbation sur les structures et sur les énergies engendrée par la covalence dans les agrégats Li–H. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser conjointement deux types de méthodes : les potentiels modèles et la fonctionnelle de la densité. Notre stratégie a été de construire un potentiel modèle en considérant que les agrégats étudiés étaient purement ioniques et d'utiliser ce potentiel pour effectuer des explorations globales des surfaces d'énergie potentielle des différents agrégats à l'aide de la croissance Monte Carlo (voir chapitre I). Nous avons ensuite réoptimisé les structures ainsi obtenues par la méthode de la fonctionnelle de la densité, puis confronté les résultats obtenus avec les deux méthodes afin de tester à la fois l'influence de la covalence et la validité du modèle.

1.1.2 Méthode *ab initio* et base

En raison de la taille des agrégats étudiés (jusqu'à 27 atomes), nous avons choisi d'utiliser la méthode de la fonctionnelle de la densité (abrégée par DFT dans la suite) qui permet d'introduire la corrélation électronique, en particulier dynamique, à un coût bien moindre que les méthodes *ab initio* "standard" (voir chapitre I). Se pose alors le problème du choix de la fonctionnelle et de la base d'orbitales atomiques.

La liaison Li–H étant *a priori* assez fortement ionique, la méthode théorique et la base choisie doivent nous permettre de décrire correctement les ions Li^+ et surtout H^- . L'approximation locale semble assez peu appropriée, du moins d'un point de vue énergétique (voir chapitre I). Les méthodes hybrides permettent en général d'obtenir des énergies avec une bien meilleure précision, et en l'absence de critère de choix décisif entre ces dernières, nous avons choisi d'utiliser une des plus connues : B3LYP [BEC93a, LYP88]. Tous les calculs ont été effectués à l'aide de Gaussian94 [FTS95]. Pour les agrégats jusqu'à Li_5H_5 , l'optimisation de la géométrie et le calcul de l'énergie, des fréquences et des intensités de vibration ont été intégralement effectués au niveau B3LYP. Pour les agrégats de plus grande taille, l'optimisation de géométrie et le calcul des fréquences de vibration ont été effectués dans

l'approximation locale [VWN80], l'énergie étant calculée au niveau B3LYP dans la géométrie précédemment obtenue. Les tests effectués sur Li_4H_3^+ et Li_4H_4 montrent que cette association de méthodes donne des résultats satisfaisants, aussi bien au niveau des énergies que des structures obtenues. En effet, l'approximation locale permet, même dans ce cas où la densité électronique varie très rapidement, d'obtenir des géométries et des fréquences de vibration très proches de celles obtenues en B3LYP. D'ailleurs, nous utilisons les fréquences LSDA uniquement pour déterminer la nature du point stationnaire trouvé. De plus, dans tous les cas d'isomères pratiquement isoénergétiques ou de fréquences de vibration proches de zéro ($< 25 \text{ cm}^{-1}$), une réoptimisation et un calcul des fréquences de vibration ont été effectués au niveau B3LYP pour lever les incertitudes qui pourraient être liées à l'utilisation de l'approximation locale.

En ce qui concerne la base, nous avons cherché une base qui, tout en permettant de décrire correctement les deux ions, soit suffisamment restreinte pour nous permettre d'étudier Li_8H_7^+ et surtout $\text{Li}_{14}\text{H}_{13}^+$ en des temps raisonnables. Pour le lithium, nous avons utilisé une base 6-31G de Pople [HRS86] comprenant dix orbitales s contractées en trois orbitales s. En effet, nous nous intéressons uniquement à l'état fondamental et la polarisabilité de Li et surtout de Li^+ est très faible devant celle de H^- ($0,19 \text{ ua}^3$ contre $7,20 \text{ ua}^3$). Nous pouvons donc en première approximation ne pas utiliser d'orbitales de polarisation sur le lithium. Pour l'atome d'hydrogène, une base plus importante est nécessaire car l'ion H^- présente une distribution électronique relativement diffuse et une grande polarisabilité. La base pour H^- doit donc contenir à la fois des orbitales s diffuses et des orbitales de polarisation. Nous avons choisi une base 8s contractée en 5s décrite dans la référence [PKC85], complétée par deux orbitales p (1,40 ; 0,25).

Afin de vérifier la validité de la méthode et de la base choisie, nous avons confronté nos résultats aux résultats expérimentaux et théoriques trouvés dans la littérature. Nous les avons tout d'abord comparé à ceux obtenus en interaction de configuration (IC) avec une base plus étendue par Bonačić-Koutecký *et al.* [BPK96]. Le tableau III-1 rassemble les énergies de liaison par atome obtenues pour les agrégats Li_nH_n avec les différentes méthodes : IC//HF, B3LYP//LDA et B3LYP//B3LYP, ainsi que la différence relative entre IC//HF et B3LYP//B3LYP.

Tableau III-1 : Energies de liaison par atome (en unités atomiques) des agrégats Li_nH_n en IC//HF, B3LYP//LDA et B3LYP//B3LYP et différence relative entre IC//HF et B3LYP//B3LYP.

Agrégat	IC//HF [BPK96]	B3LYP//LDA	B3LYP// B3LYP	$\Delta E/E$ (%) IC/B3LYP
LiH	0,0404	0,04305	0,04300	6,6
Li_2H_2	0,0592	0,06051	0,06053	2,2
Li_3H_3	0,0654	0,06718	0,06718	2,7
Li_4H_4	0,0665	0,06971	0,06973	4,8

On voit que les écarts entre B3LYP//LDA et B3LYP//B3LYP sont pratiquement nuls, ce qui justifie notre stratégie d'optimiser les géométries dans l'approximation locale pour les plus grandes tailles. On observe également que les écarts entre l'interaction de configuration et B3LYP sont faibles : toujours inférieurs à 7 %. Ces écarts peuvent être dus aux légères différences dans les géométries obtenues (environ 5° dans les angles par exemple) et, en l'absence de résultats expérimentaux, il est difficile de départager les géométries obtenues en B3LYP et en SCF.

Nous avons ensuite comparé la polarisabilité de H^- , le potentiel d'ionisation de Li et l'électro-affinité de H calculés par notre méthode avec les valeurs obtenues expérimentalement [WL89]. Le tableau III-2 montre les valeurs théoriques et expérimentales pour ces trois grandeurs.

Tableau III-2 : Valeurs expérimentales et calculées de la polarisabilité de H^- , du potentiel d'ionisation de Li et de l'électroaffinité de H

	α_{H^-} (ua^3)	PI_{Li} (eV)	EA_{H} (eV)
Expérience	7,20	5,392	0,754
DFT	7,168	5,616	0,635
ΔE (eV)	—	0,224	0,119

Les résultats théoriques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, en particulier ceux concernant H^- : 0,119 eV d'erreur sur l'électroaffinité est un bon résultat, surtout lorsque l'on sait que dans un modèle à particules indépendantes, H a une électroaffinité négative. Cela montre que la méthode B3LYP associée à la base choisie permet de décrire correctement Li^+ et H^- . Au total, ces deux comparaisons montrent que le niveau de calcul choisi doit donner des résultats raisonnables pour les agrégats d'hydrure de lithium.

1.1.3 Potentiel modèle

Afin d'effectuer des explorations globales de surfaces d'énergie potentielle à l'aide de la croissance Monte Carlo, nous avons besoin d'un potentiel modèle donnant l'énergie analytiquement en fonction des distances entre atomes de l'agrégat. Nous souhaitons utiliser un potentiel simple à calculer qui permette d'effectuer en des temps relativement courts les différentes croissances et optimisations nécessaires pour assurer une quasi-exhaustivité de l'exploration. Ce potentiel doit cependant être suffisamment précis pour permettre d'obtenir non seulement des structures de départ, mais également des ordres énergétiques raisonnables afin d'éviter d'avoir à réoptimiser *ab initio* un nombre trop important de minima pour obtenir les structures les plus stables.

Pour construire ce potentiel, nous nous sommes donc placés dans l'hypothèse d'agrégats purement ioniques, et nous avons choisi le modèle le plus simple utilisé pour la description des ces agrégats. Nous n'avons en effet considéré que deux termes :

- l'interaction coulombienne entre charges, avec une même charge pour tous les atomes de même type,
- l'énergie de répulsion à courte distance entre ions de charges contraires. Nous avons choisi, pour exprimer cette énergie, d'utiliser la forme de Born-Mayer. Pour des raisons purement techniques, nous remplaçons ce terme par un terme de répulsion en B/r^n avec $n > 1$ pour les distances inférieures à 2 ua. Cela permet d'éviter le "puits sans fond" causé à courte distance par la diminution du terme électrostatique en $1/r$, qui est plus rapide que l'augmentation du terme exponentiel. On détermine B et n en obligeant la courbe finale à être continue et dérivable au point de jonction.

Nous avons en particulier négligé l'énergie de polarisation, ce qui rend notre potentiel symétrique par rapport à l'échange de Li et de H dans les agrégats neutres. Or, lors de l'optimisation dans le potentiel des structures issues de la croissance, nous effectuons un tri des minima en fonction de leur énergie : tous les minima compris dans un intervalle d'énergie de largeur ε , avec ε de l'ordre de 10^{-5} ua, sont considérés comme identiques, et un seul est conservé. Les isomères des agrégats neutres différant uniquement par l'échange des atomes d'hydrogène et de lithium ont la même énergie dans notre potentiel, et une seule des deux structures est donc conservée. Il faut y remédier avant la réoptimisation *ab initio*,

puisque Li et H ne sont plus équivalents en DFT. Pour toutes les structures où Li et H ne sont pas équivalents, il faut donc réoptimiser deux structures de départ, la structure donnée par la croissance et la structure obtenue en intervertissant les atomes de lithium et d'hydrogène.

Notre potentiel s'écrit, en unités atomiques :

$$E = E_{el} + E_{rep} = \sum_{i<j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{\substack{i \in Li^+ \\ j \in H^-}} A e^{-\frac{r_{ij}}{\beta}} \quad (\text{III-1})$$

Puisque nous nous sommes placés dans l'hypothèse d'agrégats purement ioniques, nous ne considérons pas les charges $\{q_i\}$ comme des paramètres et les conservons fixes et égales à 1 pour Li^+ et -1 pour H^- . Nous faisons donc varier uniquement les paramètres A et β . Pour déterminer les valeurs optimales de ces deux paramètres, nous utilisons la méthode employée par J. Giraud-Girard lors de l'étude des agrégats de fluorure de sodium [GIR93]. Elle consiste à calculer l'énergie de liaison d'un très petit agrégat en fonction d'une distance interatomique et de l'ajuster à la courbe calculée en *ab initio*. Dans le modèle ionique, l'énergie de liaison calculée est l'énergie du système lié par rapport aux ions séparés. On calcule donc l'énergie de liaison *ab initio* comme :

$$\Delta E = E_{Li_n H_m} - n \cdot E_{Li^+} - m \cdot E_{H^-} \quad (\text{III-2})$$

J. Giraud-Girard a montré que si l'on faisait ce raisonnement sur la molécule diatomique NaF, l'ajustement des deux courbes était difficile et que les paramètres obtenus ne donnaient pas des résultats satisfaisants pour les agrégats de plus grande taille. Les résultats sont nettement meilleurs si l'optimisation est faite dans le cas de $(Na-F-Na)^+$. Nous avons donc décidé de déterminer les paramètres A et β dans le cas de $(Li-H-Li)^+$, linéaire et symétrique, puis de le tester sur les agrégats jusqu'à Li_4H_4 . Le choix de cet agrégat a d'autre part un avantage particulier pour nous : en raison de sa symétrie et de sa linéarité, l'énergie de polarisation de l'ion H^- est rigoureusement nulle. Celle de Li^+ étant très faible, on peut par conséquent supposer que l'absence de terme de polarisation dans notre modèle ne sera pas pénalisante dans le processus d'ajustement. Nous calculons donc l'énergie de liaison de l'agrégat en fonction de la distance Li-H en conservant la symétrie de l'agrégat, à la fois dans le modèle et en *ab initio*.

Une question importante est celle de la courbe *ab initio* à considérer pour l’ajustement de notre potentiel ionique. En effet, en *ab initio* et ce quelle que soit la méthode, la fonction d’onde à moyenne distance est un mélange de fonctions d’ondes ionique et covalente. La liaison est en effet purement ionique seulement pour des distances assez largement inférieures au rayon de croisement ionique-covalent. Nous avons calculé le rayon de croisement ionique-covalent de LiH comme l’intersection de la courbe électrostatique tracée en prenant en compte l’énergie de polarisation de H^- ($-1/r - \alpha_H/2r^4$) et de la courbe covalente considérée comme une droite horizontale d’équation $y=E$, où E est l’énergie du système $H+Li$ à l’infini. Le rayon obtenu est 5,96 ua. Nous décidons donc d’utiliser la courbe B3LYP proprement dite uniquement pour les distances inférieures à 4 ua, où nous pouvons être raisonnablement sûrs que la liaison est ionique. D’autre part, la répulsion dans le potentiel doit être nulle à longue distance, le potentiel étant alors purement électrostatique. Nous choisissons donc de ne considérer, à partir de 6 ua, que la courbe électrostatique ($-3/2r$ pour Li_2H^+). Il nous faut alors faire la jonction entre ces deux parties de courbes. Pour cela, de nombreuses possibilités sont envisageables. Nous avons choisi une solution très simple qui consiste à utiliser la partie située entre 4 et 6 ua de la courbe obtenue par J. Giraud-Girard dans le cas de Na-F [GIR93]. En effet, l’énergie de liaison à 4 ua est la même dans ce potentiel que dans B3LYP à 10^{-4} ua près et la courbe rejoint la courbe électrostatique pour 6 ua. Nous avons donc décidé de considérer comme référence la courbe “composite”, constituée de la courbe calculée en B3LYP pour les distances inférieures à 4 ua, de l’énergie électrostatique de Li_2H^+ ($-3/2r$) pour les distances supérieures à 6 ua, et de la courbe de Na-F pour les distances intermédiaires.

L’optimisation des paramètres est faite par la méthode des moindres carrés sur la partie des courbes située entre 2 et 7 ua dans le logiciel Origin [MO96]. L’ajustement est assez difficile, dans tous les cas relativement imparfait et il est assez délicat de départager les différents jeux de paramètres. Nous retenons deux jeux de paramètres limites, qui permettent d’ajuster au mieux la courbe du potentiel à la courbe “composite” de référence. Ce sont en unités atomiques :

Jeu 1 : $A = 3,71219$	Jeu 2 : $A = 5,05443$
$\beta = 0,76196$	$\beta = 0,70015$

Les deux courbes correspondantes sont représentées figure III-1a. On observe sur ces deux courbes que lorsque l'on ajuste la profondeur du puits sur celle de la courbe de référence (jeu

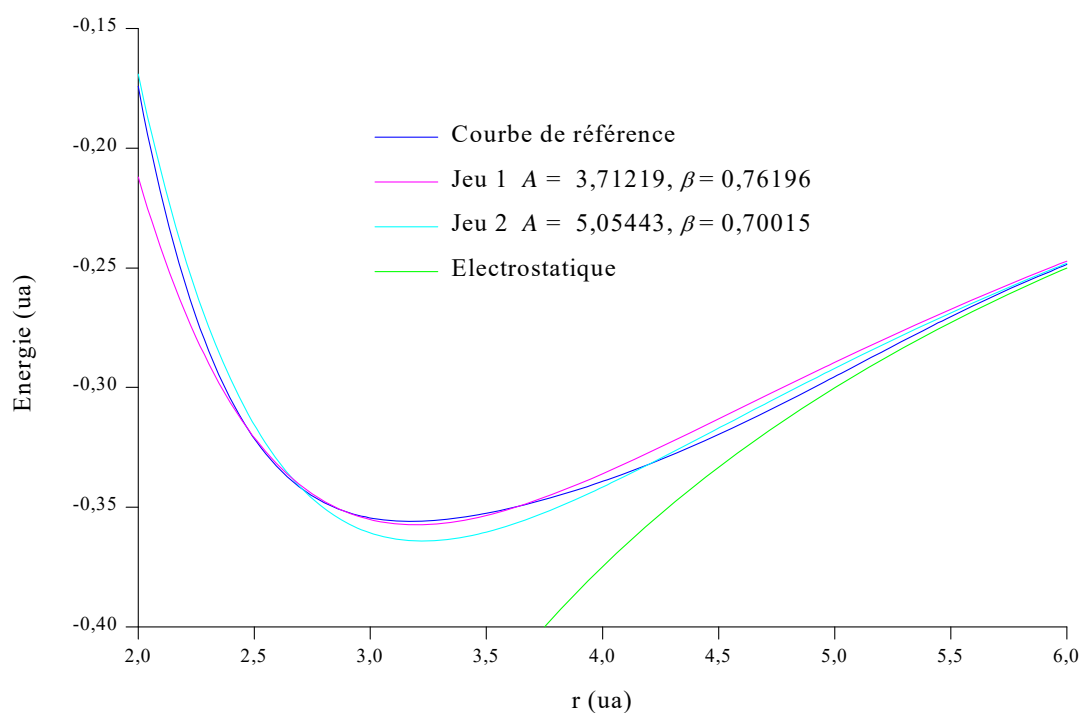


Figure III-1a : Courbes de potentiel de Li_2H^+ pour les jeux 1 et 2 sans fonction de coupure

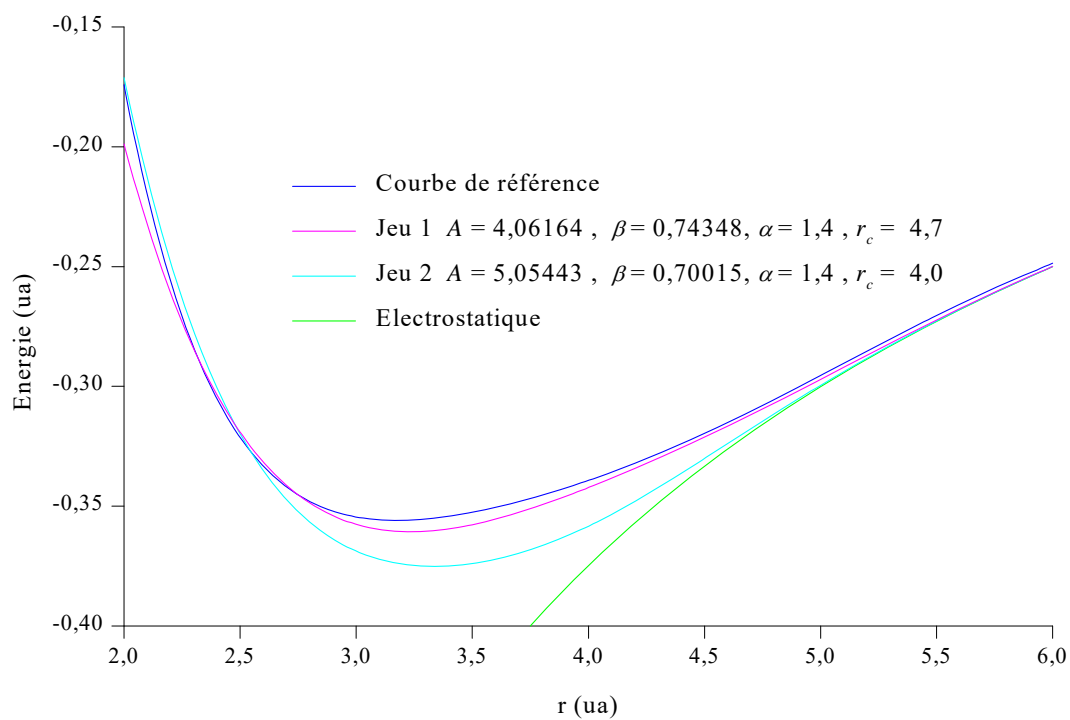


Figure III-1b : Courbes de potentiel de Li_2H^+ pour les jeux 1 et 2 avec fonction de coupure

1), la partie à longue distance est beaucoup plus répulsive que celle de la courbe de référence, et que même un puits légèrement plus profond (jeu 2) ne suffit pas à mettre en place cette partie à longue distance. En effet, les deux courbes rejoignent la courbe électrostatique à plus grande distance que la courbe de référence.

Nous utilisons ces deux jeux de paramètres pour effectuer une exploration des surfaces d'énergie potentielle des agrégats Li_4H_3^+ et Li_4H_4 . Les figures III-2 et III-3 représentent les isomères obtenus pour Li_4H_3^+ et Li_4H_4 avec les différents jeux de paramètres considérés, ainsi que les résultats de la réoptimisation *ab initio*. Les atomes de lithium sont représentés en bleu foncé, et les atomes d'hydrogène en rose. On observe sur ces figures que les résultats obtenus avec les deux potentiels sont très similaires, la seule différence est l'isomère supplémentaire obtenu par le deuxième jeu de paramètres pour Li_4H_3^+ .

La confrontation des résultats obtenus avec le potentiel modèle et de ceux obtenus par la DFT montre que la réoptimisation ne change pratiquement pas les structures, mais change dans quelques cas la nature du point stationnaire. Tous les minima obtenus par le potentiel pour Li_4H_3^+ sauf l'étoile, qui est un col, sont des minima en B3LYP avec des structures identiques, alors que pour Li_4H_4 , seul l'octogone et le cube sont des minima en B3LYP, les autres structures étant des cols ou des points-selles d'ordre supérieur à 1. Elle montre également que si les structures obtenues dans le potentiel restent pratiquement inchangées, l'ordre énergétique est assez profondément bouleversé par la réoptimisation. D'autre part, la comparaison des résultats obtenus par nos deux potentiels avec ceux d'un potentiel de même forme pour le système Na-F par Florent Calvo [CAL98] montre que les minima obtenus sont similaires dans les trois potentiels, mais que certains minima obtenus pour Na-F ne sont pas des minima dans nos potentiels. Or la réoptimisation de ces structures manquantes conduit bien à des minima en DFT. Notre potentiel sous cette forme présente donc deux problèmes principaux : il ne permet d'obtenir, même pour de très petites tailles, ni tous les isomères existants ni l'ordre énergétique correct.

Comment peut-on l'améliorer ? Nous avons vu dans la description des courbes des deux potentiels considérés que le terme répulsif est trop important à longue distance par rapport à la courbe de référence et que la courbe rejoint la courbe électrostatique à trop grande distance. Appelons $d_{E_{rep}=0}$ la distance à laquelle le terme répulsif représente 0,1% de l'énergie de

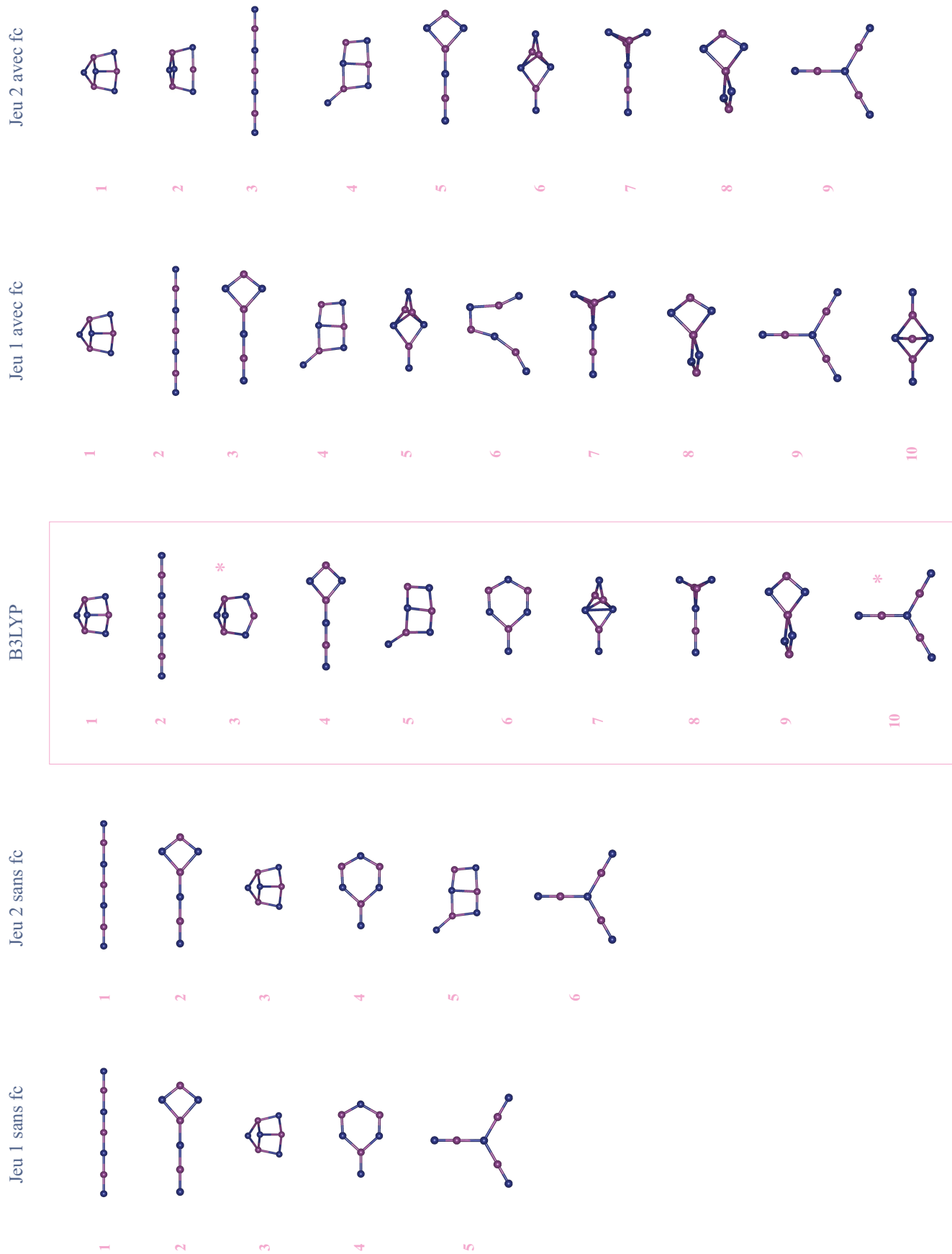


Figure III-2 : Comparaison des isomères de Li_4H_3^+ obtenus par les différents potentiels modèles et en DFT. L'étoile indique que la structure est un col en B3LYP.

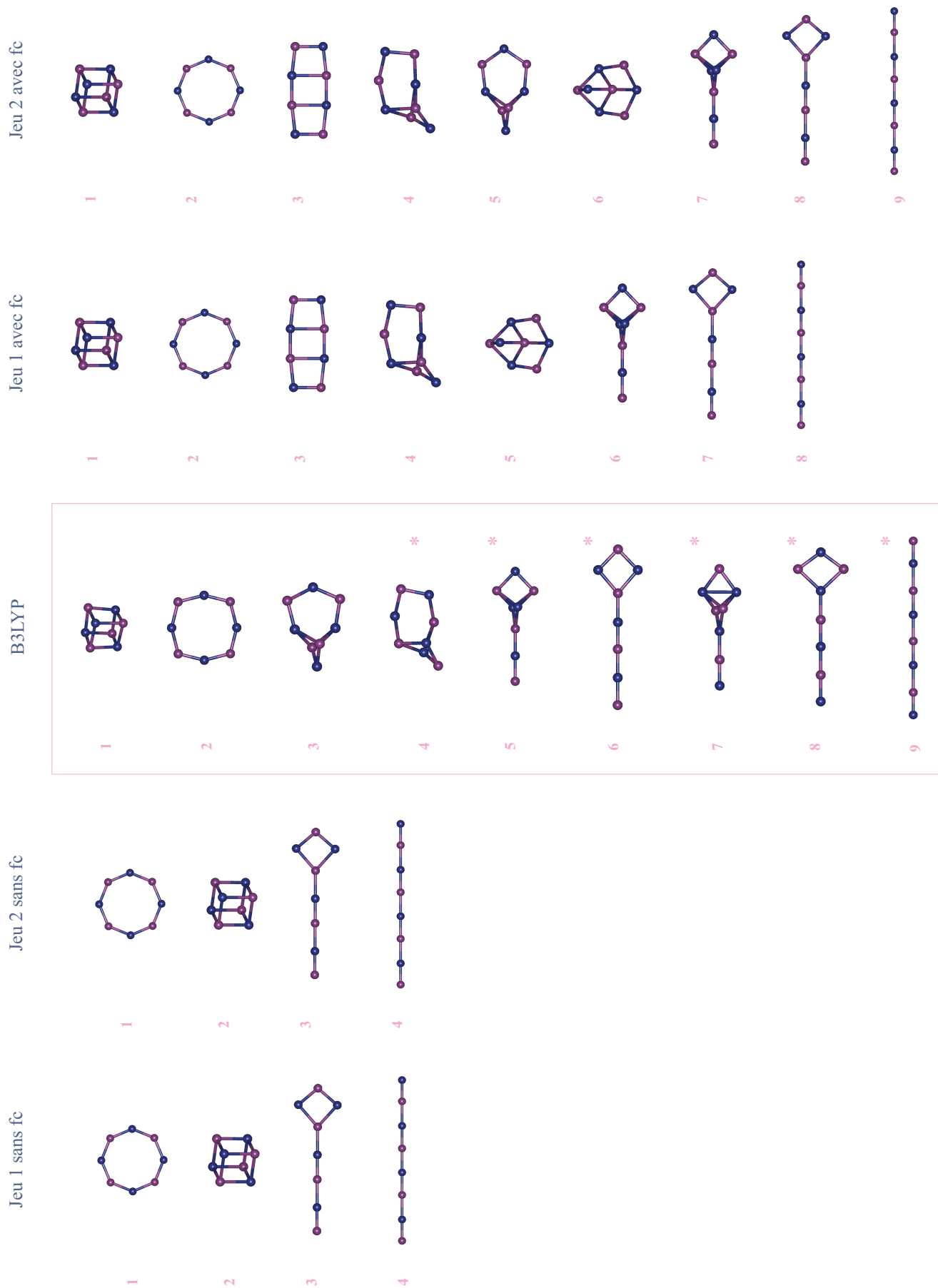


Figure III-3 : Comparaison des isomères de Li_4H_4 obtenus par les différents potentiels modèles et en DFT. L'étoile indique que la structure est un point-selle en B3LYP.

liaison et δ la différence entre la distance d'équilibre de la liaison r_0 et $d_{Erep=0}$. Les valeurs de r_0 , $d_{Erep=0}$ et δ pour la courbe de référence, la courbe de Na-F et celles des deux jeux de paramètres sont données dans le tableau III-3.

Tableau III-3 : Valeurs de r_0 , $d_{Erep=0}$ et δ pour la courbe de référence, la courbe de Na-F et les courbes des deux jeux de paramètres.

Courbe	r_0 ua (Å)	$d_{Erep=0}$ ua (Å)	δ ua (Å)
Référence	3,17 (1,68)	6,00 (3,18)	2,83 (1,50)
Jeu 1	3,23 (1,71)	8,07 (4,27)	4,85 (2,57)
Jeu 2	3,20 (1,69)	7,59 (4,02)	4,39 (2,32)
Na-F	3,86 (2,04)	6,64 (3,51)	2,78 (1,47)

On voit que les δ de nos deux potentiels sont relativement grands et beaucoup plus importants que pour la courbe de référence et celle de Na-F. Afin que la courbe du potentiel rejoigne la courbe électrostatique à plus courte distance, nous décidons donc de forcer le terme répulsif à disparaître plus rapidement à l'aide d'une fonction de coupure. Nous choisissons une fonction de coupure de la forme :

$$\frac{1}{2} (1 - \tanh(\alpha(r - r_c))) \quad \text{où } \alpha \text{ et } r_c \text{ sont à déterminer.}$$

Cette fonction, continue et dérivable, varie de 1 à 0 avec une pente proportionnelle à α , et vaut 1/2 pour $r = r_c$ (voir figure III-4).

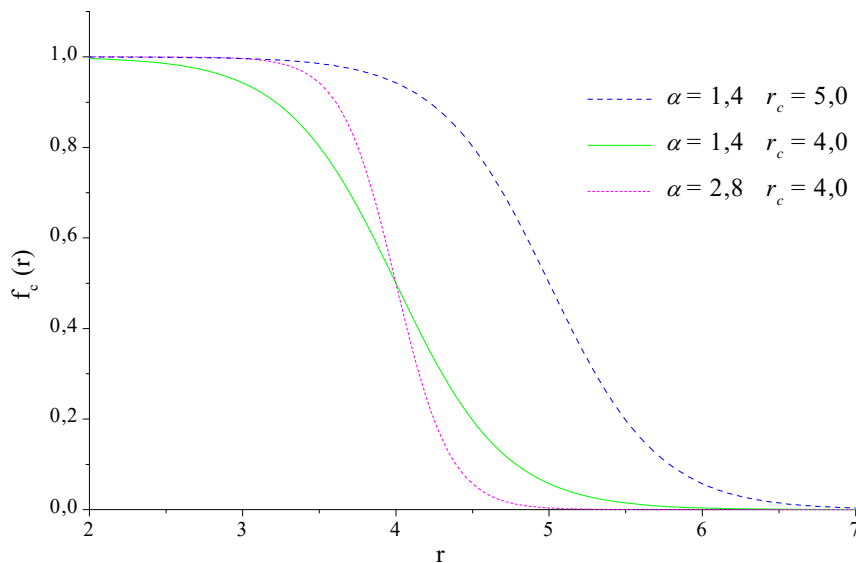


Figure III-4 : Comportement de la fonction de coupure

Notre potentiel s'écrit donc maintenant :

$$E = E_{el} + E_{rep} = \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \in Li^+ \\ j \in H^-}} (1 - \tanh(\alpha(r - r_c))) A e^{-\frac{r_{ij}}{\beta}} \quad (\text{III-3})$$

où A , β , α et r_c sont des paramètres à déterminer.

Il faut cependant être prudent lors de l'optimisation de α , car la mise à zéro du terme de répulsion doit être très progressive. Une valeur trop grande de α a en effet pour conséquence la création d'un point particulier de la courbe de potentiel sans aucune signification physique. Les quatre paramètres sont optimisés de la même façon que pour le potentiel sans fonction de coupure. Nous retenons également deux jeux de paramètres qui donnent des courbes aux propriétés différentes :

$$\begin{array}{ll} \text{Jeu 1 : } A = 4,06164 & \alpha = 1,4 \\ & \beta = 0,74348 \quad r_c = 4,7 \end{array} \quad \begin{array}{ll} \text{Jeu 2 : } A = 5,05443 & \alpha = 1,4 \\ & \beta = 0,70015 \quad r_c = 4,0 \end{array}$$

Les courbes correspondantes sont représentées figure III-1b. Le premier jeu permet de mettre en place presque parfaitement le puits et la partie à longue distance, la pente de la partie répulsive à courte distance étant légèrement trop faible. La courbe obtenue avec le deuxième jeu, en revanche, suit bien la courbe de référence à courte distance et rejoint la courbe électrostatique à beaucoup plus courte distance. Cela a toutefois pour conséquence un creusement du puits de 0,019 ua soit 6 % de l'énergie au minimum et un décalage de 0,15 ua (0,08 Å) dans la distance d'équilibre par rapport à la courbe B3LYP. Les nouvelles valeurs de r_0 , $d_{Erep=0}$ et δ sont données dans le tableau III-4.

Tableau III-4 : Valeurs de r_0 , $d_{Erep=0}$ et δ pour les deux nouveaux jeux de paramètres.

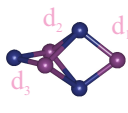
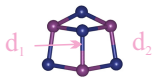
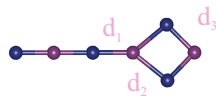
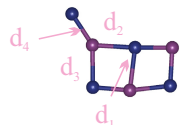
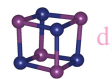
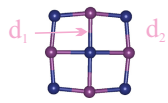
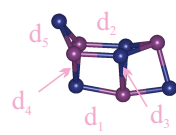
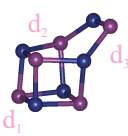
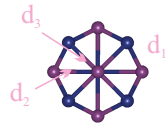
Courbe	r_0 ua (Å)	$d_{Erep=0}$ ua (Å)	δ ua (Å)
Jeu 1	3,23 (1,71)	5,65 (2,99)	2,42 (1,28)
Jeu 2	3,32 (1,76)	5,11 (2,70)	1,79 (0,95)

Les résultats de l'exploration des surfaces d'énergie potentielle par la croissance Monte Carlo des petits agrégats jusqu'à Li_4H_4 avec les deux nouveaux jeux de paramètres sont bien meilleurs que ceux obtenus sans fonction de coupure. Nous obtenons en effet les isomères qui étaient trouvés pour Na-F mais pas à l'aide des potentiels sans fonction de coupure, ainsi que de nouveaux isomères. On obtient cependant quelques minima "parasites", c'est-à-dire

ne conduisant à aucun point stationnaire en DFT, et des minima qui deviennent des points-selles en DFT, mais il semble que ce soit le prix à payer pour obtenir le maximum de minima après réoptimisation. Sur les tailles considérées, un seul minimum obtenu précédemment mais relativement haut en énergie n'est pas retrouvé dans les deux nouveaux potentiels, alors qu'il s'agit effectivement d'un minimum en DFT.

En revanche, les résultats obtenus à l'aide des deux nouveaux jeux de paramètres sont très proches et il est difficile de voir lequel est le meilleur sur les tout petits agrégats. Afin de départager ces deux nouveaux jeux, nous avons donc effectué une exploration des surfaces de potentiel pour deux tailles supplémentaires : Li_5H_4^+ et Li_5H_5 . On observe alors les différences suivantes entre les deux jeux de potentiel. Tout d'abord, l'ordre des isomères n'est pas tout à fait le même dans les deux potentiels, quelques isomères sont échangés deux à deux ou trois à trois. En revanche, même si les ordres énergétiques sont bien meilleurs que ceux obtenus sans fonction de coupure, aucun des deux nouveaux potentiels ne donne exactement l'ordre trouvé en DFT, en particulier pour Li_5H_4^+ et Li_5H_5 . D'autre part, le premier jeu donne légèrement plus de minima "parasites" que le deuxième jeu, alors qu'il ne donne pas directement le troisième isomère de Li_4H_4 , (qui est obtenu par la réoptimisation d'un autre isomère de structure différente), et ne permet d'obtenir ni le quatrième isomère de Li_5H_5 , ni un des isomères assez hauts en énergie de Li_5H_4^+ . Enfin, on observe des différences dans les structures obtenues par les deux potentiels. Le tableau III-5 montre quelques distances représentatives obtenues par les deux potentiels et par la DFT. On peut remarquer que les structures tridimensionnelles sont plus compactes de 5 % dans le deuxième potentiel que dans le premier, alors que la distance d'équilibre dans Li_2H^+ est plus longue. Le rapport n'est donc pas évident entre la distance d'équilibre de Li_2H^+ et les distances moyennes dans les plus gros agrégats. On voit également que la réoptimisation par la DFT donne des structures encore plus compactes : 8 % par rapport à celles du jeu 2. L'obtention de structures déjà relativement compactes dans le potentiel diminuera par conséquent le temps de réoptimisation en DFT. Des deux jeux de paramètres, le deuxième donne donc des résultats légèrement meilleurs, alors que l'ajustement à la courbe de référence paraît moins bon que pour le premier, ce qui est assez surprenant. Il semble que la pente répulsive à courte distance, et surtout la distance à laquelle le terme répulsif s'annule aient une importance considérable et

Tableau III-5 : Comparaison des distances obtenues dans les deux potentiels modèles avec fonction de coupure et en DFT pour quelques isomères.

Agrégat	Structure	Distance	Jeu 1	Jeu2	B3LYP
Li ₃ H ₃		d ₁	1,83	1,84	1,73
		d ₂	2,24	2,15	2,01
		d ₃	1,83	1,84	1,75
Li ₄ H ₃ ⁺		d ₁	2,13	2,06	1,88
		d ₂	2,00	1,97	1,82
Li ₄ H ₃ ⁺		d ₁	1,88	1,90	1,75
		d ₂	2,19	2,10	1,93
		d ₃	1,74	1,76	1,71
Li ₄ H ₃ ⁺		d ₁	2,26	2,15	1,95
		d ₂	2,25	2,16	1,96
		d ₃	2,19	2,09	1,92
		d ₄	1,76	1,80	1,71
Li ₄ H ₄		d ₁	2,08	2,02	1,86
Li ₅ H ₄ ⁺		d ₁	2,16	2,09	1,93
		d ₂	1,97	1,95	1,78
Li ₅ H ₄ ⁺		d ₁	2,00	1,99	1,80
		d ₂	2,08	2,02	1,87
		d ₃	2,35	2,24	2,11
		d ₄	2,09	2,08	1,92
		d ₅	1,97	1,95	1,80
Li ₅ H ₅		d ₁	2,04	2,00	1,83
		d ₂	2,13	2,07	1,91
		d ₃	1,93	1,92	1,79
Li ₅ H ₅		d ₁	1,91	1,88	1,76
		d ₂	2,31	2,23	2,14
		d ₃	2,31	2,23	2,08

plus grande que la profondeur du puits et la distance d'équilibre. Ainsi, l'écart entre la distance d'équilibre et la distance où le terme répulsif s'annule doit être la plus petite possible pour retrouver raisonnablement les structures et l'ordre énergétique obtenus en DFT. Cela montre que l'ajustement du potentiel doit être effectué avec soin et testé par comparaison avec des résultats *ab initio* ou d'autres potentiels. Deux raisons peuvent être à l'origine de cette difficulté dans la détermination des paramètres du potentiel. Premièrement, il est possible qu'à 4 ua, on ait déjà une influence de la covalence dans l'énergie calculée *ab initio*. En effet, si on calcule le moment dipolaire de LiH en fonction de la distance r entre Li et H au niveau Hartree-Fock d'une part et en interaction de configurations d'autre part, on remarque que la courbe du moment dipolaire calculé en IC commence à s'éloigner de la courbe SCF pour $r \approx 4$ ua. Cela signifie que pour cette distance, on commence à avoir une influence de la forme covalente dans la liaison. Il aurait probablement fallu considérer la courbe B3LYP sur un intervalle encore plus petit et rejoindre la courbe électrostatique plus tôt. Deuxièmement, l'ajustement de la courbe du modèle et de la courbe *ab initio* sur une molécule linéaire n'est peut-être pas la méthode la plus appropriée pour optimiser les paramètres du potentiel, alors que la majorité des structures obtenues sont des structures compactes, bidimensionnelles jusqu'à Li_6H_5^+ , tridimensionnelles ensuite. Un ajustement sur une autre structure nécessiterait en revanche d'ajouter un terme de polarisation dans le potentiel, cette énergie n'étant plus nulle comme dans le cas de Li_2H^+ . Enfin, une autre source d'erreur est le fait que le terme répulsif entre deux atomes d'hydrogène, calculé comme q^2/r dans notre modèle, peut ne pas être correct à courte distance (pas assez répulsif). Pour l'exploration des surfaces d'énergie potentielle des agrégats de plus grandes tailles, nous choisissons d'utiliser le deuxième jeu de paramètres :

$$A = 5,05443 \quad \beta = 0,70015 \quad \alpha = 1,4 \quad r_c = 4,0$$

qui donne des résultats satisfaisants, à la fois par rapport à un potentiel de même type (Na-F) et par rapport aux résultats *ab initio*. Ce jeu de paramètres nous permet en effet d'obtenir, pour les petites tailles testées, des structures et un ordre énergétique raisonnables par rapport aux résultats *ab initio*. Il faut toutefois garder à l'esprit que l'énergétique n'est pas tout à fait mise en place, et que l'ordre des isomères risque de se dégrader avec l'augmentation de la taille, en raison du nombre croissant de minima sur la surface.

1.2 Exploration avec le potentiel modèle

Nous avons utilisé la méthode de la croissance Monte Carlo adaptée aux agrégats ioniques telle qu'elle est décrite au chapitre I. Pour chaque taille de Li_2H^+ à Li_8H_7^+ et pour $\text{Li}_{14}\text{H}_{13}^+$, nous avons effectué cinq croissances pour des températures variant de 10 000 à 30 000 K, puis optimisé les configurations obtenues. L'analyse des minima obtenus dans les différentes croissances montre que les explorations sont quasi-exhaustives jusqu'à Li_8H_7^+ . Dans le cas de $\text{Li}_{14}\text{H}_{13}^+$, chaque croissance apporte une proportion importante de nouveaux minima, et il est probable que des croissances supplémentaires permettraient d'en obtenir d'autres. Nous pouvons donc seulement être sûrs d'avoir obtenus les minima les plus stables, mais en aucune façon tous les minima, et nous n'intégrerons pas $\text{Li}_{14}\text{H}_{13}^+$ dans nos statistiques.

Le premier résultat à analyser est le nombre de minima obtenus pour chaque taille, ainsi que la densité de minima, exprimée en nombre de minima par intervalle d'énergie de 0,1 ua. Le tableau III-6 montre, pour chaque taille, le nombre de minima obtenus ainsi que l'intervalle d'énergie dans lequel ils ont été trouvés et nous avons représenté figure III-5 la variation de la densité de minima en fonction de la taille, pour tous les agrégats, et séparément pour les agrégats neutres et chargés.

Tableau III-6 : Nombre de minima et intervalle d'énergie dans lequel ils ont été obtenus pour chaque taille.

Agrégat	Li_2H^+	Li_2H_2	Li_3H_2^+	Li_3H_3	Li_4H_3^+	Li_4H_4	Li_5H_4^+
nb d'atomes	3	4	5	6	7	8	9
nb minima	1	2	3	4	9	9	32
ΔE (ua)	—	0,037	0,018	0,062	0,048	0,098	0,085

Agrégat	Li_5H_5	Li_6H_5^+	Li_6H_6	Li_7H_6^+	Li_7H_7	Li_8H_7^+
nb d'atomes	10	11	12	13	14	15
nb minima	24	100	68	201	150	361
ΔE (ua)	0,101	0,099	0,151	0,110	0,124	0,120

On observe tout d'abord que le nombre de minima et leur densité augmentent très rapidement avec la taille, avec une différence entre les agrégats neutres et les agrégats chargés. En effet, la densité de minima dans les agrégats chargés augmente plus vite que celle dans les agrégats neutres, la courbe des agrégats chargés est au-dessus de celles des agrégats neutres,

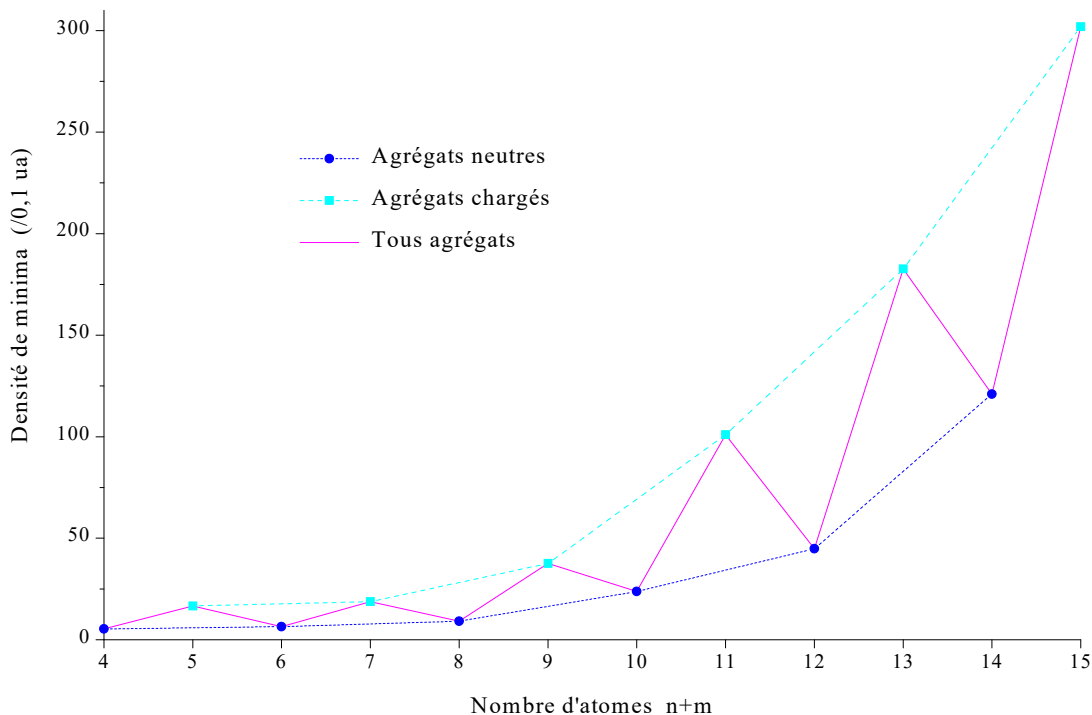


Figure III-5 : Variation de la densité de minima des $\text{Li}_n\text{H}_m^{(+)}$ en fonction de $n+m$, pour tous les agrégats, et séparément pour les agrégats neutres et chargés.

et pour toutes les tailles la densité de minima de $\text{Li}_n\text{H}_{n-1}^+$ est supérieure à celle de Li_nH_n . De plus, la complexité des surfaces d'énergie potentielle augmente très rapidement avec la taille, ces surfaces présentant de plus en plus de minima de plus en plus resserrés. On peut cependant se demander si cette complexité est une propriété intrinsèque des surfaces d'énergie potentielle des agrégats Li-H ou si elle découle du potentiel utilisé. La réoptimisation en DFT nous permettra de répondre au moins en partie à cette question.

Voyons maintenant les géométries obtenues. Les figures III-6a et III-6b représentent pour chaque taille les structures de différents isomères parmi les plus stables, ainsi que leur énergie de liaison en unités atomiques. Les atomes de lithium sont représentés en bleu foncé, et les atomes d'hydrogène en rose. On observe sur cette figure que de nombreuses structures obtenues pour des tailles différentes ont des points communs et que l'on peut les classer en familles, dont les principales sont :

- ♦ les structures linéaires : isomères 1 de Li_2H^+ et Li_3H_2^+ , 2 de Li_2H_2 , 3 de Li_4H_3^+ , 9 de Li_4H_4 , 17 de Li_5H_4^+ , 24 de Li_5H_5 ...
- ♦ les structures cycliques régulières, uniquement dans les agrégats neutres : isomères 1 de Li_2H_2 et Li_3H_3 , 2 de Li_4H_4 , 6 de Li_5H_5 ...

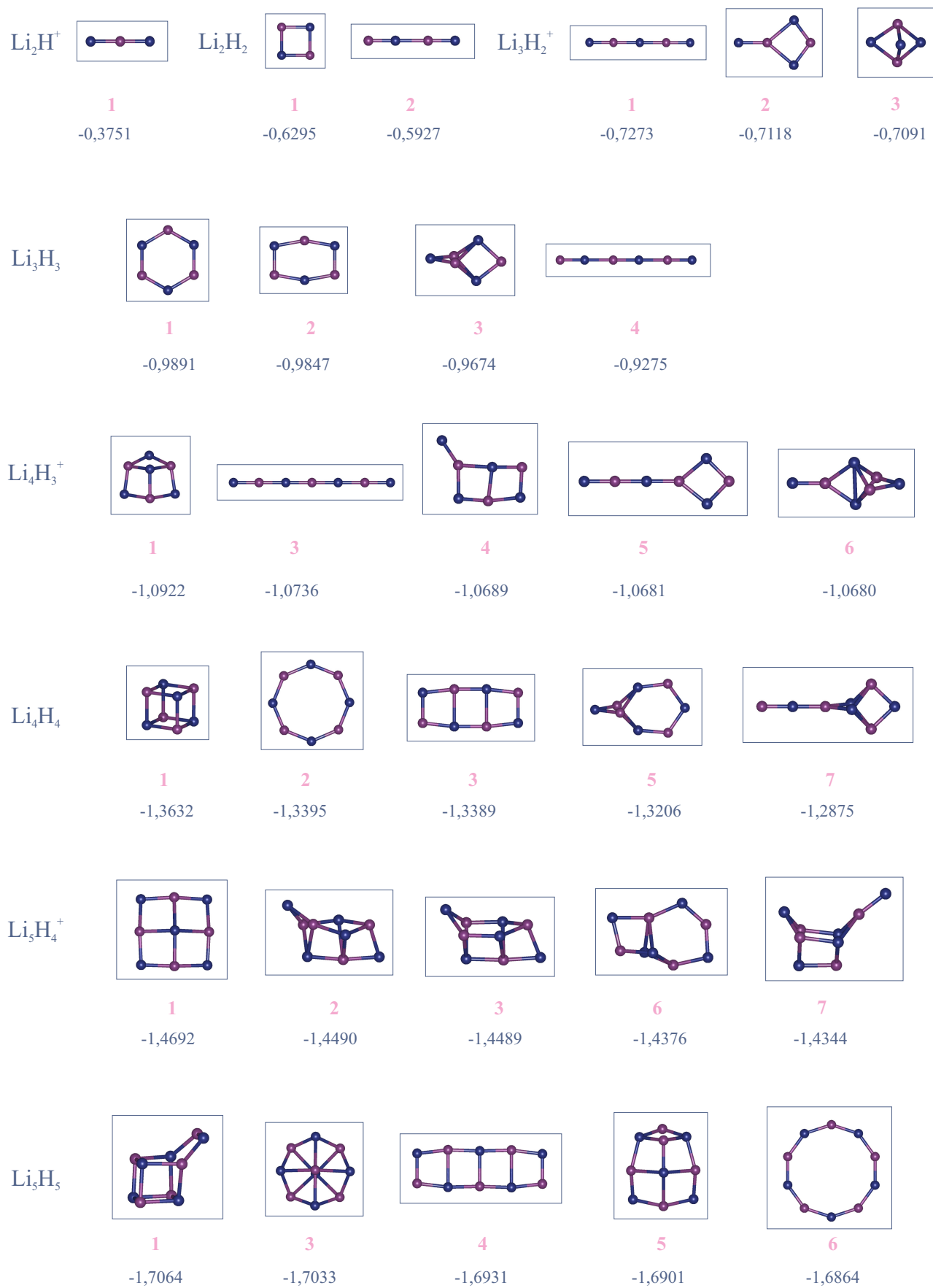


Figure III-6a : Structures et énergies de liaison (en ua) de quelques isomères des agrégats Li-H obtenus par le potentiel modèle.

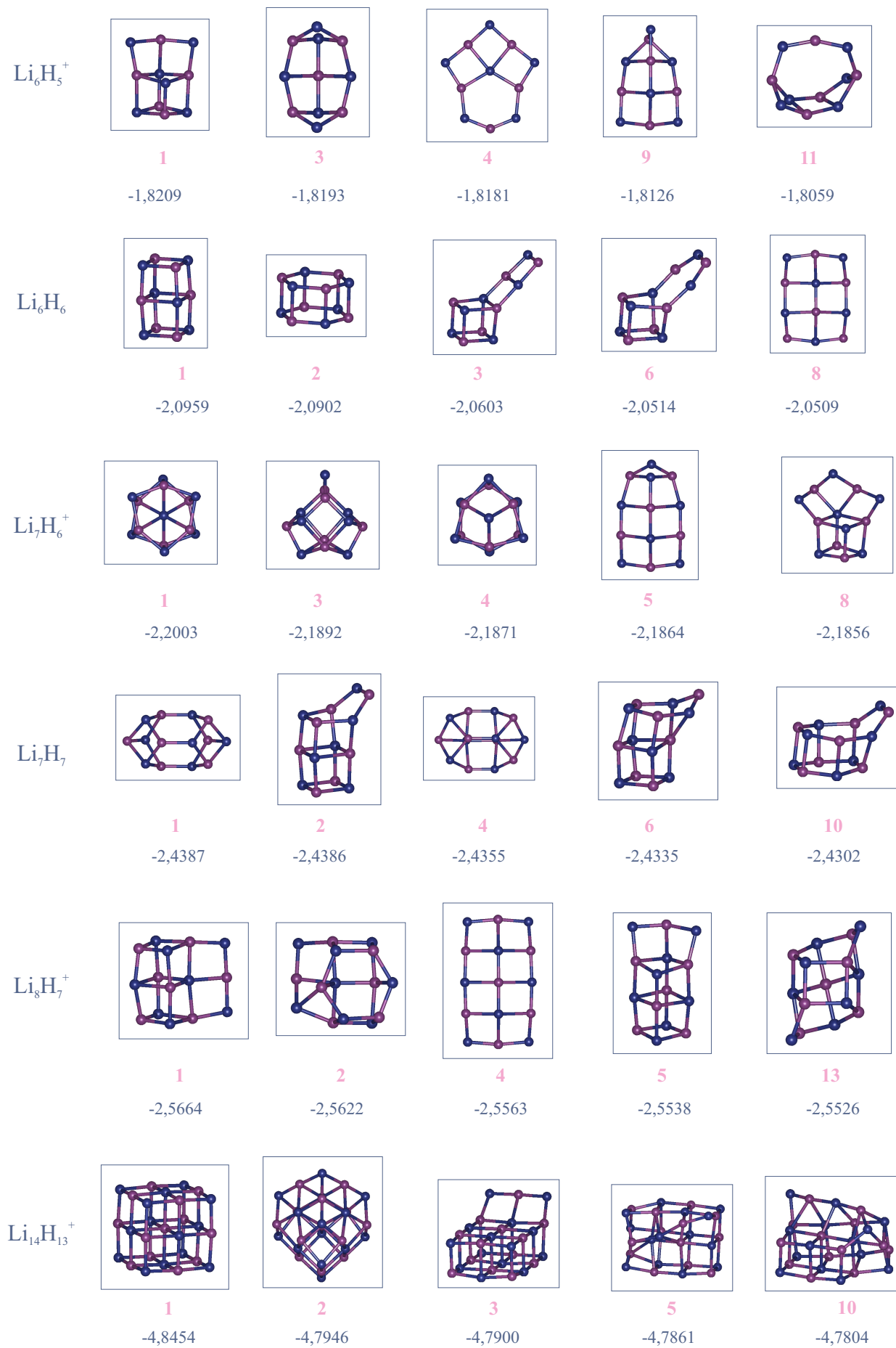


Figure III-6b : Structures et énergies de liaison (en ua) de quelques isomères des agrégats Li–H obtenus par le potentiel modèle.

- les “raquettes”, qui possèdent une partie linéaire et une partie cyclique plane : isomères 2 de Li_3H_2^+ , 5 de Li_4H_3^+ , 8 de Li_4H_4 , 19 de Li_5H_4^+ , 23 de Li_5H_5 ...
- les “crocodiles”, qui comportent une partie linéaire et une petite partie 3D : isomères 6 de Li_4H_3^+ , 7 de Li_4H_4 , 16 de Li_5H_4^+ , 22 de Li_5H_5 ...
- les “échelles”, qui sont principalement formées d’une juxtaposition de carrés : isomères 2 de Li_3H_3 , 4 de Li_4H_3^+ , 3 de Li_4H_4 , 14 et 15 de Li_5H_4^+ , 4 de Li_5H_5 ...
- les structures pseudo-planes : isomères 1 de Li_4H_3^+ , 1 de Li_5H_4^+ , 5 de Li_5H_5 , 3 et 9 de Li_6H_5^+ , 8 de Li_6H_6 , 5 de Li_7H_6^+ , 4 de Li_8H_7^+ ...
- les structures cubiques, qui contiennent au moins un cube : isomères 1 de Li_4H_4 , 7 de Li_5H_4^+ , 1 de Li_5H_5 , 1 de Li_6H_5^+ , 1 de Li_6H_6 , 3 et 8 de Li_7H_6^+ , 1 et 2 de Li_7H_7 , 1 et 10 de Li_8H_7^+ ...
- les structures hexagonales 2D, qui contiennent un hexagone : isomères 1 de Li_3H_3 , 5 de Li_4H_4 , 6 de Li_5H_4^+ , 8 et 11 de Li_5H_5 , 4 de Li_6H_5^+ , 2 de Li_8H_7^+ ...
- les structures hexagonales 3D, qui contiennent un prisme à base hexagonale : isomères 2 de Li_6H_6 , 1 et 4 de Li_7H_6^+ , 10 de Li_7H_7 ...

Lorsque la taille augmente, les structures se diversifient et on observe des hybrides entre deux familles, par exemple les isomères 3 et 6 de Li_6H_6 . On remarque également que la stabilité de ces différentes familles varie avec la taille. Les structures linéaires et cycliques sont les plus stables pour les toutes petites tailles, mais deviennent très hautes en énergie lorsque la taille augmente. Dès Li_6H_6 , les familles bidimensionnelles ne sont pratiquement plus représentées parmi les isomères les plus stables. Elles sont progressivement remplacées par la famille cubique et dans une moindre mesure par la famille hexagonale, dont les stabilités augmentent avec la taille. La famille cubique est la plus stable pratiquement dès Li_5H_5 .

1.3 Réoptimisation ab initio

1.3.1 Procédure

Pour valider l’utilisation d’un potentiel modèle purement ionique dans le cas des agrégats Li-H , il faut réoptimiser en DFT les structures obtenues dans ce potentiel. En raison du nombre d’isomères obtenus, il n’est pas raisonnable de réoptimiser toutes les structures

trouvées, en particulier à partir de Li_6H_5^+ . On doit alors vérifier que l'ordre obtenu dans le potentiel est suffisamment correct pour que l'on puisse réoptimiser un nombre fixe d'isomères et être raisonnablement sûr d'obtenir ainsi les isomères les plus stables en *ab initio*, puis déterminer ce nombre d'isomères à réoptimiser. Pour cela, nous avons réoptimisé tous les isomères donnés par la croissance jusqu'à Li_5H_5 . Rappelons que dans le cas des agrégats neutres, en raison de l'équivalence des atomes de Li et H dans notre modèle et du tri des minima effectué lors de la croissance, il faut effectuer deux réoptimisations pour les structures non symétriques par rapport à l'échange de Li et H. Nous avons donc réoptimisé, en plus de la structure donnée par la croissance, la structure obtenue en intervertissant Li et H pour toutes les structures non symétriques des agrégats neutres jusqu'à Li_5H_5 .

Nous avons testé l'ordre énergétique obtenu. Le tableau III-7 montre pour les tailles considérées le nombre total de minima dans le potentiel, le nombre de structures non symétriques en Li et H, le nombre de minima et de points-selles obtenus en DFT, ainsi que la correspondance entre l'ordre dans le potentiel et en DFT.

Tableau III-7 : Nombre de minima dans le potentiel, nombre de structures non équivalentes en Li et en H pour les agrégats neutres, nombre de minima et de points-selles obtenus en DFT, et correspondance entre l'ordre des isomères en DFT et dans le potentiel de Li_2H_2 à Li_5H_5 .

Agrégat	Li_2H_2	Li_3H_2^+	Li_3H_3	Li_4H_3^+	Li_4H_4	Li_5H_4^+	Li_5H_5
minima potentiel	2	3	4	9	9	32	24
min. non symétriques	0	—	1	—	5	—	15
minima DFT	1	3	1	7	3	14	8
points-selles DFT	1	0	2	2	6	9	13
	1 → 1	1 → 1	1 → 1	1 → 1	1 → 1	1 → 1	6 → 1
Correspondance		2 → 2		3 → 2	2 → 2	2 → 2	1 → 2
Potentiel / DFT		3 → 3		5 → 3	5 → 3	3 → 3	10 → 3
				4 → 4		7 → 4	3 → 4
						10 → 5	7 → 5

On observe que pour toutes les tailles considérées, le nombre de minima est nettement moins important en DFT que dans le potentiel modèle et que certains minima dans le potentiel sont des points-selles en DFT. Il faut donc réoptimiser un nombre de structures nettement supérieur au nombre d'isomères que l'on veut obtenir. On voit cependant sur les exemples de Li_5H_4^+ et Li_5H_5 que la réoptimisation des dix isomères les plus stables dans le potentiel et

des structures correspondantes obtenues en intervertissant Li et H pour Li_5H_5 permet d'obtenir les cinq isomères les plus stables en DFT. Le nombre d'isomères à réoptimiser semble donc rester raisonnable.

Au vu de ces résultats et en tenant compte de la complexité croissante des surfaces lorsque la taille augmente, nous avons décidé de réoptimiser en DFT, pour toutes les tailles de Li_6H_5^+ à Li_8H_7^+ , les quinze isomères les plus stables obtenus par la croissance Monte Carlo, ainsi que les structures correspondantes obtenues en intervertissant Li et H pour les minima non symétriques en Li et H des agrégats neutres, ce qui peut se faire en un temps de calcul raisonnable.

1.3.2 Résultats

Regardons tout d'abord la complexité des surfaces de potentiel obtenues. Nous avons vu dans les tests effectués jusqu'à Li_5H_5 que le nombre de minima était plus petit en DFT que dans le potentiel. Dans le tableau III-8 sont reportés, pour les agrégats de Li_6H_5^+ à Li_8H_7^+ , le nombre de structures non équivalentes dans les quinze isomères de départ, le nombre de minima et de points-selles obtenus en DFT, l'intervalle d'énergie dans lequel les minima ont été obtenus et les densités de minima ρ en DFT et dans le potentiel par 0,1 ua d'énergie. La densité calculée en DFT est une estimation, car nous ne pouvons pas être complètement sûrs d'avoir obtenu tous les minima présents dans l'intervalle d'énergie considéré à partir des quinze structures de départ.

On peut déduire de ce tableau que, comme l'ont suggéré les tests jusqu'à Li_5H_5 , les surfaces d'énergie potentielle sont nettement moins complexes en DFT que dans le potentiel : la densité de minima est approximativement quatre fois moins importante. D'autre part, une proportion relativement grande de minima dans le potentiel sont des cols en DFT. Les valeurs propres du hessien de ces minima dans le potentiel n'étant pas toujours proches de zéro, cela montre que certaines parties de la surface d'énergie potentielle sont mal décrites dans le modèle. Enfin, on remarque qu'on a la même différence entre les agrégats chargés et les agrégats neutres que dans le potentiel : la densité de minima est beaucoup plus importante dans les agrégats chargés. Il semble donc que ce soit une propriété intrinsèque des agrégats.

Tableau III-8 : Nombre de minima non symétriques dans les quinze isomères de départ, nombre de minima et de points-selles obtenus en DFT, intervalles dans lesquels les minima ont été obtenus et densités de minima en DFT et dans le potentiel pour les agrégats de Li_6H_5^+ à Li_8H_7^+ .

Agrégat	Li_6H_5^+	Li_6H_6	Li_7H_6^+	Li_7H_7	Li_8H_7^+
minima non symétriques	—	6	—	8	—
nb de minima en DFT	5	8	8	8	8
nb de points-selles DFT	3	4	2	5	0
ΔE en DFT(ua)	0,022	0,042	0,020	0,030	0,014
ρ DFT (/0,1 ua)	23	19	40	27	57
ρ potentiel (/0,1 ua)	101,0	44,9	182,7	121,0	301,9

Comparons maintenant les structures obtenues dans le potentiel modèle et en DFT. Les structures des cinq isomères les plus stables données par la réoptimisation sont représentées figure III-7a et III-7b. Les atomes de lithium sont en bleu foncé, et les atomes d'hydrogène en rose. On peut tout de suite voir que, pour les extrema qui existent à la fois dans le potentiel et en DFT, la géométrie est conservée lors de la réoptimisation, comme on avait pu le voir pendant le test du potentiel. On observe cependant deux différences : les structures obtenues en DFT ne sont plus symétriques par rapport à l'échange de Li et de H, car le calcul *ab initio* tient compte notamment de l'énergie de polarisation, et les distances interatomiques sont plus courtes (voir tableau III-5 page 134).

Regardons enfin les conséquences de la réoptimisation sur l'aspect énergétique. Afin de déterminer l'erreur effectuée sur les énergies par notre modèle, nous avons comparé les énergies dans le potentiel modèle et en DFT sur un échantillon de 51 structures appartenant aux différentes familles observées dans le potentiel pour toutes les tailles de Li_2H^+ à Li_8H_7^+ . L'erreur relative moyenne obtenue est relativement faible : 5,7 %, l'erreur maximale étant de 7,7 %. Les énergies sont systématiquement plus basses dans le potentiel modèle, ce que l'on peut sans doute relier au puits plus profond dans le potentiel qu'en DFT pour Li_2H^+ . Cette erreur relativement faible est cependant encore trop grande pour obtenir des ordres énergétiques corrects en raison de la forte densité de minima. En effet, prenons l'exemple de Li_6H_6 . Une erreur relative de 5,7 % sur l'énergie représente approximativement 0,11 ua d'erreur absolue. La densité étant de 17 minima par 0,1 ua, 19 minima peuvent être présents dans cet intervalle d'énergie. Il faudrait une erreur sur les énergies plus de 20 fois plus faible pour

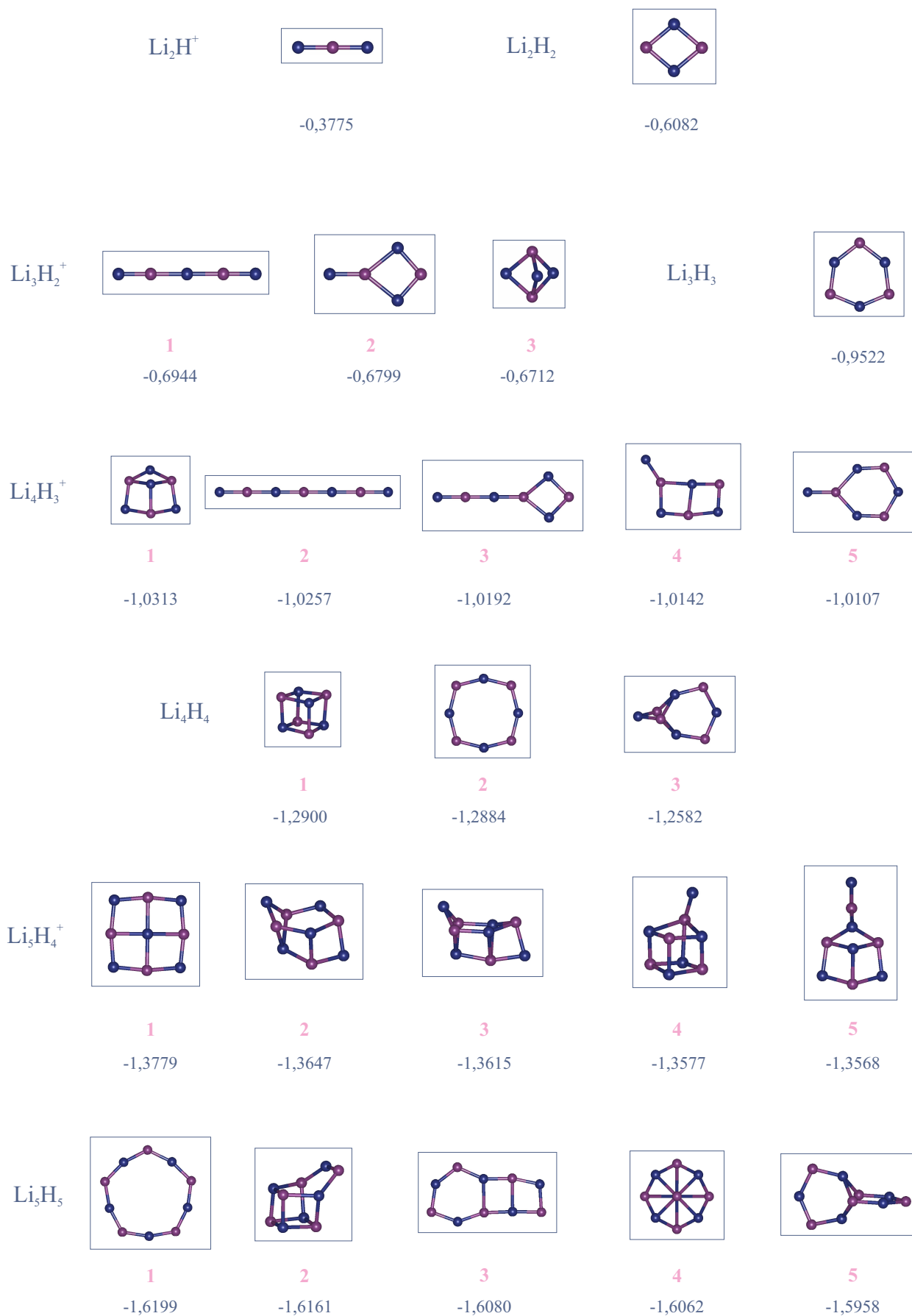


Figure III-7a : Structures et énergies de liaison (en ua) des isomères les plus stables des agrégats Li-H obtenus par la fonctionnelle de la densité.

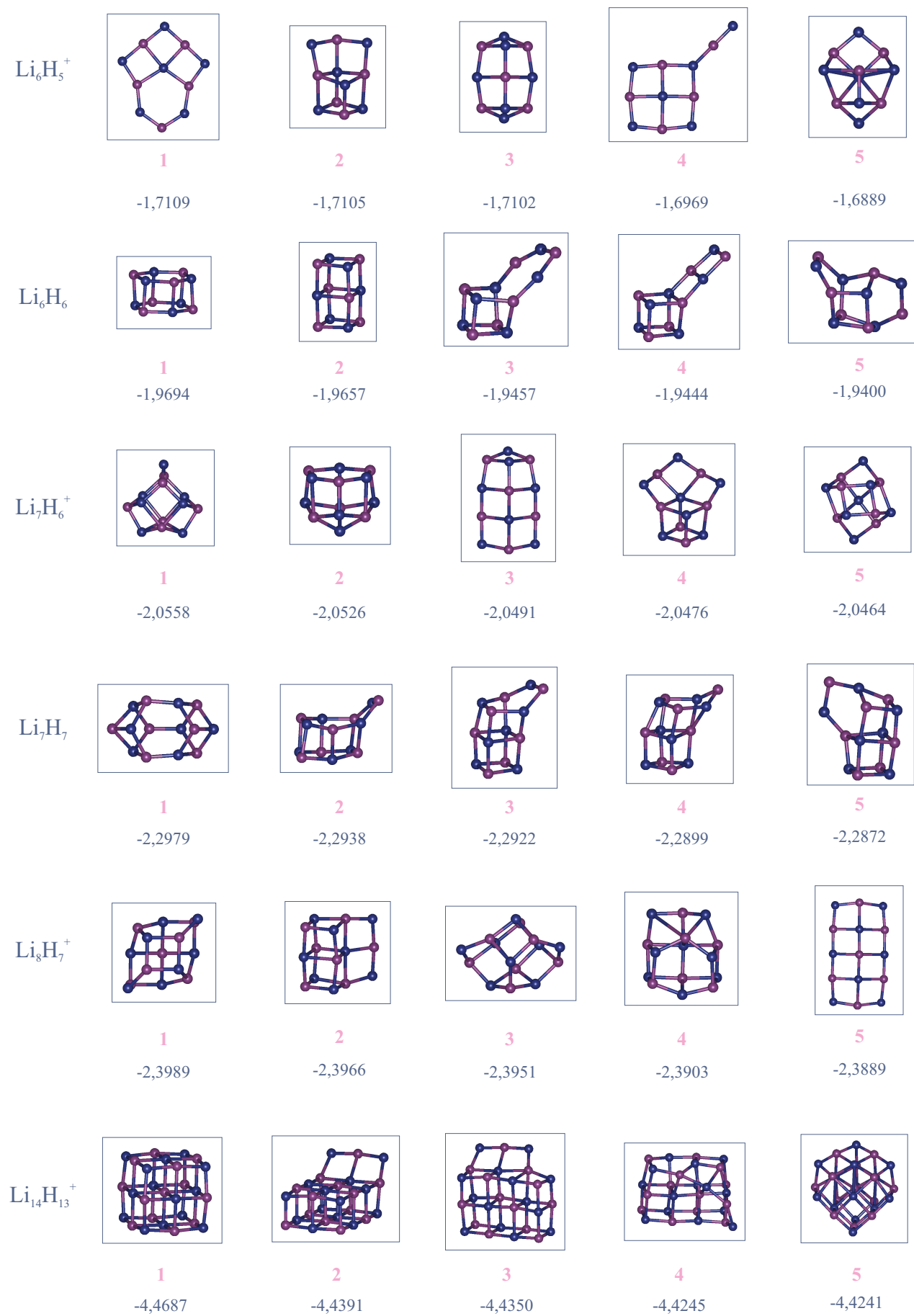


Figure III-7b : Structures et énergies de liaison (en ua) des isomères les plus stables des agrégats Li–H obtenus par la fonctionnelle de la densité.

pouvoir départager les différents minima et il est donc extrêmement difficile de reproduire exactement l'ordre énergétique à l'aide d'un potentiel modèle. Ceci est d'autant plus vrai sur les agrégats chargés, pour lesquels la densité est encore plus grande.

Le problème de la détermination de l'ordre énergétique correct est encore compliqué par le fait que la réoptimisation n'agit pas de la même façon sur toutes les familles. D'une part, certaines familles disparaissent presque entièrement lors de la réoptimisation, comme les "échelles", ou les familles pseudo-planes et linéaires, dont tous les membres dans les agrégats neutres sont des points-selles ou n'existent pas en DFT. D'autre part, certaines familles semblent plus déstabilisées par la réoptimisation, ce qui signifie que le potentiel modèle les stabilise excessivement par rapport à d'autres structures. Regardons par exemple l'énergie de liaison par atome de l'isomère le plus stable en fonction de la taille dans le potentiel et en DFT, qui est représentée figure III-8.

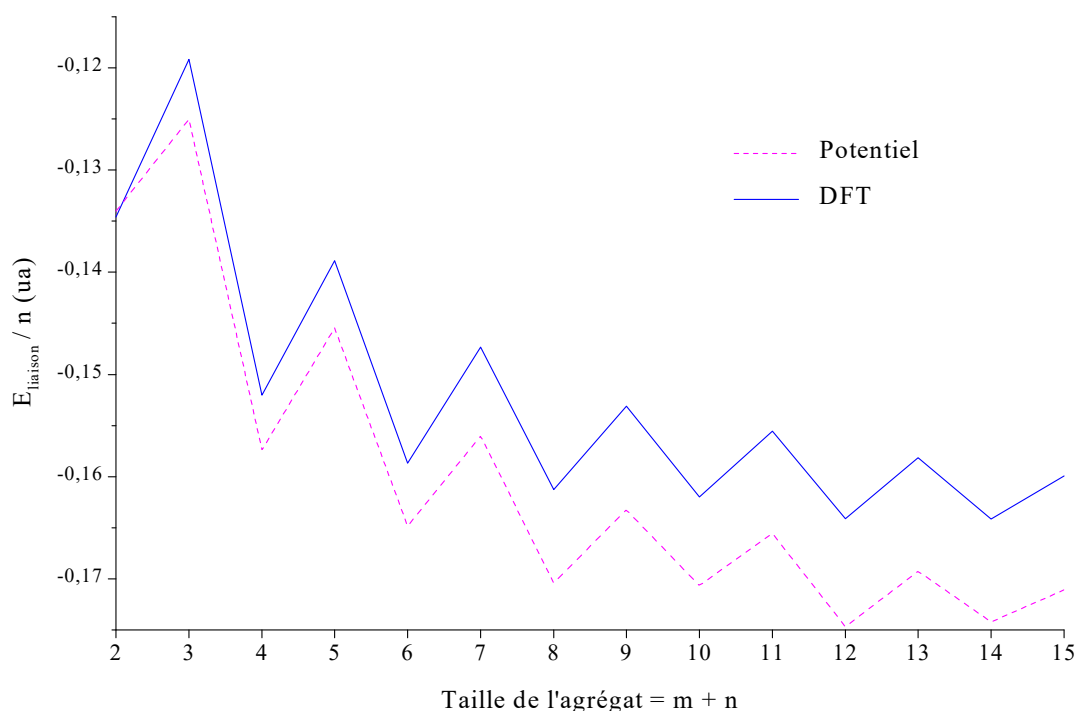


Figure III-8 : Energie de liaison par atome de l'isomère le plus stable des $Li_nH_m^{(+)}$ en fonction de $m+n$ dans le potentiel et en DFT.

On observe tout d'abord sur ces courbes une augmentation de l'énergie de liaison par atome avec la taille de l'agrégat. On peut l'expliquer, au moins de façon qualitative, grâce à un modèle très simple. Considérons que nos agrégats sont purement ioniques et que la distance entre premiers voisins r ne varie pas avec la taille de l'agrégat et calculons, en faisant le compte des interactions dans nos systèmes, une pseudo-constante de Madelung λ telle que

$E = \lambda/r$ pour différentes tailles. Les valeurs de λ obtenues pour les agrégats Li_nH_n avec $n \leq 4$, ainsi que les valeurs du rapport λ_n/λ_{n-1} calculé dans ce modèle très simple et les rapports E_n/E_{n-1} entre énergies de liaison par atome en DFT pour n et $n-1$ sont reportées dans le tableau III-9.

Tableau III-9 : valeurs de λ telle que $E = \lambda/r$, du rapport λ_n/λ_{n-1} dans notre modèle très simple et du rapport E_n/E_{n-1} en DFT pour Li_nH_n avec $n \leq 4$

n	λ	λ_n/λ_{n-1} modèle	E_n/E_{n-1} DFT
1	1	—	—
2	1,293	1,293	1,165
3	1,345	1,040	1,060
4	1,456	1,083	1,095

On voit que, pour r constant, λ augmente régulièrement et tend lentement vers la constante de Madelung pour un réseau cubique face centré comme celui de Li-H : 1,757 [BOW71]. D'autre part, les rapports λ_n/λ_{n-1} calculés dans notre modèle très simple sont en bon accord avec les rapports d'énergie calculés en DFT.

On observe également une alternance entre les agrégats neutres et les agrégats chargés. Cette alternance peut être expliquée par le fait que l'on ajoute une interaction Li^+-H^- de plus lorsqu'on ajoute H^- à $\text{Li}_n\text{H}_{n-1}^+$ que lorsqu'on ajoute Li^+ à Li_nH_n . Les agrégats neutres sont donc plus stables que les agrégats chargés. On remarque également deux tailles pour lesquelles l'énergie de liaison par atome dans le potentiel est en valeur absolue plus grande que pour les tailles environnantes, alors que ce n'est pratiquement pas le cas en DFT. Il s'agit de Li_4H_4 et Li_6H_6 , pour lesquels les isomères les plus stables sont respectivement le cube et deux cubes superposés. Ceci montre que les structures cubiques sont énergétiquement favorisées dans le potentiel, alors qu'elles ne semblent pas l'être en DFT.

Afin de préciser l'effet de la réoptimisation sur les différentes familles, nous avons choisi cinq familles : linéaire, cyclique, cubique, hexagonale 2D et hexagonale 3D, pour lesquelles nous avons comparé les résultats dans le potentiel et en DFT. A partir de Li_6H_5^+ , les isomères cycliques et linéaires ne sont pas présents dans les quinze isomères les plus stables dans la croissance que nous avons réoptimisés. Nous les avons donc cherché dans la liste complète des minima obtenus dans le potentiel, puis réoptimisés en DFT. Dans les cas de

Li_7H_7 et Li_8H_7^+ , l'isomère linéaire n'a pas été obtenu par la croissance en raison de son énergie, plus haute que celle du dernier isomère obtenu. Nous l'avons donc construit, puis réoptimisé dans le potentiel et en DFT.

Tableaux III-10 : Positions dans l'ordre énergétique des membres des différentes familles en fonction de la taille dans le potentiel et en DFT. ^a Position estimée d'après l'énergie obtenue pour l'isomère et celle du dernier isomère trouvé en DFT.

Tableau III-10a : Famille linéaire			Tableau III-10b : Famille cyclique		
Agrégat	Potentiel	DFT	Agrégat	Potentiel	DFT
Li_5H_4^+	17	7	Li_5H_5	6	1
Li_5H_5	24	$\approx 10^a$	Li_6H_6	36	3
Li_6H_5^+	83	$\approx 15^a$	Li_7H_7	133	8
Li_6H_6	68	$\approx 15^a$			
Li_7H_6^+	195	$\approx 15^a$			
Li_7H_7	> 150	$\approx 20^a$			

Tableau III-10c : Famille hexagonale 3D			Tableau III-10d : Famille hexagonale 2D		
Agrégat	Potentiel	DFT	Agrégat	Potentiel	DFT
Li_6H_6	2	1	Li_6H_5^+	4	1
Li_7H_6^+	4	2	Li_6H_6	6	3
Li_7H_7	10	2	Li_7H_6^+	1	6
			Li_7H_7	13	6
			Li_8H_7^+	13	1

Tableau III-10e : Famille cubique		
Agrégat	Potentiel	DFT
Li_5H_5	1	2
Li_6H_5^+	1	2
Li_6H_6	1	2
Li_7H_6^+	2	3
Li_7H_7	1	2

Les tableaux III-10 rassemblent les positions dans l'ordre énergétique des membres des différentes familles considérées en fonction de la taille dans le potentiel et en DFT. On observe tout d'abord dans les tableaux III-10a et III-10b que pour tous les agrégats à partir de Li_5H_4^+ , la position dans l'ordre énergétique en DFT des structures cycliques et linéaires est très inférieure à celle dans le potentiel. Cela a en particulier pour conséquence que la réoptimisation des quinze isomères les plus stables dans le potentiel ne permet pas d'obtenir

le dodécagone pour Li_6H_6 , alors qu'il s'agit du troisième isomère le plus stable en DFT. Cette déstabilisation des minima linéaires et surtout des minima cycliques a donc des conséquences importantes sur l'objectif que nous nous sommes fixés, c'est-à-dire pouvoir être raisonnablement sûrs des cinq isomères les plus stables en DFT pour les tailles considérées. On remarque également que la famille cubique est légèrement stabilisée dans le potentiel, comme on l'avait vu sur la courbe d'énergie de liaison, tandis que les deux familles hexagonales sont déstabilisées, à l'exception de l'isomère hexagonal 2D de Li_7H_6^+ (voir tableaux III-10 c,d,e).

Ces différences de traitement des diverses familles par le potentiel sont confirmées si l'on analyse les différences d'énergie entre le potentiel et la DFT en fonction de la taille.

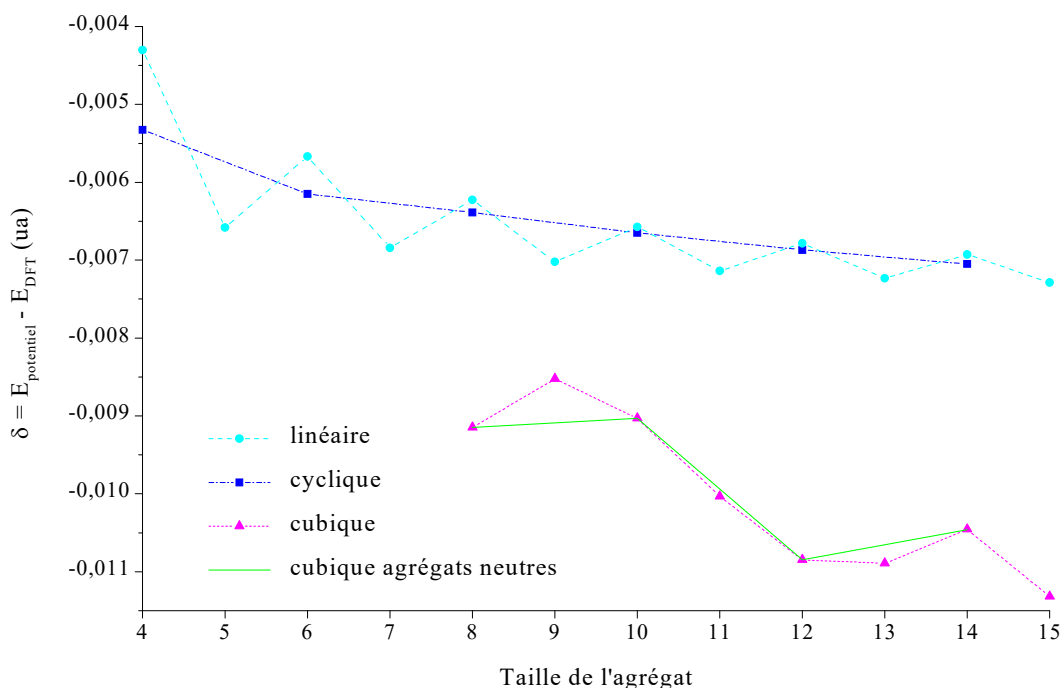


Figure III-9 : Différence d'énergie entre le potentiel et la DFT en fonction de la taille pour les familles linéaire, cyclique et cubique.

Nous avons représenté figure III-9 ces différences d'énergie pour les familles linéaires, cycliques et cubiques. Nous ne montrons pas les différences d'énergie observées dans le cas des deux familles hexagonales, car celles-ci sont moins faciles à interpréter en raison de la plus grande hétérogénéité de la famille hexagonale 2D et du peu de points (trois) pour la famille hexagonale 3D.

On observe sur la figure III-9 que les familles cycliques et linéaires se comportent de la même façon, à l'alternance entre agrégats neutres et agrégats chargés observée dans les structures linéaires près : les différences entre la courbe dans le potentiel et la courbe DFT augmentent régulièrement, avec la même pente. Cela est cohérent avec la forte déstabilisation des deux familles dans le potentiel. En revanche, le comportement est assez différent pour la famille cubique : la différence d'énergie entre les deux courbes augmente globalement, mais pas de façon régulière. On observe tout d'abord une différence d'énergie à peu près constante pour les agrégats entre Li_4H_4 et Li_5H_5 , puis un décrochement de la courbe, nettement visible si l'on ne considère que les agrégats neutres, et enfin une différence d'énergie plus élevée, également approximativement constante pour les agrégats entre Li_6H_6 et Li_8H_7^+ . Ce décrochement correspond à la formation d'un deuxième cube, ce qui montre qu'on a bien une stabilisation excessive des structures cubiques dans le potentiel.

1.3.3. Conclusion

La comparaison des résultats obtenus avec le potentiel modèle et en DFT nous permet de conclure sur la qualité du modèle choisi. On a pu voir que, malgré sa simplicité, notre modèle donne de bonnes structures de départ pour la réoptimisation par une méthode *ab initio*. Cela rend possible l'obtention, au niveau *ab initio*, des minima les plus stables des agrégats de taille relativement grande comme Li_7H_7 ou $\text{Li}_{14}\text{H}_{13}^+$, grâce à l'association de la croissance Monte Carlo et de la DFT.

L'exploration des surfaces de potentiel nécessite cependant de prendre quelques précautions en raison des limitations de notre modèle. Il faut tout d'abord réoptimiser un nombre plus important de minima dans le potentiel que le nombre de minima que l'on veut obtenir, car une proportion non négligeable de minima dans le potentiel ne correspond à aucun point stationnaire ou seulement à des points-selles en *ab initio*. De plus, afin de tenir compte de la déstabilisation excessive de certaines familles de structures dans le potentiel, il faut réoptimiser certains minima hauts en énergie dans le potentiel, en particulier les structures cycliques planes.

L'ajout de l'énergie de polarisation dans notre potentiel permettrait probablement de résoudre, au moins en partie, ce problème de stabilisation excessive de certaines structures. En effet, l'étude de Na-F a montré que l'introduction de la polarisation modifiait l'ordre des

isomères [CAL98] et les résultats obtenus sur les cinq isomères les plus stables avec le potentiel prenant en compte la polarisation sont beaucoup plus satisfaisants que ceux de notre potentiel. On peut le voir sur le tableau III-11, qui montre la position dans le potentiel utilisé pour NaF [CAL98] et dans le nôtre des minima les plus stables en DFT pour les agrégats Li_6H_5^+ , Li_6H_6 , Li_7H_6^+ et Li_8H_7^+ , pour lesquels notre modèle ne détermine pas correctement l’isomère le plus stable.

Tableau III-11 : Positions dans le potentiel utilisé pour NaF et dans notre potentiel des minima les plus stables en DFT pour Li_6H_5^+ , Li_6H_6 , Li_7H_6^+ et Li_8H_7^+ .

Agrégat	Na–F	Li–H
Li_6H_5^+	2	4
Li_6H_6	1	2
Li_7H_6^+	1	3
Li_8H_7^+	2	13

En revanche, les résultats sur Na–F ne donnent pas de réponse quant aux isomères cycliques, ceux-ci ne figurant pas non plus parmi les cinq isomères les plus stables dans le potentiel avec polarisation pour les agrégats plus grands que Na_4F_4 . D’autre part, l’ajout de ce terme de polarisation dans le modèle est assez délicat, car il semble que l’utilisation des polarisabilités expérimentales pour le calcul de l’énergie de polarisation ne donne pas de résultats satisfaisants [GIR93]. Il faut donc également ajuster ces paramètres sur un système judicieusement choisi. Dans Na–F, par exemple, les “polarisabilités” optimales sont trois fois plus petites que celles obtenues expérimentalement.

1.4 Propriétés des agrégats Li–H

1.4.1 Influence de la covalence

Le but de cette étude d’agrégats iono-covalents est de déterminer l’influence de la covalence dans la liaison. Nous avons vu que dans le cas des agrégats d’hydrure de lithium, les résultats du potentiel et de la DFT sont relativement proches. La perturbation de la covalence est donc faible, et pratiquement inexistante pour les plus petites tailles (jusqu’à Li_4H_4). En particulier, la covalence n’a qu’un effet perturbatif sur les structures des agrégats, qui sont conservées lors de la réoptimisation en DFT. Quant aux différences d’ordre énergétique, la

comparaison avec les agrégats de fluorure de sodium a montré qu'elles peuvent probablement être diminuées par l'introduction de l'énergie de polarisation, que l'on intègre traditionnellement au modèle ionique. Nous ne rentrerons pas ici dans le débat concernant le lien entre polarisation et covalence (voir chapitre I).

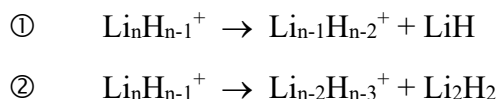
La faible part de covalence dans la liaison est confirmée par l'analyse de population effectuée par la méthode NBO (Natural Bonding Orbital) [GRC92] sur certains agrégats étudiés. On obtient en effet des charges moyennes de +0,83 sur les atomes de lithium.

1.4.2 Familles

La réoptimisation en DFT a montré qu'il existe dans les agrégats Li-H des familles de structures qui sont retrouvées d'une taille à l'autre. La figure III-10 représente les familles principales obtenues au niveau B3LYP. A partir de Li₆H₆, excepté quelques rares représentants des familles cycliques dans les agrégats neutres et pseudo-planes dans les agrégats chargés, la grande majorité des isomères les plus stables appartiennent aux familles compactes, c'est-à-dire cubique, hexagonale 2D ou hexagonale 3D. De plus, on observe une compétition entre ces familles pour le minimum global, aucune famille n'étant prépondérante dans la gamme de tailles étudiées. On remarque enfin une proportion importante d'isomères hybrides entre deux familles parmi les cinq isomères les plus stables (voir figure III-7) : isomères 3 de Li₅H₅, 4 de Li₆H₅⁺, 3 et 4 de Li₆H₆ et 5 de Li₇H₇.

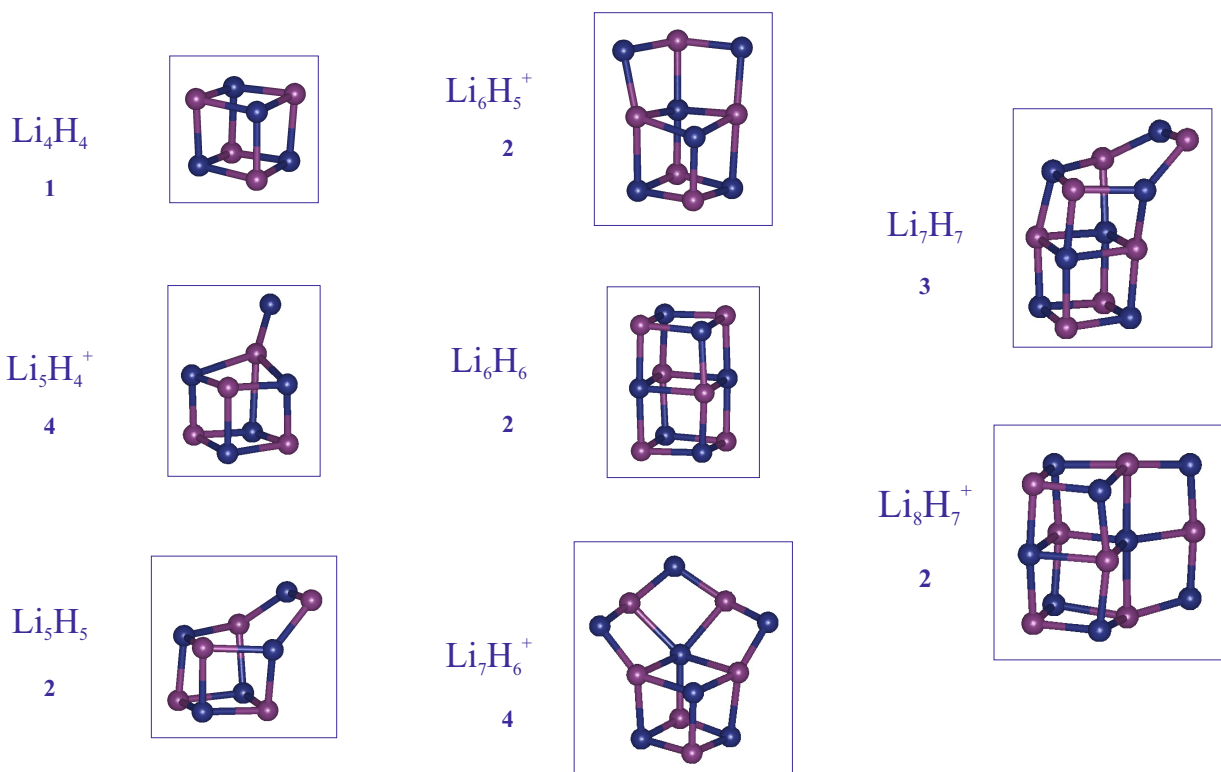
1.4.3 Comparaison avec l'expérience

Les tailles étudiées nous permettent de comparer dans un certain nombre de cas nos résultats avec les résultats expérimentaux obtenus sur la dissociation des agrégats Li_nH_{n-1}⁺ par R. Antoine [ADR96]. R. Antoine a montré que, lors de la dissociation unimoléculaire des agrégats Li_nH_{n-1}⁺ avec n compris entre 6 et 12, seules deux voies étaient observées :

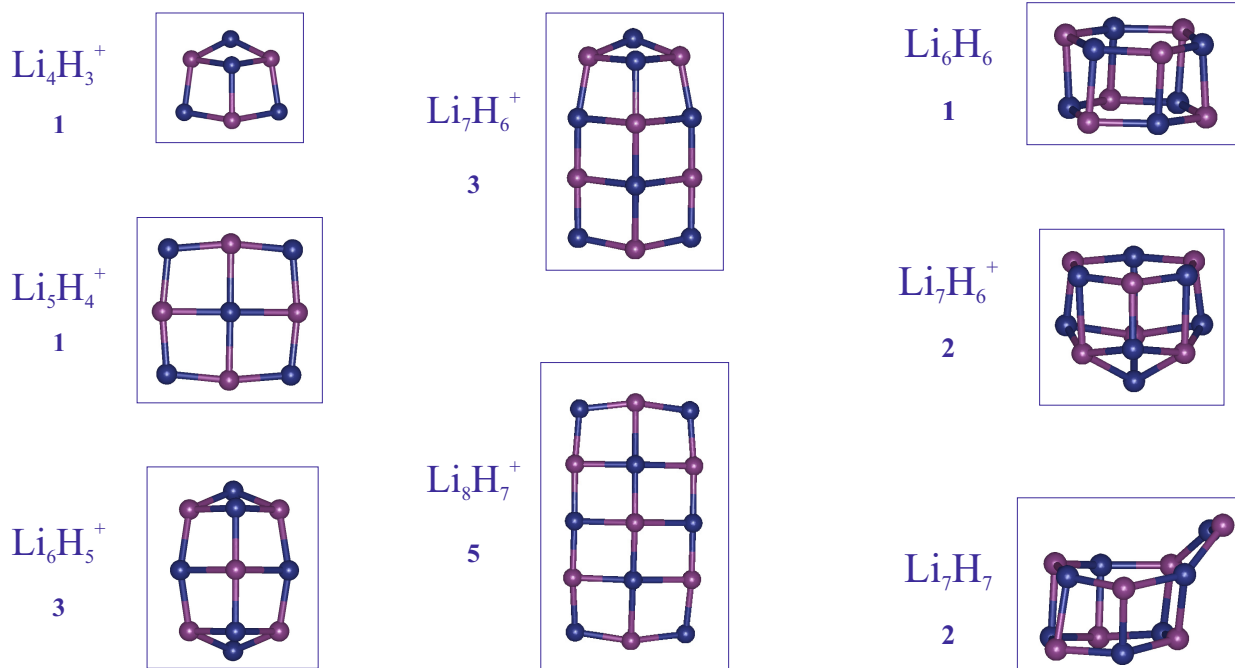


Il a d'autre part mesuré les rapports de branchement entre ces deux voies, c'est-à-dire les pourcentages de LiH et Li₂H₂ observés pour les différentes tailles. La figure III-11 montre les pourcentages de LiH observés en fonction de la taille pour les agrégats de Li₆H₅⁺ à Li₉H₈⁺.

Famille cubique



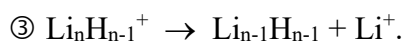
Famille pseudo-plane



Famille hexagonale 3D

Figure III-10 : Exemples de familles observées dans les agrégats Li-H

Afin d'interpréter ces résultats expérimentaux, nous avons considéré trois voies de dissociation, les deux voies observées expérimentalement, ainsi que la voie :



Nous n'avons pas retenu pour cette étude la voie conduisant à $\text{Li}_{n-1}\text{H}_{n-1}^+ + \text{Li}$, car les calculs effectués en considérant le potentiel d'ionisation vertical de $\text{Li}_{n-1}\text{H}_{n-1}$ ont montré qu'elle est approximativement 3 eV au dessus des voies $\textcircled{1}$ et $\textcircled{2}$. Nous supposons que cette voie reste nettement au-dessus même si l'on considère le potentiel d'ionisation adiabatique. Nous avons donc calculé les différences d'énergie entre $\text{Li}_n\text{H}_{n-1}^+$, $\text{Li}_{n-1}\text{H}_{n-2}^+ + \text{LiH}$, $\text{Li}_{n-2}\text{H}_{n-3}^+ + \text{Li}_2\text{H}_2$ et $\text{Li}_{n-1}\text{H}_{n-1} + \text{Li}^+$ pour n compris entre 6 et 8, ainsi que la différence d'énergie entre $\text{Li}_8\text{H}_7^+ + \text{LiH}$ et $\text{Li}_7\text{H}_6^+ + \text{Li}_2\text{H}_2$ qui nous permet d'obtenir des informations sur la dissociation de Li_9H_8^+ , même si nous n'avons pas étudié cette taille. Nous avons considéré pour chaque agrégat l'énergie de l'isomère le plus stable corrigée par l'énergie de point zéro.

Les résultats obtenus sont représentés figure III-12.

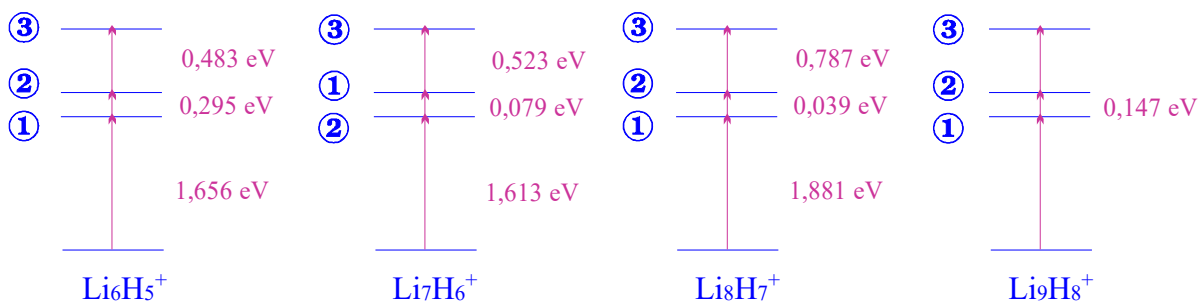


Figure III-12 : Différences d'énergie calculées entre les différentes voies de dissociation des agrégats $\text{Li}_n\text{H}_{n-1}^+$.

On observe sur cette figure que les voies $\textcircled{1}$ et $\textcircled{2}$ sont dans chaque cas très proches en énergie et nettement plus basses que la voie $\textcircled{3}$, ce qui est cohérent avec le fait que cette dernière voie n'est jamais observée. Certes, les différences d'énergie entre les voies $\textcircled{1}$ et $\textcircled{2}$ sont de l'ordre de la précision que l'on peut attendre, environ 0,1 eV, sauf pour Li_6H_5^+ , mais on observe dans les quatre cas un accord au moins qualitatif avec l'expérience. En effet, on observe dans les résultats aussi bien théoriques qu'expérimentaux une différence entre les

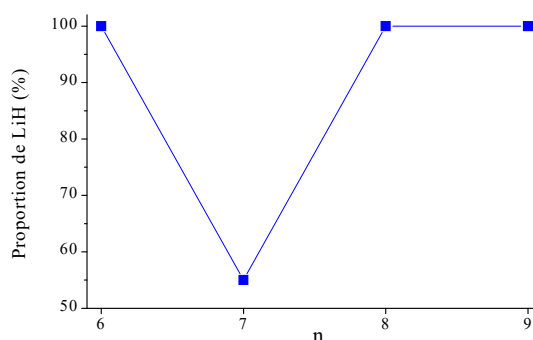


Figure III-11 : Pourcentage de LiH observé lors de la dissociation de $\text{Li}_n\text{H}_{n-1}^+$ en fonction de n.

dissociations des agrégats Li_6H_5^+ , Li_8H_7^+ et Li_9H_8^+ d'une part, et la dissociation de Li_7H_6^+ d'autre part. Dans le premier cas, la voie ①, qui est la seule observée, est la plus basse théoriquement, alors que dans le deuxième cas, la voie conduisant à Li_2H_2 est la plus basse, les deux voies étant observées dans l'expérience. Si la théorie statistique s'applique, l'obtention de LiH dans une proportion aussi importante (55 %) lors de la dissociation de Li_7H_6^+ suppose les deux voies à la même énergie. Une interprétation possible est la présence d'une barrière d'activation dans le processus d'évaporation de Li_2H_2 , ce qui expliquerait également pourquoi on observe uniquement LiH lors de la dissociation de Li_8H_7^+ .

L'existence de cette barrière n'est pas incompatible avec l'analyse des structures obtenues dans notre étude théorique (voir figures III-7a et III-7b pages 144-145). On remarque en effet que quelle que soit la taille, il est toujours facile de perdre LiH . En revanche, les structures des isomères les plus stables de Li_8H_7^+ et surtout de Li_7H_6^+ rendent difficile la perte d'une molécule de Li_2H_2 . Cette perte est probablement plus facile dans le cas de Li_6H_5^+ , mais la voie conduisant à Li_2H_2 est dans ce cas défavorisée énergétiquement, étant 0,3 eV au-dessus de celle conduisant à LiH .

Cette comparaison avec l'expérience montre que l'on peut avoir une certaine confiance en nos résultats *ab initio*, en particulier en ce qui concerne les énergies obtenues. Il faudrait cependant étudier d'autres cas pour améliorer la statistique. En revanche, les différences d'énergie trouvées sont beaucoup plus faibles que la précision du potentiel modèle. Un raffinement important du modèle est nécessaire si on veut qu'il permette d'interpréter les résultats expérimentaux.

1.4.4 Transition vers l'état solide

On peut se demander si on observe déjà dans les tailles étudiées une transition vers l'état solide. LiH cristallise dans un réseau cubique face centrée composé alternativement d'atomes de lithium et d'hydrogène, avec un lithium et un hydrogène distants de $a/2$, où a est le paramètre de maille. Ce paramètre de maille est égal à 4,08 Å, la distance entre Li et H est donc de 3,858 ua (2,04 Å) [VVK92]. Nous avons vu dans la description des isomères obtenus que jusqu'à Li_7H_7 , si la structure cubique est parmi les structures les plus stables, elle n'est pas encore la plus stable. Elle est en revanche la plus stable et assez largement dans le cas de $\text{Li}_{14}\text{H}_{13}^+$. On peut cependant remarquer que les distances interatomiques sont

beaucoup plus faibles dans nos agrégats que dans le solide : 1,86 Å entre premiers voisins dans Li_4H_4 , 1,82 Å dans Li_6H_6 , 1,86 Å dans $\text{Li}_{14}\text{H}_{13}^+$, alors que la distance Li–H calculée en DFT dans la molécule LiH (1,63 Å) est plus grande que la distance expérimentale (1,59 Å) [HH79]. Ce résultat est général : pour tous les agrégats ioniques, la distance interatomique dans le solide est plus grande que la distance d'équilibre dans la molécule isolée [ALA95]. En effet, le nombre de premiers voisins étant plus grand dans le solide, les atomes doivent être plus éloignés afin de diminuer l'empêchement stérique. On observe donc dans tous les cas une augmentation des distances lors du passage des agrégats au solide. Cette différence dans les distances explique pourquoi l'énergie de liaison du solide est inférieure au produit de l'énergie de liaison de la molécule par la constante de Madelung. Il semble en revanche que l'augmentation des distances en fonction de la taille soit beaucoup plus rapide dans les agrégats Na–Cl que dans les agrégats Li–H, puisque pour $\text{Na}_{14}\text{Cl}_{14}$ la distance entre premiers voisins est déjà de 2,80 Å, alors que celle dans le solide est de 2,82 Å [ALA95].

Regardons maintenant l'aspect énergétique. On peut voir sur la figure III-8 (page 146), qui montre l'énergie de liaison par atome dans les tailles considérées, que cette énergie est de 0,160 ua/atome pour Li_8H_7^+ et de 0,165 ua/atome dans $\text{Li}_{14}\text{H}_{13}^+$. Or l'énergie de cohésion de LiH solide par rapport aux ions séparés est de 0,172 ua/atome [BOW71]. On voit donc que si l'on suppose que l'erreur obtenue en B3LYP sur l'énergie de cohésion du cristal est faible, on est déjà très proche du solide en ce qui concerne l'énergétique, ce qui est assez surprenant. En effet, l'énergie du solide correspond à un rapport surface sur volume tendant vers zéro, alors que pour $\text{Li}_{14}\text{H}_{13}^+$, il n'y a qu'un seul atome d'hydrogène au centre, les vingt-six autres atomes de l'agrégat étant en surface. On a donc un seul atome saturé, et ce seulement en ce qui concerne ses premiers voisins, mais ceci est compensé à peu près exactement par une distance entre plus proches voisins nettement plus courte, ce qui augmente l'énergie d'interaction. La convergence vers la distance d'équilibre du solide sera, elle, probablement beaucoup plus lente.

2 Agrégats d'hydroxyde d'argent et de sodium

2.1 Procédure

2.1.1 Stratégie

Le but de cette étude est, entre autres, d'évaluer la perturbation de la covalence dans une liaison ionique sur les propriétés structurales et énergétiques, et de voir si l'on peut par conséquent étudier des agrégats iono-covalents en partant d'un potentiel modèle purement ionique. Après la comparaison entre résultats d'un potentiel modèle ionique et résultats *ab initio*, une autre manière de faire est de comparer un système fortement ionique et un système relativement covalent. Nous avons donc étudié dans cette deuxième partie deux types de systèmes, un très ionique, Na–OH, et un autre où l'influence de la covalence est plus importante, Ag–OH, à partir des structures obtenues dans le potentiel modèle pour les agrégats Li–H, considérées comme des structures ioniques standard. Notre stratégie a été de reprendre tous les isomères obtenus pour les différentes tailles lors de l'étude des agrégats Li–H, de remplacer Li par Na et Ag, et H par O, puis d'effectuer une homothétie sur les distances de liaison pour tenir compte du fait que Ag et Na d'une part et O d'autre part sont plus volumineux que Li et H, de rajouter les atomes d'hydrogène du groupe OH à 0,97 Å de l'oxygène et le plus loin possible des atomes d'argent ou de sodium voisins, et enfin de réoptimiser les structures obtenues en *ab initio*. Les distances de liaison de références prises pour l'homothétie sont les distances de liaison Ag–O et Na–O dans $\text{Ag}_2(\text{OH})_2$ et $\text{Na}_2(\text{OH})_2$, en raison des trop petites distances observées dans les monomères. Nous avons ainsi étudié les agrégats $\text{Ag}_n(\text{OH})_n$, $\text{Ag}_n(\text{OH})_{n-1}^+$, $\text{Na}_n(\text{OH})_n$ et $\text{Na}_n(\text{OH})_{n-1}^+$ pour $n \leq 4$.

2.1.2 Choix des méthodes et des bases

En ce qui concerne le choix de la méthode de calcul, une deuxième partie de l'étude en vue de la comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus par C. Bréchnac, Ph. Cahuzac *et al.* [BCT98] inclura l'étude d'agrégats riches en métal, donc comportant des liaisons métal-métal. Il faut donc choisir une méthode permettant de décrire correctement ce type de liaison pour un coût raisonnable. C'est le cas des méthodes de la fonctionnelle de la densité (voir chapitre 1), que nous avons retenues. Nous avons plus précisément choisi d'utiliser la méthode B3LYP, comme dans le cas des agrégats Li–H. Jusqu'à $\text{Ag}_3(\text{OH})_3$ et $\text{Na}_3(\text{OH})_3$,

l'optimisation de géométrie et le calcul des énergies ont été effectués au niveau B3LYP, alors que pour les agrégats de taille supérieure, les énergies ont été calculées dans la géométrie optimisée dans l'approximation locale. En raison des temps de calculs très importants qui auraient été nécessaires, aucune fréquence n'a été déterminée pour vérifier la nature des extrema obtenus dans le cas des agrégats Ag–OH, mais les optimisations ont été faites sans symétrie à partir de structures légèrement distordues et ne présentant pas de symétrie, ce qui doit permettre d'éviter d'obtenir des cols.

Voyons maintenant les bases d'orbitales atomiques utilisées. Pour l'argent, nous avons choisi d'utiliser un pseudo-potential afin de décrire les électrons de cœur. Nous avons inclus dans le cœur les électrons 1s, 2s, 2p, 3s, 3p et 3d, et laissé hors de celui-ci les électrons 4s, 4p, 4d et 5s. Nous verrons dans le paragraphe 2.3.1 que les orbitales 4d, en particulier, jouent un rôle dans la liaison Ag–O et qu'il faut les prendre en compte explicitement. Nous avons utilisé le pseudo-potential relativiste de LaJohn *et al.* et la base associée (4s4p4d/3s2p3d) [LCR87]. Ce pseudo-potential, développé pour les méthodes *ab initio* traditionnelles, donne également de bons résultats en DFT car il ne concerne qu'un très petit cœur. La polarisabilité négligée avec l'utilisation de ce pseudo-potential est celle du cœur, soit celle de Ag¹⁹⁺, qui est très faible. La polarisabilité de Ag⁺ calculée avec cette base est de 5,03 ua³, ce qui est seulement la moitié de la polarisabilité expérimentale, qui est de 10,05 ua³ [FKS76], mais la seule façon de l'améliorer est de rajouter des orbitales f, ce qui augmenterait les temps de calcul de façon très importante.

Dans le cas des atomes de sodium en revanche, nous n'avons pas utilisé de pseudo-potential, car ne pas tenir compte explicitement des électrons 1s, 2s et 2p revient à négliger la polarisabilité de Na⁺, qui est nettement plus importante que celle de Li⁺ : 1,01 ua³ contre 0,19 ua³ [FKS76]. Nous avons donc choisi une base standard 6-31G* complétée par une fonction de polarisation d (0,725), qui donne une polarisabilité de Na⁺ égale à 0,86 ua³, contre 1,01 ua³ expérimentalement. Enfin, pour O et H, les bases 6-31G standard de Pople [HRS86], complétées par une orbitale de polarisation (O : 0,165 ; H : 0,073) ont été utilisées.

2.2 Etude des agrégats Na–OH

2.2.1 Analyse de population

Afin de confirmer le caractère fortement ionique des agrégats d’hydroxyde de sodium, nous avons effectué à l’aide de la méthode NBO [GRC92] des analyses de population sur différents agrégats. Ces analyses montrent qu’il n’y a que 0,03 électron sur l’orbitale 3s de l’atome de sodium dans NaOH, 0,08 dans Na₂(OH)₂ et 0,07 en moyenne dans Na₄(OH)₃⁺. Dans tous ces agrégats, l’atome de sodium est donc pratiquement chargé une fois plus, ce qui confirme le fort caractère ionique de la liaison Na–O.

2.2.2 Isomères obtenus

Les figures III-13a et III-13b montrent les géométries des isomères obtenus par la réoptimisation en DFT des structures ioniques “standard”, ainsi que leur énergie de liaison par rapport aux ions Na⁺ et OH⁻. Les atomes de sodium sont représentés en bleu foncé, les atomes d’oxygène en rose, et les atomes d’hydrogène en gris. On peut constater que les structures obtenues pour Li–H sont pratiquement conservées. Une comparaison plus précise sera effectuée dans le paragraphe 2.2.4.

2.2.3 Comparaison avec l’expérience

Nous disposons de résultats expérimentaux sur la dissociation des agrégats Na_n(OH)_{n-1}⁺ pour $n \leq 20$ obtenus par C. Bréchignac *et al.* [BCT98]. Les expériences montrent en particulier que pour les agrégats Na_n(OH)_{n-1}⁺ avec $n = 13$ et 17 , la dissociation produit des agrégats Na₂(OH)₂ et Na₄(OH)₄, que pour $n = 7$ et 16 , on observe uniquement la formation d’agrégats Na₂(OH)₂, alors que pour $n = 5$, seul NaOH est formé.

Afin d’interpréter ces résultats, et en particulier de mieux comprendre la différence entre Na₅(OH)₄⁺ et les agrégats de plus grande taille, nous avons calculé l’énergie des voies de dissociation de Na₅(OH)₄⁺. D’autre part, si on considère les structures obtenues pour les agrégats d’hydrure de lithium et le fait que les plus gros agrégats se dissocient en formant Na₄(OH)₄, qui est de structure cubique, on peut supposer que ces agrégats ont au moins une partie cubique. On peut alors modéliser leur dissociation par celle de l’isomère cubique de Na₄(OH)₄.

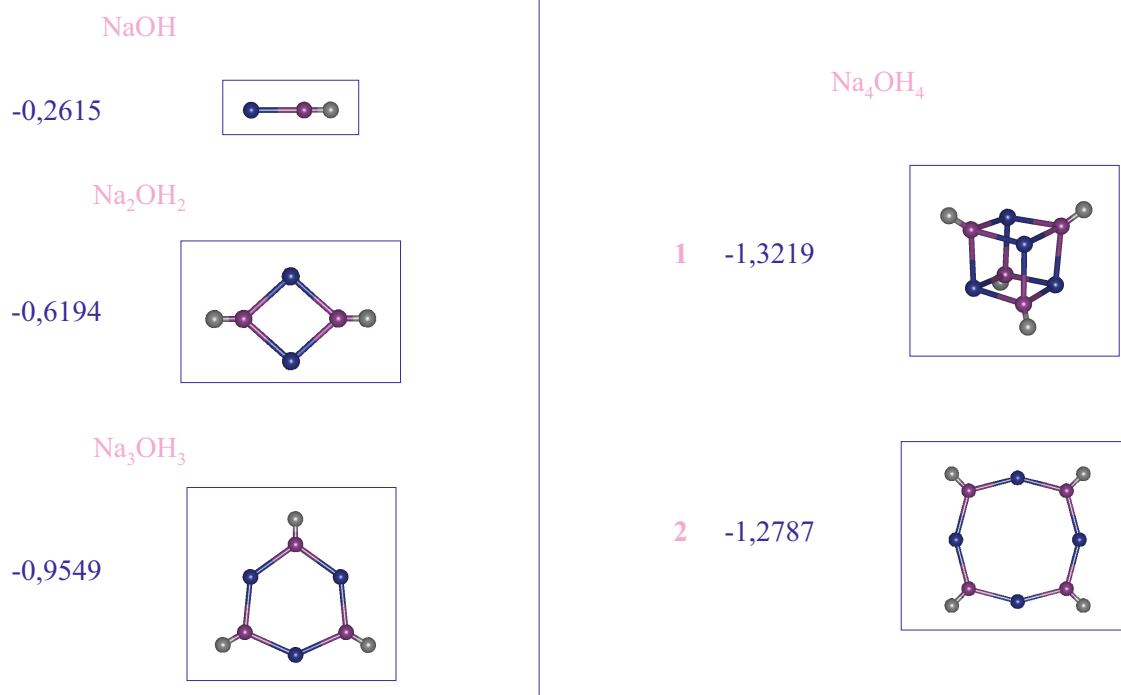


Figure III-13a : Isomères des agrégats Na_n(OH)_n, ainsi que leurs énergies de liaison en unités atomiques.

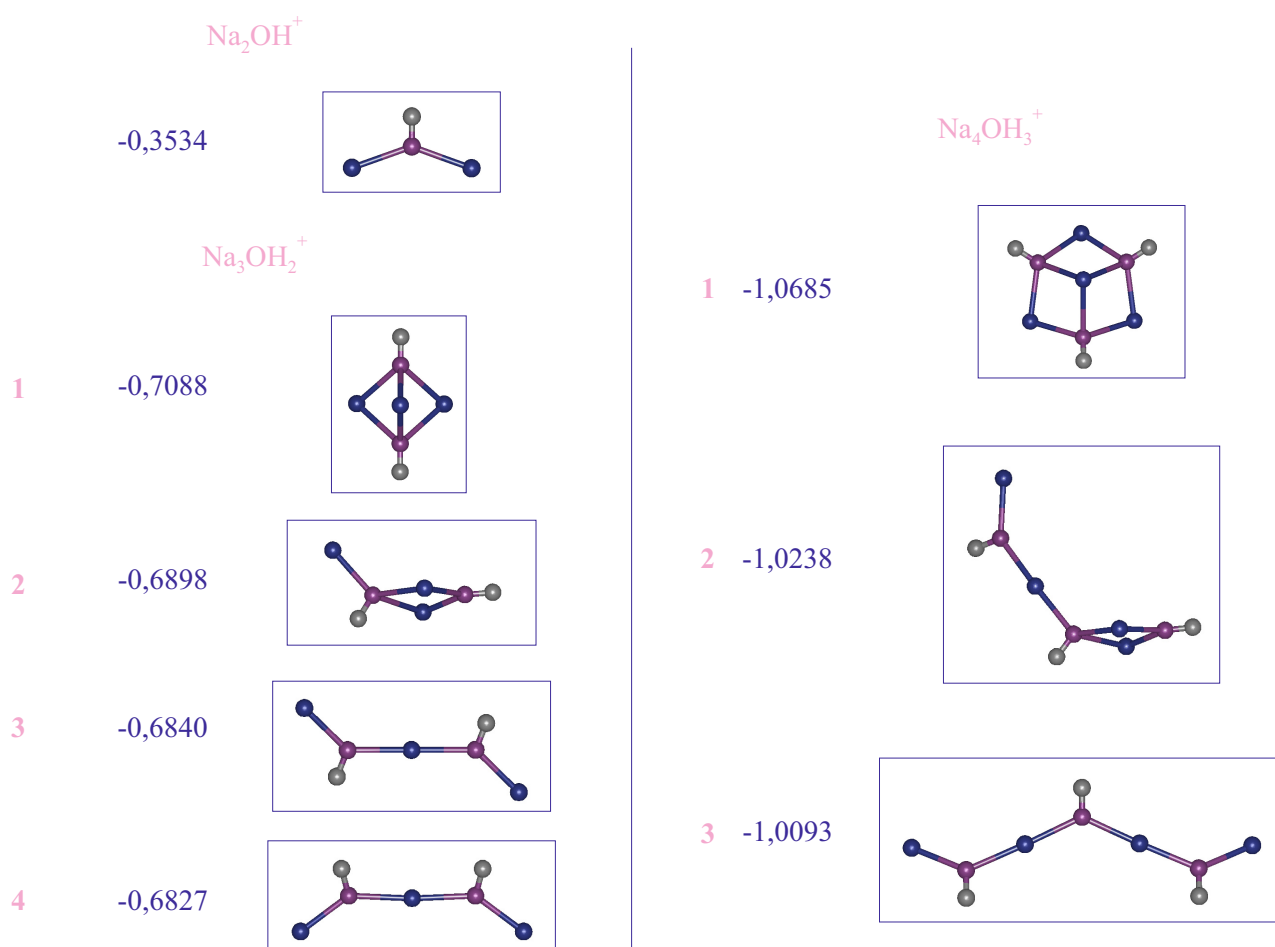
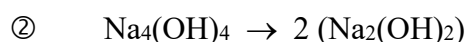
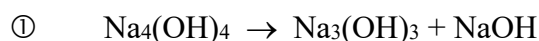


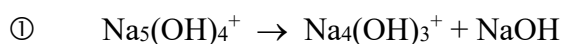
Figure III-13b : Isomères des agrégats Na_n(OH)_{n-1}⁺, ainsi que leurs énergies de liaison en unités atomiques.

Regardons tout d'abord la dissociation de $\text{Na}_4(\text{OH})_4$. Nous avons comparé les deux voies de dissociation suivantes :



D'après les calculs avec correction d'énergie de point zéro, la voie $\textcircled{1}$ est endothermique de 2,27 eV, alors que la voie $\textcircled{2}$ l'est de 2,82 eV. La voie conduisant à $\text{Na}_2(\text{OH})_2$ est donc énergétiquement plus favorable de 0,55 eV, ce qui est cohérent avec le fait que l'on observe préférentiellement $\text{Na}_2(\text{OH})_2$ et non $\text{Na}_3(\text{OH})_3$ ou NaOH lors de la dissociation des gros agrégats $\text{Na}_n(\text{OH})_{n-1}^+$. Sur le plan structural, on peut expliquer cette formation préférentielle de $\text{Na}_2(\text{OH})_2$ par le fait que la perte de $\text{Na}_2(\text{OH})_2$ correspond à la perte d'une face de cube, et qu'aucune réorganisation n'est nécessaire pour la partie cubique restante.

Nous avons d'autre part analysé la dissociation de $\text{Na}_5(\text{OH})_4^+$, pour laquelle les tailles étudiées théoriquement permettent de comparer directement nos résultats aux résultats expérimentaux. Nous avons donc calculé la différence d'énergie entre $\text{Na}_4(\text{OH})_3^+ + \text{NaOH}$ et $\text{Na}_3(\text{OH})_2^+ + \text{Na}_2(\text{OH})_2$ afin de comparer les deux voies de dissociation suivantes :



La différence d'énergie entre ces deux voies montre que la voie $\textcircled{1}$ est plus basse de 0,09 eV, résultat du même ordre de grandeur que la précision que l'on peut attendre sur l'énergie, mais non contradictoire avec le fait que l'on observe expérimentalement la formation de NaOH et non celle de $\text{Na}_2(\text{OH})_2$. On peut de plus imaginer qu'il y ait une barrière d'activation à la perte de $\text{Na}_2(\text{OH})_2$. En effet, l'isomère le plus stable de $\text{Na}_3(\text{OH})_2^+$ est la bipyramide trigonale, et si l'on suppose que l'isomère le plus stable de $\text{Na}_5(\text{OH})_4^+$ est l'isomère pseudo-plan comme dans le cas de Li-H (voir page 144), on voit qu'une réorganisation relativement importante est nécessaire après la perte de $\text{Na}_2(\text{OH})_2$. La réorganisation est beaucoup plus faible pour former l'isomère le plus stable de $\text{Na}_4(\text{OH})_3^+$, également pseudo-plan. Cette barrière expliquerait pourquoi on observe uniquement la formation de NaOH lors de cette dissociation.

Ces comparaisons montrent que, comme dans le cas des agrégats d'hydrure de lithium, nous pouvons être relativement confiants quant à la qualité de nos résultats.

2.2.4 Comparaison des agrégats Li-H et Na-OH

Nous avons tout d'abord comparé les agrégats d'hydruure de lithium et d'hydroxyde de sodium d'un point de vue énergétique. La figure III-14 montre les énergies de liaison (en unités atomiques) de $\text{Li}_m\text{H}_n^{(+)}$ et $\text{Na}_m(\text{OH})_n^{(+)}$ en fonction de $m+n$.

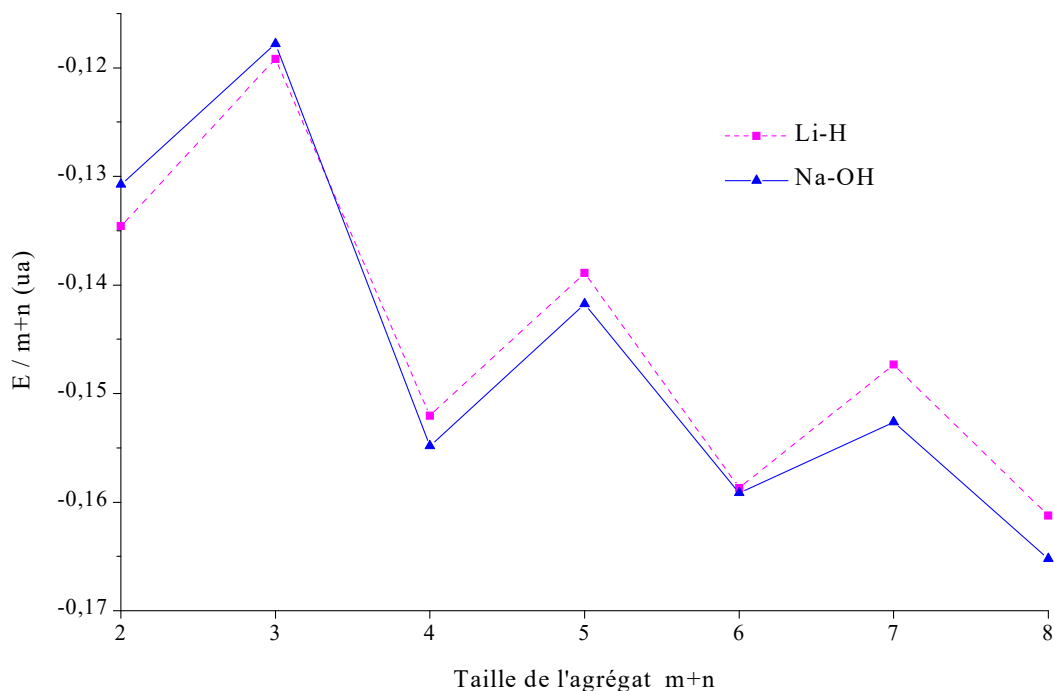


Figure III-14 : Comparaison des énergies de liaison des agrégats $\text{Li}_m\text{H}_n^{(+)}$ et $\text{Na}_m(\text{OH})_n^{(+)}$ en fonction de $m+n$.

On observe que les énergies de liaison des deux systèmes sont très proches, les agrégats Na-OH étant légèrement plus stables que les Li-H à partir de $m+n=4$. Cette similarité dans les énergies de liaison est due à une compensation entre la plus grande distance de liaison et la plus grande polarisabilité dans Na-OH que dans Li-H. La polarisabilité joue donc un rôle important dans la liaison.

Nous avons ensuite comparé les structures obtenues pour les deux types d'agrégats. Quelques isomères représentatifs des agrégats Li-H et Na-OH sont représentés figure III-15. Les géométries sont similaires, ce qui n'a rien de surprenant puisque nous venons de voir que les liaisons étaient dans les deux cas très fortement ioniques. Les différences observées, aussi bien sur le plan structural que dans l'ordre des isomères, sont dues à l'empêchement stérique des atomes d'hydrogène dans les agrégats Na-OH. A chaque fois que la géométrie laisse suffisamment d'espace pour l'ajout d'un atome d'hydrogène, la structure n'est pas modifiée

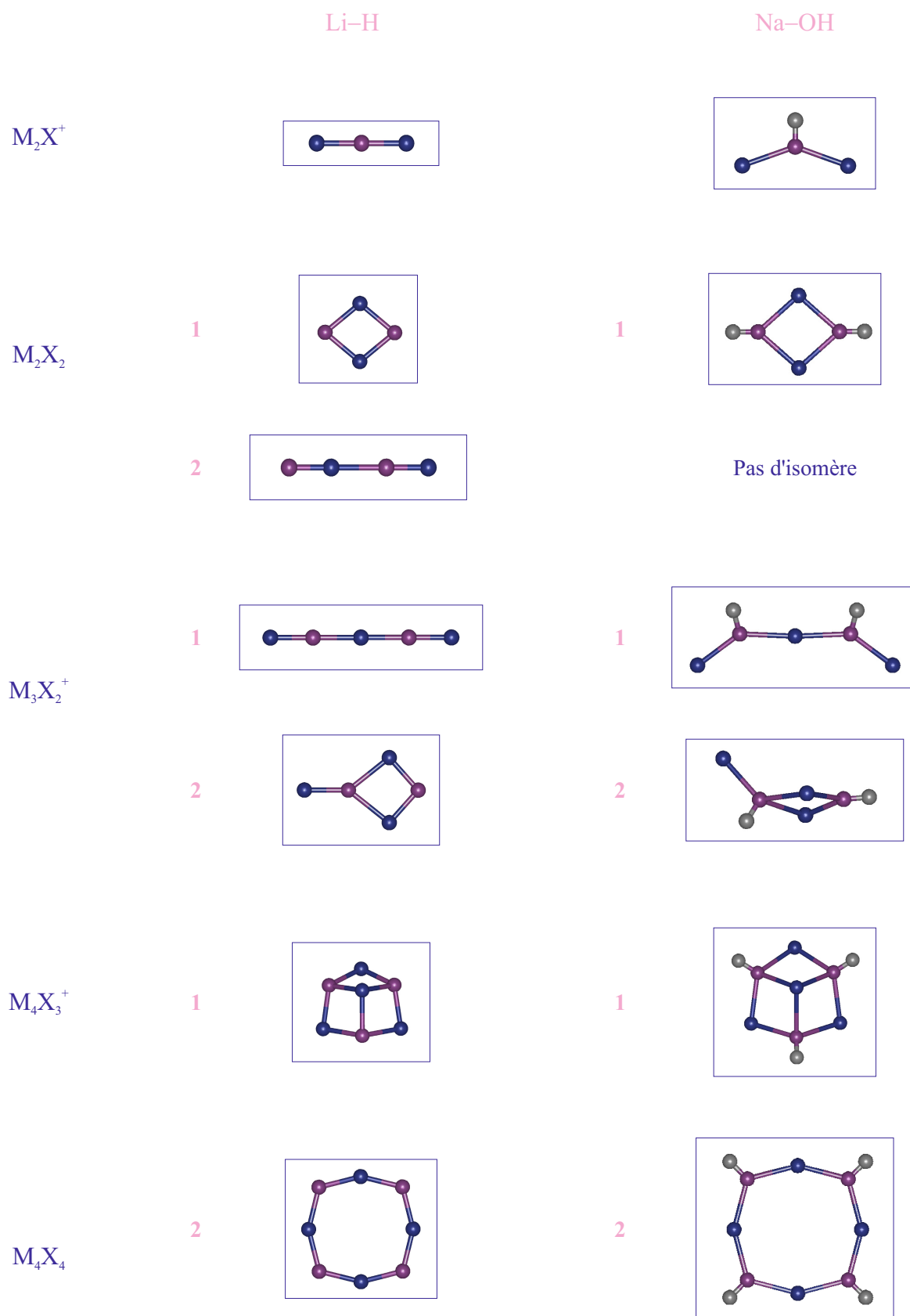


Figure III-15 : Comparaison des structures obtenues pour les agrégats Li-H et Na-OH

dans Na–OH, et l’ajout du H se fait souvent dans le plan des liaisons Na–O. C’est le cas de l’isomère cyclique de Na₂(OH)₂ ou de l’isomère le plus stable de Na₄(OH)₃⁺. En revanche, les structures dans lesquelles il n’y a pas de place pour les atomes d’hydrogène soit sont modifiées pour que le H puisse s’insérer, soit disparaissent. Ainsi, on obtient deux isomères “coudés” pour Na₂OH⁺ ou Na₃(OH)₂⁺, avec un angle NaONa inférieur à 120°, ce qui laisse de l’espace pour la liaison O–H, alors qu’il n’y a pas d’isomère pseudo-linéaire pour Na₂(OH)₂ ou Na₃(OH)₃. De même, pour le troisième isomère de Na₃(OH)₂⁺ (la “raquette”), l’atome de sodium terminal sort du plan du cycle en raison de la liaison OH supplémentaire. Cet empêchement stérique risque d’avoir des conséquences importantes sur la stabilité des structures compactes, en particulier sur les empilements tridimensionnels de cubes, pour les tailles supérieures. Par exemple, il sera probablement difficile de former la structure cubique de Na₁₄(OH)₁₃⁺, qui devrait contenir un groupe OH au centre du cube global. D’ailleurs, NaOH ne cristallise pas dans un réseau cubique face centrée, mais dans un réseau à maille orthorhombique, moins compact [PSF75]. On observe également que les structures modifiées pour l’insertion d’un atome d’hydrogène sont toutes déstabilisées dans Na–OH par rapport à Li–H, ce qui est à l’origine d’une modification de l’ordre énergétique entre ces deux types d’agrégats. Ainsi, dans Na₃(OH)₂⁺, c’est la bipyramide trigonale, seule structure qui n’est pas modifiée par l’ajout des hydrogènes, qui devient la plus stable, alors que dans Na₄(OH)₃⁺, l’isomère pseudo-plan, inchangé par l’ajout du H, reste le plus stable. Le nombre de structures concernées n’est cependant pas suffisant pour pouvoir conclure qu’il s’agit d’une règle générale.

2.3 Etude des agrégats Ag–OH

2.3.1 Analyse de population

Afin de comparer le caractère ionique de la liaison Ag–O avec celui de la liaison Na–O, nous avons également effectué pour les agrégats Ag–OH des analyses de population à l’aide de la méthode NBO [GRC92]. L’analyse sur la molécule AgOH, où la distance Ag–O est courte (2,07 Å en B3LYP, 2,003 Å expérimentalement [HH79]), montre que l’on a 0,42 électron sur l’orbitale 5s de l’atome d’argent, donc que l’on est assez loin d’un ion Ag⁺. En réalité, l’analyse est plus complexe en raison d’un phénomène observé couramment dans le

cas des liaisons avec l'argent [LBM98] ou avec le cuivre [BLP91] : le dépeuplement des orbitales 4d de l'argent en faveur de l'orbitale 5s en raison de la répulsion entre les orbitales d pleines et les paires non liantes de l'oxygène. En effet, si l'on définit l'axe z comme l'axe de la liaison Ag–O, l'orbitale la plus perturbée par cette répulsion est l'orbitale d_{z^2} , qui pointe directement vers l'oxygène et a pour partie radiale $2z^2 - x^2 - y^2$. Or l'orbitale 5s de l'argent a pour partie radiale $x^2 + y^2 + z^2$. On voit donc que si l'on fait une combinaison linéaire des orbitales 4d et 5s de l'argent : $2z^2 - x^2 - y^2 - \lambda(x^2 + y^2 + z^2)$, on peut diminuer la partie en z^2 , et par conséquent la répulsion entre l'orbitale d_{z^2} et les paires non liantes de l'oxygène, ce qui permet aux atomes d'argent et d'oxygène de se rapprocher, et donc stabilise la liaison. Le même phénomène se produit pour les autres orbitales d pointant dans la direction des liaisons OH. Cela revient à dire que la configuration $4d^9 5s^1$, pourtant relativement haute, approximativement 5 eV au dessus de la configuration $4d^{10} 5s^0$, joue un rôle dans la liaison. Ce dépeuplement des orbitales d justifie *a posteriori* le fait que l'on n'ait pas utilisé un pseudo-potentiel avec un seul électron de valence.

Dans le cas de la molécule AgOH, 0,07 électron est ainsi transféré des orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ à l'orbitale 5s. Une partie de la densité électronique sur l'orbitale 5s provient donc du dépeuplement de l'orbitale 4d, mais on a tout de même un peu moins de 0,35 électron qui reste sur Ag. On observe que pour tous les agrégats, le dépeuplement des orbitales d est beaucoup plus petit que la population de l'orbitale s. Par exemple, dans $Ag_2(OH)_2$, où la distance Ag–O est plus longue : 2,22 Å, la densité sur l'orbitale 5s est de 0,23 électron, dont 0,04 provient du dépeuplement des orbitales d. De même, dans $Ag_4(OH)_3^+$, on a 0,24 électron sur l'orbitale 5s de l'argent, dont 0,05 est transféré des orbitales d. La liaison Ag–O est donc beaucoup moins ionique que Na–O.

2.3.2 Isomères obtenus

Les figures III-16a et III-16b montrent la géométrie et l'énergie de liaison par rapport à Ag^+ et OH^- des différents isomères des agrégats d'hydroxyde d'argent neutres et chargés. Les atomes d'argent sont représentés en bleu foncé, les atomes d'oxygène en rose, et les atomes d'hydrogène en gris.

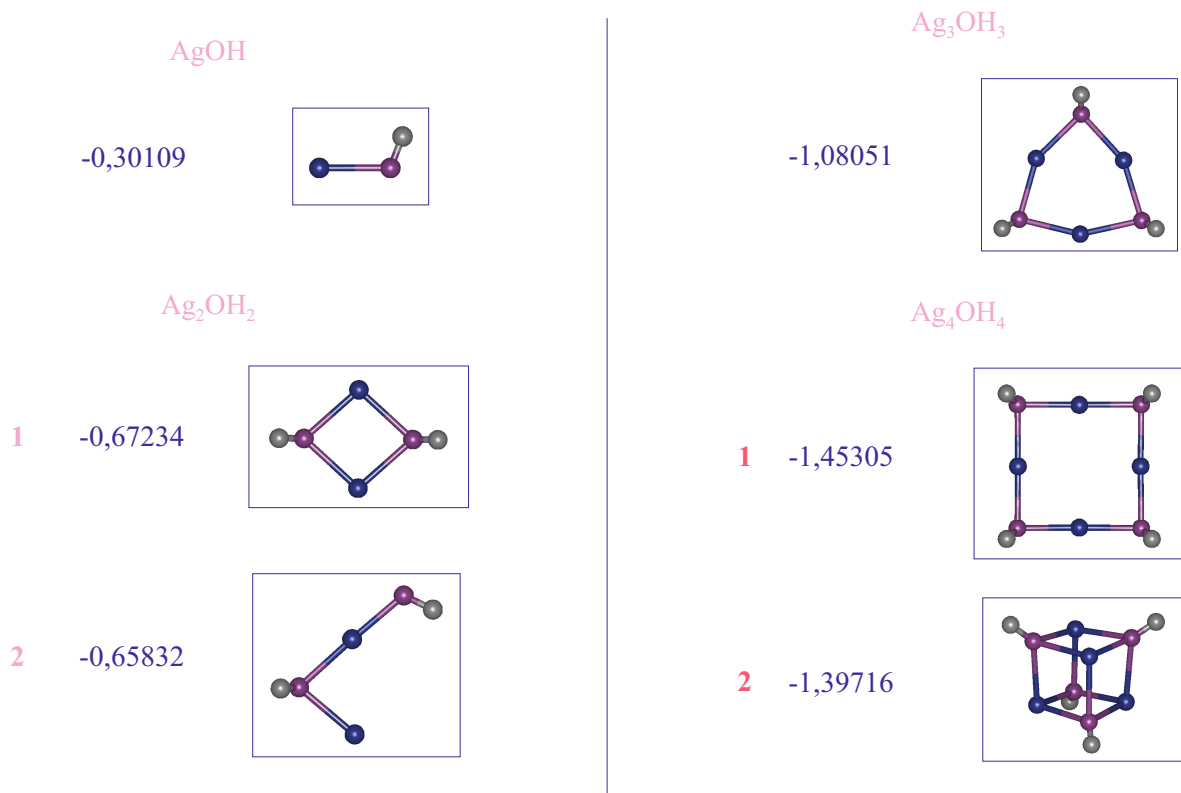


Figure III-16a : Isomères des agrégats $\text{Ag}_n(\text{OH})_n$, ainsi que leurs énergies de liaison en unités atomiques

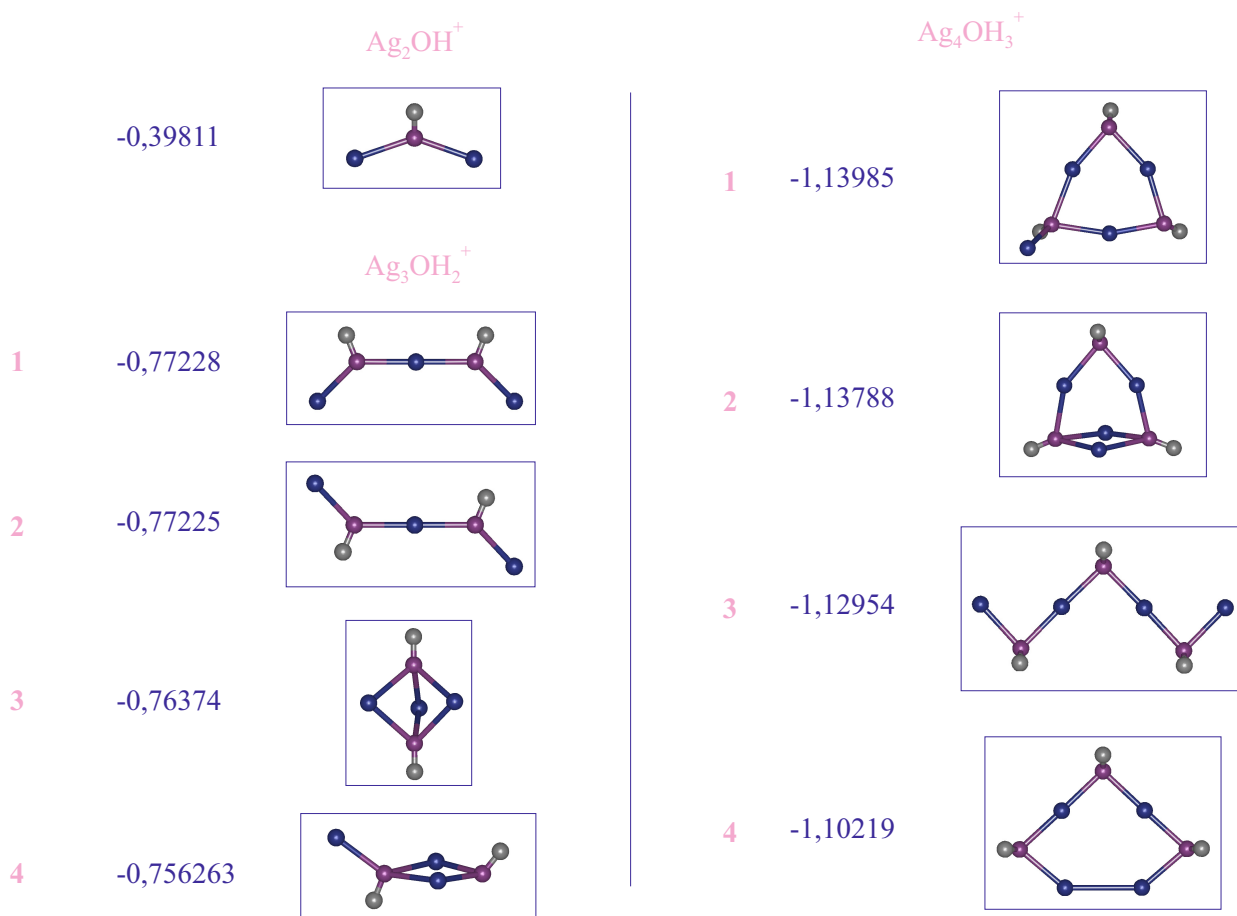


Figure III-16b : Isomères des agrégats $\text{Ag}_n(\text{OH})_{n-1}^+$, ainsi que leurs énergies de liaison en unités atomiques

2.3.3 Comparaison des agrégats Ag–OH et Na–OH

Afin d'analyser les effets de la covalence sur la liaison Ag–O, nous avons comparé les agrégats Na–OH, très fortement ioniques, et Ag–OH à la fois sur le plan énergétique et sur le plan structural. Nous avons représenté figure III-17 la variation des énergies de liaison par atome en fonction de la taille dans les deux types d'agrégats.

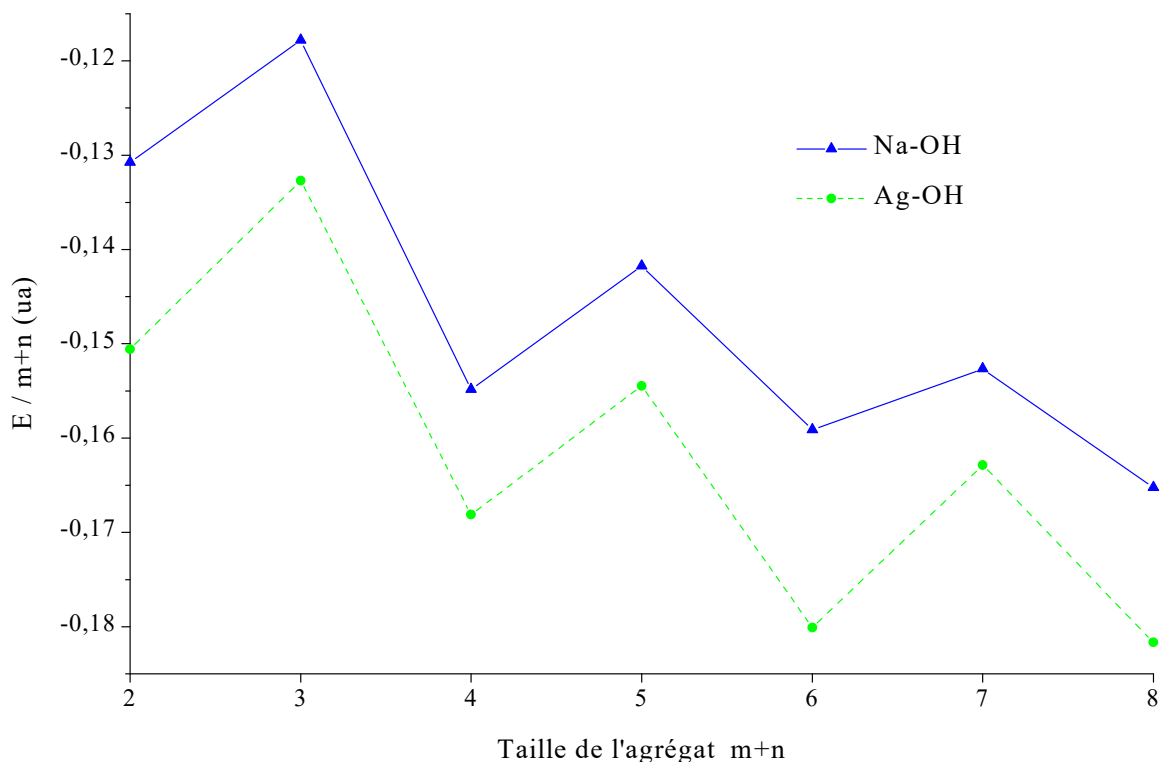


Figure III-17 : Comparaison des énergies de liaison des agrégats $\text{Na}_m(\text{OH})_n^{(+)}$ et $\text{Ag}_m(\text{OH})_n^{(+)}$ en fonction de $m+n$.

On observe que pour toutes les tailles, les agrégats Ag–OH sont plus stables que les agrégats Na–OH, malgré les distances interatomiques plus courtes dans ces derniers, et bien que la polarisabilité de Ag^+ soit sous-estimé d'un facteur deux dans la base utilisée. Cela montre l'importance de l'effet de stabilisation sur la liaison Ag–O du terme de transfert de charge, et confirme la conclusion de l'analyse de population sur le caractère relativement covalent de Ag–OH (paragraphe 2.3.1). Ce transfert de charge a également une influence sur l'ordre énergétique, qui diffère dans les Na–OH et Ag–OH. On a par exemple une inversion de l'ordre entre l'isomère plan et l'isomère cubique de $\text{Na}_4(\text{OH})_4$ et $\text{Ag}_4(\text{OH})_4$, et un bouleversement complet de l'ordre entre $\text{Na}_3(\text{OH})_2^+$ et $\text{Ag}_3(\text{OH})_2^+$ d'une part, et entre $\text{Na}_4(\text{OH})_3^+$ et

$\text{Ag}_4(\text{OH})_3^+$ d'autre part. On remarque par ailleurs la stabilité particulière de $\text{Na}_4(\text{OH})_3^+$ par rapport à $\text{Ag}_4(\text{OH})_3^+$, et au contraire celle de $\text{Ag}_3(\text{OH})_3$ par rapport à $\text{Na}_3(\text{OH})_3$.

Sur le plan structural, on constate des différences importantes dans les géométries entre Na-OH et Ag-OH , qui sont visibles dès le monomère, qui est linéaire dans NaOH , coudé dans AgOH . La figure III-18 montre quelques isomères de Na-OH et Ag-OH représentatifs des similitudes et différences entre les deux types d'agrégats. On observe que les structures obtenues pour les agrégats Ag-OH gardent un "lien de parenté" avec les structures ioniques standard, mais on peut remarquer trois différences majeures entre les structures des deux types d'agrégats. Tout d'abord, les angles AgOAg sont beaucoup plus petits que les angles NaONa : ils sont toujours inférieurs à 120° et très souvent proches de 90° . Cela est particulièrement visible sur l'isomère cyclique de $\text{Ag}_4(\text{OH})_4$, qui est un carré, et non un octogone pratiquement régulier comme dans le cas de $\text{Na}_4(\text{OH})_4$. D'autre part, les atomes d'hydrogène des deux systèmes sont placés différemment par rapport au "squelette" des atomes d'argent et d'oxygène. Dans Na-OH , ils se placent de telle sorte que le dipôle de la liaison O-H soit dans l'alignement du champ électrique total, alors que dans Ag-OH , il semble que leur position soit un compromis entre l'effet du champ électrique et l'influence du transfert de charge, qui est maximal pour un angle AgOH de 90° , en raison du recouvrement maximal pour cet angle entre l'orbitale $5s$ de l'argent et une des deux paires libres $2p_0$ de OH^- . On observe cette différence dans le cas de l'isomère "raquette" de $\text{Na}_3(\text{OH})_2^+$ et $\text{Ag}_3(\text{OH})_2^+$, où un des hydrogènes est dans le plan du cycle dans Na-OH , alors qu'il est largement en-dehors du plan dans Ag-OH . Enfin, contrairement au cas des agrégats Na-OH , quelques isomères des agrégats Ag-OH présentent des liaisons Ag-Ag relativement courtes : $2,80 \text{ \AA}$ dans le quatrième isomère de $\text{Ag}_4(\text{OH})_3^+$, qui n'existe pas dans Na-OH , et $3,10 \text{ \AA}$ dans l'isomère pseudo-linéaire de $\text{Ag}_2(\text{OH})_2$, à comparer avec la distance d'équilibre de $2,63 \text{ \AA}$ dans Ag_2 . L'apparition de nouvelles structures avec des atomes d'Ag pratiquement en premiers voisins montre que l'interaction entre deux atomes d'argent n'est pas automatiquement répulsive comme entre deux atomes de sodium, ce qui confirme le caractère en partie covalent des liaisons formées par l'argent. Les différences d'ordre énergétique et surtout de géométrie entre Na-OH et Ag-OH sont assez importantes dès les très petites tailles et augmentent avec la taille, ce qui est particulièrement visible dans les agrégats chargés. On peut penser que les

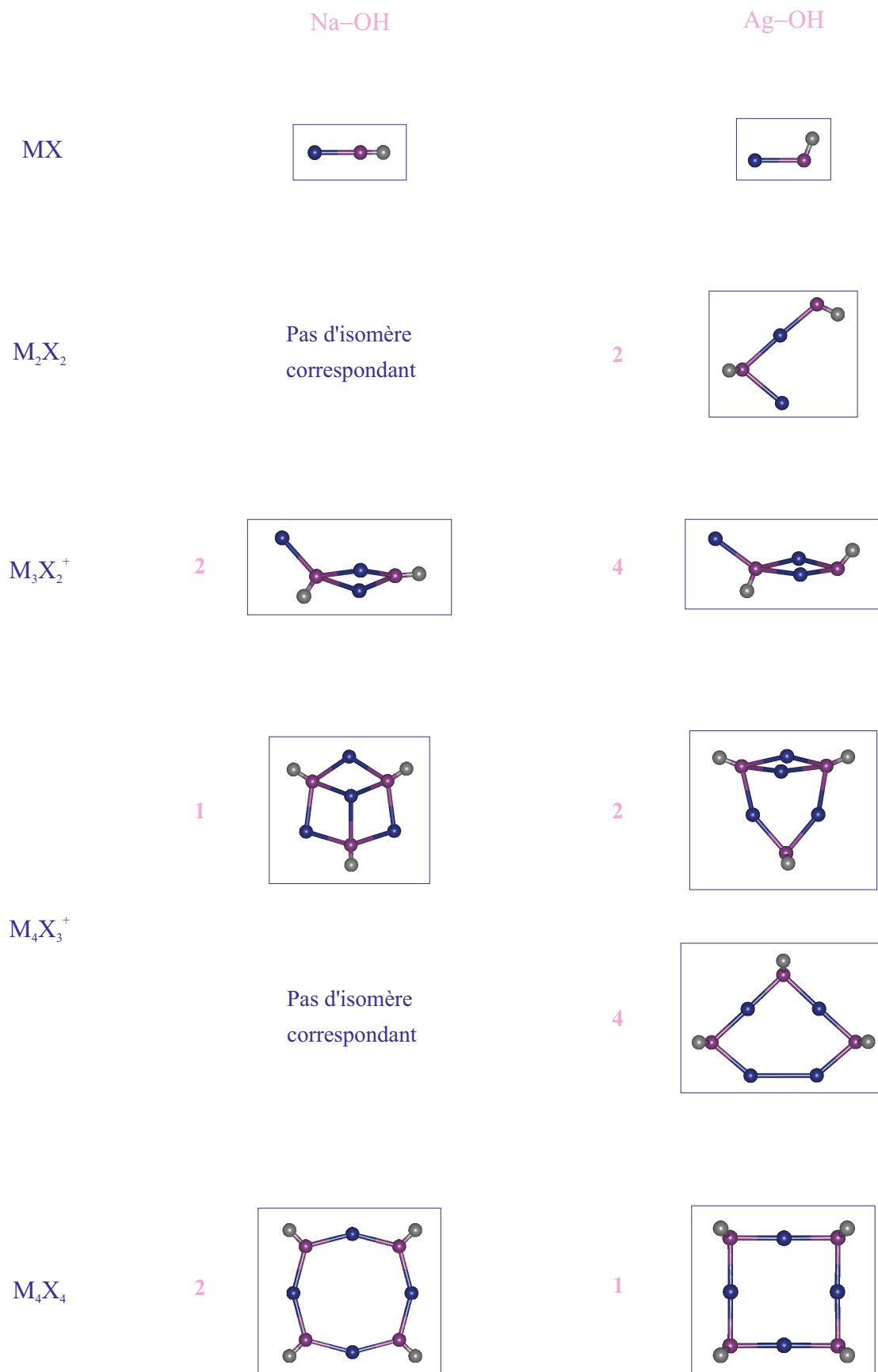


Figure III-18 : Comparaison des structures obtenues pour les agrégats Na-OH et Ag-OH

géométries des agrégats Ag–OH vont s'éloigner progressivement des structures ioniques standard, avec en particulier la possibilité de former des interactions attractives entre atomes d'argent, ce qui a pour conséquence une augmentation du polymorphisme (jusqu'à la formation d'un "cœur" métallique ?). Cette différence de comportement entre Na et Ag est sans doute à l'origine des nombres magiques différents observés pour les deux types d'agrégats riches en métal.

Conclusion

L'étude des agrégats Li-H, Na-OH et Ag-OH a montré que les agrégats Li_nH_n et $\text{Li}_n\text{H}_{n-1}^+$ (au moins pour $n \geq 2$), ainsi que $\text{Na}_n(\text{OH})_n$ et $\text{Na}_n(\text{OH})_{n-1}^+$ sont pratiquement purement ioniques, alors que dans les agrégats Ag-OH, la liaison Ag-O présente un caractère covalent relativement important. Pour Li-H, nous avons vu que les structures observées sont très proches des structures purement ioniques, avec des atomes d'hydrogène plusieurs fois coordonnés, et que la variation de l'énergie de liaison en fonction de la taille peut être expliquée, au moins qualitativement, par un modèle très simple d'interactions ioniques. Dans le cas de Na-OH, nous avons déterminé la perturbation du groupe OH^- par rapport à celle due à un anion atomique, ce qui permet, à partir de structures ioniques "standard", d'être tout à fait prédictif quant aux structures des agrégats de plus grande taille. Enfin, pour Ag-OH, notre étude a montré que le caractère covalent de la liaison est relativement important, et que si la partie ionique impose la géométrie pour les petites tailles, la possibilité de former une liaison covalente entre atomes d'argent augmente le nombre de structures possibles. Il semble par conséquent assez difficile de prévoir la structure des agrégats de plus grande taille.

Nous avons également pu interpréter certains résultats expérimentaux. En particulier, nous avons montré qu'il existait probablement, dans le cas de la dissociation des agrégats $\text{Li}_n\text{H}_{n-1}^+$, une barrière d'activation à la formation de Li_2H_2 . Nous avons également montré la stabilité particulière de $\text{Na}_4(\text{OH})_3^+$, qui permet d'expliquer la dissociation des petits agrégats $\text{Na}_n(\text{OH})_{n-1}^+$. La comparaison entre résultats expérimentaux et théoriques montre que les résultats *ab initio* permettent d'interpréter les observations expérimentales. En revanche, il semble qu'un potentiel modèle beaucoup plus raffiné soit nécessaire pour que l'on puisse se passer de calculs *ab initio* pour cette interprétation.

Enfin, en ce qui concerne la construction du potentiel modèle ionique elle-même, nous avons vu qu'il fallait être extrêmement prudent lors de la détermination des paramètres, en particulier dans le cas d'agrégats iono-covalents pour lesquels le rayon de croisement ionique-covalent correspond à une distance internucléaire faible, et donc pour lesquels la liaison devient en partie covalente pour des distances proches de la distance d'équilibre.

Conclusion générale

Nous avons présenté l'application des méthodes de la fonctionnelle de la densité et de potentiels modèles à deux types d'agrégats mixtes : les agrégats covalents silicium-carbone et les agrégats iono-covalents d'hydrure de lithium, d'hydroxyde de sodium et d'hydroxyde d'argent. Les résultats obtenus concernent d'une part les méthodes utilisées et d'autre part les systèmes étudiés eux-mêmes.

Premièrement sur le plan des méthodes utilisées, l'application de la théorie de la fonctionnelle de la densité à nos systèmes montre que ces méthodes donnent des résultats satisfaisants si l'on se limite à l'état fondamental à l'équilibre. Pour un coût plus faible, elles sont compétitives avec des méthodes post-Hartree-Fock au niveau de la précision obtenue. Il faut tout de même rester prudent quant à l'application de ces méthodes à des systèmes dans des situations loin de l'équilibre, ou à des liaisons qui se dissocient correctement au niveau Hartree-Fock.

De plus, la mise au point d'un potentiel pour les agrégats d'hydrure de lithium a montré que la détermination des paramètres à partir de résultats de calculs *ab initio* est délicate. Le choix du système de référence est crucial pour l'obtention de paramètres permettant de bien décrire le système, même dans le cas considéré traditionnellement comme simple des agrégats ioniques, où la forme du potentiel est connue. Il faut *a fortiori* prendre encore plus de précautions dans les cas où la forme du potentiel n'est pas connue, notamment pour les agrégats covalents.

D'autre part, la croissance Monte Carlo associée à une méthode d'optimisation locale est une méthode d'exploration globale exhaustive et rapide, compétitive avec la méthode de la trempe visqueuse. Elle a été appliquée avec succès à de nombreux systèmes et on peut penser qu'elle est applicable à pratiquement tout système, à condition de disposer d'un potentiel modèle adéquat, d'adapter le critère topologique au système et de bien choisir les paramètres de la croissance, en particulier la température. Cependant, cette méthode est une méthode statique et ne doit être utilisée que jusqu'à une densité de minima raisonnable. Au-delà, le système passe, même à basse température, d'une structure à l'autre et ses propriétés proviennent d'une moyenne entre toutes les configurations visitées. Seule une méthode de physique

statistique (dynamique moléculaire ou méthode Monte Carlo) permet alors d'obtenir des résultats ayant une signification physique.

Enfin, quant à la méthode de Car et Parrinello, elle a montré sa puissance dans le cas des agrégats de silicium-carbone. Nous l'avons appliquée au cas de Si_3C_4 , pour lequel il est difficile de déterminer *a priori* des structures de départ raisonnables pour des optimisations locales en raison des influences contradictoires des atomes de carbone et de silicium. Cette méthode a permis d'obtenir un nombre important d'isomères en un nombre de trajectoires relativement limité. Parmi ces isomères, la majorité n'aurait pas pu être obtenue en effectuant une exploration "manuelle" basée sur l'intuition chimique et les résultats obtenus sur les tailles inférieures.

En ce qui concerne les résultats obtenus sur les agrégats eux-mêmes, notre étude des petits agrégats Si_mC_n avec $m+n \leq 6$ a permis de déterminer un certain nombre de propriétés de ces agrégats et de mieux comprendre les liaisons formées. Nous avons en particulier montré un phénomène de ségrégation entre les atomes de silicium et de carbone, une hypervalence de certains atomes de silicium et le passage de structures linéaires ou planes à des structures tridimensionnelles lorsque la proportion d'atomes de silicium augmente. Nous avons d'autre part déduit de l'analyse quantitative des structures obtenues que les atomes de carbone s'hybridaient en majorité sp et dans une moindre mesure sp^2 , alors que la majorité des atomes de silicium est non hybridée et forme des liaisons simples. Nous avons également commencé, grâce à la méthode de Car et Parrinello, l'étude des agrégats Si_mC_n de tailles supérieures à six avec $m \approx n$, qui n'ont jamais été étudiés et sur lesquels il n'existe, à notre connaissance, aucune donnée expérimentale.

Sur les agrégats iono-covalents, nous avons étudié l'importance du caractère covalent des liaisons dans les différents agrégats et les conséquences sur les structures et l'ordre des isomères. Nous avons confirmé le caractère fortement ionique des agrégats d'hydruure de lithium et d'hydroxyde de sodium et le caractère covalent plus marqué des agrégats d'hydroxyde d'argent. Nous avons également analysé l'influence d'un groupe anionique de symétrie non sphérique sur les propriétés structurales et énergétiques.

Ces résultats ont également permis d'effectuer des comparaisons entre résultats théoriques et expérimentaux dans un certain nombre de cas, et nous avons montré que la théorie consti-

tuait un soutien puissant à l'expérience. Sur les agrégats silicium-carbone, pour lesquels des fréquences de vibration IR ont été mesurées expérimentalement, l'erreur relative entre fréquences théoriques et expérimentales est de 3 %, et les fréquences et intensités calculées permettent dans chaque cas de différencier les isomères et de déterminer sans ambiguïté la structure de l'isomère observé. En ce qui concerne les agrégats d'hydrure de lithium et d'hydroxyde de sodium, les résultats théoriques permettent d'interpréter de façon au moins qualitative les résultats de la dissociation et suggèrent l'existence de barrières d'activation à la formation de certains fragments. Ces comparaisons montrent la nécessité d'avoir des résultats expérimentaux sur des agrégats triés en masse, et les résultats que l'on peut en tirer.

Parmi les suites à donner à ce travail, on peut citer l'étude plus poussée des agrégats Si_mC_n avec $m \approx n$ par la méthode de Car et Parrinello, afin de voir si les tendances observées se confirment lorsque la taille augmente. L'objectif à plus long terme est de construire un potentiel modèle qui puisse reproduire les propriétés relativement particulières de ces agrégats. Ce potentiel permettrait alors d'étudier des agrégats contenant une cinquantaine d'atomes, qui font l'objet d'expériences à Lyon [PRM97]. On pourrait en particulier déterminer la taille à partir de laquelle la ségrégation entre atomes de carbone et de silicium disparaît et laisse la place à un agrégat contenant uniquement des liaisons Si-C, comme c'est le cas dans le cristal.

Une deuxième perspective est l'amélioration du potentiel modèle pour les agrégats d'hydrure de lithium, en particulier grâce à l'ajout de l'énergie de polarisation. L'idéal serait d'obtenir un potentiel suffisamment précis qui permette de se passer de résultats *ab initio* pour la comparaison avec les résultats expérimentaux. Les fréquences et intensités pourraient alors être calculées dans le cadre du modèle par la dynamique moléculaire classique grâce à l'auto-corrélation des vitesses et des moments dipolaires. Il est cependant fortement probable que l'amélioration du potentiel pour atteindre cet objectif nécessite plus que l'ajout de l'énergie de polarisation.

Une troisième perspective est l'application de la croissance Monte Carlo à l'étude d'agrégats constitués d'une paire d'ions et de plusieurs molécules, par exemple celle de $\text{NaI}-(\text{CH}_3\text{CN})_n$, qui fait l'objet d'une collaboration avec les expérimentateurs du groupe Agrégats Molécu-

lares du SPAM et du Laboratoire de Photophysique Moléculaire d'Orsay. Le but de cette étude est d'analyser la dissociation des ions dans les agrégats en fonction du type de molécule présente dans l'agrégat, que l'on considère comme un solvant. Il s'agit notamment de déterminer si on a une cassure de la liaison ionique en raison de la solvataion des ions, et si oui, à partir de quelle taille.

Bibliographie

- ADR96 R. Antoine, Ph. Dugourd, D. Rayane, M. Broyer : J. Chem. Phys. **104**, 110 (1996)
- ADR97 R. Antoine, Ph. Dugourd, D. Rayane, E. Benichou, M. Broyer : J. Chem. Phys. **107**, 2664 (1997)
- ALA95 A. Ayuela, J.M. López, J.A. Alonso, V. Luaña : Physica B **212**, 329 (1995)
- BBA95 P. Belanzoni, E.J. Baerends, S. van Asselt, P.B. Langewen : J. Phys. Chem. : **99**, 13094 (1995)
- BCL97 C. Bureau, D.P. Chong, G. Lécayon, J. Delhalle : J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **83**, 227 (1997)
- BCT98 C. Bréchnignac, P. Cahuzac, I. Tignères : communication privée
- BEC88 A.D. Becke : Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988)
- BEC93a A.D. Becke : J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993)
- BEC93b A.D. Becke : J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993)
- BEC95 A.D. Becke : in *Modern Electronic Structure Theory*, part II, éditeur : D.R. Yarkony, World Scientific, Singapore (1995)
- BEC96 A.D. Becke : J. Chem. Phys. **104**, 1040 (1996)
- BER95 M. Bertolus : Rapport de D.E.A. "Chimie Informatique et Théorique" (1995)
- BH72 U. von Barth, L. Hedin : J. Phys. C **5**, 1629 (1972)
- BH83 J. Bernholc, N.A.W. Holzwarth : Phys. Rev. Lett. **50**, 1451 (1983)
- BHS98 B. Braïda, P.C. Hiberty, A. Savin : J. Phys. Chem. (*à paraître*)
- BIS90 K. Bisson : thèse, Université Paris XI (1990)
- BJB98 M. Bahri, N. Jaïdane, Z. Ben Lakhdar, J.P. Flament : J. Chim. Phys. (*à paraître*)
- BLP91 C.W. Bauschlicher, Jr., S.R. Langhoff, H. Partridge : J. Chem. Phys. **94**, 2068 (1991)
- BOW71 R.C. Bowman, Jr. : J. Phys. Chem. **75**, 1251 (1971)
- BP92 P. Blöchl, M. Parrinello : Phys. Rev. B **45**, 9413 (1992)
- BPK96 V. Bonačić-Koutecký, J. Pittner, J. Koutecký : Chem. Phys. **210**, 313 (1996)
- BRE93 V. Brenner : thèse, Université Paris XI (1993)
- CA80 D.M. Ceperley, B.J. Alder : Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980)
- CAL98 F. Calvo : thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse (1998) ; communication privée

- CDL77 C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë : *Mécanique quantique*, Hermann, Paris (1977)
- CHE97 H. Chermette : *L'Act. Chim.* **7**, 10 (1996)
- CJC98 M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida, D.R. Salahub : *J. Chem. Phys.* **108**, 4439 (1998)
- CLA78 P. Claverie : *Intermolecular Interactions: From Diatomics to Biopolymers*, chap. 2, éditeur : B. Pullmann, Wiley, New York (1978)
- COU97 A. Courty :, thèse, Université Paris XI (1997)
- CP85 R. Car, M. Parrinello : *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985)
- CP88 R. Car, M. Parrinello : *Simple Molecular Systems at Very High Density*, éditeurs A. Polian, P. Loubeyre, N. Boccara, Plenum Press, New York (1988)
- DFE83 B. Delley, A.J. Freeman, D.E. Ellis : *Phys. Rev. Lett.* **50**, 488 (1983)
- DIR30 P.A. Dirac : *Proc. Camb. Phil. Soc.* **26**, 376 (1930)
- FER27 E. Fermi : *Rend. Accad. Lincei* **6**, 602 (1927)
- FIN98 F. Finocchi : Communication privée
- FKS76 S. Fraga, J. Karwowski, K.M.S. Saxena : *Handbook of Atomic Data*, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam (1976)
- FQW89 G.W. Fernando, G.X. Qian, M. Weinert, J.W. Davenport : *Phys. Rev. B* **40**, 7985 (1989)
- FR64 R. Fletcher, C.M. Reeves : *Comput. J.* **7**, 149 (1964)
- FTS95 M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople : *Gaussian 94*, révisions C.2 et E.2, Gaussian, Inc., Pittsburgh, Pennsylvania (1995)
- GB90 W.F. van Gunsteren, H.J.C. Berendsen : *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29**, 992 (1990)
- GIR93 J. Giraud-Girard : thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse (1993)
- GL76 O. Gunnarsson, B.I. Lundqvist : *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976)
- GM95 J.C. Grossman, L. Mitas : *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1323 (1995)

- GMD98 G. Grégoire, M. Mons, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet : Eur. Phys. J. D **1**, 5 (1998)
- GNO91 T. Garel, J.C. Niel, H. Orland, B. Velikson : J. Chim. Phys. **88**, 2473 (1991)
- GOV90 T. Garel, H. Orland, B. Velikson : J. Phys. A **23**, L621 (1990)
- GP91 J. Galli, M. Parrinello : *Computer Simulation in Materials Science*, éditeurs : M. Meyer, V. Pontikis, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1991)
- GRC92 E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold : NBO version 3.1 (1992)
- HEE90 R. Heerman : *Computer Simulation Methods*, Springer-Verlag, Berlin (1990)
- HH79 K.P. Huber, G. Herzberg : *Molecular Spectra and Molecular Structure Vol IV: Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1979)
- HIB98 P.C. Hiberty : communication privée
- HJ79 J. Harris, R.O. Jones : J. Chem. Phys. **70**, 830 (1979)
- HK64 P. Hohenberg, W. Kohn : Phys. Rev. B **136**, 864, (1964)
- HL71 L. Hedin, B.I. Lundqvist : J. Phys. C **4**, 2064 (1971)
- HP90 J. Hafner, M.C. Payne : J. Phys. : Condens. Matter **2**, 221 (1990)
- HRS86 W.J. Hehre, L. Radom, P.V.R. Schleyer, J.A. Pople : *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley Interscience, New York (1986)
- JON85 R.O. Jones : Phys. Rev. Lett. **55**, 107 (1985)
- KCD84 W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. De Heer, W.A. Saunders, M.Y. Chou, M.L. Cohen : Phys. Rev. Lett. **52**, 2141 (1984)
- KDS87 W.D. Knight, W.A. De Heer, W.A. Saunders, K. Clemenger, M.Y. Chou : Chem. Phys. Lett. **134**, 1 (1987)
- KN85 G. Kemister, S. Nordholm : J. Chem. Phys. **83**, 5163 (1985)
- KS65 W. Kohn, L.J. Sham : Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965)
- LBM98 E. Léon, V. Brenner, P. Millié : J. Phys. Chem. (*à paraître*)
- LBS94 E. van Lenthe, E.J. Baerends, J.G. Snijders : J. Chem. Phys. **101**, 9783 (1994)
- LCR87 L.A. LaJohn, P.A. Christiansen, R.B. Ross, T. Atashroo, W.C. Ermler : J. Chem. Phys. **87**, 2812 (1987)
- LYP88 C. Lee, W. Yang, R.G. Parr : Phys. Rev. B **37**, 785 (1988)
- MAI97 J.-B. Maillet : thèse, Université Paris XI (1997)

- MEF96 J.M.L. Martin, P.R. Taylor : J. Phys. Chem. **100**, 6047 (1996)
- MFV93 A.D. Mistriotis, G.E. Froudakis, P. Vendras, N. Flytzanis : Phys. Rev. B **47**, 10648 (1993)
- MME95 V.G. Malkin, O.L. Malkina, L.A. Eriksson, D.R. Salahub : in *Density Functional Calculations*, éditeurs : P. Politzer, J.M. Seminario, Elsevier, Amsterdam (1995)
- MMS93a V.G. Malkin, O.L. Malkina, D.R. Salahub : Chem. Phys. Lett. **204**, 80 (1995)
- MMS93b V.G. Malkin, O.L. Malkina, D.R. Salahub : Chem. Phys. Lett. **204**, 87 (1995)
- MO96 Origin version 4.1 : Microcal Software, Inc., Northampton (1996)
- MRR53 N. Metropolis, A. Rosenbluth, A. Teller, E. Teller : J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953)
- MSP92 R. Merckle, A. Savin, H. Preuss : J. Chem. Phys. **97**, 9216 (1992)
- MZ95 Y. Mo, Q. Zhang : J. Phys. Chem. **99**, 8535 (1995)
- PER85 J.P. Perdew : Phys. Rev. Lett. **55**, 1665 (1985)
- PER86 J.P. Perdew : Phys. Rev. B **33**, 8822 (1986)
- PER91 J.P. Perdew : in *Electronic Structure of Solids*, éditeurs : P. Ziesche, H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin (1991)
- PJ91 M.R. Pederson, K.A. Jackson : Phys. Rev. B **43**, 7312 (1991)
- PKC85 R. Poirier, R. Kari, I.G. Csizmadia : *Handbook of Gaussian Basis Sets*, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam (1985)
- PL91 C. Pouchan, D. Liotard : *Caractéristiques principales d'une surface d'énergie potentielle. Méthodes de recherche des points critiques*, deuxième Université d'été de Physico-Chimie Théorique, Bordeaux, 1991
- POL71 E. Polak : *Computational Methods in Optimization: An Unified Approach*, Academic, New York (1971)
- PRM97 M. Pellarin, C. Ray, P. Mélinon, J. Lermé, J.L. Vialle, P. Kéghélian, A. Perez, M. Broyer : Chem. Phys. Lett. **277**, 96 (1997)
- PS93 R. Poteau, F. Spiegelmann : J. Chem. Phys. **98**, 6540 (1993) ; *ibid.* **99**, 10089 E (1993) (Erratum)
- PSB91 G. Pastore, E. Smargiassi, F. Buda : Phys. Rev. A **44**, 6334 (1991)
- PSF75 W.B. Pearson, C.B. Shoemaker, A.J. Frueh : *Structure Reports for 1967, volume 32A*, Oosthoek, Scheltema & Holkema, Utrecht (1975)
- PSS97 E.I. Proynov, S. Sirois, D.R. Salahub : Int. J. Quant. Chem. **64**, 427 (1997)

- PTA92 M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan : Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992)
- PVS94 E.I. Proynov, A. Vela, D.R. Salahub : Chem. Phys. Lett. **230**, 419 (1994) ; Chem. Phys. Lett. **234**, 462 (1995) (Erratum)
- PW92 J.P. Perdew, Y. Wang : Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992)
- PY89 R.G. Parr, W. Yang : *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York (1989)
- PZ81 J.P. Perdew, A. Zunger : Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981)
- RCB77 J.P. Ryckaert, G. Cicotti, H.J.C. Berendsen : J. Comput. Phys. **23**, 327 (1977)
- RR88 K. Raghavachari, C.M. Rohlfing : J. Chem. Phys. **89**, 2219 (1988)
- SA88 O.F. Sankey, R.E. Allen : Phys. Rev. B **33**, 7164 (1988)
- SAV98 A. Savin : communication privée
- SCP89 I. Stich, R. Car, M. Parrinello, S. Baroni : Phys. Rev. B **39**, 4997 (1989)
- SGP80 H. Stoll, E. Golka, H. Preuss : Theoret. Chim. Acta **55**, 29 (1980)
- SHA71 L.J. Sham : in *Computational Methods in Band Theory*, éditeurs : P.J. Marcus, J.F. Janak, A.R. Williams, Plenum, New York (1971)
- SLA51 J.C. Slater : Phys. Rev. **81**, 385 (1951)
- SM89 O.F. Sankey, D.J. Miklweski : Phys. Rev. B **40**, 3979 (1989)
- SPP78 H. Stoll, C.M.E. Pavlidou, H. Preuss : Theoret. Chim. Acta **49**, 143 (1978)
- SSF96 R.E. Sratmann, G.E. Scuseria, M.J. Frisch : Chem. Phys. Lett. **257**, 213 (1996)
- SW82 F.H. Stillinger, T.A. Weber : J. Chem. Phys. **92**, 4283 (1982) ; Phys. Rev. A **25**, 978 (1982)
- TER89 J. Tersoff : Phys. Rev. B **39**, 5566 (1989)
- THO27 L.H. Thomas : Proc. Camb. Phil. Soc. **23**, 542 (1927)
- TM91 N. Troullier, J.L. Martins : Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991)
- TZ90 V. Tschinke, T. Ziegler : J. Chem. Phys. **93**, 8051 (1990)
- VC88 F. Vigné-Maeder, P. Claverie : J. Chem. Phys. **88**, 4934 (1988)
- VER67 L. Verlet : Phys. Rev. **159**, 98 (1967)
- VVK92 G. Vidal-Valat, J.P. Vidal, K. Kurki-Suonio, R. Kurki-Suonio : Acta Crystallogr. **A48**, 46 (1992)
- VWN80 S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair : Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980)

- WJG96 C.A. White, B.G. Johnson, P.M.W. Gill, M. Head-Gordon : Chem. Phys. Lett. **253**, 268 (1996)
- WL89 R.C. Weast, D.R. Lide : *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 70th edition*, CRC Press, Boca Raton (1989)
- WON96 M.W. Wong : Chem. Phys. Lett. **256**, 391 (1996)
- XW93 Y. Xiao, D.E. Williams : Chem. Phys. Lett. **215**, 17 (1993)
- ZIE91 T. Ziegler : Chem. Rev. **91**, 651 (1991)
- ZIE95 T. Ziegler : Can. J. Chem. **73**, 743 (1995)

RESUME

Ce travail de recherche concerne l'étude d'agrégats mixtes covalents et iono-covalents. Plusieurs types de méthodes ont été utilisés lors de cette étude : des méthodes *ab initio*, telles que celles de la fonctionnelle de la densité (DFT) ou de Car et Parrinello, ainsi que des méthodes d'exploration globale des surfaces d'énergie potentielle (SEP) mettant en œuvre des potentiels modèles.

L'étude des agrégats Si-C, covalents, a pour but d'analyser les différences entre le silicium et le carbone et les liaisons qu'ils forment. La première partie de cette étude est une détermination systématique à l'aide de la DFT des structures et fréquences de vibration des agrégats Si-C de taille comprise entre 3 et 6. La deuxième partie est l'exploration globale des SEP des agrégats de plus grande taille avec une proportion à peu près égale de Si et de C, qui ont les structures les moins prévisibles par l'intuition chimique. Ceci a été effectué par la méthode de Car et Parrinello, qui ne nécessite pas la connaissance d'un potentiel modèle. Nous avons montré qu'il s'agit d'une méthode extrêmement puissante, permettant d'obtenir de nombreux minima en un nombre de trajectoires réduit.

La deuxième partie du travail est l'étude des agrégats d'hydrure de lithium, d'hydroxyde de soude et d'hydroxyde d'argent. Notre stratégie est d'utiliser un potentiel modèle simple, obtenu en considérant que nos agrégats sont ioniques, d'effectuer des explorations globales de SEP à l'aide de la croissance Monte Carlo, puis de réoptimiser les structures obtenues en DFT. Les résultats montrent tout d'abord les différentes perturbations engendrées par la covalence et par la présence d'un anion non sphérique sur les structures obtenues dans les trois types d'agrégats. Les calculs effectués permettent d'autre part d'interpréter des résultats expérimentaux sur la dissociation de petits agrégats d'hydrure de lithium et d'hydroxyde de soude triés en masse.

Mots-clefs : agrégats silicium-carbone, agrégats iono-covalents, calculs de structure électronique, méthodes de la fonctionnelle de la densité, dynamique moléculaire *ab initio*, potentiels modèles, exploration de surfaces d'énergie potentielle, croissance Monte Carlo.

This research work has focused on the theoretical study of small mixed covalent and various iono-covalent clusters. These studies have been carried out using *ab initio* methods such as density functional theory (DFT) and quantum molecular dynamics, as well as analytical model potentials and global methods of potential energy surface (PES) exploration.

The main purpose of the study of the covalent silicon-carbon clusters is to understand the differences between Si and C and the bond they form. The first part of the study is a systematic determination of structures and frequency vibrations of the Si-C clusters with size between 3 and 6 using DFT associated to local optimization. The second part is the global PES exploration for clusters with greater sizes and equal proportions of Si and C, for which it is almost impossible to predict the geometries using chemical intuition. This has been made using the Car and Parrinello's method, which does not need any model potential for the system. This study has shown that this method is extremely effective, yielding numerous minima of the PES in a small number of trajectories.

The second type of mixed clusters studied are lithium hydride, sodium hydroxide and silver hydroxide clusters, which are iono-covalent clusters. The strategy is to use a model potential obtained by considering that the clusters are purely ionic in order to carry out global PES explorations using the Monte Carlo growth method, and to re-optimize the structures obtained using DFT. Results show the different perturbations caused by the covalence and by the presence of a non-spheric anionic group on the structures obtained in the three types of clusters considered. Furthermore, the calculations have enabled us to interpret experimental results on the dissociation of small mass-selected lithium hydride and silver hydroxide clusters.

Keywords: silicon-carbon clusters, iono-covalent clusters, electronic structure calculations, density functional theory, *ab initio* molecular dynamics, model potentials, potential energy surface exploration, Monte Carlo growth method.