

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université 8 mai 1945 Guelma



THESE DE DOCTORAT

Présentée à l'Université 8 Mai 1945 GUELMA
Faculté des mathématiques, de l'informatique et des sciences de la matière
Département des sciences de la matière

Pour l'obtention du diplôme de
DOCTORAT

Option : Chimie Physique et Analytique : Chimie Appliquée

Par
SOLTANI Abdelhamid

=====
**Etude théorique des propriétés électroniques
et magnétiques des clusters bimétalliques à
base de Rhodium**
=====

Devant le jury :

Président :	Pr. ABDAOUI Mohamed	Univ. Guelma
Directeur de thèse :	Pr. BOUDJAHM Abdelghani	Univ. Guelma
Examineur :	Pr. DJEROUROU Abdelhafid	Univ. Annaba
Examineur :	Pr. ZOUCOUNE Bachir	Univ. Oum El Bouaghi

2015

Remerciements

Par cette première page, je dédicace ce manuscrit à toutes les personnes qui m'ont aidé et soutenu pendant ces dernières années.

Je souhaiterais dans un premier temps exprimer ma plus grande gratitude envers le Pr. BOUDJAHM Abdel-ghani, mon directeur de thèse, pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer mon doctorat dans les meilleures conditions possibles. Je souhaite exprimer mes meilleurs vœux pour lui et sa famille.

Je remercie sincèrement le Professeur ABDAOUI Mohamed, Directeur du Laboratoire de Chimie Appliquée à l'Université de Guelma pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury d'examen.

Je souhaite également remercier les Profs. ZOUCOUNE Bachir et DJEROUROU Abdelhafid pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je suis gré à Messieurs le Professeur Rachid MERDES de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être membres à ce jury.

J'adresse mes vifs remerciements à mes amis de groupe (Nanomaterials Chemistry Group) Wissam BOUDERBALA et Moussa CHETTIBI qui m'ont apporté de l'aide et soutien pendant ce travail et pour le temps passé à la critique de ce manuscrit.

Pour ceux que j'aurais oubliés, je ne l'ai pas fait exprès, mais merci à vous.

Abstract

The geometries, relative stabilities, electronic and magnetic properties of small Rh_n clusters were investigated by using density functional theory (DFT). The stabilities have been studied in terms of the binding energies, second-order difference of energies and fragmentation energies. The obtained results show that Rh_n ($n = 4, 6, 8$ and 10) clusters possess a higher stability than their neighboring clusters. The magnetism calculations of Rh_n clusters indicate that the magnetic moments are strongly related to the geometries and the spin states. Moreover, we have studied the influence of osmium atom on the structural, electronic and magnetic properties of pure rhodium clusters. The obtained results reveal that the doping of Os atom enhances the chemical stability of pure rhodium clusters. In addition, the magnetic moment of the Os atom comes mostly from 5d electrons.

Keywords: DFT, Rh_n clusters, stabilities, electronic and magnetic properties.

Résumé

Les géométries d'équilibre, la stabilité et les propriétés électroniques et magnétiques des clusters Rh_n ont été étudiés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La stabilité a été étudiée en examinant l'énergie de liaison, l'énergie de fragmentation, la différence d'énergie au second ordre. Les résultats obtenus montrent que les clusters Rh_n ($n = 4, 6, 8$ et 10) possèdent une stabilité chimique plus élevée par rapport aux autres clusters. Les calculs de magnétisme des clusters Rh_n indiquent que les moments magnétiques sont liés particulièrement à la géométrie et l'état de spin. En outre, nous avons étudiés l'influence de l'atome d'osmium sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters de rhodium pure. Les résultats obtenus indiquent aussi que les clusters de rhodium dopés avec l'atome d'osmium présentent une très grande stabilité chimique par rapport aux clusters de rhodium pure. En plus, le moment magnétique local de l'atome Os est entièrement localisé sur l'orbitale 5d.

Mots clés : DFT, les clusters Rh_n , stabilité, propriétés électroniques et magnétiques.

ملخص

في هذه الأطروحة قمنا بدراسة البنية الهندسية، الاستقرار النسبي والخصائص الإلكترونية والمغناطيسية للنانو جسيمات المعدنية Rh_n باستعمال نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT). الاستقرار تمت دراسته اعتمادا على تحليل طاقة الروابط، طاقة التفكك والتشرد، فجوة الطاقة. من خلال النتائج المتحصل عليها نخلص إلى أن النانو جسيمات ($n=4, 6, 8, 10$) Rh_n أكثر استقرارا من النانو جسيمات الأخرى. فيما يخص الخصائص المغناطيسية، تشير النتائج إلى أن العزم المغناطيسي متعلق أساسا بالبنية الهندسية والحالة الإلكترونية. في الشق الآخر قمنا بدراسة تأثير معدن الأوسميوم على الخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية لجسيمات الروديوم، تشير النتائج إلى أن إضافة معدن الأوسميوم يساهم في زيادة الاستقرار الكيميائي لجسيمات الروديوم. بالإضافة إلى أن الخصائص المغناطيسية لذرة الأوسميوم آتية بشكل كبير من الكترونات المدار 5d.

كلمات البحث: نظرية الدالة الوظيفية للكثافة، النانو جسيمات Rh_n ، الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Méthodes de la chimie quantique	
1. Introduction	4
2. Méthodes de la chimie quantiques.....	4
2.1. La fonction d'onde	5
2.1.1. L'équation de Schrödinger.....	5
2.1.2. L'approximation de Born-Oppenheimer	7
2.1.3. La fonction d'onde poly-électronique est antisymétrique	8
2.1.4. Approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger.....	9
2.1.5. La corrélation électronique, le déficit de la méthode Hartree-Fock.....	10
2.2. Bases d'orbitales atomiques.....	11
2.3. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	12
2.3.1. La densité électronique.....	13
2.3.2. Le Modèle de Thomas Fermi	13
2.3.3. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	14
2.3.4. Les équations de Kohn-Sham	15
2.3.5. Les grandes familles des fonctionnelles d'échange-corrélation	18
2.3.5.1. Approximation de la Densité Locale (LDA)	18
2.3.5.2. L'Approximation de Gradients Généralisés (GGA)	19
2.3.5.3. Les fonctionnelles hybrides	21
2.4. Les fonctionnelles utilisées.....	22
2.4.1. La fonctionnelle BLYP.....	22
2.4.2. La fonctionnelle M06-L	22
2.5. L'analyse NBO	23
2.5.1. Les orbitales naturelles NAO et NBO	23
2.5.2. L'analyse de population naturelle (NPA)	26
Références	28

Chapitre II : Stabilités, propriétés électroniques et magnétiques des clusters Rh_n

1. Introduction	31
2. Méthodes de calcul	32
3. Résultats et discussion	34
3.1. Géométries d'équilibres	34
3.2. La stabilité des clusters Rh _n	42
3.3. Propriétés électroniques et magnétiques	44
3.3.1. Propriétés électroniques	44
3.3.2. Propriétés magnétiques	48
4. Conclusion	51
Références	53

Chapitre III : Propriétés électroniques et structurales des clusters Rh_nOs

1. Introduction	56
2. Méthodes de calcul	57
3. Résultats et discussion	59
3.1. Structures et géométries	59
3.2. La stabilité relative	65
3.3. Énergie du gap HOMO-LUMO	67
3.4. Etude de l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique	68
3.5. La dureté chimique des clusters bimétalliques	70
3.6. Transfert de charge et propriétés magnétiques	70
4. Conclusion	72
Références	73
Conclusion générale	76

Annexe

Articles

Liste des tableaux

CHAPITRE II

Tableau 1. La longueur de liaison (R), fréquences de vibration (ω), énergie de liaison par atome (E_b) et l'énergie d'ionisation (EIV) pour le dimère Rh_2 33

Tableau 2. Symétries (Sym), fréquences (ω), énergies relatives (ΔE), énergies de liaison par atome (E_b), longueurs de liaison (R_{Rh-Rh}) et les moments magnétiques des clusters Rh_n 36

Tableau 3. Symétries (Sym), fréquences (ω), énergies relatives (ΔE), énergies de liaison par atome (E_b), longueurs de liaison (R_{Rh-Rh}) et les moments magnétiques des clusters Rh_n 38

Tableau 4. Energie du gap HOMO-LUMO (E_g), l'énergie d'ionisation (EIV), l'affinité électronique (AEV), la dureté chimique (η) et le potentiel chimique (μ) 45

Tableau 5. Les moments magnétiques des clusters Rh_n 49

CHAPITRE III

Tableau 1. Longueur de liaison (R), fréquences de vibration (ω) et l'énergie de liaison par atome (E_b) pour les clusters Rh_2 et Os_2 58

Tableau 2. Symétries (Sym), énergies relatives (ΔE), énergies de liaison par atome (E_b) et les longueurs de liaisons (R_{Rh-Rh} , R_{Rh-Os}) des clusters Rh_nOs ($n = 1-5$) 60

Tableau 3. Multiplicité (M), symétries (Sym), énergies relatives (ΔE), énergies de liaison par atome (E_b) et les longueurs de liaisons (R_{Rh-Rh} , R_{Rh-Os}) des clusters Rh_nOs ($n = 6-9$) 62

Tableau 4. Energie du gap (E_g), l'énergie d'ionisation (EIV), l'affinité électronique (AEV) et la dureté chimique (η) des clusters les plus stables 67

Tableau 5. Le moment magnétique (μ_T), le moment magnétique local de l'atome d'osmium (μ_{Os}), la charge et le moment magnétique des orbitales atomiques des clusters Rh_nOs 71

Liste des figures

CHAPITRE II

Figure 1. Les Structures optimisées des clusters de Rh_n ($n = 3-4$)	34
Figure 2. Les Structures optimisées des clusters de Rh_n ($n = 5-6$).	37
Figure 3. Les Structures optimisées des clusters de Rh_n ($n = 7-8$)	39
Figure 4. Les Structures optimisées des clusters de Rh_n ($n = 9-10$).....	40
Figure 5. Les Structures optimisées des clusters de Rh_n ($n = 11-12$).....	41
Figure 6. L'énergie de liaison par atome en fonction de la taille du cluster	42
Figure 7. La différence d'énergie au second ordre en fonction de la taille du cluster	43
Figure 8. L'énergie de fragmentation en fonction de la taille du cluster	44
Figure 9. La variation de l'énergie d'ionisation en fonction de la taille du cluster.....	45
Figure 10. La variation de l'affinité électronique en fonction de la taille du cluster.....	46
Figure 11. La dureté chimique (η) en fonction de la taille du cluster	47
Figure 12. Le potentiel chimique (μ) en fonction de la taille du cluster	47
Figure 13. La variation du moment magnétique par atome (μ_T / atome) en fonction de la taille du cluster	48
Figure 14. La densité d'états totale (DOS) et partielles (PDOS) pour les clusters Rh_2 , Rh_4 Rh_7 , Rh_8	50
Figure 15. La densité d'états totale (DOS) et partielles (PDOS) pour les clusters Rh_9 , Rh_{10} , Rh_{11} et Rh_{12}	51

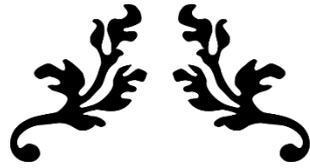
CHAPITRE III

Figure 1. Les Structures optimisées des clusters Rh_nOs ($n = 2-4$).....	59
Figure 2. Les Structures optimisées des clusters Rh_nOs ($n = 5-6$).....	61
Figure 3. Les Structures optimisées des clusters Rh_nOs ($n = 7-8$).....	63
Figure 4. Les Structures optimisées des clusters Rh_nOs ($n = 9$)	64
Figure 5. Variation de l'énergie de liaison en fonction de la taille du cluster	65
Figure 6. Variation de la différence de l'énergie du second ordre en fonction de la taille du cluster	66
Figure 7. Variation de l'énergie de fragmentation en fonction de la taille du cluster.....	67
Figure 8. Variation de l'énergie du gap en fonction de la taille du cluster	68
Figure 9. Variation de l'énergie d'ionisation en fonction de la taille du cluster	69

Figure 10. Variation de l'affinité électronique en fonction de la taille du cluster	69
Figure 11. Variation de la dureté chimique (η) en fonction de la taille du cluster	70
Figure 12. Variation du moment magnétique en fonction de la taille du cluster.....	71

Liste des abréviations

HF	Hartree-Fock.
DFT	Density Functional Theory.
STO	Slater Type Orbital.
GTO	Gaussian Type Orbital.
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital.
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital.
NAO	Natural Atomic Orbitals.
NBO	Natural Bond Orbitals.
NHO	Natural Hybrid Orbitals.
EIV	Energie d'Ionisation Vertical.
AEV	Affinité Electronique Verticale.
SOI	Interaction Spin-Orbite
SCF	Self Consistent Field.
LDA	Approximation de la Densité Locale.
LSDA	Approximation de la Densité Locale de Spin.
GGA	Approximation du Gradient Généralisée.
NPA	Natural Population Analysis.
CLOA	Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques.
DOS	Density Of State.
PDOS	Projected Density Of State.



INTRODUCTION GENERALE



Introduction générale

Depuis deux décennies, les clusters métalliques sont devenus incontournables dans le paysage de la recherche en chimie et physique moléculaires. Les clusters suscitent un large intérêt technologique dans divers domaines telle que : la catalyse hétérogène, le magnétisme, l'optique, le domaine médical et le marquage biologique. En plus, elles peuvent servir de vecteur pour porter un principe actif sur le lieu désiré [1-5].

Grâce à ces propriétés intéressantes, notamment en catalyse, les clusters de rhodium sont largement utilisés dans plusieurs réactions catalytiques : pour la réduction de NO, l'oxydation de CO et l'hydrogénation des composés aromatiques [6-10]. Par exemple, ces clusters présentent une activité catalytique très élevée dans l'hydrogénation de phénylacétylène et l'hydrodéchloration de 4-chlorophénol [11,12]. Un autre aspect intéressant pour ces clusters est leurs propriétés magnétiques où les observations expérimentales montrent que les clusters de rhodium Rh_n (avec $n < 60$ atomes) possèdent des moments magnétiques non nuls [13-14]. En plus, l'expérience exhibe également que les petits clusters Rh_n ($n = 12-32$) sont supramagnétiques à très basse température ($T = 93$ K). En revanche, de nombreuses études théoriques ont été aussi effectuées sur les propriétés physico-chimiques des clusters de rhodium au cours de ces dernières années [10,11,15]. L'étude théorique de ces clusters permet d'évaluer les modifications structurales, géométriques et de comprendre leurs propriétés électroniques, magnétiques et catalytiques. En plus, L'étude des clusters bimétalliques permet d'explorer les propriétés physico-chimiques par rapport à celles des clusters monométalliques purs. Pour cette raison, nous avons effectué une étude théorique des clusters monométalliques et bimétalliques à base de rhodium en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est désormais devenue un outil théorique puissant pour étudier et expliquer les systèmes chimiques de petites tailles. Dans cette thèse nous avons étudié la stabilité relative et les propriétés électroniques et magnétiques des clusters Rh_n/Rh_nOs . Les principales constatations et conclusions tirées de cette étude sont rapportées dans chaque chapitre. En plus, la présente thèse est organisée en trois chapitres et une conclusion générale. Le premier chapitre est consacré aux méthodes modernes de la chimie quantique, et en réservant une attention particulière pour la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude des propriétés physico-

chimiques des clusters monométalliques Rh_n . Les énergies de fragmentation, les énergies de liaisons, les énergies d'ionisation et la dureté chimique pour ces clusters ont été calculées et discutées. Dans le troisième chapitre, nous présenterons une étude théorique des clusters monométalliques dopés par l'osmium (Rh_nOs). Les propriétés électroniques et magnétiques de ces clusters bimétalliques ont été aussi calculées et analysées. Finalement, la thèse se termine par une conclusion générale en rappelant les principales constatations et conclusions qui ont été obtenues dans cette étude théorique.

Références

- [1] J. Jellinek, E.B. Krissinel, Theory of atomic and molecular clusters (Springer, Berlin, 1999).
- [2] M.C. Froment, J. Morillo, M.J. Casanove, P. Lecante, Europhys. Lett. 73 (2006) 885.
- [3] U. Kreibig, M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters (Springer, Berlin, 1995).
- [4] M. Buchez, M. Maronne, P. Gin, S. Weiss, A.P. Alivisatos. Sciences. 281 (1998) 2013.
- [5] M. Muthana, S.D. Scott, N. Farrow, F. Morrow, C. Murdoch, S. Grubb, N. Brown, J. Dobson, C.E. Lewis, Gene. Therapy. 15 (2008) 902.
- [6] E.C. Vermisoglou, G.E. Romanos, G.N. Karanikolos, N.K. Kanellopoulos, J. Hazard. Mater. 194 (2011) 144.
- [7] A. Endou, R. Yamauchi, M. Kubo, A. Stirling, A. Miyamoto, Appl. Surf. Sci. 119 (1997) 318.
- [8] D.S. Mainardi, P.B. Balbuena, J. Phys. Chem. A 107 (2003) 10370.
- [9] B. Yoon, C.M. Wai, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 17174.
- [10] X.Y. Quek, Y. Guan, E.J.M. Hensen, Catal. Today. 183 (2012) 72.
- [11] C. Zhao, H. Wang, C. Xiao, X. Mu, P. Dyson, Y. Kou, J. Catal. 250 (2007) 33.
- [12] J.A. Baeza, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez, Chem. Eng. J. 240 (2014) 271.
- [13] A.J. Cox, J.G. Louderback, L.A. Bloomfield, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 923.
- [14] A.J. Cox, J.G. Louderback, S.E. Apsel, L.A. Bloomfield, Phys. Rev. B 49 (1994) 12295.
- [15] M.R. Beltrán, F.B. Zamudio, V. Chauhan, P. Sen, H. Wang, Y. Jae, Ko, K. Bowen, Eur. Phys. J. D. 67 (2013) 63.



CHAPITRE I

Méthodes de la chimie quantique



1. Introduction

Dans les études menées par les expérimentateurs, la théorie devient de plus en plus incontournable tant au niveau des résolutions des géométries que pour la compréhension des phénomènes électroniques et magnétiques. Elle permet de modéliser, d'expliquer et de prévoir les propriétés structurales, électroniques de système chimique. L'évolution des méthodes théoriques, l'amélioration des algorithmes de calcul et l'évolution de la puissance informatique sont les moteurs d'une simulation numérique croissante. Notamment depuis une vingtaine d'années, la théorie de la fonctionnelle de la densité initiée par les équations de Kohn-Sham permet le traitement de systèmes importants. La DFT s'oppose aux méthodes ab-initio qui tentent de résoudre l'équation de Schrödinger en s'appuyant sur une fonction d'onde électronique ψ , contrairement à la DFT qui s'appuie sur la densité électronique ρ comme fonction de base. Avec la méthode de Hartree-Fock, le traitement de n électrons revient à considérer $3n$ variables (coordonnées spatiales), ce nombre est réduit à un problème mono-corps soit le traitement des 3 seules coordonnées de la densité électronique. De plus, la DFT prend en considération la corrélation électronique par sa construction intrinsèque contrairement aux méthodes ab-initio classiques qui requièrent des calculs supplémentaires importants. Dans les années 90, la précision de la DFT a été augmentée par le développement de fonctionnelles hybrides. Elles introduisent un certain pourcentage d'échange HF qui permet d'améliorer les résultats et notamment les interactions électroniques.

Pour ces différentes raisons, la DFT s'est imposée dans l'étude des systèmes étendus avec des résultats suffisamment précis pour modéliser, expliquer et prévoir les propriétés physico-chimiques des systèmes moléculaires. Elle est basée sur une approximation différente. Cette dernière approche, qui tient compte de la corrélation électronique très efficace, s'est imposée ces dernières années, comme outil de modélisation en chimie.

Ce chapitre introduit les bases théoriques nécessaires à la compréhension des outils que nous avons utilisés au cours de ce travail de thèse. La première partie rappelle les principes fondamentaux de la chimie quantique. Puis, nous évoquerons la méthode Hartree-Fock (HF) suivi de la description de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Finalement, nous présenterons également NAO et NBO (les orbitales naturelles) et NPA (analyse de population naturelle).

2. Méthodes de la chimie quantiques

Selon l'hypothèse ondulatoire (L. de Broglie), la notion classique de trajectoire localisée associée à une particule dont la détermination obéit aux lois fondamentales de la mécanique classique Newtonien n'est plus valable pour décrire un électron. Ce dernier est dorénavant défini par sa fonction d'onde $\Psi(x, y, z, t)$ dont l'interprétation physique est telle que la probabilité de trouver l'électron au temps t dans un élément de volume $dv = dx dy dz$ centré autour d'un point $\vec{r} = (x, y, z)$ est donnée par l'équation [1] :

$$d^3 P(x, y, z, t) = |\Psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz$$

En 1925, le physicien autrichien Erwin Schrödinger établit une équation nommée par la suite « Equation de Schrödinger » dont la résolution permet de déterminer la fonction d'onde du système étudié. Cette équation constitua le postulat fondamental de la mécanique quantique.

2.1. La fonction d'onde

2.1.1 L'équation de Schrödinger

Pour un système à N particules en évolution au cours du temps, la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$ décrivant le système est déterminée à l'aide de l'équation (I.1) suivante :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{I.1})$$

dite équation de Schrödinger dépendante du temps. La fonction d'onde est appelée elle aussi fonction d'onde dépendante du temps. Dans cette équation, \vec{r} définit les coordonnées d'espace de toutes les particules du système et \hat{H} représente l'opérateur hamiltonien (associé à l'énergie totale) du système étudié : Celui-ci est la somme des opérateurs d'énergies cinétiques et potentielles.

Dans le cas où le potentiel du système ne dépend pas explicitement du temps, il devient possible de faire une séparation de variables et de diviser la fonction d'onde en deux composantes : une ($\varphi(\vec{r})$) ne dépendant que de coordonnées spatiales (et de spin évidemment pour les électrons), et une autre ($\theta(t)$) ne dépendant que du temps.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r})\theta(t) \quad (\text{I.2})$$

Suite à cette séparation de variables, l'équation (I.1) se divise à son tour en deux équations (I.3) et (I.4) dépendantes respectivement des coordonnées d'espace et de temps.

$$\hat{H}\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}) \quad (\text{I.3})$$

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}E\theta(t) \quad (\text{I.4})$$

L'équation (I.3) est l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Ses solutions $\varphi_i(\vec{r})$ sont appelées états stationnaires du système et sont associés aux énergies E_i .

Pour un système constitué de N électrons et M noyaux l'équation (I.3) s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}\varphi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E\varphi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (\text{I.5})$$

où \vec{x}_i regroupe les coordonnées d'espace et de spin de l'électron i et \vec{R}_j les coordonnées spatiales du noyau j .

L'opérateur hamiltonien s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_A^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 \vec{r}_{iA}} \\ & + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \vec{r}_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_A^M \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \vec{R}_{AB}} \end{aligned} \quad (\text{I.6})$$

où : ∇_i^2 est le laplacien de l'électron i , $\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

m est la masse de l'électron et e sa charge

M_A est la masse du noyau A et Z_A sa charge

ϵ_0 est la constante de permittivité de vide

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$ où h est la constante de Plank

\vec{r}_{iA} la distance entre l'électron i et le noyau A

\vec{r}_{ij} la distance entre les électrons i et j

\vec{R}_{AB} la distance entre les deux noyaux A et B

Les deux premiers termes de l'opérateur hamiltonien correspondent respectivement aux énergies cinétiques des électrons (\hat{T}_e) et des noyaux (\hat{T}_n). Les termes qui viennent après

correspondent au potentiel du système et représentent respectivement l'attraction électron-noyau (\hat{V}_{en}), la répulsion électron-électron (\hat{V}_{ee}), et la répulsion noyau-noyau (\hat{V}_{nn}) :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (\text{I.7})$$

Dans le reste de ce chapitre nous allons simplifier l'écriture des équations en utilisant les unités atomiques ($m = e = a_0 = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$). Donc, la forme de l'opérateur hamiltonien devient :

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{\vec{r}_{iA}} \\ & + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{\vec{r}_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_A^M \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}} \end{aligned} \quad (\text{I.8})$$

Avec tout ce nombre de variables ($4N + 3M$ variables) desquelles dépend l'équation de Schrödinger, il serait impossible de pouvoir la résoudre telle qu'elle est. Il faut donc, des approximations pour la simplifier et la rendre ainsi facile à manipuler.

2.1.2. L'approximation de Born-Oppenheimer

Les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons (la masse du proton qui est le noyau le plus léger est de 1800 fois plus grande que celle de l'électron) ce qui fait que leur mouvement est très lent par rapport à celui des électrons. Born et Oppenheimer se sont basés sur ce fait pour établir leur fameuse approximation qui suppose que les noyaux sont figés dans l'espace et que les électrons se déplacent dans le champ de ces noyaux fixes. Dans cette approche la fonction d'onde totale indépendante du temps du système peut se récrire sous la forme :

$$\varphi(\vec{x}_N, \vec{R}_M) = \varphi_R(\vec{x}_N) \phi(\vec{R}_M) \quad (\text{I.9})$$

où $\varphi(\vec{x}_N, \vec{R}_M)$ est la même fonction d'onde de l'équation (I.5) ($\varphi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$) qui est la fonction d'onde totale du système à N électrons et M noyaux, ($\varphi_R(\vec{x}_N)$) est la fonction d'onde électronique décrivant le mouvement des électrons par rapport aux noyaux figés et $\phi(\vec{R}_M)$ est la fonction d'onde nucléaire. \vec{x}_N et \vec{R}_M représentent respectivement les coordonnées électroniques et nucléaires. D'autre part, le terme de l'énergie cinétique des noyaux (\hat{T}_n) dans l'hamiltonien de l'équation (I.8) devient nul suite à l'immobilité des noyaux, et celui correspondant à l'interaction coulombienne noyau-noyau (\hat{V}_{nn}) devient constant. L'hamiltonien se réduit alors à ce qu'on appelle l'hamiltonien électronique :

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{\vec{r}_{iA}} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{\vec{r}_{ij}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{I.10})$$

L'équation de Schrödinger qui en découle est l'équation de Schrödinger électronique :

$$\hat{H}_{elec} \varphi_R(\vec{x}_N) = E_{elec} \varphi_R(\vec{x}_N) \quad (\text{I.11})$$

Sa solution $\varphi_R(\vec{x}_N)$ est la fonction d'onde électronique de l'équation (I.9) et l'énergie qui en découle correspond à l'énergie électronique du système. L'énergie totale du système – quant à elle – est la somme de cette énergie électronique et du terme de l'interaction coulombienne

$$\text{noyau-noyau constante } (E_{nuc} = \sum_A^M \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}})$$

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc} \quad (\text{I.12})$$

Même avec cette approximation simplifiée de l'équation de Schrödinger, la résolution exacte reste impossible dès lors que les systèmes possèdent deux électrons ou plus. Ceci est dû au terme de répulsion bi-électronique de l'hamiltonien (\hat{V}_{ee}) qui n'a pas de solution analytique. Plusieurs méthodes ont été développées afin d'approcher avec le plus de précision possible la solution exacte et qui sont plus ou moins satisfaisantes comme on le verra après.

2.1.3. La fonction d'onde électronique est antisymétrique

La fonction d'onde en elle-même n'a pas de sens physique. C'est le carré de son module qui a un sens tel que :

$$|\varphi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (\text{I.13})$$

Représente la probabilité pour que les électrons 1, 2, ... N se trouvent simultanément dans les éléments de volumes $d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$.

Une conséquence logique qui découle de cette notion de probabilité c'est que l'intégrale de l'équation (I.13) sur toutes les variables doit être égale à 1. En d'autres termes, la probabilité de trouver les N électrons n'importe où dans l'espace doit être exactement égale à l'unité :

$$\int \dots \int |\varphi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = 1 \quad (\text{I.14})$$

Du fait que les électrons sont indiscernables, la permutation de deux électrons ne doit pas changer la probabilité de présence, on a donc :

$$\left| \varphi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) \right|^2 = \left| \varphi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) \right|^2 \quad (\text{I.15})$$

Pour satisfaire cette égalité, les deux fonctions d'onde doivent être soit de même signe : « fonction d'onde symétrique », ce qui est le cas de bosons qui ont un spin entier, soit de signe opposé : « fonction d'onde antisymétrique », appliquée aux fermions dont le spin est un demi-entier. Les électrons sont des fermions de spin = 1/2, la fonction d'onde qui les décrit doit donc être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées d'espace et/ou de spin de n'importe quel deux électrons :

$$\varphi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\varphi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) \quad (\text{I.16})$$

Le principe d'antisymétrie est la forme la plus générale du principe d'exclusion de Pauli [2]. En effet, si deux électrons de même spin occupent le même espace, l'antisymétrie de leur fonction d'onde impose que :

$$\varphi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) = -\varphi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) \quad (\text{I.17})$$

Cette égalité ne peut être possible que si $\varphi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) = 0$

2.1.4. Approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger : L'approximation Orbitale, produit de Hartree et méthode Hartree-Fock

Afin de résoudre l'équation de Schrödinger, on doit tout d'abord construire l'hamiltonien du système en question. Ceci nécessite la connaissance des parties de ce hamiltonien qui sont spécifiques à notre système. Selon l'équation (I.10), on peut déduire qu'il s'agit du nombre des électrons N et du potentiel externe. Les autres termes tels que l'énergie cinétique des électrons et l'interaction électron-électron sont indépendantes du système étudié. La deuxième étape consiste à définir une forme de la fonction d'onde. Ceci n'étant pas du tout simple et plusieurs approximations se sont faites à ce niveau.

La première approximation était l'approximation orbitale qui consistait à simplifier la fonction d'onde polyélectronique et de la considérer comme étant un produit de N fonctions d'onde mono-électronique que l'on appelle orbitales moléculaires. Ces dernières sont des fonctions d'espaces qui ne dépendent que du vecteur position \vec{r} .

$$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_i(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_2) \dots \phi_k(\vec{r}_N) \quad (\text{I.18})$$

Or, on sait bien que pour décrire un électron, il faut tenir compte de son état de spin. Pour un électron, il existe seulement deux fonctions possibles de spin $\alpha(s)$ ou $\beta(s)$. En tenant compte de cette propriété, on peut définir pour chaque orbitale moléculaire deux spin-orbitales qui contiennent maintenant toutes les informations sur un électron :

$$\chi(x) = \phi(r)\alpha(s) \quad \text{Ou} \quad \chi(x) = \phi(r)\beta(s) \quad (\text{I.19})$$

Hartree s'est basé sur ces données pour introduire en 1928 [3,4] le « produit Hartree » qui consiste – comme l'approximation orbitale – à transformer la fonction d'onde à N électrons en N fonctions d'onde à 1 électron mais qui dépendent cette fois ci des coordonnées d'espaces et de spin de chaque électron.

$$\varphi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \chi_i(x_1) \chi_j(x_2) \dots \chi_k(x_N) \quad (\text{I.20})$$

Cependant, cette fonction d'onde souffre de deux défauts principaux : elle ne tient pas compte de l'indiscernabilité des électrons et ne respecte pas non plus le principe d'exclusion de Pauli. Ce n'est qu'avec la représentation de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater [5,6] que ce problème a été résolu :

$$\varphi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \cdots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \cdots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \cdots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.21})$$

Le déterminant de Slater possède toutes les propriétés qu'on cherche. Ainsi, si on permute deux lignes ou deux colonnes le déterminant change de signe (Principe d'antisymétrie), et un déterminant avec deux lignes ou deux colonnes identiques est nul (Principe de Pauli).

La méthode Hartree-Fock exprime la fonction d'onde comme un déterminant de Slater et permet de résoudre l'équation de Schrödinger par un processus auto-cohérent en cherchant les meilleurs spin-orbitales conférant au système l'énergie la plus basse conformément au principe variationnel.

2.1.5. La corrélation électronique, le déficit de la méthode Hartree-Fock

Quand la fonction d'onde est décrite par un déterminant de Slater, seulement la corrélation entre les électrons de même spin est prise en compte. En effet, l'antisymétrie du déterminant de Slater empêche deux électrons de même spin d'occuper la même région de l'espace (trou de Fermi). Mais cela n'empêche pas deux électrons antiparallèles de le faire. En mécanique quantique, on attribue à cette partie de corrélation qui correspond aux électrons de même spin le terme d'échange alors que celle correspondant aux électrons de spin antiparallèles, est appelée « corrélation ». Dans la méthode Hartree-Fock c'est l'échange seul qui est pris en compte. Ce qui fait que l'énergie HF est toujours supérieure à l'énergie exacte et la différence entre les deux valeurs correspond à l'énergie de corrélation :

$$E_{corr} = E_{exacte} + E_{HF} \quad (I.22)$$

Pour remédier à la déficience de la méthode HF, plusieurs méthodes introduisant les effets de corrélation ont été développées. Elles sont connues sous le nom de méthodes « *post Hartree-Fock* », parmi lesquelles on cite : la méthode Møller Plesset d'ordre n (MPn), méthode d'interaction de configurations (CI), méthodes MCSCF/MRCI, méthode Coupled-Cluster (CCSD ou CCSD(T)), etc.

2.2. Bases d'orbitales atomiques

Dans la méthode de Roothaan, les orbitales moléculaires sont développées sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Deux types d'orbitales sont communément utilisées : les orbitales de Slater (STO pour Slater Type Orbital) [7] et les orbitales Gaussiennes (GTO pour Gaussian Type Orbital) [8]. Lorsque les fonctions de base sont les STO, le calcul des intégrales bi-électroniques à quatre centres est très laborieux. Cette difficulté est surmontée avec l'emploi des GTO. En effet, le produit de deux gaussiennes centrées sur deux noyaux A et B est égal à une gaussienne centrée sur un point C situé entre A et B. Ainsi, les intégrales à quatre centres se ramènent à des intégrales à deux centres qui se calculent facilement.

Cependant, ces fonctions présentent des différences avec l'exponentielle : elles décroissent plus vite quand on s'éloigne du noyau, mais surtout, elles n'ont pas le même comportement pour $r=0$ (par exemple, leur dérivée est nulle). Pour atteindre une qualité semblable à celle d'un calcul effectué avec les STO, il faut un nombre important de GTO. Mais dans ce cas, il apparaît des problèmes liés au stockage des intégrales bi-électroniques, au nombre important de coefficients à optimiser dans la procédure SCF ainsi qu'au grand nombre d'orbitales moléculaires virtuelles, ce qui rend impossible le traitement de l'interaction de configuration.

L'utilisation des gaussiennes contractées (CGTO pour Contracted Gaussian Type Orbital) [9,10] permet de régler une partie de ces problèmes.

Une CGTO ϕ_r est une combinaison linéaire de gaussiennes dites primitives G_g :

$$\phi_r = \sum_g c_{rg} G_g \quad (\text{I.23})$$

où c_{rg} est le coefficient de contraction

$$G_g = x^i y^j z^k \exp(-\alpha_g r^2)$$

si $i = j = k = 0$, la gaussienne est de même symétrie qu'une orbitale s

si $i + j + k = 1$, la gaussienne est de même symétrie qu'une orbitale de type p

si $i + j + k = 2$, la gaussienne est de symétrie d

α_g est l'exposant de la gaussienne primitive G_g

Selon le nombre de gaussiennes contractées qui intervient dans la base, on distingue :

- la base minimale ou simple Zeta (SZ) où chaque orbitale atomique est représentée par une seule fonction gaussienne contractée.
- La base de type N-Zeta (DZ, TZ, QZ) où chaque orbitale atomique est représentée par N (2, 3, 4) fonctions gaussiennes contractées.
- La base de type split-valence N-Zeta où l'orbitale interne est représentée par une seule fonction ; les orbitales de valence sont décrites par N fonctions gaussiennes contractées.

L'utilisation de fonctions de polarisation [11] donne une plus grande flexibilité à la base et permet de rendre compte de la déformation des orbitales atomiques dans une molécule. Elles sont de nombre quantique l supérieur à celui des orbitales atomiques occupées dans l'atome libre. Leur introduction dans la base est indispensable au calcul de la plupart des observables moléculaires. La nécessité d'ajouter des fonctions diffuses dans la base lorsque l'on étudie des espèces chargées négativement a été démontrée [12]. Elles permettent une bonne description de l'espace au-delà des orbitales de valence. Les fonctions diffuses sont des gaussiennes de même nombre quantique que les orbitales de valence mais munies d'exposants faibles qui leur permettent de balayer cet espace.

2.3. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Comme on vient de le voir, l'entité principale de calcul dans les méthodes HF et Post HF est la fonction d'onde multiélectronique. Vu le nombre de variables dont elle dépend (3N variables d'espace + N variables de spin pour un système à N électrons) ces méthodes de calculs

deviennent très lourdes voir impossibles à appliquer pour les grands systèmes. Ce n'est qu'avec la naissance de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans les années 60 que ce problème a commencé à être résolu. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. De cette façon, l'énergie de l'état fondamental du système en étude sera déterminé grâce à la résolution d'une équation qui ne dépend plus de la fonction d'onde à $4N$ variables mais de la densité qui ne dépend que des 3 coordonnées de l'espace.

2.3.1. La densité électronique

Pour un système à N électrons se trouvant dans un état représenté par la fonction d'onde φ , la probabilité de trouver n'importe lequel de ces N électrons dans l'élément de volume $d\vec{r}_1$ quelque soit son spin et quel que soient les positions et les spins des $N-1$ autres électrons est donné par :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 ds_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \quad (\text{I.24})$$

où $\rho(\vec{r})$ est la densité de probabilité ou en terme plus courant la « densité électronique ».

Dans cette équation, l'intégrale multiple représente la probabilité qu'un seul électron se trouve dans $d\vec{r}_1$. Mais comme les électrons sont indiscernables, la probabilité de trouver n'importe lequel des électrons à cette position est tout simplement N fois la probabilité d'un seul électron.

La densité électronique possède deux propriétés fondamentales : elle s'annule à l'infini et son intégral donne le nombre total des électrons :

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{I.25})$$

et

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N \quad (\text{I.26})$$

Reste à mentionner que contrairement à la fonction d'onde, la densité électronique est une grandeur observable et peut être mesurée expérimentalement par diffraction de rayon X.

2.3.2. Le Modèle de Thomas Fermi

La théorie de la fonctionnelle de la densité tire ses origines des travaux de Thomas [13] et Fermi [14,15] qui ont pu en 1927 exprimer pour la première fois l'énergie d'un système en fonction de sa densité électronique.

Dans leur modèle qui repose sur la statistique de Fermi-Dirac, Thomas et Fermi divisent l'espace en éléments de volume dans lesquels les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité électronique constante et calculent l'énergie cinétique totale du système en intégrant sur toute l'espace l'énergie cinétique calculée dans chaque élément de volume. L'expression qu'ils obtiennent pour l'énergie cinétique totale est la suivante :

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int d\vec{r} \rho^{5/3}(\vec{r}) \quad (\text{I.27})$$

Avec
$$C_F = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{3/2} \quad \text{et} \quad \rho(r) = \frac{N}{V} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

En combinant l'équation (I.27) avec les expressions classiques des potentiels attractives noyau-électron et répulsives électron-électron, on obtient la fameuse expression de l'énergie de Thomas-Fermi pour un atome :

$$E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] + \frac{1}{2} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} - Z \int d\vec{r} \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{R} - \vec{r}|} \quad (\text{I.28})$$

où Z est la charge nucléaire, \vec{R} est le vecteur position des noyaux et \vec{r} est le vecteur position des électrons.

Voilà ainsi la première formulation de l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique. Cependant, à cause de l'approximation grossière de l'énergie cinétique exacte dans cette équation et de la négligence complète des effets d'échanges et de corrélation, le modèle de Thomas-Fermi n'a pas pu avoir de succès. En 1930, Dirac a complété le modèle de Thomas-Fermi par l'ajout de l'énergie d'échange à l'expression de l'énergie totale [16], mais malgré ça ce modèle reste inutilisable surtout par les physico-chimistes.

2.3.3. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Ce n'est qu'en 1964 que Hohenberg et Kohn [17] établirent – en s'inspirant du modèle de Thomas-Fermi – leurs deux fameux théorèmes donnant naissance à la théorie de la fonctionnelle de la densité telle qu'elle est admise dans nos jours.

Dans leur premier théorème Hohenberg et Kohn ont montré par un raisonnement à l'absurde que l'état fondamental d'un système électronique ne dépend que de sa seule densité [18]. Ainsi leur théorème s'énoncent comme suit : « le potentiel externe $v_{ext}(\vec{r})$ d'un système – à une

constante additive près – est une fonctionnelle unique de ρ , et comme c'est $v_{ext}(\vec{r})$ qui détermine \hat{H} , nous voyons que l'état fondamentale du système est une fonctionnelle unique de ρ ». Ce théorème qui a été établi au départ pour les états non-dégénérés, a été par la suite généralisé pour les états fondamentaux dégénérés ainsi qu'aux états excités les plus bas dans leur classe de symétrie. Suite à ce théorème, l'énergie, ainsi que toutes les grandeurs physiques d'un système donnée, peuvent être écrites comme des fonctionnelles de la densité $\rho(r)$.

Il est plus commode de séparer les termes intervenant dans l'expression de l'énergie totale d'un système électronique en fonction de leur dépendance ou non du potentiel externe, on peut alors exprimer l'énergie comme :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + E_{eN}[\rho] \quad (\text{I.29})$$

où $F_{HK}[\rho]$ représente la fonctionnelle universelle (indépendante de V_{ext}) appelée fonctionnelle de Hohenberg-Kohn. Elle contient l'énergie cinétique et le potentielle d'interaction électron-électron, mais sa forme explicite n'est pas connue :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (\text{I.30})$$

Et $E_{eN}[\rho]$ représente l'énergie potentielle due à l'attraction électron-noyau : $\int \rho(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r}$

Ayant maintenant établi que la densité de l'état fondamentale est suffisante pour obtenir tous les propriétés qui nous intéresse, la question qui se pose maintenant c'est comment savoir si une densité donnée est la vraie densité de l'état fondamentale dont on a besoin ? Le second théorème de Hohenberg et Kohn répond à cette question en se basant sur le principe variationnel de la façon suivante : l'énergie d'un système donné ne peut atteindre sa valeur minimale dans l'état fondamentale que si la densité électronique dont elle dérive était la vraie densité de l'état fondamentale :

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}(\vec{r})] \quad (\text{I.31})$$

où $\tilde{\rho}(\vec{r})$ est la densité d'essai qui doit avoir les mêmes propriétés décrites dans les équations (I.25) et (I.26).

Malgré que les théorèmes de Hohenberg-Kohn confirment l'écriture de l'énergie totale d'un système électronique comme fonctionnelle de la densité mais ils ne donnent pas son expression exacte. C'est le formalisme de Kohn-Sham qui va le faire.

2.3.4. Les équations de Kohn-Sham

Revenant un peu sur l'équation (I.30) qui détermine l'expression de la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho]$$

On peut séparer le terme correspondant au potentiel électron-électron en deux contributions : l'interaction coulombienne classique $J[\rho(\vec{r})]$ dont la forme est bien connue et une contribution contenant tout ce qui est non classique $E_{ncl}[\rho(\vec{r})]$ tel que les corrections d'auto-corrélation et les effets d'échange et de corrélation. L'énergie totale sera alors écrite de la façon suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r} \quad (\text{I.32})$$

Dans le modèle de Thomas-Fermi-Dirac l'énergie a été exprimée d'une façon très similaire, mais le modèle n'a pas pu s'utiliser parce qu'il souffrait d'un défaut énorme : selon lui, une molécule est moins stable qu'un atome. Il s'est avéré par la suite que la faute principale de ce modèle réside dans la mauvaise description de l'énergie cinétique. Pour cela il s'avère être crucial de trouver un moyen pour pouvoir décrire avec précision l'énergie cinétique et c'est exactement ce que Kohn et Sham [19] ont tenté faire. Dans leur modèle, Kohn et Sham ont considéré un système fictif de N électrons sans interaction se déplaçant dans un champ effectif V_s . Ce système est complètement décrit par un déterminant de Slater dont les spin-orbitales φ_i , appelées orbitales de Kohn-Sham, peuvent être déterminées – par analogie à la méthode Hartree-Fock – à l'aide des équations :

$$\hat{h}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (\text{I.33})$$

où \hat{h}^{KS} définit l'opérateur Kohn-Sham mono-électronique :

$$\hat{h}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_s(\vec{r}) \quad (\text{I.34})$$

La relation entre ce système fictif et celui qu'on cherche à étudier s'établit dans le choix du potentiel effectif qui devrait se faire de tel sorte à ce que la densité calculée à partir du carré du module des orbitales φ_i soit égale à celle du système réel d'électrons en interaction :

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (\text{I.35})$$

L'idée qu'avaient Kohn et Sham de considérer le système d'électrons sans interaction était d'utiliser ses propriétés qui sont faciles à calculer afin de rapprocher celles du système réel. De ce fait, au lieu de chercher l'énergie cinétique du système réel $T[\rho(\vec{r})]$ dont on n'a aucune idée de sa forme, on va déterminer celle du système sans interaction T_s :

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (\text{I.36})$$

et poser

$$T[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + T_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.37})$$

L'expression de l'énergie totale du système en interaction devient alors :

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + E_{ne}[\rho(\vec{r})] \\ &= T_s[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ne}\rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\varphi_i(r_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(r_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &\quad + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad (\text{I.38})$$

où $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange corrélation qui contient en plus des contributions non classiques $E_{nci}[\rho(\vec{r})]$ la partie de l'énergie cinétique non décrit par le système fictif et qui dépend des interactions électron-électron $T_c[\rho(\vec{r})]$.

En appliquant maintenant le principe variationnel on arrive au système d'équation suivant :

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i &= \varepsilon_i \varphi_i \\ \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right) \varphi_i &= \varepsilon_i \varphi_i \end{aligned} \quad (\text{I.39})$$

En comparant cette équation avec celles mono-électronique du système fictif, on peut déduire que V_{eff} est identique à V_s de l'équation (I.34). Donc si on connaît les différents termes du

potentiel V_{eff} , on arrive à déterminer les orbitales φ_i qui à leur tour donneront la densité et ainsi l'énergie du système selon l'équation (I.38). Notons que du fait que ρ intervient dès le départ dans le potentiel V_{eff} par le terme de l'interaction coulombienne, les équations mono-électroniques de K-S sont résolues d'une façon itérative tout comme les équations HF.

Malheureusement, le problème n'est pas si simple que ça puisque dans l'équation (I.39) les différents termes ne sont pas tous connus. En effet, comme on ne sait pas l'expression exacte de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} , on n'a aucune indication sur la forme explicite du potentiel V_{XC} qui lui correspond. La seule chose qu'on sait c'est qu'il est défini comme étant la dérivée de E_{XC} par rapport à la densité :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I.40})$$

C'est à ce niveau que beaucoup de tentatives se sont mises en place par la communauté croissante des théoriciens de la DFT afin de trouver une bonne fonctionnelle approchée d'échange-corrélation permettant à la méthode DFT d'être applicable.

2.3.5. Les grandes familles des fonctionnelles d'échange-corrélation

2.3.5.1. Approximation de la Densité Locale (LDA)

Dans cette approximation on considère un système modèle d'un gaz homogène d'électron pour lequel la densité électronique est constante en tout point de l'espace. La justification de l'utilisation d'un tel modèle, même qu'il est très loin des situations réelles des atomes et des molécules où la densité change rapidement, réside dans le fait que c'est le seul modèle pour lequel on sait la forme exacte des fonctionnelles d'échange et de corrélation.

Grace à ce modèle, on peut exprimer E_{XC} de la façon suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (\text{I.41})$$

où $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule pour le gaz homogène d'électron de densité $\rho(\vec{r})$.

$\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ peut-être à son tour diviser en une partie d'échange et une partie de corrélation :

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_X(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_C(\rho(\vec{r})) \quad (\text{I.42})$$

L'énergie d'échange est donnée par la fonctionnelle de Dirac [16], la même qui était appliquée dans le modèle de Thomas-Fermi-Dirac. En revanche pour l'énergie de corrélation il n'y avait pas de formes analytiques connues, même pour le gaz homogène. Plusieurs fonctionnelles ont ainsi été proposées, parmi lesquelles c'était celle développée par Vosko, Wilk et Nusair [20] en 1980 qui a été la plus utilisée. Cette fonctionnelle a été obtenue grâce à une interpolation analytique des simulations Monte Carlo quantiques sur un modèle de gaz homogène d'électrons effectués par Ceperly et Alder [21]. Elle resta la fonctionnelle la plus utilisée jusqu'à 1992, où une nouvelle fonctionnelle a été développée par Perdew et Wang [22] et donnait des résultats plus pertinentes.

En étendant l'approximation LDA au cas « unrestricted », on obtient ce qu'on appelle l'approximation de la densité locale de spin (Local Spin Density Approximation ou LSDA). L'énergie dans ce cas sera notée :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) d\vec{r} \quad (\text{I.43})$$

Malgré que l'approximation LDA soit basée sur un principe qui ne semble pas du tout adapté au système moléculaire réel, où la densité est loin d'être constante (à part entre les noyaux où la densité est à peu près constant), elle arrive à interpréter de nombreuses propriétés tel que les spectres des complexes des métaux de transition, et à fournir de bonnes résultats pour les géométries. Par contre, elle surestime les énergies d'interaction et d'ionisation.

D'énormes efforts se sont réunis afin de contribuer à améliorer l'approximation LDA. Grace auxquels une nouvelle génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité s'est apparue. En effet dans l'expression de ces fonctionnelles on tient compte de la densité ρ ainsi que de son gradient $\nabla\rho$.

2.3.5.2. L'Approximation de Gradients Généralisés (GGA)

L'idée de s'éloigner du modèle locale et de faire un développement en gradient dans les fonctionnelles d'échange-corrélation a été proposé très tôt (dès 1970), mais les résultats obtenus étaient nettement moins bons que ceux donnés par l'approximation LDA, même parfois complètement incorrectes [18]. Ce n'est qu'avec les travaux de J.P. Perdew et M. Lévy [23] une dizaine d'année plus tard qu'on a pu comprendre les raisons. En effet, Il existe un certain nombre de conditions mathématiques auxquelles doit obéir en générale une

fonctionnelle de densité. L'approximation LDA en satisfait plusieurs, mais un simple développement au gradient ne permet pas à la fonctionnelle de pouvoir les satisfaire. Il faut imposer aux fonctionnelles dépendant de gradient de satisfaire le maximum de ces conditions pour pouvoir obtenir de bonne fonctionnelles.

Dans le formalisme de la GGA, la contribution de $\varepsilon_{xc} [\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme.

Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA} [\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_x [\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I.44})$$

dans laquelle $\varepsilon_{xc} [\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

Parmi les fonctionnelles développées les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles de Perdew-Wang (PW86) [24], Becke (B88) [25] et Perdew-Wang (PW91) [26] pour l'échange, et les fonctionnelle de Perdew (P86) [27], Lee, Yang, Parr (LYP) [28], et Perdew-Wang (PW91) [26] pour la corrélation.

L'approximation GGA présente des améliorations significatives par rapport à la LDA surtout dans l'estimation de l'énergie totale, des énergies d'atomisation, et des barrières énergétiques. Par contre en ce qui concerne le calcul des potentiels d'ionisation et des affinités électroniques les résultats des deux fonctionnelles paraissent identiques.

Plus récemment, une nouvelle classe de fonctionnelles dépendantes de la densité, de son gradient et aussi du laplacien ont été développées. Elles ont été désignées sous le nom de méta-GGA (M-GGA). Ces fonctionnelles ont présenté du progrès important par rapport à celle précédentes dans la détermination de nombreuses propriétés telle que les énergies d'atomisation [29]. Cependant, elles sont plus couteuses en terme de calcul et l'optimisation des paramètres pour son élaboration est plus délicate [18].

Une fonctionnelle d'échange-corrélation de type méta-GGA peut être définie selon l'expression :

$$E_{xc}^{méta-GGA} [\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc} [\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|, \nabla^2 \rho_{i\sigma}(\vec{r}), \tau_{\sigma}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I.45})$$

dans laquelle la densité d'énergie cinétique orbitalaire des orbitales de Kohn-Sham occupées, $\tau_\sigma(\vec{r})$, s'écrit :

$$\tau_\sigma(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} \left| \frac{\nabla \phi_{i\sigma}(\vec{r})}{m_e} \right|^2$$

La grandeur $\tau_\sigma(\vec{r})$ fournit une mesure de la « localisation électronique » [30-32] et peut être utilisée pour déterminer si le modèle localisé du trou d'échange-corrélation constitue une bonne approximation de la vraie fonction d'échange-corrélation pour le système considéré. Certains systèmes – *e.g.* la molécule H_2^+ pour des séparations importantes – ne peuvent pas être traités en réalisant cette approximation du trou localisé. Par ailleurs, les trous d'échange-corrélation des liaisons classiques de tout type de système possèdent toujours une petite composante non-locale. En incluant la densité d'énergie cinétique orbitalaire, les fonctionnelles méta-GGA permettent ainsi d'apporter une amélioration vis-à-vis du modèle GGA. Les fonctionnelles de type méta-GGA abaissent en effet à nouveau les ordres de grandeur des erreurs relatives commises sur le calcul des énergies d'atomisation, qui sont de l'ordre de 2 à 3% [33,34].

Cependant, ces fonctionnelles demeurent semi-locales dans la mesure où elles dépendent uniquement de la densité et des orbitales de Kohn-Sham en un point donné, \vec{r} , et dans un intervalle infinitésimal autour de ce point. La prise en considération explicite du caractère de non-localité ne peut être atteinte qu'en utilisant des fonctionnelles d'échange-corrélation appelées « hybrides » par référence aux autres catégories de fonctionnelles présentées jusqu'ici (LDA, GGA, meta-GGA) qui constituent des fonctionnelles DFT « pures ». Le terme hybride fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock et de l'énergie d'échange-corrélation au niveau DFT.

Parmi les fonctionnelles M-GGA on peut citer : M06-L [35], B95 [36], KCIS [37], TPSS [38] et VSXC [39].

2.3.5.3. Les fonctionnelles hybrides

Le principe sur lequel sont fondées ce type de fonctionnelles c'est de partir de l'expression de l'échange-corrélation des fonctionnelles GGA et de lui ajouter un certain pourcentage de l'échange vrai ou exact, qui est l'échange Hartree-Fock. La quantité exacte de l'échange Hartree-Fock est déterminée d'une façon semi-empirique. Les résultats obtenus avec ce genre de fonctionnelles montrent que ces derniers sont les meilleures dans la description des structures électroniques de molécules et de propriétés associées. Parmi les fonctionnelles

hybrides les plus connues, on cite celles de Becke : B3LYP [25], [36], [28], B3P86 [27], [36], [25], B3PW91 [23], [36], [25], ainsi que d'autres, comme : O3LYP [28], [40], MPW1K [23], [41-43].

En juin 2000, Perdew a présenté, lors du colloque DFT2000 fait à Menton, en France, sa vision envers le progrès dans les fonctionnelles de la densité en s'appuyant sur l'échelle de Jacob [44]. Cette échelle qui part de la terre vers le paradis comprend 5 échelons, chacune représente une génération des fonctionnelles d'échange-corrélations. On a de bas en haut respectivement : les fonctionnelles LDA (1^{er} échelon), GGA (2^{ème} échelon), méta-GGA (3^{ème} échelon), et hybride (4^{ème} échelon). Et sur le 5^{ème} échelon sont les fonctionnelles complètement non-localisées. Les utilisateurs montent ou descendent cet escalier selon leurs besoins en précision et en temps de calcul en tentant arriver un jour au 5^{ème} échelon puis au Paradis.

2.4. Les fonctionnelles utilisées pour l'étude des propriétés physico-chimiques des clusters

2.4.1. La fonctionnelle BLYP :

La fonctionnelle BLYP réfère à la fonctionnelle d'échange de **B88** introduit par Becke [25] en 1988 et de corrélation LYP de Lee, Yang et Parr [28]. L'expression $F_x(x_\sigma)$ de la correction BLYP est la suivante :

$$F_x(x_\sigma) = \frac{x_\sigma^2}{1 + 6\beta x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma} \quad (\text{I.46})$$

Le paramètre β est déterminé de façon à reproduire dans la mesure du possible les énergies d'échanges exactes des gaz rares, calculées par la méthode de Hartree-Fock.

2.4.2. La fonctionnelle M06-L :

La fonctionnelle M06-L est une fonctionnelle pure locale (L) décrite par D. G. Truhlar et Y. Zhao de l'université du Minnesota (M) en 2006 (06). Il appartient à une série de quatre fonctionnelles M06, les trois autres étant la M06, la M06-2X et la M06-HF [45]. La fonctionnelle M06-L dépend de mise en rotation de la densité des électrons de haut spin et de bas spin, les gradients de la densité de spin et de l'énergie cinétique (d'où le nom méta) [46]. M06-L est une fonctionnelle méta-GGA [26] et elle est une extension de la fonctionnelle non locale M05 [47], qu'elle est même basée sur des travaux précédents par Becke [48,36], Perdew et al. [22,49] et autres [50].

La fonctionnelle M06-L s'écrit sous la forme :

$$E_X^{\text{M06-L}} = \sum_{\sigma} \int dr [F_{X\sigma}^{\text{PBE}}(\rho_{\sigma}, \nabla \rho_{\sigma}) f(w_{\sigma}) + \varepsilon_{X\sigma}^{\text{LSDA}} h_X(x_{\sigma}, z_{\sigma})] \quad (\text{I.47})$$

La fonctionnelle M06-L, une fonctionnelle pure locale, bien réputée pour les systèmes comprenant des métaux de transition [35,45,51].

2.5. L'analyse NBO

La résolution de l'équation de Schrödinger conduit à la fonction d'onde qui contient toute l'information sur la structure électronique de la molécule. La structure électronique de la molécule est souvent envisagée comme une perturbation de la structure électronique des atomes constitutifs suite à la création de liaisons entre certains atomes. Le chimiste essaie de décrire la structure électronique délocalisée de la molécule à l'aide des blocs constitutifs atomiques pour mettre en évidence les schémas de liaison dans la molécule. Il se pose alors le problème de la partition de l'information moléculaire contenue dans Ψ_i sur chacun des atomes constitutifs de la molécule.

L'objectif de la méthode NBO est de proposer un schéma de partition de l'espace fonctionnel associé à la fonction d'onde permettant de décrire la structure électronique de la molécule à l'aide du formalisme simple proposé par Lewis :

- Doublets d'électrons de cœur.
- Doublets non liant dans la couche de valence.
- Doublets de liaison résultant de la mise en commun par deux atomes de deux électrons situés dans des orbitales hybrides.

L'information sur laquelle se fait la partition est contenue dans la fonction d'onde moléculaire et par conséquent des écarts à l'idéalité de la structure de Lewis [52] sont attendus et devront pouvoir être décrits par la méthode NBO.

2.5.1. Les orbitales naturelles NAO et NBO

L'analyse NBO a été proposée par Weinhold et al. [53] dont la procédure se déroule en trois étapes. La première étape consiste à diagonaliser la matrice densité d'ordre un en blocs mono-centriques atomiques sans diagonaliser la matrice dans son entier (orbitales atomiques naturelles NAO) [54,55]. La seconde étape du processus NBO (Natural Bond Orbitals) [56-58] consiste à orthogonaliser les orbitales NAO. La dernière étape est une recherche d'orbitales naturelles hybrides, processus qui diagonalise des blocs bi-centriques d'orbitales naturelles

orthogonalisées. Ce concept d'orbitales naturelles utilise la matrice densité pour distribuer les électrons dans des orbitales dans le but de calculer des charges et de caractériser des liaisons. La matrice densité ρ d'un système à plusieurs centres A, B, C..., peut s'écrire :

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho^{AA} & \rho^{AB} & \rho^{AC} & \dots \\ \rho^{AB} & \rho^{BB} & \rho^{BC} & \dots \\ \rho^{AC} & \rho^{BC} & \rho^{CC} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

Les orbitales naturelles atomiques NAO (Natural Atomic Orbitals) pour l'atome A dans le système moléculaire sont celles qui diagonalisent le bloc ρ^{AA} , les NAO pour l'atome B sont celles qui diagonalisent le bloc ρ^{BB} et ainsi de suite. Par définition, les orbitales naturelles ϕ_i sont les fonctions propres de l'opérateur de densité $\hat{\Gamma}$ pour une fonction à N électrons quelconque Ψ :

$$\hat{\Gamma} \phi_i = q_i \phi_i \quad (\text{I.48})$$

Avec :

$$\hat{\Gamma} = 2 \sum_{i=1}^{occ} |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \quad (\text{I.49})$$

Cette expression peut être utilisée dans l'évolution des éléments de la matrice Γ_{jk} de l'opérateur dans un ensemble de base d'orbitales atomiques $\{\chi_j\}$.

$$\Gamma_{jk} = \langle \chi_j | \hat{\Gamma} | \chi_k \rangle = 2 \sum_{i=1}^{occ} \langle \chi_j | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \chi_k \rangle \quad (\text{I.50})$$

En utilisant l'approximation CLOA-OM pour ϕ_i

$$\phi_i = 2 \sum_{j=1} c_{ij} \chi_j \quad (\text{I.51})$$

Pour un ensemble de base orthonormé on obtient :

$$\langle \chi_j | \phi_i \rangle = c_{ij} \quad , \quad \langle \phi_i | \chi_k \rangle = c_{ik}^* \quad (\text{I.52})$$

Les éléments de la matrice Γ_{jk} de l'opérateur de densité

$$\Gamma_{jk} = (D)_{jk} = 2 \sum_{i=1}^{occ} c_{ij} c_{ik}^* \quad (\text{I.53})$$

Dans la méthode de Huckel simple l'élément diagonale de la matrice densité $(D)_{jj}$ représente les charges π de l'atome j et l'élément non diagonale $(D)_{jk}$ représente l'ordre de liaison entre les atomes j et k .

Les NAO $\phi_i^{(A)}$ de l'atome A avec une occupation $n_i^{(A)}$ se réduisent aux orbitales naturelles ordinaires des atomes isolés dans la limite de la dissociation, mais ils retiennent la propriété d'occupation maximale dans l'environnement moléculaire et donc elle continue à servir comme les meilleurs orbitales atomiques possibles.

$$\hat{\Gamma}^{NAO} = \begin{vmatrix} \hat{\Gamma}^A & \hat{\Gamma}^{AB} \\ \hat{\Gamma}^{AB} & \hat{\Gamma}^B \end{vmatrix} \rightarrow \hat{\Gamma}^A = \begin{vmatrix} \text{CR}^{(A)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \text{LP}^{(A)} & & \\ 0 & 0 & \text{Val}^{(A)} & \\ 0 & 0 & 0 & \text{RY}^{(A)} \end{vmatrix} \quad (\text{I.54})$$

Dans la région de la liaison diatomique A-B, on peut de même obtenir les orbitales naturelles de liaison NBO Ω_{AB} W avec une occupation $n_{AB} \approx 2$. En fait les NAO de valence servent à construire les orbitales hybrides NHO (Natural Hybrid Orbitals) sur chaque atome dont le recouvrement définit les orbitales NBO (NBO type Lewis Ω_{AB} et NBO type non-Lewis) :

$$\hat{\Gamma}^{(AB)} = \begin{vmatrix} \text{Val}^{(A)} & \text{couplage} \\ \text{couplage} & \text{Val}^{(B)} \end{vmatrix} \rightarrow \begin{cases} \Omega_{AB} = C_A h_A + C_B h_B \\ \Omega_{AB}^* = C_A h_A - C_B h_B \end{cases} \quad (\text{I.55})$$

h_A et h_B sont les Orbitales Naturelles Hybrides (NHO), combinaisons linéaires des orbitales atomiques naturelles (NAO). C_A et C_B sont des coefficients de polarisation tel que :

$$|C_A|^2 + |C_B|^2 = 1.$$

L'ensemble des NBO type Lewis contient les orbitales de cœur mono-centre (CR), les orbitales des paires électroniques de valence (LP) et les orbitales de liaison bi-centriques (BD). Tandis que L'ensemble type non-Lewis contient les orbitales de couches de valence lointaine de Rydberg (RY*) les orbitales de valence anti liantes (BD*).

En résumé, l'analyse NBO est une série ou une succession de transformations d'un ensemble de base $\{\chi_i\}$ en plusieurs ensembles localisés :

Input bases → NAOs → NHOs → NBOs

Ces différentes étapes sont automatiquement réalisées par le programme NBO.

2.5.2. L'analyse de population naturelle (NPA)

L'ensemble orthonormé des NAO $\{\theta_i^{(A)}\}$ est considéré comme la base pour l'analyse de population naturelle qui corrige beaucoup de défauts l'analyse de population de Mulliken [59].

La population naturelle $q_i^{(A)}$ de l'orbitale $\theta_i^{(A)}$ sur un atome A est simplement l'élément diagonal de la matrice de densité dans la base NAO.

$$q_i^{(A)} = \langle \theta_i^{(A)} / \hat{\Gamma}^{(A)} / \theta_i^{(A)} \rangle \quad (\text{I.56})$$

Ces populations satisfaits, automatiquement, le principe de Pauli ($0 \leq q_i^{(A)} \leq 2$) et donnent les populations atomiques $q^{(A)}$:

$$q^{(A)} = \sum_i q_i^{(A)}, \quad N_{\text{electrons}} = \sum_A^{\text{atomes}} q^{(A)} \quad (\text{I.57})$$

L'analyse de la population naturelle est appliquée a une grande variété de composés chimiques et elle présente une bonne stabilité numérique et en très bon accord avec d'autres mesures théoriques et expérimentales des distributions de charge.

Finalement, l'analyse NBO a été développée afin de décrire la structure électronique des systèmes chimiques. Les orbitales naturelles de liaison NBO occupées décrivent différentes liaisons ou paires libres de la molécule et réfèrent ainsi à une structure de Lewis (dans laquelle les électrons sont strictement localisés). Le système réel dévie de cette description «idéalisée» par des interactions donneur-accepteur entre NBOs occupées et NBOs vacantes. Cette analyse fournit une évaluation des énergies de ces effets de délocalisation et d'hyper-conjugaison.

Les interactions donneurs-accepteurs ou interactions de transfert de charge représentent une composante de l'expression de l'énergie d'interaction entre les orbitales moléculaires. Cette dernière peut être décomposée en utilisant l'analyse de décomposition de l'énergie naturelle dans le programme NBO :

$$\Delta E = CT + ES + DEF \quad (\text{I.58})$$

où

CT : énergie de transfert de charge

ES : énergie d'interaction électrostatique

DEF : énergie de déformation

Cette analyse de décomposition de l'énergie du programme NBO est totalement implémentée dans le programme Gaussian.

Références

- [1] C. Leforestier, Introduction à la chimie quantique, Dunod (2005) 412.
- [2] W. Pauli, Phys. Rev. 58 (1940) 716.
- [3] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24 (1928) 426.
- [4] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24 (1928) 89.
- [5] J.C. Slater, Adv. Quantum. Chem. 6 (1972) 1-92.
- [6] J.C. Slater, Phys. Rev. 35 (1930) 210.
- [7] J.C. Slater, Phys. Rev. 36 (1930) 57.
- [8] S.F. Boys, Proc. R. Soc. (London), (1950) 542.
- [9] S. Huzigana, J. Chem. Phys. 42 (1965) 1293.
- [10] S.F. Boys, J. Chem. Phys. 53 (1970) 2823.
- [11] P.C. Hariharan, J.A. Pople, Theor. Chim. Acta. 28 (1973) 213.
- [12] W.J. Hehre, L. Radom, P. Schleyer, J.A. Pople, Molecular orbital theory (John Wiley & Sons, New York, 1986).
- [13] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23 (1927) 542.
- [14] E.Fermi, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [15] E.Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei. 6 (1927) 607.
- [16] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26 (1930) 376.
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [18] H. Chermette, Actual. Chim. 7 (1996) 10.
- [19] W. Kohn, L.J. Sham, phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [20] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200.
- [21] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [22] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [23] J.P. Perdew, Unified Theory of Exchange and Correlation Beyond the Local Density Approximation. In Electronic Structure of Solids, Ziesche, P.; Eschig, H., Eds. Berlin, Germany, 1991; pp 11-20.
- [24] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 33 (1986) 8800.
- [25] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
- [26] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B 54 (1996) 16533.
- [27] J.P. Perdew, Phys. Rev. B 33 (1986) 8822.
- [28] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785.
- [29] S.F. Sousa, P.A. Fernandes, M.J. Ramos, J. Phys. Chem. A 111 (2007) 10439.

- [30] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 4020.
- [31] H.L. Schmider, A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Mol. Struct (Theochem)*. 51 (2000) 527.
- [32] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397.
- [33] C. Adamo, M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 2643.
- [34] S. Kurth, J.P. Perdew, P. Blaha, *Int. J. Quant. Chem.* 75 (1999) 889.
- [35] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 194101.
- [36] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 1040.
- [37] J.B. Krieger, J. Chen, G.J. Iafrate, A. Savin, Construction of an accurate self-interaction-corrected correlation energy functional based on an electron gas with a gap. *Electron Correl. Mater. Prop.*, [Proc. Int. Workshop], 1st FIELD Full Journal Title: Electron Correlations and Materials Properties, [Proceedings of the International Workshop on Electron Correlations and Materials Properties], 1st, Crete, Greece, June 28-July 3, (1998) 1999, 463-477.
- [38] J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 146401.
- [39] T.V. Voorhis, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 400.
- [40] N.E. Schultz, Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*. 109 (2005) 11127(49).
- [41] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 664.
- [42] B.J. Lynch, P.L. Fast, M. Harris, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 4811.
- [43] B.J. Lynch, Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*. 107 (2003) 1384.
- [44] J.P. Perdew, K. Schmidt, Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. In *Density Functional Theory and Its Applications to Materials*, Van Doren, V. E.; Van Alseoy, K.; Geerlings, P., Eds. AIP: New York, 2001.
- [45] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* 120 (2008) 215.
- [46] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Acc. Chem. Res* 41 (2008) 157.
- [47] Y. Zhao, N.E. Schultz, D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 161103.
- [48] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 2092.
- [49] J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 9982.
- [50] H. Stoll, C.M.E. Pavlidou, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta.* 49 (1978) 143.
- [51] K.P. Jensen, J. Cirera, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 10033.
- [52] (a) G.N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 762. (b) G.N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, New York, The Chemical Catalog Co., 1923. As observed by Pauling (in note 51, p. 5), this remarkable work “forms the basis of the modern electronic theory of valence.”
- [53] (a) F. Weinhold, “Natural bond orbital methods”, in P. v. R. Schleyer, N.L. Allinger, T. Clark et al.(eds.), *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol. 3, Chichester, John Wiley

& Sons, 1998, pp. 1792–1811. (b) F. Weinhold, C. R. Landis, “Valency and Bonding, A Natural Bond Orbital Donor–Acceptor Perspective”, Cambridge university Press, New York, 2005.

[54] P.O. Lowdin, *Phys. Rev.* 97 (1955) 1474.

[55] A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 735.

[56] J.P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7211.

[57] The program NBO 5.0 was developed by E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales, and F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison 2001; F. Weinhold, NBO 5.0 Program Manual: Natural Bond Orbital Analysis Programs, Madison, WI, Theoretical Chemistry Institute, 2001.

[58] The NBO Website URL is <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>.

[59] R.S. Mulliken, *Phys. Rev.* 41 (1932) 49.



CHAPITRE II

Stabilités, propriétés électroniques
et magnétiques des clusters Rh_n



1. Introduction

Les clusters de métaux de transition ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés exceptionnelles par rapport aux atomes individuels ou de métal massif [1-4]. Les propriétés physico-chimiques de ces clusters sont considérablement différentes de celles des solides compacts. Par conséquent, ces clusters apparaissent comme des matériaux extrêmement prometteurs pour l'électronique, l'optique, le magnétisme, la catalyse et la nanotechnologie [5-12]. Au cours des deux dernières décennies, de nombreux clusters de métaux de transition ont été étudiés expérimentalement et théoriquement [13-23]. En particulier, les clusters de rhodium qui sont utilisés dans de nombreuses réactions catalytiques, spécialement dans les réactions d'hydrogénation et d'hydrodéchloration [24-26]. Par exemple, ces clusters présentent une activité catalytique très élevée dans l'hydrogénation de phénylacétylène et l'hydrodéchloration de 4-chlorophénol [25,26]. En outre, l'expérience montre que la taille des particules de rhodium joue un rôle déterminant dans l'activité catalytique de ces réactions. Un autre aspect intéressant pour ces clusters est leurs propriétés magnétiques. Les résultats expérimentaux montrent que les clusters de rhodium (Rh_n avec $n < 60$ atomes) possèdent des moments magnétiques non nuls [27-28]. L'observation expérimentale montre aussi que les clusters Rh_n ($n = 12-32$) sont supramagnétiques à la température 93 K, avec des moments magnétiques qui varient entre 0.35 à 1.09 μ_B /atome [27].

De nombreuses études théoriques ont été aussi effectuées sur les propriétés physico-chimiques des clusters de rhodium au cours des deux dernières décennies. Beltrán et al. [23] ont étudié les propriétés électroniques, magnétiques et structurales des clusters de rhodium, à l'état neutre et anionique, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la spectroscopie de photoélectrons (PSE). Ils ont constatés que les valeurs de l'énergie de détachement adiabatique (ADE) et de l'énergie de détachement verticale (VDE) sont en très bon accord avec les résultats obtenus expérimentalement. En plus, les résultats indiquent aussi que ces clusters possèdent des moments magnétiques importants. Bae et al. [29] ont étudié les structures d'équilibres et les propriétés magnétiques de clusters Rh_n ($n = 4-15$) en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les résultats obtenus montrent que le cluster Rh_8 qui possède une géométrie cubique a été trouvé comme le cluster le plus stable, et peut donc être considéré comme un cluster de nombre magique. Les moments magnétiques calculés pour ces clusters sont plus petits que ceux trouvés expérimentalement. La stabilité et les propriétés magnétiques des clusters Rh_n avec des tailles variant entre 2 et 13, ont été aussi

étudiés par Reddy et al. [13]. Les auteurs ont utilisé la dynamique moléculaire quantique (DMQ) comme un outil de calcul et les résultats trouvés montrent que le moment magnétique par atome des clusters varie de façon non monotone en fonction de la taille du cluster. Jinlong et al. [30] ont calculé les géométries d'équilibre, les propriétés magnétiques des clusters Rh_n ($n = 2-8, 10, 12, 13$ et 19), et leurs réactivités envers des petites molécules (H_2 , N_2 , et CO). Les structures les plus stables préfèrent les configurations tridimensionnelles avec des longueurs de liaisons Rh-Rh plus longues que celles mesurées expérimentalement. Les valeurs calculées pour les moments magnétiques de ces clusters varient entre 0 et $2 \mu_B$. En outre, les résultats montrent aussi que les clusters Rh_5 , Rh_7 et Rh_8 ont une réactivité très élevée envers les molécules de H_2 , N_2 et CO . Jiang et al. [31] ont étudié la stabilité des clusters Rh_n ($n = 2-19$), et en même temps leur adsorption avec la molécule de monoxyde de carbone. Les résultats obtenus indiquent que la capacité d'adsorption des clusters est directement liée à plusieurs facteurs tels que la longueur de liaison CO, l'énergie d'adsorption et le transfert de charge entre les clusters et la molécule de CO. Les études théoriques ont montré aussi que le dopage de clusters Rh_n purs avec d'autres atomes peuvent entraîner des changements considérables des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ces clusters [32,33]. Par exemple, Il a été constaté que les clusters Rh_n dopés avec l'atome de Co présentent des moments magnétiques plus importants que ceux des clusters purs [32].

Dans ce chapitre, en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, nous avons effectués une étude systématique de la stabilité, les propriétés électroniques et magnétiques des clusters de rhodium Rh_n purs. L'énergie de la fragmentation (ΔE_f), la différence d'énergie au second ordre ($\Delta^2 E$), l'énergie de liaison (E_b), L'énergie du gap, l'énergie d'ionisation (EIV), l'affinité électronique (AEV), la dureté chimique (η) et le potentiel chimique (μ) ont été calculés et analysés.

2. Méthode de calcul

Tous les calculs d'optimisation des structures pour les clusters Rh_n ($n = 2-12$) ont été réalisées avec le code Gaussian 03 [34]. Ces calculs sont effectués avec la méthode BLYP (Echange de Becke avec la corrélation de Lee-Yang-Parr) [35-36]. Cette méthode a été utilisée avec succès dans l'étude de la stabilité et les propriétés physico-chimiques des clusters métalliques [37,38]. La base LanL2DZ a été aussi choisie pour l'atome de rhodium [39]. En effet, à l'heure actuelle, cette base est devenue l'une des plus favorisées pour étudier les structures d'équilibre, les propriétés électroniques et spectroscopiques des systèmes

contenant des atomes lourds [40-42]. Pour le choix de la méthode de calcul, nous avons testé différentes fonctionnelles avec la base LanL2DZ. Les calculs effectués pour le dimère Rh_2 (la longueur de liaison $-R-$, fréquence de vibration $-\omega-$ et l'énergie de liaison $-E_b-$) ont été rapportés dans le tableau 1. Les résultats obtenus montrent que les calculs basés sur la méthode BLYP/LanL2DZ ($R = 2.279 \text{ \AA}$, $E_b = 1.439 \text{ eV/atome}$ et $\omega = 309 \text{ cm}^{-1}$) sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux ($R = 2.28 \text{ \AA}$, $E_b = 1.46 \text{ eV/atome}$ et $\omega = 267/284 \text{ cm}^{-1}$) [44-45]. En plus, nous avons trouvé que l'état fondamental de Rh_2 est un quintuplé, qui est en bon accord avec d'autres travaux théoriques [33,43]. La valeur de l'énergie d'ionisation pour le dimère Rh_2 est de 7.628 eV , qui est légèrement supérieure à celle obtenue par l'expérience (7.46 eV) [46]. Nos résultats théoriques ne sont pas seulement en très bon accord avec les données expérimentales, mais aussi ils sont meilleurs que les résultats théoriques obtenus par d'autres méthodes [23,47].

Tableau 1. La longueur de liaison (R), fréquences de vibration (ω), énergie de liaison par atome (E_b) et l'énergie d'ionisation (EIV) pour le dimère Rh_2 .

Fonctionnelles	R (\AA)	ω (cm^{-1})	E_b (eV/atome)	EIV (eV)
B3LYP	2.320	291.34	0.753	7.498
B3PW91	2.302	301.52	0.760	7.499
BLYP	2.279	309.04	1.439	7.628
BP86	2.257	323.96	1.498	7.782
BPBE	2.256	323.82	1.400	7.535
BPW91	2.258	322.52	1.392	7.555
PBEPBE	2.297	305.01	2.523	7.385
PBE1PBE	2.259	322.23	0.664	7.607
SVWN5	2.222	350.15	2.213	8.067
Exp	2.280 ^a	267 ^a	1.46 \pm 0.11 ^a	7.46 ^c
		283.9 \pm 1.8 ^b		

^a Ref [44], ^b Ref [45], ^c Ref [46].

Par exemple, les calculs effectués par Reddy et al. [13] pour le dimère Rh_2 , en utilisant la dynamique moléculaire quantique, montrent que la longueur de liaison et l'énergie de liaison sont respectivement égales à 2.34 \AA et 1.88 eV/atome . Chien et al. [47] ont rapporté une valeur de 2.33 \AA pour la longueur de liaison Rh-Rh. Les auteurs ont utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour calculer les géométries d'équilibre. Récemment, Beltrán

et al. [23], en se basant sur la méthode B3LYP/TZVP, trouvent une énergie de liaison par atome de 1.38 eV/atome. Le même calcul identique que la longueur estimée de la liaison Rh-Rh est de 2.27 Å.

Pour déterminer les structures d'équilibres des clusters Rh_n , de nombreux calculs ont été réalisés afin de tester les différentes géométries possibles (1D, 2D et 3D). Ces structures ont été choisies de trois façons différentes : (a) en prenant toutes les structures possibles rapportés dans les travaux ultérieurs [13,29-30,47-48] ; (b) en adoptant les configurations qui ont été retrouvées pour les clusters monométalliques tels que Ni_x , Co_x et Ir_x [14-15,18,37] ; (c) en ajoutant un atome de Rh sur les côtés du cluster Rh_{n-1} .

3. Résultats et discussion

3.1. Géométries d'équilibres

Cette partie concerne les propriétés structurales des isomères qui ont été obtenus après le calcul d'optimisation. Sur les figures 1-5, nous présentons les géométries d'équilibres de ces clusters et leur symétrie, énergie de liaison, la longueur moyenne de la liaison chimique Rh-Rh et le moment magnétique sont rapportées dans les tableaux 2-3.

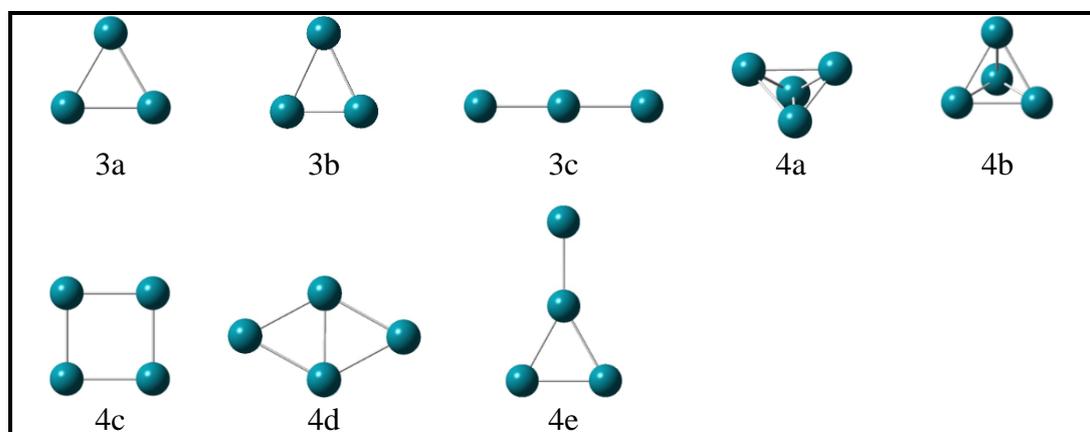


Figure 1. Les Structures optimisées des clusters Rh_n ($n = 3-4$).

Pour le cluster Rh_3 , les calculs montrent que la structure la plus stable est un triangle équilatéral (3a) avec une longueur de la liaison Rh-Rh de 2.448 Å. La structure présente une symétrie D_{3h} et l'état électronique a été trouvé un quadruplé (4A_1). En revanche, Chien et al. [47] et Beltrán et al. [23] ont obtenu un triangle isocèle (symétrie C_{2v}) comme une géométrie la plus stable. En plus, l'état électronique trouvé par les deux auteurs est un sextuplé. Cette dernière géométrie (3b) a été optimisée dans nos calculs, mais comme un isomère légèrement moins stable que la structure fondamentale. Donc, les deux structures (3a) et (3b) sont quasi

dégénérées, avec une différence d'énergie d'environ 0.04 eV. La distance Rh-Rh dans l'isomère vaut respectivement 2.545 et 2.422 Å. D'autre part, nos résultats sur le cluster Rh_3 sont en bon accord avec ceux de Reddy et al. [13] et Nayak et al. [19]. L'isomère 3c présente une structure linéaire avec un état électronique sextuplé. La différence d'énergie de cette structure et la géométrie fondamentale est de 1.16 eV. Les calculs montrent aussi que l'énergie de liaison de la structure d'équilibre est de 1.956 eV/atome, qui est inférieure à celles rapportées par Reddy et al. (2.308 eV/atome) et Chien et al. (2.555 eV/atome).

Pour le cluster Rh_4 , la structure de l'isomère le plus stable est un tétraèdre irrégulier (4a) avec une symétrie D_{2d} . la distance moyenne de la liaison Rh-Rh est de 2.62 Å. Jinlong et al. [30] et Aguilera et al. [48] ont trouvé un tétraèdre régulier comme l'isomère le plus stable. En revanche, Bae et al. [29] rapportent une structure de forme losangique, qui est en bon accord avec nos résultats. L'isomère avec la structure tétraédrique (4b) a été aussi optimisé avec une énergie qui est légèrement supérieure à celle de l'état fondamental ($\Delta E = 0.04$ eV). Un troisième isomère qui possède une géométrie presque carrée (4c) avec une symétrie de D_{4h} a été obtenu par nos calculs. La différence d'énergie entre cette géométrie et la structure la plus stable est de 0.16 eV. De plus, nous avons également optimisé un quatrième isomère (4d) dont la géométrie est identique à celle de la structure de l'équilibre. Cette structure est moins stable que la structure 4c avec 0.82 eV. Une autre géométrie plane (4e) avec une symétrie C_{2v} a été obtenue par le calcul d'optimisation. La différence d'énergie entre cette dernière structure et la structure 4d est de 0.54 eV. Les valeurs calculées pour les énergies de liaisons des clusters Rh_4 varient entre 1.931 et 2.313 eV/atome.

Pour le cluster Rh_5 , cinq isomères ont été optimisés et leurs géométries sont présentées sur la figure 2. Dans ce cas, la configuration la plus stable est une pyramide régulière a base carrée (5a) avec une symétrie C_{4v} . la distance de la liaison Rh-Rh est de 2.555 Å. Une géométrie identique a été trouvée par Reddy et al. et Bae et al. comme une structure fondamentale. Le deuxième isomère qui a été optimisé présente une structure d'une bipyramide trigonale (5b) avec une symétrie C_{3v} . Cette dernière structure présente une différence d'énergie de 0.40 eV par rapport à l'énergie la structure d'équilibre. L'isomère 5c présente une configuration tridimensionnelle (3D) avec une symétrie C_{2v} . Les calculs des énergies montrent que cette structure a été trouvé moins stable que l'état fondamental par 1.08 eV. Les deux isomères 5d et 5e trouvés par le calcul d'optimisation présentent des configurations bidimensionnelles. La structure 5d a été trouvé plus stable que la structure 5e par 0.51 eV. Les calculs montrent aussi que l'énergie de liaison par atome pour ces clusters varie entre 2.199 et 2.526 eV/atome.

Tableau 2. Symétries (Sym), fréquences (ω), énergies relatives (ΔE), énergies de liaison par atome (E_b), longueurs de liaison (R_{Rh-Rh}) et les moments magnétiques des clusters Rh_n .

Isomère	M	Sym	ω (cm^{-1})	ΔE (eV)	E_b (eV/atome)	R_{Rh-Rh}	μ_T (μ_B /atome)
2a	5	$D_{\infty h}$	309	-	1.439	2.279	2
3a	4	D_{3h}	293	0	1.956	2.448	1
3b	6	C_{2v}	274	0.04	1.942	2.504	1.67
3c	6	$D_{\infty h}$	301	1.16	1.566	2.369	1.67
4a	7	D_{2d}	276	0	2.313	2.619	1.50
4b	1	T_d	297	0.04	2.301	2.522	0
4c	5	D_{4h}	259	0.16	2.272	2.401	1
4d	5	D_{2h}	283	0.98	2.068	2.506	1
4e	7	C_{2v}	308	1.52	1.931	2.443	1.50
5a	6	C_{4v}	266	0	2.526	2.555	1
5b	4	C_{3v}	276	0.40	2.445	2.580	0.60
5c	6	C_{2v}	262	1.08	2.310	2.580	1
5d	8	C_{2v}	281	1.12	2.301	2.462	1.40
5e	8	C_{2v}	247	1.63	2.199	2.545	1.40
6a	7	O_h	259	0	2.676	2.619	1
6b	7	D_{3h}	251	0.12	2.654	2.522	1
6c	1	O_h	270	0.34	2.616	2.586	0
6d	11	C_{2v}	249	0.50	2.591	2.643	1.67
6e	9	C_{5v}	228	0.99	2.510	2.593	1.33
7a	10	C_{2v}	242	0	2.736	2.587	1.29
7b	6	C_{2v}	243	0.15	2.714	2.632	0.71
7c	12	C_s	246	0.18	2.709	2.653	1.57
7d	14	D_{5h}	247	0.26	2.699	2.668	1.86
7e	10	C_{2v}	252	0.65	2.643	2.619	1.29

Pour le cluster Rh_6 , nous avons optimisée plusieurs géométries dont cinq isomères les plus stables sont présentés avec les pentamères dans la figure 2. L'isomère le plus stable a une structure octaédrique régulier (6a) avec un état électronique est septuplé (${}^7A_{1g}$). La longueur moyenne de la liaison Rh-Rh est de 2.619 Å. Cette structure qui représente l'isomère le plus stable dans notre travail est en très bon accord avec d'autres résultats théoriques qui ont été publiés récemment [23]. Une géométrie similaire (un octaèdre, 6c) a été également obtenue

comme une troisième structure stable mais avec un état électronique singulet. La différence d'énergie entre les deux structures 6a et 6c est de 0.34 eV. Le deuxième isomère stable est un prisme (6b) avec une symétrie D_{3h} . L'énergie calculée pour cet isomère est légèrement supérieure à celle de la structure d'équilibre (0.12 eV). Une géométrie identique à cette dernière (un prisme) a été rapportée par Bae et al. [29] en tant que structure la plus stable. En revanche, Jinlong et al. [30] ont montré en se basant sur les calculs théoriques que la structure octaédrique est plus stable que celle du prisme. L'isomère 6d présente une structure d'une bipyramide trigonale coiffée avec une symétrie C_{2v} . Cette structure présente une différence d'énergie seulement de 0.50 eV par rapport à celle de l'état fondamental. Un autre isomère, dont la structure est celle de la pyramide pentagonale (6e) a été trouvée comme quatrième structure moins stable. Cette structure présente une symétrie C_{5v} . Son énergie totale calculée est supérieure à celle de la structure 6d de 0.49 eV.

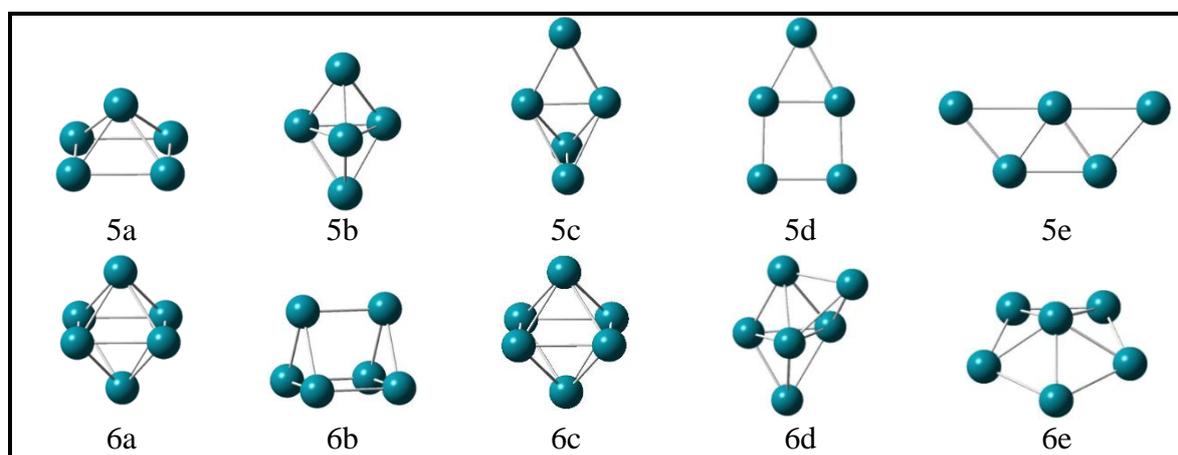


Figure 2. Les Structures optimisées des clusters Rh_n ($n = 5-6$).

Concernant le cluster Rh_7 , cinq géométries ont été optimisées et rapportées dans la figure 3. Dans ce cas, l'isomère le plus stable présente une structure d'un prisme carré coiffé (7a) avec une symétrie C_{2v} . La distance moyenne entre les atomes de Rh est 2.587 Å. L'isomère 7b présente aussi une structure tridimensionnelle, qui ressemble à la structure fondamentale, mais leur énergie est supérieure à celle de la géométrie d'équilibre de 0.15 eV. Les calculs montrent que le troisième isomère qui a été optimisé est un octaèdre coiffé (7c) avec une symétrie C_s . En plus, un quasi dégénérescence a été observé pour les deux isomères (7b et 7c), pour lesquelles la différence d'énergie est seulement 0.03 eV. Le quatrième isomère que nous avons optimisé est une bipyramide pentagonale (7d) ayant une symétrie D_{5h} et une longueur moyenne de la liaison Rh-Rh de 2.668 Å. L'énergie calculée est supérieure à celle de la structure d'équilibre de 0.26 eV. En revanche, cette dernière géométrie a été rapportée

comme la géométrie la plus stable dans plusieurs références. [23,30]. Les calculs montrent également que l'isomère 7e est optimisé sous une forme d'une pyramide carré bicoiffé avec une symétrie C_{2v} . La différence d'énergie entre cette structure et la structure fondamentale est de 0.65 eV.

Tableau 3. Symétries (Sym), fréquences (ω), énergies relatives (ΔE), énergies de liaison par atome (E_b), longueurs de liaison (R_{Rh-Rh}) et les moments magnétiques des clusters Rh_n .

Isomère	M	Sym	ω (cm^{-1})	ΔE (eV)	E_b (eV/atome)	R_{Rh-Rh}	μ_T (μ_B /atome)
8a	13	O_h	334	0	2.882	2.472	1.50
8b	7	O_h	231	0.17	2.861	2.489	0.75
8c	9	D_{2h}	241	0.53	2.816	2.546	1
8d	13	C_{4v}	232	0.73	2.791	2.606	1.50
8e	13	C_{2h}	245	0.77	2.785	2.656	1.50
8f	13	C_{2v}	241	1.20	2.732	2.662	1.50
9a	10	C_{4v}	243	0	2.906	2.546	1
9b	14	C_1	244	0.08	2.897	2.552	1.44
9c	8	D_{3h}	275	0.39	2.863	2.514	0.78
9d	10	C_{4v}	239	0.46	2.855	2.632	1
9e	18	C_{4v}	222	0.51	2.850	2.653	1.89
9f	12	C_{2v}	240	0.97	2.798	2.617	1.22
10a	11	C_{2v}	258	0	2.966	2.513	1
10b	15	C_{2v}	228	0.34	2.932	2.652	1.40
10c	11	C_{2v}	242	0.39	2.927	2.571	1
10d	11	D_{5h}	240	0.78	2.888	2.479	1
10e	11	D_{2h}	249	1.31	2.835	2.649	1
11a	14	C_s	250	0	3.003	2.557	1.18
11b	14	C_{5v}	227	0.47	2.959	2.551	1.18
11c	10	C_{2v}	260	0.82	2.927	2.557	0.82
11d	10	C_{2v}	251	1.18	2.895	2.526	0.82
12a	9	D_{4h}	264	0	3.138	2.473	0.67
12b	11	C_{2v}	267	0.93	3.060	2.530	0.83
12c	13	C_s	254	1.02	3.052	2.540	1
12d	13	C_{2v}	346	1.59	3.005	2.629	1
12e	9	C_{2v}	270	1.74	2.992	2.636	0.67

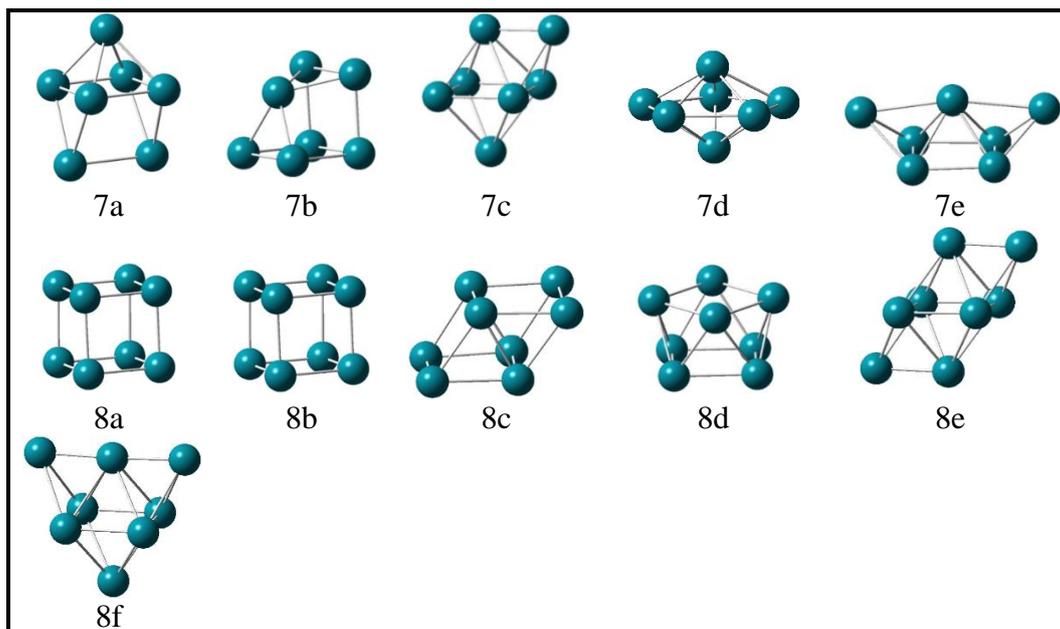


Figure 3. Les Structures optimisées des clusters Rh_n ($n = 7-8$).

Pour le cluster Rh_8 , l'état fondamental correspond à un cube (8a) dont la longueur moyenne de la liaison Rh-Rh est de 2.472 Å. On peut remarquer que la liaison est courte qui reflète une forte liaison chimique entre les atomes de rhodium dans le cluster. En revanche, un octaèdre bicoiffé a été trouvé comme la structure la plus stable par Beltrán et al. [23]. Dans notre cas, les calculs indiquent que cette dernière structure a été optimisée (8e) mais avec une énergie moins stable que la géométrie d'équilibre de 0.77 eV. Le deuxième isomère optimisé est également un cube (8b) avec un état électronique septuplé (7A_2) et la distance moyenne entre les atomes de Rh est de 2.489 Å. L'énergie calculée pour l'isomère 8b est supérieure à celle de la structure fondamentale de 0.17 eV. Le troisième isomère (8c) présente une symétrie D_{2h} et leur énergie étant trouvée 0.36 eV au-dessus de l'isomère 8b. Un quatrième isomère présente une configuration tridimensionnelle et une symétrie C_{4v} a été également optimisé comme une configuration moins stable que la structure d'équilibre dans nos calculs (8d). L'énergie calculée pour cette configuration est plus basse que celle de l'état fondamental de 0.73 eV. Deux autres isomères (8e et 8f) dont la géométrie est un octaèdre bicoiffé et leurs symétries sont différentes (C_{2h} pour 8e et C_{2v} pour 8f) ont été aussi optimisés. La différence d'énergie entre ces deux isomères est de 0.43 eV.

Pour le cluster Rh_9 , L'isomère le plus stable qui a été obtenu par le calcul d'optimisation est un cube coiffé (9a) avec une symétrie C_{4v} . La distance moyenne entre les atomes de rhodium est de 2.546 Å. En revanche, Beltrán et al. [23] ont obtenu un antiprisme à base carrée coiffé

comme une géométrie la plus stable. Nos calculs montrent que cette dernière géométrie a été trouvée comme une structure moins stable (9e) que la structure fondamentale de 0.51 eV. Une structure identique à celle de la géométrie d'équilibre a été aussi optimisée (9b) avec une symétrie C_1 . Son énergie est légèrement supérieure à celle de l'état fondamental de 0.08 eV. Le troisième isomère stable qui a été obtenu est une combinaison de deux prismes triangulaires (9c) avec une symétrie D_{3h} . La différence d'énergie entre cette structure et la géométrie la plus stable est seulement de 0.39 eV. De plus, trois autres géométries tridimensionnelles (9d-f) moins stables que la structure fondamentale ont été trouvées par le calcul d'optimisation.

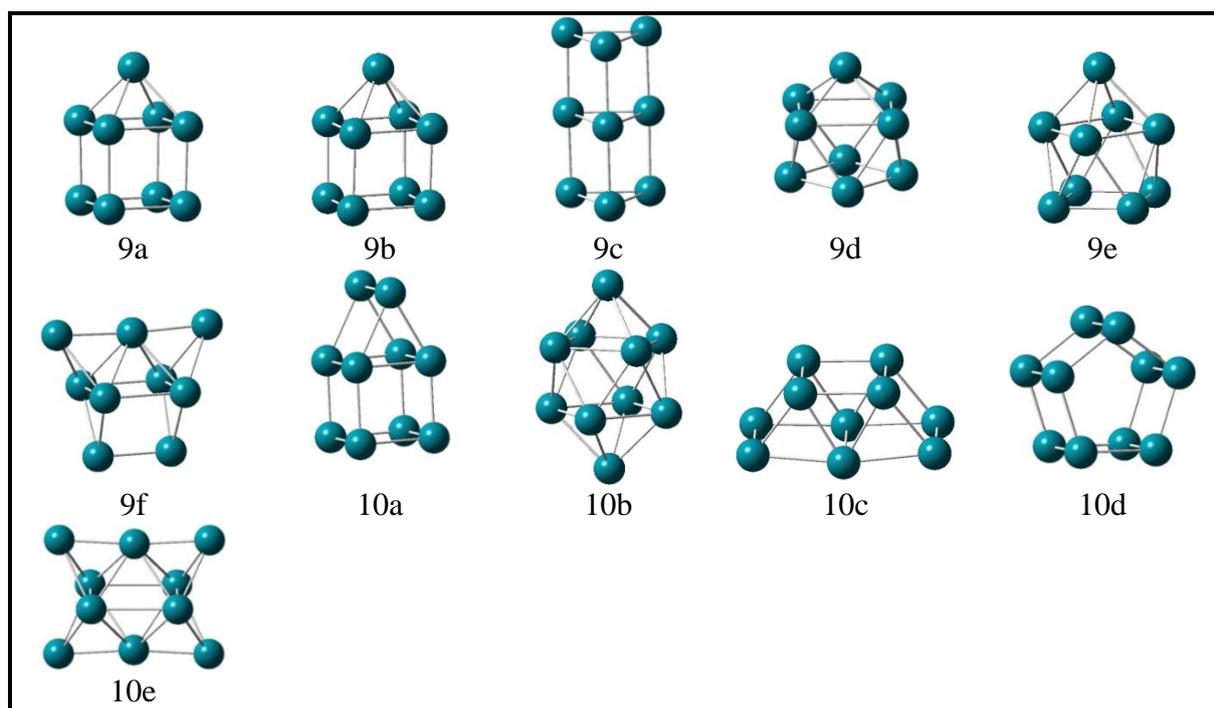


Figure 4. Les Structures optimisées des clusters Rh_n ($n = 9-10$).

Pour le cluster Rh_{10} , tous les isomères qui ont été optimisés présentent une multiplicité de spin $M = 11$ avec une exception pour l'isomère 10b. En plus, les calculs montrent que la structure de l'isomère le plus stable peut être considérée comme une combinaison entre un cube et un prisme triangulaire (10a). La distance moyenne entre les atomes de rhodium est de 2.513 Å. Cette structure a été trouvée comme la géométrie fondamentale pour la première fois dans notre étude. Donc, elle n'a pas été signalée dans aucuns travaux antérieurs. L'isomère suivant forme un antiprisme quadratique bicoiffé (10b) avec une symétrie C_{2v} . Son énergie calculée est supérieure à celle de la géométrie d'équilibre de 0.34 eV. En revanche, cette dernière géométrie a été obtenue comme la structure la plus stable dans les références [29,30]. L'isomère 10c possède une structure tridimensionnelle avec une symétrie C_{2v} . Le quatrième isomère stable qui a été optimisé prend la forme d'un prisme pentagonal régulier

(10d) et possède une symétrie D_{5h} . La longueur moyenne de la liaison chimique entre les atomes est de 2.479 Å. La différence d'énergie entre les deux structures 10c et 10d étant 0.39 eV. Le dernier isomère optimisé est un octaèdre dont les faces sont coiffées par quatre atomes de rhodium (10e). L'énergie calculée pour cette structure est supérieure à celle de la géométrie d'équilibre de 1.31 eV.

Pour le cluster Rh_{11} , nous avons obtenu l'isomère de basse énergie qui a une géométrie semblable à celle de l'isomère 10a sauf que le côté triangulaire de la pyramide est coiffé par un atome de rhodium (11a). Cette géométrie présente une symétrie C_s et la distance moyenne calculée entre les atomes de rhodium est de 2.557 Å. En plus, cette géométrie stable n'a pas été rapportée dans des études antérieures sur les clusters de rhodium. Le deuxième isomère stable présente une géométrie tridimensionnelle (11b) avec une symétrie C_{5v} . Cette géométrie a été obtenue par l'ajout d'un atome de rhodium à la structure 10d et leur énergie est supérieure à celle de l'isomère 11a de 0.47 eV. Les autres isomères trouvés (11c et 11d) sont moins stables que l'isomère précédent (11b). Les différences d'énergies entre ces structures 11c et 11d et l'état le plus bas étant respectivement de 0.82 et 1.18 eV. L'énergie de liaison pour ces isomères varie entre 2.895 et 3.003 eV/atome.

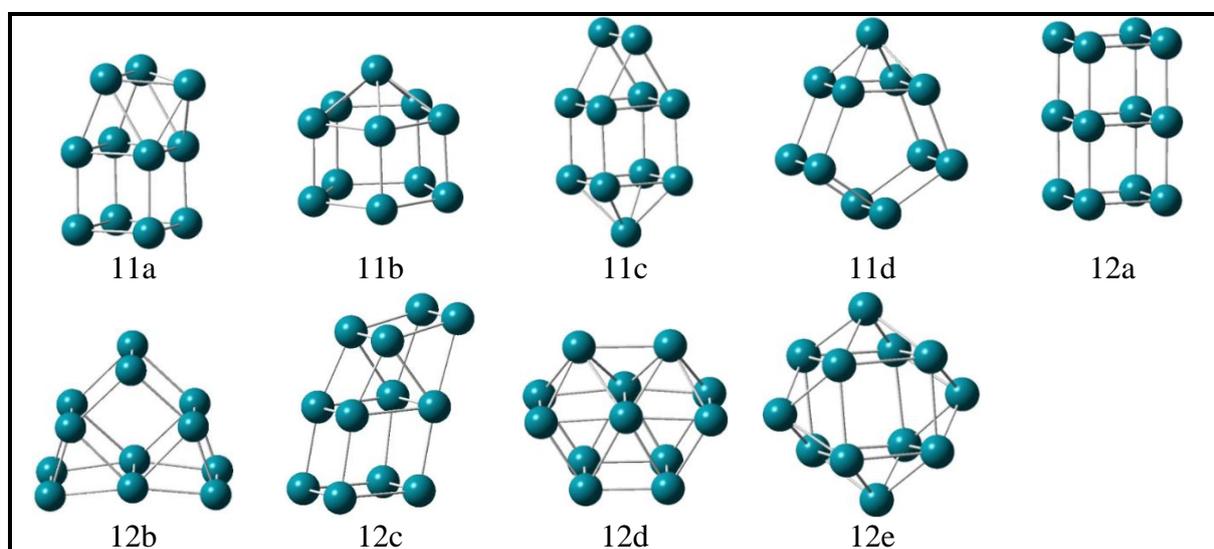


Figure 5. Les Structures optimisées des clusters Rh_n ($n = 11-12$).

Pour le cluster Rh_{12} , la géométrie la plus stable trouvée dans ce cas peut être considérée comme une combinaison de deux structures cubiques (12a). L'état fondamental est caractérisé par un spin $M = 9$ et la distance entre les atomes de rhodium est de 2.473 Å. L'isomère 12b présente une configuration tridimensionnelle avec une symétrie C_{2v} . Cette structure peut être obtenue par l'ajout d'un atome de rhodium à l'isomère 11c. Une troisième

structure tridimensionnelle (12c) a été trouvée par l'ajout d'un atome de Rh à l'isomère 11a. La différence d'énergie entre cet isomère et l'isomère 12b est seulement de 0.09 eV. Deux autres isomères (12d et 12e) avec la symétrie C_{2v} ont été également obtenus dans le calcul d'optimisation. La différence d'énergie entre ces deux isomères (12d et 12e) est de 0.15 eV.

3.2. Stabilité des clusters Rh_n

Afin de déterminer la stabilité et les propriétés physico-chimiques des clusters Rh_n , les énergies de liaisons par atome (E_b), les différences d'énergies au second ordre ($\Delta^2 E$) et les énergies de fragmentation (ΔE_f) ont été calculées et discutées. Les calculs ont été effectués en se basant sur les formules suivantes :

$$E_b (Rh_n) = [nE (Rh) - E (Rh_n)] / n$$

$$\Delta E_f (Rh_n) = E (Rh_{n-1}) + E (Rh) - E (Rh_n)$$

$$\Delta^2 E (Rh_n) = E (Rh_{n+1}) + E (Rh_{n-1}) - 2E (Rh_n)$$

où $E (Rh_n)$, $E (Rh_{n+1})$ et $E (Rh_{n-1})$ sont respectivement les énergies des clusters Rh_n , Rh_{n+1} et Rh_{n-1} . $E (Rh)$ représente l'énergie totale d'atome de rhodium.

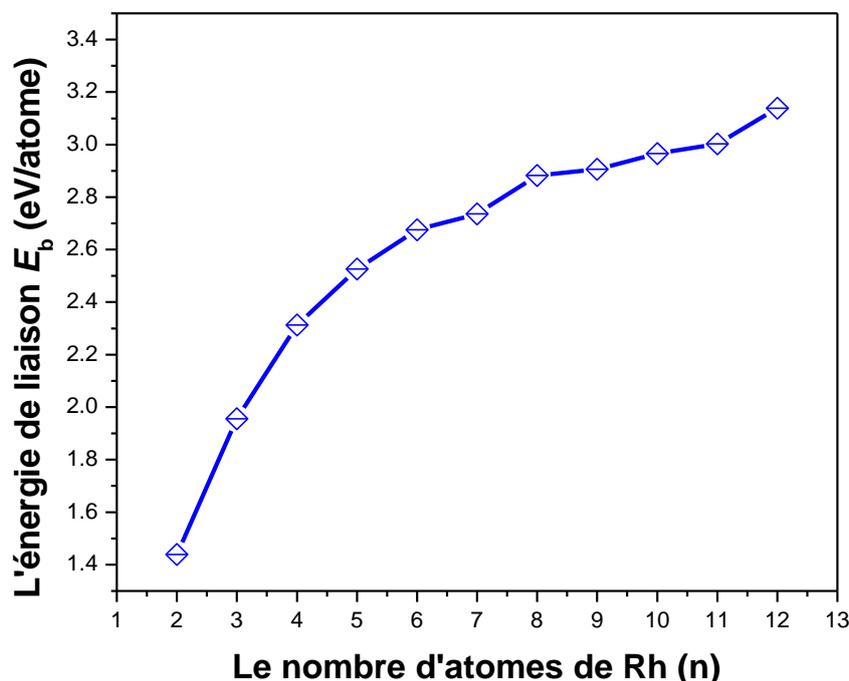


Figure 6. L'énergie de liaison par atome en fonction de la taille du cluster.

L'énergie de liaison par atome en fonction du nombre d'atomes de rhodium pour les clusters les plus stables est présentée sur la figure 6. On remarque facilement que l'énergie de liaison

augmente avec l'augmentation de la taille du cluster, ce qui implique que les clusters de rhodium peuvent recevoir suffisamment d'énergie de façon continue au cours du processus de croissance. Les énergies de liaisons obtenues pour les clusters les plus stables varient entre 1.439 et 3.138 eV/atome.

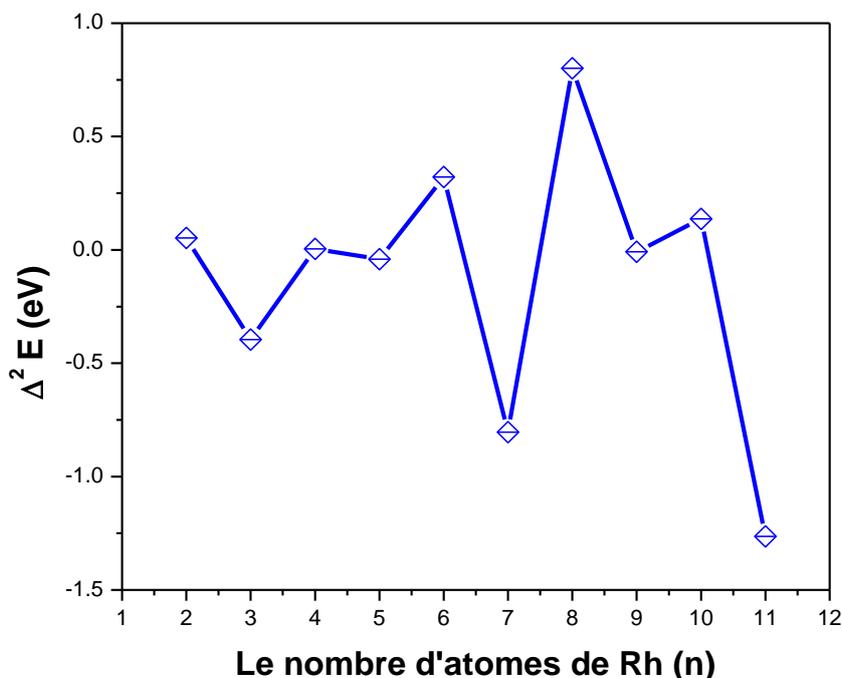


Figure 7. La différence d'énergie au second ordre en fonction de la taille du cluster.

Dans les études des propriétés physico-chimiques des clusters, la différence d'énergie au second ordre ($\Delta^2 E$) est une quantité qui joue un rôle important dans la stabilité des clusters. Elle reflète donc la stabilité du cluster par rapport aux autres clusters de même taille. Sur la figure 7, nous présentons l'effet de la taille du cluster sur la différence d'énergie au second ordre. Cette figure montre un comportement oscillatoire de $\Delta^2 E$ en fonction de n . De plus, nous observons quatre maxima locaux pour $n = 2, 6, 8$ et 10 , ce qui implique que ces clusters présentent une grande stabilité par rapport aux autres clusters. La plus grande valeur de $\Delta^2 E$ a été observée pour le cluster Rh_8 (0.80 eV).

Les énergies de fragmentation (ΔE_f) pour les clusters les plus stables ont été aussi calculées et leurs valeurs en fonction de la taille du cluster ont été rapportées dans la figure 8. ΔE_f en fonction de n , montre un comportement oscillatoire, semblable à celle trouvé précédemment pour $\Delta^2 E$. En plus, les mêmes maxima locaux ont été obtenus ($n = 4, 6, 8$ et 10), ce qui implique que les clusters Rh_4, Rh_6, Rh_8 et Rh_{10} possèdent une grande stabilité chimique.

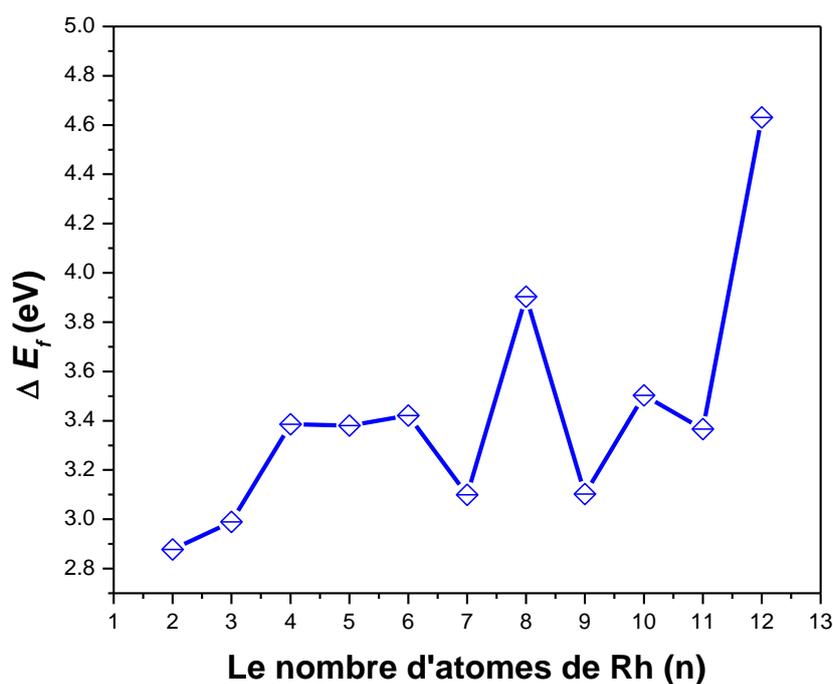


Figure 8. L'énergie de fragmentation en fonction de la taille du cluster.

3.3. Propriétés électroniques et magnétiques

3.3.1. Propriétés électroniques

L'écart énergétique entre les orbitales frontières HOMO et LUMO (énergie de gap) est un paramètre important qui caractérise la stabilité/réactivité chimique des clusters. Une grande valeur du gap indique une faible réactivité chimique envers les petites molécules. L'énergie de gap a été calculée pour chaque cluster et les résultats obtenus ont été rapportés dans le tableau 4. D'après ces résultats, il est très important de noter que les valeurs de l'écart énergétiques HOMO-LUMO des clusters les plus stables sont petites puisqu'elles varient entre 0.018 et 0.297 eV. Ceci indique que ces clusters possèdent les propriétés des composés métalliques. Par conséquent, ces clusters métalliques de rhodium peuvent être utilisés comme des nanocatalyseurs pour un grand nombre de réactions catalytiques et très particulièrement pour les réactions d'hydrogénation sélective [17,24-25].

Nous discutons maintenant l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique des clusters de rhodium. Ces deux paramètres jouent un rôle important dans les propriétés électroniques de clusters. Les résultats obtenus pour les clusters de rhodium les plus stables sont regroupés

dans le tableau 4. En plus, les figures 9 et 10 représentent la variation de l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique en fonction du nombre d'atomes de rhodium.

Tableau 4. Energie du gap HOMO-LUMO (E_g), l'énergie d'ionisation (EIV), l'affinité électronique (AEV), la dureté chimique (η) et le potentiel chimique (μ).

Cluster	E_g (eV)	EIV (eV)	AEV (eV)	η (eV)	μ (eV)
Rh ₂	0.200	7.628	0.872	3.378	-4.250
Rh ₃	0.230	7.364	1.201	3.082	-4.282
Rh ₄	0.162	6.359	1.078	2.641	-3.719
Rh ₅	0.058	6.253	0.926	2.664	-3.589
Rh ₆	0.297	6.611	1.195	2.708	-3.903
Rh ₇	0.067	5.828	1.910	1.959	-3.869
Rh ₈	0.019	6.932	2.259	2.337	-4.596
Rh ₉	0.141	5.969	2.079	1.944	-4.024
Rh ₁₀	0.023	5.755	2.271	1.742	-4.013
Rh ₁₁	0.027	5.879	2.397	1.741	-4.138
Rh ₁₂	0.039	5.811	2.441	1.685	-4.126

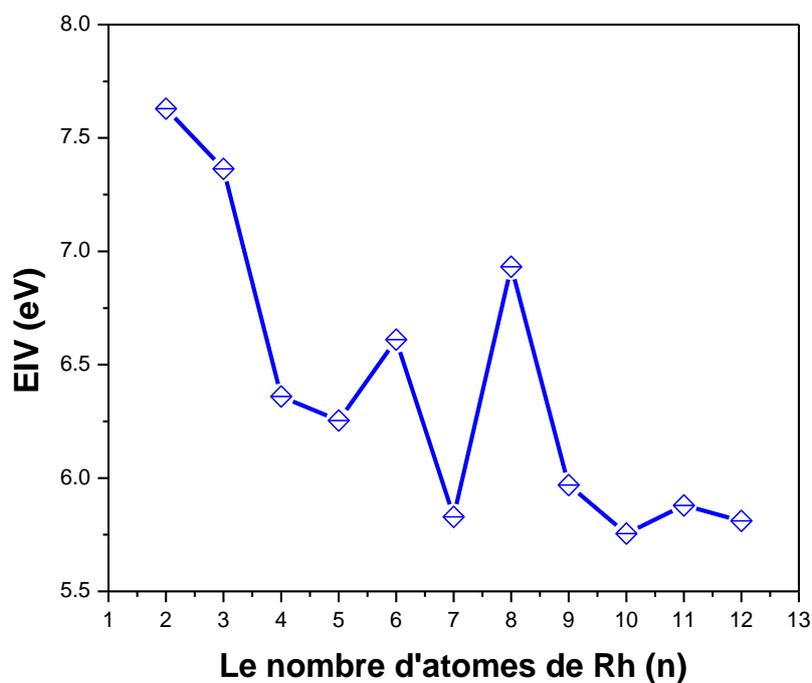


Figure 9. La variation de l'énergie d'ionisation en fonction de la taille du cluster.

D'après la figure 9, L'énergie d'ionisation diminue très rapidement jusqu'à $n = 5$, puis elle présente un comportement oscillatoire à partir de $n = 5$. Aussi, nous observons deux maxima locaux pour $n = 6$ et 8 , ce qui signifie que les deux clusters présentent une grande stabilité chimique. La petite valeur obtenue pour l'énergie d'ionisation correspond au cluster Rh_{10} (5.755 eV).

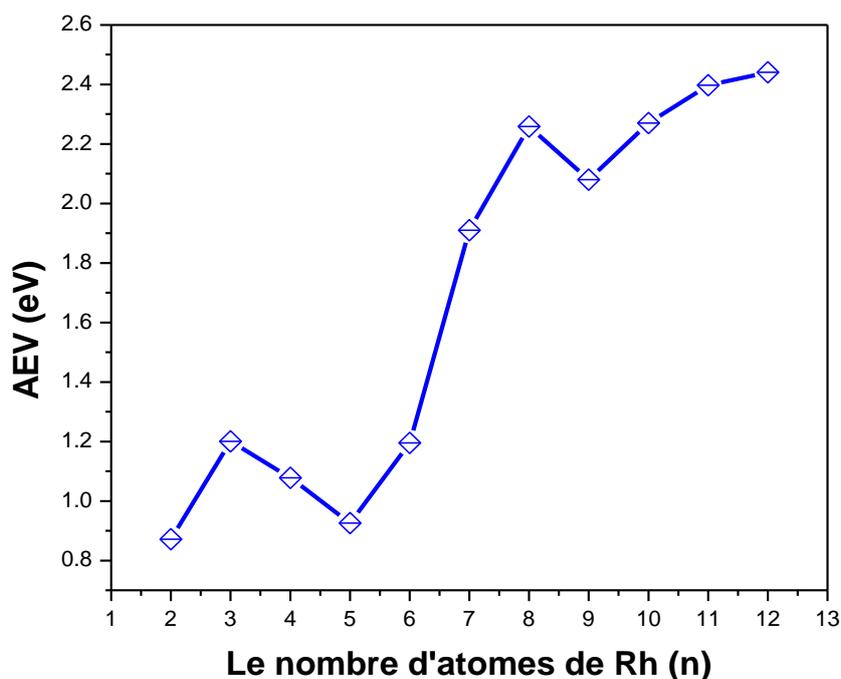


Figure 10. La variation de l'affinité électronique en fonction de la taille du cluster.

La courbe montre que l'affinité électronique des clusters de rhodium augmente avec l'augmentation du nombre d'atomes (figure 10) et les valeurs calculées pour les clusters de Rh les plus stables varient entre 0.872 et 2.441 eV (tableau 4). Malheureusement, il n'existe pas de données expérimentales pour comparer nos résultats. En plus, l'analyse des résultats obtenus montrent que les valeurs de l'énergie d'ionisation des clusters sont plus importantes que les valeurs de l'affinité électronique, cela nous permet de dire que ces clusters ont une l'affinité d'accepter facilement des électrons au cours de l'interaction avec d'autres atomes.

En se basant sur les valeurs des énergies d'ionisation et des affinités électroniques qui ont été rapportées précédemment pour les clusters de rhodium les plus stables, nous pouvons calculer la dureté chimique à partir de la formule suivante :

$$\eta = 1/2 (EIV - AEV)$$

Les valeurs de la dureté chimique (la dureté chimique est un paramètre important qui caractérise la stabilité chimique des clusters) obtenues ont été regroupées dans le tableau 4, et la variation de η en fonction de la taille du cluster a été présentée dans la figure 11.

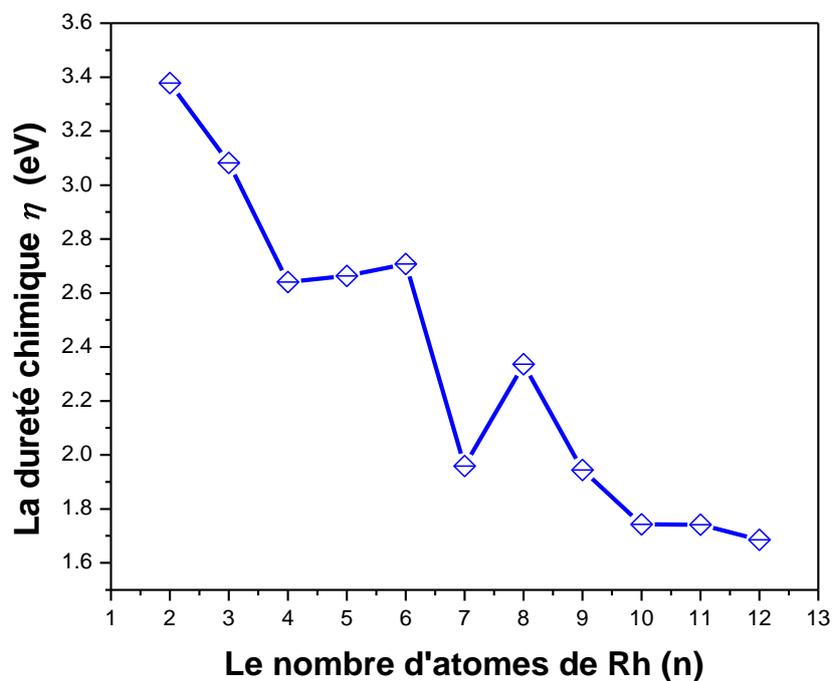


Figure 11. La dureté chimique (η) en fonction de la taille du cluster.

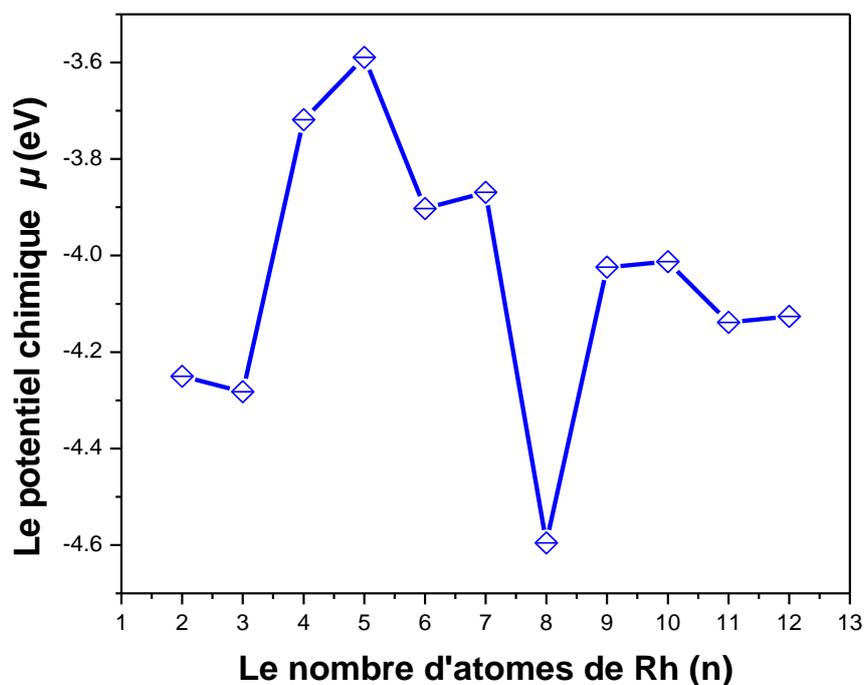


Figure 12. Le potentiel chimique (μ) en fonction de la taille du cluster.

D'après la figure 11, on peut remarquer facilement deux maxima locaux pour $n = 6$ et 8 , ceci signifie que les clusters Rh_6 et Rh_8 possèdent une très grande stabilité par rapport aux autres clusters. En d'autres termes, on peut dire que ces clusters sont moins réactifs que les autres clusters. De plus, les résultats montrent que la plus petite valeur de potentiel chimique correspond au cluster Rh_8 ($\mu = -4.596$ eV), cela indique que ce cluster est le plus stable parmi tous les clusters étudiés. Ces résultats sont en très bon accord avec les résultats obtenus en se basant sur les analyses de Δ^2E , ΔE_f , énergie du gap et EIV.

3.3.2. Propriétés magnétiques

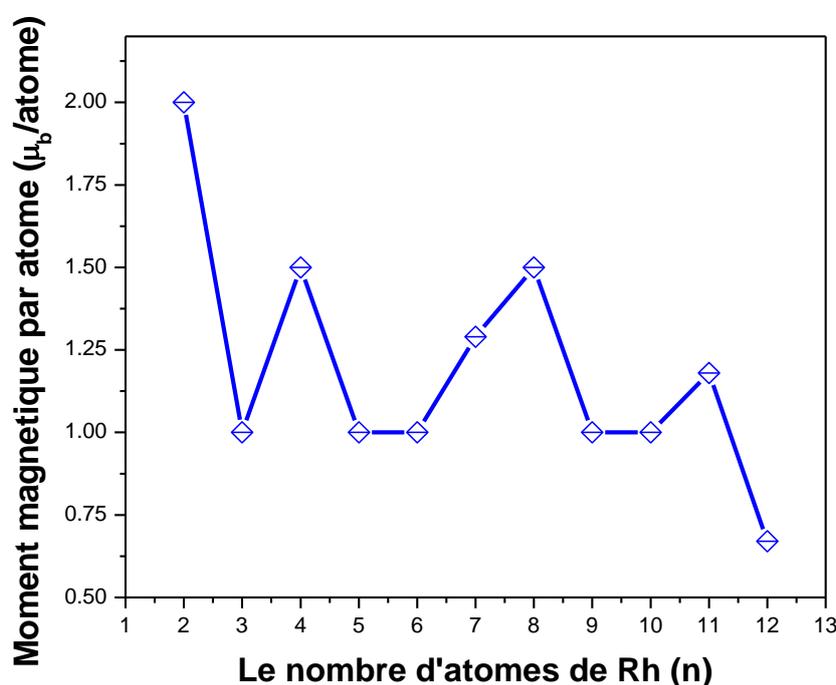


Figure 13. La variation du moment magnétique par atome en fonction de la taille du cluster.

Les clusters de rhodium font l'objet de recherches actives en raison de leurs propriétés magnétiques intéressantes. Les observations expérimentales montrent que ces clusters présentent un moment magnétique exalté par rapport aux solides massifs [27,28]. Il est donc très intéressant d'étudier les propriétés magnétiques des clusters de rhodium. Les moments magnétiques des clusters de rhodium les plus stables ont été calculés et rapportés sur le tableau 5. Les données expérimentales disponibles pour ces clusters sont rapportées sur le même tableau. De plus, le moment magnétique des clusters de rhodium en fonction du nombre d'atomes est présenté sur la figure 13. Il est très important de noter que nos résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus par l'expérience (tableau 5). De plus, la courbe

(figure 13) indique qu'il n'existe pas une corrélation entre le moment magnétique et la taille du cluster, en raison de leur comportement oscillatoire. Le moment magnétique maximal a été trouvé pour le cluster Rh_2 ($2 \mu_B/\text{atome}$). En même temps, on peut remarquer que le moment magnétique des clusters dépend fortement de leur géométrie. Par exemple, la structure tétraédrique (4b) présente un moment magnétique nul, tandis que la structure de type plane carré (4c) présente un moment magnétique de $1.25 \mu_B/\text{atome}$.

Tableau 5. Les moments magnétiques des clusters Rh_n .

Cluster	$\mu_T (\mu_B/\text{atome})$		
	Nos calculs	Autres cals théo	Exp
Rh_2	2		
Rh_3	1		
Rh_4	1.50		
Rh_5	1		
Rh_6	1		
Rh_7	1.29		
Rh_8	1.50		
Rh_9	1	$1^b, 1.44^c, 1.62^d$	0.80 ± 0.20^a
Rh_{10}	1	$0.2^b, 1.4^c, 0.41^d$	0.80 ± 0.20^a
Rh_{11}	1.18	$0.27^b, 1.36^c, 1.53^d$	0.80 ± 0.20^a
Rh_{12}	0.67	$0.67^b, 1^c, 0.24^d$	0.59 ± 0.12^a

^a Refs. [27, 28], ^b Ref. [13]. ^c Ref. [29], ^d Ref. [48].

Afin de mieux comprendre les propriétés magnétiques des clusters de rhodium, nous avons calculé et analysé les densités d'états partielles. L'analyse des courbes des densités d'états partielles des clusters permet de connaître les états s, p et d des atomes contribuant aux moments magnétiques de ces clusters. Les contributions des états s, p et d pour les clusters Rh_n ($n = 2, 4, 7-12$), entre -5 et 3 eV sont illustrées dans les figures 14 et 15. Le niveau d'énergie de Fermi est pris comme origine des énergies (pointillés). Premièrement, on peut remarquer que la valeur de la densité totale d'état (DOS) dans toutes les courbes est différente de zéro au niveau de Fermi, signalant alors un caractère métallique des clusters. En plus, les courbes montrent un décalage entre les spins majeurs (α) et les spins mineurs (β), provoquant une polarisation, qui peut induire un moment magnétique porté par les atomes de rhodium. Près du niveau de Fermi, on peut dire aussi que les densités d'états totales (α / β)

sont principalement originaires des contributions des électrons de l'état 4d de rhodium. Les contributions des états s et p sont faibles. En conclusion, ces résultats indiquent que les électrons de l'état 4d jouent un rôle dominant dans les propriétés magnétiques des clusters de rhodium.

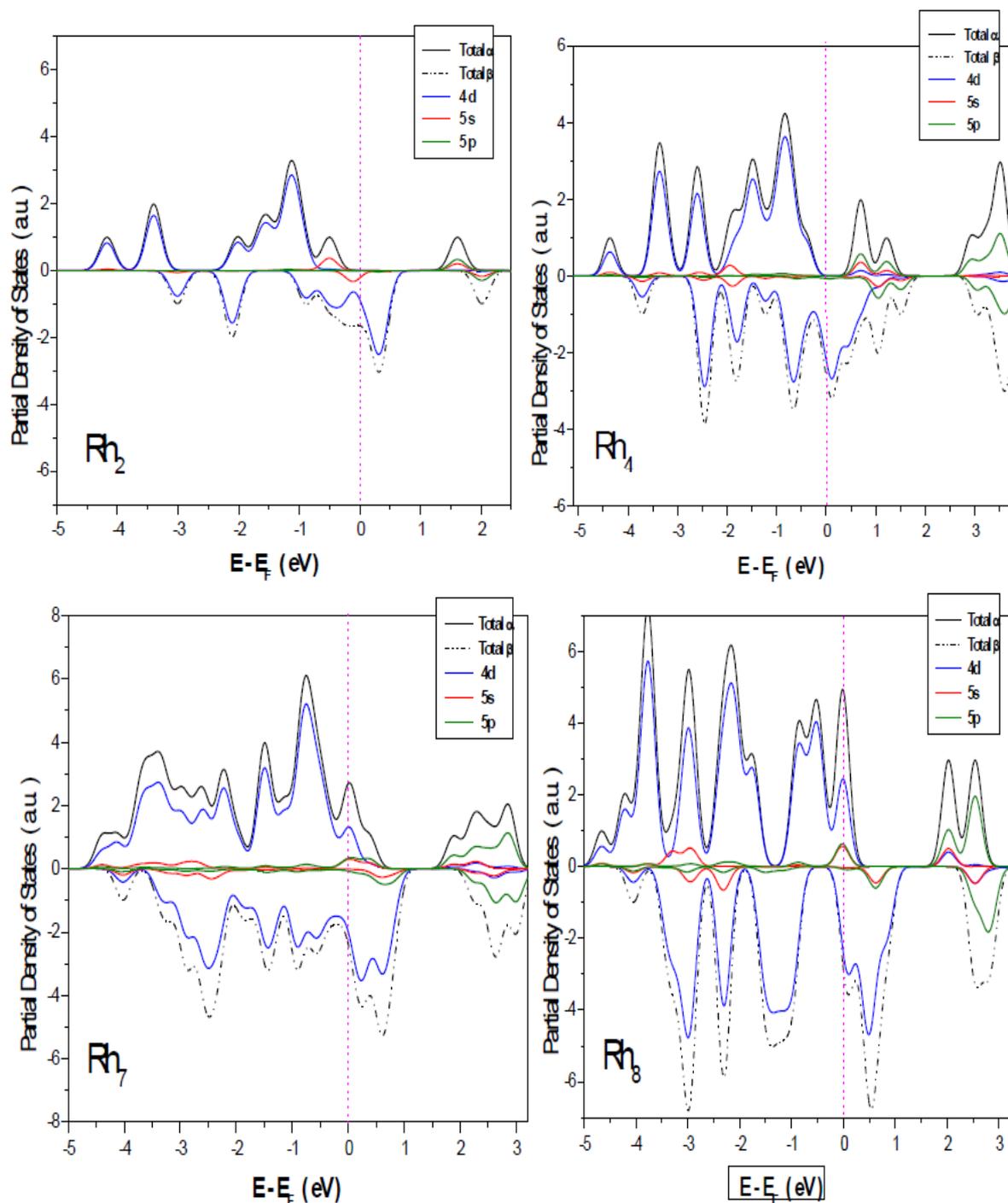


Figure 14. La densité d'états totale (DOS) et partielles (PDOS) pour les clusters Rh_2 , Rh_4 , Rh_7 , Rh_8 .

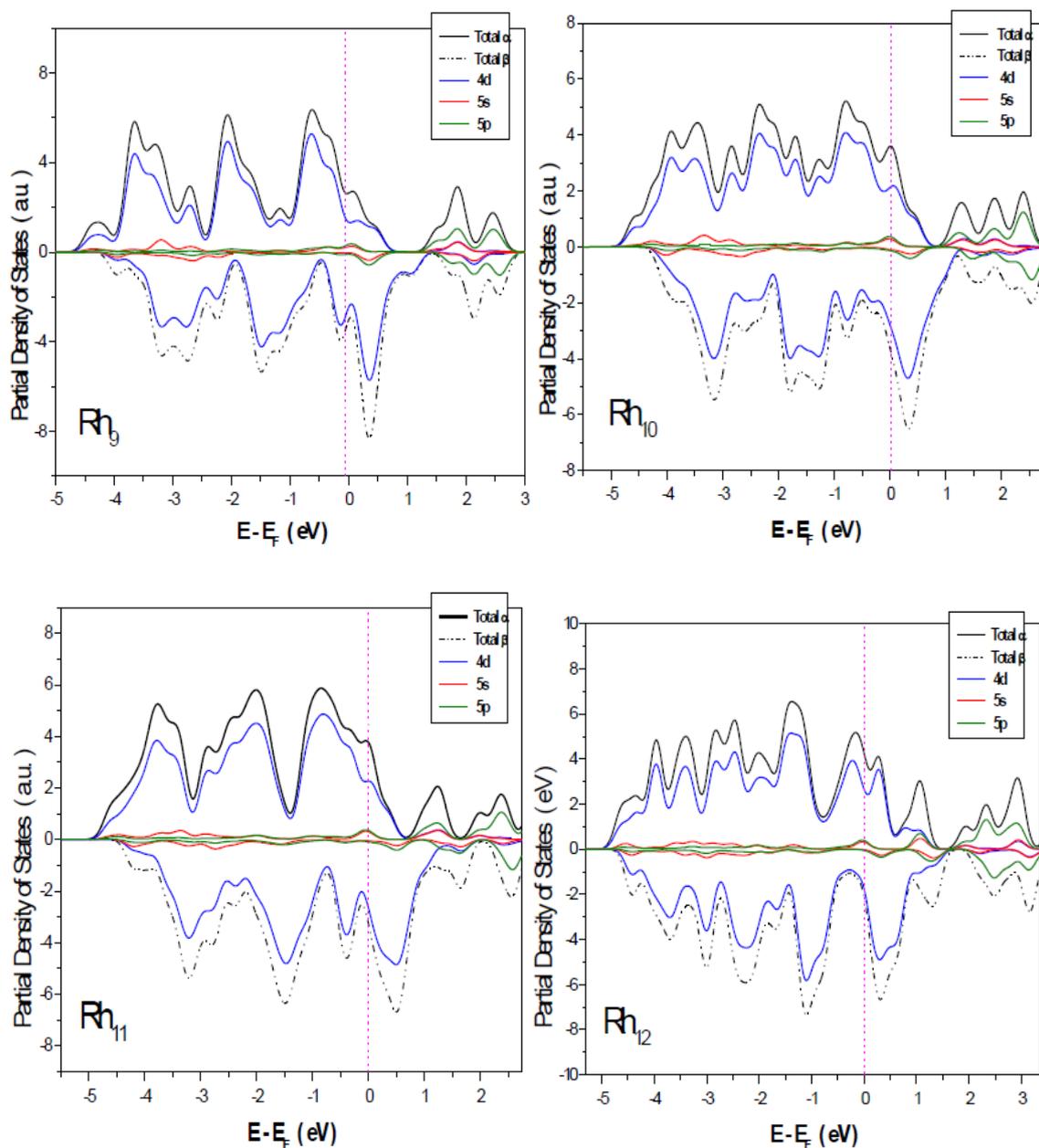


Figure 15. La densité d'états totale (DOS) et partielles (PDOS) pour les clusters Rh_9 , Rh_{10} , Rh_{11} et Rh_{12} .

4. Conclusions

En conclusion, des calculs DFT ont été réalisés afin de déterminer les propriétés électroniques et magnétiques des clusters de rhodium. Les résultats obtenus dans cette étude peuvent être résumés comme suit :

- Le calcul d'optimisations des géométries initiales indique que les structures planes sont moins stables que les structures tridimensionnelles. Tous les clusters les plus stables donc préfèrent les configurations tridimensionnelles.

- Les énergies de liaison par atome, les énergies de fragmentation et les écarts énergétiques HOMO-LUMO pour les clusters de rhodium les plus stables ont été calculées et analysées. L'analyse des résultats montre que les clusters Rh_4 , Rh_6 , Rh_8 et Rh_{10} possèdent une très grande stabilité chimique par rapport aux autres clusters.
- La courbe de l'énergie d'ionisation des clusters de rhodium en fonction du nombre d'atomes présente un comportement oscillatoire irrégulier. En plus, les affinités électroniques de ces clusters ont été calculées, et les valeurs sont plus petites que celles trouvées pour les énergies d'ionisation. Ceci indique que les clusters de rhodium peuvent gagner facilement des électrons pour former des anions.
- On se basant sur les calculs obtenus pour la dureté chimique et le potentiel chimique, nous pouvons dire que le cluster Rh_8 présente une faible réactivité envers les molécules par rapport aux autres clusters étudiés.
- Pour le magnétisme des clusters de rhodium, les calculs montrent que le moment magnétique de ces clusters dépend de leur structure et de leur état électronique. La plus grande valeur du moment magnétique a été observée pour le cluster Rh_2 ($2 \mu_B$ /atome).
- L'analyse des densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) des clusters de rhodium montrent que la valeur de la densité d'état totale (α et β) dans toutes les courbes des clusters étudiés est différente de zéro au niveau de Fermi, indiquant un caractère métallique des clusters. En plus, une analyse approfondie près du niveau de Fermi montre également que les électrons 'd' ont un rôle dominant dans les propriétés magnétiques des clusters, tandis que la contribution des états 's' et 'p' est en général beaucoup faible que celle de l'état 'd', de telle sorte qu'on peut la négliger en fin de compte.

Références

- [1] G. Schmid, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1709.
- [2] X.S. Xu, S.Y. Yin, R. Moro, W.A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 237209.
- [3] E.K. Parks, T.D. Klots, S.J. Riley, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 3813.
- [4] L.N. Lewis, *Chem. Rev.* 93 (1993) 2693.
- [5] T. Yonezawa, K. Imamura, N. Kimizuka, *Langmuir* 17 (2001) 4701.
- [6] C.D. Dong, X.G. Gong, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 020409.
- [7] K.R. Gopidas, J.M. Whitesell, M.A. Fox, *Nano. Lett.* 3 (2003) 1757.
- [8] T. Teranishi, M. Miyake, *Chem. Mater.* 10 (1998) 594.
- [9] J.Y. Zhang, Q. Fang, A.J. Kenyon, I.W. Boyd, *Appl. Surf. Sci.* 208–209 (2003) 364.
- [10] A. Boudjahem, A. Redjel, T. Mokrane, *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 303.
- [11] A. Boudjahem, W. Bouderbala, A. Soltani, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 43 (2013) 1397.
- [12] A. Boudjahem, M. Chettibi, S. Monteverdi, M. Bettahar, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2009) 3546.
- [13] B.V. Reddy, S.K. Nayak, S.N. Khanna, B.K. Rao, P. Jena, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 5214.
- [14] G. Ping, Z. Ji-Ming, Z. Pei, Z. Lin-Lin, R. Zhao-Yu, *Chin. Phys. B* 19 (2010) 083601.
- [15] X.J. Feng, T.T. Cao, L.X. Zhao, Y.M. Lei, Y. Luo, *Eur. Phys. J. D* 50 (2008) 285.
- [16] M.A. Tafoughalt, M. Samah, *Phys. B* 407 (2012) 2014.
- [17] M. Chettibi, A. Boudjahem, M. Bettahar, *Transition. Metal. Chem.* 36 (2011) 163.
- [18] W. Song, W.-C. Lu, C.Z. Wang, K.M. Ho, *Comput. Theor. Chem.* 978 (2011) 41.
- [19] S.K. Nayak, S.E. Weber, P. Jena, K. Wildberger, R. Zeller, P.H. Dederichs, V.S. Stepanyuk, W. Hergert, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 8849.
- [20] W. Bouderbala, A. Boudjahem, A. Soltani, *Mol. Phys.* 112 (2014) 1789.
- [21] D.J. Harding, P. Gruene, M. Haertelt, G. Meijer, A. Fielicke, S.M. Hamilton, W.S. Hopkins, S.P. Neville, T.R. Walsh, *J. Chem. Phys.* 133 (2010) 214304.
- [22] A. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M. Bettahar, *Catal. Lett.* 97 (2004) 177.
- [23] M.R. Beltrán, F.B. Zamudio, V. Chauhan, P. Sen, H. Wang, Y. Jae, Ko, K. Bowen, *Eur. Phys. J. D* 67 (2013) 63.
- [24] X. Quek, Y. Guan, E.J. Hensen, *Catal. Today.* 183 (2012) 72.
- [25] C. Zhao, H. Wang, C. Xiao, X. Mu, P. Dyson, Y. Kou, *J. Catal.* 250 (2007) 33.
- [26] J.A. Baeza, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez, *Chem. Eng. J.* 240 (2014) 271.
- [27] A.J. Cox, J.G. Louderback, L.A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 923.

- [28] A.J. Cox, J.G. Louderback, S.E. Apsel, L.A. Bloomfield, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 12295.
- [29] Y.-C. Bae, H. Osanai, V. Kumar, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 195413.
- [30] Y. Jinlong, F. Toigo, W. Kelin, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 7915.
- [31] T. Fu-Yang, S. Jiang, *Chin. Phys. B* 20 (2011) 123101.
- [32] S. Dennler, J. Morillo, G.M. Pastor, *Surf. Sci.* 532–535 (2003) 334.
- [33] Y. Ji-Xian, W. Cheng-Fu, G. Jian-Jun, *Phys. B* 405 (2010) 4892.
- [34] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, *Gaussian 03*, Revision B.01, (Gaussian Inc, Pittsburgh PA, 2003).
- [35] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [36] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [37] Q.-M. Ma, Z. Xie, J. Wang, Y. Liu, Y.-C. Li, *Phys. Lett. A* 358 (2006) 289.
- [38] Q.-M. Ma, Z. Xie, J. Wang, Y. Liu, Y.-C. Li, *Solid. State. Commun.* 142 (2007) 114.
- [39] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299.
- [40] D. Dong, K. Xiao-Yu, G. Jian-Jun, Z. Ben-Xia, *J. Phys. Chem. Solids* 71 (2010) 770.
- [41] D. Dong, Z. Ben-Xia, W. Hui, D. Quan, *Comput. Theor. Chem.* 1025 (2013) 67.
- [42] H.-Q. Wang, H.-F. Li, J.-X. Wang, X.-Y. Kuang, *J. Mol. Model.* 18 (2012) 2993.
- [43] C. Lacaze-Dufour, T. Mineva, N. Russo, *Int. J. Quantum. Chem.* 85 (2001) 162.
- [44] K.A. Gingerich, D.L. Cocke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1 (1972) 536.
- [45] H. Wang, H. Haouari, R. Craig, Y. Liu, J.R. Lombardi, D.M. Lindsay, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 2101.
- [46] D.L. Cocke, K.A. Gingerich, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 1958.
- [47] C.-H. Chien, E. Blaisten-Barojas, M.R. Pederson, *Phys. Rev. A* 58 (1998) 2196.

[48] F. Aguilera-Granja, L. Rodrigues-Lopez, K. Michaelian, E.O. Berlanga-Ramirez, A. Vega, Phys. Rev. B 66 (2002) 224410.



CHAPITRE III

Propriétés électroniques et structurales
des clusters Rh_nOs



1. Introduction

Au cours de ces dernières années, les clusters de métaux de transition ont reçu une grande attention en raison de leurs propriétés spécifiques en comparaison avec celles des atomes ou des solides [1-6]. Les clusters de rhodium sont largement utilisés dans de nombreux domaines tel que l'électronique, l'optique, le magnétique et la nanotechnologie [7-11]. Ils ont été également rapportés comme étant de bons catalyseurs dans certain nombre de réaction, notamment pour l'hydrogénation des composés aromatiques et l'hydroformylation d'alcènes pour la production d'aldéhydes [12-21]. En plus, les observations expérimentales montrent que l'activité catalytique de ces clusters dépend de la taille, de la structure et de la morphologie de ces clusters [13,14-15]. Les clusters de rhodium peuvent aussi présenter des propriétés magnétiques très intéressantes, et l'expérience montre que ces clusters sont des clusters supramagnétiques à très basse température (93 K) [22]. D'autre part, les clusters d'osmium ont été testés dans plusieurs applications catalytiques, et les résultats obtenus indiquent que ces clusters présentent une importante réactivité chimique [23-25]. Par exemple, des nanocatalyseurs à base d'osmium ont été trouvés très efficaces pour la réaction de dissociation du méthane [24]. Une autre étude montre que l'ajout d'osmium dans de nanotube de carbone permet d'augmenter la stabilité et d'améliorer la réactivité de ces derniers [25,26].

L'ajout d'un second métal aux clusters de rhodium permet d'améliorer les propriétés physico-chimiques de ces derniers. En effet, plusieurs études expérimentales ont ainsi été menées pour tester l'effet du dopage sur les propriétés structurales, électroniques et catalytiques des clusters de rhodium [27-29]. Les observations expérimentales montrent que les clusters de rhodium dopés par des métaux de transition (molybdène et tungstène) présentent une activité catalytique plus importante que celles des clusters monométalliques [28]. En général, le dopage des clusters de rhodium par des métaux de transition permet d'améliorer les propriétés physico-chimiques des clusters de rhodium purs.

D'autre part, l'étude bibliographique approfondie que nous avons menée montre qu'il y a peu de travaux théoriques concernant les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters de rhodium dopés par les atomes de métaux de transition [30-35]. Par exemple, Dennler et al. [30] ont étudié les propriétés structurales et magnétiques des clusters binaires Rh_xCo_y ($x + y \leq 4$). Les résultats obtenus montrent que l'ajout de cobalt aux clusters de rhodium augmente les moments magnétiques locaux des atomes de rhodium constituant le cluster. Mokkath et al. [31] ont étudié les propriétés structurales, électroniques et

magnétiques des clusters Fe_nRh_m ($n + m \leq 8$) en utilisant l'approximation de gradient généralisé (GGA). Les auteurs ont constaté que l'ajout des atomes de fer aux clusters de rhodium permet d'améliorer les propriétés magnétiques de ces derniers. En plus, les calculs montrent que l'orbital d joue un rôle important dans les propriétés magnétiques, tandis que la contribution des orbitales s et p a été trouvée presque négligeable. Récemment, les clusters bimétalliques Rh_xMn_y ($x + y = 2-4$) ont été étudiés en se basant sur la méthode PBE/SDD par Srivastava et al. [32]. Leurs résultats obtenus indiquent que le cluster Rh_2Mn_2 possède une grande stabilité par rapport aux autres clusters, et les propriétés magnétiques des clusters Rh_xMn_y sont fortement influencées par le nombre d'atomes de Rh/Mn dans les clusters. En utilisant la méthode GGA-PW91, Lv et al. [33] ont étudié les structures d'équilibre, les propriétés électroniques et magnétiques des clusters bimétalliques Co_nRh ($n = 1-8$). Leurs résultats indiquent que les clusters Co_2Rh , Co_4Rh et Co_7Rh présentent une très grande stabilité chimique par rapport aux autres clusters ayant la même taille. De plus, le moment magnétique calculé pour ces clusters est principalement localisé sur l'atome de cobalt. Les mêmes auteurs ont également étudié le système $(RhCo)_n$ ($n \leq 5$) en appliquant la même méthode que celle décrite précédemment [34]. Leurs résultats indiquent que le moment magnétique local de l'atome du cobalt s'améliore après l'ajout des atomes de rhodium. Ce fait a été attribué à l'augmentation de la liaison Rh-Co dans le cluster. L'effet du dopage au rhodium sur les propriétés électroniques des clusters d'or a été étudié par Yang et al. [35]. Les résultats obtenus montrent que les clusters qui ont un nombre pair d'atomes sont plus stables que ceux qui contiennent nombre impair d'atomes. En plus, le cluster Au_5Rh présente une très grande stabilité chimique si on le compare avec les autres clusters.

Dans ce chapitre, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters bimétalliques Rh_nOs . Nous avons aussi calculé l'énergie de liaison, l'énergie de fragmentation, l'énergie du gap HOMO-LUMO, l'énergie d'ionisation et la dureté chimique de ces clusters bimétalliques. Les résultats qui ont été obtenus dans cette étude ont été analysés et discutés.

2. Méthode de calcul

Les calculs concernant les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters Rh_nOs ont été effectués en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est implémenté dans le programme Gaussian09 [36]. En plus, la méthode M06-L/CEP-121G a été choisie pour calculer les propriétés physico-chimiques des clusters bimétalliques Rh_nOs

[37,38]. Cette Base (CEP-121G) [38] a été largement utilisée pour étudier les propriétés structurales et spectroscopiques des clusters métalliques [38,39].

Tableau 1. Longueur de liaison (R), fréquences de vibration (ω) et l'énergie de liaison par atome (E_b) pour les clusters Rh_2 et Os_2 .

Méthodes	R (Å)	ω (cm^{-1})	E_b (eV/atome)
Rh_2			
Nos résultats	2.264	311.04	1.466
Exp	2.280 [40]	267 [40]	1.46 ± 0.11 [40]
		283.9 ± 1.8 [41]	
Calculs. théor	2.20 [43], 2.21 [44]	314.7 [45], 282 [47]	2.04 [43], 1.74 [44]
	2.27 [45], 2.340 [46]		0.8 [45], 1.88 [46]
	2.311 [47]		
Os_2			
Nos résultats	2.290	273.18	1.390
Exp	2.314 [49]		$(2.15)^*$ [51]
	2.27 [50]		
Calculs. théor	2.283 [52], 2.238 [53]	289.7 [52]	1.255 [52]
	2.135 [54]		

* Cette valeur expérimentale a été mesurée indirectement.

Les calculs théoriques obtenus et les données expérimentales disponibles pour les deux dimères (Rh_2 et Os_2) sont rapportés dans le tableau 1. On peut remarquer facilement que nos résultats (en utilisant la méthode de calcul décrite précédemment) sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux [40,41-42]. De plus, en comparaison avec d'autres résultats théoriques (voir tableau 1), nos résultats sont meilleurs que ceux obtenus avec d'autres méthodes [43-47]. Par exemple, pour le dimère Rh_2 , Bae et al. [43] ont trouvé une longueur de liaison de 2.20 Å et une énergie de liaison par atome de 2.04 eV/atome. Récemment, Beltran et al. [45] ont rapporté la valeur de 2.27 Å pour la longueur de liaison Rh-Rh, tandis que l'énergie de liaison calculée (0.80 eV/atome) est trop éloignée de la valeur expérimentale (1.46 eV/atome). Pour le cluster Os_2 , les résultats obtenus ont été regroupés dans le tableau 1. En général, nos résultats ($R = 2.29$ Å et $E_b = 1.39$ eV/atome) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux ($R = 2.314/2.27$ Å et $E_b = 2.15$ eV/atome) [49-51]. Nos calculs indiquent que l'état fondamental est un septuplé, qui est en bon accord avec les résultats obtenus par Wu et al. [52]. En revanche, Du et al. [53] et Takahashi et al. [54] ont trouvé que

l'état fondamental correspond à un quintuplé. En plus, Takahashi et al. trouvent que la valeur calculée de la liaison Os-Os est de 2.135 Å, qui est inférieure à celle obtenue expérimentalement (2.314/2.27 Å). Concernant l'étude de Du et al., les calculs montrent que la distance entre les deux atomes d'osmium est de 2.238 Å, qui est légèrement supérieure à celle obtenue par Takahashi et al. D'autre part, aucune valeur expérimentale concernant la fréquence de vibration n'a été trouvée dans la littérature pour comparer nos résultats.

Pour déterminer les structures d'équilibres des clusters bimétalliques Rh_nOs , nous avons testé plus de 400 structures (1D, 2D et 3D) avec différents états de spin possibles. Pour chaque calcul d'optimisation, les fréquences de vibration ont été calculées et analysées.

3. Résultats et discussion

3.1. Structures et géométries

Pour chaque cluster, nous avons optimisé un grand nombre de géométries initiales. Les calculs d'optimisation de ces structures sont rapportés sur les figures 1-4. En plus, la symétrie, l'énergie relative (ΔE), énergie de liaison par atome (E_b) et les longueurs de liaison R_{Rh-Rh} et R_{Rh-Os} sont regroupées dans les tableaux 2-3.

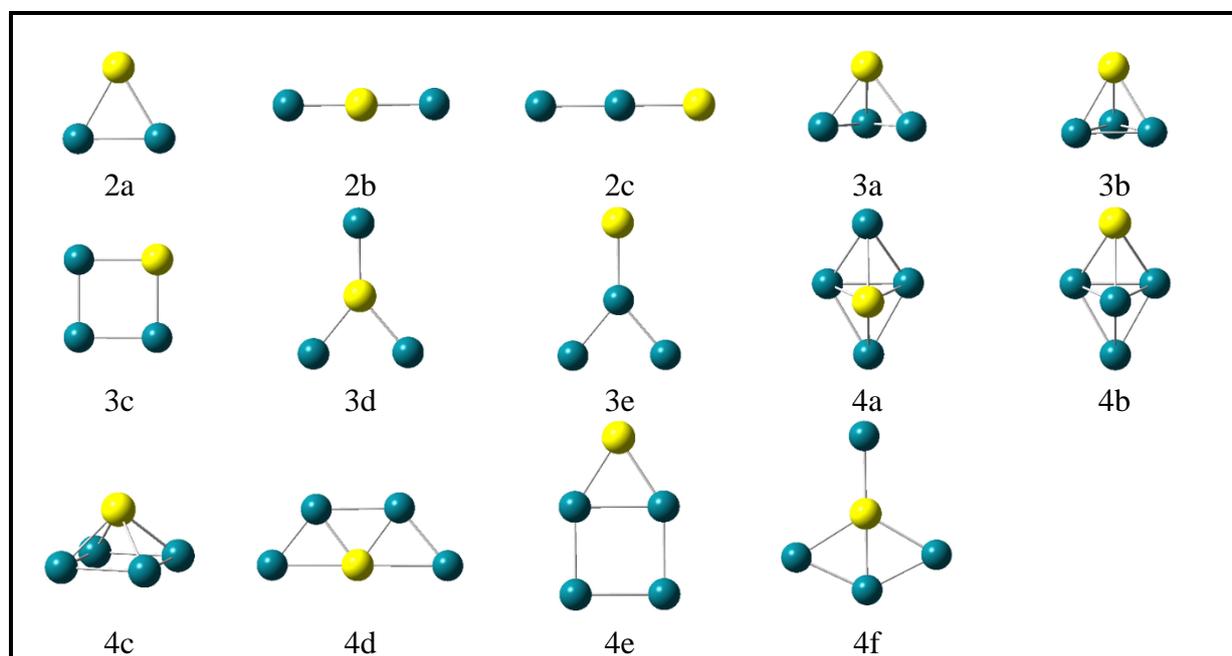


Figure 1. Les Structures optimisées des clusters Rh_nOs ($n = 2-4$).

Pour le dimère bimétallique, nos résultats indiquent que l'état fondamental est un sextuplé. La distance entre l'atome Rh et l'atome Os est de 2.277 Å, l'énergie de liaison trouvée est de 1.666 eV/atome, qui est légèrement supérieure à celle du cluster Rh_2 (1.466 eV/atome).

Tableau 2. Multiplicité (M), symétries (Sym), énergies relatives (ΔE), énergies de liaison par atome (E_b) et les longueurs de liaisons ($R_{\text{Rh-Rh}}$, $R_{\text{Rh-Os}}$) des clusters Rh_nOs ($n = 1-5$).

Cluster	Isomère	M	Sym	ΔE (eV)	E_b (eV/atome)	$R_{\text{Rh-Rh}}$	$R_{\text{Rh-Os}}$
Rh-Os	1a	6	$C_{\infty v}$	0	1.666 (1.466)*	-	2.277
Rh ₂ -Os	2a	5	C_{2v}	0	2.128 (1.981)*	2.734	2.315
	2b	3	$D_{\infty h}$	0.49	1.775	-	2.258
	2c	5	$C_{\infty v}$	1.74	1.470	2.412	2.336
Rh ₃ -Os	3a	8	C_s	0	2.560 (2.421)*	2.607	2.446
	3b	8	C_s	0.005	2.559	2.559	2.418
	3c	4	C_{2v}	0.59	2.411	2.422	2.325
	3d	4	C_{2v}	1.02	2.304	-	2.257
	3e	2	C_{2v}	2.18	2.013	2.446	2.330
Rh ₄ -Os	4a	7	C_{2v}	0	2.801 (2.792)*	2.641	2.435
	4b	9	C_{3v}	0.03	2.794	2.537	2.499
	4c	7	C_{4v}	0.04	2.792	2.596	2.474
	4d	5	C_s	1.07	2.586	2.691	2.304
	4e	9	C_{2v}	1.64	2.472	2.445	2.469
	4f	7	C_{2v}	1.70	2.461	2.301	2.451
Rh ₅ -Os	5a	10	C_{4v}	0	3.132 (3.038)*	2.579	2.538
	5b	8	C_s	0.74	3.009	2.463	2.416
	5c	6	C_s	1.05	2.957	2.575	2.436
	5d	4	C_s	1.21	2.929	2.455	2.514
	5e	2	C_s	1.41	2.896	2.405	2.511
	5f	8	C_{2v}	2.69	2.684	2.407	2.383

* Les énergies de liaison par atome de clusters de rhodium purs dans leurs états les plus stables.

Pour le cluster Rh_2Os , trois isomères stables ont été optimisés (figure 1). La structure d'équilibre est un triangle isocèle (2a) avec une symétrie C_{2v} . L'état électronique pour cette structure est un quintuplé. Les deux isomères stables ont une structure linéaire (2b et 2c). La différence d'énergie entre ces deux derniers isomères est de 1.25 eV.

Dans le cas du cluster Rh_3Os , la géométrie la plus stable est un tétraèdre irrégulier (3a) avec une symétrie C_s . La distance de la liaison Rh-Os est de 2.446 Å. Le deuxième isomère présente aussi une structure tétraédrique (3b). Les calculs montrent que les deux isomères

(3a) et (3b) sont quasi dégénérés, avec une différence d'énergie d'environ 0.005 eV. Le troisième isomère est un losange (3c) avec une symétrie C_{2v} . Cette structure a été trouvée moins stable que la structure d'équilibre de 0.59 eV. Les deux derniers isomères 3d et 3e ont la même géométrie et la même symétrie (C_{2v}), sauf que la géométrie (3d) est plus stable que la géométrie (3e) avec 1.16 eV. Les énergies de liaison par atome pour ces clusters sont comprises entre 2.013 et 2.560 eV/atome.

Pour le cluster Rh_4Os , l'état fondamental est une bipyramide trigonale (4a) et l'état électronique de cette structure est un septuplé (7B_2). Cette structure présente une symétrie C_{2v} et l'énergie de liaison par atome vaut 2.801 eV/atome. Le deuxième isomère possède une structure identique à celle de l'état fondamental (4b), sauf que l'atome d'osmium occupe le sommet de la bipyramide trigonale. Cette structure a été trouvée moins stable que la structure d'équilibre par 0.03 eV. L'isomère 4c est une pyramide à base carrée avec une symétrie C_{4v} . L'état électronique de cette géométrie correspond à un septuplé. En plus, les calculs montrent que les deux isomères 4b et 4c sont quasi dégénérés, avec une différence d'énergie de 0.01 eV. Les trois autres structures qui ont été optimisées possèdent une configuration plane (2D). Le premier isomère possède une géométrie trapézoïdale avec une symétrie C_s . Son énergie est supérieure à celle de l'état fondamental de 1.07 eV. Un quasi dégénérescence a été observé pour les deux derniers isomères (4e et 4f), pour lesquelles la différence d'énergie est de 0.06 eV. L'énergie de liaison par atome qui a été trouvée pour tous ces isomères varie entre 2.461 et 2.794 eV/atome.

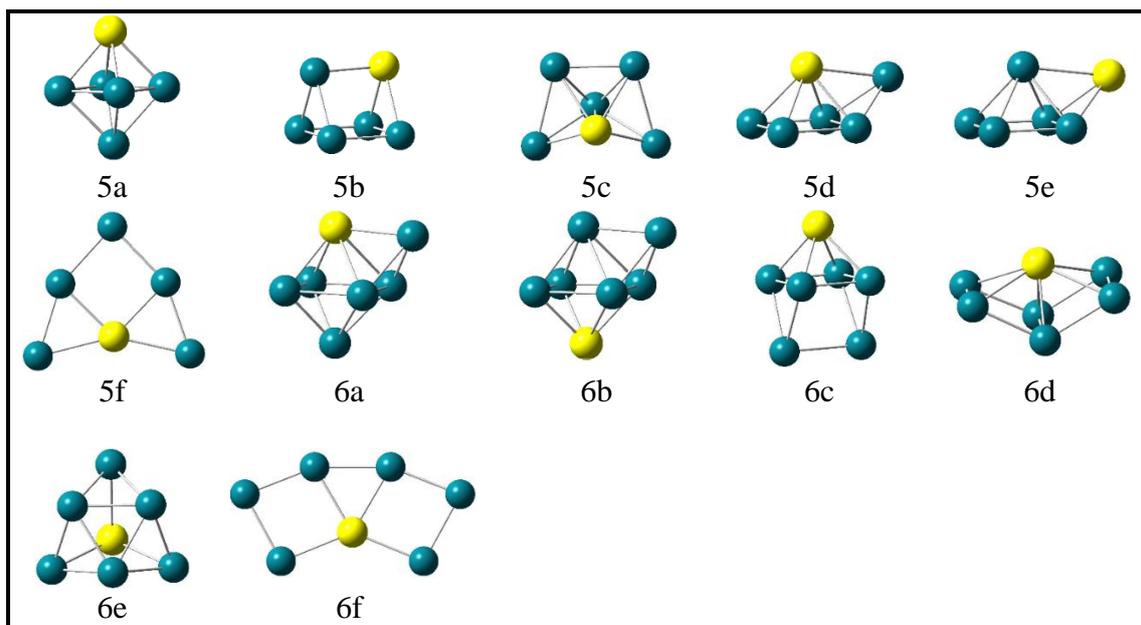


Figure 2. Les Structures optimisées des clusters Rh_nOs ($n = 5-6$).

Tableau 3. Multiplicité (M), symétries (Sym), énergies relatives (ΔE), énergies de liaison par atome (E_b) et les longueurs de liaisons ($R_{\text{Rh-Rh}}$, $R_{\text{Rh-Os}}$) des clusters Rh_nOs ($n = 6-9$).

Cluster	Isomère	M	Sym	ΔE (eV)	E_b (eV/atome)	$R_{\text{Rh-Rh}}$	$R_{\text{Rh-Os}}$
Rh ₆ -Os	6a	11	C _s	0	3.237 (3.133)*	2.582	2.435
	6b	11	C _s	0.30	3.194	2.539	2.483
	6c	11	C _{2v}	0.60	3.151	2.418	2.578
	6d	9	C ₂	0.62	3.148	2.440	2.542
	6e	7	C _{3v}	0.91	3.107	2.507	2.376
	6f	7	C _{2v}	3.07	2.798	2.423	2.329
Rh ₇ -Os	7a	10	C _s	0	3.372 (3.303)*	2.561	2.474
	7b	8	C _{2v}	0.16	3.351	2.604	2.350
	7c	8	C _s	0.77	3.275	2.441	2.326
	7d	8	C _s	0.81	3.271	2.489	2.373
	7e	8	C _{2v}	1.30	3.209	2.555	2.540
	7f	8	C _s	1.65	3.165	2.414	2.463
Rh ₈ -Os	8a	7	C _{2v}	0	3.430 (3.310)*	2.588	2.483
	8b	13	C _s	0.25	3.403	2.446	2.378
	8c	9	C ₂	0.79	3.343	2.460	2.660
	8d	7	C _{2v}	0.80	3.342	2.457	2.366
	8e	11	C _{4v}	0.90	3.330	2.482	2.390
Rh ₉ -Os	9a	16	C _s	0	3.599 (3.373)*	2.590	2.551
	9b	14	C _s	0.88	3.511	2.467	2.360
	9c	12	C _s	0.91	3.508	2.441	2.345
	9d	10	C ₂	1.39	3.460	2.546	2.389
	9e	14	C _{4v}	2.97	3.301	2.500	2.613

* Les énergies de liaison par atome de clusters de rhodium purs dans leurs états les plus stables.

Pour le cluster Rh_5Os , l'isomère le plus stable est un octaèdre régulier (5a), où l'atome d'osmium se place au sommet de l'octaèdre. Cette géométrie présente une symétrie C_{4v} . Une géométrie prismatique (5b) a été obtenue par le calcul d'optimisation comme la deuxième structure stable. L'isomère 5c est une bipyramide trigonale coiffé avec une symétrie C_s . Les calculs montrent que la structure 5b est plus stable que la structure 5c de 0.31 eV. Les isomères 5d et 5e ont une structure identique (pyramide tétragonale coiffé), sauf que la position de l'atome d'osmium dans les deux structures est différente. En effet, l'isomère 5e a

une énergie supérieure à celle de l'isomère 5d de 0.20 eV. Le dernier isomère stable qui a été optimisé présente une géométrie triangulaire (5f) avec une symétrie C_{2v} . La différence d'énergie entre cette géométrie et la structure la plus stable est de 2.69 eV. Les valeurs des énergies de liaison pour ces isomères varient entre 2.684 et 3.132 eV/atome.

Les calculs théoriques concernant le cluster Rh_6Os montrent que la géométrie d'équilibre est un octaèdre coiffé (6a) avec une symétrie C_s , et l'atome d'osmium occupe le sommet de l'octaèdre. Cette structure possède aussi un état électronique de haut-spin ($^{11}A''$). Une géométrie très similaire (6b) à celle de l'état fondamental a été également obtenue dans le calcul d'optimisation, sauf que son a été trouvée inférieure à celle de l'état fondamental de 0.30 eV. L'isomère en forme de prisme carré coiffé (6c) a été trouvé comme une troisième structure stable. Cette structure présente une symétrie C_{2v} . Deux autres isomères (6d et 6e) possèdent des structures tridimensionnelles de haute symétries (C_2 et C_{3v}) ont été optimisés comme des clusters stables. En plus, les calculs montrent que la structure 6d est plus stable que la structure 6e par 0.29 eV, tandis que la structure 6c a été trouvée moins stable que l'état fondamental par 0.60 eV. L'isomère 6f possède une structure plane, qui a été trouvé moins stable que la structure 3D précédente de 2.16 eV.

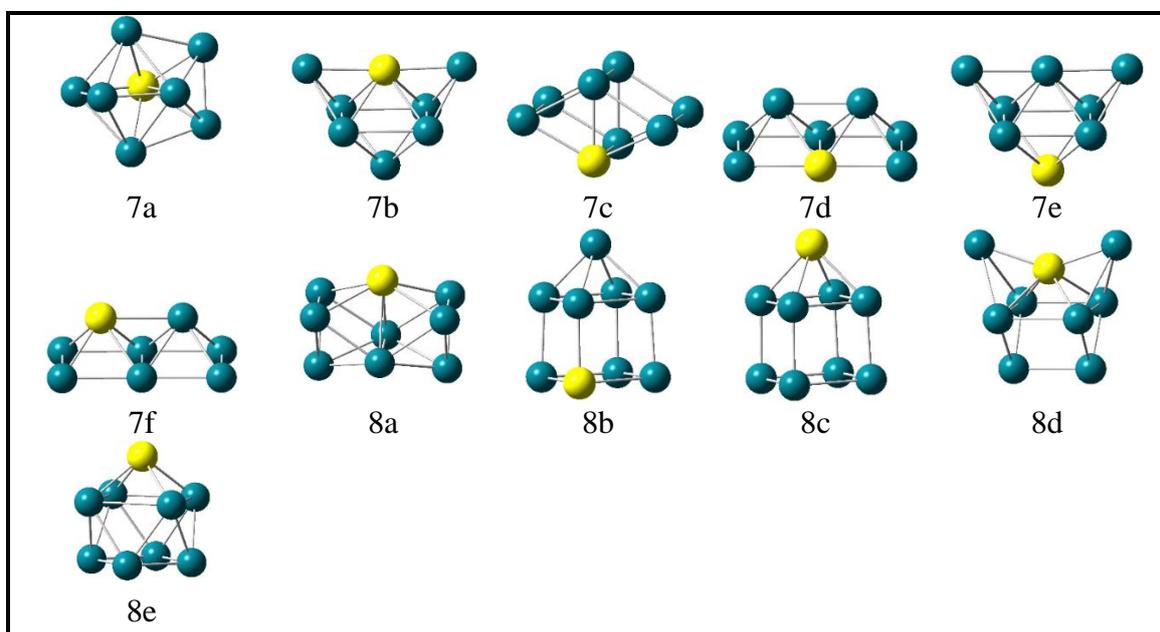


Figure 3. Les Structures optimisées des clusters Rh_nOs ($n = 7-8$).

En se basant sur les résultats théoriques obtenus pour le cluster Rh_7Os , on peut dire que la géométrie la plus stable trouvée est un octaèdre bicoiffé (7a) possédant un état électronique de haut-spin ($^{10}A''$). Son énergie de liaison est de 3.372 eV/atome. Deux autres isomères (7b et 7e) possèdent la même structure que l'état fondamental, sauf que l'atome d'osmium

occupe le sommet de l'octaèdre. Ces deux structures présentent une symétrie C_{2v} . La différence d'énergie entre ces deux isomères (7b et 7e) est de 1.14 eV. Trois autres isomères (7c, 7d et 7f) présentent des configurations tridimensionnelles et possèdent la même symétrie C_s . De plus, La comparaison entre les énergies de ces isomères montre que l'isomère 7c est plus haute en énergie que l'isomère 7f de 0.88 eV, tandis que la structure 7d a été trouvée moins stable que la structure d'équilibre de 0.81 eV.

Pour le cluster Rh_8Os , toutes les structures optimisées ont une configuration tridimensionnelle de hautes symétries à l'exception de l'isomère 8c (symétrie C_s). Les deux isomères (8b et 8c) présentent la structure cubique coiffée et leurs énergies sont moins stables que la structure d'équilibre de 0.25 et 0.79 eV, respectivement. Pour les deux derniers isomères (8d et 8e), nous avons remarqué que la différence d'énergie entre ces deux isomères est de 0.10 eV. Les énergies de liaison obtenues pour ces isomères varient entre 3.330 et 3.430 eV/atome.

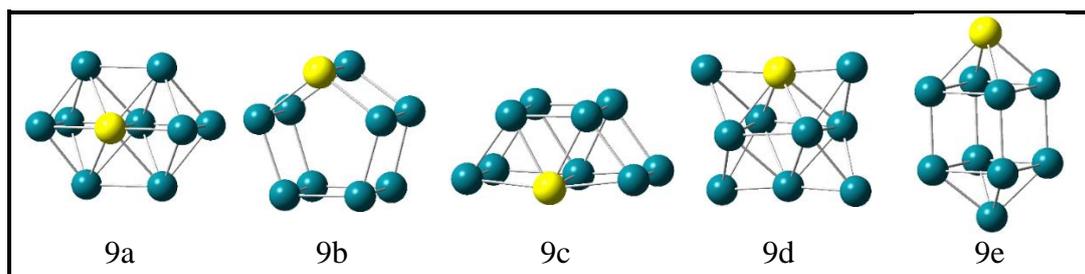


Figure 4. Les Structures optimisées des clusters Rh_nOs ($n = 9$).

Pour le cluster Rh_9Os , nos calculs montrent que cinq configurations ont été optimisées (figure 4). La géométrie la plus stable peut être considérée comme une combinaison de deux octaèdres (9a). Cette structure a une symétrie C_s . Le deuxième isomère stable prend la forme d'un prisme pentagonale (9b) avec une symétrie C_s . La différence d'énergie entre cette structure et la structure d'équilibre est de 0.88 eV. Le troisième isomère stable qui a été trouvé peut être considéré comme une combinaison de deux prismes trigonaux. Cette structure présente une symétrie C_s . En plus, nous avons remarqué que les structures 9b et 9c sont quasi dégénérées, avec une différence d'énergie d'environ 0.03 eV. L'isomère 9d est un octaèdre tétra-coiffé ayant une symétrie C_2 , et l'atome Os occupe le sommet de l'octaèdre. Cette structure a été construite à partir de la structure la plus stable 5a. Le dernier isomère 9e qui a été optimisé est un cube bicoiffé. Cette structure a une symétrie C_{4v} , et leur énergie a été trouvées moins stable que l'état fondamental de 2.97 eV. L'énergie de liaison de ces isomères est comprise entre 3.301 et 3.599 eV/atome.

3.2. La stabilité relative

Cette partie est consacrée à l'étude de la stabilité relative des clusters Rh_nOs . L'énergie de liaison par atome (E_b), la différence d'énergie au second ordre (Δ^2E) et l'énergie de fragmentation (ΔE_f), qui sont calculées et analysées, en se basant sur les formules suivantes :

$$E_b (Rh_nOs) = [nE (Rh) + E (Os) - E (Rh_nOs)] / (n+1)$$

$$\Delta E_f (Rh_nOs) = E (Rh_{n-1}Os) + E (Rh) - E (Rh_nOs)$$

$$\Delta^2E (Rh_nOs) = E (Rh_{n+1}Os) + E (Rh_{n-1}Os) - 2E (Rh_nOs)$$

où $E (Rh_nOs)$, $E (Rh_{n+1}Os)$ et $E (Rh_{n-1}Os)$ sont respectivement les énergies des clusters Rh_nOs , $Rh_{n+1}Os$ et $Rh_{n-1}Os$. $E (Rh)$ et $E (Os)$ sont respectivement les énergies des atomes Rh et Os.

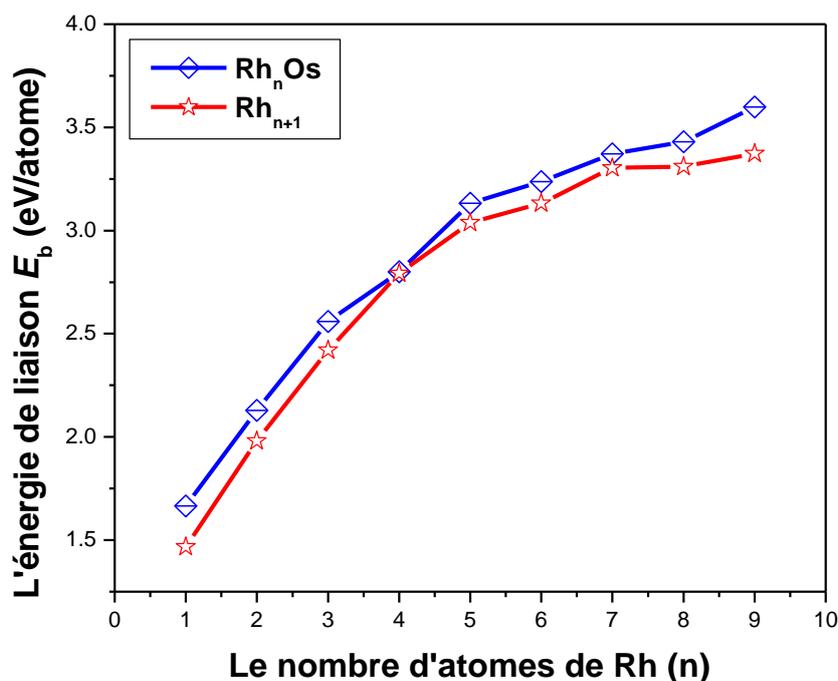


Figure 5. Variation de l'énergie de liaison en fonction de la taille du cluster.

Les valeurs de l'énergie de liaison par atome pour les clusters les plus stables sont présentées sur la figure 5. Comme le montre cette figure, l'énergie de liaison augmente de façon monotone avec l'augmentation de la taille du cluster, ce qui implique que ces clusters peuvent gagner de l'énergie en continu pendant le processus de croissance et deviennent de plus en plus stables. En plus, la comparaison entre les énergies de liaison des clusters

monométalliques et les clusters bimétalliques (tableaux 2 et 3) montrent que les valeurs de l'énergie de liaison des clusters RhOs clusters Rh_nOs sont plus grandes que celles des clusters purs Rh_{n+1} , cela indique que le dopage par l'atome de l'osmium augmente la stabilité des clusters de manière significative. Par conséquent, la réactivité chimique des clusters Rh_nOs et leur capacité à interagir avec les molécules diminue.

Nous avons aussi calculé la différence d'énergie au second ordre (Δ^2E) pour tous les clusters les plus stables. Δ^2E en fonction du nombre d'atomes de rhodium est illustrée sur la figure 6. La courbe montre un comportement oscillatoire. En effet, les clusters ayant un nombre impair d'atomes de rhodium (n) sont plus stables que ceux ont un nombre pair d'atomes de rhodium. De plus, Quatre valeurs maximales ont été trouvées pour $n = 1, 3, 5$ et 7 ; cela indique que ces clusters présentent une grande stabilité chimique par rapport aux autres clusters.

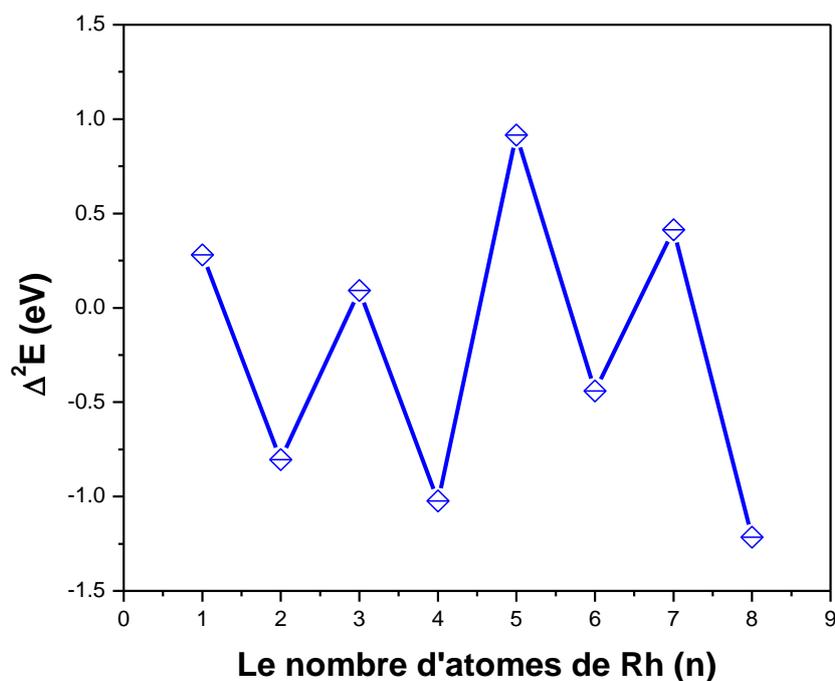


Figure 6. Variation de la différence de l'énergie du second ordre en fonction de la taille du cluster.

La stabilité relative des clusters peut être analysée aussi en examinant l'énergie de fragmentation (ΔE_f) en fonction du nombre d'atomes de rhodium. Les résultats obtenus de pour les clusters les plus stables sont représentés sur la figure 7. On constate l'apparition de quatre maxima locaux ($n = 1, 3, 5$ et 7), indiquant une grande stabilité de ces clusters. En plus, Ces résultats obtenus pour ΔE_f confirment ce qui a été observé pour Δ^2E .

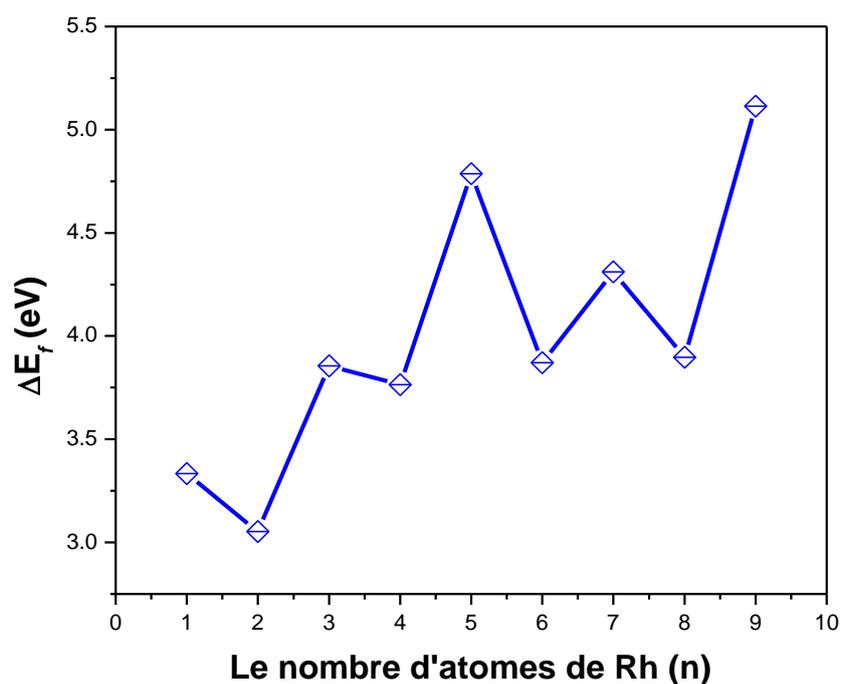


Figure 7. Variation de l'énergie de fragmentation en fonction de la taille du cluster.

3.3. Énergie de gap HOMO-LUMO

Tableau 4. Énergie du gap (E_g), l'énergie d'ionisation (EIV), l'affinité électronique (AEV) et la dureté chimique (η) des clusters les plus stables.

Cluster	E_g (eV)	EIV (eV)	AEV (eV)	η (eV)
RhOs	1.067	7.544	0.825	3.359
Rh ₂ Os	0.198	6.472	0.845	2.813
Rh ₃ Os	0.265	5.983	1.080	2.451
Rh ₄ Os	0.080	5.787	1.347	2.220
Rh ₅ Os	0.159	5.742	1.613	2.064
Rh ₆ Os	0.139	5.891	1.906	1.992
Rh ₇ Os	0.208	5.722	1.943	1.889
Rh ₈ Os	0.113	5.644	2.060	1.792
Rh ₉ Os	0.072	5.848	2.260	1.794

L'écart énergétique entre les orbitales frontières HOMO et LUMO est un paramètre important qui caractérise la stabilité chimique des clusters. En général, une valeur élevée de l'énergie du gap indique une grande stabilité chimique, par conséquent une faible réactivité

chimique envers les molécules. L'énergie du gap des clusters bimétalliques les plus stables a été calculée et les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 4 et sur la figure 8. L'analyse des résultats obtenus montre que les clusters $RhOs$, Rh_3Os , Rh_5Os et Rh_7Os sont plus stables que les autres clusters. De plus, nous avons constaté que ces résultats sont cohérents avec les résultats obtenus précédemment. L'écart énergétique HOMO-LUMO des clusters bimétalliques les plus stables varie entre 0.072 et 1.067 eV.

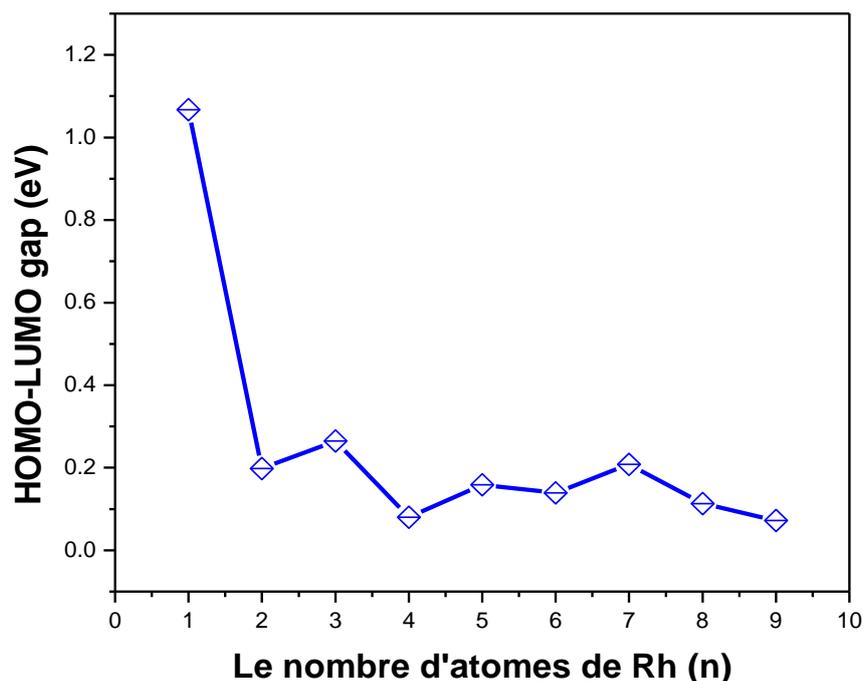


Figure 8. Variation de l'énergie du gap en fonction de la taille du cluster.

3.4. Etude de l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique

L'énergie d'ionisation et l'affinité électronique jouent un rôle important dans les propriétés électroniques des clusters. Dans cette étude, nous avons calculé les deux paramètres (EIV et AEV) en fonction de la taille du cluster, et les résultats obtenus sont rapportés sur les figures 9 et 10. Pour l'énergie d'ionisation, la courbe diminue rapidement jusqu'à $n = 5$, ensuite elle reste presque constante pour $n \geq 5$. L'analyse de la courbe AEV en fonction de n , nous a permis de constater que l'affinité électronique varie de 0.825 à 2.260 eV ont été obtenues pour ces clusters les plus stables. Pour les mêmes clusters, on peut remarquer que les valeurs de l'énergie d'ionisation sont plus grandes en comparaison avec les valeurs de l'affinité électronique. Cela nous permet de dire que ces clusters bimétalliques ont une grande tendance à capter des électrons pour former des anions.

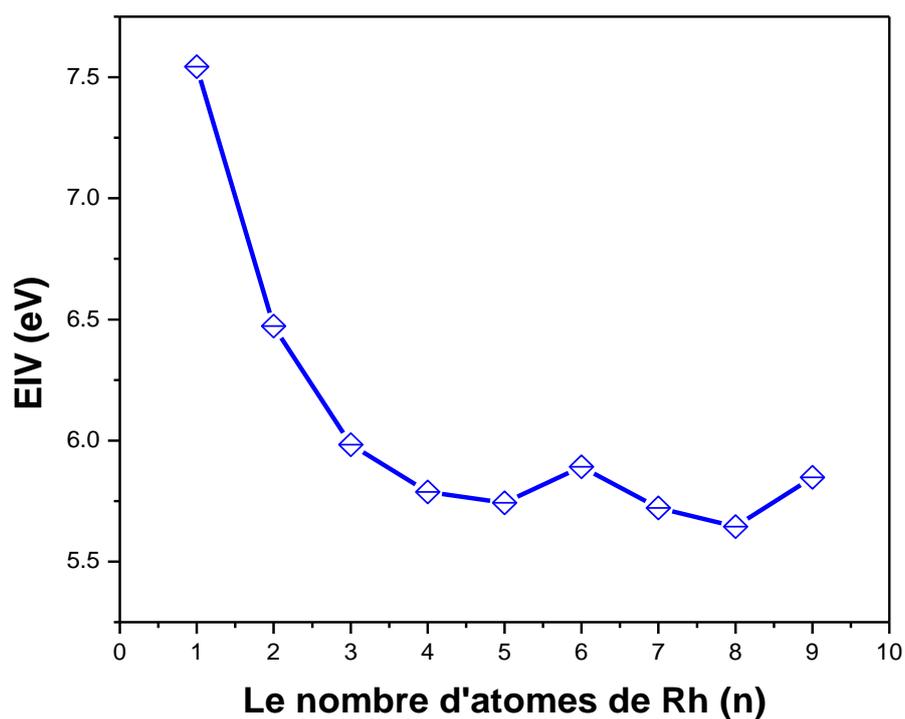


Figure 9. Variation de l'énergie d'ionisation en fonction de la taille du cluster.

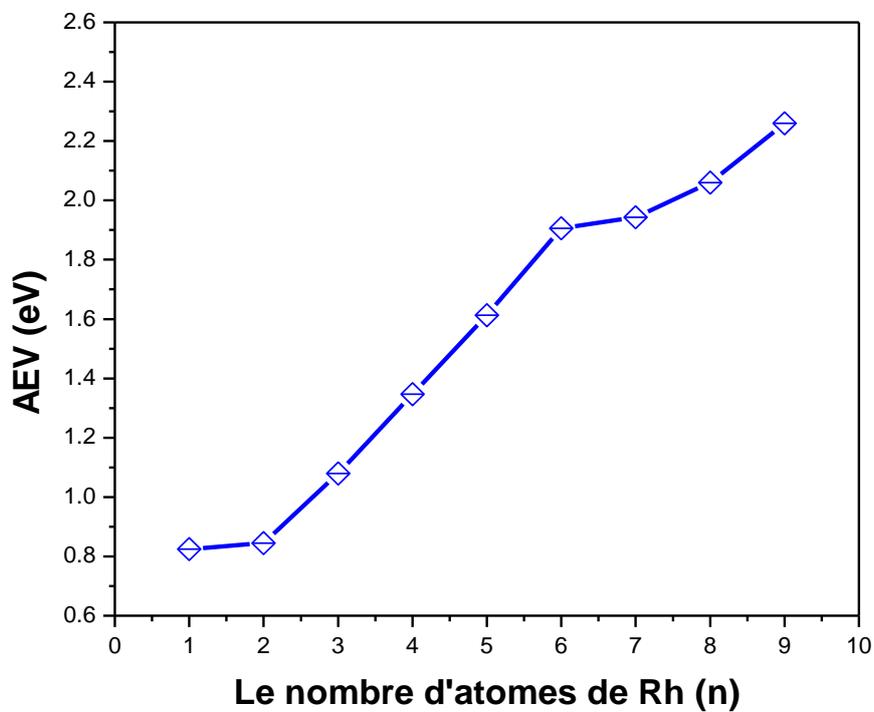


Figure 10. Variation de l'affinité électronique en fonction de la taille du cluster.

3.5. La dureté chimique des clusters bimétalliques

La variation de la dureté chimique (η) des clusters les plus stables en fonction de la taille du cluster a été illustrée sur la figure 11. On observe que la dureté chimique diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes de rhodium. Les valeurs de η varient entre 1.792 et 3.359 eV, et la valeur maximale a été trouvée pour le dimère (3.359 eV). Ceci indique que ce cluster présente une très grande stabilité par rapport aux autres clusters, par conséquent une faible réactivité envers les petites molécules.

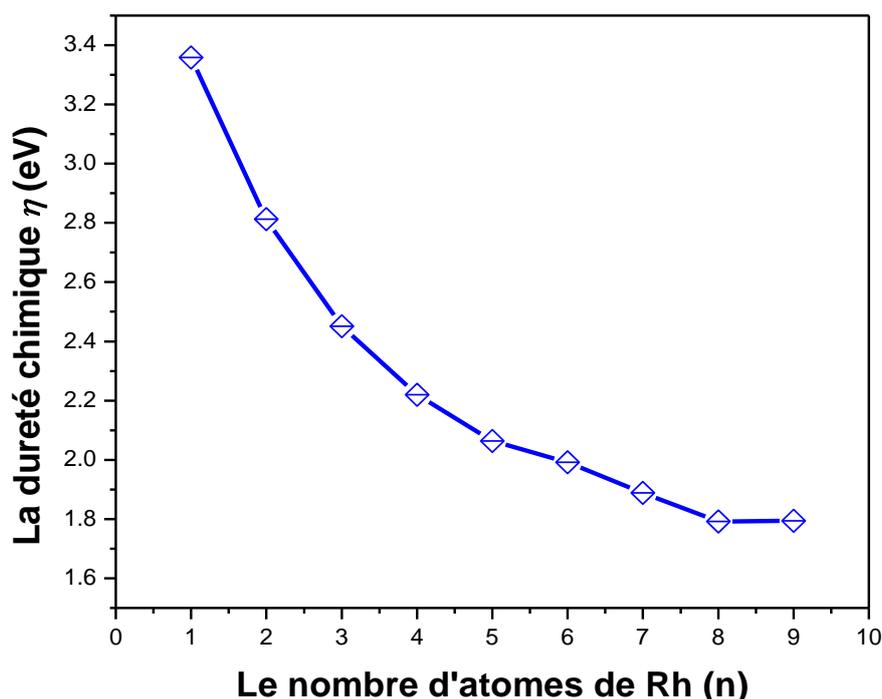


Figure 11. Variation de la dureté chimique (η) en fonction de la taille du cluster.

3.6. Transfert de charge et propriétés magnétiques

Nous avons aussi étudié le transfert de charge et les propriétés magnétiques des clusters bimétalliques. Les résultats obtenus ont été rapportés dans le tableau 5, et le moment magnétique total en fonction de la taille du cluster est illustré sur la figure 12. L'analyse des résultats montrent qu'un transfert de charge électronique s'effectue de Rh_n vers l'atome d'osmium, à l'exception des deux clusters Rh_3Os et Rh_4Os . Un autre transfert de charge s'effectue au sein de l'atome d'osmium, il s'agit du transfert des électrons de l'orbital 6s vers ces propres orbitales 5d et 6p. Ce transfert de charge interne augmente avec l'augmentation

de la taille du cluster. Les calculs montrent que l'orbital 6s perd une charge de 0.44 à 1.42 |e|, tandis que l'orbital 5d reçoit une charge variée de 0.46 à 0.98 |e|.

Tableau 5. Le moment magnétique (μ_T), le moment magnétique local de l'atome d'osmium (μ_{Os}), la charge et le moment magnétique des orbitales atomiques des clusters Rh_nOs .

Cluster	μ_T (μ_B)	μ_{Os} (μ_B)	Q_{Os} (e)	Q_{Rh} (e)	Os-6s		Os-5d	
					Q (e)	μ (μ_B)	Q (e)	μ (μ_B)
RhOs	5.0	3.405	-0.04	0.04	1.56	0.08	6.46	3.44
Rh ₂ Os	4.0	2.543	-0.03	0.03	1.31	0.07	6.63	2.62
Rh ₃ Os	7.0	2.833	0.04	-0.04	0.99	0.07	6.82	3.06
Rh ₄ Os	6.0	2.142	0.04	-0.04	0.89	0.05	6.79	2.35
Rh ₅ Os	9.0	2.740	-0.05	0.05	1.04	0.34	6.74	2.62
Rh ₆ Os	10.0	2.378	-0.08	0.08	0.84	-0.16	6.73	2.24
Rh ₇ Os	9.0	1.363	-0.19	0.19	0.70	0.05	6.86	1.40
Rh ₈ Os	6.0	0.661	-0.24	0.24	0.67	-0.01	6.90	0.82
Rh ₉ Os	15.0	2.184	-0.36	0.36	0.58	0.02	6.98	2.14

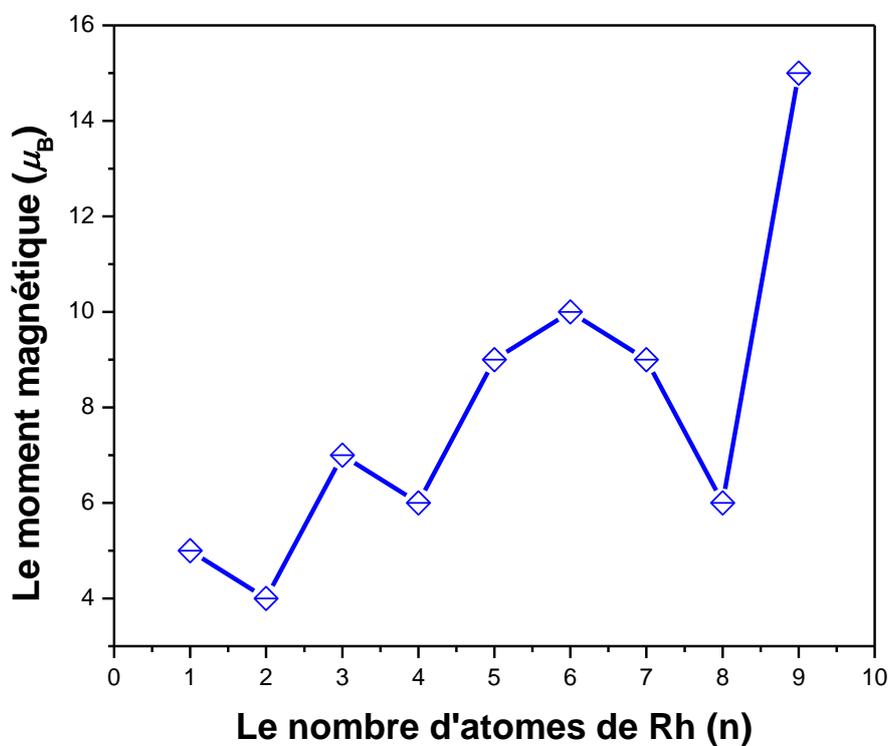


Figure 12. Variation du moment magnétique (μ_T) en fonction de la taille du cluster.

Le moment magnétique en fonction de la taille du cluster est présenté sur la figure 12. La courbe exhibe un comportement oscillatoire du moment magnétique, et la valeur maximale a été obtenue pour le cluster Rh_9Os . En plus, les résultats montrent que l'orbitale d joue un rôle dominant dans le moment magnétique locale de l'atome d'osmium, et le moment magnétique totale est fortement localisé sur les atomes de rhodium.

4. Conclusions

Dans ce chapitre, en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons étudié les structures d'équilibres, les propriétés électroniques et magnétiques des clusters Rh_nOs . Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

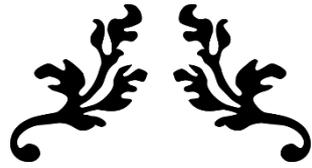
- Le calcul d'optimisation montre que les structures tridimensionnelles sont plus stables que les structures uni-et bidimensionnelles, et l'atome Os préfère la surface du cluster.
- En se basant sur les calculs obtenus pour l'énergie de liaison, la différence d'énergie au second ordre, l'énergie de fragmentation, l'énergie du gap HOMO-LUMO des clusters bimétalliques, nous avons trouvé que les clusters $RhOs$, Rh_3Os , Rh_5Os et Rh_7Os présentent une très grande stabilité par rapport aux autres clusters.
- Les calculs montrent qu'il y a deux types de transfert de charge :
 - Transfert de charge de Rh_n vers l'atome d'osmium.
 - Transfert de charge au sein de l'atome d'osmium ; il s'agit de transfert des électrons de l'orbitale 6s vers ces propres orbitales 5d et 6p.
- Les calculs du magnétisme de ces clusters montrent que le moment magnétique est localisé sur les atomes de rhodium constituant le cluster, et l'orbitale d joue un rôle important dans le magnétisme de l'atome d'osmium.

Références

- [1] G. Schmid, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1709.
- [2] L.N. Lewis, *Chem. Rev.* 93 (1993) 2693.
- [3] X.S. Xu, S.Y. Yin, R. Moro, W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 237209.
- [4] E.K. Parks, T.D. Klots, S.J. Riley, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 3813.
- [5] W. P. Halperin, *Rev. Mod. Phys.* 58 (1998) 533.
- [6] A. Soltani, A. Boudjahem, *Comput. Theor. Chem.* 1047 (2014) 6.
- [7] T. Yonezawa, K. Imamura, N. Kimizuka, *Langmuir.* 17 (2001) 4701.
- [8] J.Y. Zhang, Q. Fang, A.J. Kenyon, I.W. Boyd, *Appl. Surf. Sci.* 208–209 (2003) 364.
- [9] C.D. Dong, X.G. Gong, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 020409.
- [10] T. Teranishi, M. Miyake, *Chem. Mater.* 10 (1998) 594.
- [11] K.R. Gopidas, J.M. Whitesell, M.A. Fox, *Nano. Lett.* 3 (2003) 1757.
- [12] D. Duprez, J. Barbier, Z. Ferhat-Hamida, M. Bettahar, *Appl. Catal.* 12 (1984) 219
- [13] A. Boudjahem, A. Redjel, T. Mokrane, *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 303.
- [14] M. Chettibi, A. Boudjahem, M. Bettahar, *Transition. Metal. Chem.* 36 (2011) 163.
- [15] A. Boudjahem, W. Bouderbala, M. Bettahar, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 500.
- [16] K. B. Sidhuria, H.A. Patel, P.A. Parikh, P. Bahadur, H.C. Bajaj, R.V. Jasra, *Appl. Clay. Sci.* 42 (2009) 386.
- [17] A. Sanchez, M. Fang, A. Ahmed, R.A. Sanchez-Dolgado, *Appl. Catal. A-Gen.* 477 (2014) 117.
- [18] C.H. Campos, E. Rosenberg, J.L. Fierro, B.F. Urbano, B.L. Rivas, C.C. Torres. P. Reyes, *Appl. Catal. A-Gen.* 489 (2015) 280.
- [19] A. Behr, Y. Brunsch, A. Lux, *Tetrahedron. Lett.* 53 (2012) 2680.
- [20] A.J. Bruss, M.A. Gelesky, G. Machado, J. Dupont, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 252 (2006) 212.
- [21] (a) Y. Izumi, K. Konishi, M. Tsukahara, D.M. Obaid, K.I. Aika, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 10073; (b) D. Han, X. Li, H. Zhang, Z. Liu, G. Hu, C. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 283 (2008) 15; (c) T.J. Yoon, J.I. Kim, J.K. Lee, *Inorg. Chim. Acta.* 345 (2003) 228.
- [22] A.J. Cox, J.G. Louderback, L.A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 923.
- [23] R.D. Adams, X. Qu, *Organometallics.* 14 (1995) 4167.
- [24] C.-T. Au, C.-F. Ng, M.-S. Liao, *J. Catal.* 185 (1999) 12.
- [25] T. Zoberbier et al., *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 3073.

- [26] T.W. Chamberlain, T. Zoberbier, J. Biskupek, A. Botos, U. Kaiser, A.N. Khlobystov, *Chem. Sci.* 3 (2012) 1919.
- [27] F.M. Mendes, M. Schmal, *Appl. Catal. A-Gen.* 163 (1997) 153.
- [28] A. Trunschke, H. Ewald, D. Gutschick, H. Miessner, M. Skupin, B. Walther, H.C. Bottcher, *J. Mol. Catal.* 56 (1989) 95.
- [29] X. Yang, D. Chen, S. Liao, H. Song, Y. Li, Z. Fu, Y. Su, *J. Catal.* 291 (2012) 36.
- [30] S. Dennler, J. Morillo, G.M. Pastor, *Surf. Sci.* 532-535 (2003) 334.
- [31] J.H. Morkath, G.M. Pastor, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 054407.
- [32] A.K. Srivastava, N. Misra, *Comput. Theor. Chem.* 1047 (2014) 1.
- [33] J. Lv, X. Bai, J.F. Jia, X.H. Xu, H.S. Wu, *Physica B.* 407 (2012) 14.
- [34] J. Lv, F.Q. Zhang, X.H. Xu, H.S. Wu, *Chem. Phys.* 363 (2009) 65.
- [35] J.X. Yang, C.F. Wei, J.J. Guo, *Physica B.* 405 (2010) 4892.
- [36] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2009.
- [37] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 194101.
- [38] W.J. Stevens, H. Basch, M. Krauss, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 6026.
- [39] T. R. Cundari, W.J. Stevens, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5555.
- [40] K.A. Gingerich, D.L. Cocke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1 (1972) 536.
- [41] H. Wang, H. Haouari, R. Craig, Y. Liu, J.R. Lombardi, D.M. Lindsay, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 2101.
- [42] J.R. Lombardi, B. Davis, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2431.
- [43] Y.C. Bae, H. Qsanai, V. Kumar, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 195413.
- [44] L. Wang, Q. Ge, *Chem. Phys. Lett.* 366 (2002) 368.
- [45] M. R. Beltrán, F. B. Zamudio, V. Chauhan², P. Sen, H. Wang, Y. J. Ko, K. Bowen, *Eur. Phys. J. D.* 67 (2013) 63.

- [46] B.V. Reddy, S.K. Nayak, S.N. Khanna, B.K. Rao, P. Jena, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 5214.
- [47] C.H. Chien, E. Blaisten-Barojas, M.R. Pederson, *Phys. Rev. A* 58 (1998) 2196.
- [48] Y. Jinlong, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 7915.
- [49] F.A. Cotton, A.R. Chakravarty, D.A. Tocher, T.A. Stephenson, *Inorg. Chim. Acta.* 87 (1984) 115.
- [50] C.D. Tait, J.M. Garner, J.P. Collman, A.P. Sattelberger, W.H. Woodruff, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 9072.
- [51] M.D. Morse, *Chem. Rev.* 86 (1986) 1049.
- [52] Z. Wu, B. Han, Z. Dai, P. Jin, *Chem. Phys. Lett.* 403 (2005) 367.
- [53] J. Du, X. Sun, H. Wang, *Int. J. Quant. Chem.* 108 (2008) 1505.
- [54] K. Takahashi, S. Isobe, S. Ohnuki, *Chem. Phys. Lett.* 555 (2013) 26.



CONCLUSION GENERALE



Conclusion générale

Le but de cette thèse est de mieux comprendre les propriétés physico-chimiques des clusters monométalliques (Rh_n) et bimétalliques (Rh_nOs). Nous avons étudié les structures d'équilibres, la stabilité relative et les propriétés électroniques et magnétiques de ces clusters en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les principales constatations et conclusions obtenues peuvent être résumées comme suit :

- Le calcul d'optimisation des géométries initiales pour les deux types des clusters indiquent que les structures planes sont moins stables que les structures tridimensionnelles. Donc, les clusters monométalliques et bimétalliques préfèrent les configurations tridimensionnelles.
- Les énergies de liaison par atome, les énergies de fragmentation et les écarts énergétiques HOMO-LUMO pour les clusters monométalliques et bimétalliques ont été calculées et analysées. Pour les clusters Rh_n , les calculs obtenus montrent que les clusters Rh_4 , Rh_6 , Rh_8 et Rh_{10} possèdent une très grande stabilité chimique par rapport aux autres clusters. En revanche, pour les clusters Rh_nOs , l'analyse des résultats montre que les clusters $RhOs$, Rh_3Os , Rh_5Os et Rh_7Os ont trouvés plus stables que les autres clusters bimétalliques.
- La courbe de l'énergie d'ionisation des clusters de rhodium en fonction du nombre d'atomes présente un comportement oscillatoire irrégulier. En plus, les affinités électroniques de ces clusters ont été calculées, et les valeurs obtenues sont plus petites que celles trouvées pour les énergies d'ionisation. Ceci indique que les clusters de rhodium peuvent gagner facilement des électrons pour former des anions. Similaire comportement a été trouvé pour les clusters bimétalliques.
- Pour les clusters Rh_nOs , les résultats montrent qu'il y a deux types de transfert de charge :
 - Transfert de charge de Rh_n vers l'atome d'osmium.
 - Transfert de charge au sein de l'atome d'osmium ; il s'agit de transfert des électrons de l'orbitale 6s vers ces propres orbitales 5d et 6p.
- Le moment magnétique des clusters de rhodium dépend de leur structure et de leur état électronique. La plus grande valeur du moment magnétique a été observée pour le cluster Rh_2 ($2 \mu_B$ /atome).

- L'analyse des densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) des clusters de rhodium les plus stables montrent que la valeur de la densité d'état totale (α et β) dans toutes les courbes des clusters étudiés est différente de zéro au niveau de Fermi, indiquant un caractère métallique des clusters. En plus, une analyse approfondie près du niveau de Fermi montre également que les électrons 'd' ont un rôle dominant dans les propriétés magnétiques des clusters, tandis que la contribution des états 's' et 'p' est en général beaucoup faible que celle de l'état 'd', de telle sorte qu'on peut la négliger en fin de compte.
- Les calculs du magnétisme de ces clusters montrent que le moment magnétique est localisé sur les atomes de rhodium constituant le cluster, et l'orbitale d joue un rôle important dans le magnétisme de l'atome d'osmium.



**ANNEXE
ARTICLES**





Stabilities, electronic and magnetic properties of small Rh_n ($n = 2-12$) clusters: A DFT approach



Abdelhamid Soltani, Abdel-Ghani Boudjahem*

Nanomaterials Chemistry Group, University of Guelma, Box 401, 24000 Guelma, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 July 2014

Received in revised form 11 August 2014

Accepted 11 August 2014

Available online 20 August 2014

Keywords:

DFT

Rh_n clusters

Geometries

Stabilities

Electronic and magnetic properties

ABSTRACT

The geometries, relative stabilities, electronic and magnetic properties of small Rh_n ($n = 2-12$) clusters were systematically investigated by using density functional theory (DFT) at BLYP/LanL2DZ level. The optimized geometries reveal that the most stable isomers have three-dimensional configurations. The relative stabilities have been studied in terms of the binding energies per atom, second-order difference of energies and fragmentation energies. The obtained results indicate that the Rh_4 , Rh_6 , Rh_8 and Rh_{10} clusters possess a higher stability than their neighboring clusters. The vertical ionization potential (VIP), vertical electron affinity (VEA), chemical hardness (η) and chemical potential (μ) have also been investigated and discussed. The magnetism calculations of Rh_n clusters indicate that the magnetic moments are strongly related to the geometries and the spin states. And, the calculated values of μ for the most stable Rh_n clusters are in the range of 0.67–2 μ_B /atom. Furthermore, the magnetic moments of these clusters come mainly from the contribution of the 4d orbitals.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Transition metals (TMs) clusters have attracted much attention due to their unusual properties as compared to the individual atoms or bulk metal [1–4]. The physical and chemical properties of these clusters differ considerably from those of the compact solids. Therefore, these clusters hold promise for use as advanced materials for electronic, optic, magnetic, catalysis and nanotechnology [5–12]. During the last two decades, many transition metal clusters were investigated both experimentally and theoretically [13–23]. In particular, rhodium clusters have been employed as significant catalysts for many heterogeneous catalysis, especially in hydrogenation and hydrodechlorination reactions [24–26]. For example, these clusters display a higher catalytic activity in phenylacetylene hydrogenation and hydrodechlorination of 4-chlorophenol [25,26]. Besides this, the Rh particle size plays a determinant role in the catalytic activity of these reactions. Another interesting aspect is their magnetic properties. The experimental results exhibit that small rhodium clusters with less than 60 atoms have non-zero magnetic moments [27,28]. Also, the experimental observation shows that the small Rh_n ($n = 12-32$) clusters are superparamagnetic at 93 K, with magnetic moments ranging from 0.35 to 1.09 μ_B /atom [27].

Theoretically, there are many studies reported to investigate the physical and chemical properties of small rhodium clusters over the last two decades. Beltran et al. [23] were studied the electronic, magnetic and structural properties of both neutral and anionic Rh_n ($n = 1-9$) clusters by density functional theory (DFT) and anion photoelectron spectroscopy (PES). They found that the calculated ADE and VDE (adiabatic and vertical detachment energies) values are in good agreement with the experimental results. Further, the results also indicate that small rhodium clusters are magnetic and that some of them even have large spin magnetic moments. Bae et al. [29] have investigated the geometries and magnetic properties of small Rh_n ($n = 4-15$) clusters using the generalized gradient approximation (GGA). The obtained results by them exhibit that the most stable cluster is Rh_8 , which adopt regular cubic geometry, and thus can be considered as a magic-number cluster. And, the calculated magnetic moments by use of the DFT/GGA method were found to be significantly lower than the experimental results. Reddy et al. [13] have calculated the stabilities and magnetic moments of Rh_n clusters for sizes up $n = 13$, using a combination of computational techniques, quantum-mechanical methods based on the density functional theory (DFT) and molecular dynamics simulations based on interatomic potentials (DM). They found that the magnetic moment per atom varies nonmonotonically with size and an analysis of the fragmentation channels predicted Rh_6 as a “magic” cluster. The equilibrium geometries and magnetic properties of Rh_n ($n = 2-8, 10, 12, 13$ and 19) clusters, and their reactivity

* Corresponding author. Tel./fax: +213 37207268.

E-mail address: Boudjahem@yahoo.fr (A.-G. Boudjahem).

with small molecules (H_2 , N_2 , and CO) were investigated by Jinlong et al. [30]. The obtained results show that the lowest-energy structures prefer three-dimensional geometries with longer bond lengths and more nearest-neighbor bonds. The average magnetic moment per atom of these clusters is found in the range of 0–2 μ_B , and the Rh_5 , Rh_7 , and Rh_8 clusters exhibit an important reactivity toward H_2 , N_2 , and CO molecules. Harding et al. [21] investigated the geometric structures of small cationic rhodium Rh_n^+ ($n = 6–12$) clusters by comparison of experimental far-infrared multiple photon dissociation (FIR-MPD) spectra with spectra calculated using density functional theory (DFT). Their results indicate that the clusters were found to favor structures based on octahedral and tetrahedral motifs for most of the sizes considered. Fu-Yang and Jiang [31] have studied the stabilities of Rh_n ($n = 2–19$) clusters and their interaction with CO molecules. They found that the adsorption abilities of Rh_n clusters were related to CO bond length, energy of adsorption and the charge transfer between CO molecule and Rh_n clusters. Another interesting way is the doping rhodium clusters with TM atoms in the gas-phase environment. The reason is that addition of a second metal is a way to modify the chemical and physical properties of the first one [32,33]. It has been demonstrated that doped Rh_n clusters with different transition metal atoms can be distinctive structures and interesting properties. For example, it was found that doping of a Co atom in the Rh_n clusters gave rise to a significant increase of total magnetic moment [32].

In this paper, we have performed systematic study on the geometric structures, stabilities, electronic and magnetic properties of small Rh_n clusters ($n = 2–12$) using the density functional theory (DFT). The fragmentation energy (ΔE_f), binding energy (E_b), HOMO–LUMO energy gaps, vertical ionization potential (VIP), vertical electron affinity (VEA), chemical hardness (η) and chemical potential (μ) have been calculated and discussed. The remainder of the paper is as follows: Section 2: computational method used in this work, Section 3: results and discussion of the equilibrium geometries, stabilities, electronic and magnetic properties of small Rh_n clusters, and Section 4: conclusions.

2. Computational methods

Geometrical structures optimizations and vibrational frequency analyses of Rh_n ($n = 2–12$) clusters were performed by the DFT method using the Gaussian03 program [34]. The computational method that is employed in the present work is based on the Becke exchange functional [35] and the Lee–Yang–Parr correlation functional [36] (BLYP). This method was successfully used in the study of the stabilities and physical properties of Co_n ($n = 2–13$) and Fe_n ($n = 2–13, 15, 19$) clusters [37,38]. The LanL2DZ basis set, which involves the Los Alamos effective core potential plus a double zeta basis set, is employed to describe the Rh atom [39]. This basis set provides an effective way to reduce difficulties in calculating two-electron integrals caused by the transition metal atoms. Further, the LanL2DZ basis set is become widely employed to investigate the equilibrium structures and the spectroscopic properties of systems containing heavy elements [40–42].

In order to choose proper scheme, we calculated Rh_2 dimer by using different forms of exchange–correlation functionals with the valence basis set LanL2DZ. The calculated bond lengths, vibrational frequencies, binding energies and ionization potentials together with available experimental data are reported in Table 1. The obtained results exhibit that the calculations based on the BLYP/LanL2DZ method are in good agreement with the reported experimental values. Thus, the BLYP/LanL2DZ scheme is reliable and accurate enough to describe small Rh_n clusters. Our calculations predict a quintet spin state as the ground state of Rh_2 , which is in good agreement with other theoretical works [33,43]. The

Table 1

The calculated bond length (R), vibrational frequencies (ω_0), binding energy (E_b) and ionization potential (IP) for Rh_2 dimer in different DFT methods with LanL2DZ basis set.

Methods	R (Å)	ω_0 (cm^{-1})	E_b (eV/atom)	IP (eV)
B3LYP	2.320	291.34	0.753	7.498
B3PW91	2.302	301.52	0.760	7.499
BLYP	2.279	309.04	1.439	7.628
BP86	2.257	323.96	1.498	7.782
BPBE	2.256	323.82	1.400	7.535
BPW91	2.258	322.52	1.392	7.555
PBEPBE	2.297	305.01	2.523	7.385
PBE1PBE	2.259	322.23	0.664	7.607
SVWN5	2.222	350.15	2.213	8.067
Exp.	2.280 ^a	267 ^a , 283.9 \pm 1.8 ^b	1.46 \pm 0.11 ^a	7.46 ^c

^a Ref. [36].

^b Ref. [37].

^c Ref. [38].

triplet and septet states were found 0.50 eV and 1.69 eV above the ground state, respectively. Also, the results of our calculations predict that the bond length is 2.279 Å, the binding energy is 1.438 eV/atom, and the vibrational frequency is 309 cm^{-1} , which are in better agreement with the experimental data (2.28 Å, 267/284 cm^{-1} and 1.46 eV/atom) [44,45]. The calculated value of VIP (7.628 eV) is slightly higher than the experimental value (7.46 eV) [46]. Our theoretical results are not only in good agreement with the experiment values, but also better than the earlier theoretical results [23,47]. Reddy et al. [13] predicted a bond length and binding energy of 2.34 Å and 1.88 eV/atom, respectively, using a combination of molecular-dynamics and *ab initio* density-functional scheme including gradient corrections. Chien et al. [47] reported a bond distance of 2.33 Å, and binding energy of 1.38 eV/atom by using the GGA method. Recently, Beltran et al. [23] reported 2.27 Å as bond length and 0.80 eV/atom as binding energy, using the B3LYP/TZVP level.

In order to determine the ground state structures of Rh_n ($n = 2–12$) clusters, a lot of possible initial geometries, which include one-, two-, and three-dimensional configurations with different spin states were searched by three ways as follows: (i) by taking all possible structures reported in the previous works [13,29,30,47,48]; (ii) by adopting from those known configurations for TM clusters such as Ni_n , Co_n , Re_n and Ir_n clusters [14,15,18,37]; (iii) by adding one Rh atom to one side of the Rh_{n-1} structures. To further clarify this last way, it should be noted that Rh atom is not only added to the lowest energy isomer but also to the low-lying isomers. So, this way is especially important in this study because it can lead to a complete structural reconstruction and produce entirely new geometries. It has also been observed that the number of possible initial configurations increases rapidly with the increase in size of clusters.

Overall, more than 180 initial configurations have been fully optimized and many isomers were identified for Rh_n ($n = 2–12$) clusters. Moreover, all the optimized geometries with the energy minimum have been verified by calculating the vibrational frequencies that result in the absence of imaginary eigenvalues.

3. Results and discussion

3.1. Equilibrium geometries

The obtained results for the lowest-energy structures and some low-lying energy isomers of the Rh_n ($n = 2–12$) clusters are shown in Figs. 1 and 2, and their corresponding relative energies, spin multiplicities, symmetries, average bond lengths, binding energies, and total magnetic moments are listed in Table 2. According to the

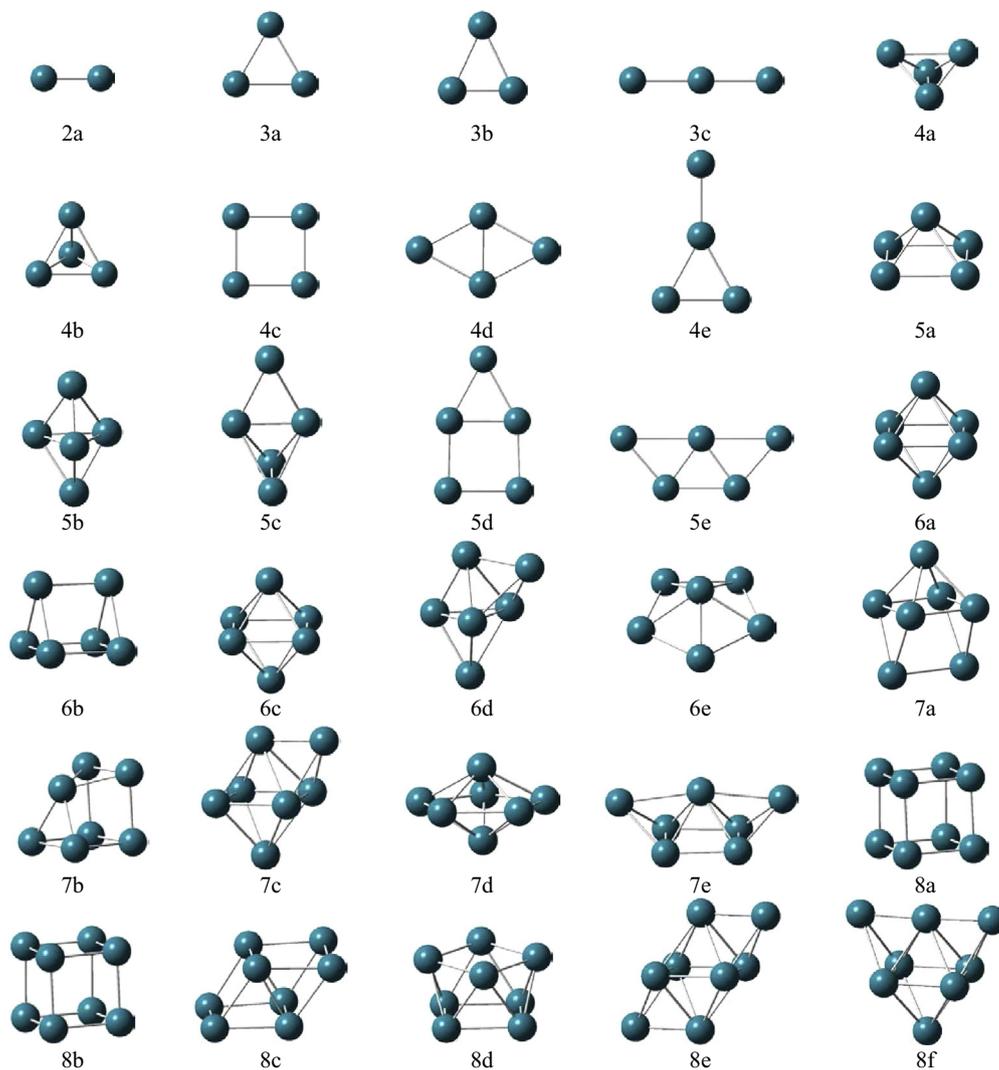


Fig. 1. Lowest energy and some low-lying structures of Rh_n ($n = 2-8$) clusters. (na) The lowest energy structures. (nb–nf) Few low-lying isomers.

energies from low to high, these isomers are labelled as na, nb, nc, nd, ne and nf, where n represents the number of Rh atoms in the clusters. As illustrated in Figs. 1 and 2, one can see that the most stable structures of the Rh_n clusters prefer the three-dimensional configurations. All the obtained planar structures in the present work are energetically less stable than 3D structures. The lowest energy structure of Rh_3 cluster is an equilateral triangle (3a) with D_{3h} symmetry and quartet spin state ($^4A_1'$), which has three Rh–Rh bonds of 2.448 Å. In contrast, Chien et al. [47] and Beltran et al. [23] have predicted an isosceles triangle in sextet state with C_{2v} symmetry as the ground state structure. Our calculations indicate that an isosceles triangle with two bonds of 2.545 Å and one bond of 2.422 Å is optimized, whose energy is slightly higher than the lowest-energy structure by 0.04 eV. Thus, both types of structures (3a and 3b) are almost degeneracy in energy. Our results on the spin state and geometry are in very good agreement with that of Reddy et al. [13] and Nayak et al. [19]. The linear structure (3c) in sextet spin state with $D_{\infty h}$ symmetry has also been predicted in our calculations. The energy difference between this structure and the ground state structure is 1.16 eV. The calculated binding energy per atom for most stable Rh_3 cluster is 1.956 eV/atom, which is lower than the reported values of 2.308 eV/atom by Reddy et al., and 2.555 eV/atom by Chien et al. but higher than the calculated result of 1.38 eV/atom by Beltran et al.

The lowest-energy configuration of Rh_4 cluster is found to be a bent rhombus structure (4a) of D_{2d} symmetry, with an average bond length of 2.62 Å. The corresponding electronic state is 7A . Jinlong et al. [30] and Aguilera-Granja et al. [48] have reported a regular tetrahedron structure as the lowest-energy structure. Bae et al. [29] found a bent rhombus geometry for the ground-state of Rh_4 cluster, which is in excellent agreement with our result. The regular tetrahedron geometry (4b) in singlet spin state was obtained as a low-lying structure with only 0.04 eV higher in energy than the lowest-energy structure (4a). A third isomer was found only 0.16 eV above the ground state, adopting a square structure (4c) with D_{4h} symmetry. We also obtained a rhombus structure (4d) with D_{2h} symmetry, and its total energy is higher than that of the 4c structure by 0.82 eV. Another 2D geometry, isomer 4e, with C_{2v} symmetry is also optimized as a low-lying structure. This geometry is energetically higher than the 4d isomer by 0.54 eV. The calculated binding energies of these isomers are in the range of 1.931–2.313 eV/atom.

For Rh_5 cluster, the lowest-energy configuration is a square pyramidal structure (5a) with C_{4v} symmetry in the 6B_2 electronic state. The average bond length of this geometry is 2.555 Å. Similar geometry has been reported by Reddy et al. and Bae et al. as the ground state structure. We also obtained a triangular bipyramid geometry (5b) with C_{3v} symmetry, but its energy is higher than

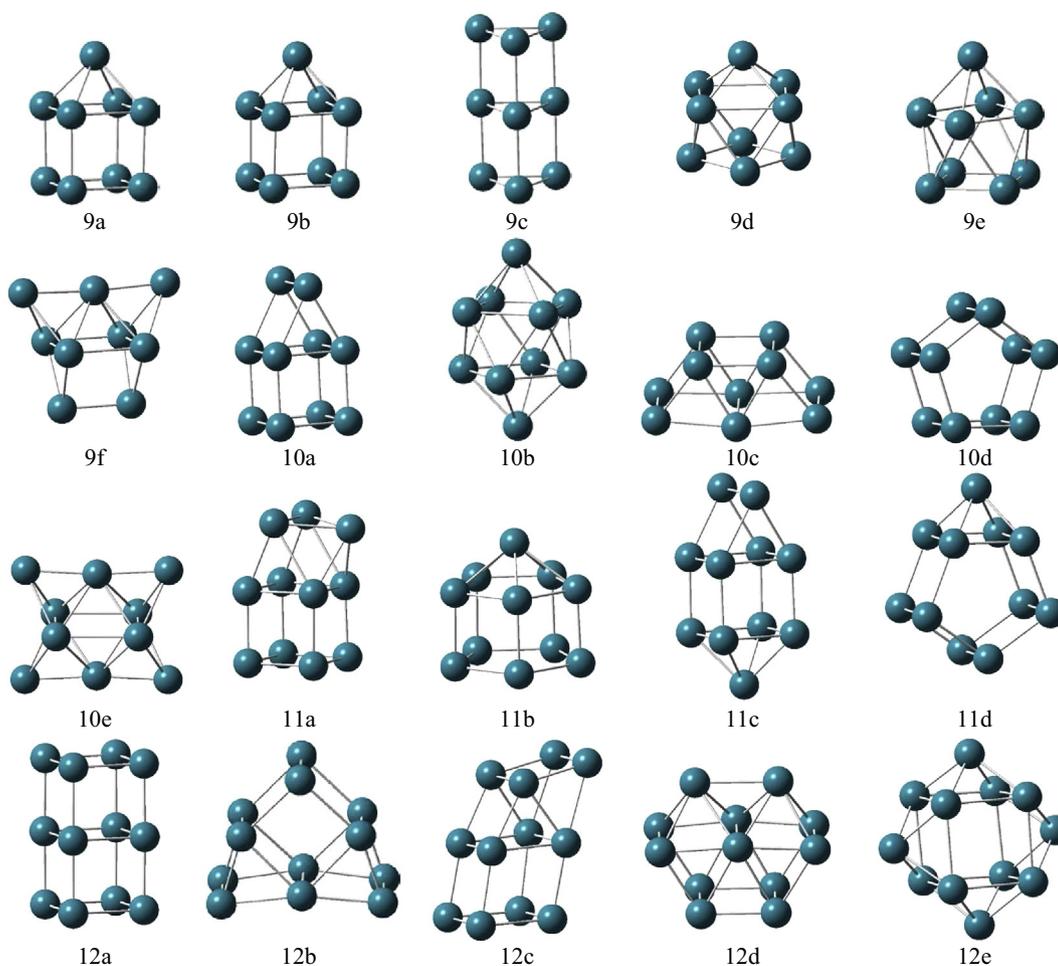


Fig. 2. Lowest energy and some low-lying structures of Rh_n ($n = 9–12$) clusters. (na) The lowest energy structures. (nb–ng) Few low-lying isomers.

the ground state structure by 0.40 eV. The next stable isomer 5c is a 3D configuration with C_{2v} symmetry and its energy is 1.08 eV higher than the most stable structure. Two planar structures (5d and 5e) with C_{2v} symmetry were also obtained, but being higher in energy than the ground state by 1.12 eV and 1.63 eV, respectively. The values of binding energy per atom for these isomers of Rh_5 clusters lie in the range 2.199–2.445 eV/atom.

The ground state structure of Rh_6 cluster is a regular octahedron geometry (6a) with an average bond length of 2.619 Å. Its corresponding electronic state is $^7A_{1g}$. These results are in good agreement with the previous theoretical results [23]. The identical geometry (octahedron structure, 6c) with singlet state was found to be higher than that of the ground state by 0.34 eV. The second lowest-energy structure 6b is a prism configuration with D_{3h} symmetry. It is found to be 0.12 eV higher in energy than the most stable structure (6a). A similar geometry (prism structure) was reported by Bae et al. [29] as the lowest energy structure. In contrast to this, Jinlong et al. [30] have reported that the octahedron geometry with the singlet multiplicity is more stable than the prism geometry with the septet multiplicity. We also obtained a capped trigonal bipyramid (6d) with C_{2v} symmetry as a low-lying structure with only 0.16 eV higher in energy than 6b isomer. Other structure, namely, pentagonal pyramid (6e) with C_{5v} symmetry is also predicted. Its total energy is higher than that of the 6d structure by 0.49 eV.

The lowest energy structure of Rh_7 cluster is a square capped prism (7a) with C_{2v} symmetry and an average bond length of 2.587 Å. The corresponding electronic state is $^{10}B_1$. The 3D isomer

(7b) with C_{2v} symmetry has also been identified; however, their energy is 0.15 eV less stable than the lowest-energy structure. This structure has not been reported before. The third metastable isomer 7c is a capped octahedron structure with C_s symmetry. The energy difference between this structure and the ground state is 0.18 eV. Our results also exhibit a pentagonal bipyramid structure (7d) with D_{5h} symmetry and an average bond distance of 2.668 Å. This geometry (7d) was reported as the most stable structure in Refs. [23,30]. The square bicapped pyramidal (7e) with C_{2v} symmetry was also predicted in our calculations. Its energy is 0.65 eV higher than the lowest-energy configuration.

For Rh_8 cluster, the ground state structure is a perfect cubic geometry (8a) with spin multiplicity $M = 13$ and an average bond length of 2.472 Å. The calculated bond distance is fairly short, that reflects the strong covalent bonding between atoms in the cluster. A similar geometry was reported as the lowest-energy structure by Bae et al. [29]. Another result is a bicapped octahedron structure with spin multiplicity $M = 13$ which has been found as the ground state [23]. Our results exhibit a bicapped octahedron geometry (8e) that is 0.77 eV higher in energy than the ground state. The identical geometry (8b) with 2.49 Å average value of interatomic distance and septet electronic state (7A_2) was also optimized, but their energy is higher than that of the ground state by 0.17 eV. The third low-energy configuration is two prisms fused on a square face (8c) with D_{2h} symmetry. This geometry is lower in energy by 0.36 eV than the 8b isomer. Another 3D configuration (8d) with C_{4v} symmetry was found and its energy is 0.73 eV higher in energy than the ground state. Furthermore, two bicapped octahedron

Table 2

Spin multiplicities (M), symmetries (Sym), relative energies (ΔE), binding energies per atom (E_b), average bond lengths ($R_{\text{Rh-Rh}}$) and the total magnetic moments of Rh_n ($n = 2-12$) clusters.

Isomer	M	Sym	ΔE (eV)	E_b (eV/atom)	$R_{\text{Rh-Rh}}$	μ_T (μ_B /atom)
2a	5	$D_{\infty h}$	–	1.439	2.279	2
3a	4	D_{3h}	0	1.956	2.448	1
3b	6	C_{2v}	0.04	1.942	2.504	1.67
3c	6	$D_{\infty h}$	1.16	1.566	2.369	1.67
4a	7	D_{2d}	0	2.313	2.619	1.50
4b	1	T_d	0.04	2.301	2.522	0
4c	5	D_{4h}	0.16	2.272	2.401	1
4d	5	D_{2h}	0.98	2.068	2.506	1
4e	7	C_{2v}	1.52	1.931	2.443	1.50
5a	6	C_{4v}	0	2.526	2.555	1
5b	4	C_{3v}	0.40	2.445	2.580	0.60
5c	6	C_{2v}	1.08	2.310	2.580	1
5d	8	C_{2v}	1.12	2.301	2.462	1.40
5e	8	C_{2v}	1.63	2.199	2.545	1.40
6a	7	O_h	0	2.676	2.619	1
6b	7	D_{3h}	0.12	2.654	2.522	1
6c	1	O_h	0.34	2.616	2.586	0
6d	11	C_{2v}	0.50	2.591	2.643	1.67
6e	9	C_{5v}	0.99	2.510	2.593	1.33
7a	10	C_{2v}	0	2.736	2.587	1.29
7b	6	C_{2v}	0.15	2.714	2.632	0.71
7c	12	C_s	0.18	2.709	2.653	1.57
7d	14	D_{5h}	0.26	2.699	2.668	1.86
7e	10	C_{2v}	0.65	2.643	2.619	1.29
8a	13	O_h	0	2.882	2.472	1.50
8b	7	O_h	0.17	2.861	2.489	0.75
8c	9	D_{2h}	0.53	2.816	2.546	1
8d	13	C_{4v}	0.73	2.791	2.606	1.50
8e	13	C_{2h}	0.77	2.785	2.656	1.50
8f	13	C_{2v}	1.20	2.732	2.662	1.50
9a	10	C_{4v}	0	2.906	2.546	1
9b	14	C_1	0.08	2.897	2.552	1.44
9c	8	D_{3h}	0.39	2.863	2.514	0.78
9d	10	C_{4v}	0.46	2.855	2.632	1
9e	18	C_{4v}	0.51	2.850	2.653	1.89
9f	12	C_{2v}	0.97	2.798	2.617	1.22
10a	11	C_{2v}	0	2.966	2.513	1
10b	15	C_{2v}	0.34	2.932	2.652	1.40
10c	11	C_{2v}	0.39	2.927	2.571	1
10d	11	D_{5h}	0.78	2.888	2.479	1
10e	11	D_{2h}	1.31	2.835	2.649	1
11a	14	C_s	0	3.003	2.558	1.18
11b	14	C_{5v}	0.47	2.959	2.551	1.18
11c	10	C_{2v}	0.82	2.927	2.557	0.82
11d	10	C_{2v}	1.18	2.895	2.526	0.82
12a	9	D_{4h}	0	3.138	2.473	0.67
12b	11	C_{2v}	0.93	3.060	2.530	0.83
12c	13	C_s	1.02	3.052	2.540	1
12d	13	C_{2v}	1.59	3.005	2.629	1
12e	9	C_{2v}	1.74	2.992	2.636	0.67

The lowest energy structures of these clusters are indicated by bold black letters.

structures in C_{2h} (8e) and C_{2v} (8f) symmetries were also predicted in our optimizations. The former is lower in energy by 0.43 eV than the latter.

For Rh_9 cluster, the lowest energy structure is a capped cubic structure (9a) with C_{4v} symmetry (see Fig. 2). Its corresponding electronic state is $^{10}A_1$. The average bond length of this geometry is 2.546 Å. Earlier results [23] had obtained a capped square antiprism structure with spin multiplicity $M = 18$ as the ground state for the Rh_9 cluster. Our results show that the capped square antiprism geometry (9e) was optimized, but its energy is 0.51 eV higher than the ground state. A second capped cubic structure (9b) with $M = 14$ in C_1 symmetry was also found in our calculations, however, it is higher in energy than that of the lowest-energy structure 9a by 0.08 eV. The next isomer (9c) can be viewed as a combination of two trigonal prisms. Its corresponding symmetry is D_{3h} . The total energy of this geometry is 0.39 eV than the ground state. We also identify other 3D structures (isomers d–f), which are

based on the prism motif. The isomer 9d is a tricapped trigonal prism geometry with C_{4v} symmetry. Another isomer (9e) is the square antiprism (C_{4v} symmetry) with one atom capped on one square. Its energy is slightly higher than the 9d isomer by 0.05 eV. The 9f isomer is much higher than other isomers in energy. The energy difference between this geometry and the lowest-energy structure is 0.97 eV.

For Rh_{10} cluster, the lowest-energy structure (10a) can be viewed as a combination of one cube (8a) and one trigonal prism (6b). The corresponding symmetry and electronic state are C_{2v} and $^{11}B_2$, respectively. The average bond length of this structure is 2.513 Å. No data for this geometry was found in the literature. The next low-energy structure is a bicapped tetragonal antiprism structure (10b) with C_{2v} symmetry and its energy is 0.34 eV higher than the ground state. This geometry was reported as the ground state structure in Refs. [29,30]. The isomer 10c is a 3D configuration with C_{2v} symmetry and its energy is 0.39 eV higher than the ground state. The low-lying isomer 10d is a regular pentagon prism structure with D_{5h} symmetry and an average bond distance of 2.479 Å. Also, the tetracapped octahedron configuration (10e) has also been optimized as a metastable structure and its energy is 0.78 eV higher than the lowest-energy structure.

For Rh_{11} cluster, the lowest energy structure (11a) can be obtained by capping one Rh atom on the side of the Rh_{10} cluster (10a). The corresponding symmetry and electronic state are C_s and $^{14}A''$, respectively. The average bond distance is 2.557 Å. This geometry has not been reported before. Another 3D structure, isomer 11b, with C_{5v} symmetry was also found in our optimizations. This geometry can be obtained by adding an Rh atom to the 10d isomer. Its energy is 0.47 eV higher in energy than the ground state. The other two 3D-configuration, 11c and 11d, have weaker stability than 11b as their energies are higher than that of the 11b isomer by 0.35 and 0.71 eV, respectively. The binding energy values for the isomers of Rh_{11} clusters are in a range of 2.895–3.003 eV/atom.

For Rh_{12} cluster, the ground state geometry of Rh_{12} (12a) can be viewed as a combination of two cubic structures with D_{4h} symmetry and nonet spin state ($^9A_{1g}$). The average bond length is 2.473 Å. The next isomer (12b) is also a three-dimensional configuration with C_{2v} symmetry. This geometry can be viewed as adding an Rh atom to the 11c isomer and its energy is about 0.93 eV higher in energy than the ground state. The next low-lying isomer (12c) was created by adding an Rh atom to the 11a isomer, being close in energy to ground state (12a) by 1.02 eV. Further, two isomers (12d and 12e) with high symmetry (C_{2v} symmetry) were also predicted as low-lying structures in our calculations. The isomer 12e is a tetracapped cube structure and its total energy is only 0.15 eV less stable than that of the isomer 12d.

3.2. Relative stability

In order to determine the stability and the size-dependent physical properties of the ground-state Rh_n clusters, the binding energies per atom (E_b), fragmentation energies (ΔE_f) and the second-order differences of the total energies ($\Delta^2 E$) of different cluster sizes have been calculated as follows:

$$E_b(\text{Rh}_n) = [nE(\text{Rh}) - E(\text{Rh}_n)]/n \quad (1)$$

$$\Delta E_f(\text{Rh}_n) = E(\text{Rh}_{n-1}) + E(\text{Rh}) - E(\text{Rh}_n) \quad (2)$$

$$\Delta^2 E(\text{Rh}_n) = E(\text{Rh}_{n+1}) + E(\text{Rh}_{n-1}) + 2E(\text{Rh}_n) \quad (3)$$

where $E(\text{Rh}_n)$, $E(\text{Rh}_{n+1})$ and $E(\text{Rh}_{n-1})$ represent the total energies of the ground-state structure of the Rh_n , Rh_{n+1} and Rh_{n-1} clusters, respectively. $E(\text{Rh})$ represents the total energy of the Rh atom.

The binding energies per atom (E_b) for the most stable Rh_n clusters are reported in Table 2. As seen from this table, the binding energy increases with increasing cluster size, implying that these clusters can continuously gain energy during the growth process. Smaller E_b is observed for the Rh_2 cluster (1.439 eV/atom).

In cluster physics, the second-order difference of energies (Δ^2E) is a sensitive quantity that reflects the relative stability of the clusters and can be correlated well with the relative abundances determined in mass spectroscopy experiments. The size dependence of Δ^2E of the lowest-energy Rh_n clusters is shown in Fig. 3a. As can be seen, the curve of second order difference of energies exhibits an odd–even alternation phenomenon with cluster size, indicating that odd-numbered clusters are more stable than the neighboring even-numbered ones. In other words, the clusters with even number of electrons are more stable than their neighboring clusters with odd number of electrons. Local peaks are found at $n = 4, 6, 8$ and 10 , implying that these clusters are more stable than its neighboring clusters. Thus, these clusters are expected to have relatively large abundances in mass spectroscopy. Higher Δ^2E has been observed for the Rh_8 cluster (0.80 eV). This result is in excellent agreement with the above result.

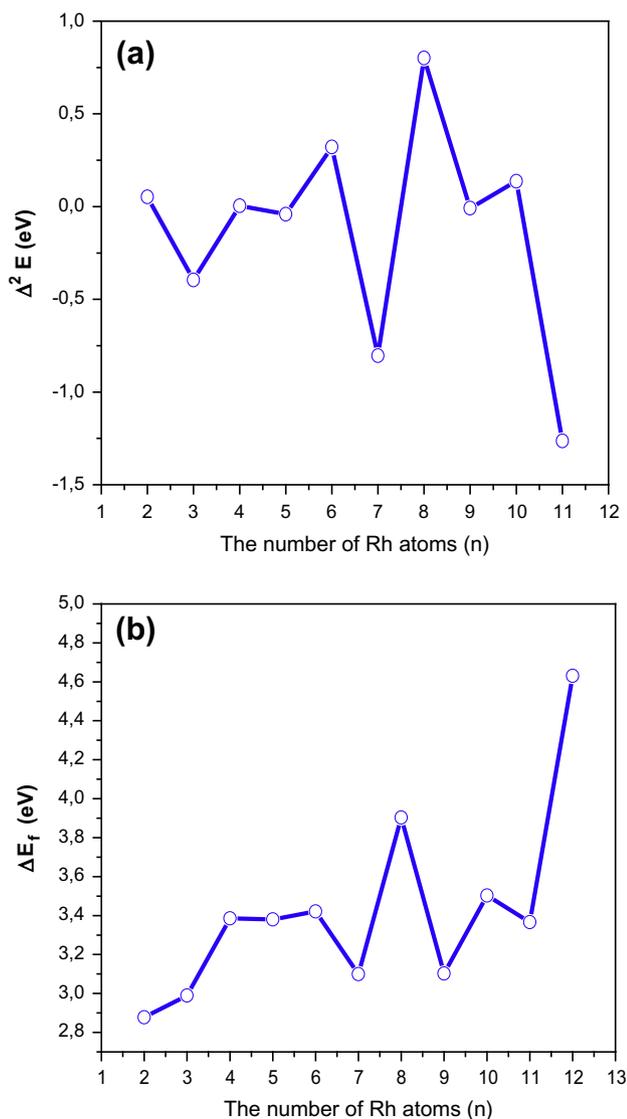


Fig. 3. Size dependence of the second-order difference of energies Δ^2E (a), and the fragmentation energies ΔE_f for the ground-state Rh_n clusters.

The relative stability of the ground state Rh_n clusters can also be investigated by examining the fragmentation energies (ΔE_f) as a function of the cluster size (Fig. 3b). As shown in Fig. 3b, ΔE_f exhibits its oscillating behavior with increasing size of the cluster. The remarkable peaks for the most stable Rh_n clusters are found at Rh_4, Rh_6, Rh_8 and Rh_{10} clusters, indicating that the chemical stability of these clusters is greater than their neighbors, which are consistent with the maxima presented in the second-order difference of energies (Δ^2E).

3.3. Electronic and magnetic properties

The HOMO–LUMO energy gap is an important parameter that characterizes the chemical activity of small clusters. It represents the ability of a cluster to participate in chemical reactions to some degree. A large HOMO–LUMO energy gap indicates a weaker chemical reactivity, that is, a bigger HOMO–LUMO energy gap signifies a higher stability. The HOMO–LUMO energy gaps of the lowest-energy structures of Rh_n clusters are given in Table 3. From this table, it is interesting to note that the calculated HOMO–LUMO gaps are in the range of 0.018–0.297 eV, indicating that the metallic behavior can appear in these clusters. Thus, these clusters can be applied to a lot of catalytic reactions, especially for selective hydrogenation reactions [24,25].

In cluster physics, the ionization potential (IP) and electron affinity (EA) are used as important properties that reflect the size-dependent evolution of the electronic structure. The VIP of the cluster refers to the binding energy of a neutral cluster losing an electron and the VEA reflects the binding energy of a neutral cluster obtaining an electron. In general, a higher value of VIP indicates a higher stability. The calculated values of VIP and VEA of the lowest-energy structures of Rh_n clusters are summarized in Table 3. As seen from Table 3, The VIP decreases rapidly until $n = 4$, then shows a significant odd–even oscillation with cluster size $n = 4$ – 12 (except $n = 10$). Moreover, it is noted that the VIP for the Rh_n ($n = 6$ and 8) clusters are relatively harder than their neighboring clusters. The smallest VIP value indicates that the Rh_{10} cluster (5.755 eV) is more readily ionized than the others. The calculated values of VEA for the most stable Rh_n clusters are in the range of 0.872–2.441 eV. So, the VEA values are much lower than the VIP values (see Table 3), indicating that these clusters can easily accept electrons. Higher VEA is observed for the Rh_{12} cluster (2.441 eV). Unfortunately, there are no experimental data for these clusters to compare our theoretical results.

With the calculations of VIP and VEA, we investigated the chemical hardness (η) and chemical potential (μ) as a function of cluster size. Chemical hardness is an electronic quantity that characterizes the relative stability of clusters. A large value of the chemical hardness indicates that the cluster is less reactive. This

Table 3

The HOMO–LUMO energy gaps (E_g), vertical ionization potential (VIP), vertical electronic affinity (VEA), chemical hardness (η) and chemical potential (μ) of the ground state Rh_n clusters.

Cluster	E_g (eV)	VIP (eV)	VEA (eV)	η (eV)	μ (eV)
Rh_2	0.201	7.629	0.872	3.378	−4.250
Rh_3	0.230	7.364	1.201	3.082	−4.282
Rh_4	0.162	6.359	1.078	2.641	−3.719
Rh_5	0.058	6.253	0.926	2.664	−3.589
Rh_6	0.297	6.611	1.195	2.708	−3.903
Rh_7	0.067	5.828	1.910	1.959	−3.869
Rh_8	0.019	6.932	2.259	2.337	−4.596
Rh_9	0.141	5.969	2.079	1.944	−4.024
Rh_{10}	0.023	5.755	2.271	1.742	−4.013
Rh_{11}	0.027	5.879	2.397	1.741	−4.138
Rh_{12}	0.039	5.811	2.441	1.685	−4.126

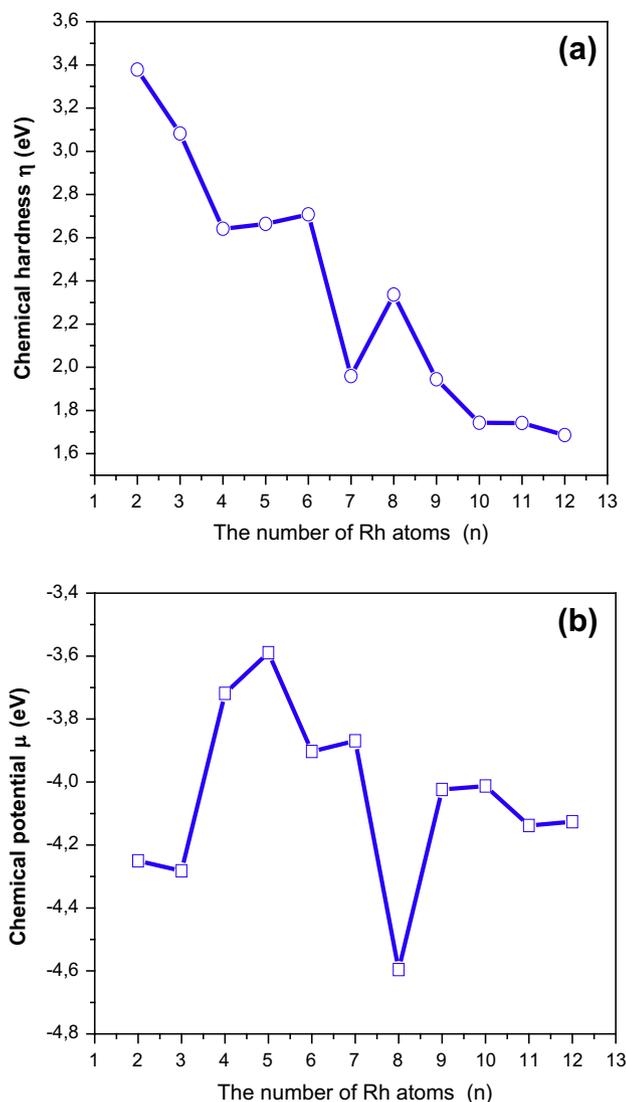


Fig. 4. Variation of chemical hardness (η) and chemical potential (μ) of the lowest-energy Rh_n clusters versus number of Rh atoms.

coefficient (η) can also be seen as a resistance to charge transfer. On the other hand, chemical potential (μ) describes the escaping of electrons from an equilibrium system.

In an N -electron system, the chemical hardness (η) and chemical potential (μ) are defined as the first and second derivatives of the energy (E) with respect to N [49]:

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{V(r)} \quad (4)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V(r)} \quad (5)$$

where E is the total electronic energy, N is the number of electrons, and $V(r)$ is the external potential due to the fixed nuclei.

Using the finite difference approach, the expression of the chemical hardness and chemical potential can be expressed as follows:

$$\eta = 1/2(\text{VIP} - \text{VEA}) \quad (6)$$

$$\mu = -1/2(\text{VIP} + \text{VEA}) \quad (7)$$

where VIP and VEA represent the vertical ionization potential and vertical affinity electronic, respectively.

The values of η and μ of the lowest-energy structures of Rh_n clusters are summarized in Table 3 and plotted in Fig. 4. As shown in Fig. 4a, the local peaks of η appear at $n = 6$ and 8 , indicating that the Rh_6 and Rh_8 clusters are more stable than their neighboring clusters. In other words, these clusters are less reactive than other clusters. These results are in excellent agreement with the previous analysis based on the VIP. For chemical potential, the results exhibit that Rh_8 cluster has the smallest μ value of -4.596 eV (see Fig. 4b), indicating that Rh_8 cluster is the most stable one among all the clusters.

The magnetic moment per atom of Rh_n ($n = 2-12$) clusters has been calculated and the results are reported in Table 2. Table 4 exhibits the variation of magnetic moments per atom of the lowest-energy Rh_n clusters as function of its size. The experimental values and other theoretical works for the Rh_n ($n = 9-12$) clusters are also provide in the same table. It is evident from this table that the calculated values of μ are in close agreement with the experimental results [27,28]. Also, it is important to note that our results are not only in excellent agreement with experimental data, but also better than the earlier theoretical results. On the other hand, the magnetic moment per atom of these clusters shows irregular oscillating behavior, and the magnetic moments oscillate with a maximum of $2 \mu_B/\text{atom}$ for Rh_2 cluster and a minimum of $0.67 \mu_B/\text{atom}$ for Rh_{12} cluster. Meanwhile, the results also exhibit that the magnetic moment of Rh_n clusters depend on their geometries and spin states (see Table 2). For example, the tetrahedron

Table 4

The total magnetic moment (μ_T) and local spin magnetic moments μ_{4d} , μ_{5s} and μ_{5p} of the lowest-energy rhodium clusters for $n = 2-12$.

Cluster	μ_T (μ_B/atom)		μ_{5s} (μ_B/atom)	μ_{4d} (μ_B/atom)	μ_{5p} (μ_B/atom)
	This work	Other			
Rh_2	2		0.01	1.99	0
Rh_3	1		0	1.00	0
Rh_4	1.50		-0.03	1.52	-0.01
Rh_5	1		-0.036	1.03	-0.002
Rh_6	1		-0.03	1.04	-0.01
Rh_7	1.29		0.073	1.22	-0.007
Rh_8	1.50		0.27	1.22	0
Rh_9	1	$1^b, 1.44^c, 1.62^d$	0.062	0.935	0
Rh_{10}	1	$0.2^b, 1.4^c, 0.41^d$	0.114	0.888	0.004
Rh_{11}	1.18	$0.27^b, 1.36^c, 1.53^d$	0.129	1.064	0
Rh_{12}	0.67	$0.67^b, 1^c, 0.24^d$	0.113	0.553	0

^a Refs. [27,28].

^b Ref. [13].

^c Ref. [29].

^d Ref. [48].

(4b) and octahedron (6c) geometries are nonmagnetic, while the planar square (4c) and prism (6b) structures have a magnetic moment of 1.25 and $1 \mu_B$ /atom, respectively.

In order to understand the magnetic properties, we have performed the natural bond orbital analysis for the most stable Rh_n ($n = 2-12$) clusters. The magnetic moment on 4d, 5s and 5p states in the ground state Rh_n clusters are reported in Table 4. From this table, it can be clearly seen that the 4d states play a dominant role in the determination of the magnetic behavior of the Rh_n clusters. The 5s states contribute little, while the contribution of the 5p states is almost negligible.

4. Conclusions

In summary, DFT calculations were performed to study the geometric structures, relative stabilities, electronic, and magnetic properties of Rh_n ($n = 2-12$) clusters. The geometric optimizations indicate that the lowest-energy structures of these clusters prefer the three-dimensional configurations. The binding energies per atom, second-order difference of energies and the fragmentation energies have been studied as function of the cluster size. The results show that the Rh_4 , Rh_6 , Rh_8 and Rh_{10} clusters are more stable than their neighboring clusters. The VIP exhibits an irregular oscillation behavior as a function of the cluster size. Furthermore, the calculated values of VIP of Rh_n clusters are much higher than the VEA values, implying that the Rh_n clusters can easily accept electrons. Chemical hardness and chemical potential as a function of cluster size were also investigated. The results indicate that the Rh_6 and Rh_8 clusters have lower chemical reactivity than other clusters. In other words, these clusters are more stable than their neighboring clusters. Meanwhile, the Rh_8 cluster has the smallest μ value of -4.596 eV, indicating that Rh_8 cluster is the most stable one among all the clusters. The magnetism calculations exhibit that the magnetic moments of Rh_n clusters depend on their structures and spin states. Higher magnetic moment is observed for the Rh_2 cluster ($2 \mu_B$ /atom). The natural population analysis (NPA) results exhibit that the magnetic moment of the lowest-energy Rh_n clusters varies from 0.67 to $2 \mu_B$ /atom. Furthermore, the results also exhibit that the magnetic moment of the most stable Rh_n clusters is mainly due to 4d orbitals. The 5s contribute little, while the contribution of the 5p orbitals is almost negligible.

References

- [1] G. Schmid, Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1709–1727.
- [2] X.S. Xu, S.Y. Yin, R. Moro, W.A. de Heer, Magnetic moments and adiabatic magnetization of free cobalt clusters, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 237209.
- [3] E.K. Parks, T.D. Klots, S.J. Riley, Chemical probes of metal cluster ionization potentials, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 3813–3826.
- [4] L.N. Lewis, Chemical catalysis by colloids and clusters, *Chem. Rev.* 93 (1993) 2693–2730.
- [5] T. Yonezawa, K. Imamura, N. Kimizuka, Direct preparation and size control of palladium nanoparticles hydrosols by water-soluble isocyanide ligands, *Langmuir* 17 (2001) 4701–4703.
- [6] C.D. Dong, X.G. Gong, Magnetism enhanced layer-like structure of small cobalt clusters, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 020409.
- [7] K.R. Gopidas, J.M. Whitesell, M.A. Fox, Synthesis and characterization and catalytic applications of a palladium-nanoparticle-cored dendrimer, *Nano. Lett.* 3 (2003) 1757–1760.
- [8] T. Teranishi, M. Miyake, Size control of palladium nanoparticles and their crystal structures, *Chem. Mater.* 10 (1998) 594–600.
- [9] J.Y. Zhang, Q. Fang, A.J. Kenyon, I.W. Boyd, Visible photoluminescence from nanocrystalline Ge grown at room temperature by photo-oxidation of SiGe using a 126 nm lamp, *Appl. Surf. Sci.* 208–209 (2003) 364–368.
- [10] A. Boudjahem, A. Redjel, T. Mokrane, Preparation, characterization and performance of Pd/SiO₂ catalyst for benzene catalytic hydrogenation, *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 303–308.
- [11] A. Boudjahem, W. Bouderbala, A. Soltani, Relationship between metal dispersion, hydrogen desorption and activity for benzene hydrogenation over Pd/SiO₂ catalysts, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 43 (2013) 1397–1401.
- [12] A. Boudjahem, M. Chettibi, S. Monteverdi, M. Bettahar, Acetylene hydrogenation over Ni–Cu nanoparticles supported on silica prepared by aqueous hydrazine reduction, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2009) 3546–3554.
- [13] B.V. Reddy, S.K. Nayak, S.N. Khanna, B.K. Rao, P. Jena, Electronic structure and magnetism of Rh_n ($n = 2-13$) clusters, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 5214–5222.
- [14] G. Ping, Z. Ji-Ming, Z. Pei, Z. Lin-Lin, R. Zhao-Yu, The relativistic density functional investigations on geometries, electronic and magnetic properties of Ir_n ($n = 1-13$) clusters, *Chin. Phys. B* 19 (2010) 083601.
- [15] X.J. Feng, T.T. Cao, L.X. Zhao, Y.M. Lei, Y. Luo, Structural and electronic properties of Re_n ($n \leq 8$) clusters by density-functional theory, *Eur. Phys. J. D* 50 (2008) 285–288.
- [16] M.A. Tafoughalt, M. Samah, Density functional investigation of structural and electronic properties of small bimetallic silver–gold clusters, *Phys. B* 407 (2012) 2014–2024.
- [17] M. Chettibi, A. Boudjahem, M. Bettahar, Synthesis of Ni/SiO₂ nanoparticles for catalytic benzene hydrogenation, *Transition. Metal. Chem.* 36 (2011) 163–169.
- [18] W. Song, W.-C. Lu, C.Z. Wang, K.M. Ho, Magnetic and electronic properties of the nickel clusters Ni_n ($n \leq 30$), *Comput. Theor. Chem.* 978 (2011) 41–46.
- [19] S.K. Nayak, S.E. Weber, P. Jena, K. Wildberger, R. Zeller, P.H. Dederichs, V.S. Stepanyuk, W. Hergert, Relationship between magnetism, topology, and reactivity of Rh clusters, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 8849.
- [20] W. Bouderbala, A. Boudjahem, A. Soltani, Geometries, stabilities, electronic and magnetic properties of small Pd_nIr ($n = 1-8$) clusters from first-principles calculations, *Mol. Phys.* 112 (2014) 1789–1798.
- [21] D.J. Harding, P. Gruene, M. Haertelt, G. Meijer, A. Fielicke, S.M. Hamilton, W.S. Hopkins, S.P. Neville, T.R. Walsh, Probing the structures of gas-phase rhodium clusters cations by far-infrared spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 133 (2010) 214304.
- [22] A. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M. Bettahar, Nanonickel particles supported on silica. Morphology effects on their surface and hydrogenating properties, *Catal. Lett.* 97 (2004) 177–183.
- [23] M.R. Beltran, F.B. Zamudio, V. Chauhan, P. Sen, H. Wang, Y. Jae, K. Bowen, Ab initio and anion photoelectron studies of Rh_n ($n = 1-9$) clusters, *Eur. Phys. J. D* 67 (2013) 63–70.
- [24] X. Quek, Y. Guan, E.J. Hensen, Structure sensitivity in the hydrogenation of unsaturated hydrocarbons over Rh nanoparticles, *Catal. Today* 183 (2012) 72–78.
- [25] C. Zhao, H. Wang, C. Xiao, X. Mu, P. Dyson, Y. Kou, Ionic-liquid-like copolymer stabilized nanocatalysts in ionic liquids: II. Rhodium-catalyzed hydrogenation of arenes, *J. Catal.* 250 (2007) 33–40.
- [26] J.A. Baeza, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez, Effect of size and oxidation state of size-controlled rhodium nanoparticles on the aqueous-phase hydrodechlorination of 4-chlorophenol, *Chem. Eng. J.* 240 (2014) 271–280.
- [27] A.J. Cox, J.G. Louderback, L.A. Bloomfield, Experimental observation of magnetism in rhodium clusters, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 923–926.
- [28] A.J. Cox, J.G. Louderback, S.E. Apse, L.A. Bloomfield, Magnetism in 4d-transition metal clusters, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 12295–12298.
- [29] Y.-C. Bae, H. Osanai, V. Kumar, Y. Kawazoe, Nonicosahedral growth and magnetic behavior of rhodium clusters, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 195413.
- [30] Y. Jinlong, F. Toigo, W. Kelin, Structural, electronic and magnetic properties of small rhodium clusters, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 7915.
- [31] T. Fu-Yang, S. Jiang, Density-functional study of CO adsorbed on Rh_n ($n = 2-19$) clusters, *Chin. Phys. B* 20 (2011) 123101.
- [32] S. Dennler, J. Morillo, G.M. Pastor, Calculation of magnetic and structural properties of small Co–Rh clusters, *Surf. Sci.* 532–535 (2003) 334–340.
- [33] Y. Ji-Xian, W. Cheng-Fu, G. Jian-Jun, Density functional study Au_nRh ($n = 1-8$) clusters, *Phys. B* 405 (2010) 4892–4896.
- [34] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision B.01. (Gaussian Inc, Pittsburgh PA, 2003).
- [35] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5653.
- [36] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789.
- [37] Q.-M. Ma, Z. Xie, J. Wang, Y. Liu, Y.-C. Li, Structures, stabilities and magnetic properties of small Co clusters, *Phys. Lett. A* 358 (2006) 289–296.
- [38] Q.-M. Ma, Z. Xie, J. Wang, Y. Liu, Y.-C. Li, Structures, binding energies and magnetic properties of small iron clusters: a study based on all-electron DFT, *Solid. State. Commun.* 142 (2007) 114–119.
- [39] P.J. Hay, W.R. Wadt, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299–310.
- [40] D. Dong, K. Xiao-Yu, G. Jian-Jun, Z. Ben-Xia, Density functional theory study of Au_nMn ($n = 1-8$) clusters, *J. Phys. Chem. Solids* 71 (2010) 770–775.

- [41] D. Dong, Z. Ben-Xia, W. Hui, D. Quan, Geometries, stabilities and magnetic properties of Au_nTi ($n = 1-9$) clusters: a density functional study, *Comput. Theor. Chem.* 1025 (2013) 67–73.
- [42] H.-Q. Wang, H.-F. Li, J.-X. Wang, X.-Y. Kuang, Structural, electronic and magnetic effects of Al-doped niobium clusters: a density functional theory study, *J. Mol. Model.* 18 (2012) 2993–3001.
- [43] C. Lacaze-Dufour, T. Mineva, N. Russo, Density functional study of the structural, electronic and magnetic properties of neutral and charged rhodium clusters up to tetramer, *Int. J. Quantum. Chem.* 85 (2001) 162–170.
- [44] H. Wang, H. Haouari, R. Craig, Y. Liu, J.R. Lombardi, D.M. Lindsay, Spectroscopy of mass-selected rhodium dimers in argon matrices, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 2101–2104.
- [45] K.A. Gingerich, D.L. Cocke, Thermodynamic confirmation for the high stability of gaseous TiRh as predicted by the Brewer-Engel metallic theory and the dissociation energy of diatomic rhodium, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1 (1972) 536.
- [46] D.L. Cocke, K.A. Gingerich, Thermodynamic investigation of the gaseous molecules TiRh, Rh₂ and Ti₂Rh by mass spectrometry, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 1958–1965.
- [47] C.-H. Chien, E. Blaisten-Barojas, M.R. Pederson, Magnetic and electronic properties of rhodium clusters, *Phys. Rev. A* 58 (1998) 2196–2202.
- [48] F. Aguilera-Granja, L. Rodrigues-Lopez, K. Michaelian, E.O. Berlanga-Ramirez, A. Vega, Structure and magnetism of small rhodium clusters, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 224410.
- [49] R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford, New York, 1989.