

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE HASSIBA BENBOUALI DE CHLEF

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE PHYSIQUE THEORIQUE ET PHYSIQUE DES MATERIAUX

THESE

Présentée par

Saida BOURAHLA

Pour obtenir le diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Physique des Matériaux

Application of the lattice dynamics methods in cooperation with *ab initio* methods to calculate materials properties

Soutenue le 21 Avril 2014 devant le jury composé de :

Mr M. BENAROUS	Professeur. Université de Chlef	Président
Mr M. BENTAIBA	Professeur. Université de Blida	Examineur
Mr M. LOUNIS	Professeur. Université de Khemis Miliana	Examineur
Mr N. TCHOUAR	Professeur. USTO. MB. Oran	Examineur
Mr A. ALI BENAMARA	Professeur. Université de Chlef	Directeur de thèse

Remerciements

Je remercie d'abord mon directeur de thèse, Monsieur Abdelkader Ali Benamara, professeur à l'Université Hassiba Benbouali de Chlef, pour sa disponibilité et son aide. Durant les années de ma thèse, j'ai pu profiter de ses nombreux conseils et remarques.

Je tiens aussi à remercier Madame Soumia Kouadri Moustefai, maître de conférences à l'Université Hassiba Benbouali de Chlef, pour sa disponibilité, sa contribution personnelle et ses précieux conseils. Ce fut vraiment un plaisir de travailler avec vous.

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur Mauro Causà, professeur au Département de Chimie, Université de Naples "Federico II", Naples-Italie; ainsi que le groupe de Chimie Théorique de Turin-Italie; pour les considérations qu'ils ont porté à mes travaux et de m'avoir autorisée à exploiter une licence du logiciel CRYSTAL.

Monsieur le professeur Mohamed Benarous, directeur du Laboratoire de Physique Théorique et Physique des Matériaux à l'Université Hassiba Benbouali de Chlef, je le remercie très sincèrement pour avoir accepté de présider le jury.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Mustapha Bentaiba, professeur à l'Université Saad Dahleb de Blida, pour son aide et d'avoir accepté de participer au jury.

Monsieur Mourad Lounis, professeur à l'Université de Khemis Miliana, a accepté de juger ce travail et de faire partie du jury de cette thèse. Je lui adresse mes plus vifs remerciements.

De même, je remercie Monsieur Noureddine Tchouar, professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran, d'avoir accepté de juger ce travail en faisant partie de ce jury.

Un grand merci à toute ma famille qui a toujours été présente lorsque j'en ai eu besoin, en particulier mes parents, je les remercie chaleureusement pour leur soutien inconditionnel de toujours.

Je remercie également toutes les personnes qui, par leur disponibilité et leur bonne humeur, leurs conseils et leur richesse scientifique, m'ont beaucoup apporté.

Résumé

Dans cette thèse, nous avons réalisé les calculs *ab initio* des propriétés structurales et vibrationnelles des aérosols troposphériques inorganiques (sulfate d'ammonium, nitrate d'ammonium et nitrate de sodium) et des nuages stratosphériques polaires (hydrates de l'acide nitrique cristallin monohydraté NAM, dihydraté α -NAD et trihydraté β -NAT) en utilisant le code CRYSTAL06.

Nous avons étudié la performance de trois fonctionnelles : fonctionnelle de la densité locale LDA, du gradient corrigé PW91, et hybride B3LYP. Toutes les trois fonctionnelles reproduisent la géométrie d'équilibre du sulfate d'ammonium, du nitrate d'ammonium et du nitrate de sodium avec un bon degré de précision, à l'exception des distances N-H dans le cas du sulfate d'ammonium. Le calcul des fréquences de vibration IR montre que la fonctionnelle B3LYP donne les résultats les plus proches de ceux issus de l'expérience. Nos calculs confirment le caractère asymétrique de l'ion sulfate SO_4^{2-} dans le cristal du sulfate d'ammonium. De plus, les ions d'ammonium NH_4^+ sont plus déformés dans le sulfate d'ammonium que dans le nitrate d'ammonium. En outre, dans le cristal du nitrate de sodium, le mode d'élongation symétrique $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ est inactif en infrarouge comme dans le cas de l'ion libre du nitrate.

L'étude des propriétés structurales des NAM, α -NAD et β -NAT a donné, en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP, des paramètres structuraux optimisés qui sont en bon accord avec les données des expériences de rayons X, à l'exception de ceux de H_3O^+ . Par ailleurs, l'analyse des fréquences de vibration IR montre l'absence de modes de vibrations O-H des molécules H_2O dans le cas de NAM alors qu'ils sont présents dans les α -NAD et β -NAT. De même, on remarque également la présence, en raison des distorsions qui baissent la symétrie de l'ion nitrate, du mode symétrique $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ dans α -NAD alors qu'il est absent dans le cas de NAM et β -NAT. D'autres fréquences obtenues par nos calculs n'apparaissent pas dans les résultats expérimentaux. Les fréquences de vibration Raman pour les trois systèmes étudiés NAM, α -NAD et β -NAT sont attribuées aux différents types de mouvement des ions H_3O^+ et NO_3^- . Les calculs des fréquences IR et Raman sont en bon accord avec les résultats de la littérature.

Mots clés : *Ab initio*, B3LYP, propriétés structurales, vibrationnelles, aérosols, hydrates de l'acide nitrique.

Abstract

This thesis is devoted to the theoretical *ab initio* study of structural and vibrational properties of inorganic tropospheric aerosols (ammonium sulfate, ammonium nitrate, and sodium nitrate) and polar stratospheric clouds (hydrates of crystalline nitric acid monohydrate NAM, dihydrate α -NAD and trihydrate β -NAT). These calculations were performed using the CRYSTAL06 code.

The performance of three different functionals was investigated: the local density functional LDA, gradient-corrected PW91, and hybrid B3LYP. All three functionals reproduce the equilibrium geometry of ammonium sulfate, ammonium nitrate, sodium nitrate to a high level of accuracy, excluding N-H bond lengths in the ammonium sulfate case. The calculation of the frequencies shows that the B3LYP functional provides better results compared to the experiment. Our calculations confirm the asymmetric character of the sulfate ion in the crystal of ammonium sulfate. The ammonium ions are highly distorted in the ammonium sulfate than in the ammonium nitrate case. Furthermore, in the sodium nitrate crystal $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ is an infrared inactive mode as in the case of the nitrate free ion.

The study of the structural properties of NAM, α -NAD and β -NAT using the B3LYP functional provides that the different structural parameters optimized are in good agreement with the X-rays data, excepting H_3O^+ parameters. The analysis of infrared spectrum shows the absence of vibration modes of OH in H_2O molecules in the case of NAM, whereas they are present in the α -NAD and β -NAT. Similarly, we also note the presence, because of the distortions that lower the symmetry of the nitrate ion, of the symmetric mode $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ in α -NAD; while it is absent in NAM and β -NAT cases. Other frequencies obtained by our calculations do not appear in the experimental results. Furthermore, the Raman vibrational frequencies for the three systems studied NAM, α -and β -NAD NAT are attributed to different kinds of H_3O^+ and NO_3^- ions movements. Our calculations of IR and Raman frequencies are in good agreement with the literature results.

Keywords: *Ab initio*, B3LYP, structural, vibrational properties, aerosols, nitric acid hydrates.

ملخص

تكرس هذه الأطروحة إلى الدراسة النظرية *ab initio* للخصائص البنيوية و الإهتزازات لهباء التروبوسفور غير العضوية (كبريتات الأمونيوم ، نترات الأمونيوم و نترات الصوديوم) و سحب التروبوسفير القطبية (هيدرات حمض النيتريك البلورية الأحادية NAM ، الثنائية α -NAD و الثلاثية β -NAT). هذه الحسابات أجريت باستعمال البرنامج CRYSTAL06.

تم التحقق من أداء ثلاث دالات مختلفة: كثافة محلية LDA، ذات التدرج PW91 و هجينة B3LYP. جميع الدالات أعطت نتائج جيدة لبنية التوازن لكل من كبريتات الأمونيوم ، نترات الأمونيوم و نترات الصوديوم باستثناء طول الروابط N-H في حالة كبريتات الأمونيوم . حساب الترددات يدل على أن الدالة B3LYP تعطي نتائج أفضل بالمقارنة مع التجربة .حساباتنا تؤكد الطابع غير المتمائل لأيون الكبريتات في بلور كبريتات الأمونيوم . أيونات الأمونيوم أكثر تشويه في حالة كبريتات الأمونيوم من حالة نترات الأمونيوم . علاوة على ذلك ، في بلورات نترات الصوديوم ($\nu_1(\text{NO}_3^-)$ هو إهتزاز غير نشط في مجال ما تحت الحمراء كما في حالة أيون النترات الحر .

دراسة الخصائص البنيوية باستخدام الدالة B3LYP تبين مختلف الوسائط البنيوية المحصل عليها في توافق جيد مع بيانات الأشعة السينية باستثناء H_3O^+ . يظهر في تحليل طيف ما تحت الحمراء غياب اهتزازات OH في جزيء H_2O في حالة NAM ، في حين أنها موجود في حالة α -NAD و- β NAT. و بالمثل ، فإننا نلاحظ أيضاً وجود ، بسبب تشوهات التي تقلل من تناظرات أيون النترات ، الاهتزاز $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ في α -NAD ، حين أنه غائب في NAM و β -NAT . ترددات أخرى حصلنا عليها في حساباتنا لم تظهر بالنتائج التجريبية . علاوة على ذلك ، ترددات رمان لكل البنيات البلورية الثلاث الناتجة تم تحليلها و نسبها إلى مختلف حركات الأيونات H_3O^+ و NO_3^- . المقارنة بين الترددات ما تحت الحمراء و رمان مع البيانات التجريبية في حالة توافق جيد.

كلمات مفتاحية : *ab initio* ، B3LYP ، الخصائص البنيوية ، الإهتزازات ، الهباء ، هيدرات حمض النيتريك.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1	
Aérosols atmosphériques	
1.1 Structure et composition de l'atmosphère	5
1.2 Aérosols troposphériques	6
1.2.1 Sources et mécanismes de formation des aérosols	6
1.2.2 Distribution en taille	7
1.2.3 Composition chimique	9
1.2.4 Impact des aérosols sur le climat, la santé et l'environnement	10
1.2.4.1 <i>Impact des aérosols sur le climat</i>	10
1.2.4.2 <i>Impact des aérosols sur la santé et l'environnement</i>	13
1.3 Aérosols et ozone stratosphériques	13
1.3.1 Chimie de l'ozone	14
1.3.2 Chimie hétérogène des composés chlorés, bromés et azotés	16
1.3.2.1 <i>Sources des composés chlorés, bromés et azotés</i>	16
1.3.2.2 <i>Espèces réservoir de chlore, brome et d'azote</i>	16
1.3.2.3 <i>Processus hétérogènes</i>	17
1.3.2.4 <i>Dénoxydation et dénitrification</i>	18
1.3.3 Nuages stratosphériques polaires	18
1.3.3.1 <i>Impact sur la chimie de l'ozone</i>	18
1.3.3.2 <i>Composition</i>	19
1.4 Synthèse, contexte de l'étude	19
1.4.1 Aérosols des sulfates, nitrates et ammonium	19
1.4.2 Hydrates de l'acide nitrique	22
Références	27

Chapitre 2

Concepts et méthodes de calcul

2.1 Réseau direct et réseau réciproque	34
2.2 Méthodes de calcul	36
2.2.1 L'équation de Schrödinger	37
2.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer	38
2.2.3 La méthode de Hartree-Fock	39
2.2.4 Théorie HF du gaz homogène d'électrons	42
2.2.5 La méthode HF dans les systèmes périodiques	43
2.2.6 La théorie de la fonctionnelle de la densité	47
2.2.6.1 <i>Unicité du potentiel externe</i>	48
2.2.6.2 <i>Principe variationnel appliqué à la densité électronique</i>	48
2.2.6.3 <i>Equations de Kohn-Sham (KS)</i>	49
2.2.7 Connexion adiabatique	51
2.2.8 Les fonctionnelles d'échange et corrélation	52
2.2.8.1 <i>L'approximation de la densité locale (LDA)</i>	52
2.2.8.2 <i>L'approximation du gradient généralisé (GGA)</i>	53
2.2.8.3 <i>Fonctionnelles hybrides</i>	54
2.2.9 Représentabilité d'un système à plusieurs particules par un seul déterminant de Slater	54
2.2.10 Détermination des orbitales de Kohn-Sham	55
2.3 Fonctions de Base	56
2.3.1 Fonctions locales	57
2.3.2 Fonctions de Bloch	58
2.3.3 Orbitales cristallines	59
2.4 Fréquences de vibration	60
2.5 Conclusion	63
Références	64

Chapitre 3

Spectres infrarouges des aérosols inorganiques :

Etude *ab initio* de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , et NaNO_3

3.1 Conditions générales de calcul	68
---	----

3.1.1	Fonction d'onde	69
3.1.2	Méthode de calcul	71
3.1.3	Echantillonnage de la zone de Brillouin	71
3.1.4	Minimisation de l'énergie – Optimisation de la géométrie	72
3.2	Résultats et discussions	74
3.2.2	Effet de l'Hamiltonien sur les paramètres structuraux	74
3.2.2.2	<i>Sulfate d'ammonium</i>	74
3.2.2.3	<i>Nitrate d'ammonium</i>	76
3.2.2.4	<i>Nitrate de sodium</i>	78
3.2.3	Effet de l'Hamiltonien sur les spectres infrarouges	80
3.2.3.2	<i>Sulfate d'ammonium</i>	80
3.2.3.3	<i>Nitrate d'ammonium</i>	83
3.2.3.4	<i>Nitrate de sodium</i>	85
3.3	Conclusion	87
	Références	89

Chapitre 4

Etude *ab initio* des hydrates de l'acide nitrique cristallin :

Structures et spectres de vibration

4.1	Conditions générales de calcul	92
4.1.1	Fonction d'onde	93
4.1.2	Méthode de calcul	93
4.1.3	Echantillonnage de la zone de Brillouin	94
4.1.4	Minimisation de l'énergie – Optimisation de la géométrie	94
4.2	Résultats et discussions	95
4.2.1	L'acide nitrique monohydraté cristallin NAM	95
4.2.1.1	<i>Géométrie</i>	95
4.2.1.2	<i>Fréquences de vibration</i>	97
4.2.2	L'acide nitrique dihydraté α -NAD	101
4.2.2.1	<i>Géométrie</i>	101
4.2.2.2	<i>Fréquences de vibration</i>	104
4.2.3	L'acide nitrique trihydraté β -NAT	108
4.2.3.1	<i>Géométrie</i>	108
4.2.3.2	<i>Fréquences de vibration</i>	111

4.3 Conclusion	115
Références	117
Conclusion et perspectives	119
Liste des abréviations et notations	121
Liste des Tableaux	123
Liste des figures	125
Annexe A	127
Annexe B	131
Publications	

Introduction générale

Depuis les années 70, la croissance incessante des activités humaines a influencé l'atmosphère terrestre par suite de l'augmentation importante de la pollution à tous les niveaux. L'une des définitions officielles de la pollution atmosphérique est qu'elle : « constitue l'introduction par l'homme, directement et indirectement dans l'atmosphère et dans les espaces clos, de substances ayant des effets préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives ». Ainsi, il y a eu une prise de conscience internationale qui n'a pas cessé de se développer et a poussé les décideurs à prendre en compte la dimension environnementale faisant passer l'intérêt de la collectivité avant tout sachant que l'environnement peut être affecté à l'échelle locale, régionale ou mondiale selon la nature et le type de pollution. Dans ce sens, de nombreux travaux scientifiques tant théoriques qu'expérimentaux ont été effectués pour comprendre les différents effets de l'influence humaine sur le changement climatique et leurs effets sur la santé et l'environnement.

L'objectif primordial a été mis sur deux thèmes : la couche d'ozone stratosphérique et les effets potentiels des activités anthropiques sur le climat, la santé et l'environnement.

Ainsi, les premières études ont vite mis en évidence le rôle essentiel joué par les aérosols atmosphériques. D'une part, les aérosols stratosphériques interviennent dans la chimie de l'ozone stratosphérique et dans le développement du trou d'ozone et, d'autre part, les aérosols troposphériques agissent sur le bilan radiatif de la terre car ils vont, du fait de leurs propriétés optiques, diffuser ou absorber les rayonnements solaire et terrestre. Ils agissent également sur le cycle hydrologique via leurs interactions avec les nuages.

Les aérosols troposphériques sont formés de sels minéraux, qui représentent 25 à 50% de la masse totale des particules fines essentiellement composées de sulfates, de nitrates et d'ammonium.

Les nuages stratosphériques polaires (acronyme anglais PSC pour Polar Stratospheric Clouds) se répartissent en deux types I et II. Les PSC de type I sont les plus communs ; leur durée de vie est plus longue et ils représentent 80 à 90% des observations. Ce type se subdivise en deux types : type Ia et type Ib. Mais, seuls les nuages de type Ia renfermant des particules solides composées d'acide nitrique et d'eau pouvant mener à la formation d'hydrates de l'acide nitrique qui jouent un rôle prépondérant dans les processus de destruction de l'ozone. Des études ont montré que parmi ces hydrates, les formes monohydraté NAM, dihydraté α -NAD, trihydraté β -NAT existent.

Des études théoriques *ab initio* HF (Hartree-Fock) et DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) des propriétés structurales et vibrationnelles des aérosols inorganiques (sulfate d'ammonium, nitrate d'ammonium et nitrate de sodium) et des hydrates de l'acide nitrique vont constituer l'objet de cette thèse.

Dans une première étape, nous allons étudier l'effet des approximations dans la DFT sur la prédiction de ces propriétés des aérosols inorganiques.

En seconde étape, nous allons nous intéresser à l'étude de ces propriétés des hydrates de l'acide nitrique en utilisant seulement l'approximation hybride (B3LYP), où l'échange de trois paramètres de la fonctionnelle de Becke est associé à la fonctionnelle de corrélation de gradient corrigé de Lee, Yang et Parr dans la DFT.

Ainsi, le présent document s'articule de la manière suivante :

Dans le premier chapitre, après la description des différentes couches atmosphériques, nous présentons l'état des connaissances actuelles sur les aérosols en donnant les notions de base sur les aérosols atmosphériques et en citant leur impact sur le climat, la santé et l'environnement. Nous avons mis l'accent sur les aérosols troposphériques et leur composition chimique. Ensuite, nous décrivons les éléments de la chimie de l'ozone stratosphérique. Nous exposons la composition des nuages stratosphériques polaires qui sont au cœur des processus de destruction de l'ozone stratosphérique, en montrant l'importance des nuages de type Ia composés d'hydrates de l'acide nitrique sous différentes formes. Nous terminons par une synthèse bibliographique dans laquelle on fait apparaître les principaux résultats tant théoriques qu'expérimentaux sur les propriétés des aérosols inorganiques et les hydrates de l'acide nitrique.

Le deuxième chapitre traite des procédures de calcul utilisées. Nous y décrivons la théorie Hartree-Fock de façon générale, puis en particulier dans le cas du gaz homogène d'électrons. Les systèmes que nous allons étudier étant périodiques, nous présentons la méthode de Hartree-Fock appliquée à ce type de systèmes implémentée dans le code de calcul CRYSTAL. Nous nous intéressons ensuite à la théorie de la fonctionnelle de la densité et les différentes approximations généralement faites pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation. Enfin, nous terminons par la présentation des outils utilisés dans CRYSTAL pour l'étude des systèmes périodiques, à savoir les fonctions de base et le calcul des fréquences de vibration et de l'intensité infrarouge.

Le troisième chapitre rassemble les conditions générales de calculs des propriétés des cristaux de sulfate d'ammonium, nitrate d'ammonium et nitrate de sodium. Premièrement, nous utilisons différentes approximations dans la DFT: la fonctionnelle de la densité locale (LDA) avec l'échange de Dirac et la contribution de corrélation de Vosko –Wilk – Nusair, la fonctionnelle (PW91) d'échange et corrélation du gradient corrigé de Perdew–Wang, et hybride (B3LYP) pour la détermination des structures et des spectres IR de ces matériaux. Ensuite, nous analysons l'effet des approximations dans la DFT sur les résultats obtenus en les comparant à ceux de la littérature.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats de calculs des propriétés structurales et vibrationnelles IR et Raman des hydrates de l'acide nitrique cristallin. Après avoir défini les conditions générales de calculs pour la DFT avec l'approximation B3LYP seulement, nous discutons les résultats obtenus tant sur le point structure que sur l'aspect vibrationnel en les comparant à ceux de la littérature.

En conclusion générale, nous présentons l'essentiel des résultats obtenus ainsi que les perspectives de ce travail.

Chapitre 1

Aérosols atmosphériques

Ce chapitre est consacré à l'étude des aérosols atmosphériques. Dans une première partie, nous y présentons les notions fondamentales : sources et mécanismes de formation, granulométrie et composition chimique. On présentera ensuite leur impact sur le bilan radiatif terrestre ainsi que leur impact sur la santé et l'environnement. La deuxième partie du chapitre porte sur l'étude des nuages stratosphériques polaires notés (PSC : Polar Stratospheric Cloud). Nous faisons d'abord un rappel sur la chimie de l'ozone, la chimie des composés chlorés, bromés et azotés. Ensuite, nous décrivons les différents types des nuages stratosphériques polaires qui sont au cœur des processus de la destruction de l'ozone. Dans la troisième partie, nous mettrons l'accent sur la fraction inorganique des aérosols qui est essentiellement constituée de sulfates, nitrates et ammonium en particulier: sulfate d'ammonium, nitrate d'ammonium et nitrate de sodium. Ensuite, nous présentons les travaux réalisés sur ce type d'aérosols. De plus, les PSC de type I sont les plus communs, en particulier les nuages de type Ia, qui sont des particules solides composées d'acide nitrique et d'eau. Nous montrons les différents travaux effectués sur les hydrates de l'acide nitrique.

1.1 Structure et composition de l'atmosphère

L'atmosphère de la terre s'étend de la surface à plus d'une centaine de kilomètres. Le profil vertical de température permet de diviser l'atmosphère en quatre couches : troposphère, stratosphère, mésosphère et thermosphère. Une description schématique de la structure verticale de l'atmosphère est donnée dans la figure 1.1.

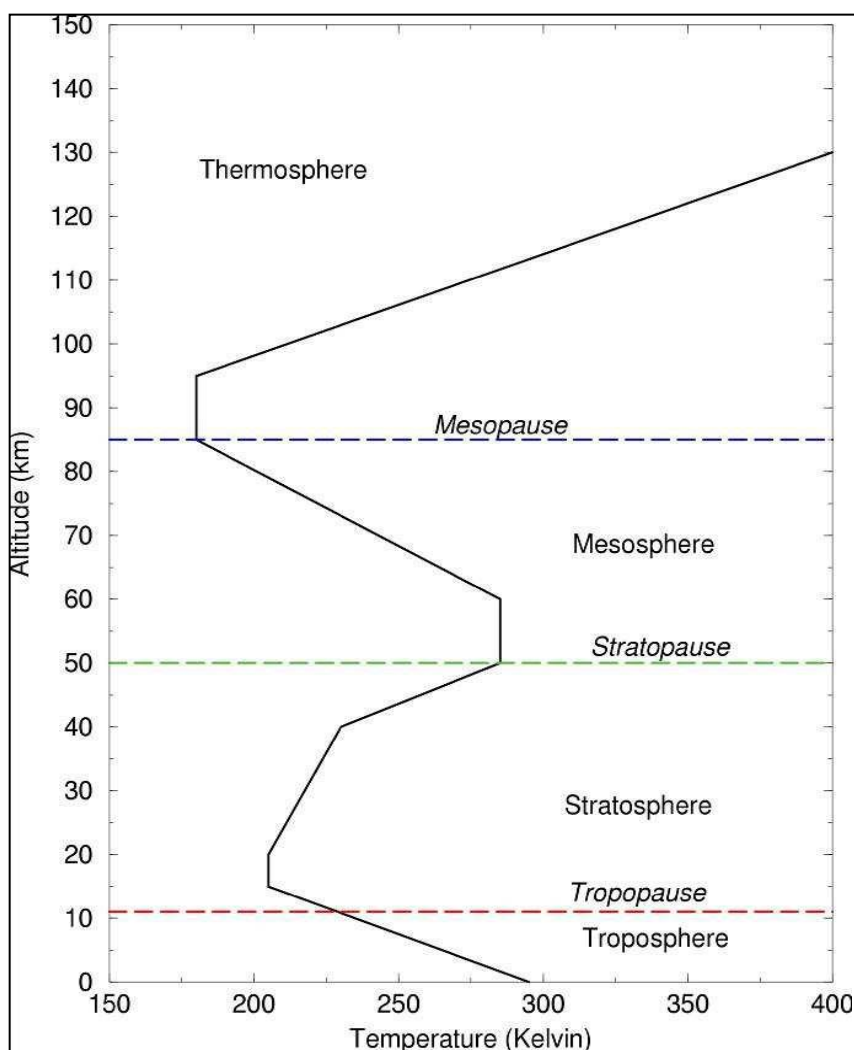


Figure 1.1. Description schématique de la structure verticale de l'atmosphère.

La première couche, la troposphère, s'étend de la surface à la tropopause (couche de transition entre la troposphère et la stratosphère) située à une altitude variant de 8 à 18km selon la latitude et la saison : elle est plus basse aux pôles qu'à l'équateur et plus élevée l'été que l'hiver. Généralement, la troposphère est divisée en deux régions : la couche limite et la troposphère libre. La couche limite s'étend de la surface (marine ou terrestre) jusqu'à 0,5 - 3km d'altitude. La troposphère libre se situe au-dessus de cette couche, où les phénomènes de

frottement sont négligeables. C'est dans cette zone que les principaux phénomènes météorologiques se déroulent. Au sein de la troposphère libre, le gradient vertical de température est négatif et quasiment constant ($\approx -6,5\text{K.km}^{-1}$). La deuxième couche est la stratosphère, qui s'étend de la tropopause à la stratopause ($\approx 50\text{km}$). Dans cette couche, le gradient vertical de température est positif du fait de l'absorption du rayonnement ultraviolet solaire par la couche d'ozone stratosphérique et des réactions chimiques de formation de cette couche d'ozone. Au-dessus de la stratosphère, viennent la mésosphère qui s'étend jusqu'à 85km d'altitude et la thermosphère

1.2 Aérosols troposphériques

Les aérosols sont des particules liquides ou solides en suspension dans l'atmosphère. Cette définition exclut les gouttelettes d'eau nuageuses et les cristaux de glace. De nombreuses classifications sont utilisées pour la description des aérosols : en fonction de leur origine (naturelle ou anthropique), de leur nature (organique ou inorganique), de leur histoire (aérosol primaire ou secondaire) et de leur taille (distribution en nombre et en masse).

Une fraction très significative du contenu en aérosols de l'atmosphère se trouve dans la troposphère. La connaissance des propriétés des aérosols troposphériques revêt une importance fondamentale pour la compréhension de l'équilibre radiatif de l'atmosphère.

1.2.1 Sources et mécanismes de formation des aérosols

Les aérosols primaires sont émis directement dans l'atmosphère depuis la surface de la terre (ou depuis l'espace), sous forme liquide ou solide, par différents processus. Le type d'émission détermine la nature de la particule et donc sa composition. Les processus de combustion, qui peuvent être naturels pour les feux de biomasse ou anthropiques dans le cas de combustions diverses (activités industrielles, transports) émettent principalement des suies. L'action du vent sur les surfaces terrestres ou océaniques injecte des sels marins et des particules minérales comme des poussières désertiques ou des silicates résultant de l'érosion des sols. Les volcans constituent également des sources naturelles d'aérosols (cendres sulfatées ou particules contenant des éléments terrigènes en traces) émis lors des éruptions. D'autres sources d'émissions naturelles, telles que les émissions d'aérosols biogéniques par les débris de plantes, de bactéries, de champignons, d'algues, de pollens, etc. sont à l'origine d'émissions d'autres types de particules qui évoluent dans la troposphère.

Les aérosols secondaires organiques ou inorganiques (sulfates, nitrates, ammonium) sont formés à partir de processus de conversion gaz-particules au travers des phénomènes de

nucléation, de condensation ou d'adsorption. Les gaz précurseurs peuvent provenir d'émissions par le sol (par exemple, suite à l'utilisation d'engrais), la végétation (COV biogéniques) ou résulte d'émissions par les activités humaines (utilisations de combustibles fossiles au travers de la production d'énergie, du transport, des activités industrielles, etc.). Le tableau 1.1 présente les différentes sources d'aérosols ainsi qu'une estimation de leur taux de production globale annuelle (Rapports IPCC 2001 et 2007). (IPCC : Intergovernmental Panel on Climate Change).

Tableau 1.1. Sources de particules et estimation de leur production en Tg/an.

[1] d'après le rapport IPCC 2001 et pour les valeurs * d'après le rapport IPCC 2007 [2].

Type d'aérosol		Sources		Production estimée Tg/an
Aérosol inorganique	Primaire	Biotique	Poussière minérale Sel de mer	1000 – 3000 1000 – 6000
	Secondaire	Volcanique	Sulfates	6,4 – 8,8*
		Anthropique	Sulfates Nitrates	68 – 93* 10 – 19
		Biotique	Sulfates Nitrates	17,4 – 23,8 2 – 8
Aérosol de carbone élémentaire	Primaire	Anthropique et Biotique	Combustion fossile + biocarburant	4,6*
			Feux de biomasse	3,3*
			Aviation	0,006
Aérosol organique	Primaire	Anthropique	Combustion fossile + biocarburant + feux de biomasse	5 – 17* dont 2,4 pour la combustion fossile
		Biotique	Débris végétaux, pollens	0 – 90
	Secondaire	Anthropique	Aromatiques (précurseurs)	0,3 – 1,8
		Biotique	Terpènes (précurseurs)	8 – 40

*1Tg = 10⁶ tonnes.

1.2.2 Distribution en taille

La diversité des sources et des mécanismes de formation des aérosols engendre une population de particules de tailles diverses. Cette répartition de taille des aérosols est appelée

distribution granulométrique en taille qui varie d'une fraction de quelques nm à 100 μm . On peut distinguer trois modes principaux dans ce domaine (voir figure 1.2):

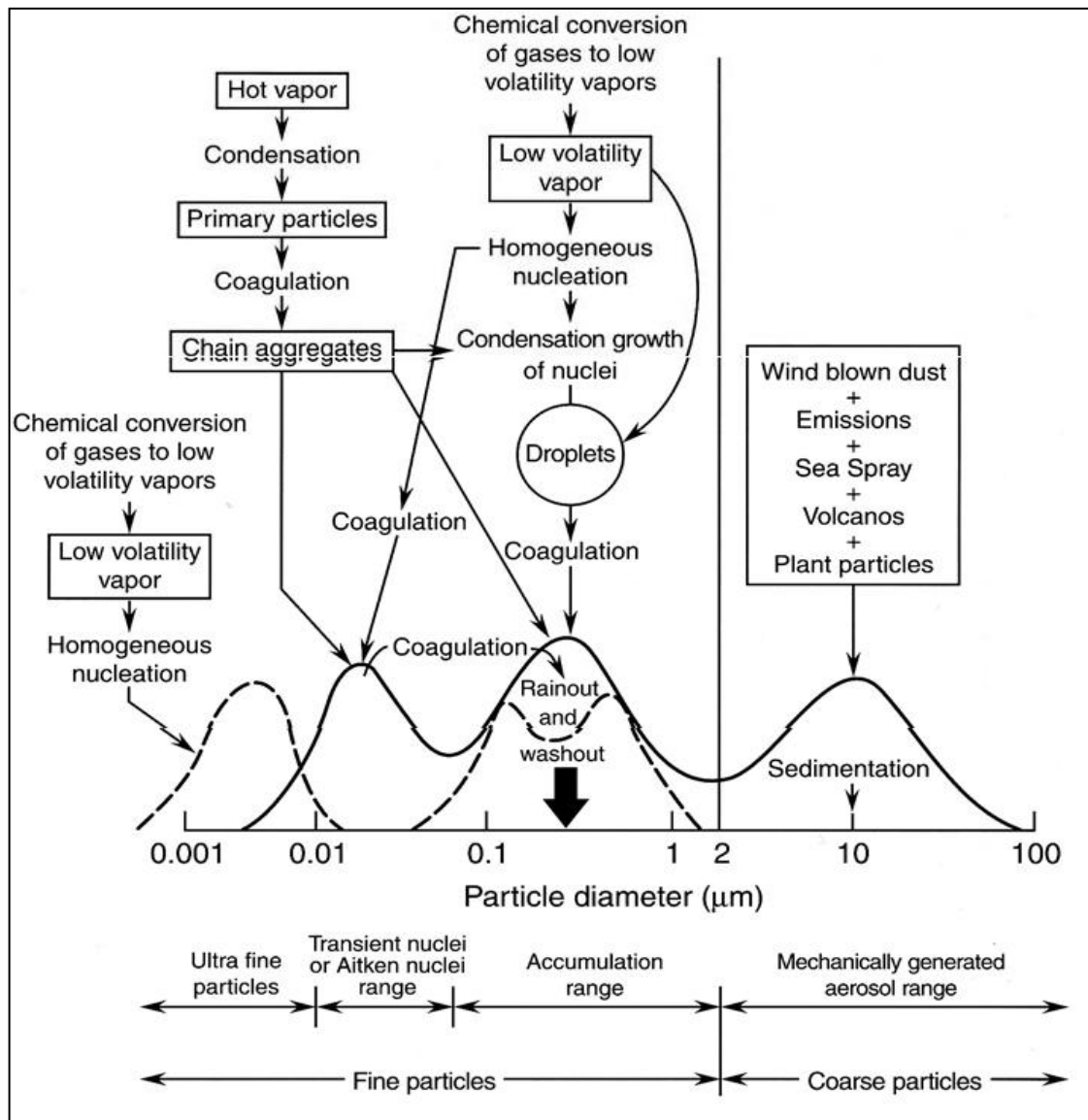


Figure 1.2. Principaux modes de la distribution en taille des aérosols et mécanismes d'évolution d'une population de particules, d'après [3].

- Les aérosols du mode de nucléation ont un diamètre inférieur à 0,1 μm . Ils sont formés par nucléation homogène ou hétérogène de molécules de gaz subissant un changement de phase dans des conditions thermodynamiques spécifiques de sursaturation. Ce mode contient un grand nombre de particules mais participe faiblement à la masse totale des aérosols du fait de leur petite taille. Ce type de particules a cependant une faible durée de vie car elles sont rapidement captées par des particules plus grosses.

- Le mode d'accumulation contient des aérosols ayant un diamètre compris entre 0,1 μm et 1 μm , résultat de la condensation de vapeurs à la surface de particules préexistantes dans ce mode et de la coagulation d'aérosols. Les phénomènes d'adsorption tendent aussi à faire évoluer les particules des aérosols du mode d'accumulation vers de plus grandes tailles.
- Le mode grossier est constitué de particules d'un diamètre supérieur à 1 μm . Elles sont notamment émises directement dans l'atmosphère (poussières minérales, sels marins, etc.). Le dépôt sec est très efficace au sein de ce mode du fait des forces de gravité d'autant plus importantes que les particules ont de grands diamètres. Le mode grossier participe de manière importante à la masse totale des aérosols du fait de leur grande taille.

1.2.3 Composition chimique

On peut aussi classer les aérosols selon leur composition chimique : on parle ainsi d'aérosols organiques ou d'aérosols inorganiques. La composition chimique des aérosols dépend à la fois des sources d'émissions mais également des transformations qu'ils subissent dans l'atmosphère. Nous décrivons ici les espèces chimiques essentielles constitutives de l'aérosol.

- ***Aérosol de carbone élémentaire (carbone suie)***

Il est issu de processus de combustion (de combustibles fossiles et de biomasse, etc.) et est peu réactif chimiquement.

- ***Aérosol organique primaire et secondaire***

L'aérosol organique peut être émis directement dans l'atmosphère par des sources d'origines anthropiques (combustion des dérivés du pétrole, de bois, d'ordures ménagères, etc.) ou naturelles (abrasion des feuilles par le vent). Mais, il peut aussi se former par nucléation ou condensation des produits de dégradation photochimique des composés organiques volatils (COV). On parle donc d'aérosol organique secondaire (SOA). Ces COV peuvent provenir de la végétation (terpènes, etc.) ou être issus de sources anthropiques (benzène, etc.).

- ***Les poussières et les sels marins***

Les poussières peuvent être d'origine naturelle (érosion des sols, aérosols « désertiques ») ou anthropiques (usure des pneus, cimenteries, etc.) alors que l'émission des sels marins est fonction du vent à la surface de l'océan. Les sels marins et les poussières minérales représentent 36% et 42%, respectivement des émissions globales des aérosols [4]. Le nitrate de sodium est considéré comme un constituant commun des aérosols marins.

- ***L'ammonium***

Cette espèce est issue de la condensation de l'ammoniac dégagé essentiellement par les activités agricoles.

- ***Le sulfate***

Le sulfate se forme spécialement en phase aqueuse par condensation d'acide sulfurique généré surtout par les activités industrielles, mais peut aussi apparaître sous forme de particules quand les gouttelettes s'évaporent sans précipiter.

- ***Le nitrate***

L'acide nitrique a deux processus de formation privilégiés. D'une part, il apparaît en phase gazeuse, et d'autre part, en phase hétérogène sur les particules ou les gouttelettes d'eau nuageuse qui est importante l'hiver. L'ammoniac est une base qui va neutraliser une partie de l'acide nitrique pour former du nitrate d'ammonium particulaire en fonction de la température et de l'humidité relative ambiantes.

La fraction inorganique des aérosols est essentiellement constituée de sulfates, nitrates et ammonium.

1.2.4 Impact des aérosols sur le climat, la santé et l'environnement

1.2.4.1 Impact des aérosols sur le climat

Les aérosols influencent le bilan radiatif de la terre. D'après le rapport de l'IPCC (2007), les activités humaines menées depuis 1750 ont eu globalement un effet de réchauffement net, avec un forçage radiatif compris entre + 0,6 et + 2,4W/m² [2]. Mais les processus d'interactions entre les aérosols, les rayonnements solaire et terrestre et les autres composantes du système terrestre sont complexes et difficiles à quantifier de façon précise. Ils peuvent aboutir à un refroidissement du système climatique (forçage radiatif négatif) ou à son réchauffement (forçage radiatif positif). Aujourd'hui, il est admis que les aérosols agissent sur le climat de trois façons différentes. Par leur capacité de diffusion et d'absorption, les aérosols peuvent directement modifier le rayonnement solaire incident et le flux terrestre (effet radiatif direct et semi-direct). Ils peuvent aussi modifier la microphysique des nuages par leurs propriétés physico-chimiques (effet radiatif indirect) [5-7].

- ***Effet direct***

L'effet direct concerne uniquement l'influence des aérosols sur le rayonnement et décrit les mécanismes d'absorption et de diffusion de la lumière par les aérosols. Dans le domaine solaire (ultraviolet – visible - proche infrarouge), les aérosols peuvent diffuser une

partie du rayonnement incident ayant pour conséquence de diminuer la quantité d'énergie atteignant le sol, provoquant ainsi un refroidissement de la surface terrestre (forçage radiatif direct négatif). De plus, certains types d'aérosols peuvent absorber l'énergie solaire provoquant un réchauffement de la couche de l'atmosphère où ils se trouvent (forçage radiatif direct positif).

Les aérosols peuvent absorber et réémettre vers le sol une partie du rayonnement émis par la surface terrestre (infrarouge thermique), renforçant ainsi l'effet de serre (forçage radiatif direct positif). Le forçage radiatif direct dans l'infrarouge thermique est faible pour des aérosols de petites tailles (modes de nucléation et d'accumulation) mais peut devenir non négligeable dans le cas de particules du mode grossier [9-11].

A l'échelle globale, le rapport de l'IPCC (2007) estime que le forçage radiatif direct des aérosols a un effet de refroidissement au sommet de l'atmosphère compris entre $-0,1$ et $0,9 \text{ W/m}^2$ [2]. Cependant, à l'échelle régionale, cet effet radiatif direct peut devenir beaucoup plus important au dessus de régions où la concentration en particules est importante. Parmi les principaux composés de l'aérosol, on peut citer le sulfate qui induit un forçage radiatif négatif au sommet de l'atmosphère estimé à $(-0,46 \pm 0,20) \text{ W/m}^2$. Les travaux à propos du forçage radiatif du nitrate sont peu nombreux et son effet de refroidissement au sommet de l'atmosphère est encore très mal estimé $(-0,10 \pm 0,10) \text{ W/m}^2$. Ces valeurs montrent toutefois le rôle potentiellement très important des aérosols sur le bilan radiatif du système terrestre.

D'après la figure 1.3 du rapport de l'IPCC 2013, le forçage radiatif anthropique total pour 2011 par rapport à 1750 est de $2,29 \text{ W/m}^2$ et a augmenté plus rapidement depuis 1970 que durant les décennies précédentes. D'autre part, le forçage radiatif de l'effet total des aérosols dans l'atmosphère est de $-0,9 \text{ W/m}^2$ et résulte d'un forçage négatif de la plupart des aérosols et une contribution positive de l'absorption du carbone noir du rayonnement solaire. Il est admis que les aérosols et leurs interactions avec les nuages compensent une partie importante du forçage global moyen des gaz à effet de serre et contribuent à la mauvaise précision sur l'estimation du forçage radiatif total [8].

En outre, le forçage des aérosols volcaniques stratosphériques peut avoir un grand impact sur le climat pendant quelques années après les éruptions volcaniques. Plusieurs petites éruptions ont causé un forçage radiatif de $-0,11 \text{ W/m}^2$ pour les années 2008 à 2011, ce qui est environ deux fois plus important que pendant les années 1999 à 2002 [8].

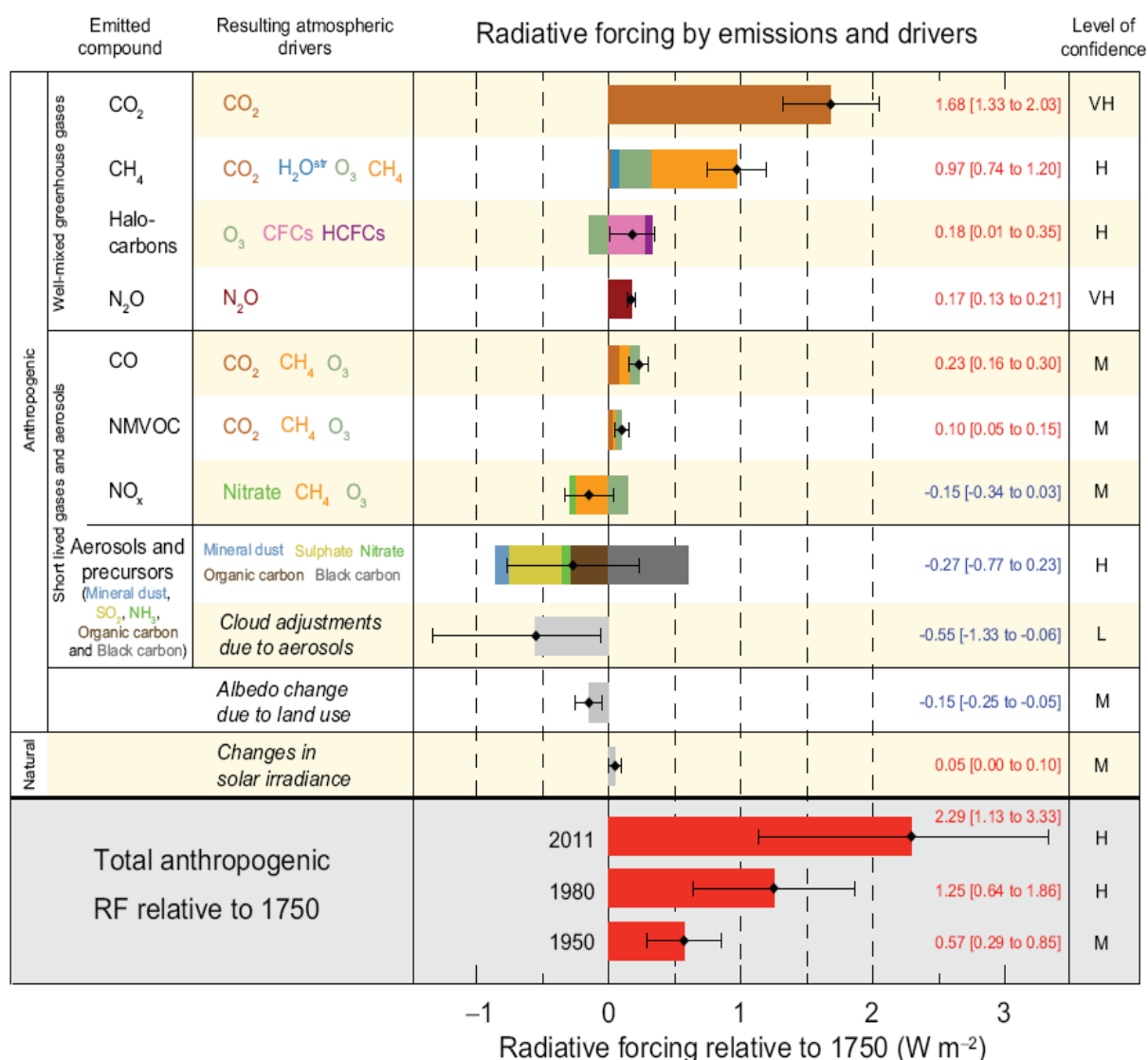


Figure 1.3. Forçage radiatif moyen global du système climatique exercé par les gaz à effet de serre et par l'aérosol atmosphérique (d'après le rapport IPCC 2013 [8]).

(Level of confidence : Niveau de confiance dans l'estimation du forçage radiatif. VH : très élevé, H : élevé, M : moyen, L : faible, VL : très faible).

- **Effet indirect**

Cet effet est lié à la capacité de l'aérosol à servir de noyau de condensation quand les composés chimiques à sa surface sont hydrophiles. En conséquence, l'aérosol peut modifier la microphysique, les propriétés optiques et le temps de vie du nuage. Plus exactement, l'effet radiatif indirect rend compte de deux processus différents. Le premier effet indirect est également appelé effet albédo des nuages [12]. En effet, quand les aérosols agissent comme des noyaux de condensation, la taille des gouttelettes diminue quand la concentration en particules augmente, pour une même quantité d'eau nuageuse disponible, aboutissant à un

forçage radiatif négatif par augmentation de la rétrodiffusion du rayonnement solaire au sommet du nuage. Le second effet indirect est lié au fait que la diminution de la taille des gouttelettes d'eau nuageuse en présence des aérosols peut modifier la capacité de précipitation du nuage si cette taille est devenue inférieure à la taille minimale nécessaire pour former des gouttes de pluie. Cette diminution des précipitations a pour effet d'augmenter la durée de vie du nuage et son effet refroidissant pour la surface terrestre (forçage radiatif négatif).

- ***Effet semi-direct***

Cet effet est différent de l'effet radiatif indirect et fait référence aux modifications des profils verticaux de température et d'humidité relative dues à l'échauffement causé par l'absorption du rayonnement solaire par les aérosols et pouvant modifier les propriétés des nuages (contenu en eau, réflectivité, etc.).

1.2.4.2 Impact des aérosols sur la santé et l'environnement

Outre leur participation aux changements climatiques de l'atmosphère, les aérosols ont des effets néfastes sur la santé humaine et la nature. Des études toxicologiques ont mis en évidence leur rôle dans certaines atteintes fonctionnelles respiratoires, le déclenchement de crises d'asthme et la hausse du nombre de décès pour cause cardio-vasculaire [13-15]. Ces particules peuvent transporter des composés toxiques, allergènes, mutagènes ou cancérigènes, comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les métaux lourds, qui peuvent aller se déposer dans les poumons.

Les dépôts acides, spécialement des aérosols sulfatés, peuvent avoir de nombreux effets nuisibles sur les écosystèmes, notamment lorsque le sol dans une région ne peut pas neutraliser l'acide. Ces dépôts peuvent retarder la croissance des végétaux en acidifiant le sol à partir duquel les racines obtiennent leurs éléments nutritifs. Ils peuvent aussi acidifier les lacs, les rivières et les cours d'eau et nuire ainsi à l'écosystème aquatique en fragilisant la diversité des espèces. En outre, les dépôts acides peuvent, par exemple, dégrader les revêtements des façades et des toitures d'immeubles.

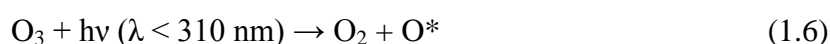
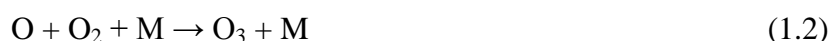
1.3 Aérosols et ozone stratosphériques

La connaissance des systèmes d'aérosols stratosphériques est importante pour la compréhension de l'appauvrissement de l'ozone ainsi que la compréhension de la répartition des gaz en traces dans la stratosphère en général. Dans cette couche, on retrouve différentes familles d'aérosols : nuages stratosphériques polaires, aérosols liquides sulfatés, aérosols

volcaniques, poussières météoritiques de composition variable et aérosols carbonés. Dans ce qui suit nous présentons la chimie des composés halogénés et azotés ainsi que les PSC qui sont au cœur des réactions de destruction de l'ozone.

1.3.1 Chimie de l'ozone

Les premiers travaux sur l'ozone stratosphérique O_3 ont été effectués par Strutt en 1918 [16], Fabry et Buisson en 1921 [17], et Dobson and Harrison en 1926 [18]. Après, Chapman [19] a proposé une théorie pour expliquer l'origine de la présence de l'ozone qui décrit les concentrations d'ozone dans la stratosphère en imaginant une atmosphère contenant seulement de l'oxygène. Cette théorie est basée sur l'équilibre entre les termes de production et de destruction de l'ozone.



où M est une des molécules constituant l'air et O^* représente un état excité de l'oxygène atomique.

La production d'ozone dépend du flux de photons qui augmente avec l'altitude alors que la concentration de O_2 diminue, ce qui fait que la production d'ozone passe par un maximum de concentration communément appelé "couche d'ozone", localisé entre 15 et 25 km suivant la latitude.

Le cycle de Chapman constitue une base de la chimie de l'ozone mais il est insuffisant. De ce fait, se rajoutent les cycles catalytiques de destruction d'ozone qui mettent en jeu les radicaux OH et HO_2 [20], NO et NO_2 [21], Cl et ClO [22] et Br et BrO [23] suivant le schéma suivant :



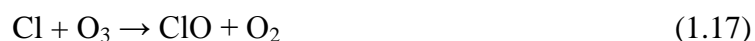
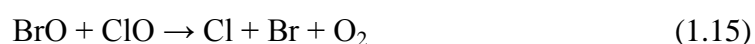
où X = OH, NO, Cl ou Br.

Le catalyseur X est régénéré à la fin du cycle et participe ainsi à un grand nombre de cycles avant d'être transformé en espèces moins réactives. En fait, les deux cycles catalytiques

les plus efficaces se produisent aux basses températures et font intervenir uniquement les espèces chlorées et les espèces chlorées et bromées à la fois :



et



La lumière est indispensable pour l'efficacité de chaque cycle. On remarque dans le premier cycle la présence d'une réaction de photodissociation (1.12) conduisant à la reconversion de l'espèce Cl_2O_2 en atomes de chlore. Dans le deuxième cycle, la présence de lumière est également indispensable. En réalité, il faut tenir compte des deux autres voies de la réaction entre BrO et ClO qui forment rapidement les espèces BrCl et OClO la nuit, ce qui arrête complètement le cycle de destruction de l'ozone. Mais, la rapide photodissociation de BrCl et de OClO permet de maintenir le cycle par la formation de Br et de Cl . Le rôle primordial de la lumière dans ces deux cycles explique en partie que la destruction d'ozone se produit vers toutes les fins d'hiver et à tous les printemps.

Farman *et al.* [24] prouvent une diminution importante d'ozone pendant le printemps polaire au-dessus de l'Antarctique. Depuis, ce phénomène a été également observé au-dessus de l'Arctique [25, 26] mais dans une mesure secondaire. Ils expliquent en partie cette diminution en invoquant les cycles catalytiques de destruction d'ozone décrits ci-dessus. L'effet de ces cycles sur la destruction d'ozone est estimé par Salawitch [27], et Anderson *et al.* [28]. Le premier cycle contribue à plus de 70% de la destruction observée, alors que l'effet du deuxième est évalué à 23%.

Nous avons vu l'importance des composés halogénés dans le processus de destruction de l'ozone. Dans ce qui suit, nous développons les mécanismes primordiaux de la chimie de ces espèces dans la stratosphère.

1.3.2 Chimie hétérogène des composés chlorés, bromés et azotés

1.3.2.1 Sources des composés chlorés, bromés et azotés

La source essentielle de chlore dans la stratosphère est les CFC d'origine anthropique, le CCl_4 d'origine anthropique et naturelle et le CH_3Cl principalement d'origine naturelle. Cette famille de composés chlorés organiques est beaucoup plus stable dans la troposphère, puisque leur durée de vie dépasse plusieurs années; ils peuvent ensuite atteindre la stratosphère où le rayonnement solaire est assez énergétique pour être photolysés et produire des atomes de chlore.

La grande stabilité de CH_3Br et des halons dans la troposphère explique la présence de brome dans la stratosphère. Ces gaz d'origine anthropique ou naturelle atteignent la stratosphère où ils sont photolysés comme dans le cas des espèces chlorées organiques.

La source essentielle des NO_x (NO et NO_2) et des autres composés azotés est le protoxyde d'azote N_2O qui est produit par les sols, l'activité biologique marine et les feux de forêt. Emis dans la troposphère où il est très stable, il est ensuite transporté jusqu'à la stratosphère où il est oxydé pour former NO . Les NO_x se retrouvent seulement sous forme de NO_2 , par suite de la réaction de NO avec l'ozone se déroulant la nuit. Les NO_x présentent une variation diurne et sont plus abondants le jour que la nuit.

1.3.2.2 Espèces réservoir de chlore, de brome et d'azote

Les atomes de chlore issus de la photolyse des CFC sont transformés en espèces réservoir stables, inactives pour la destruction de l'ozone. Ces espèces sont l'acide chlorhydrique HCl et ClONO_2 par les réactions suivantes :



La réaction (1.20) montre que la productivité des cycles catalytiques de destruction d'ozone est moindre puisqu'il y a du NO_2 pour convertir le chlore en espèce réservoir inactive.

Il existe une grande analogie entre la chimie du brome et du chlore, mais des différences essentielles sont à retenir. Notamment, la proportion de brome actif est plus importante que dans le cas du chlore, parce que les espèces réservoir BrONO_2 sont moins stables et surtout HBr qui réagit rapidement avec OH . De plus, les composés bromés sont

moins abondants que les composés chlorés. On trouve ces espèces réservoir formées par réaction avec CH₄ et NO₂ :



Les espèces réservoir de NO_x sont l'hémipentoxyde d'azote N₂O₅ et l'acide nitrique HNO₃. Le premier se forme après le coucher du Soleil à partir de la réaction suivante :



Une source de NO_x est la décomposition thermique de N₂O₅ selon la réaction :



L'acide nitrique est issu de la réaction:

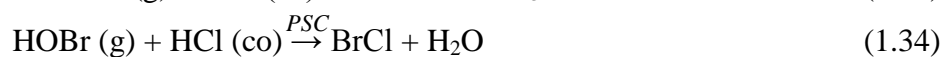
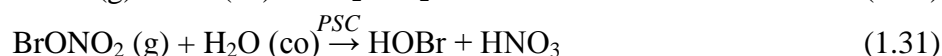
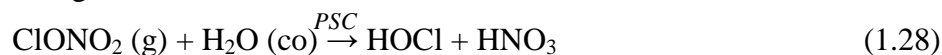


De même, l'acide nitrique est une source de NO_x par oxydation avec OH et par sa photolyse:



1.3.2.3 Processus hétérogènes

Des nuages stratosphériques polaires peuvent se former dans les périodes très froides de l'hiver polaire. Ces derniers jouent un rôle primordial dans le processus de destruction d'ozone parce qu'ils transforment les réservoirs de chlore et de brome en espèces réactives par le biais de réactions hétérogènes à leur surface comme le montrent les réactions suivantes:



Les indices g et co correspondent à la phase gazeuse et à la phase condensée respectivement.

Le mécanisme d'activation du chlore, est décrit pour la première fois par Solomon *et al.* [29]. Ces processus hétérogènes renforcent l'activation du brome, car le brome est déjà en partie sous forme active sans ces processus. Les réservoirs de chlore et de brome se reconstituent au printemps dès que les quantités de NO₂ sont reformées dans la stratosphère.

1.3.2.4 Dénoxyfication et dénitrification

Les PSC convertissent les espèces réservoir de NO_x , ClONO_2 et BrONO_2 , en un autre réservoir de NO_x plus stable dans la basse stratosphère qui est l'acide nitrique HNO_3 . D'autre part, la réaction d'hydrolyse de N_2O_5 sur les PSC conduit à une perte efficace de NO_x . Ces deux processus menant à la formation de HNO_3 constituent la dénoxyfication : l'élimination des NO_x dans la stratosphère.

La dénitrification est un autre processus physique qui aboutit à l'élimination partielle d'une espèce réservoir. Lorsqu'un PSC se forme, il croît par absorption ou condensation de HNO_3 . Si les particules atteignent une certaine taille, elles peuvent sédimenter, sous l'effet de la gravité, c'est le phénomène de dénitrification. Ce phénomène favorise donc la destruction d'ozone puisqu'elle engendre la diminution d'une source potentielle de NO_x qui interdit au moins partiellement les cycles catalytiques de destruction d'ozone.

Les nuages stratosphériques polaires sont au cœur des processus décrits précédemment et constituent la base théorique de la destruction de l'ozone stratosphérique. La section suivante de ce chapitre est consacrée à la description des nuages stratosphériques polaires et à leur mode de formation.

1.3.3 Nuages stratosphériques polaires

Les très basses températures atteintes dans les masses d'air isolées par le vortex polaire permettent la formation de nuages stratosphériques polaires [30]. Le terme PSC fut introduit pour la première fois par McCormick *et al.* [31]. Les premières observations de nuages stratosphériques polaires rapportées dans la littérature datent du XIX^{ème} siècle [32]. Ces nuages ont une épaisseur moyenne comprise entre 4 et 6 km, bien qu'il en existe de beaucoup plus fins. Ils peuvent être observés spécifiquement à des altitudes de 16 à 26 km [33, 34].

1.3.3.1 Impact sur la chimie de l'ozone

Nous avons vu dans les sections précédentes que les nuages stratosphériques polaires jouent un rôle primordial dans les mécanismes de destruction de l'ozone. Ils permettent la transformation de composés halogénés inactifs sur l'ozone en composés qui le détruisent par le biais de réactions hétérogènes [29]. Ils participent aussi à l'élimination de réservoirs de NO_x , qui modèreraient l'activation des composés halogénés, par les processus de dénoxyfication (la transformation hétérogène de N_2O_5 en HNO_3) et de dénitrification

(l'élimination de HNO_3 de la stratosphère après sédimentation des grosses particules de PSC qui renferment de l'acide nitrique).

1.3.3.1 Composition

La connaissance de la composition et du mode de formation des PSC a beaucoup évolué. À partir des travaux de Solomon *et al.* [29], arguant pour la première fois le rôle des nuages stratosphériques dans l'activation du chlore et l'impact considérable sur la chimie de l'ozone, de nombreux travaux ont été effectués pour mieux comprendre les mécanismes de formation des PSC.

On distingue trois grandes familles de PSC. Ils se différencient par leur composition, leur taille et le mode de formation de leurs particules. Les nuages de type I sont les plus communs. Leur durée de vie est plus longue et ils représentent 80 à 90% des observations. On distingue deux sortes de PSC I:

- Les **PSC de type Ia** : des particules solides composées de l'acide nitrique et de l'eau. Leur taille moyenne varie de 1 à 3 μm .
- Les **PSC de type Ib** ou STS (Supercooled Ternary Solution) : des particules sphériques liquides de solution ternaire (HNO_3 , H_2SO_4 et H_2O) de taille inférieure au micromètre [35-39]. Ils se forment à des températures inférieures à 192 K.
- Les **PSC de type II** sont des cristaux de glace dont la taille moyenne varie entre 1 et 10 μm [40-43]. Ils se forment à la température de congélation de la glace dans la stratosphère, qui varie entre 185 K et 190 K. Ces températures ne sont que très rarement atteintes au-dessus de l'Arctique.

Plusieurs théories de formation de PSC disponibles dans la littérature montrent l'évolution des connaissances sur la microphysique des nuages stratosphériques polaires [37, 44-47].

1.4 Synthèse, contexte de l'étude

1.4.1 Aérosols des sulfates, nitrates et ammonium

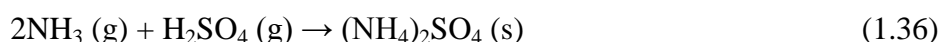
Les aérosols troposphériques sont principalement composés de sels inorganiques, qui représentent 25 à 50% de la masse totale des particules fines [3]. De plus, les particules d'ammonium telles que $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 sont les constituants inorganiques prédominants des aérosols atmosphériques [48, 49], et NaNO_3 est considéré comme un composant commun des aérosols marins [50]. En raison de leur impact potentiel sur l'environnement, les

propriétés du sulfate d'ammonium, des nitrate d'ammonium et nitrate de sodium ont été largement étudiées, autant expérimentalement (par mesure in situ, télédétection, dans les laboratoires) que théoriquement.

Les différents processus de formation de ces aérosols peuvent s'exprimer par les réactions suivantes :

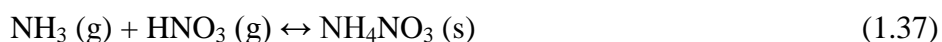
- **Sulfate d'ammonium** $(NH_4)_2SO_4$

L'acide sulfurique H_2SO_4 peut être neutralisé par l'ammoniac NH_3 par nucléation homogène pour former de fines particules de sulfate d'ammonium :



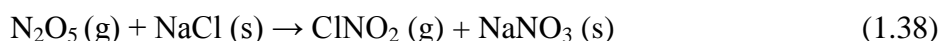
- **Nitrate d'ammonium** NH_4NO_3

Les fines particules de nitrate d'ammonium sont formées par nucléation homogène de l'ammoniac NH_3 et l'acide nitrique HNO_3 dans l'atmosphère :



- **Nitrate de sodium** $NaNO_3$

L'évaporation des embruns marins peut libérer dans l'atmosphère des particules solides de chlorure de sodium $NaCl$ en suspension. Les particules de $NaNO_3$ de mode grossier peuvent se former par condensation hétérogène de $NaCl$ et des espèces gazeuses telles que N_2O_5 , $ClONO_2$ et HNO_3 :



Ces aérosols de sels inorganiques sont hygroscopiques, c'est-à-dire que leurs propriétés (taille, phase, propriétés optiques) seraient fortement influencées en présence d'humidité.

Dans leur travail, Dong *et al.* [51], en utilisant la spectroscopie Raman ont observé l'interaction entre NH_4^+ , SO_4^{2-} et H_2O dans des gouttelettes sursaturées de $(NH_4)_2SO_4$. Ils ont montré que la variation de l'humidité relative n'a pas une influence significative sur les spectres obtenus.

Le diagramme des phases de $H_2SO_4/(NH_4)_2SO_4/H_2O$ a été également étudié en utilisant la spectroscopie infrarouge et la calorimétrie différentielle à balayage [52, 53]. De même la formation de particules de $(NH_4)_2SO_4-H_2O$ [54-56], de la glace [57-60] et la cristallisation de sulfate d'ammonium ont fait l'objet d'étude en laboratoire [61] et d'observations in situ effectuées par Ishizaka *et al.* [62] et Ingle *et al.* [63]. Ces travaux révèlent l'importance de $(NH_4)_2SO_4$ comme noyau de condensation. La nucléation homogène

en présence de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ donne plus de particules de glace et elle est encore plus grande que dans le cas de H_2SO_4 . De plus, l'inclusion de poussière comme des noyaux hétérogènes initie la concurrence entre le dépôt homogène et hétérogène sur l'aérosol. Le coefficient de diffusion du sulfate d'ammonium diminue rapidement avec une concentration croissante dans la région sursaturée $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Dans d'autres travaux, la formation des cristaux à partir des aérosols de sulfate-nitrate-ammonium aqueux, [64, 65] ainsi que l'effet de la nature physique de ces particules sur le forçage radiatif direct [61] ont été traités. Le forçage radiatif direct annuel mondial moyen est très influencé par les aérosols de sulfate-nitrate-ammonium dans l'état cristallin par rapport à ces aérosols à l'état aqueux.

Dawei Hu, Jianmin Che *et al.* [67], et Dawei Hu, Liping Qiao *et al.* [68] ont examiné l'effet de l'humidité et de la taille des particules sur le facteur de croissance du sulfate d'ammonium, nitrate d'ammonium et nitrate de sodium. Ils ont rencontré des difficultés pour la réalisation des expériences très difficile à cause de la sensibilité de ce facteur à l'humidité.

En utilisant la spectroscopie infrarouge Cziczo *et al.* [69] ont étudié la réponse de l'aérosol NH_4NO_3 avec la variation de l'humidité et de la température. Dans ce cas, NH_4NO_3 n'a pas cristallisé à une température dans l'intervalle 298 à 238K. Ces particules dans un système à flux continu ne cristallisent pas et présentent une absorption en eau significative (30% d'humidité relative), inférieure au point de déliquescence théorique de 62% à 298 K. De plus, ce travail montre que la formation d'un solide dihydraté est cinétiquement inhibée à des températures et des humidités relatives communément rencontrées dans la troposphère.

Par ailleurs, les propriétés physiques et chimiques du nitrate de sodium ont été étudiées pendant l'hydratation et la déshydratation qui sont importantes pour élucider le rôle que ces particules jouent dans la chimie et les propriétés radiatives des régions marines [49]. Cette étude montre que les particules de NaNO_3 existent, comme solides amorphes métastables à faible humidité relative qui subissent la croissance hygroscopique continue avec l'augmentation de l'humidité relative.

Les propriétés optiques du nitrate de sodium et du sulfate d'ammonium en fonction de la variation du taux d'humidité [70-72] ont été étudiées, ainsi que le calcul des constantes optiques infrarouges des composés aqueux de sulfate-nitrate-ammonium [73, 74]. Ils montrent que la bande d'absorption à 300 nm est due à deux transitions, dont l'intensité dépend de la température pour le nitrate de sodium. D'autre part, les propriétés optiques conduisent à un forçage radiatif global moyen des aérosols sulfatés anthropiques de $0,81\text{W/m}^2$.

Les propriétés vibrationnelles de ces aérosols inorganiques ont fait l'objet de très peu d'études. Du point de vue expérimental, des études spectroscopiques, infrarouge (IR) [74-83], Raman [81, 85] et de diffusion de neutrons [86] ont été réalisées. Les résultats issus de ces études montrent que les signatures spectroscopiques des aérosols $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sont difficilement exploitables car elles sont écrantées par la non quantification de la teneur en eau de ces particules. De plus, l'analyse des spectres infrarouges obtenus révèlent que le nitrate de sodium subit une transition de phase ordonnée à la phase désordonnée. Quant à l'aspect théorique, le seul travail est celui de Witko *et al.* [87], où ils ont calculé le spectre térahertz du nitrate d'ammonium en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les approximations B3LYP (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr) et PBE0 (version hybride de PBE d'Adamo et Barone), du gradient généralisé (GGA) avec l'approximation PBE (Perdew-Becke-Ernzerhof). Ils montrent que le nitrate d'ammonium phase IV subit une transition de phase vers la phase V.

Dans d'autres travaux théoriques, les propriétés structurales et électroniques du nitrate d'ammonium ont été traitées, à l'aide de calculs *ab initio* dans la DFT-GGA avec pseudopotentiel et onde plane par Sorescu *et al.* [88]. De même, McCarthy *et al.* [89] ont étudié les propriétés électroniques dans l'état fondamental et dans l'état excité du nitrate de sodium en utilisant la méthode de Hartree Fock périodique. Ils ont montré que le nitrate d'ammonium est un isolant. De même, la densité d'état projetée du nitrate de sodium « bulk » et de la surface est analogue indiquant que le profil d'absorption du nitrate dans les deux cas est le même.

1.4.2 Hydrates de l'acide nitrique

Il est usuellement admis que les PSC de type Ia sont constitués d'acide nitrique trihydraté (acronyme anglais NAT) composé de trois molécules d'eau pour une molécule d'acide nitrique $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [30, 90]. D'autres formes d'hydrates existent comme l'acide nitrique dihydraté (acronyme anglais NAD) ($\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [91] ou l'acide nitrique monohydraté (acronyme anglais NAM) ($\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [92] mais leur processus de nucléation nécessite des conditions peu probables dans la stratosphère comme le suggère les études en laboratoire de Salcedo *et al.* [93]. Le diagramme des phases du système $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ est montré [94] dans la figure 1.4. Natsheh *et al.* [95] ont confirmé que l'acide nitrique dihydraté NAD se forme facilement dans la stratosphère et pourrait persister pendant plusieurs jours. Récemment, il a été établi que NAD cristallise à une phase à basse température $\alpha\text{-NAD}$ et une phase à haute température $\beta\text{-NAD}$ [96-98]. Koehler *et al.* [99], Tizek *et al.* [95] ont également

montré que l'acide nitrique trihydraté peut exister sous deux phases, l'une à basse température α -NAT et l'autre à haute température β -NAT.

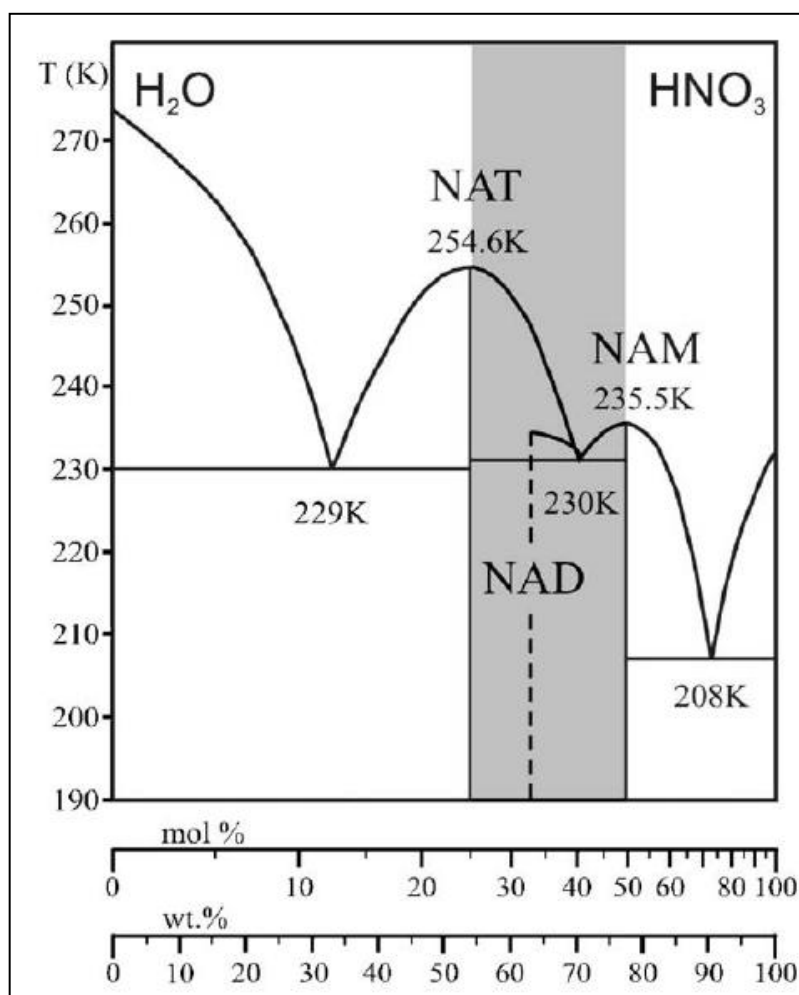


Figure 1.4. Diagramme des phases du système HNO₃-H₂O, d'après [94].

L'identification des hydrates de l'acide nitrique dans l'atmosphère est effectuée par des mesures spectroscopiques qui peuvent être corroborées par des données expérimentales de laboratoire et des travaux théoriques.

A l'heure actuelle, il existe plusieurs travaux de caractérisation des PSC pratiqués avec différents instruments optiques. La plupart des aspects de la stratosphère tels que la température et les rapports de mélange des composés individuels par rapport à la taille, le nombre et la composition des particules d'aérosols peuvent être étudiés. Toutefois, il n'est pas toujours possible de mesurer simultanément tous les aspects atmosphériques des PSC avec la précision nécessaire [43].

Des mesures in situ [101-106] ainsi que des mesures par télédétection depuis le sol, depuis des satellites ou depuis des instruments embarqués à bord de ballons stratosphériques ou d'avions [107-111] ont été réalisées pour analyser les différentes propriétés des PSC comme la composition, la taille, la concentration, le mécanisme de formation ainsi que l'étude des réactions hétérogènes et du mécanisme de dénitrification.

D'autre part, des travaux dans les laboratoires ont été également réalisés dans le même sens, en utilisant différentes techniques de mesures et caractérisation. Des mesures des indices de réfraction des films de l'acide nitrique hydraté $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ à l'état amorphe et cristallin NAM, NAD, utilisant la technique d'interférence optique [112] ont été faites. Récemment, Fernández *et al.* [113] ont déterminé expérimentalement et théoriquement les indices de réfraction et les effets optiques des cristaux de l'acide nitrique et l'acide nitrique monohydraté NAM. L'adsorption de HCl sur des films de H_2O et $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ [114] a été étudiée dans un réacteur à écoulement en interface avec un spectromètre de masse. D'autre part, Peil *et al.* [115] ont fait une caractérisation des hydrates de l'acide nitrique et les réactions hétérogènes de N_2O_5 et HBr en utilisant la spectroscopie à transformée de Fourier. Les publications pionnières de Ritzhaupt et Devlin [116] et Koehler *et al.* [99] ont présenté des spectres infrarouges (IR), de l'acide nitrique monohydraté, dihydraté et trihydraté (NAM, NAD et NAT) qui sont encore utilisés comme références à ce jour. Des spectres infrarouges et une analyse des films de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ont été réalisés par la suite [117, 118]. Une série d'articles ont traité des spectres infrarouges des hydrates de l'acide nitrique NAM, NAD et NAT [119] et des deux phases de NAD : α -NAD et β -NAD [120].

La cinétique de cristallisation des films de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ représentatifs des nuages stratosphériques polaires [94] et de l'acide nitrique dihydraté NAD [121] a été étudiée. Dans leur travail, Maté *et al.* [122] ont traité les effets de l'orientation des films de l'acide nitrique dihydraté, en utilisant les spectres infrarouges de transmission- absorption. Les travaux de Grothe *et al.* [120, 123] sont les seules études expérimentales Raman de NAM, α - et β -NAD, α - et β -NAT .

Pour améliorer la compréhension des propriétés des hydrates de l'acide nitrique, des simulations numériques sont un outil précieux en complétant l'interprétation des résultats expérimentaux. La première étude théorique a traité les propriétés structurale et électronique de l'acide nitrique monohydraté cristallin NAM en utilisant la méthode de Hartree Fock (HF) [124]. L'interaction de HCl avec NAT cristallin [125] a été faite avec la méthode DFT en utilisant l'approximation (Becke-Lee-Yang-Parr) BLYP [126, 127] et celle de la densité locale (LDA) [128]. Scott *et al.* [129] ont étudié les propriétés structurales et les énergies de

liaisons des complexes de $\text{HNO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ avec ($n = 1-4$) en utilisant la théorie de Moller-Plesset à second ordre (MP2) [130, 131] et l'approximation B3LYP [127, 132].

La première étude traitant les propriétés structurales et vibrationnelles en utilisant les méthodes semi-empirique et quantique HF, MP2 et l'approximation BLYP a été menée sur le complexe de l'acide nitrique monohydraté sous différentes formes [133]. D'autre part, le traitement des structures et des modes de vibrations des complexes $\text{HNO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ avec ($n = 0-4$) a été effectué en utilisant la méthode MP2 [134], suivi par le travail de Escibano, Couceiro *et al.* [135] avec l'approximation B3LYP combiné à un travail expérimental. Des études des propriétés vibrationnelles des complexes de NAD et NAT pour connaître la coexistence des conformations moléculaires α et β [136, 137] ont été faites en utilisant l'approximation B3LYP.

Les seuls travaux traitant de l'état cristallin des hydrates de l'acide nitrique sont de Sullivan *et al.* [138], Walker *et al.* [139], Escibano, Torre *et al.* [138]. L'étude de Sullivan *et al.* [138] traite le cas du NAT en utilisant un calcul *ab initio* dynamique moléculaire avec l'approximation BLYP. Walker *et al.* [139] ont étudié le cas du NAM à haute pression dans l'intervalle de température 222K-248K par le calcul *ab initio* dynamique moléculaire en utilisant l'approximation de Perdew et Wang (PW91) [141]. Le calcul théorique d'Escibano, Torre *et al.* [140] a été effectué sur des modes de vibration de NAM, β -NAD et β -NAT à basse fréquence ($< 175 \text{ cm}^{-1}$ et $1000-1100 \text{ cm}^{-1}$ pour le spectre Raman et infrarouge respectivement) en utilisant l'approximation PW91.

On remarque également que dans la référence [140] seules les fréquences de vibration des phases monohydraté NAM, dihydraté β -NAD, et trihydraté β -NAT à basse fréquence ont été étudiées.

On note que les résultats des calculs des propriétés structurales et vibrationnelles de l'ensemble des travaux cités présentent une certaine disparité et dépendent fortement de la méthode de calcul employée. Dans le cas des complexes, les fonctions d'onde utilisées tiennent compte de tous les électrons. Par contre, à l'état cristallin tous les travaux présentés sont basés sur des méthodes à pseudopotentiel. De plus, tous les calculs qui utilisent la théorie de la fonctionnelle de la densité avec différentes approximations donnent des résultats où l'écart par rapport aux données de la littérature est significatif.

L'analyse des travaux menés sur le sulfate d'ammonium, nitrate d'ammonium et nitrate de sodium montrent que seulement des études expérimentales de spectre infrarouge ont été réalisées. De même, l'ensemble des travaux théoriques des propriétés structurales et vibrationnelles des hydrates de l'acide nitrique cristallin monohydraté NAM, dihydraté α -

NAD, et trihydraté β -NAT que nous venons d'examiner indique qu'ils sont encore incomplets.

Ce travail de recherche s'inscrit dans cette problématique. Le premier objectif est l'étude des propriétés structurales et vibrationnelles dans l'infrarouge de sulfate d'ammonium, nitrate d'ammonium et nitrate de sodium par des calculs *ab initio* avec la DFT dans différentes approximations.

Le deuxième objectif est le traitement des propriétés structurales et vibrationnelles de l'acide nitrique cristallin monohydraté NAM, dihydraté α -NAD, et trihydraté β -NAT (175-20 cm^{-1} et 4000-600 cm^{-1} pour les spectres Raman et infrarouge respectivement) en utilisant la DFT dans l'approximation hybride B3LYP.

Nous allons effectuer ces calculs *ab initio* en utilisant le code CRYSTAL06 [142].

Références

- [1] D. Ehhalt, M. Prather, F. Dentener, R. Derwent, E. Dlugokencky, E. Holland, E. Isaksen, J. Katima, V. Kirchhoff, P. Matson, P. Midgley, M. Wang, (2001): Observed Climate Variability and Change. In: *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Houghton, J.T., Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 881 pp.
- [2] P. Forster, V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D. W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D. C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz, and R. V. Dorland: Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. In: *Climate Change 2007: the physical science basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)], IPCC report, 2007.
- [3] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. J. Pitts, *Chemistry of the upper and lower atmosphere - theory, experiments and applications*, San Diego, Academic Press (2000).
- [4] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*. Wiley, New York, pp. 102, ISBN 0-471-17816-0 (1998).
- [5] I.S.A. Isaksen, C. Granier, G. Myhre, T.K. Berntsen, S.B. Dalsøren, M. Gauss, Z. Klimont, R. Benestad, P. Bousquet, W. Collins, T. Cox, V. Eyring, D. Fowler, S. Fuzzi, P. Jockel, P. Laj, U. Lohmann, M. Maione, P. Monks, A.S.H. Prevot, F. Raes, A. Richter, B. Rognerud, M. Schulz, D. Shindell, D.S. Stevenson, T. Storelvmo, W.C. Wang, M. van Weele, M. Wild, D. Wuebbles, *Atmos. Environ.*, 43 (2009) 5138.
- [6] Marcos Sebastiao de Paula Gomes, Maria Silvia Muylaert de Araujo, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 15 (2011) 780.
- [7] P. R. Buseck, M. Posfai, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 96 (1999) 3372.
- [8] IPCC, 2013: Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- [9] H. Liao, and J. Seinfeld, *J. Geophys. Research*, 103 (1998), 645.

- [10] A. Slingo, T. P. Ackerman, R. P. Allan, E. I. Kassianov, S. A. McFarlane, G. J. Robinson, J. C. Barnard, M. A. Miller, J. E. Harries, J. E. Russell, and S. Dewitte, *Geophys. Research Lett.*, 33, 124817, doi :10.1029/2006GL027869, (2006).
- [11] M. Mallet, P. Tulet, D. Serça, F. Solmon, O. Dubovik, J. Pelon, V. Pont, and O. Thouron, *Atmos. Chem. Phys.*, 9 (2009) 7143.
- [12] U. Lohmann, and J. Feichter, *Atmos. Chem. Phys.*, 5 (2005) 715.
- [13] D. Liao, J. Creason, C. Shy, R. Williams, R. Watts, and R. Zweidinger, *Environ. Health Perspect.*, 107 (1999) 521.
- [14] K. Donaldson, V. Stone, A. Seaton, and W. MacNee, *Environ. Health Perspect.*, 109 (2001) 523.
- [15] R. J. Delfino, C. Sioutas, and S. Malik, *Environ. Health Perspect.*, 113 (2005) 946.
- [16] R.J. Strutt, *R. Soc. (London) Proc. Ser. A.*, 94 (1918) 260.
- [17] C. Fabry, M. Buisson, *J. Phys. Rad.*, 2 (1921) 197.
- [18] G.M.B. Dobson, D.N. Harrison, *R. Soc. (London) Proc. Ser. A.*, 110 (1926) 660.
- [19] S. Chapman, *R. Meteorol. Soc. Mem.*, 3 (1930) 103.
- [20] D.R. Bates, M. Nicolet, *Publ. Astron. Soc. Pac.*, 62 (1950) 106.
- [21] P.J. Crutzen, *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 96 (1970) 320.
- [22] R.S. Stolarski, R.J. Cicerone, *Can. J. Chem.*, 52(1974) 1610.
- [23] M.B. McE Iroy, R.J. Salawitch, S.C. Wofsy, J.A. Logan, *Nature*, 321 (1986) 759.
- [24] J.C. Farman, B. G. Gardiner, J. D. Shanklin, *Nature*, 315 (1985) 207.
- [25] R.D. Bojkov, C.S. Zerefos, D.S. Balis, I.C. Ziomas, A.F. Bais, *Geophys. Res. Lett.*, 20 (1993) 1351.
- [26] R.D. Bojkov, V.E. Fioletov, D.S. Balis, C.S. Zerefos, T.V. Kadygrova, A.M. Shalamjansky, *Geophys. Res. Lett.*, 22 (1995) 2729.
- [27] R.L. Salawitch, *Science*, 261 (1993) 1146.
- [28] J.G. Anderson, W.H. Brune, M.H. Proffitt, *J. Geophys. Res.*, 94 (1989) 465.
- [29] S. Solomon, R.R. Garcia, F.S. Rowland, D.J. Wuebbles, *Nature*, 321 (1986) 755.
- [30] P.J. Crutzen, F. Arnold, *Nature*, 324 (1986) 651.
- [31] M.P. McCormick, H.M. Steele, P. Hamill, W.P. Chu, *J. Atmos. Sci.*, 39 (1982) 1387.
- [32] J.L. Stanford, J.S. Davis, *Am. Meteorol. Soc.*, 55 (1974) 213.
- [33] M.P. McCormick, C. R. Trepte, *Geophys. Res. Lett.*, 13 (1986) 1276.
- [34] L.R. Poole, M. C. Pitts, *J. Geophys. Res.*, 99 (1994) 13083.
- [35] E. Browell, C.F. Butler, S. Ismail, P.A. Robinette, A.F. Carter, N.S. Higdon, O.B. Toon, M.R. Schoeberl, *Geophys. Res. Lett.*, 17 (1990) 385.

- [36] O.B. Toon, E.V. Browell, S. Kinne, J. Jordan, *Geophys. Res. Lett.*, 17 (1990) 393.
- [37] A. Tabazadeh, R.P. Turco, K. Drdla, M.Z. Jacobson, O.B. Toon, *Geophys. Res. Lett.*, 21 (1994) 1619.
- [38] K. Drdla, A. Tabazadeh, R.P. Turco, J.E. Jacobson, J.E. Dye, C. Twohy, D. Baumgardner, *Geophys. Res. Lett.*, 21 (1994) 1327.
- [39] K.S. Carslaw, S.L. Clegg, P. Brimblecombe, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 557.
- [40] E. Hesstvedt, *Geophys. Norv.*, 20 (1960) 1.
- [41] G.V. Ferry, E. Neish, M. Schultz, R.F. Pueschel, *J. Geophys. Res.*, 94 (1989) 16459.
- [42] X. Wang, D.V. Michelangeli, *China Particuology*, 4 (2006) 261.
- [43] D. Lowe, A.R. MacKenzie, *J. Atmos. Solar-Ter. Phys.*, 70 (2008) 13.
- [44] P. Hamill, O.B. Toon, *Physics Today*, 14 (1991) 34.
- [45] A.R. MacKenzie, M. Kulmala, A. Laaksonen, T. Vesala, *J. Geophys. Res.*, 100 (1995) 11275.
- [46] M.A. Tolbert, *Science*, 272 (1996) 1597.
- [47] T. Koop, K. Carslaw, *Science*, 272 (1996) 1638.
- [48] J. J. Renard, S. E. Calidonna, M. V. Henley, *J. Hazardous Mat.*, 108 (2004) 29.
- [49] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley and Sons Inc, New York.
- [50] R. C. Hoffman, A. Laskin, B. J. Finlayson-Pitts, *J. Aerosol Sci.*, 35 (2004) 869.
- [51] J. L. Dong, X. H. Li, L. J. Zhao, H.S. Xiao, F. Wang, X. Guo, and Y. H. Zhang, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 12170.
- [52] J. Xu, D. Imre, R. McGraw, and I. Tang, *J. Phys. Chem.*, B 102 (1998) 7462.
- [53] K. D. Beyer, J. R. Bothe, and N. Burmann *J. Phys. Chem.*, A111 (2007) 479.
- [54] B. H. Larson and B. D. Swanson, *J. Phys. Chem.*, A 110 (2006) 1907.
- [55] M. N. Chan, C. K. Chan, *Atmos. Environ.*, 41 (2007) 4423.
- [56] R. Mohan, O. Kaytancioglu, A. S. Myerson, *J. Cryst. Growth*, 217 (2000) 393.
- [57] H. M. Hung, A. Malinowski, and S. T. Martin *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 293.
- [58] A. Hazra , S. Paul , U. K. De, S. Bhar and K. Goswami, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater*, 47 (2003) 45.
- [59] A. K. Bertram, T. Koop, L. T. Molina, and M. J. Molina, *J. Phys. Chem.*, A 104 (2000) 584.
- [60] P. S. Bhattacharjee1, Y. C. Sud, X. Liu, G. K. Walker, R. Yang, and J. Wang, *Ann. Geophys.*, 28 (2010) 621.
- [61] H. Hojjati, S. Rohani, *Chem. Eng. Process.*, 44 (2005) 949.

- [62] S. Ishizaka , T. Wada, N. Kitamura, *Chem. Phys. Lett.*, 506 (2011) 117.
- [63] A. N. Dingle and B. M. Joshi, *Atmos. Environ.*, 8 (1974) 1119.
- [64] J. C. Schlenker and S. T. Martin *J. Phys. Chem.*, A 109 (2005) 9980.
- [65] J. C. Schlenker, A. Malinowski, S. T. Martin, H. M. Hung, and Y. Rudich, *J. Phys. Chem.*, A 108 (2004) 9375.
- [66] S. T. Martin, H. M. Hung, R. J. Park, D. J. Jacob, R. J. D. Spurr, K. V. Chance, and M. Chin, *Atmos. Chem. Phys.*, 4 (2004) 183.
- [67] D. Hu, J. Chen, X. Ye, L. Li , X. Yang, *Atmos Environ.*, 45 (2011) 2349.
- [68] D. Hu, L. Qiao, J. Chen, X. Ye, X. Yang, T. Cheng, W. Fang, *Aerosol Air Qual. Res.*, 10 (2010) 255.
- [69] D. J. Cziczo and J. P. D. Abbatt *J. Phys. Chem.*, A 104 (2000) 2038.
- [70] Keith Eric Grant, Catherine C. Chuang, Allen S. Grossman, Joyce E. Penner., *Atmos. Environ.*, 33 (1999) 2603.
- [71] V. Anan'ev, M. Miklin, *Opt. Mat.*, 14 (2000) 303.
- [72] J. Michel Flores, R. Z. Bar-Or, N. Bluvshstein, A. Abo-Riziq, A. Kostinski, S. Borrmann, I. Koren, I. Koren, and Y. Rudich, *Atmos. Chem. Phys.*, 12 (2012) 5511.
- [73] Gregory J. Boera, Irina N. Sokolika, Scot T., Martin J. *Quant. Spectrosc. Ra.*, 108 (2007) 39.
- [74] Gregory J. Boera, Irina N. Sokolika, Scot T. Martin, *J. Quant. Spectrosc. Ra.*, 108 (2007) 17.
- [75] H. B. Wu, M. N. Chan, C. K. Chan, *Aerosol Sci. Technol.*, 41 (2007) 581.
- [76] T. G. Koch, N. S. Holmes, T. B. Roddis, J. R. Sodeau, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 11402.
- [77] A. Théorêt, C. Sandorfy, *Can .J. Chem.*, 42 (1964) 57.
- [78] G. Rubasinghege, S. N. Spak, C. O. Stanier, G. R. Carmichael, V. H. Grassian, *Environ. Sci. Technol.*, 45 (2011) 2691.
- [79] S. F. A. Kettle, U. A. Jayasooriya, L. J. Norrbytt, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 5971.
- [80] D. D. Weis, G. E. Ewing, *J. Geophys. Res: Atmosphere*, 101 (1996) 18709.
- [81] B. H. Torrie, C. C. Lin, O.S. Binbrek, A. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids*, 33 (1972) 697.
- [82] Mark. J. Harris, Ekhard K. H. Salje, Bernd K. Güttler, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2 (1990) 5517.
- [83] R. M. Hexter, *Spectrochimic. Acta.*, 10 (1968) 291.
- [84] R. Eckhardt, D. Ewers, L. J. Slutsky, *Spectrochim. Acta.*, 26A (1970) 2033.

- [85] Z. Iqbal, C.W. Christoe, *Solid State Commun.*, 18 (1976) 269.
- [86] J. Lefebvret, R. Curratt, R. Fouret, M. More, *J. Phys. C: Solid. St. Phys.*, 13 (1980) 4449.
- [87] E. M. Witko, W. D. Buchanan, T. M. Korter, *J. Phys. Chem. A.*, 115 (2011) 12410.
- [88] Dan C. Sorescu and Donald L. Thompson., *J. Phys. Chem. A.*, 105 (2001)720.
- [89] Maureen I. McCarthy, Kirk A. Peterson, and Wayne P. Hess., *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 6708.
- [90] O.B. Toon, P. Hamill, R.P. Turco, J. Pinto, *Geophys. Res. Lett.*, 13 (1986) 1284.
- [91] A.Tsias, A. J. Prenni, K. S. Carslaw, T. P. Onasch, B. P. Luo, M. A. Tolbert, T. Peter, *Geophys. Res. Lett.*, 24 (1997) 2303.
- [92] K.S.Carslaw, T. Peter, J.T. Bacmeister, S.D. Eckermann, *J. Geophys. Res.*, 104 (1999) 1927.
- [93] D. Salcedo, L.T. Molina, M.J. Molina, *Geophys. Res. Lett.*, 27 (2000) 193.
- [94] A.A. Natsheh, A.B. Nadykto, K.V. Mikkelsen, F. Yu, J. Ruuskanen, *Chem. Phys. Lett.*, 426 (2006) 20.
- [95] T.R. Tisdale, A.M. Middelbrook, A.J. Prenni, M.A. Tolbert, *J.Phys.Chem.*, 101 (2002) 2112.
- [96] G. Ritzhaupt, J.P. Devlin, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 90.
- [97] N. Leburn, F. Mahe, J. Lamiot, M. Foulon, J.C. Petit, D. Prevost, *Acta. Cryst.*, B57 (2001) 27.
- [98] N. Leburn, F. Mahe, J. Lamiot, M. Foulon, J.C. Petit, *Acta. Cryst.*, C 57 (2001) 1129.
- [99] B.G. Koehler, A.M. Middlebrook, M.A. Tolbert, *J. Geophys. Res.*, 97 (1992) 8065.
- [100] H. Tizek, E. Knözinger, H. Grothe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6 (2004) 972.
- [101] D. J. Hofmann, T. Deshler, *Geophys. Res. Lett.*, 17 (1990) 2185.
- [102] D. J. Hofmann, T. Deshler, F. Arnold, H. Schlager., *Geophys. Res. Lett.*, 17 (1990) 1279.
- [103] J. E. Dye, D. Baumgardner, B.W. Gandrud, S.R. Kawa, K.K. Kelly, M. Loewenstein, G.V. Ferry, K.R. Chan, B.L. Gary, *J. Geophys. Res.*, 97 (1992) 8012.
- [104] L. Stefanutti, A.R. Mackenzie, S. Balestri, V. Khattatov, G. Fiocco, E. Kyrö, T. Peter, *J. Geophys. Res.*, 104 (1999) 23941.
- [105] M.J. Northway, R.S. Gao, P.J. Popp, J.C. Holecek, D.W. Fahey, K.S. Carslaw, M.A. Tolbert, L.R. Lait, S. Dhaniyala, R.C. Flagan, P.O. Wennberg, M.J. Mahoney, R.L. Hemann, G.C. Toon, T.P. Bui, *J. Geophys. Res.*, 107 (2002) 8298.
- [106] T. Wegner¹, J.U. Grooß, M. von Hobe, F. Stroh, O. Sumińska-Ebersoldt, C. M. Volk, E. Hösen, V. Mitev, G. Shur, R. Müller, *Atmos. Chem. Phys.*, 12 (2012) 11095.

- [107] M.P. McCormick, W.P. Chu, G.W. Grams, P. Hamill, B.M. Hermann, T.J. Swissler, *Science*, 214 (1981) 328.
- [108] M. Maturilli, R. Neuber, P. Massoli, F.Cairo, A. Adriani, M.L. Moriconi, G.D. Donfrancesco, *Atmos. Chem. Phys.*, 5 (2005) 2081.
- [109] L. Poole, C. Trepte, V. Harvey, G. Toon, R.L. Van Valkenburg, *Geophys. Res. Lett.*, 30 (2003) 2216.
- [110] K.M. Lee, J.H. Park, Y. Kim, W. Choi, H.K. Cho, S.T. Massie, Y. Sasano, Y. Yokota, *J. Geophys. Res.*, 108 (2003) 4228.
- [111] F. Khosrawi, J. Urban, M. C. Pitts, P. Voelger, P. Achtert, M. Kaphlanov, D. Murtagh, K.H. Fricke, *Atmos. Chem. Phys.*, 11 (2011) 11379.
- [112] B.S. Berland, D.R. Haynes, K.L. Foster, M.A. Tolbert, S.M. George, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 4358.
- [113] D. Frenández-Torre, R. Escribano, V.J. Herrero, B. Maté, A. Moreno, I.K. Ortega, *J. Phys. Chem., B* 109 (2005) 18010.
- [114] L.T. Chu, M.T. Leu, L.F. Keyser, *J. Phys. Chem* 97 (1993) 7779.
- [115] S. Peil, S. Seisel, O. Scherms, *J. Mol. Struct.*, 348 (1995) 449.
- [116] G. Ritzhaupt, J.P. Devlin, *J.Phys.Chem.*, 95 (1991) 90.
- [117] T. L. Tso, M.T. Leu, *Anal.Sci.*, 12 (1996) 615.
- [118] R. H. Smith, M.T. Leu, L.F. Keyser, *J. Phys. Chem*, 95 (1991) 5924.
- [119] M. Sato, O. Setokuchi, K.M.T. Yamada, T. Ibusuki, *Vibr. Spectrosc.*, 31 (2003) 167.
- [120] H. Grothe, C.E.L. Myhre, H. Tizek, *Vibr. Spectrosc.*, 34 (2004) 55.
- [121] R. S. Disselkamp, S.E. Anthony, A.J. Prenni, T.B. Onasch, M.A. Tolbert, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 9127.
- [122] B. Maté, I.K. Ortega, M.A. Morero, V.J. Herrero, R. Escribano, *J. Phys. Chem., B* 110 (2006) 7396.
- [123] H. Grothe, C.E.L. Myhre, C.J. Nielson, *J. Phys. Chem., A* 110 (2006) 171.
- [124] R.D. Poshusta, D.C. Tseng, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 7295.
- [125] Y.A. Mantz, F.M. Geiger, L.T. Molina, M.J. Molina, B.L. Trout, *J. Phys. Chem., A* 106 (2002) 6972.
- [126] A. D. Becke, *Phys. Rev.*, A 38 (1988) 3098.
- [127] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev*, B 37 (1988) 785.
- [128] S. Goedecker, M.P. Teter, J. Hutter, *Phys. Rev*, B 54 (1996) 1703.
- [129] J.R. Scott, J.B. Wrigh, 108 (2004) 10578.
- [130] R. Krishnan, M.J. Frisch, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 72 (1980) 4244.

- [131] C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46 (1934) 618.
- [132] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [133] G. Tóth, *J.Phys.Chem.*, A 101 (1997) 8871.
- [134] P.R. McCurdy, W.P. Hess, S. Xantheas, *J. Phys. Chem.*, A 106 (2002) 7628.
- [135] R. Escribano, M. Couceiro, P.C. Gomez, E. Carraso, M.A. Moreno, V. Herrero, *J. Phys. Chem.*, A 107 (2003) 651.
- [136] A. Al Natsheh, A.B. Nadykto, K. V. Mikkelsen, F. Yu, J. Ruuskanen, *Chem. Phys. Lett.*, 426 (2006) 20.
- [137] A. Al Natsheh, K.V. Mikkelsen, J. Ruuskanen, *Chem. Phys.*, 324 (2006) 210.
- [138] D.M. Sullivan, K.M. Bagchi, E. Tuckerman, M.L. Klein, *J. Phys. Chem.*, A 103 (1999) 8678.
- [139] M. Walker, C.A. Morrison, D.R. *Phys. Rev.*, B 72 (2005) 224106-1.
- [140] R.M. Escribano, D.F. Torre, V.J. Herrero, B.M. Llorente, B. Maté, I.K. Ortega, H. Grothe, *Vibr. Spectroc.*, 43 (2007) 254.
- [141] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev.*, B 46 (1992) 6671.
- [142] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, *CRYSTAL06 User's manual*. University of Torino, Torino, Italy, (2006).

Chapitre 2

Concepts et Méthodes de Calcul

Dans la première partie, nous décrivons le problème relatif à la résolution de l'équation de Schrödinger, nous exposerons l'approximation de Born-Oppenheimer avant d'aborder la théorie Hartree-Fock de façon générale; puis en particulier dans le cas du gaz homogène d'électrons et pour les systèmes périodiques adapté dans le logiciel CRYSTAL06. Nous terminons par la description de la théorie de la fonctionnelle de la densité et les différentes approximations utilisées généralement pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation. Dans la deuxième partie, nous décrivons l'ensemble des fonctions de base utilisé dans la représentation des orbitales cristallines implémentées dans le code CRYSTAL06. La dernière partie porte sur les fréquences de vibration. Il est important compte tenu de l'approche périodique considérée de bien mettre en évidence de façon claire, les relations générales existant entre le réseau direct et le réseau réciproque.

2.1 Réseau direct et réseau réciproque

Soient \mathbf{i} , \mathbf{j} et \mathbf{k} les vecteurs unitaires définissant le repère cartésien et \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 et \mathbf{a}_3 les vecteurs de base du réseau direct, on exprime les composantes cartésiennes des vecteurs \mathbf{a}_i sous la forme:

$$\begin{cases} \mathbf{a}_1 = a_{1x}\mathbf{i} + a_{1y}\mathbf{j} + a_{1z}\mathbf{k} \\ \mathbf{a}_2 = a_{2x}\mathbf{i} + a_{2y}\mathbf{j} + a_{2z}\mathbf{k} \\ \mathbf{a}_3 = a_{3x}\mathbf{i} + a_{3y}\mathbf{j} + a_{3z}\mathbf{k} \end{cases} \quad (2.1)$$

La matrice A des composantes de ces vecteurs de base étant:

$$A = \begin{pmatrix} a_{1x} & a_{1y} & a_{1z} \\ a_{2x} & a_{2y} & a_{2z} \\ a_{3x} & a_{3y} & a_{3z} \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

Les vecteurs de translation du réseau réciproque notés \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 et \mathbf{b}_3 , sont définis de manière à vérifier la relation:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = a_{ix} \cdot b_{jx} + a_{iy} \cdot b_{jy} + a_{iz} \cdot b_{jz} = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.3)$$

Les vecteurs \mathbf{b}_j peuvent être écrits en fonction de leurs composantes cartésiennes de la manière suivante:

$$\begin{cases} \mathbf{b}_1 = b_{1x}\mathbf{i} + b_{1y}\mathbf{j} + b_{1z}\mathbf{k} \\ \mathbf{b}_2 = b_{2x}\mathbf{i} + b_{2y}\mathbf{j} + b_{2z}\mathbf{k} \\ \mathbf{b}_3 = b_{3x}\mathbf{i} + b_{3y}\mathbf{j} + b_{3z}\mathbf{k} \end{cases} \quad (2.4)$$

On note B la matrice des composantes des vecteurs du réseau réciproque:

$$B = \begin{pmatrix} b_{1x} & b_{1y} & b_{1z} \\ b_{2x} & b_{2y} & b_{2z} \\ b_{3x} & b_{3y} & b_{3z} \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

Par définition, la zone de Brillouin est la maille de Wigner-Seitz dans le réseau réciproque. Le volume de la maille dans le réseau réciproque correspond au volume de la zone de Brillouin (BZ). Ce volume est noté V_{BZ} et est donné indifféremment par les produits:

$$V_{BZ} = (\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2) \cdot \mathbf{b}_3 = (\mathbf{b}_3 \times \mathbf{b}_1) \cdot \mathbf{b}_2 = (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) \cdot \mathbf{b}_1 \quad (2.6)$$

Ou

$$V_{BZ} = |\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2| \cdot k b_3 = |\mathbf{b}_3 \times \mathbf{b}_1| \cdot j b_2 = |\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3| \cdot i b_1 \quad (2.7)$$

On simplifie par :

$$V_{BZ} = \frac{2\pi}{a_3} |\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2| = \frac{2\pi}{a_2} |\mathbf{b}_3 \times \mathbf{b}_1| = \frac{2\pi}{a_1} |\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3| \quad (2.8)$$

En utilisant la relation (2.3), on définit V_{Dir} comme le volume de la maille dans le réseau direct:

$$V_{BZ} = \frac{(2\pi)^3}{V_{Dir}} \quad (2.9)$$

Le vecteur de translation de l'espace direct est noté \mathbf{g} et est défini par:

$$\mathbf{g} = g_1 \cdot \mathbf{a}_1 + g_2 \cdot \mathbf{a}_2 + g_3 \cdot \mathbf{a}_3 \quad (2.10)$$

Les coefficients g_i sont des nombres entiers. Le vecteur de translation général de l'espace réciproque, noté \mathbf{K} , est défini comme:

$$\mathbf{K} = K_1 \cdot \mathbf{b}_1 + K_2 \cdot \mathbf{b}_2 + K_3 \cdot \mathbf{b}_3 \quad (2.11)$$

Les coefficients K_i sont des entiers. En utilisant la relation (2.3), on a :

$$\mathbf{g} \cdot \mathbf{K} = 2n\pi \quad (2.12)$$

où n est un nombre entier. La relation (2.12) donne :

$$\exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{K}) = 1 \quad (2.13)$$

Le vecteur général \mathbf{k} de l'espace réciproque peut être exprimé en fonction de ses projections k_1, k_2, k_3 le long des vecteurs du réseau réciproque comme :

$$\mathbf{k} = k_1 \cdot \mathbf{b}_1 + k_2 \cdot \mathbf{b}_2 + k_3 \cdot \mathbf{b}_3 \quad (2.14)$$

En général, les termes k_i ne sont pas entiers.

2.2 Méthodes de calcul

Avec le début du vingtième siècle, les lois de la mécanique classique mises en œuvre par Isaac Newton ne permettaient plus de décrire le comportement de petites particules, telles que les électrons, les noyaux, etc... A partir de la fin des années 1920, on pouvait commencer à connaître, en quelque sorte, la morphologie et la physiologie moléculaires. Celle-ci peut être vue comme la théorie quantique de la structure électronique des atomes et des molécules. Elle a engendré diverses approches allant des méthodes semi-empiriques, qui s'appuient partiellement sur des paramètres déduits de l'expérience, aux méthodes dites *ab initio*, c'est-à-dire ne nécessitant aucune connaissance antérieure de quelques données expérimentales que ce soit [1]. Avec le développement des calculateurs, la chimie quantique *ab initio* a rendu possible l'étude des systèmes de plus en plus complexes. Le couplage entre la chimie quantique et l'informatique, a engendré des logiciels performants, dont certains appliqués de manière spécifique à l'étude des propriétés des systèmes en phases condensées.

Des modèles de potentiels dérivés des propriétés du cristal ont l'avantage de pouvoir être utilisés afin de traiter un grand nombre de systèmes très rapidement, mais souffrent du fait que les potentiels ne soient pas toujours transférables [2, 3]. En conséquence, il est préférable quand la taille du système le permet, d'utiliser une approche de type *ab initio*.

L'approche originale due à Hartree et Fock (HF) [4] utilise une fonction d'onde antisymétrique construite sur des états mono-électroniques pour modéliser un système à plusieurs électrons. Mais, cette approche a l'inconvénient de ne pas prendre en compte la

corrélation électronique, nécessaire pour reproduire de manière viable, certaines propriétés chimiques et physiques. Alors que de nombreux travaux ont été effectués, les méthodes d'interaction de configurations qui corrigent la non prise en compte de la corrélation électronique par la méthode de Hartree - Fock, sont plus encore d'actualité pour des systèmes atomiques et moléculaires, que pour des systèmes à l'état solide [5-7]. Pour ce type de systèmes, Hohenberg et Kohn [8], et Kohn et Sham [9] ont formulé une approche originale fondée sur l'exploitation des propriétés émanant de la densité électronique de l'état fondamental, c'est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Dans cette approche, la difficulté primordiale est celle de l'évaluation de l'énergie d'échange et de corrélation. Plusieurs approximations permettant d'évaluer cette énergie existent dans la littérature. La performance de ces approximations change non seulement avec la nature des systèmes examinés, mais aussi avec le type de propriétés étudiées.

2.2.1 L'équation de Schrödinger

Principalement, nous voulons résoudre l'équation de Schrödinger à plusieurs corps pour un ensemble d'atomes dans une configuration donnée, c'est-à-dire:

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (2.15)$$

où H est l'Hamiltonien à plusieurs corps, et Ψ_i la fonction d'onde correspondante au $i^{\text{ème}}$ état d'énergie E_i . En général, Ψ_i est une fonction du spin de l'électron et de ses coordonnées ainsi que des positions des noyaux. La résolution exacte de l'équation (2.15) n'est possible que dans le cas de l'atome d'hydrogène. L'Hamiltonien du système s'exprime comme la somme d'une contribution cinétique et potentielle (en unités atomiques: la constante réduite de Planck $\hbar = 1$, la masse m_e de l'électron $m_e = 1$, et la charge e de l'électron $e = 1$) et on a:

$$\begin{aligned} H &= T_N + T_e + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_K \frac{\Delta_K}{M_K} - \frac{1}{2} \sum_j \Delta_j - \sum_i \sum_K \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_K \sum_{L>K} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \end{aligned} \quad (2.16)$$

où (K, L) et (i, j) sont respectivement les indices relatifs aux noyaux et aux électrons, Z_K la charge nucléaire du noyau K, r_{ij} la distance entre l'électron i et l'électron j, r_{iK} la distance noyau-électron et R_{KL} la distance noyau-noyau.

2.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

En raison de la masse disproportionnée des noyaux par rapport à celle d'un électron, on suppose que les mouvements des noyaux ne font que moduler la fonction d'onde électronique. On a donc :

$$\Psi_{\text{totale}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \gamma(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.17)$$

$\gamma(\mathbf{R})$ est une amplitude qui dépend des positions \mathbf{R} des noyaux, et $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est une solution de l'équation :

$$\{T_e + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} - E\}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 0 \quad (2.18)$$

En remplaçant l'équation (2.17) dans l'équation (2.16), en combinant avec l'équation (2.15), en multipliant de part et d'autre par $\Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, et en intégrant sur \mathbf{r} (coordonnées électroniques), on obtient :

$$\{T_e + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} - E\}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 0 \quad (2.19)$$

$$\{T_N(\mathbf{R}) + E(\mathbf{R}) + W(\mathbf{R}) - E_T\}\gamma(\mathbf{R}) = \sum_a \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{1}{M_a} \nabla_a \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_a \gamma(\mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (2.20)$$

La somme porte sur les noyaux. Le terme E_T représente l'énergie totale des noyaux. La partie gauche est l'équation de Schrödinger pour les noyaux se déplaçant dans un potentiel $E + W$, où :

$$W(\mathbf{R}) = - \sum_a \frac{1}{2M_a} \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_a^2 \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (2.21)$$

est dû aux mouvements des électrons avec les noyaux. $W(\mathbf{R})$ est faible et négligeable. La partie droite de l'équation (2.20) est nulle si $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est réelle et correspond à un état fondamental non dégénéré. Dans le cas inverse, ce terme est une perturbation faible mais il peut être important dans le cas d'un état fondamental dégénéré. Il peut mener à une perte de symétrie comme dans le cas d'une distorsion de Jahn - Teller [10]. Les mouvements des ions et des électrons sont découplés si la partie droite est négligée. Les noyaux étant fixes, il convient de parler de limite athermique. Cet état correspond à une température nulle et à une énergie de point zéro nulle. Le terme $E(\mathbf{R})$ est l'énergie potentielle moyenne des ions pour l'état $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ et le minimum de E représente donc l'état fondamental du système.

2.2.3 La méthode de Hartree-Fock

L'une des manières de construire la fonction d'onde d'un système à plusieurs corps, $\Psi(\mathbf{r})$, est d'utiliser un simple déterminant de Slater de N orbitales de spin à un électron (La forme de la fonction d'onde assure l'antisymétrie de l'échange de particule requise par le principe d'exclusion de Pauli) :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det|\psi_\mu(\mathbf{r})|, \quad \psi_\mu(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})\chi_\alpha(\mathbf{s}) \quad (2.22)$$

$\chi_\alpha(\mathbf{s})$ est une fonction de spin vérifiant la relation :

$$\sum_{\mathbf{s}} \chi_\alpha^*(\mathbf{s})\chi_\beta(\mathbf{s}) = \delta_{\alpha\beta} \quad (2.23)$$

La sommation étant réalisée sur les spins α et β , et les orbitales satisfaisant la relation:

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (2.24)$$

δ_{ij} est le symbole de Kronecker. L'énergie moyenne selon la notation de Dirac est $\langle\Psi|H|\Psi\rangle$ et elle est donnée par [11] :

$$E = \sum_{\lambda} \langle\lambda|T + V_{eN} + V_{NN}|\lambda\rangle + \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} \{(\lambda\mu|V_{ee}|\lambda\mu)\} \quad (2.25)$$

Les sommations portent sur les orbitales de spin occupées. Il faut souligner que la seconde somme implique des intégrales à quatre centres. Cette dernière équation peut aussi être écrite :

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mathbf{s}} \int \Psi_\lambda^*(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \nabla^2 \Psi_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{s}) d\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r}) V_{eN} d\mathbf{r} + E_H + E_X + E_{NN} \quad (2.26)$$

où les énergies d'Hartree, d'échange et ion-ion (E_H , E_X , E_{NN}) et la densité électronique ρ ont été introduites :

$$E_H = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.27)$$

$$E_X = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} \sum_{\mathbf{s}_1\mathbf{s}_2} \int \psi_\lambda^*(\mathbf{r}_1) \psi_\mu^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_\lambda(\mathbf{r}_1) \psi_\mu(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.28)$$

$$E_{\text{NN}} = \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|} \quad (2.29)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda, \mathbf{s}} |\psi_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{s})|^2 \quad (2.30)$$

L'énergie totale E , est donc minimisée selon ψ_λ orthonormée en introduisant les multiplicateurs de Lagrange $E_{\mu\lambda}$, pour obtenir les équations Hartree-Fock pour chaque orbitale λ :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eN}}(\mathbf{r}) + V^{\text{H}} + V_\lambda^{\text{X}} - E_\lambda \right\} \psi_\lambda(\mathbf{r}) = \sum_{\mu \neq \lambda} E_{\mu\lambda} \psi_\lambda(\mathbf{r}) \quad (2.31)$$

$$V^{\text{H}}(\mathbf{r}) \psi_\lambda(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{\text{H}}}{\partial \psi_\lambda^*} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \psi_\lambda(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 \quad (2.32)$$

$$V_\lambda^{\text{X}}(\mathbf{r}) \psi_\lambda(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_X}{\partial \psi_\lambda^*} = - \sum_{\mu \mathbf{s}_1} \int \psi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \psi_\lambda(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} \psi_\lambda(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 \quad (2.33)$$

Les équations représentent respectivement les potentiels d'Hartree et d'échange. L'expression d'échange implique une sommation sur les orbitales occupées μ , d'où le spin est le même que celles de λ . Après, on réalise une transformation unitaire du déterminant de Slater pour diagonaliser $E_{\mu\lambda}$ en faisant que la partie droite de l'équation (2.31) soit égale à zéro. L'énergie totale peut donc être déterminée en multipliant les deux membres de l'équation HF (2.31) par $\psi_\lambda^*(\mathbf{r})$, en intégrant sur \mathbf{r} et en sommant sur λ et \mathbf{s} , pour avoir :

$$\begin{aligned}
 & - \sum_{\lambda,s} \psi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) \frac{1}{2} \nabla^2 \psi_{\lambda}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 & + \sum_{\lambda,s} \int \psi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) V_{ei}(\mathbf{r}) \psi_{\lambda}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 & + \sum_{\lambda,s} \int \psi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) V^H \psi_{\lambda}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{\lambda,s} \int \psi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) V_{\lambda}^X(\mathbf{r}) \psi_{\lambda}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \sum_{\lambda,s} E_{\lambda} = 0
 \end{aligned} \tag{2.34}$$

Les premiers et deuxièmes termes sont respectivement l'énergie cinétique des électrons et l'énergie d'interaction noyaux-électrons. Les termes incluant les potentiels d'Hartree et d'échange sont le double des énergies d'Hartree et d'échange respectivement. On a donc :

$$T_e + E_{eN} + 2E_H + 2E_X - \sum_{\lambda} E_{\lambda} = 0 \tag{2.35}$$

En supprimant les termes doublés et en ajoutant le terme d'énergie noyau-noyau, on obtient l'énergie totale :

$$E_{\text{totale}} = \sum_{\lambda} E_{\lambda} - E_H - E_X + E_{NN} \tag{2.36}$$

En pratique, les équations de Hartree Fock sont résolues de façon auto-cohérente en réalisant une estimation initiale de l'ensemble de $\psi_{\lambda}(\mathbf{r})$ et en calculant les potentiels d'Hartree et d'échange [12]. Les étapes du calcul SCF (Self Consistent Field, champ auto-cohérent) sont les suivantes :

- A partir d'un ensemble d'orbitales moléculaires (MO) d'essai $\{\psi^k\}^0$, obtenues souvent par la méthode de Hückel généralisée, on construit la fonction totale Ψ sous forme de déterminant de Slater, avec laquelle on calcule l'énergie moyenne E_0 du système dans l'état décrit par les fonctions $\{\psi^k\}^0$. Ceci implique le calcul d'intégrales mono et biélectroniques appelées intégrales de Coulomb et intégrales d'échange auxquelles sont associées respectivement une énergie coulombienne et une énergie d'échange.
- Après, on utilise une méthode variationnelle : on cherche un nouvel ensemble des MOs $\{\psi^k\}^1$ qui minimise l'énergie du système. Ce calcul s'explique par la diagonalisation de l'opérateur de Fock F qui s'exprime en fonction des $\{\psi^k\}^0$. On résout en conséquence l'équation de Fock aux valeurs propres:

$$F\psi = \epsilon \psi \tag{2.37}$$

- Le calcul des solutions qui minimisent l'énergie nécessite la connaissance d'une solution même approchée, ce qui rend nécessaire l'emploi d'une procédure itérative auto-cohérente, d'où le nom de la méthode. Les solutions de cette équation composent un nouvel ensemble de fonctions $\{\psi^k\}^1$ correspondant à l'énergie moyenne E_1 .

• La procédure est donc répétée jusqu'à ce que deux ensembles des MOs successifs $\{\psi^k\}^{n-1}$ et $\{\psi^k\}^n$ et/ou deux énergies successives E_{n-1} et E_n diffèrent d'une quantité inférieure à un seuil choisi. La procédure de minimisation est exactement équivalente à résoudre un ensemble couplé d'équations de Schrödinger à un seul corps.

Pour chaque orbitale moléculaire ψ^k de la solution est associée une énergie ϵ_k qui représente approximativement l'énergie d'ionisation de l'électron décrit par cette fonction.

En utilisant les méthodes de Hartree Fock, on aboutit à un bon accord pour les structures et les modes vibrationnels des petites molécules. Bien que pour des systèmes cristallins le terme de l'énergie d'échange nécessite un effort de calcul important pour l'évaluation des intégrales à « quatre centres ».

2.2.4 Théorie HF du gaz homogène d'électrons

Nous avons vu précédemment que la théorie HF peut être appliquée avec plus d'efficacité à des systèmes simples, par exemple, le gaz homogène d'électrons, où les ions forment un milieu uniforme. Une des solutions à l'équation (2.31) prend alors la forme d'un ensemble d'ondes planes:

$$\psi_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \frac{1}{\sqrt{V_{\text{Dir}}}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \chi_\alpha(\mathbf{s}) \quad (2.38)$$

où λ caractérise le vecteur d'onde \mathbf{k} et le spin α , et V_{Dir} est le volume de la maille primitive. La densité électronique étant uniforme, E_{H} et E_{NN} annulent exactement E_{eN} afin de donner les niveaux d'énergie suivants:

$$E_\lambda = E_{\mathbf{k},\alpha} = \frac{1}{2} \mathbf{k}^2 + V_{\mathbf{k}}^X \quad (2.39)$$

En posant $\eta = |\mathbf{k}/\mathbf{k}_f|$ (\mathbf{k}_f indique le vecteur d'onde limitant la surface de Fermi), la densité électronique étant donnée par $\rho = k_f^3/3\pi^2$, le potentiel d'échange s'écrit donc:

$$V_{\mathbf{k}}^X = -4 \left(\frac{3\rho}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} F(\eta) \quad (2.40)$$

avec

$$F(\eta) = \frac{1}{2} + \frac{1 - \eta^2}{4\eta} \ln \left(\frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right) \quad (2.41)$$

La densité d'états étant donnée par:

$$N(E) = \frac{4\pi k^2}{8\pi^3} \frac{1}{|\nabla E_{\mathbf{k}}|} \quad (2.42)$$

La singularité de la dérivation de $V_{\mathbf{k}}^X$ lorsque $\eta \rightarrow 1$ conduit à une densité d'états nulle quand \mathbf{k} tend vers \mathbf{k}_f , ce qui est incorrect, et qui s'explique par la non prise en compte de la corrélation électronique dans les calculs.

2.2.5 La méthode HF dans les systèmes périodiques

La méthode de Hartree-Fock utilisée dans ce travail est fondée sur une approche périodique [13–20]. C'est l'extension de la méthode Hartree-Fock moléculaire [12] appliquée aux systèmes périodiques à translation infinie, et construite à partir de fonction de base localisée sur l'atome. Nous allons succinctement décrire les spécificités de cette approche périodique par rapport au cas moléculaire. Dans le cas des molécules, il est admis que pour la méthode Hartree-Fock, la base doit être formée d'un nombre fini de fonctions. La matrice F , représentant l'opérateur de Fock, est construite dans cette base, ainsi que la matrice de recouvrement S . L'équation aux valeurs propres de Roothaan-Hartree-Fock obtenue est:

$$FA = SAE \quad (2.43)$$

où A est la matrice des vecteurs propres et E la matrice diagonale des valeurs propres. Les colonnes de la matrice A contiennent les coefficients qui définissent les MOs qui sont combinaisons linéaires des fonctions de base. La fonction d'onde multiélectronique dans l'approximation à un seul déterminant étant construite à partir de $(n/2)$ MOs de plus basse énergie, où n est le nombre d'électrons de la molécule.

Cependant, dans le cas du cristal périodique tridimensionnel infini, la symétrie de translation multiplie à l'infini les fonctions de base de la maille élémentaire, donnant lieu à une base globale étendue à tout le cristal et composée d'un nombre infini de fonctions. En conséquence, l'équation (2.43) n'est plus applicable de façon pratique, la matrice résultante serait de dimension infinie. Pour se libérer de la dimension infinie de la matrice résultante, on procède comme suit :

L'ensemble fini de fonctions de base localisées sur les atomes de la maille élémentaire est écrit $\{\varphi_i^{\mathbf{0}}(\mathbf{r})\}$. \mathbf{r} est le vecteur position et l'exposant $\mathbf{0}$ indique la maille élémentaire. Soit \mathbf{g} le vecteur de translation général du réseau direct, si l'on indique par $\{\varphi_i^{\mathbf{g}}(\mathbf{r})\}$ l'ensemble des fonctions obtenues par translation des fonctions de la maille élémentaire, on obtient:

$$\varphi_i^{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) = \varphi_i^0(\mathbf{r} - \mathbf{g}) \quad (2.44)$$

Une fonction de Bloch (BF), notée $\phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ est construite à partir de chaque fonction de la maille élémentaire et de toutes ses fonctions translattées, suivant cette relation:

$$\phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{g}} \varphi_i^{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}} \quad (2.45)$$

Où \mathbf{k} représente le vecteur général du réseau réciproque et la sommation est étendue à toutes les N mailles du cristal. On utilise alors la propriété selon laquelle tout opérateur totalement symétrique (opérateur de Fock), peut être représenté dans la base des fonctions de Bloch, par une matrice diagonale en blocs, dans laquelle chaque bloc est relatif à un seul point \mathbf{k} (voir figure 2.1). Le problème de la résolution de l'équation de Roothaan-Hartree-Fock pour un système infini avec une symétrie de translation se traduit donc, lorsqu'on utilise une base de fonctions de Bloch par :

$$\mathbf{F}(\mathbf{k})\mathbf{A}(\mathbf{k}) = \mathbf{S}(\mathbf{k})\mathbf{A}(\mathbf{k})\mathbf{E}(\mathbf{k}) \quad (2.46)$$

où:

- $\mathbf{F}(\mathbf{k})$ est la matrice de Fock, dans laquelle chaque élément s'écrit:

$$F_{mn}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}} F_{mn}^{\mathbf{g}} \quad (2.47)$$

$F_{mn}^{\mathbf{g}}$ étant donnée par

$$F_{mn}^{\mathbf{g}} = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \varphi_m^0(\mathbf{r}) F(\mathbf{r}) \varphi_n^{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.48)$$

- $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ représente la matrice de recouvrement, dont chaque élément est défini par:

$$S_{mn}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}} S_{mn}^{\mathbf{g}} \quad (2.49)$$

$S_{mn}^{\mathbf{g}}$ étant donné par:

$$S_{mn}^{\mathbf{g}} = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \varphi_m^0(\mathbf{r}) \varphi_n^{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.50)$$

- $\mathbf{E}(\mathbf{k})$ étant la matrice diagonale des valeurs propres, écrites $\epsilon_i(\mathbf{k})$,

• $A(\mathbf{k})$ étant la matrice des vecteurs propres, l'élément général étant écrit $a_{mn}(\mathbf{k})$. Les colonnes de la matrice $A(\mathbf{k})$ possèdent les coefficients qui définissent l'orbitale cristalline (CO) $\{\psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k})\}$ selon la relation:

$$\psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \sum_m a_{mi}(\mathbf{k}) \phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (2.51)$$

On construit aussi la matrice densité $P(\mathbf{k})$ à partir des vecteurs propres dans l'espace réciproque comme:

$$P_{mn}(\mathbf{k}) = 2 \sum_i [a_{mi}(\mathbf{k})]^* a_{mi}(\mathbf{k}) \theta[\epsilon_F - \epsilon_i(\mathbf{k})] \quad (2.52)$$

La sommation se fait sur toutes les colonnes de la matrice $A(\mathbf{k})$, θ est la fonction de pondération, ϵ_F est l'énergie de Fermi et $\epsilon_i(\mathbf{k})$ est la $i^{\text{ème}}$ valeur propre de la matrice $E(\mathbf{k})$. Également, la matrice densité $P(\mathbf{k})$ dans l'espace direct, notée P_{mn}^g est donnée par :

$$P_{mn}^g = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}} P_{mn}(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (2.53)$$

l'intégrale s'étend sur toute la zone de Brillouin de volume V_{BZ} .

L'équation (2.46) se résout par la méthode SCF pour chaque point \mathbf{k} de la première zone de Brillouin. De ce fait, on réduit le problème de la résolution d'une équation du type de l'équation (2.43) dans laquelle apparaissent des matrices de dimensions infinies avec un nombre infini de pas, à la résolution d'une équation telle que l'équation (2.46) dans laquelle la matrice est de dimension égale au nombre de fonctions de base de la maille élémentaire. Une technique de calcul adaptée permet alors de limiter l'exploration de la première zone de Brillouin à un nombre limité de points \mathbf{k} intelligemment choisis (voir figure 2.2).

On déduit alors une propriété de symétrie importante indiquant la symétrie du vecteur propre de l'équation (2.46). On a dans le cas d'une fonction de base réelle l'expression suivante :

$$a_{mn}(-\mathbf{k}) = [a_{mn}(\mathbf{k})]^* \quad (2.54)$$

Pour la démonstration de cette expression, on prend le complexe conjugué des deux membres de l'équation (2.46), on supposant que F_{mn}^g est réelle, on obtient :

$$[F_{mn}(\mathbf{k})]^* = \left[\sum_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}} F_{mn}^{\mathbf{g}} \right]^* = \sum_{\mathbf{g}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{g}} F_{mn}^{\mathbf{g}} = F_{mn}(-\mathbf{k}) \quad (2.55)$$

Également, l'équation (2.49) conduit à :

$$[S_{mn}(\mathbf{k})]^* = \left[\sum_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}} S_{mn}^{\mathbf{g}} \right]^* = \sum_{\mathbf{g}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{g}} S_{mn}^{\mathbf{g}} = S_{mn}(-\mathbf{k}) \quad (2.56)$$

Si l'on prend donc le complexe conjugué des deux membres de l'équation (2.46), on obtient:

$$[F(\mathbf{k})]^*[A(\mathbf{k})]^* = [S(\mathbf{k})]^*[A(\mathbf{k})]^*[E(\mathbf{k})]^* \quad (2.57)$$

A l'aide des relations (2.55) et (2.56) et le caractère réel des valeurs propres, on peut écrire:

$$F(-\mathbf{k})[A(\mathbf{k})]^* = S(-\mathbf{k})[A(\mathbf{k})]^* E(\mathbf{k}) \quad (2.58)$$

En changeant le signe de \mathbf{k} dans l'équation (2.46), on obtient la relation:

$$F(-\mathbf{k})A(-\mathbf{k}) = S(-\mathbf{k})A(-\mathbf{k})E(-\mathbf{k}) \quad (2.59)$$

La comparaison entre les deux équations donne directement le résultat de l'équation (2.54).

On conclue donc que les valeurs propres des points \mathbf{k} et $-\mathbf{k}$ sont égales. Les vecteurs propres sont invariants par translation dans l'espace réciproque. Pour vérifier cette propriété, supposons que \mathbf{K} est un vecteur de translation du réseau réciproque:

$$a_{mn}(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = a_{mn}(\mathbf{k}) \quad (2.60)$$

Cette propriété résulte directement de l'invariance par translation des matrices $F(\mathbf{k})$ et $S(\mathbf{k})$, qui se déduit des équations (2.46) et (2.49) en utilisant la relation (2.13) entre les vecteurs de translation des réseaux réciproque et direct.



Figure 2.1. Transformation de la matrice Hamiltonien dans la base des orbitales atomiques à la base des fonctions de Bloch.

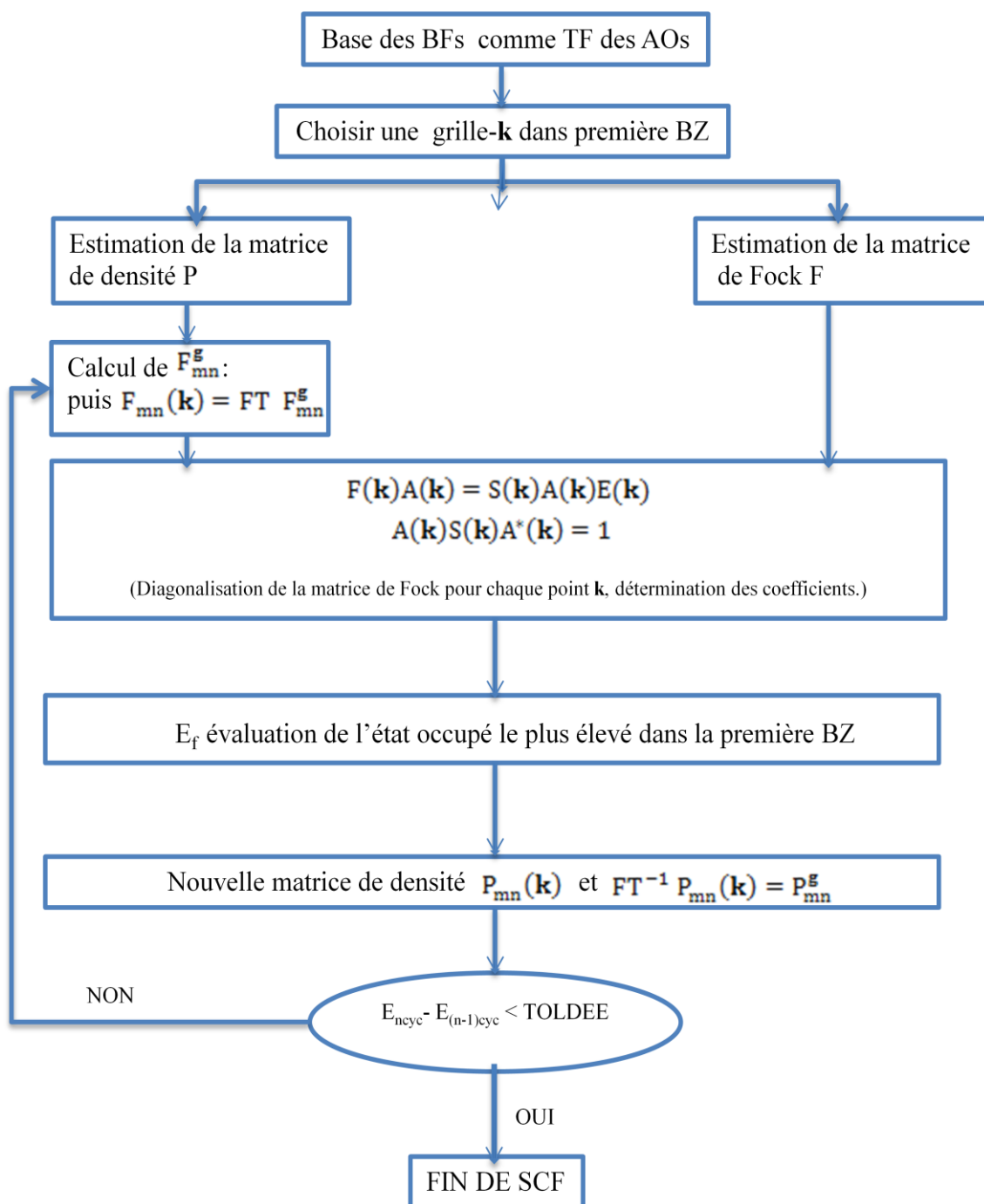


Figure 2.2. Schéma du cycle SCF pour un système périodique (dans le logiciel CRYSTAL [15]). FT étant la transformée de Fourier et TOLDEE étant le seuil de l'énergie de convergence.

2.2.6 La théorie de la fonctionnelle de la densité

La non prise en considération de la corrélation électronique par la méthode HF était un obstacle pour des bonnes prédictions de propriétés physiques et chimiques des systèmes de grande taille. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) qui a obtenu beaucoup de

succès ces dernières années, apporte une réponse appropriée par un traitement *ab initio* de ce type de systèmes. Le point clef de la méthode étant l'utilisation judicieuse de la densité électronique comme variable fondamentale [8, 9], en utilisant la relation directe entre cette densité électronique et la fonction d'onde de l'état fondamental non dégénéré et non polarisée. Les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ont été posés en 1964 par Hohenberg et Kohn [8].

2.2.6.1 Unicité du potentiel externe

Dans le cas d'un état fondamental non dégénéré, le premier théorème de Hohenberg et Kohn HK [8] énonce la capacité de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ à déterminer l'unicité du potentiel externe V qui lui est associé. La démonstration de ce théorème s'effectue par l'absurde.

On suppose pour cela l'existence de deux potentiels externes V et V' , respectivement associés aux Hamiltonien H et H' . La résolution de l'équation aux valeurs propres pour chaque Hamiltonien conduit à l'obtention de deux fonctions d'ondes normalisées Ψ et Ψ' , et des deux valeurs propres E et E' qui leur sont associées. Il en découle l'inégalité suivante:

$$E' < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H' - H | \Psi \rangle = E + \int_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) [V'(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.61)$$

Lorsque les quantités primées et non primées sont interverties, elle devient:

$$E < E' + \int_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.62)$$

La somme terme à terme des inégalités (2.61) et (2.62) entraîne alors à la contradiction suivante:

$$E' + E < E + E' \quad (2.63)$$

et démontre par conséquent l'unicité du potentiel externe V .

2.2.6.2 Principe variationnel appliqué à la densité électronique

Le second théorème de Hohenberg et Kohn [8] démontre l'application du principe variationnel à la densité électronique.

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn indique que la fonctionnelle énergie d'un système dans un potentiel externe donné $V_0(\mathbf{r})$ s'exprime par :

$$E_{V_0}[\rho] = \langle \Psi[\rho] | T + V_{ee} + V_0 | \Psi[\rho] \rangle \quad (2.64)$$

La densité exacte de l'état fondamental peut être obtenue par minimisation de $E_{V_0}[\rho]$:

$$E_0 = \min_{\rho} E_{V_0}[\rho] \quad (2.65)$$

L'énergie cinétique et la répulsion électron-électron peuvent être décrites comme une fonctionnelle universelle F_{HK} de la densité, cette partie de la fonctionnelle énergie n'est pas liée au potentiel externe:

$$E_{HK}[\rho] = E_{V_0}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.66)$$

avec:

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi[\rho] | T + V_{ee} | \Psi[\rho] \rangle \quad (2.67)$$

Le théorème de Hohenberg-Kohn ne comporte pas de schéma pratique permettant une modélisation, il définit de façon formelle F_{HK} . Ce n'est qu'en 1965 que Kohn et Sham [9] ont fourni une formulation différente de ce théorème.

2.2.6.3 Equations de Kohn-Sham (KS)

Dans l'optique de rendre la DFT praticable, la densité électronique de l'état fondamental d'un système de particules en interaction peut être calculée comme la densité électronique de l'état fondamental d'un système auxiliaire sans interaction [9].

En d'autres termes, l'hypothèse fondamentale du schéma de KS est que, pour chaque système à interaction avec un potentiel externe $V_0(\mathbf{r})$, il existe un potentiel local $V_{s,0}(\mathbf{r})$, potentiel de KS, de manière à ce que la densité du système sans interaction $\rho_s(\mathbf{r})$ soit égale à la densité du système interagissant $\rho(\mathbf{r})$.

En conséquence, ce potentiel de Kohn-Sham $V_{s,0}(\mathbf{r})$ doit être unique selon le premier théorème de HK: il est l'unique fonctionnelle de la densité $\rho_s[\rho]$.

L'équation de Schrödinger pour un tel système sans interaction électronique ($V_{ee} = 0$) dans un potentiel externe $V_{s,0}$ est:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{s,0}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.68)$$

La densité d'un tel système est déterminée par les N énergies des orbitales les plus basses telles que:

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.69)$$

et l'énergie cinétique de ce système non interactif est donnée par:

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{\nabla^2}{2} \right| \psi_i \right\rangle \quad (2.70)$$

Pour arriver à une expression utile du potentiel $V_{s,0}(\mathbf{r})$, l'expression de l'énergie totale du système interactif s'écrit comme suit:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int V_0(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho] \quad (2.71)$$

en introduisant une fonctionnelle énergie d'échange corrélation $E_{XC}[\rho]$:

$$E_{XC}[\rho] = F_{HK}[\rho] - T_s[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.72)$$

La théorie de HK montre que la fonctionnelle de l'énergie $E[\rho]$ est stationnaire pour de petites variations $\delta\rho(\mathbf{r})$ au voisinage de la densité exacte $\rho_0(\mathbf{r})$, tel que:

$$\left. \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (2.73)$$

ce qui mène à:

$$\left. \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_0} = -V_0(\mathbf{r}) \quad (2.74)$$

De la même façon, dans le cas du système sans interaction on aboutit à:

$$\left. \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_0} = -V_{s,0}(\mathbf{r}) \quad (2.75)$$

En dérivant l'équation (2.72) par rapport à $\rho(\mathbf{r})$, on obtient:

$$V_{s,0}(\mathbf{r}) = V_0(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.76)$$

que l'on écrit aussi sous cette forme:

$$V_{s,0}(\mathbf{r}) = V_0(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (2.77)$$

En substituant (2.77) dans (2.68) on obtient:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_0(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.78)$$

et le potentiel d'échange corrélation est donné par la relation:

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.79)$$

Le potentiel de Kohn Sham dépendant de la densité, les équations (2.77) et (2.78) doivent être résolues de façon auto-cohérente.

2.2.7 Connexion adiabatique

La relation entre le système réel et le système des électrons non-interagissants relève du formalisme de la connexion adiabatique [21-24]. On suppose non seulement que la densité électronique est la même dans le cas du système réel et du système décrit par l'Hamiltonien KS, mais aussi qu'il existe un chemin continu entre eux. Cette notion peut être succinctement décrite de la manière suivante: il existe une constante de couplage λ qui lie les deux systèmes mentionnés. Cette constante peut être définie par l'équation de Schrödinger:

$$\{T + \lambda V_{ee} + V_{eN}\} \Psi_\lambda = E_\lambda \Psi_\lambda \quad (2.80)$$

La densité est supposée la même pour chaque valeur de λ . Lorsque λ est égal à l'unité, le système décrit est le système réel (système de particules totalement interagissantes), tandis que lorsque λ est nul, le système décrit est celui de KS (système de particules totalement indépendantes). On définit donc :

$$F_1[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.81)$$

$$F_0[\rho] = T_s[\rho] \quad (2.82)$$

Donc, l'énergie d'échange-corrélation a la forme :

$$E_{XC}[\rho] = F_1[\rho] - F_0[\rho] - J[\rho] = \int_0^1 d\lambda \frac{\partial F_\lambda[\rho]}{\partial \lambda} - J[\rho] \quad (2.83)$$

En considérant le théorème de Hellman-Feynman, on obtient :

$$\frac{\partial F_\lambda[\rho]}{\partial \lambda} = \langle V_{ee} \rangle_\lambda \quad (2.84)$$

L'expression de la connexion adiabatique pour $E_{XC}[\rho]$ obtenue est :

$$E_{XC}[\rho] = \int_0^1 d\lambda (\langle V_{ee} - J \rangle) \quad (2.85)$$

Donc on peut passer de manière continue du système de particules liées au système de particules non-liées.

2.2.8 Les fonctionnelles d'échange et corrélation

L'un des termes nécessaire à l'application de la DFT à un système physique ou chimique ne possédant pas de forme analytique connue est le terme de l'énergie d'échange et corrélation, composante de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn. Une approximation s'avère donc nécessaire.

2.2.8.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation LDA (Local Density Approximation) Kohn et Sham ont proposé que la densité fluctue assez lentement dans le système étudié, alors on suppose qu'elle est localement uniforme, d'où le nom de l'Approximation de la Densité Locale. Pour un système non polarisé, la fonctionnelle $E_{XC}[\rho]$ est alors décrite par la relation suivante [12, 16]:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}[\rho] d\mathbf{r} \quad (2.86)$$

où $\epsilon_{XC}[\rho]$ est la densité d'énergie d'échange corrélation électronique. L'usage veut que les termes d'échange et corrélation soient linéairement séparés tels que:

$$\epsilon_{XC}[\rho] = \epsilon_X[\rho] + \epsilon_C[\rho] \quad (2.87)$$

où $\epsilon_X[\rho]$, et $\epsilon_C[\rho]$, représentent respectivement les contributions des densités énergétiques de l'échange et de la corrélation. Cette répartition permet d'utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac pour le gaz d'électrons homogène:

$$\epsilon_X[\rho] = -\frac{3}{4\pi} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{4}{3}} \quad (2.88)$$

En revanche, aucune forme analytique exacte n'est connue pour la fonctionnelle d'énergie de corrélation. La fonctionnelle approchée proposée par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) est la plus utilisée [25]. Elle est obtenue par interpolation numérique sur une base de données d'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons issue de calculs Monte-Carlo quantiques.

Pour un système à spin polarisé, on utilise les mêmes hypothèses en employant la densité de l'énergie d'échange-corrélation du gaz à spin polarisé, $\epsilon_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$. On appelle cette approximation, l'approximation de densité à spin local (LSDA) et l'adaptation de cette méthode à la DFT est souvent appelée Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à Spin Local (LSDFT).

Si l'application de cette approximation apporte de bons résultats pour les systèmes de densité électronique qui varie faiblement dans l'espace; elle présente également beaucoup de faiblesses dans le domaine de la chimie et introduit une erreur importante dans l'évaluation de la partie d'échange et de corrélation. En réponse à cela, plusieurs groupes se sont focalisés sur l'introduction du gradient de la densité électronique dans l'expression de l'énergie d'échange et corrélation.

2.2.8.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

On parle de fonctionnelles (GGA) ou « Generalized Gradient Approximation ». Ce terme correctif modélise entre autres l'inhomogénéité dans le nuage électronique et les fonctionnelles dites non-locales sont dépendantes de ρ et de $\nabla(\rho(\mathbf{r}))$. Elles peuvent être décrites par la relation suivante [16]:

$$E_{xc}[\rho, \nabla(\rho(\mathbf{r}))] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla(\rho(\mathbf{r}))) d\mathbf{r} \quad (2.89)$$

Il existe plusieurs types de fonctionnelles non-locales comme:

- La fonctionnelle d'échange-corrélation PWGGA (Perdrew Wang GGA) [26-28],
- La fonctionnelle d'échange Becke [29] et de corrélation LYP (Lee, Yang, Parr) [30],
- La fonctionnelle PW91 développée par Perdew et Wang en 1991 [31],
- La fonctionnelle optimisée de Colle-Salvetti [32, 33].

Cette approximation améliore la description de certains systèmes comme les systèmes ioniques comparée à la LDA, mais elle a toujours un mauvais comportement asymptotique [34].

2.2.8.3 Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles les plus utilisées sont celles qui donnent habituellement plus de précision dans l'optimisation de la géométrie, de l'énergie et des calculs des fréquences. Elles sont connues comme des méthodes hybrides [16].

Ces méthodes font intervenir à la fois la fonctionnelle d'échange calculée dans la méthode HF et les fonctionnelles locales et non locales d'échange et de corrélation de la DFT au travers d'une combinaison linéaire afin d'obtenir le meilleur résultat dans la description du système.

La méthode B3LYP, très utilisée, signifie que l'énergie d'échange est calculée par la méthode de Becke à trois paramètres et la corrélation par la méthode de Lee, Yang et Parr.

L'expression de l'énergie d'échange corrélation dans la méthode B3LYP peut s'écrire:

$$E_{XC} = a_0 E_X^{SCF} + (1 - a_0) E_X^{HF} + a_X E_X^{Becke88} + (1 - a_C) E_C^{VWN} + a_C E_C^{LYP} \quad (2.90)$$

où E_X^{SCF} l'énergie d'échange obtenue à l'aide de la méthode SCF, E_X^{HF} l'énergie d'échange déterminée au niveau HF, $E_X^{Becke88}$ l'énergie d'échange obtenue par la méthode de Becke [29], E_C^{VWN} l'énergie de corrélation calculée en utilisant la méthode de Vosko, Wilk et Nusair [25] à partir de leur fonctionnelle et E_C^{LYP} l'énergie de corrélation obtenue par la méthode de Lee, Yang et Parr [30].

Les coefficients a_0 , a_X et a_C , sont les trois paramètres de Becke, dont les valeurs ont été déterminées en ajustant 56 énergies d'atomisation, 42 potentiels d'ionisation, 8 affinités protoniques et 10 énergies atomiques de la première période du tableau périodique, d'un ensemble de molécules nommé G1. Les valeurs obtenues sont $a_0 = 0,80$, $a_X = 0,72$ et $a_C = 0,81$.

De nombreuses autres fonctionnelles ont été développées comme B3P86 et B3PW91 [35-37]. Néanmoins, ce sont toujours des « approximations de la réalité » et il semble que la manière d'appréhender cette fonctionnelle universelle $F[\rho]$ donnera encore lieu à de nombreux travaux. Mais ces différentes approches ont des conséquences sur la validité de l'estimation de la corrélation.

2.2.9 Représentabilité d'un système à plusieurs particules par un seul déterminant de Slater

Cet idée a fait l'objet de plusieurs travaux [38-42] et est encore en discussion. Théoriquement, si on disposait de la fonctionnelle universelle, on pourrait décrire, d'après les

théorèmes de Hohenberg-Kohn-Sham, la densité électronique à partir de n'importe quel type de fonction d'onde et particulièrement avec un seul déterminant de Slater. Dans ce cas, la densité électronique vérifierait la relation:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.91)$$

Cependant, pratiquement, les différentes fonctionnelles utilisées ne sont que des approximations de la fonctionnelle universelle. Encore, certains effets sont mal reproduits spécialement quand un phénomène fait intervenir des changements dans les configurations spin-orbitales comme le cas des dissociations. Plusieurs études ont montré qu'il faut tenir compte de ce type de changements [41, 43-45] et que le seul moyen de les générer est l'utilisation d'une combinaison de déterminants de Slater. La fonction d'onde mène à une expression de la densité électronique de la forme:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n v_i^* v_j \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_j(\mathbf{r}) \quad (2.92)$$

Pour atténuer ce défaut, des méthodes sont développées pour compléter les calculs DFT par une Interaction de Configuration (IC) [12, 46, 47]. Le problème de ces méthodes apparaît du fait qu'il est difficile de cerner au niveau de l'IC l'équivalent de la contribution à l'énergie de corrélation de la DFT.

2.2.10 Détermination des orbitales de Kohn-Sham

La détermination des orbitales de Kohn-Sham est faite par minimisation de l'énergie totale E en fonction de ρ_s , avec la condition que le spin total et le nombre d'électrons soient conservés. En appliquant ainsi le principe variationnel, on aboutit aux équations de Kohn-Sham:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + V^H(\mathbf{r}) + V_{s\lambda}^{XC}(\rho \uparrow, \sigma \downarrow) - E_{\lambda} \right\} \psi_{\lambda}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.93)$$

$$\sum_s \int |\psi_\lambda(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1 \quad (2.94)$$

et

$$V_s^{\text{xc}} = \frac{d(\rho \epsilon_{\text{xc}})}{d\rho_s} \quad (2.95)$$

Pour chaque état de spin, ces ensembles d'équations peuvent être résolus dans le but d'obtenir les niveaux de KS, E_λ , et les fonctions d'onde de KS. A l'inverse de la méthode HF, les fonctions d'ondes obtenues ne sont pas strictement celles des états à un électron, et les valeurs propres avec LSDFT ne sont pas les énergies d'ionisation comme dans le cas de la théorie HF, mais sont reliées à des énergies de quasi-particules. Il est possible d'apporter des améliorations à la DFT à l'aide, par exemple, de la théorie qui prédit les énergies de quasi-particules de manière correcte [48].

2.3 Fonctions de Base

Les orbitales atomiques (AO) et les ondes planes sont des choix communs pour représenter les fonctions de Bloch. Les deux choix seraient équivalents, en principe, si un ensemble de base infinie a été envisagé, mais ils ne sont pas équivalents dans le cas pratique de base finie. L'utilisation des AOs est plus liée à l'expérience chimique des codes moléculaires et est particulièrement adaptée à la description de cristaux avec des liaisons chimiques. Au contraire, la description des électrons libres ou presque libres dans les conducteurs est difficile à réaliser avec des fonctions locales et l'ajout de nouvelles fonctions à l'ensemble de la base des AOs conduit rapidement à une saturation, ce qui provoque une instabilité numérique en raison de problèmes de dépendance quasi-linéaires. Les ondes planes sont plus appropriées pour le cas des métaux et, en général, à la description des électrons délocalisés. Un autre avantage de l'utilisation des ondes planes, c'est que les mathématiques impliquées dans l'utilisation des ondes planes sont généralement beaucoup plus faciles [17]. Comme il a été mentionné dans le cas de la méthode HF pour les systèmes périodiques, nous allons toujours nous référer à l'utilisation des ensembles de bases locales à un électron dans la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO).

2.3.1 Fonctions locales

On choisit comme fonctions de base localisées $\{\varphi_l^0(\mathbf{r})\}$ les orbitales atomiques (AO) des atomes appartenant à la maille élémentaire [13-20].

Les orbitales atomiques, fonctions des coordonnées de position \mathbf{r} et centrées sur l'origine, sont écrites sous la forme $\chi_l^m(\mathbf{r})$, où l'indice l représente le nombre quantique angulaire orbital, et m représente le nombre quantique angulaire magnétique. Les orbitales atomiques sont composées de combinaisons linéaires contractées de fonctions orbitales de type gaussiennes (GTFs: Gaussian Type Functions,), notées $\gamma_{nlm}(\mathbf{r})$:

$$\chi_l^m(\mathbf{r}) = \sum_n c_{nl} \gamma_{nlm}(\mathbf{r}) \quad (2.96)$$

Les coefficients c_{nl} de la contraction ne dépendent pas du nombre quantique m . Ces coefficients sont déterminés de manière que chaque AO soit normalisée à l'unité:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [\chi_l^m(\mathbf{r})]^* \chi_l^m(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1 \quad (2.97)$$

Les expressions des GTFs sont le produit d'un coefficient de normalisation, d'une fonction harmonique sphérique solide et d'une exponentielle :

$$\gamma_{nlm} = N_l^m(\alpha_{nl}) \chi_l^m(\mathbf{r}) e^{(-\alpha_{nl} r^2)} \quad (2.98)$$

Les termes α_{nl} , ne dépendent pas de m , comme les coefficients c_{nl} . Les coefficients de $N_l^m(\alpha_{nl})$ assurent la normalisation à l'unité de chaque gaussienne :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [\gamma_l^m(\mathbf{r})]^* \gamma_l^m(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1 \quad (2.99)$$

On écrit $\chi_\mu(\mathbf{r})$ pour $\chi_l^m(\mathbf{r})$ quand il n'est pas strictement nécessaire de préciser les indices l et m . Les coordonnées de l'orbitale atomique μ , par rapport à l'origine de la maille à laquelle elle appartient, sont données par le vecteur réticulaire \mathbf{g} qui définit la maille. L'orbitale atomique μ de la maille \mathbf{g} en position \mathbf{A}_μ est donnée par :

$$\chi_\mu^g(\mathbf{r}) \equiv \chi_l^m(\mathbf{r} - \mathbf{A}_\mu - \mathbf{g}) \quad (2.100)$$

2.3.2 Fonctions de Bloch

Les fonctions de Bloch (BF) sont exprimées comme fonctions à la fois de la position \mathbf{r} dans le réseau direct et du vecteur d'onde \mathbf{k} , et sont obtenues par transformation de Fourier des orbitales atomiques:

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{g}} \chi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{g}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}} \quad (2.101)$$

Les BF vérifient le théorème de Bloch:

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r} + \mathbf{g}', \mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}'} \phi_{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (2.102)$$

On démontre l'équation (2.102) à l'aide de l'équation (2.101) et en remplaçant \mathbf{r} par $\mathbf{r} + \mathbf{g}'$, on obtient:

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r} + \mathbf{g}', \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{g}} \chi_{\mu}(\mathbf{r} + \mathbf{g}' - \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{g}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}} \quad (2.103)$$

On remplace $\mathbf{g} - \mathbf{g}'$ par \mathbf{g}'' . La sommation sur \mathbf{g} est étendue à toutes les mailles et s'exprime encore comme une sommation sur \mathbf{g}'' :

$$\begin{aligned} \phi_{\mu}(\mathbf{r} + \mathbf{g}', \mathbf{k}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{g}''} \chi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{g}'') e^{i\mathbf{k}(\mathbf{g}' + \mathbf{g}'')} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}'} \sum_{\mathbf{g}''} \chi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{g}'') e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}''} \\ &= e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}'} \phi_{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \end{aligned} \quad (2.104)$$

On démontre donc la propriété exprimée dans l'équation (2.102). D'autre part, si on translate une BF par un vecteur quelconque du réseau réciproque \mathbf{K} , la fonction ne varie pas :

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{k} + \mathbf{K}) = \phi_{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (2.105)$$

Ceci résulte des relations (2.101) et (2.13) entre les vecteurs des réseaux direct et réciproque.

Une autre propriété des fonctions de Bloch est formulée dans la relation suivante :

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}, -\mathbf{k}) = [\phi_{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{k})]^* \quad (2.106)$$

Le complexe conjugué des deux membres de l'équation (2.101) (en se rappelant que les AOs sont des fonctions réelles) est :

$$\begin{aligned}
 [\phi_\mu(\mathbf{r}, \mathbf{k})]^* &= \left[\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{g}} \chi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{A}_\mu - \mathbf{g}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}} \right]^* \\
 &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{g}} [e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}}]^* \chi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{A}_\mu - \mathbf{g}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{g}} \chi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{A}_\mu - \mathbf{g}) e^{(-i\mathbf{k}\mathbf{g})} = \phi_\mu(\mathbf{r}, -\mathbf{k})
 \end{aligned}
 \tag{2.107}$$

2.3.3 Orbitales cristallines

Comme les orbitales moléculaires (MO) sont des combinaisons linéaires des orbitales atomiques (AO), les orbitales cristallines (CO) $\psi_v(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ sont des combinaisons linéaires des fonctions de Bloch (BFs):

$$\psi_v(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \sum_{\mu} a_{\mu v}(\mathbf{k}) \phi_\mu(\mathbf{r}, \mathbf{k})
 \tag{2.108}$$

Les coefficients $a_{\mu v}(\mathbf{k})$ de la combinaison linéaire sont obtenus des colonnes de la matrice $A(\mathbf{k})$ des vecteurs propres du point \mathbf{k} étudié ; l'indice v montre le niveau énergétique. Les orbitales cristallines ont les mêmes propriétés de translation que les fonctions de Bloch dans le réseau direct:

$$\psi_v(\mathbf{r} + \mathbf{g}', \mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}'} \psi_v(\mathbf{r}, \mathbf{k})
 \tag{2.109}$$

et dans le réseau réciproque:

$$\psi_v(\mathbf{r}, \mathbf{k} + \mathbf{K}) = \psi_v(\mathbf{r}, \mathbf{k})
 \tag{2.110}$$

On démontre qu'il existe aussi la symétrie $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$:

$$\psi_v(\mathbf{r}, -\mathbf{k}) = [\psi_v(\mathbf{r}, \mathbf{k})]^*
 \tag{2.111}$$

En conséquence, si l'on prend le complexe conjugué des deux membres de l'équation (2.108):

$$[\psi_v(\mathbf{r}, \mathbf{k})]^* = \left[\sum_{\mu} a_{\mu v}(\mathbf{k}) \phi_\mu(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \right]^* = \sum_{\mu} [a_{\mu v}(\mathbf{k})]^* [\phi_\mu(\mathbf{r}, \mathbf{k})]^*
 \tag{2.112}$$

et en utilisant les équations (2.106) et (2.111), on a:

$$[\psi_v(\mathbf{r}, \mathbf{k})]^* = \sum_{\mu} a_{\mu v}(-\mathbf{k}) \phi_\mu(\mathbf{r}, -\mathbf{k}) = \psi_v(\mathbf{r}, -\mathbf{k})
 \tag{2.113}$$

En conséquence la relation (2.113) se déduit de l'équation (2.108) en changeant le signe de \mathbf{k} .

2.4 Fréquences de vibration

La surface d'énergie potentielle de Born-Oppenheimer d'une molécule à N noyaux $V(\mathbf{x})$, est une fonction du vecteur \mathbf{x} des $3N$ coordonnées des atomes du système. Dans l'approximation harmonique, il prend la forme suivante [49]:

$$V(0) = \frac{1}{2} \sum_{ij} u_i H_{ij} u_j \equiv \frac{1}{2} \langle u | H | u \rangle \quad (2.114)$$

où u_i représente un déplacement de la $i^{\text{ème}}$ coordonnée cartésienne de sa valeur d'équilibre, H est la matrice Hessienne de $V(\mathbf{x})$, évaluée à l'équilibre, par rapport aux coordonnées de déplacement:

$$H_{ij} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 V(\mathbf{x})}{\partial u_i \partial u_j} \right]_0 \quad (2.115)$$

En utilisant la notation de Dirac pour la représentation de ligne et colonne du vecteur à $3N$ composantes et en fonction des coordonnées de déplacement pondérées $q_i = \sqrt{M_i} u_i$, M_i étant la masse de l'atome associé à la $i^{\text{ème}}$ coordonnée, l'Hamiltonien classique de vibration de la molécule polyatomique devient:

$$\mathcal{H} = T + V = \frac{1}{2} \left(\sum_i M_i \dot{u}_i^2 + \sum_{ij} u_i H_{ij} u_j \right) + V_0 = \frac{1}{2} (\langle p | p \rangle + \langle q | W | q \rangle) + V_0 \quad (2.116)$$

où $p_i = \dot{q}_i$, V_0 est le potentiel électronique et:

$$W_{ij} = H_{ij} / \sqrt{M_i M_j} \quad (2.117)$$

représente la matrice Hessienne pondérée. Les valeurs propres κ_j de la matrice W sont les constantes de forces généralisées. L'équation (2.116) peut être alors factorisée en $3N$ problèmes harmoniques unidimensionnels:

$$\mathcal{H} = \sum_v h_v = \sum_v \frac{1}{2} (P_v^2 + \omega_v^2 Q_v^2) \quad (2.118)$$

Ainsi, chacun des $3N-6$ modes normaux de vibration est caractérisé par une fréquence de vibration $\omega_v = \sqrt{\kappa_j/2\pi}$.

Suite à l'approche qui vient d'être décrite, le problème du calcul des spectres de vibration se réduit à la diagonalisation de la matrice W pour trouver les valeurs propres κ_j .

Les dérivées premières de l'énergie par rapport aux positions atomiques, $v_j = \partial V/\partial u_j$, sont calculées analytiquement pour toutes les coordonnées u_j , cependant, les dérivées secondes à $\mathbf{u} = 0$ (où toutes les dérivées premières sont nulles) sont calculées numériquement utilisant une formule à «deux point» (two-point formula) ($N = 2$) [49] :

$$\left[\frac{\partial v_j}{\partial u_i} \right]_0 \approx \frac{v_j(0, \dots, u_i, 0, \dots) - v_j(0, \dots, -u_i, 0, \dots)}{2u_i} \quad (2.119)$$

où une formule à «trois points» ($N = 3$) afin d'améliorer le calcul numérique des dérivées secondes :

$$\left[\frac{\partial v_j}{\partial u_i} \right]_0 \approx \frac{v_j(0, \dots, u_i, 0, \dots) - v_j(0, \dots, -u_i, 0, \dots)}{2u_i} \quad (2.120)$$

Comme $v(u_1, \dots, u_{3N})$ a la symétrie complète du cristal, la simplification de l'algorithme est possible pour deux considérations :

- Réduire le calcul explicite des dérivées à un minimum,
- Factoriser la matrice W avant la diagonalisation.

Deux paramètres qui contrôlent le calcul numérique de W [16, 49] : l'incrément donné à chacune des coordonnées cartésiennes atomiques (u), et le nombre de points ($N = 2, 3$) utilisé dans l'évaluation des dérivées secondes (les équations (2.119) et (2.120)).

Pour un système périodique, l'approche moléculaire doit être modifiée. La nature infinie du système cristallin impose l'utilisation de l'invariance par translation pour maintenir la taille des matrices finies. Cela revient à utiliser la base des coordonnées généralisées $q_i(\mathbf{k})$ au lieu des coordonnées q_i :

$$q_i(\mathbf{k}) = N \sum_{\mathbf{g}} e^{(-i\mathbf{k}\mathbf{g})} q_i^{\mathbf{g}} \quad (2.121)$$

et permet de factoriser en bloc le problème de vibration à un ensemble de problèmes (un pour chaque point \mathbf{k} dans la zone de Brillouin) de dimension $3N$, où N est le nombre d'atomes dans la maille élémentaire. Le bloc \mathbf{k} de la matrice W , \mathbf{k} factorisée prend la forme :

$$W_{ij}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}} \frac{H_{ij}^{0\mathbf{g}}}{\sqrt{M_i M_j}} \quad (2.122)$$

où $H_{ij}^{0\mathbf{g}}$ est la dérivée seconde de $V(\mathbf{x})$ à l'équilibre par rapport à l'atome i dans la maille $\mathbf{0}$ (l'invariance par translation est exploitée) et l'atome j dans la maille \mathbf{g} . Dans la suite, nous ne considérons que le point spécial $\Gamma (0, 0, 0)$, où l'équation précédente se réduit à :

$$W_{ij}(0) = \sum_{\mathbf{g}} \frac{H_{ij}^{0\mathbf{g}}}{\sqrt{M_i M_j}} \quad (2.123)$$

Les fréquences au point Γ sont évaluées exactement de la même façon comme décrite pour les molécules: un ensemble de $(3N+1)$ calculs SCF de la maille unitaire est effectué à la géométrie d'équilibre par incrémentation des $3N$ coordonnées nucléaires à tour de rôle par u . Les dérivées secondes de l'énergie sont évaluées suivant l'équation (2.119). Des propriétés du point Γ sont intéressantes et particulières par certains aspects :

- La matrice $W(\mathbf{k})$ est plus simple à calculer au point Γ qu'aux autres points du réseau réciproque, toutes les opérations de symétrie étant présentes en ce point. Ce qui permet : de réduire le nombre de calculs explicites de dérivées à un minimum, de factoriser la matrice $W(\Gamma)$ avant la diagonalisation suivant les représentations irréductibles du groupe ponctuel correspondant; d'éliminer les trois modes acoustiques qui correspondent aux translations au point Γ ;
- Les modes de vibration au point Γ donnent lieu aux spectres infrarouges (IR) et Raman.

L'intensité IR du $i^{\text{ème}}$ mode de vibration est définie comme [50] :

$$A_i \propto d_i \left| \frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right|^2 \quad (2.124)$$

c'est à dire qu'elle est proportionnelle au carré de la première dérivée du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales Q_i multiplié par la dégénérescence d_i du $i^{\text{ème}}$ mode. La dérivée du moment dipolaire est évaluée numériquement en utilisant les fonctions de Wannier localisées [51-53].

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes méthodes de calcul de Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de densité utilisées dans le logiciel CRYSTAL06, en particulier pour les systèmes périodiques qui nous intéressent dans ce travail. En outre, nous avons présenté les fonctions localisées qui sont utilisées comme ensemble de bases dans ce logiciel ainsi que la méthode de calcul des fréquences de vibration, en particulier au point Γ dans l'approximation harmonique.

Dans le troisième chapitre, on s'intéresse aux calculs des modes de vibration infrarouge des aérosols inorganiques tels que le sulfate d'ammonium, nitrate d'ammonium et nitrate de sodium, en utilisant différentes approximations dans la théorie de la fonctionnelle de la densité: LDA, PW91 et B3LYP.

Références

- [1] J.L. Rivail, J. L; Eléments de Chimie Quantique, Inter éditions CNRS, (1989).
- [2] P.N. Keating; Phys. Rev., 145 (1966) 637.
- [3] J. Tersoff; Phys. Rev., B 56 (1986) 632.
- [4] Une revue sur la théorie HF et ses dérivées, « Many Body Theory of solids » Inkson, J. C.; Plenum Press, New York, (1984).
- [5] C. Pisani, M. Busso, G. Capecchi, S. Casassa, R. Dovesi, L. Maschio, C. Zicovich-Wilson, M. Schütz; J. Chem. Phys., 122 (2005) 1.
- [6] S. Goedecker, Handbook of numerical analysis, Special Volume: Computational Chemistry, édité par Ph. G. Ciarlet et C. Le Bris (Nort Holland, New York), (2003).
- [7] P. Fulde , Adv. Phys., 51 (2002) 909.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn; Phys. Rev., B 136 (1964) 864.
- [9] W. Kohn, L.S. Sham; Phys. Rev., A 145 (1966) 637.
- [10] A.M. Stoneham, Defects in solids, Oxford University Press, Londres, (1975).
- [11] J.C. Slater, Quantum Theory of Atomic structure, Vol. 2, Mc Graw Hill, New York, (1960).
- [12] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, (1999).
- [13] C. Pisani, Quantum Mechanical Ab initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials, Springer-Verlag, Berlin , Heidelberg, New York, (1996).
- [14] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, Hatree-Fock Ab initio Treatment of Crystalline Systems, Springer- Verlag, Berlin , Heidelberg, New York, (1988).
- [15] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, CRYSTAL06 User's manual. University of Torino, Torino, Italy, (2006).
- [16] R. Demichelis, Discussion about some parts of the CRYSTAL code - Work in progress, January 29, (2008).
- [17] R. Dovesi, B. Civalleri, R. Orlando, C. Roetti, V. R. Saunders, Ab Initio Quantum Simulation in Solid State Chemistry, chapter 1. Reviews in Computational Chemistry, Vol 21. Wiley-VCH, John Wiley & Sons (2005).
- [18] K. Doll, V.R. Saunders, N.M. Harrison, Int. J. Quantum. Chem., 82 (2001)1.
- [19] K. Doll., Comput. Phys. Comm, 137 (2001) 74.

- [20] R. Dovesi, R. Orlando, C. Roetti, C. Pisani, V. R. Saunders, *Phys. Stat. Sol.*, B 217 (2000) 63.
- [21] O. Gunnarson, B.I. Lundquist, *Phys. Rev.*, B 13 (1976) 4274.
- [22] D.C. Langreth, J.P. Perdrew, *Phys. Rev.*, B 15 (1977) 2887.
- [23] J. Harris, *Phys. Rev.*, A 29 (1984)1648.
- [24] Á. Nagy, *Phys. Reports*, 298 (1998) 1.
- [25] S. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Canadian J. Phys.*, 58 (1980) 1200.
- [26] J.P. Perdrew, Y. Wang, *Phys. Rev.*, B 33 (1986) 8800.
- [27] J.P. Perdrew, Y. Wang, *Phys. Rev.*, B 40 (1989) 3399.
- [28] J.P. Perdrew, Y. Wang, *Phys. Rev.*, B 45 (1995) 13244.
- [29] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [30] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.*, B 37 (1966) 785.
- [31] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.*, B 1992, 45, 13244.
- [32] K. Colle, O. Salvetti, *Theoret. Chim. Acta.*, 37 (1975) 329.
- [33] K. Colle, O. Salvetti, *Theoret. Chim. Acta.*, 53 (1979) 55.
- [34] R. Neumann, R.H. Nobes, N.C. Handy, *Mol. Phys.M* 87 (1996) 1.
- [35] D.J. Tozer, N.C. Handy, *J. Chem. Phys.*, 108 (1998)2545.
- [36] D.J. Tozer, N.C. Handy, *J. Phys. Chem.*, A 94 (1998) 707.
- [37] D.J. Tozer, N.C. Handy, *J. Phys. Chem.*, A 102 (1998) 3162.
- [38] M. Levy, *Phys. Rev.*, A 26 (1982) 1200.
- [39] H. English, R. English, *Phys. Stat. Sol.*, 123 (1983) 711.
- [40] H. English, R. English, *Phys. Stat. Sol.*, 124 (1983) 373.
- [41] A. Savin, *Recent developments and applications of modern density functional theory: on degeneracy, near degeneracy and density functional theory*, J. M. Seminario, Elsevier, (1996).
- [42] F. Moscardó, A.J. Pérez-Jiménez, J.C. Sancho-García, E. San-Fabián, *Chem. Phys. Lett.*, 288 (1998) 418.
- [43] F. Moscardó, E. San-Fabián, *Phys. Rev.*, A 44 (1991) 1549.
- [44] A. D. Becke, A. Savin, H. Stoll, *Theoret. Chim. Acta.*, 91 (1995)147.
- [45] J. P. Perdrew, A. Savin, K. Burke, *Phys. Rev.*, A 51 (1995) 4531.
- [46] A. Savin, *Int. J. Quantum Chem.*, S22 (1988) 59.
- [47] O.J.N. Malcom, J. Mc Dowall, *Chem. Phys. Lett.*, 282 (1998) 121.
- [48] R. Delsole, L. Reining, R.W. Godby, R. W, *Phys. Rev.*, B 49 (1992) 8024.
- [49] F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, F. López Gejo, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi, *J.Comput. Chem.*, 25 (2004) 888.

- [50] R. Demichelis, Y. Noel, B. Civalleri, C. Roetti, M. Ferrero, R. Dovesi. *J. Phys. Chem., B* 111 (2007) 9337.
- [51] Y. Noel, C. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, P. D'Arco, R. Dovesi, *Phys. Rev., B* 65 (2002) 014111.
- [52] C. Zicovich-Wilson, A. Bert, C. Roetti, R. Dovesi, V.R. Saunders, *J. Chem. Phys.*, 116 (2002) 1120.
- [53] C. Zicovich-Wilson, R. Dovesi, V.R. Saunders, *J. Chem. Phys.*, 115 (2001) 9708.

Chapitre 3

Spectres infrarouges des aérosols inorganiques : Etude *ab initio* de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , et NaNO_3

La spectroscopie vibrationnelle fournit de nombreuses informations sur la structure des matériaux, mais dans le cas des structures cristallines ioniques; l'interprétation des spectres expérimentaux est très difficile à cause de l'influence du champ cristallin sur les motifs. Ces difficultés peuvent être partiellement éliminées par l'utilisation en parallèle des spectroscopies Raman et infrarouge (IR).

La spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge sont des techniques expérimentales complémentaires, flexibles et puissantes qui sont utilisées dans la caractérisation des matériaux. Elles permettent un examen des caractéristiques structurales des systèmes étudiés. Néanmoins, dans la pratique, l'analyse et l'attribution des données du spectre sont difficiles, ce qui conduit généralement l'expérimentateur à se concentrer sur les caractéristiques de groupes fonctionnels et des familles de bandes associées. Une perte de certaines informations données par le spectre est donc inévitable.

Les méthodes *ab initio* possèdent une solution à ce problème dans une certaine mesure, en déterminant précisément le spectre vibrationnel d'un système. Il est donc possible

d'accorder sans doute les données issues du spectre aux modes normaux d'oscillation correspondant, rendant ainsi possible une meilleure compréhension du spectre vibrationnel, ainsi qu'une meilleure caractérisation des propriétés chimiques du système considéré. Donc, quand il sera possible de réaliser des calculs de type *ab initio* de haute qualité sur des systèmes de plus en plus complexes, cela permettra pratiquement aux expérimentateurs de réaliser des analyses complémentaires de plus en plus fiables du spectre obtenu.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord décrire la procédure des calculs *ab initio* des spectres de vibration infrarouge de sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, nitrate d'ammonium NH_4NO_3 , et nitrate de sodium NaNO_3 . Dans la section des résultats, nous présentons et nous analysons l'effet des approximations dans la théorie de la fonctionnelle de la densité : locale LDA, gradient corrigé PW91, et hybride B3LYP sur les trois structures cristallines optimisées de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , et NaNO_3 . Par la suite, nous discutons et nous analysons les résultats des spectres infrarouges de ces composés obtenus avec les différentes approximations choisies, et nous les discutons et comparons aux résultats expérimentaux. En conclusion, nous résumons les résultats obtenus.

A notre connaissance, cette étude constitue la première tentative *ab initio* pour le traitement des propriétés structurales et vibrationnelles de ces aérosols inorganiques, en utilisant le code premiers principes CRYSTAL06[®] [1] dans le domaine infrarouge moyen.

3.1 Conditions générales de calcul

Avant de présenter les résultats et de les analyser, nous présentons dans un premier temps les conditions générales de calcul et ceci, quelle que soit la propriété étudiée et quel que soit le système considéré. CRYSTAL06 est un code *ab initio* périodique, où les méthodes Hartree-Fock (HF) et les méthodes de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été étendues aux systèmes périodiques infinis. Des fonctions localisées sont utilisées en tant qu'ensemble de bases [1-6].

En 1980, CRYSTAL était le seul programme *ab initio* périodique tout électron basé sur l'Hamiltonien de Hartree-Fock, en utilisant des fonctions Gaussiennes [6]. La version CRYSTAL88 était le premier code *ab initio* distribué à la communauté scientifique, en parallèle à la publication de la théorie correspondante dans la série de livres 'Lecture Notes in Chemistry' [3].

Le point de départ de toute étude en utilisant le programme CRYSTAL est la construction du fichier de données. Nous introduisons la géométrie expérimentale de

référence du système considéré (sulfate d'ammonium, nitrate d'ammonium et nitrate de sodium) dans la première partie du fichier de données. La deuxième partie contient les ensembles de base utilisés des atomes constituant le système périodique. La troisième partie est celle du calcul SCF, où la méthode quantique choisie est spécifiée. Nous ajoutons à ces trois différentes parties du fichier de données des techniques de calcul bien précises et bien choisies afin de rendre les calculs moins onéreux en temps et en ressource, et conserver la qualité des résultats. Avant de procéder à tout type de calcul de propriétés particulières du système cristallin, suivant l'approximation quantique choisie, une optimisation de la géométrie est fondamentale. Les conditions générales de calcul doivent être choisies d'une manière judicieuse.

Il faut noter que, nous avons réalisé cette partie du travail avec deux micro-ordinateurs disponibles de capacité limitée. Le premier est de mémoire vive 1,5 Go; de processeur Intel Pentium 4/3,0 GHz. Le deuxième est 3 Go de Ram; Intel (R) Core TM 2 Duo CPU e7500@ 2,93GHz 2,93GHz.

Nous résumons dans le tableau suivant les temps de calcul des fréquences de vibration pour chaque composé avec les différentes approximations utilisées.

Tableau 3.1. Temps de calcul des fréquences de vibration pour chaque composé avec les différentes approximations dans la DFT.

Matériau	Temp de calcul (seconde)		
	B3LYP	PW91	LDA
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	162699	63970	63986
NH_4NO_3	49699	33109	32213
NaNO_3	28461	16044	13835

3.1.1 Fonction d'onde

Les orbitales cristallines exprimées comme une combinaison linéaire de fonction de Bloch, sont évaluées dans le réseau réciproque. Chaque fonction de Bloch est construite à partir des orbitales atomiques localisées (AO), qui sont des contractions (combinaison linéaire à coefficients constants) des orbitales Gaussiennes. Ainsi que, chaque Gaussienne est le produit d'une fonction radiale et d'une fonction angulaire. Dans la majorité des cas, des bases d'orbitales atomiques prenant en compte tous les électrons du système ont été utilisées, et les orbitales les plus diffuses ont été systématiquement ré-optimisées. En général, les bases

atomiques de départ sont disponibles sur le site officiel du programme CRYSTAL (www.crystal.unito.it). De plus, nous avons exploité d'autres ensembles de base en explorant plusieurs banques de données. Toutefois, ces ensembles nécessitaient un traitement particulier et une adaptation au code CRYSTAL.

Dans certains cas, pour réduire le temps de calcul qui peut être très long, nous avons utilisé des bases avec des pseudopotentiels. Cet aspect qui consiste à séparer le traitement des électrons de cœur et ceux de valence, se justifie par le fait que les propriétés physiques et chimiques dépendent essentiellement du comportement des électrons de valence. On remplace donc aux électrons de cœur, un pseudopotentiel agissant sur un ensemble de pseudo fonctions d'onde. Le pseudopotentiel est construit pour que la pseudo fonction d'onde ne possède pas de nœud radial dans la région du cœur. Encore, la pseudo fonction d'onde et le potentiel correspondent aux véritables fonctions d'onde et potentiel, au-delà d'une certaine zone caractérisée par un rayon de coupure. Enfin, le pseudopotentiel doit conserver les propriétés atomiques de l'élément considéré, comme les déplacements de phase de dispersion le long du cœur. Ces déplacements de phase étant en général dépendants de l'état du moment angulaire.

Les contraintes les plus fréquentes lors de l'utilisation du logiciel CRYSTAL [1] sont souvent liées à l'ensemble de bases sélectionnées. Rappelons que les fonctions de base sont des fonctions de Bloch, modulées sur le réseau infini: l'utilisation de grands ensembles de bases moléculaires ou atomiques non contractées, avec des fonctions très diffuses peut entraîner le gaspillage des ressources de calcul. La nature dense de nombreuses structures cristallines donne lieu à un grand chevauchement entre les fonctions de base, et par conséquent une dépendance quasi linéaire peut se produire. Le choix de l'ensemble de base est l'un des points critiques, en raison de la grande variété de liaisons chimiques dans un système périodique.

Dans la définition des bases de couche de valence, chaque exposant peut varier dans un intervalle relativement étroit: dans le sens des exposants plus élevés, de grands chevauchements avec les fonctions les plus profondes peuvent se produire (la règle de base est : les exposants doivent être dans un rapport pas trop loin de 3; les rapports plus petits que 2 peuvent donner des problèmes de dépendance linéaire).

En outre, les orbitales Gaussiennes diffuses jouent un rôle essentiel dans les calculs HF-LCAO des cristaux, en particulier dans le cas à trois dimensions; elles sont coûteuses, et parfois inutiles. Le nombre d'intégrales à calculer augmente considérablement avec la diminution des exposants; cet effet est presque absent dans les calculs moléculaires. Un grand nombre des primitives contractées augmente énormément le temps de calcul d'intégrales. Les

risques de catastrophes "numériques" augmentent rapidement avec un exposant décroissant; une plus grande précision est nécessaire pour obtenir des solutions physiques.

Nous avons utilisé les ensembles de bases 21G, 6-21G*, et 6-21G* pour l'hydrogène H, l'oxygène O, et l'azote N, respectivement [7, 8]. Les exposants des couches plus diffuses *sp* et *d* sont (0,36; 0,65) pour O et (0,28; 0,8) pour N. La base de sodium Na utilisée correspond à 8-511G, l'exposant des deux couches *sp* sont 0,548 et 0,273 [9]. Le soufre S a été décrit par la base avec le pseudopotentiel de Durand et Barthelat [10, 11]. Les exposants des couches *sp* et *d* plus diffuses de cet ensemble de bases ont été optimisés, et nous avons trouvé que ces valeurs sont suffisantes pour donner essentiellement les mêmes résultats pour les propriétés qui nous intéressent ici, à savoir, les géométries d'équilibre et les spectres de vibration.

3.1.2 Méthode de calcul

Les performances des opérateurs Hamiltoniens de Hartree-Fock et de la théorie de la fonctionnelle de la densité, ont été évaluées pour chaque composé. Dans ce cas, nous avons utilisé quatre Hamiltoniens:

- (i) Hartree-Fock (HF) est très fréquemment utilisée,
- (ii) L'approximation de la densité locale (LDA) avec l'échange de Dirac et la contribution de corrélation de Vosko -Wilk - Nusair [12, 13], qui dans de nombreux cas prédit les fréquences de vibration de cristaux. Ces derniers sont en excellent accord avec l'expérience [14-16].
- (iii) La fonctionnelle (PW91) d'échange et corrélation du gradient corrigé de Perdew-Wang [17, 18] est très populaire parmi les fonctionnelles de gradient corrigé (GGA).
- (iv) La fonctionnelle hybride (B3LYP), où l'échange de trois paramètres de la fonctionnelle de Becke [19] est associé à la fonctionnelle de corrélation de gradient corrigé de Lee, Yang et Parr [20]. Cette dernière approximation est largement utilisée avec succès pour le calcul des fréquences de vibration dans la chimie quantique moléculaire [21] ainsi que dans les calculs de l'état solide [22, 23].

3.1.3 Echantillonnage de la zone de Brillouin

Le théorème de Bloch implique théoriquement la prise en compte d'une infinité de points \mathbf{k} dans la première zone de Brillouin. Pratiquement, il est impossible de travailler dans ces conditions, on utilise donc un nombre fini de points \mathbf{k} choisis de façon judicieuse dans l'espace réciproque qui consiste à diviser la zone de Brillouin en petits volumes pour effectuer numériquement les intégrales. Différentes méthodes ont été développées pour pratiquer

l'intégration dans la zone de Brillouin [24, 25, 26]. Dans le programme CRYSTAL la méthode proposée par Monkhorst-Pack est implémentée [24]. En effet, un échantillonnage deux fois plus fin dans l'espace réciproque revient à considérer une maille deux fois plus grande dans l'espace réel. L'augmentation du nombre N de points \mathbf{k} correspond à une opération linéaire en temps de calcul, au contraire de l'augmentation de la taille de la maille qui est une opération d'ordre N^3 .

Dans cette partie de la thèse, l'espace réciproque a été échantillonné selon un sous-réseau régulier, avec une valeur optimale du facteur de contraction (shrinking factor) égal à 4, correspondant à 27, 27 et 13 points dans l'espace réciproque, où la matrice de l'Hamiltonien a été diagonalisée pour $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , et NaNO_3 , respectivement [1].

3.1.4 Minimisation de l'énergie – Optimisation de la géométrie

Un composé à l'équilibre possède l'énergie la plus basse par définition. Une fois la base d'orbitales atomiques optimisée, le préalable à tout calcul de propriété est la détermination de cette énergie, et donc la configuration la plus stable du système. L'optimisation de la géométrie est donc essentielle. Plusieurs techniques peuvent être utilisées lors de la procédure de minimisation de l'énergie, nous ne mentionnerons que celle du gradient conjugué, implémenté dans le programme CRYSTAL.

Les positions atomiques d'équilibre sont déterminées par l'algorithme modifié du gradient conjugué proposé par Schlegel [27]. Les gradients par rapport aux coordonnées atomiques sont évalués analytiquement [28, 29]. Quatre critères de convergence, déterminés par les contraintes de l'algorithme et par l'utilisation, sont utilisés pour éviter une identification prématurée des minima énergétiques.

Pour qu'un minimum soit atteint il faut que:

- La force maximale appliquée pour déplacer chaque atome soit inférieure à 0,00045 Hartree. Å^{-1} .
- L'écart type de la force appliquée pour déplacer chaque atome soit inférieur à 0,00030 Hartree. Å^{-1} .
- Le déplacement maximal d'un atome entre deux itérations soit inférieur à 0,00180 Å .
- L'écart type du déplacement des atomes entre deux itérations soit inférieur à 0,00120 Å .

Le processus d'optimisation pour un système donné est répété de façon itérative jusqu'à satisfaction simultanément des critères d'optimisation imposés. Par conséquent, l'optimisation est réalisée quand la dérivée première de l'énergie par rapport au déplacement

atomique est nulle. Les paramètres structuraux optimisés (distances interatomiques, angles, ...), l'énergie de la structure et les mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre ne sont pas pris en compte. Tous les résultats présentés ont été réalisés à partir de structures optimisées. Pour un état optimisé, les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux déplacements atomiques peuvent être calculées et par conséquent les spectres vibrationnels peuvent être prédits. L'existence d'au moins une fréquence de vibration imaginaire dans les spectres vibrationnels d'une structure indique que cette structure est instable par rapport au(x) vecteur(s) propre(s) décrit(s) par la (ou les) vibration(s) imaginaire(s).

Comme présenté dans le deuxième chapitre, les fréquences de vibration sont calculées à partir de la matrice des constantes de forces [30, 31] (dérivée seconde de l'énergie par rapport aux coordonnées cartésiennes des atomes, divisée par les masses). Chaque élément de cette matrice est obtenu par différenciation numérique des gradients analytiques. Le calcul se limite aux points **k** spéciaux au centre de la zone de Brillouin, où la comparaison avec les spectres infrarouges expérimentaux est possible.

Les intensités infrarouges sont calculées à partir des dérivées du moment dipolaire basées sur les tenseurs de charge de Born déterminés par l'évaluation numérique des fonctions de Wannier localisées [32-35].

L'un des avantages important du programme CRYSTAL est l'exploitation judicieuse et efficace de la symétrie, permettant le calcul *ab initio* avec les bases localisées, des fréquences des solides contenant quelques centaines d'atomes par maille primitive. Par exemple, la détermination du spectre complet demanderait la répétition d'un calcul auto-cohérent pour $N \times 3$ configurations géométriques (où N est le nombre d'atomes dans la maille et 3 est le nombre de déplacements cartésiens de l'atome) pour déterminer la matrice Hessienne (dérivée seconde de l'énergie par rapport aux coordonnées des atomes de la maille). L'utilisation complète des propriétés de symétrie permet de réduire le temps de calcul et par conséquent le coût.

Nous avons effectué la manipulation et la visualisation des structures avec le logiciel MOLDRAW [36], mis au point par le Professeur Piero UGLIENGO, du laboratoire de Chimie théorique de l'Université de Turin (Italie), ainsi nous avons rétabli ces structures par le programme PovRay en utilisant des fichiers d'entrée établis par MOLDRAW.

Le niveau de précision dans le calcul des séries d'échange de Coulomb et de Hartree-Fock est contrôlé par cinq paramètres [1], pour lesquels des valeurs standard sont utilisées.

Les systèmes cristallins très compacts, et / ou des fonctions de base très diffuses et / ou des critères de tolérances très serrés peuvent produire des milliards d'intégrales qui doivent

être stockées. Le stockage des intégrales mono et biélectroniques peut être évité en exécutant des techniques spécifiques qui existent dans le code CRYSTAL, en particulier le calcul SCF direct au lieu du SCF standard. De plus, en termes de temps de calcul, le rapport entre un calcul SCF standard et un SCF direct dépend fortement du matériel utilisé. Nous avons utilisé cette dernière technique dans les cas du sulfate d'ammonium et nitrate d'ammonium lors de l'optimisation géométrique et le calcul de fréquences de vibration. En outre, l'utilisation judicieuse des autres techniques disponibles dans le logiciel CRYSTAL nous a permis de surmonter de nombreux problèmes (arrêt de calcul, divergence,...) rencontrés dans nos travaux.

La contribution des termes d'échange et de corrélation dans la théorie de la fonctionnelle de la densité est évaluée par intégration numérique sur le volume de la maille [30]. Des points radiaux et angulaires de la grille atomique sont générés avec les programmes de quadrature de Gauss-Legendre et Lebedev. Dans le présent travail, une grille taillée (prune grid) (55, 434) est utilisée et contient 55 points radiaux et un nombre variable de points angulaires, avec un maximum de 434 à la surface Lebedev dans la région d'intégration la plus précise.

3.2 Résultats et discussions

3.2.2 Effet de l'Hamiltonien sur les paramètres structuraux

3.2.2.1 Sulfate d'ammonium

Le sulfate d'ammonium (NH₄)₂SO₄ subit une transition de phase à la température critique T_c = 223,5K. Au dessus de T_c, le composé (NH₄)₂SO₄ cristallise dans une structure de symétrie orthorhombique avec le groupe d'espace *Pnma*, le nombre de motifs dans la maille élémentaire est Z = 4 [37, 38]. La maille élémentaire est illustrée dans la figure.1.

Les résultats de l'optimisation géométrique de chaque composé: (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃ et NaNO₃ en utilisant la méthode de Hartree-Fock sont donnés en annexe A.

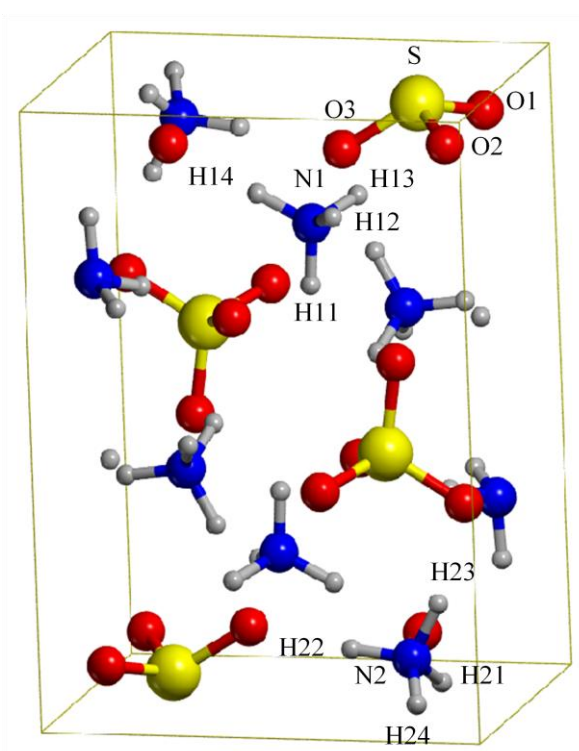


Figure 3.1. Maille élémentaire du sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Le tableau 3.2 montre les résultats de la géométrie optimisée de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ avec les Hamiltoniens choisis, ainsi que les résultats expérimentaux [38]. Les longueurs des liaisons S–O montrent une surestimation d'environ 6% par B3LYP et environ 7% par les approximations PW91 et LDA alors que les longueurs des liaisons N–H sont surestimées de plus de 5% par toutes les fonctionnelles comparées aux données de González-Silgo *et al.* [38]. A température ambiante, un seul atome d'hydrogène est fortement lié à un groupe voisin de sulfate [39]. Par conséquent, cette différence des paramètres N–H est due à l'interaction faible qui est difficile à prendre en compte par tous les Hamiltoniens adoptés.

Les angles calculés S–O–S sont bien reproduits par B3LYP et sont estimés aux alentours de 3% par les approximations PW91 et LDA comparés aux résultats présentés dans la référence [38] tandis que, les angles de liaison H–N–H sont estimés à plus de 5% à l'exception de N1–H11–H12 qui montre une différence de 3%.

Tableau 3.2. Paramètres structuraux optimisés par les calculs *ab initio* et expérimentaux du sulfate d'ammonium. ^(a) Réf. [38].

Paramètres	B3LYP	PW9	LDA	Valeur exp. ^(a)
Liaisons (Å)				
S-O1	1,558	1,582	1,571	1,466
S-O2	1,555	1,578	1,536	1,457
S-O3	1,560	1,583	1,589	1,477
N1-H11	1,053	1,064	1,075	0,777
N1-H12	1,033	1,051	1,054	0,698
N1-H13	1,058	1,065	1,077	0,784
N2-H21	1,059	1,070	1,080	1,006
N2-H23	1,043	1,062	1,059	0,744
Angles (°)				
O2-S-O3	111,0	112,4	113,0	110,4
O2-S-O1	110,0	112,4	112,9	109,1
O3-S-O1	107,2	108,6	106,5	108,9
H13-N1-H14	109,3	110,7	110,7	103,0
H12-N1-H13	110,8	111,1	110,8	104,0
H11-N1-H12	111,6	111,2	110,8	115,0
H23-N2-H24	105,3	109,6	110,4	99,0
H22-N2-H24	106,9	108,5	107,8	101,0
H21-N2-H22	113,4	113,4	115,7	123,0
Energie (Hartree)	-1698,59376	-1699,18067	-1687,44380	

3.2.2.2 Nitrate d'ammonium

Le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 phase IV est stable dans l'intervalle de température 257K - 305K, dont la structure a été caractérisée par les rayons X [40] et par diffraction de neutrons [41, 42]. Cette phase orthorhombique appartient au groupe d'espace *Pmmn*, et a deux unités de NH_4NO_3 par maille élémentaire, comme présenté dans la figure 3.2. Un réseau bidimensionnel infini de liaisons hydrogènes entre les paires atomiques de N-H du groupe

ammonium et les atomes d'oxygène du nitrate existe dans des plans parallèles au (001) avec des feuillets moléculaires adjacents reliés par des forces de van der Waals.

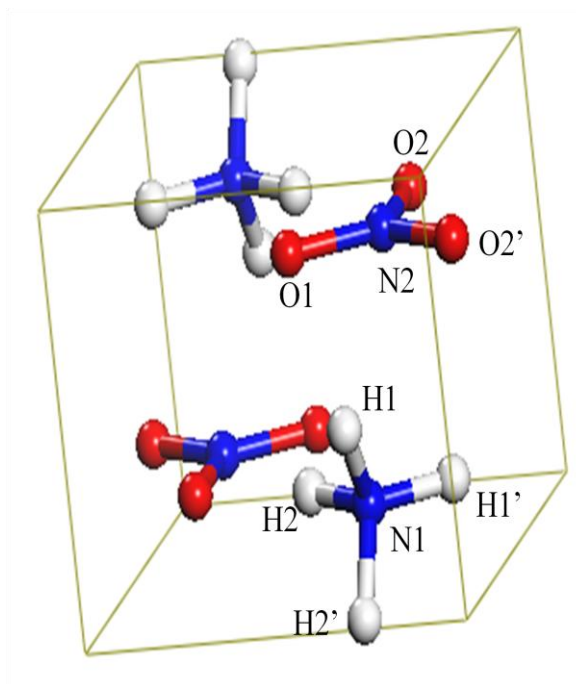


Figure 3.2. Maille élémentaire du nitrate d'ammonium NH_4NO_3 IV.

Tableau 3.3. Paramètres structuraux optimisés par les calculs *ab initio* et expérimentaux du nitrate d'ammonium IV. ^(a) Réf. [41].

Paramètres	B3LYP	PW91	LDA	Valeur exp. ^(a)
Liaisons (Å)				
N2-O1	1,311	1,329	1,298	1,274
N2-O2	1,248	1,261	1,254	1,254
N1-H1	1,054	1,060	1,067	1,069
N1-H2	1,056	1,064	1,077	1,072
Angles (°)				
O1-N2-O2	118,4	118,2	118,8	120,0
O2-N2-O2'	123,1	123,5	122,3	120,0
H1-N1-H1'	111,2	111,3	112,0	115,7
H1-N1-H2	109,5	110,3	109,6	109,4
H2-N1-H2'	109,0	108,8	106,2	107,9
Energie (Hartree)	-673,98596	-674,14317	-669,42282	

Le tableau 3.3 présente les paramètres structuraux optimisés par nos calculs *ab initio* de NH_4NO_3 phase IV, et ceux de la littérature [41]. Nos résultats confirment que la longueur de la liaison N-O1 est plus longue que celle de N-O2 comme observée expérimentalement. Toutes les longueurs de liaison sont bien estimées avec des écarts maximaux de 4,3% par rapport aux résultats expérimentaux [41]. Il est à noter que les positions des atomes d'hydrogène ne sont pas connues avec une grande précision dans les structures de diffraction des rayons X. De même, tous les angles de liaison obtenus avec tous les Hamiltoniens montrent un écart maximal de 3,8%.

On note que les ions d'ammonium NH_4^+ sont plus déformés dans le sulfate d'ammonium que dans le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 . Ceci est dû à la modification du nombre de liaisons hydrogènes et de leur distribution qui se produit pour les atomes d'hydrogène présents dans chaque composé.

Il convient de rappeler, cependant, que les expériences sont effectuées à 232,8 K pour $(NH_4)_2SO_4$ et 304 K pour NH_4NO_3 , et les positions atomiques sont affectées par un certain désordre dynamique fonction de la température, alors que le calcul est effectué à 0 K.

3.2.2.3 Nitrate de sodium

La phase à température ambiante du nitrate de sodium $NaNO_3$ appartient au groupe d'espace rhomboédrique ($R\bar{3}c$), et a deux unités de $NaNO_3$ dans la maille élémentaire; les deux ions NO_3^- sont orientés dans des plans perpendiculaires à l'axe optique [43]. La figure 3.3 montre la maille élémentaire du nitrate de sodium.

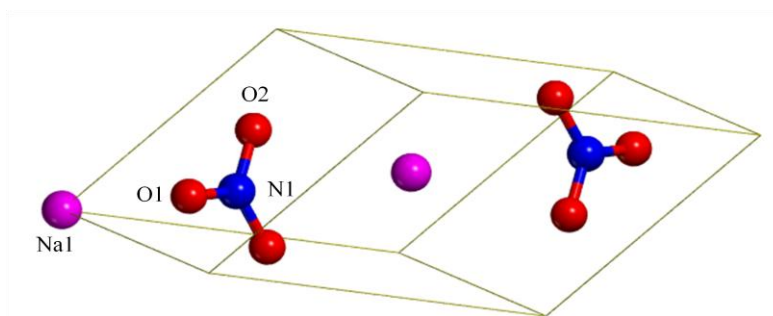


Figure 3.3. Maille élémentaire du nitrate de sodium $NaNO_3$.

Les résultats de la structure optimisée de $NaNO_3$ sont répertoriés dans le tableau 3.4. Dans ce cas, nous n'avons pas été en mesure de trouver les paramètres géométriques

expérimentaux. Les différentes fonctionnelles LDA, PW91 et B3LYP présentent des résultats similaires où les différences sont de quelques pourcent. Les longueurs de liaisons obtenues par la méthode B3LYP sont plus longues que celles estimées par PW91. De même, les longueurs de liaison dans l'approximation PW91 sont plus longues que celles de l'approximation locale LDA. Inversement, les angles de liaison sont plus grands dans le cas de LDA et PW91 par rapport à ceux obtenus par la méthode hybride B3LYP.

Tableau 3.4. Paramètres structuraux optimisés par les calculs *ab initio* du nitrate de sodium.

Paramètres	B3LYP	PW9	LDA
Liaisons (Å)			
N1-O1	1,236	1,226	1,215
Na1-O1	4,372	4,271	4,166
Na1-N1	4,205	4,141	4,051
Angles (°)			
O1-N1-O2	121,1	122,3	124,1
O1-N1-Na1	91,2	92,3	94,2
Energie (Hartree)	-885,13857	-885,29433	-879,83302

D'une manière générale, l'inconvénient des fonctionnelles standards de la théorie de la fonctionnelle de la densité est qu'elles ne peuvent pas décrire les corrélations d'électrons à longue portée qui sont responsables des forces de dispersion de van der Waals, et peuvent ainsi conduire à des incertitudes lors des calculs d'optimisation des structures. L'importance des corrections de la force de van der Waals à la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité a été traitée en utilisant le modèle empirique de Grimme [44].

Ces corrections se trouvent inutiles dans les simulations des composés NH_4NO_3 et $NaNO_3$, puisque les interactions électrostatiques dominent dans ces systèmes [45, 46]. Comme dans le cas de $NaNO_3$, l'analyse de population Mulliken indique des charges nettes de $-0,95|e|$ sur le groupe de nitrate et $+0,95|e|$ sur le sodium, qui confirment essentiellement un caractère ionique.

On note que ces interactions sont plus significatives dans le cas de sulfates d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Contrairement aux versions les plus récentes du code CRYSTAL, la version CRYSTAL06 ne possède pas la méthode qui tient compte du modèle de Grimme.

Les résultats reportés pour les structures optimisées de sulfate d'ammonium, nitrate d'ammonium montrent que les différentes fonctionnelles hybride B3LYP, du gradient corrigé PW91 et locale LDA donnent de bons résultats pour les géométries d'équilibre par rapport aux données expérimentales, à l'exception des distances N-H dans le cas de sulfate d'ammonium.

Pour les trois composés étudiés, les énergies électroniques obtenues avec les différentes approximations montrent que celles obtenues avec PW91 et B3LYP sont très proches, mais celles évaluées avec LDA présentent des écarts importants (11,72035 Hartree ; 4,72035 Hartree et 5,46131 Hartree pour $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , et NaNO_3 respectivement).

La comparaison entre les différents termes d'énergies montre que la contribution thermique est négligeable dans les trois structures cristallines $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , et NaNO_3 . Par exemple, dans le cas du nitrate de sodium avec l'approximation B3LYP, la contribution thermique est de l'ordre de 7 mHartree. L'énergie électronique est de -885,13857 Hartree et l'énergie du point zéro est 0,03368 Hartree.

3.2.3 Effet de l'Hamiltonien sur les spectres infrarouges

A partir des géométries optimisées et suivant la théorie exposée au chapitre 2, nous avons calculé les spectres de vibration infrarouge des structures cristallines des composés $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , et NaNO_3 .

Nous présentons dans ce chapitre les spectres de vibration simulés par les approximations de la DFT de chaque composé. Les résultats obtenus avec la méthode HF sont reportés en annexe A.

3.2.3.1 Sulfate d'ammonium

Quelques études spectroscopiques infrarouges sont disponibles [47, 48] pour le cristal de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Cependant, Weil *et al.* [47] examinent la signature spectroscopique infrarouge des aérosols de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, et Torrie *et al.* [48] traitent seulement les fréquences de vibration.

La théorie des groupes appliquée au groupe $Pnma$ de sulfate d'ammonium, prédit que les modes actifs en infrarouge ont la symétrie: B1U, B2U, et B3U (voir annexe B). Toutefois, l'utilisation des coordonnées internes nous permet de déduire des informations

supplémentaires sur les modes de vibration, c'est à dire les modes d'élongation de liaison ou de déformation dans le plan ou hors le plan, symétrique ou antisymétrique.

Les fréquences de vibration infrarouge calculées de (NH₄)₂SO₄ sont rapportées dans le Tableau 3.5, où les données expérimentales de Torrie *et al.* [48] apparaissent également.

Tableau 3. 5. Fréquences de vibration IR (cm⁻¹) calculées et expérimentales du sulfate d'ammonium. ^(a) Réf. [48].

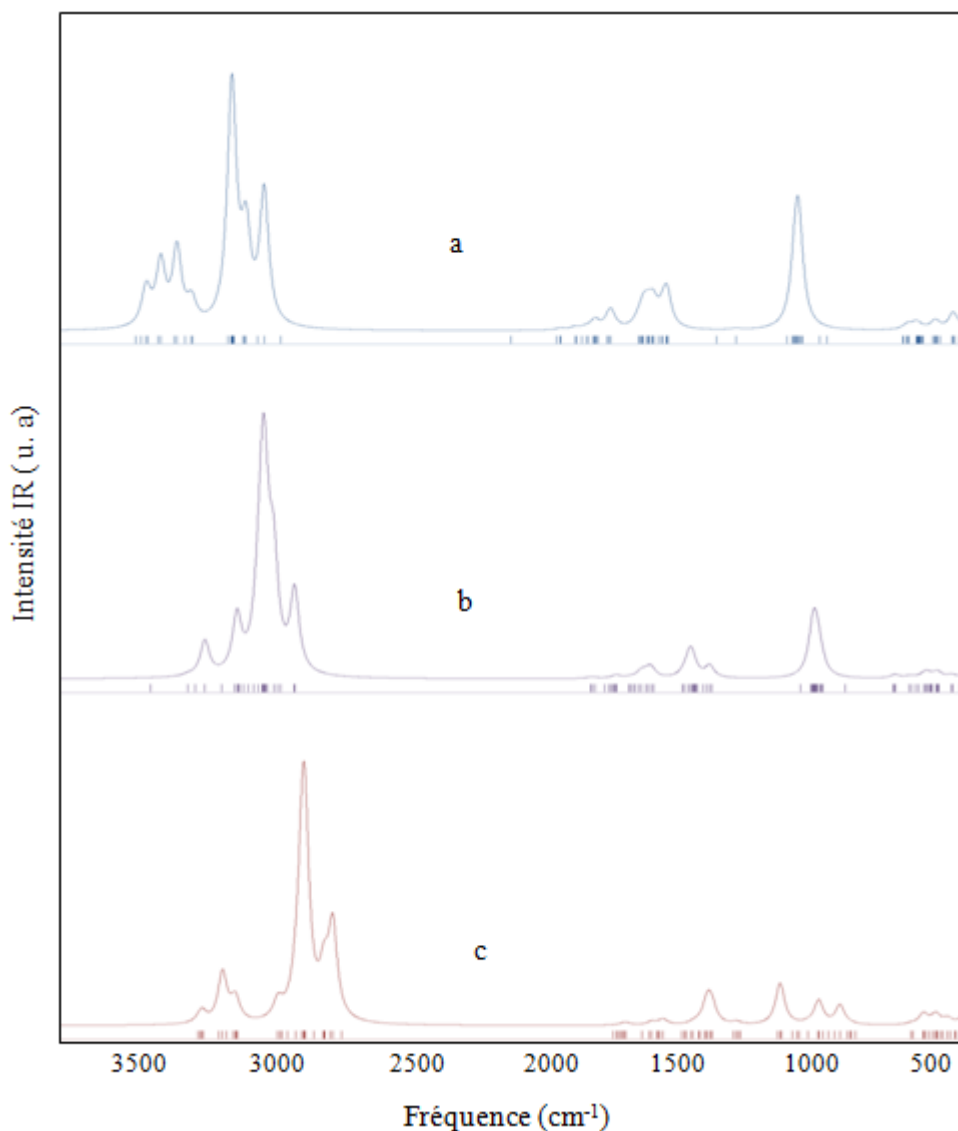
Mode de vibration	B3LYP	PW91	LDA	Valeur exp. ^(a)
Elongation asymétrique $\nu_3(\text{NH}_4^+)$	3261	3092	3147	3220
Elongation symétrique $\nu_1(\text{NH}_4^+)$	3062	2997	2937	3044
Déformation symétrique $\nu_2(\text{NH}_4^+)$	1712	1691	1655	1700
Déformation symétrique $\nu_4(\text{NH}_4^+)$	1505	1415	1350	1454; 1417
Elongation asymétrique $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$	1083	957	1020	1093
Elongation symétrique $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$	941	862	938	976
Déformation hors du plan $\nu_2(\text{SO}_4^{2-})$	614	545	554	616
Déformation dans le plan $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$	447	379	401	462

La figure 3.4 expose les spectres infrarouges obtenus avec les trois Hamiltoniens, dans laquelle nous avons fait la convolution des intensités théoriques avec une fonction Lorentzienne de moitié largeur à mi-hauteur (hwhm) de valeur 40cm⁻¹. Les spectres simulés suivent la même allure avec de petits changements.

Comme le montre l'analyse de la structure, l'ion d'ammonium NH₄⁺ est déformé de l'arrangement tétragonal, qui est confirmé par l'activation en infrarouge des modes symétriques d'élongation $\nu_1(\text{NH}_4^+)$, et de déformation $\nu_2(\text{NH}_4^+)$, qui sont inactifs dans le cas de l'ion NH₄⁺ libre. Les fréquences correspondantes sont en meilleur accord avec l'expérience [48] pour la méthode hybride B3LYP et sous-estimées d'environ 3% pour les approximations PW91 et LDA. Les fréquences de vibrations associées au mode d'élongation asymétrique ν_3 , et à la déformation asymétrique ν_4 de l'ion d'ammonium sont surestimées avec l'opérateur B3LYP et sous-estimées avec PW91 et LDA de 4,7% au maximum.

De manière identique au cas de l'ion d'ammonium, les modes d'élongation symétrique $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$, et de déformation hors plan $\nu_2(\text{SO}_4^{2-})$ sont actifs en infrarouge, confirmant la forme asymétrique de l'ion de sulfate SO₄²⁻, comme suggéré par Iqbal et

Christie [37]. Les fréquences correspondantes sont en très bon accord avec l'expérience dans le cas de la méthode B3LYP, alors qu'elles sont sous-estimées de plus de 4% avec les approximations PW91 et LDA. En outre, les fréquences correspondantes aux modes d'élongation asymétrique ν_3 et de déformation dans le plan ν_4 de l'ion de sulfate présentent de meilleurs accords pour B3LYP et de larges différences pour les approximations PW91 et LDA.



**Figure 3.4. Spectres infrarouges calculés du sulfate d'ammonium.
(a): B3LYP, (b): PW91, (c): LDA.**

3.2.3.2 Nitrate d'ammonium

Nous avons vu que pour le nitrate d'ammonium, le groupe de symétrie associé est $Pmmn$. Les modes de vibration actifs en infrarouge sont de symétrie: B1U, B2U, et B3U (annexe B). Comme dans le cas précédent, nous présentons l'interprétation et l'attribution des modes de vibration en utilisant les coordonnées internes.

Concernant NH_4NO_3 , les fréquences de vibration infrarouges obtenues par nos calculs et expérimentales [49, 50] sont répertoriées dans le tableau 3.6. La qualité de la simulation à l'état solide est illustrée dans la figure. 3.5, où les résultats obtenus en utilisant trois différents Hamiltoniens sont présentés. La convolution des intensités calculées a été réalisée comme dans le cas du sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$. On peut voir sur la figure.3.5 que nos spectres calculés et ceux observés [50] suivent les mêmes caractéristiques avec peu de décalages en fréquences et des différences moins significatives pour les intensités des pics.

Tableau 3.6. Fréquences de vibration IR (cm^{-1}) calculées et expérimentales du nitrate d'ammonium IV. ^(a) Réf. [50], ^(b) Réf. [49].

Mode de vibration	B3LYP	PW91	LDA	Valeur exp.
Elongation asymétrique $\nu_3(NH_4^+)$	3278; 3243	3121; 3094	3045; 3033	3254 ^a
Elongation symétrique $\nu_1(NH_4^+)$	3209	3050	2921	3087 ^a
Déformation symétrique $\nu_2(NH_4^+)$	1751	1672	1551	1771 ^a
Déformation asymétrique $\nu_4(NH_4^+)$	1514	1394	1432	1479 ^a
Elongation asymétrique $\nu_3(NO_3^-)$	1324	1161	1211	1350 ^a
Elongation symétrique $\nu_1(NO_3^-)$	1059	931	991	1051 ^a ; (1047; 1041) ^b
Déformation hors du plan $\nu_2(NO_3^-)$	881	740	763	833 ^a ; (831; 826) ^b
Déformation dans le plan $\nu_4(NO_3^-)$	733	650	680	716 ^b

Comme attendu, les modes d'élongation symétrique $\nu_1(NH_4^+)$, et de déformation symétrique $\nu_2(NH_4^+)$ sont actifs en IR, dans lequel la distorsion induit un abaissement de la symétrie de l'ion d'ammonium de T_d à la symétrie C_{2v} . Les pics de fréquences plus élevées correspondant aux modes d'élongation asymétrique ν_3 et symétrique ν_1 de NH_4^+ obtenues par l'Hamiltonien B3LYP montrent un meilleur accord avec l'expérimental [49, 50] que celles des Hamiltoniens PW91 et LDA, où un écart maximum aux alentours de 6% est observé. Les prochains pics de fréquences plus basses correspondent aux modes de déformation de NH_4^+ ,

symétrique ν_2 et asymétrique ν_4 suivent la même tendance que dans le cas du mode d'élongation, à l'exception de la fréquence de $\nu_2(\text{NH}_4^+)$ qui est sous-estimée de plus de 10% pour l'approximation LDA.

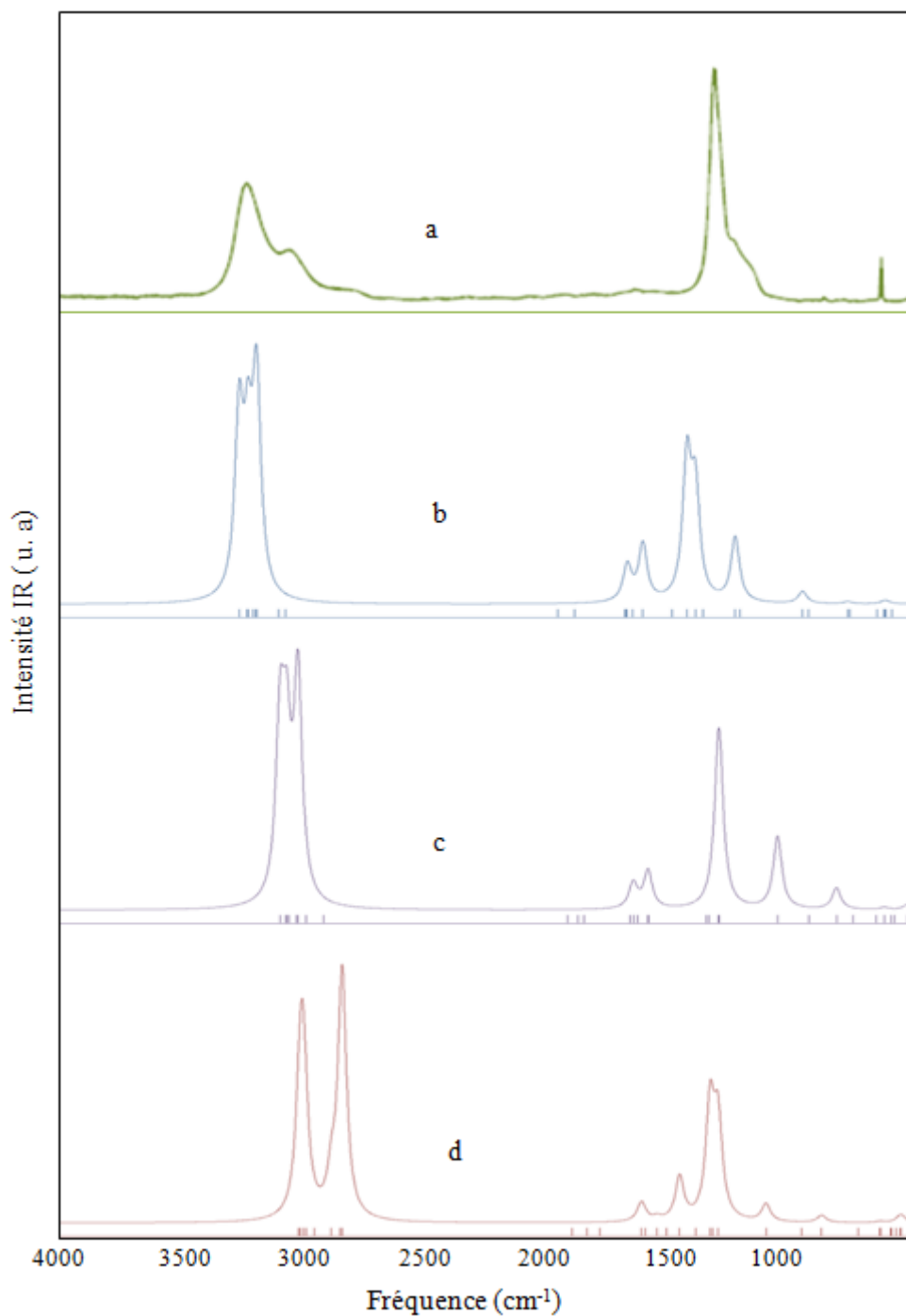


Figure 3.5. Spectres infrarouges calculés et expérimental du nitrate d'ammonium IV.
(a): Réf. [50], (b) B3LYP, (c) PW91, (d) LDA.

Les fréquences associées à l'élongation asymétrique ν_3 et symétrique ν_1 du nitrate sont bien estimées à l'exclusion de l'Hamiltonien PW91, où les écarts absolus dépassent 10%. Il est à noter que, l'élongation symétrique de N-O, $\nu_1(NO_3^-)$ est un mode actif en infrarouge, ce qui explique que la triple symétrie de l'ion isolé NO_3^- est réduite par des interactions avec les autres unités moléculaires de la maille unitaire. Pour tous les Hamiltoniens, les fréquences correspondantes au mode de déformation hors plan $\nu_2(NO_3^-)$ présentent des écarts absolus de l'ordre de 5% - 10%.

Le pic de fréquence correspondant au mode de déformation dans le plan $\nu_4(NO_3^-)$ apparaît dans notre calcul. Il est en désaccord avec les résultats des expériences de Koch *et al.* [50], et en accord avec ceux des expériences de Wu *et al.* [49]. La raison de ces écarts, à notre avis, peut-être attribuée aux conditions variables des différentes méthodes de préparation des cristaux, et/ou à la température à laquelle les spectres ont été mesurés. Dans ce cas, la méthode B3LYP montre le meilleur accord par rapport aux données expérimentales [49].

3.2.3.3 Nitrate de sodium

Les modes de vibration de nitrate de sodium actifs en infrarouge sont de symétrie: EU, A2U (annexe B). Comme nous l'avons indiqué préalablement, l'utilisation des coordonnées internes nous permet de déduire des informations supplémentaires sur les modes de vibration.

Nous avons également calculé les spectres infrarouges du nitrate de sodium par les trois Hamiltoniens, B3LYP, PW91 et LDA [39]. Le tableau 3.7 résume les valeurs des fréquences correspondantes et les résultats expérimentaux [51]. Les spectres infrarouges sont représentés dans la figure 3.6, où les intensités calculées ont subi une convolution comme dans les cas du sulfate d'ammonium et du nitrate d'ammonium présentés précédemment. La comparaison entre notre prédiction *ab initio* et les spectres expérimentaux [51] semble très satisfaisante.

Tableau 3.7. Fréquences de vibration IR (cm^{-1}) calculées et expérimentales du nitrate de sodium. ^(a) Réf. [51].

Mode de vibration	B3LYP	PW91	LDA	Valeur exp. ^(a)
Elongation asymétrique $\nu_3(NO_3^-)$	1318	1214	1263	1377
Déformation hors du plan $\nu_2(NO_3^-)$	878	682	702	836
Déformation dans le plan $\nu_4(NO_3^-)$	740	633	649	725

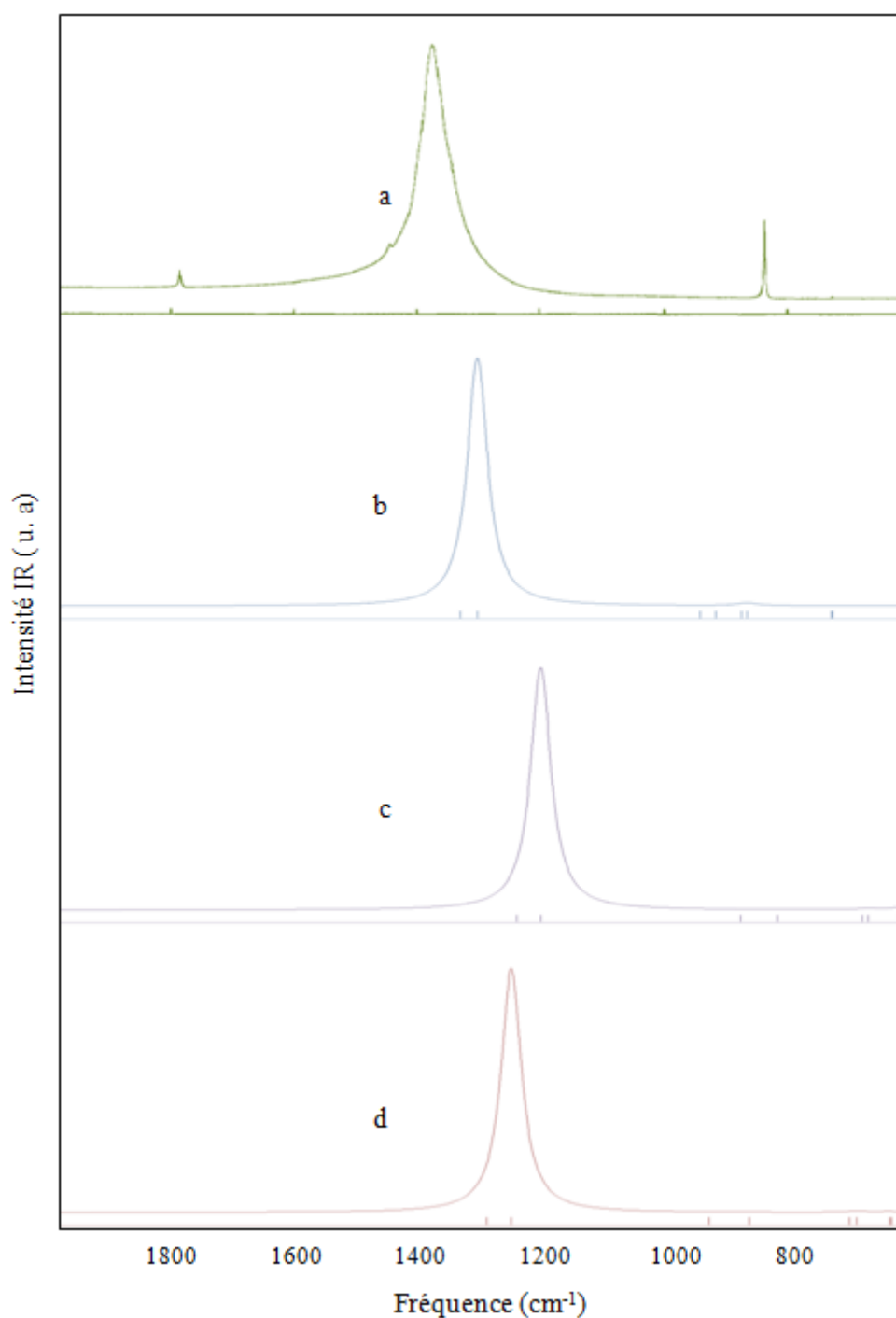


Figure 3.6. Spectres infrarouges calculés et expérimental du nitrate de sodium.

(a): Réf. [51], (b) B3LYP, (c) PW91, (d) LDA.

Dans le cas de $NaNO_3$, le mode de vibration $\nu_1(NO_3^-)$ est inactif dans le spectre infrarouge comme dans l'ion libre du nitrate, où l'ion NO_3^- maintient la symétrie D_{3h} . Par conséquent, l'absence de ce mode est une caractéristique de la phase ordonnée du nitrate de sodium. Ce résultat est en accord avec le travail d'Eckhardt *et al.* [52].

Les pics à haute fréquence correspondent au mode d'élongation asymétrique ν_3 de NO_3^- , qui montre de fortes intensités avec des formes pointues. Ce mode est sous-estimé d'environ 4% par la méthode B3LYP et de plus de 8% par les méthodes PW91 et LDA par rapport à l'expérimental. De plus, les fréquences des modes de déformation hors plan ν_2 et de déformation dans le plan ν_4 du nitrate sont bien estimées en utilisant la fonctionnelle B3LYP et montrent une sous-estimation importante en utilisant les Hamiltoniens PW91 et LDA, avec de très faibles intensités comme illustré dans la figure 3.6.

En conséquence, les résultats obtenus pour les trois composés montrent clairement que la fonctionnelle B3LYP prédit une description plus précise des spectres vibrationnels IR des cristaux des aérosols $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , et NaNO_3 considérés dans cette étude.

3.3 Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié les paramètres des structures d'équilibre et les spectres de vibration infrarouge des cristaux de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , et NaNO_3 , espèces d'importance fondamentale dans les processus atmosphériques. Nous avons opté pour une approche périodique *ab initio*, dans laquelle des fonctions localisées de type Gaussienne sont utilisées en tant qu'ensembles de base adaptés au code CRYSTAL.

La performance de trois différentes fonctionnelles a été étudiée à savoir, la fonctionnelle de la densité locale LDA, du gradient conjugué PW91, et hybride B3LYP.

L'analyse des structures optimisées montre que les paramètres géométriques obtenus sont en très bon accord avec ceux de l'expérimental dans le cas du nitrate d'ammonium.

Dans le cas du nitrate de sodium, nous n'avons pas été en mesure d'avoir les différents paramètres géométriques expérimentaux. Nos calculs de la structure optimisée avec les trois fonctionnelles donnent des résultats similaires où les différences sont de quelques pourcents.

Cependant, les résultats de l'optimisation géométrique dans le cas du sulfate d'ammonium présentent un écart plus ou moins important pour les distances N-H. Cet écart est dû au fait que toutes les fonctionnelles standards de la DFT ne peuvent pas décrire les corrélations d'électrons à longue portée qui sont responsables des forces de dispersion de van der Waals et peuvent donc conduire à des incertitudes dans l'optimisation des structures. La contribution de la force de van der Waals dans la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité a été traitée en utilisant le modèle empirique de Grimme, intégrée par la suite dans les versions les plus récentes du code CRYSTAL. Cet écart est négligeable pour les composés NH_4NO_3 et NaNO_3 , suite au caractère ionique prédominant.

Le calcul des fréquences de vibration infrarouge dans le domaine infrarouge moyen pour les trois composés montre que la fonctionnelle B3LYP donne des meilleurs résultats avec un écart absolu moyen de 3% par rapport à l'expérimental. Cet écart est de 6% et 7% lors de l'utilisation des fonctionnelles LDA et PW91, respectivement.

Nos calculs confirment le caractère asymétrique de l'ion sulfate SO_4^{2-} dans le cristal du sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Les ions d'ammonium NH_4^+ sont plus déformés dans le sulfate d'ammonium que dans le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 . Ceci est dû à la modification du nombre de liaisons hydrogènes et de leur distribution qui se produit pour les atomes d'hydrogène présents dans chaque composé. En outre, dans le cristal de nitrate de sodium NaNO_3 , le mode d'élongation symétrique de N–O, $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ est inactif en infrarouge comme dans le cas de l'ion libre du nitrate.

Enfin, on peut souligner que le calcul *ab initio* des propriétés structurales et des spectres de vibration IR de ces cristaux est exploré ici pour la première fois, en utilisant différentes approximations dans la théorie de la fonctionnelle de la densité et la description des fonctions d'onde en terme de fonctions localisées. Ce travail nous a permis d'étudier les différentes caractéristiques structurales et vibrationnelles et de comparer les résultats de simulations pour les trois composés. De plus, nous avons étudié l'effet des approximations dans la DFT sur ces propriétés.

Références

- [1] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, CRYSTAL06 User's manual. University of Torino, Torino, Italy, (2006).
- [2] C. Pisani, Quantum Mechanical Ab initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1996).
- [3] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, Hatree-Fock Ab initio Treatment of Crystalline Systems, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1988).
- [4] R. Demichelis, Discussion about some parts of the CRYSTAL code - Work in progress, January 29, (2008).
- [5] R. Dovesi, R. Orlando, C. Roetti, C. Pisani, V. R. Saunders, Phys. Stat. Sol., B 217 (2000) 63.
- [6] R. Dovesi, B. Civalleri, R. Orlando, C. Roetti, V. R. Saunders, Ab Initio Quantum Simulation in Solid State Chemistry, chapter 1. Reviews in Computational Chemistry, Vol. 21. Wiley-VCH, John Wiley & Sons (2005).
- [7] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 939.
- [8] R. Dovesi, M. Causa, R. Orlando, C. Roetti, J. Chem. Phys., 92 (1990) 7402.
- [9] R. Dovesi, C. Roetti, C. Freyria Fava, M. Prencipe, V.R. Saunders, Chem. Phys., 156 (1991) 11.
- [10] P. Durand, J. C. Barthelat, Chem. Phys. Lett., 27 (1974) 191.
- [11] T. Ouazzani, A. Lichanot, C. Pisani, C. Roetti, J. Phys. Chem. Solids., 54 (1993) 1603.
- [12] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc., 26 (1930) 376.
- [13] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys., 58 (1980) 1200.
- [14] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. D. Corso, P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys., 73 (2001) 515.
- [15] F. Favot, A. Dal Corso, Phys. Rev., B. 60 (1999) 11427.
- [16] B. Montanari, N. M. Harrison, Chem. Phys. Lett., 364, (2002) 528.
- [17] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev., B. 33 (1986) 8800; B. 40 (1989) 3399; 45 (1992) 13244.
- [18] J. P. Perdew, Electronic Structure of Solids, Akademie Verlag, Berlin (1991).
- [19] A. D. Becke, J. Chem. Phys., 98 (1993) 5648.
- [20] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev., B. 37 (1988) 785.
- [21] W. Koch, M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory (Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2000).

- [22] C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, C. Roetti, C.R. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi, *J Comp. Chem.*, 25 (2004) 1873.
- [23] M. Prencipe, F. Pascale, C. Zicovich-Wilson, V. R. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi, *Phys. Chem. Miner.*, 31 (2004) 559.
- [24] H. J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev.*, 13 (1976) 5188.
- [25] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, B8 (1973) 5747.
- [26] H. J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev.*, B16 (1977) 1748.
- [27] H.B. Schlegel, *J. Comp. Chem.*, 3 (1982) 214.
- [28] K. Doll, N.M. Harrison, V.R. Saunders, *Int. J. Quantum Chem.*, 82 (2001) 1.
- [29] K. Doll, *Comput. Phys. Commun.*, 137 (2001) 74.
- [30] F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, F. López Gejo, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi, *J.Comput. Chem.*, 25 (2004) 888.
- [31] C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, C. Roetti, V.R. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.*, 25 (2004) 19873.
- [32] R. Demichelis, Y. Noel, B. Civalleri, C. Roetti, M. Ferrero, R. Dovesi, *J. Phys. Chem.*, B. 111 (2007) 9337.
- [33] Y. Noel, C. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, P. D'Arco, R. Dovesi, *Phys. Rev.*, B. 65 (2002) 014111.
- [34] C. Zicovich-Wilson, A. Bert, C. Roetti, R. Dovesi, V. R. Saunders, *J. Chem. Phys.*, 116 (2002) 1120.
- [35] C. Zicovich-Wilson, R. Dovesi, V. R. Saunders, V. R, *J. Chem. Phys.*, 115 (2001) 9708.
- [36] P. Ugliengo, (2006) MOLDRAW: A Program to Display and Manipulate Molecular and Crystal Structures. <http://www.moldraw.unito.it>.
- [37] Z. Iqbal, C.W. Christoe, *Solid State Commun.*, 18 (1976) 269.
- [38] C. Gonzalez-Silgo, X. Solans, C. Ruiz-Perez, M. L. Martinez-Sarrion, L. Mestres, E. Bocanegra, *J. Phys-Condens. Mat.*, 9 (1997) 2657.
- [39] E. O. Schlemper, W. C. Hamilton, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 44 (1996) 4498.
- [40] J. R. Hoden, C. W. Dickinson, *J. Phys. Chem.*, 79 (1975) 249.
- [41] C. S. Choi, J. E. Mapes, E. Prince, *Acta Crystallogr.*, B 28 (1972) 1357.
- [42] C. S. Choi, H. J. Prask, E. Prince, *J. Appl. Crystallogr.*, 13 (1980) 403.
- [43] E. D. Palik, R. Khanna, *Handbook of optical constants of solids III* (Academic Press, 1998), p 871–881.
- [44] S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, 27 (2006) 1787.
- [45] E. M. Witko, W. D. Buchanan, T. M. Korter, *J. Phys. Chem.*, A 115 (2011) 12410.

- [46] M. I. McCarthy, K. A. Peterson, W. P. Hess, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 6708.
- [47] D. D. Weis, G. E. Ewing, *J. Geophys. Res: Atmosphere*, 101 (D13) (1996) 18709.
- [48] B. H. Torrie, C. C. Lin, O.S. Binbrek, A. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids*, 33 (1972) 697.
- [49] H. B. Wu, M. N. Chan, C. K. Chan, *Aerosol Sci. Technol.*, 41 (2007) 581.
- [50] T. G. Koch, N. S. Holmes, T. B. Roddis, J. R. Sodeau, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 11402.
- [51] Mark. J. Harris, Ekhard K. H. Salje, Bernd K. Güttler, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2 (1990) 5517.
- [52] R. Eckhardt, D. Ewers, L. J. Slutsky, *Spectrochim. Acta*, 26A (1970) 2033.

Chapitre 4

Etude *ab initio* des hydrates de l'acide nitrique cristallin : Structures et spectres de vibration

Dans ce chapitre, nous résumons tout d'abord les détails du calcul des propriétés structurales et vibrationnelles infrarouge et Raman des hydrates de l'acide nitrique cristallin : monohydraté NAM, dihydraté phase α (α -NAD), et trihydraté phase β (β -NAD). Notons que la méthode B3LYP est retenue dans ce cas pour les simulations des trois hydrates de l'acide nitrique. Pour chaque composé, nous présentons et nous analysons les structures cristallines optimisées, ainsi que les modes de vibrations obtenus dans divers régions des spectres infrarouge et Raman. Tous les résultats issus des simulations par le code CRYSTAL sont confrontés avec ceux disponibles dans la littérature.

4.1 Conditions générales de calcul

Dans cette partie, nous avons également utilisé le code de calcul *ab initio* CRYSTAL06 [1] pour l'étude des propriétés structurales et vibrationnelles infrarouge et Raman des hydrates de l'acide nitrique cristallin : monohydraté NAM, dihydraté phase α (α -NAD) et trihydraté phase β (β -NAD).

Avant de présenter les conditions générales de calcul, il est important de mentionner qu'en raison du nombre d'atomes élevé dans les systèmes étudiés dans ce chapitre, nous avons rencontré beaucoup de difficultés quant à la convergence des programmes. Par conséquent, la procédure de l'optimisation géométrique et le calcul des fréquences s'avère délicate et coûteuse en temps et en moyens de calcul. Pour ce faire, les conditions décrites dans cette section sont suffisantes pour un bon compromis entre coût et résultats.

Il faut mentionner que, les moyens de calculs utilisés pour le cas de composés décrits dans le chapitre précédent ne permettaient plus de réaliser les simulations des hydrates de l'acide nitrique cristallin. En conséquence, nous avons effectué nos calculs avec un micro-portable de mémoire vive de 4Go et de processeur Intel(R) Core 2 Duo CPU T6400@ 2.00GHz et un ordinateur de 3Go de RAM, Intel(R) Core (TM) 2Duo CPU E7400@ 2.80GHz 2.79GHz. Avec ces moyens, le temps nécessaire au calcul des propriétés vibrationnelles est de 66 heures pour l'acide nitrique cristallin monohydraté NAM, 146 heures et 214 heures pour l'acide nitrique trihydraté et dihydraté respectivement.

4.1.1 Fonction d'onde

Comme nous avons indiqué dans le troisième chapitre, le code de calcul CRYSTAL contient des bases d'orbitales atomiques prenant en compte tous les électrons du système et des bases avec des pseudopotentiels. Ces bases atomiques sont tabulées et stockées dans les banques de données, notamment sur le site officiel du code CRYSTAL (www.crystal.unito.it).

Dans cette partie de la thèse, nous avons utilisé des bases d'orbitales atomiques prenant en compte tous les électrons du système, telles que: 21G, 6-21G*, et 6-21G* pour l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, respectivement [2, 3]. Les exposants des orbitales plus diffuses *sp* et *d* sont (0,37 ; 0,8) pour l'oxygène et (0,28 ; 0,8) pour l'azote. Nous avons effectué une optimisation des exposants des couches *sp* et *d* plus diffuses de cet ensemble de bases. Nous avons constaté que ces valeurs sont suffisantes pour avoir des résultats fiables par rapport aux propriétés structurales et vibrationnelles.

4.1.2 Méthode de calcul

Nous allons présenter les résultats de calculs de la méthode hybride B3LYP [4, 5] dans ce chapitre. Cette approximation a donné des résultats en excellente concordance avec ceux de la littérature, dans l'étude des propriétés structurales et vibrationnelles des cristaux de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 et NaNO_3 dans le chapitre précédent.

D'autre part, cette méthode est largement utilisée avec succès en chimie moléculaire ainsi que dans la physique de l'état solide. De plus, il a été démontré que l'approximation B3LYP donne des résultats pour les géométries et les spectres de vibration en meilleur accord avec les données expérimentales que ceux des approximations de la fonctionnelle de la densité locale LDA et la fonctionnelle non locale GGA [6-10]. En particulier, cette méthode ne présente pas une importante surestimation des liaisons OH, ainsi que les vibrations associées dans les groupes OH comparés à d'autres fonctionnelles [7, 9].

Le niveau de précision dans l'évaluation des séries de Coulomb et d'échange de Hartree-Fock est contrôlé par cinq paramètres [1, 10], dans lequel les valeurs standards sont utilisées.

La contribution d'échange-corrélation de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation B3LYP est évaluée par intégration numérique sur le volume de la maille [11].

4.1.3 Echantillonnage de la zone de Brillouin

L'ensemble des points \mathbf{k} spéciaux choisi pour échantillonner correctement la zone de Brillouin est obtenu en utilisant la méthode de Monkhorst-Pack [12].

Le nombre de points \mathbf{k} du réseau réciproque à laquelle la matrice de l'Hamiltonien a été diagonalisée est de 125, 10 et 27, correspondant aux valeurs optimales des facteurs de contraction (shrinking factor) $S = 8, 3, \text{ et } 4$, pour NAM, α -NAD, et β -NAT, respectivement.

4.1.4 Minimisation de l'énergie – Optimisation de la géométrie

Pour chaque forme hydratée de l'acide nitrique, le groupe d'espace, les paramètres de maille, les angles cristallographiques, le nombre et les coordonnées des atomes dans l'unité asymétrique de la géométrie de référence sont introduits dans le fichier de données. Avant de procéder aux calculs des propriétés vibrationnelles, selon l'approximation quantique choisie B3LYP, une optimisation de la géométrie est fondamentale.

Lors du processus d'optimisation géométrique, les coordonnées internes sont optimisées avec une procédure itérative basée sur les gradients de l'énergie totale évalués analytiquement [13, 14]. La convergence est testée sur l'écart type (RMS), la valeur absolue de la plus grande composante des gradients et des déplacements nucléaires estimés. Les seuils pour le maximum et les RMS des forces, et des déplacements atomiques sur tous les atomes sont fixés à : 0,00045; 0,00030 et 0,00180; 0,00120 (a. u), respectivement. Ces valeurs

donnent des géométries d'équilibre avec une bonne précision. L'optimisation est considérée accomplie avec succès lorsque les quatre conditions sont satisfaites simultanément.

Comme nous l'avons montré dans le deuxième chapitre, les fréquences de vibration sont calculées à partir de la matrice des constantes de forces [15, 16]. Chaque élément de cette matrice est obtenu par différenciation numérique des gradients analytiques. Le calcul est réalisé dans l'approximation harmonique et se limite aux points \mathbf{k} spéciaux au centre de la zone de Brillouin, d'où la comparaison avec les spectres infrarouges et Raman expérimentaux est possible. Les intensités infrarouges sont calculées à partir des dérivées du moment dipolaire basées sur les tenseurs de charge de Born déterminés par l'évaluation numérique des fonctions de Wannier localisées [17-20].

Notons que nous nous sommes limités au traitement harmonique des fréquences de vibration à cause des moyens de calculs limités. Cependant, l'utilisation de la méthode hybride B3LYP ne présente pas une importante surestimation des vibrations anharmoniques associées aux groupes OH comparés à d'autres approximations de la DFT.

Nous avons réalisé la manipulation et la visualisation des structures avec les logiciels MOLDRAW [21], et PovRay.

En plus des calculs des fréquences de vibration infrarouge dans l'intervalle 4000 – 600 cm^{-1} , nous avons exploré le spectre Raman à basse fréquence dans l'intervalle 20 – 175 cm^{-1} pour les trois composés.

4.2 Résultats et discussions

4.2.1 L'acide nitrique monohydraté cristallin NAM

4.2.1.1 Géométrie

La structure cristalline de l'acide nitrique monohydraté NAM a été déterminée par Delaplane *et al.* [22], et réévaluée par Leburn *et al.* [23]. NAM a une structure orthorhombique, son groupe d'espace est $P2_1cn$ (C_{2v}^9), contenant quatre HNO_3 et H_2O par maille élémentaire, de dimensions $a = 5,46471\text{\AA}$, $b = 6,4391\text{\AA}$ et $c = 6,23081\text{\AA}$. Dans NAM, toutes les molécules HNO_3 et H_2O sont dissociées en NO_3^- et H_3O^+ , respectivement. En conséquence, il n'existe pas de molécules de H_2O présentes dans ce cristal. Chaque ion H_3O^+ est relié par une liaison hydrogène avec trois unités de NO_3^- formant des couches presque planes, avec une distance entre ces couches de l'ordre de 3\AA . La maille élémentaire du NAM est représentée dans la figure 4.1.

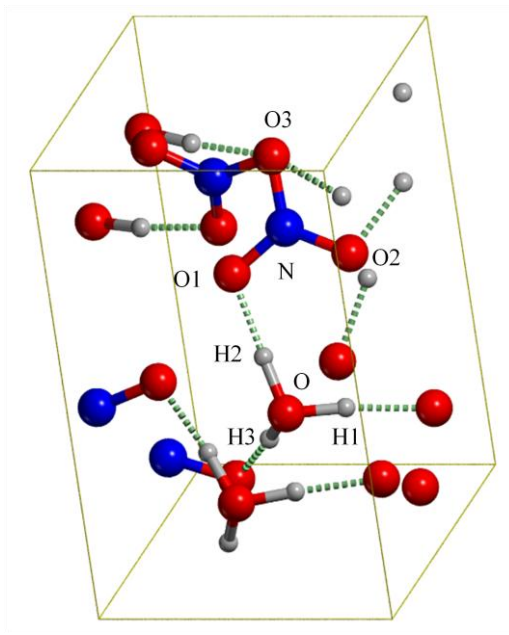


Figure 4.1. Maille élémentaire de l'acide nitrique monohydraté cristallin NAM.

Les résultats de l'optimisation géométrique de NAM sont regroupés dans le tableau 4.1, et comparés aux observations expérimentales [22, 23].

Concernant les ions NO_3^- , les distances interatomiques N-O sont bien reproduites, ainsi que les angles N-O-N. Cependant, l'accord sur les paramètres de H_3O^+ est moins satisfaisant, avec un pourcentage d'erreur important pour les distances O-H et les angles H-O-H. D'autre part, les distances intermoléculaires sont aussi bien reproduites à l'exception de la distance O...H qui présente une sous-estimation de l'ordre de 8%.

Ces différences entre les résultats expérimentaux et ceux des simulations sont peut être dues au traitement difficile de l'interaction faible qui existe dans ce système. Globalement, les valeurs obtenues par Tóth [24] sont du même ordre, néanmoins les distances N-O sont surestimées dans leur travail. Cet auteur a couplé dans ses simulations la DFT- dynamique moléculaire dans l'approximation BLYP avec des pseudopotentiels + onde plane. D'autre part, les résultats de l'étude de Pshusta *et al.* [25] en utilisant la méthode de Hartree-Fock avec différents ensembles de base présentent une surestimation très importante des distances O-H, N-O, et des angles H-O-H. Ces écarts importants sont fortement liés à la méthode HF utilisée dans leur calcul, dans laquelle le terme de corrélation électronique est absent.

Tableau 4.1. Paramètres structuraux optimisés par le calcul *ab initio* et expérimentaux de l'acide nitrique monohydraté NAM. ^(a) Réf. [22], ^(b) Réf. [23].

Paramètres	Calcul <i>ab initio</i>	Valeur exp. ^(a, b)
NO₃⁻		
N-O1(Å)	1,265	1,258
N-O2(Å)	1,265	1,257
N-O3(Å)	1,261	1,254
O1-N-O2(°)	120,3	120,5
O2-N-O3(°)	119,9	120,1
O3-N-O1(°)	119,8	119,4
H₃O⁺		
O-H1(Å)	1,059	0,930
O-H2(Å)	1,054	0,870
O-H3(Å)	1,059	0,970
H1-O-H2(°)	104,3	103,0
H2-O-H3(°)	108,6	115,0
H3-O-H1(°)	106,6	117,0
Liaison-H		
(NO₃⁻, H₃O⁺)		
O...H(Å)	1,564	1,710
O...O(Å)	2,620	2,590
(NO₃⁻, H₃O⁺)		
O...OH(°)	174,1	168,0

4.2.1.2 Fréquences de vibration

Le groupe de symétrie de l'acide nitrique monohydraté NAM est $P2_1cn$, et ne possède pas de centre d'inversion, si bien que les modes peuvent être à la fois actifs en Raman et en Infrarouge. Les modes actifs en infrarouge sont de symétrie A1, B1, A2 et B2 et ceux actifs en Raman ont la symétrie A1, B1, A2, et B2 (voir annexe B). On se limite aux fréquences de vibration dans le domaine de l'infrarouge moyen.

Les coordonnées internes nous permettent de déduire des informations complémentaires sur les modes de vibration.

Les fréquences de vibration infrarouges sont présentées dans le tableau 4.2. Nos calculs montrent que les fréquences associées aux modes d'élongation O-H, symétrique $\nu_1(\text{H}_3\text{O}^+)$ et asymétrique $\nu_3(\text{H}_3\text{O}^+)$ sont surestimées d'environ 8% et 11%, respectivement. Ce pourcentage d'erreur est une conséquence du calcul des distances O-H et des angles H-O-H. Notons que la différence entre les fréquences de H_3O^+ calculées et celles dans la phase gazeuse [24, 28, 29] peut s'expliquer par le fait que, dans le réseau cristallin, les liaisons O-H de l'ion H_3O^+ sont affaiblies à cause du transfert partiel du proton de cet ion H_3O^+ vers l'ion nitrate NO_3^- .

Tableau 4.2. Fréquences de vibration infrarouge (cm^{-1}) calculées et expérimentales pour l'acide nitrique monohydraté cristallin NAM. ^(a) Réf. [26], ^(b) Réf. [27].

Mode de vibration	Calcul <i>ab initio</i>	Valeur exp. ^(a)	Valeur exp. ^(b)
Elongation asymétrique $\nu_3(\text{H}_3\text{O}^+)$	2866	2644	2644
Elongation symétrique $\nu_1(\text{H}_3\text{O}^+)$	2479	2226	2230
Déformation dans le plan $\nu_4(\text{H}_3\text{O}^+)$	1824	1663	1671
Elongation asymétrique $\nu_3(\text{NO}_3^-)$	1454	1269	1316
Déformation hors du plan $\nu_2(\text{H}_3\text{O}^+)$	1356	1116	1115
Déformation hors du plan $\nu_2(\text{NO}_3^-)$	818	816	813
Déformation dans le plan $\nu_4(\text{NO}_3^-)$	733	730	735
Libration $\nu_L(\text{H}_3\text{O}^+)$	710	700	702

La fréquence du mode de vibration $\nu_4(\text{H}_3\text{O}^+)$ montre une déviation de l'ordre de 9% alors que la fréquence de $\nu_2(\text{H}_3\text{O}^+)$ présente une surestimation importante par rapport aux résultats expérimentaux [26, 27]. La fréquence du mode de libration $\nu_L(\text{H}_3\text{O}^+)$ est en très bon accord avec celle obtenue dans la littérature [26, 27].

Concernant l'ion nitrate, les fréquences obtenues pour les modes de déformation hors du plan $\nu_2(\text{NO}_3^-)$ et dans le plan $\nu_4(\text{NO}_3^-)$ sont bien reproduites, cependant la fréquence attribuée au mode $\nu_3(\text{NO}_3^-)$ montre une large surestimation.

A propos du spectre infrarouge, nous avons choisi une Lorentzienne de demi-largeur à mi-hauteur (hwhm) de valeur 20cm^{-1} pour la convolution des intensités infrarouges calculées. La figure 4.2 montre que, la différence entre les intensités des spectres infrarouges calculé et expérimental [30] est importante. La raison de cet écart, à notre avis, est relative à la température à laquelle le spectre a été mesuré. On note, que le mode de vibration d'élongation

O-H asymétrique $\nu_3(\text{H}_3\text{O}^+)$ a une intensité importante comparée à celle des autres modes de vibration présents dans la figure 4.2.

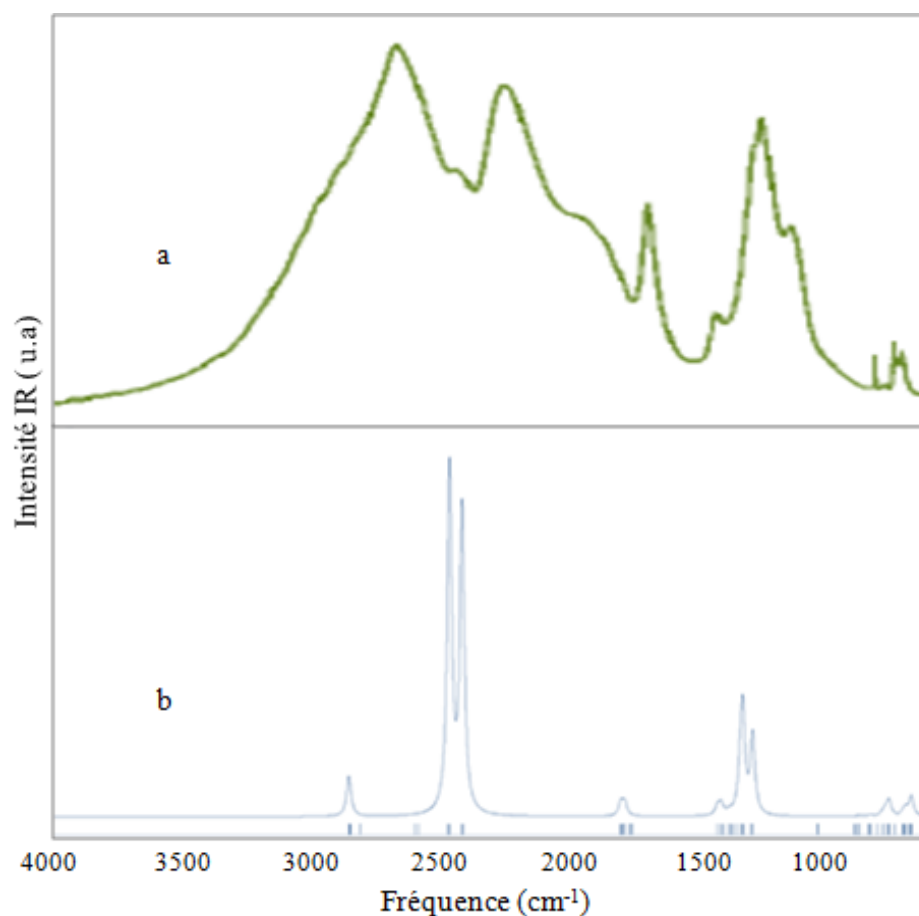


Figure 4.2. Spectres infrarouges calculé (b) et expérimental (a: Réf. [30]) de l'acide nitrique monohydraté cristallin NAM.

Dans le domaine des basses fréquences ($175\text{cm}^{-1} - 20\text{cm}^{-1}$), la séparation des modes du réseau cristallin des modes intramoléculaires est compliquée. L'analyse graphique des modes de vibration en utilisant le logiciel MOLDRAW [21], révèle des mouvements assez complexes. De plus, notons que ces modes de vibration Raman pour les trois phases de l'acide nitrique cristallin NAM, α -NAD, et β -NAT ont été attribués et complétés dans ce travail, car les résultats expérimentaux disponibles [31] contiennent seulement des spectres sans l'affectation des modes retrouvés.

En général, les hydrates de l'acide nitrique sont composés des mêmes ions et molécules : NO_3^- , H_2O , et $\text{H}_{2n+1}\text{O}_n^+$ ($n=1-3$) :

Pour l'ion nitrate de symétrie D_{3h} il y a trois modes de vibration actifs en Raman désignés par $\delta_{\text{as}}(\text{E}')$, $\nu_{\text{s}}(\text{A}_1)$, et $\nu_{\text{as}}(\text{E}')$;

Pour H_2O (C_{2v}), les modes sont $\delta(A_1)$, $\nu_s(A_1)$, et $\nu_{as}(B_1)$;

Pour H_3O^+ de symétrie (C_{3v}) : quatre modes $\delta_s(A_1)$, $\delta_{as}(E)$, $\nu_{as}(E)$, et $\nu_s(A_1)$;

Pour $H_5O_2^+$ (C_2) il y a 15 modes de vibration actifs en Raman [31].

Tableau 4.3. Fréquences de vibration Raman calculées pour l'acide nitrique monohydraté cristallin NAM.

Symétrie	A1	B1	A2	B2
	39	68	64	45
	52	87	100	69
Fréquence (cm^{-1})	86	111	110	85
	124	130	131	91
	160	172	168	123

Les fréquences des modes de vibration à basses fréquences sont reportées dans le tableau 4.3. Ces modes ont la symétrie A1, B1, A2 et B2 du groupe d'espace $P2_1cn$ de l'acide nitrique monohydraté NAM.

Dans l'intervalle étudié, nous attribuons les modes de vibration Raman aux différents mouvements des ions H_3O^+ et NO_3^- :

- Les modes de vibration des fréquences $39cm^{-1}(A_1)$ et $86cm^{-1}(A_1)$ correspondent à l'élongation asymétrique de H_3O^+ et aux mouvements hors le plan (001) des ions H_3O^+ et NO_3^- .
- Le mode de fréquence $52cm^{-1}(A_1)$ est associé aux mouvements des H_3O^+ et NO_3^- au sein des couches parallèles au plan (001) dans des directions opposées suivant [010].
- Les mouvements des H_3O^+ et NO_3^- au sein des couches parallèles au plan (001) dans des directions opposées selon [100], sont accordés aux modes de vibration de fréquences $45 cm^{-1}(B_2)$, $64cm^{-1}(A_2)$, $85cm^{-1}(B_2)$, $168cm^{-1}(A_2)$ et $172cm^{-1}(B_1)$.
- Les fréquences de vibration $68cm^{-1}(B_1)$ et $87cm^{-1}(B_1)$ correspondent aux mouvements des ions H_3O^+ et NO_3^- dans le plan (001) dans le même sens.
- Les fréquences $69cm^{-1}(B_2)$, $91cm^{-1}(B_2)$ et $100cm^{-1}(A_2)$ sont attribuées à la vibration de ces ions hors du plan parallèle à (001) dans la direction [001].
- Les mouvements d'élongation symétrique de NO_3^- et asymétrique de H_3O^+ plus le mouvement de ces mêmes ions hors plan dans les couches presque planes dans la direction [001] sont associés aux fréquences $110cm^{-1}(A_2)$ et $111cm^{-1}(B_1)$.

- Les fréquences 123cm^{-1} (B2) et 124cm^{-1} (A1) sont en accord avec l'élongation asymétrique de NO_3^- et H_3O^+ .
- Les fréquences de vibration 130cm^{-1} (B1), 131cm^{-1} (A2), 160cm^{-1} (A1) conviennent à l'élongation asymétrique de NO_3^- et H_3O^+ avec le mouvement des NO_3^- et H_3O^+ hors du plan de la couche presque plane dans la même direction [001].

Notons que, dans le cas des structures cristallines ioniques, l'interprétation des spectres expérimentaux est très difficile en raison de l'influence du champ cristallin sur les motifs. Pour les fréquences expérimentales Raman de NAM, nous n'avons pas été en mesure de trouver certaines données, car ces fréquences de vibration n'apparaissent pas dans les spectres de vibration disponibles dans le travail de Grothe *et al.* [31].

En général, nos résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [31].

4.2.2 L'acide nitrique dihydraté cristallin phase α (α -NAD)

4.2.2.1 Géométrie

La phase de l'acide nitrique dihydraté à basse température α -NAD a une structure monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/n$ (C_{2h}^2). α -NAD contient 8 nitrates NO_3^- et 8 aquaoxonium H_5O_2^+ par maille élémentaire, avec les paramètres de maille $a=17,509030\text{\AA}$, $b=7,6194\text{\AA}$, $c=6,2533\text{\AA}$ et $\alpha=107,53^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=107,5^\circ$ [23]. Cette phase a une structure en couches comme dans le cas de NAM, les couches sont liées par des forces de van der Waals et des liaisons hydrogène faibles, avec des distances interatomiques de l'ordre de $3-3,5\text{\AA}$ et $\sim 2\text{\AA}$ respectivement. La géométrie asymétrique des liaisons d'hydrogène conduit à des écarts importants de la symétrie ternaire de NO_3^- . Deux structures moléculaires dihydratées peuvent être identifiées dans chaque maille, notée A et B. La structure de α -NAD est illustrée dans la figure 4.3.

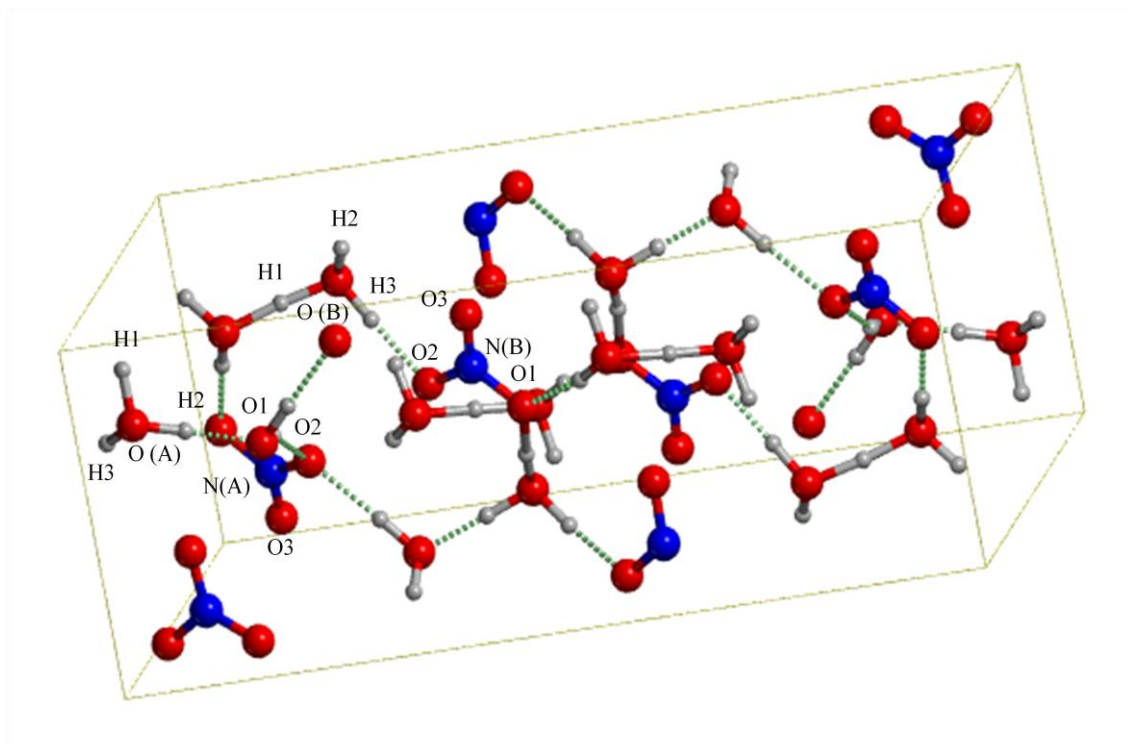


Figure 4.3. Maille élémentaire de l'acide nitrique dihydraté cristallin phase α (α -NAD).

Dans le tableau 4.4, les paramètres géométriques optimisés sont présentés et comparés aux données expérimentales [23]. Toutes les caractéristiques structurales sont généralement bien reproduites, à l'exception, des distances interatomiques O-H qui montrent un pourcentage d'erreur important. Le maximum d'erreur sur les angles H-O-H calculés est de l'ordre de 6%. Les distances N-O ainsi que les angles O-N-O sont en très bon accord avec l'expérience. Quant aux paramètres O...H, O...O et O...OH, les valeurs calculées diffèrent de quelques pourcents des données expérimentales.

Comme prévu, l'analyse des résultats structuraux montre que la géométrie asymétrique des liaisons d'hydrogène implique des écarts importants dans la symétrie ternaire de l'ion du nitrate (par exemple les paramètres de l'ion NO_3^- dans la structure moléculaire A sont : N-O1 = 1,293Å; N-O2 = 1,32Å; N-O3 = 1,277Å; O1-N-O2 = 120,1°; O2-N-O3 = 121,9°; O3-N-O1 = 118,0°).

Tableau 4.4. Paramètres structuraux optimisés par le calcul *ab initio* et expérimentaux pour l'acide nitrique dihydraté cristallin phase α (α -NAD). ^(a) Réf. [23].

Paramètres	Calcul <i>ab initio</i>		Valeur exp. ^(a)	
	mol.A	mol.B	mol.A	mol.B
NO₃⁻				
N-O1(Å)	1,293	1,306	1,286	1,279
N-O2(Å)	1,232	1,232	1,222	1,223
N-O3(Å)	1,277	1,263	1,235	1,253
O1-N-O2(°)	120,1	117,4	119,3	119,7
O2-N-O3(°)	121,9	123,7	123,5	122,3
O3-N-O1(°)	118,0	116,8	117,4	118,0
H₃O⁺				
O-H1(Å)	1,083	1,188	0,990	0,920
O-H2(Å)	1,059	1,039	0,930	0,910
O-H3(Å)	1,048	1,037	0,810	0,850
H1-O-H2(°)	107,6	103,7	111,0	111,0
H2-O-H3(°)	109,6	109,6	108,0	110,0
H3-O-H1(°)	105,5	106,9	117,0	114,0
Liaison-H				
(NO₃⁻, H₃O⁺)				
O...H(Å)	1,672	1,779	1,550	1,690
O...O(Å)	2,685	2,790	2,550	2,606
(H₂O, H₃O⁺)				
O...H(Å)	1,568	1,568	1,640	1,550
O...O(Å)	2,624	2,624	2,559	2,460
(NO₃⁻, H₃O⁺)				
O...OH(°)	168,5	169,5	172,0	174,0
(H₂O, H₃O⁺)				
O...OH(°)	174,0	174,0	174,0	176,0

4.2.2.2 Fréquences de vibration

Comme nous l'avons mentionné dans la géométrie de l'acide nitrique dihydraté phase α (α -NAD), le groupe de symétrie associé est $P2_1/n$. Ce groupe possède un centre de symétrie, pour lequel aucun mode de vibration commun n'existe entre les spectres infrarouge et Raman. Les modes actifs en Raman sont de symétrie AG, et BG et ceux actifs en infrarouge sont de symétrie AU, et BU (voir annexe B).

Les fréquences de vibrations calculées dans ce travail et les résultats de la littérature [26] sont reportés dans le tableau 4.5. Les vibrations d'élongation O-H des molécules d'eau sont présentes dans la phase dihydratée α -NAD. La fréquence associée au mode asymétrique $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ est sous-estimée par 2,8% alors que la fréquence du mode symétrique $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ est sous-estimée par 5% par rapport aux résultats expérimentaux [26].

Tableau 4.5. Fréquences de vibration infrarouge (cm^{-1}) calculées et expérimentales pour l'acide nitrique dihydraté cristallin phase α (α -NAD). ^(a) Réf. [26].

Mode de vibration	Calcul <i>ab initio</i>	Valeur exp. ^(a)
Elongation asymétrique $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$	3396	3494
Elongation symétrique $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$	3100	3262
Elongation asymétrique $\nu_3(\text{H}_3\text{O}^+)$	2868	2714
Elongation symétrique $\nu_1(\text{H}_3\text{O}^+)$	2189	2260
Déformation dans le plan $\nu_4(\text{H}_3\text{O}^+)$	1857	1737
Elongation asymétrique $\nu_3(\text{H}_3\text{O}^+)$	1516	1450
$\nu(\text{NO}_3^-)$	1377	–
$\nu(\text{H}_3\text{O}^+)$	1300	1258
Déformation hors du plan $\nu_2(\text{H}_3\text{O}^+)$	1227	1258
Elongation symétrique $\nu_1(\text{NO}_3^-)$	1044	1025
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	954	–
$\nu(\text{H}_3\text{O}^+)$	887	876
Déformation hors du plan $\nu_3(\text{NO}_3^-)$	776	809
Déformation dans le plan $\nu_4(\text{NO}_3^-)$	737	743
Libration $\nu_L(\text{H}_3\text{O}^+)$	691	672

Les fréquences de vibration des modes $\nu_1(\text{H}_3\text{O}^+)$ et $\nu_3(\text{H}_3\text{O}^+)$ montrent également une différence de 3% et -5% respectivement, comparées à celles indiquées dans la référence [26]. De même, la comparaison entre les fréquences des modes de déformation avec les résultats présentés dans [26] donne une déviation de l'ordre de 2% pour $\nu_2(\text{H}_3\text{O}^+)$ et $\nu_L(\text{H}_3\text{O}^+)$. Cependant, la fréquence concordant au $\nu_4(\text{H}_3\text{O}^+)$ présente une différence de 7% à celle donnée dans la littérature [26].

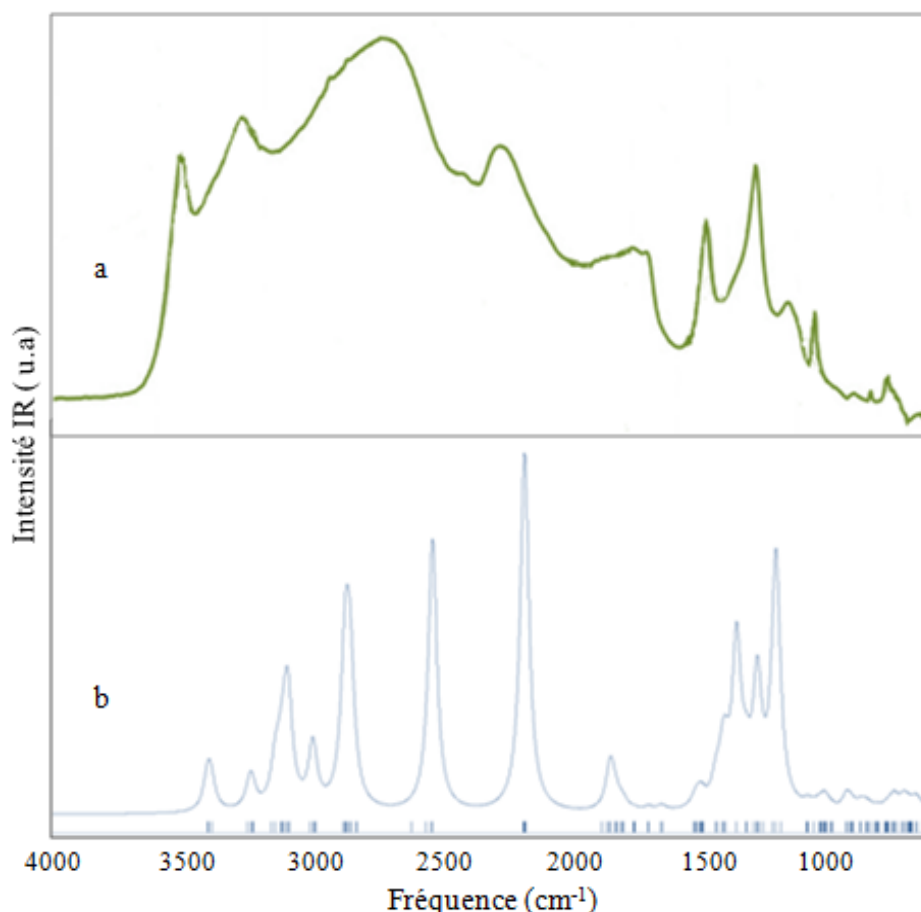


Figure 4.4. Spectres infrarouges calculé (b) et expérimental (a: Réf. [26]) de l'acide nitrique dihydraté cristallin phase α (α -NAD).

En raison de la symétrie D_{3h} de l'ion nitrate isolé, le mode d'élongation symétrique $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ est inactif dans l'infrarouge dans la phase gaz, ce qui est le cas des hydrates de l'acide nitrique cristallin monohydraté NAM, et trihydraté β -NAT. Cependant, ce mode est une caractéristique de la phase α -NAD, dans laquelle les distorsions induisent un abaissement de la symétrie de l'ion nitrate de D_{3h} à la symétrie C_{2v} , comme nous l'avons montré dans l'analyse structurale. La valeur obtenue de la fréquence correspondante est en bon accord avec les résultats de Grothe *et al.* [26].

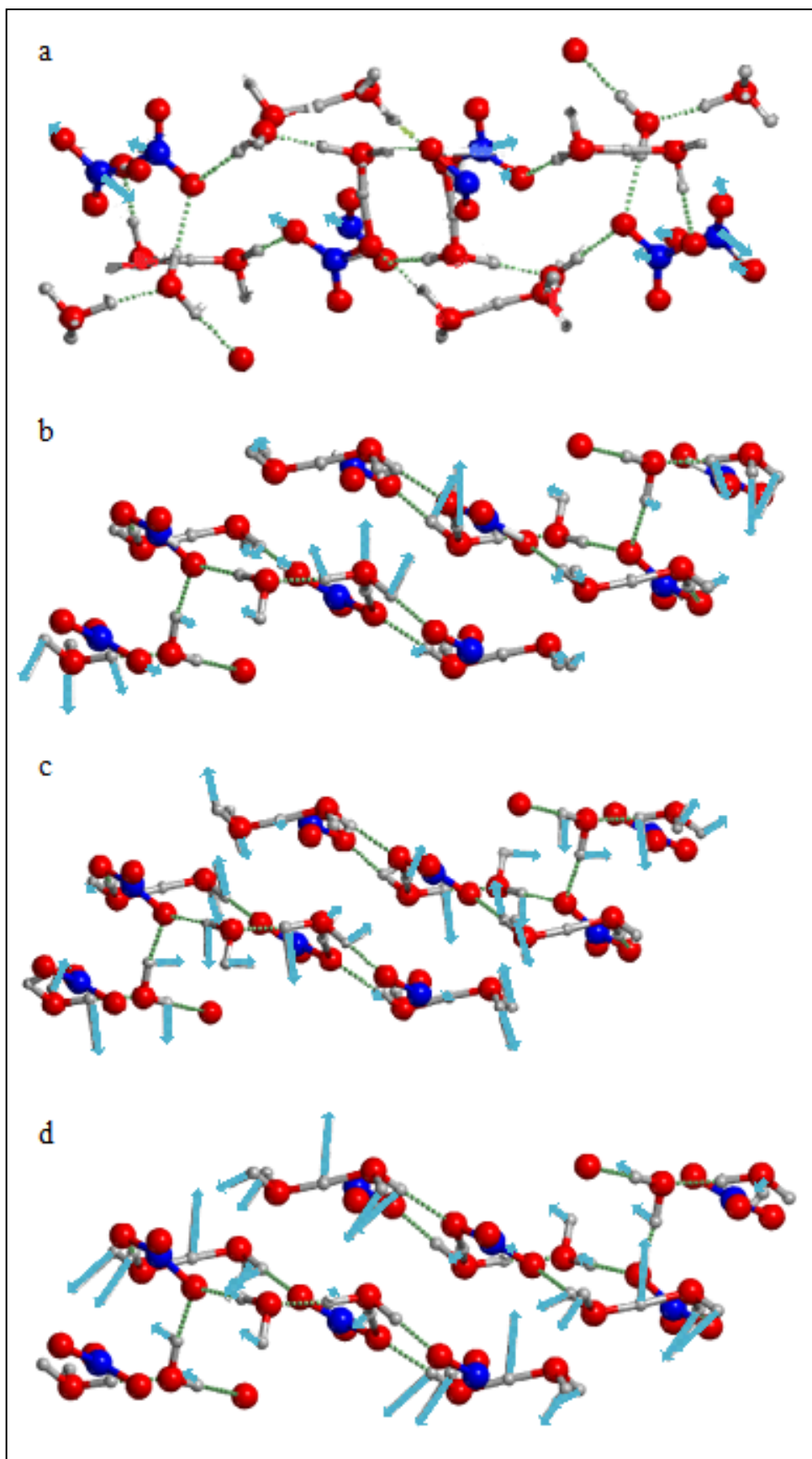


Figure 4.5. Modes de vibration calculés de α -NAD. (a): $\nu(\text{NO}_3^-)$, 1377cm^{-1} ; (b): $\nu(\text{H}_3\text{O}^+)$, 1300cm^{-1} ; (c): $\nu(\text{H}_2\text{O})$, 954cm^{-1} ; (d): $\nu(\text{H}_3\text{O}^+)$, 887cm^{-1} .

La fréquence de vibration associée au $\nu_4(\text{NO}_3^-)$ est en bonne concordance avec la valeur indiquée dans la référence [26], alors que les fréquences des modes $\nu_2(\text{NO}_3^-)$ et $\nu_3(\text{NO}_3^-)$ sont estimées avec une différence de l'ordre de 4%.

La figure 4.4 représente le spectre de α -NAD en utilisant une Lorentzienne pour la convolution de demi-largeur à mi-hauteur de 40 cm^{-1} aux valeurs d'intensité infrarouge pour les différents modes de vibration. Les spectres simulé et expérimental montrent un accord global, avec des différences dans les intensités. On remarque, que le mode $\nu_1(\text{H}_3\text{O}^+)$ a une intensité importante comparée à celles des modes $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$, $\nu_3(\text{H}_3\text{O}^+)$ et $\nu_2(\text{H}_3\text{O}^+)$. Cependant les autres modes ont des intensités faibles.

Notons que les fréquences 1300cm^{-1} et 887cm^{-1} sont repérées lors de notre analyse vibrationnelle dans l'acide nitrique dihydraté cristallin phase α . Ces fréquences sont associées aux mouvements de H_3O^+ et de H_2O . D'autre part, nous avons également décelé les fréquences 1377cm^{-1} et 954cm^{-1} attribuées aux mouvements de NO_3^- , et de H_2O (voir figure 4.5).

En exploitant les propriétés de symétrie et en utilisant le logiciel MOLDRAW, tous les modes de vibration actifs en Raman de α -NAD dans l'intervalle $175\text{cm}^{-1} - 20\text{cm}^{-1}$ ont été analysés et attribués au type de mouvement correspondant. Les résultats obtenus figurent dans le tableau 4.6. Ces modes ont la symétrie AG, BG du groupe d'espace $P2_1/n$ de l'acide nitrique dihydraté cristallin α -NAD.

L'analyse de ces modes de vibration actifs en Raman nous permet de déduire que les modes associés sont répartis en deux groupes :

- Le premier type de mouvement correspond aux vibrations des couches dans le même sens dans le plan (110);
- Le deuxième type de mouvement de vibration est celui des vibrations des couches dans des directions opposées dans le même plan (110).

La comparaison de nos résultats avec les données expérimentales disponibles montrent un bon accord [31]. De plus, nos calculs nous ont permis de mettre en exergue des modes qui n'apparaissent pas dans le travail expérimental disponible [31].

Tableau 4.6. Fréquences de vibration Raman calculées pour l'acide nitrique dihydraté cristallin phase α (α -NAD).

Symétrie	AG	BG
Fréquence (cm ⁻¹)	36	32
	40	49
	57	55
	67	68
	73	78
	80	81
	86	96
	104	99
	110	100
	122	105
	125	110
	134	124
	148	131
	163	144
		156
	174	

4.2.3 L'acide nitrique trihydraté cristallin phase β (β -NAT)

4.2.3.1 Géométrie

Dans le cas de l'acide nitrique trihydraté, la modification β -NAT est la phase à haute température avec une structure orthorhombique de groupe d'espace $P2_12_12_1$ (D_2^4), de paramètres de maille: $a = 9,48454\text{\AA}$, $b = 14,68369\text{\AA}$, $c = 3,43552\text{\AA}$ [23, 32]. La structure contient quatre ions nitrate NO_3^- et quatre diaquaonium H_7O_3^+ . Chaque ion H_3O^+ est lié à deux molécules d'eau H_2O par des liaisons hydrogène courtes pour former l'ion H_7O_3^+ . Une liaison hydrogène longue connecte les ions H_7O_3^+ entre eux en formant des spirales. Ces spirales sont également liées aux ions NO_3^- avec une liaison hydrogène en formant un réseau tridimensionnel. La maille élémentaire de β -NAT est présentée dans la figure 4.6.

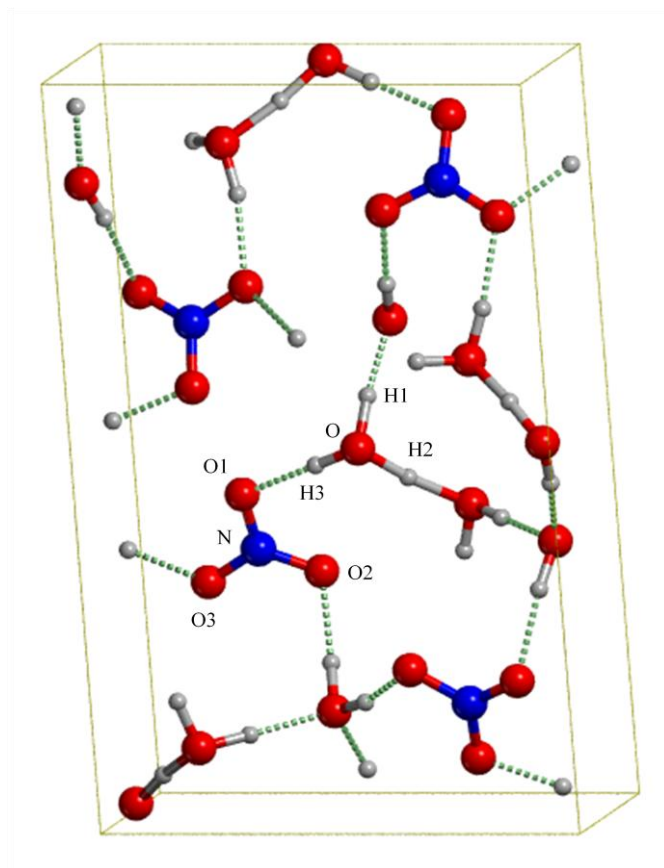


Figure 4.6. Maille élémentaire de l'acide nitrique trihydraté cristallin phase β (β -NAT).

Pour ce système, les résultats de l'optimisation de la géométrie obtenus et les données expérimentales [23, 32] sont regroupés dans le tableau 4.7. Tous les paramètres structuraux sont généralement bien reproduits, à l'exception des distances interatomiques O-H qui présentent une surestimation importante, de manière similaire aux cas précédents de l'acide nitrique NAM et α -NAD. Les angles H-O-H montrent un pourcentage d'erreur de quelques pourcents. Les distances N-O ainsi que les angles O-N-O sont en très bon accord avec les résultats de la littérature. Les paramètres O...H, O...O, et O...OH présentent également un pourcentage d'erreur moyen de l'ordre de 3%.

Tableau 4.7. Paramètres structuraux optimisés par le calcul *ab initio* et expérimentaux de l'acide nitrique trihydraté cristallin phase β (β -NAT).^(a, b) Réf. [23, 32].

Paramètres	Calcul <i>ab initio</i>	Valeur exp. ^(a, b)
NO₃⁻		
N-O1(Å)	1,256	1,244
N-O2(Å)	1,285	1,252
N-O3(Å)	1,267	1,251
O1-N-O2(°)	120,0	120,7
O2-N-O3(°)	118,1	118,5
O3-N-O1(°)	121,9	120,7
H₃O⁺		
O-H1(Å)	1,014	0,820
O-H2(Å)	1,028	0,860
O-H3(Å)	1,127	0,880
H1-O-H2(°)	103,2	105,0
H2-O-H3(°)	108,6	103,0
H3-O-H1(°)	110,9	115,0
Liaison-H		
(NO₃⁻, H₃O⁺)		
O...H(Å)	1,690	1,780
O...O(Å)	2,716	2,626
(H₂O, H₃O⁺)		
O...H(Å)	1,673	1,710
O...O(Å)	2,699	2,576
(H₂O, H₃O⁺)		
O...H(Å)	1,673	1,590
O...O(Å)	2,699	2,482
(NO₃⁻, H₃O⁺)		
O...OH(°)	174,4	177,0
(H₂O, H₃O⁺)		
O...OH(°)	174,8	171,0
(H₂O, H₃O⁺)		
O...OH(°)	174,8	177,0

4.2.3.2 Fréquences de vibration

Pour l'acide nitrique trihydraté cristallin phase β -NAT, le groupe de symétrie est $P2_12_12_1$. Celui-ci ne possède pas un centre d'inversion, donc les modes peuvent être à la fois actifs en Raman et infrarouge. Les modes actifs en infrarouge ont la symétrie : B1, B2 et B3. Les modes actifs en Raman ont la symétrie : A, B1, B2 et B3 (voir annexe B).

Les fréquences de vibration infrarouge sont reportées dans le tableau 4.8 et les spectres de vibration sont représentés sur la figure 4.7. Nous avons utilisé une Lorentzienne de demi-largeur à mi-hauteur de 60cm^{-1} dans notre spectre calculé pour la convolution des intensités infrarouges. Cette figure montre quelques similitudes entre les deux spectres calculé et expérimental [30].

Tableau 4.8. Fréquences de vibration infrarouge (cm^{-1}) calculées et expérimentales pour l'acide nitrique trihydraté cristallin phase β (β -NAT). ^(a)Réf. [27], ^(b)Réf. [30].

Mode vibration	Calcul <i>ab initio</i>	Valeur exp. ^(a)	Valeur exp. ^(b)
Elongation asymétrique $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$	3343	–	3370
Elongation symétrique $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$	3218	–	3220
Elongation asymétrique $\nu_3(\text{H}_3\text{O}^+)$	2808	2702	2750
Elongation symétrique $\nu_1(\text{H}_3\text{O}^+)$	2710	2236	2410
Déformation dans le plan $\nu_4(\text{H}_3\text{O}^+)$	1881	1731	1825
Elongation asymétrique $\nu_3(\text{NO}_3^-)$	1461	1452	1380
Déformation hors du plan $\nu_2(\text{H}_3\text{O}^+)$	1336	1262	–
Déformation hors du plan $\nu_2(\text{NO}_3^-)$	835	804	821
Déformation dans le plan $\nu_4(\text{NO}_3^-)$	777	743	735
Libration $\nu_L(\text{H}_3\text{O}^+)$	638	669	602

Identiquement au cas de l'acide nitrique dihydraté cristallin phase α , les vibrations d'élongation O-H des molécules d'eau sont aussi présentes dans la phase β -NAT. Les fréquences associées aux modes asymétrique $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ et symétrique $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ sont bien reproduites en comparaison avec les résultats expérimentaux [27, 30]. On note une sous-estimation de ces deux fréquences de vibration de l'ordre de 10% dans le calcul *ab initio* dynamique moléculaire établi par Sullivan *et al.* [33]. Ces auteurs ont adopté l'approximation de la fonctionnelle de la densité BLYP et la combinaison de pseudopotentiel plus des ondes planes.

La fréquence de vibration du mode $\nu_1(\text{H}_3\text{O}^+)$ est surestimée par un pourcentage d'erreur égale à 12%, cependant le mode de vibration $\nu_3(\text{H}_3\text{O}^+)$ est bien reproduit par rapport aux résultats énoncés dans [27, 30]. Ces deux fréquences de vibration présentent des intensités importantes dans le spectre prédit comme illustré dans la figure 4.7.

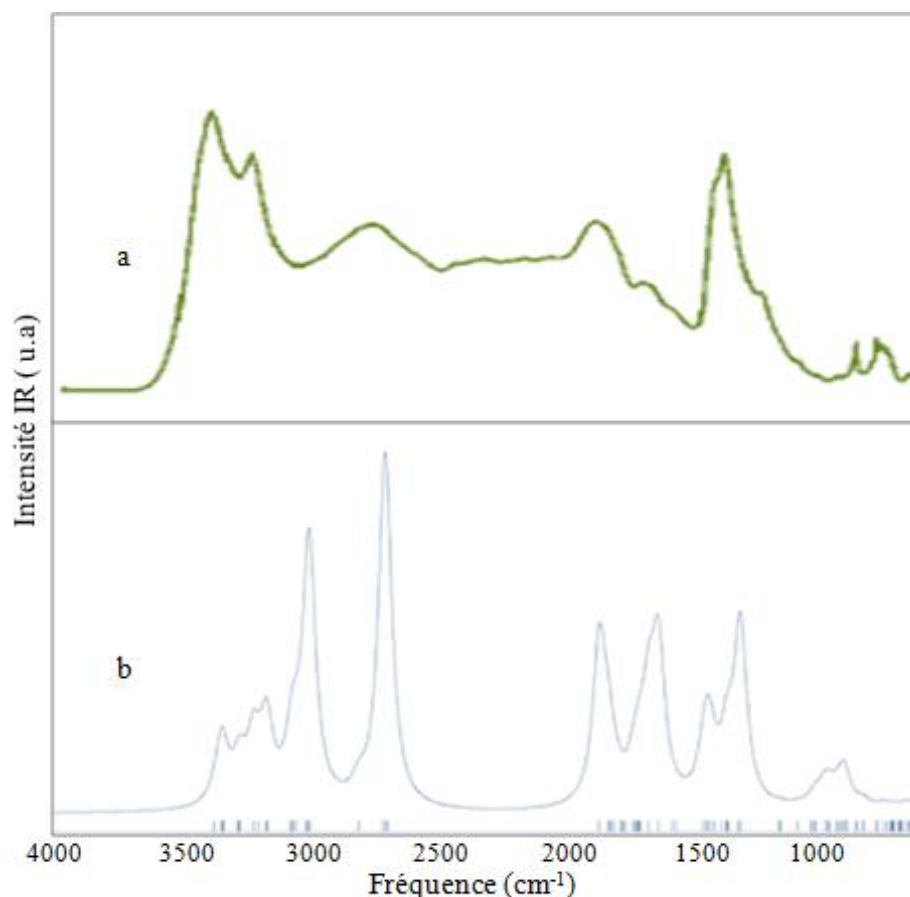


Figure 4.7. Spectres infrarouges calculé (b) et expérimental (a: Réf [30]) de l'acide nitrique trihydraté cristallin phase β (β -NAT).

De même, le pourcentage d'erreur de nos calculs des fréquences des modes de vibration de déformation est de l'ordre de 6% et 3% pour $\nu_2(\text{H}_3\text{O}^+)$ et $\nu_4(\text{H}_3\text{O}^+)$ respectivement. Aussi, la fréquence du mode $\nu_L(\text{H}_3\text{O}^+)$ montre une différence de 6% comparée aux valeurs expérimentales [27, 30]. Toutefois, la fréquence spécifique au mode $\nu_4(\text{H}_3\text{O}^+)$ est sous-estimée par plus de 13% dans leur calcul théorique *ab initio* dynamique moléculaire [33] par rapport aux données expérimentales publiées dans [27, 30].

D'autre part, les fréquences de vibrations des modes $\nu_3(\text{NO}_3^-)$ et $\nu_4(\text{NO}_3^-)$ sont surestimées par un pourcentage d'erreur de l'ordre de 6%. La fréquence de vibration associée

au mode de vibration $\nu_3(\text{NO}_3^-)$ est bien reproduite comparée aux résultats des travaux expérimentaux [27, 30].

En outre, les modes de vibrations actifs en Raman dans l'intervalle à basse fréquence calculés sont présentés dans le tableau 4.9. Les modes Raman ont la symétrie A, B1, B1 et B3 du groupe $P2_12_12_1$. Notons que l'attribution s'avère beaucoup plus compliquée dans le cas de β -NAT à cause de la structure en spirales des ions H_7O_3^+ , qui sont liés aux ions nitrate avec des liaisons hydrogène en formant un réseau tridimensionnel.

Tableau 4.9. Fréquences de vibration Raman calculées pour l'acide nitrique trihydraté cristallin phase β (β -NAT).

Symétrie	A	B1	B2	B3
Fréquence (cm^{-1})	29	56	46	28
	44	68	49	62
	48	74	60	72
	62	95	91	90
	85	118	113	106
	103	128	135	126
	118	153	159	163
	153		171	

L'analyse de ces modes de vibration montre qu'il y a deux types de mouvement. Le premier type de mouvement est décrit par la vibration de deux par deux des ions du nitrate dans la structure spirale. Le deuxième type de mouvement correspond à la vibration alternative des ions nitrate dans la structure spirale.

En général, nos résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux disponibles [31]. Par ailleurs, des modes de vibration apparaissant dans nos calculs ne figurent pas dans leurs spectres expérimentaux [31].

En résumé, les paramètres structuraux sont bien reproduits pour les trois phases de l'acide nitrique cristallin NAM, α -NAD, et β -NAT à l'exception de ceux de H_3O^+ où une surestimation importante est signalée. Comme attendu, les longueurs de liaison O-H sont antisymétriques par rapport aux valeurs des distances O...H, car une distance intermoléculaire O...H courte signifie une liaison hydrogène forte, qui à son tour entraîne une élévation de la

liaison O-H. Dans ce cas, B3LYP ne rend pas bien compte de cet aspect, les longueurs de liaison OH étant supérieures à 1,0 Å.

La contribution thermique à l'énergie de vibration est négligeable dans les trois structures de l'acide nitrique cristallin. A titre d'exemple, dans le cas de l'acide nitrique cristallin monohydraté NAM, la contribution thermique est de l'ordre de 20 mHartree, l'énergie électronique est -1427,21725 Hartree et l'énergie du point zéro est 0,20937 Hartree.

Les résultats obtenus pour les fréquences de vibration infrarouges sont en bon accord avec les données de la littérature.

Tableau 4.10. Bandes Raman à basse fréquence (cm^{-1}) de NAM, α -NAD, et β -NAT.

^a Refroidi à 140K, ^b à 180K. Réf. [31].

NAM		α -NAD en mélange avec NAM		β -NAT
140K	220K	180K ^a	180K	220K ^b , 220K
62	57	35	31	35
77	75	85	81	55
89	86		88	63
105	102	101	98	74
121	118	114	113	94
134	129			109
148	143			115
				140

Les différentes bandes associées aux fréquences de vibration Raman des hydrates de l'acide nitrique cristallin NAM, α -NAD, et β -NAT retrouvées dans l'expérimental [31] sont reportées dans le tableau 4.10. La comparaison entre nos calculs de fréquences de vibration Raman reportées dans les tableaux 4.3, 4.5 et 4.8 et celles présentées dans le tableau 4.10 sont en bon accord. A titre d'exemple, la fréquence de vibration 130 cm^{-1} de symétrie B1, convient à l'élongation asymétrique de NO_3^- et H_3O^+ avec le mouvement des NO_3^- et H_3O^+ hors du plan de la couche presque plane dans la même direction [001], est voisine de la bande de fréquence 129 cm^{-1} publiée dans le travail expérimental [31].

Notons que, la version CRYSTAL06 ne permet pas le calcul des intensités Raman contrairement aux versions plus récentes du logiciel CRYSTAL telles que CRYSTAL14.

Nos calculs des fréquences de vibration Raman à basse fréquence nous permettent d'effectuer l'attribution des différents modes aux types de mouvements associés, ainsi nous avons trouvé des modes de vibration supplémentaires de faibles intensités qui seraient des modes invisibles expérimentalement. Ainsi, nous jugeons que nos résultats présentent un très bon accord avec les données expérimentales disponibles.

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales et vibrationnelles des hydrates d'acide nitrique cristallin, en utilisant un ensemble de base de type Gaussienne et l'Hamiltonien hybride B3LYP avec le code CRYSTAL.

Les structures d'équilibre de l'acide nitrique cristallin monohydraté NAM, dihydraté α -NAD et trihydraté β -NAT sont bien reproduites comparées à celles de la littérature, à l'exception des paramètres de l'ion H_3O^+ qui sont surestimés. De plus, la géométrie asymétrique des liaisons d'hydrogène implique des écarts importants dans la symétrie ternaire de l'ion du nitrate dans le cas de α -NAD.

A partir de ces structures, nous avons calculé les spectres infrarouges et Raman de ces composés. Les résultats obtenus dans le cas des spectres dans l'infrarouge moyen, nous permettent de faire quelques remarques, en particulier, l'affectation des modes d'élongation de H_2O dans le cas de α -NAD et β -NAT. Le mode de vibration d'élongation symétrique de NO_3^- est actif en infrarouge dans la structure dihydratée α -NAD où la distorsion abaisse la symétrie de l'ion nitrate de D_{3h} à C_{2v} . Nos calculs des fréquences de vibration infrarouge s'accordent bien avec les résultats expérimentaux.

En outre, nous avons calculé et attribué les différents modes de vibration Raman à basse fréquence pour les trois composés. Les modes de vibration Raman de NAM sont associés aux combinaisons de différents mouvements, d'élongation de H_3O^+ et de NO_3^- et ceux des ions H_3O^+ et NO_3^- dans le plan et hors plan des couches qui forment la structure tridimensionnelle de ce composé. Dans le cas de α -NAD, les modes correspondent aux mouvements des couches dans la même direction et dans des directions opposées dans le plan (110). Concernant β -NAT, l'analyse des modes de vibration est liée aux mouvements organisés deux par deux des ions du nitrate dans la structure spirale et au mouvement alternatif de ces ions. De plus, nous avons trouvé des modes de vibration supplémentaires. Les fréquences de vibration Raman à basse fréquence calculées sont en bon accord avec les données disponibles dans la littérature.

En conclusion, les fréquences de vibration en infrarouge moyen et Raman à basse fréquence sont en très bon accord avec l'expérience.

Références

- [1] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, CRYSTAL06 User's manual. University of Torino, Torino, Italy, (2006).
- [2] J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 939.
- [3] R. Dovesi, M. Causa', R. Orlando, C. Roetti, *J. Chem. Phys.*, 92(12) (1990) 7402.
- [4] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [5] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.*, B 37 (1988) 785.
- [6] B. Montanari, B. Civalleri, C.M. Zicovich-Wilson, R. Dovesi, *Int. J. Quantum. Chem.*, 106 (2006) 1703.
- [7] F. Pascale, S. Tosoni, C.M. Zicovich-Wilson, P. Ugliengo, R. Orlando, R. Dovesi, *Chem. Phys. Lett.*, 396 (2004) 308.
- [8] F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, F. López Gejo, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.*, 25 (2004) 888.
- [9] P. Ugliengo, F. Pascale, M. Mérawa, P. Labéguerie, S. Tosoni, R. Dovesi, *J. Phys. Chem.*, B.108 (2004).13632.
- [10] C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, C. Roetti, V.R. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.*, 25(2004) 1873.
- [11] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, *Hartree-Fock Ab initio Treatment of Crystalline Systems*, Springer- Verlag, (1988).
- [12] H. J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev.*, 13 (1976) 5188.
- [13] K. Doll, N.M. Harrison, V.R. Saunders, *Int. J. Quantum Chem.*, 82 (2001) 1.
- [14] K. Doll, *Comput. Phys. Commun.*, 137 (2001) 74.
- [15] C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, C. Roetti, V.R. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.*, 25, 19873 (2004).
- [16] F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, F. López Gejo, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.*, 25 (2004) 888.
- [17] R. Demichelis, Y. Noel, B. Civalleri, C. Roetti, M. Ferrero, R. Dovesi, *J. Phys. Chem.*, B. 111, 9337 (2007).
- [18] Y. Noel, C. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, P. D'Arco, R. Dovesi, *Phys. Rev.*, B. 65, 014111 (2002).
- [19] C. Zicovich-Wilson, A. Bert, C. Roetti, R. Dovesi, V. R. Saunders, *J. Chem. Phys.*, 116, 1120 (2002).
- [20] C. Zicovich-Wilson, R. Dovesi, V. R. Saunders, V. R., *J. Chem. Phys.*, 115, 9708 (2001).

- [21] P. Ugliengo, (2006) MOLDRAW: A Program to Display and Manipulate Molecular and Crystal Structures. <http://www.moldraw.unito.it>.
- [22] R.G. Delaplane, I. Taesler, I. Olovsson, *Acta. Cryst.*, B31 (1975) 1486.
- [23] N. Lebrun, F. Mahe, J. Lamiot, M. Foulon, J. Petit, D. Prevost, *Acta Cryst.*, B57 (2001) 27.
- [24] G. Tóth, *J. Phys. Chem.*, A 101 (1997) 8871.
- [25] R.D. Poshusta, D.C. Tseng, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 7295.
- [26] H. Grothe, C.E.L. Myhre, H. Tizek, *Vibr., Spectrosc.*, 34 (2004) 55.
- [27] R.H. Smith, M.T. Leu, L.F. Keyser, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 5924.
- [28] R. Escribano, M. Couceiro, P.C. Gomez, E. Carraso, M.A. Moreno, V. Herrero, *J. Phys. Chem.*, A 107(2003) 651.
- [29] P.R. McCurdy, W.P. Hess, S. Xantheas, *J. Phys. Chem.*, A 106 (2002) 7628.
- [30] T.L. Tso, M.T. Leu, *Anal. Sci.*, 12(1996) 615.
- [31] H. Grothe, C.E.L. Myhre, C.J. Nielson, *J. Phys. Chem.*, A 110 (2006) 171.
- [32] I. Taesler, R.G. Delaplane, I. Olovsson, *Acta. Cryst.*, B 31, (1975) 1489.
- [33] D.M. Sullivan, K.M. Bagchi, E. Tuckerman, M.L. Klein, *J. Phys.Chem.*, A 103 (1999) 8678.

Conclusion et perspectives

Dans cette thèse, nous avons réalisé les calculs des propriétés structurales et vibrationnelles des aérosols troposphériques (sulfate d'ammonium, nitrate d'ammonium et nitrate de sodium) et les aérosols stratosphériques polaires (hydrates de l'acide nitrique cristallin monohydraté NAM, dihydraté α -NAD et trihydraté β -NAT) en utilisant le code CRYSTAL06.

D'abord, pour déterminer la performance de la DFT avec les trois approximations à savoir, DFT-LDA, DFT-GGA (PW91) et DFT-B3LYP, nous avons étudié les propriétés structurales du sulfate d'ammonium, du nitrate d'ammonium et du nitrate de sodium. Nous avons observé que, dans les trois cas, les calculs reproduisent la géométrie d'équilibre des trois composés avec un bon degré de précision, à l'exception des distances N-H dans le cas du sulfate d'ammonium.

Pour l'étude des propriétés vibrationnelles, le calcul des fréquences IR montre que la fonctionnelle B3LYP donne les résultats les plus proches de ceux issus de l'expérience par rapport aux autres approximations.

De plus, nos calculs confirment le caractère asymétrique de l'ion sulfate SO_4^{2-} dans le cristal du sulfate d'ammonium. Les ions d'ammonium NH_4^+ sont plus déformés dans le sulfate d'ammonium que dans le nitrate d'ammonium.

En outre, dans le cristal de nitrate de sodium, le mode d'élongation symétrique $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ est inactif en infrarouge comme dans le cas de l'ion libre du nitrate.

L'étude des propriétés structurales des NAM, α -NAD et β -NAT, en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP a donné des paramètres structuraux optimisés qui sont en bon accord avec les données des expériences de rayons X, à l'exception de ceux de H_3O^+ .

Par ailleurs, l'analyse des fréquences de vibration IR montre l'absence de modes de vibrations O-H des molécules H_2O dans le cas de NAM alors qu'ils sont présents dans les α -

NAD et β -NAT. De même, on remarque également la présence, en raison des distorsions qui baissent la symétrie de l'ion nitrate de D_{3h} à C_{2v} , du mode symétrique $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ dans α -NAD alors qu'il est absent dans le cas de NAM et β -NAT. D'autres fréquences obtenues par nos calculs n'apparaissent pas dans les résultats expérimentaux. Nous citerons les fréquences 1300 cm^{-1} et 887 cm^{-1} dans la phase α -NAD (associées à H_3O^+ et H_2O respectivement), les fréquences 1377 cm^{-1} et 954 cm^{-1} (associées à NO_3^-) et 954 cm^{-1} (associée à H_2O). En conclusion, les fréquences de vibration IR sont en très bon accord avec l'expérience.

Par ailleurs, nous avons trouvé et attribué les fréquences de vibration Raman à basse fréquence pour les trois systèmes étudiés NAM, α -NAD et β -NAT.

Les fréquences des modes de vibration Raman de NAM sont associées aux combinaisons de différents mouvements d'élongation de H_3O^+ et de NO_3^- et des mouvements des ions H_3O^+ et NO_3^- dans le plan et hors plan des couches qui forment la structure tridimensionnelle de ce composé.

Dans le cas de α -NAD, les modes correspondent aux mouvements des couches dans la même direction et dans des directions opposées dans le plan (110).

Concernant le β -NAT, les modes de vibration sont liés aux mouvements des ions du nitrate par paires dans la structure spirale et à leur mouvement alternatif.

Notons que des modes de vibration inexistant dans les spectres expérimentaux apparaissent dans nos calculs. En résumé, les calculs des fréquences Raman sont en bon accord avec les résultats du seul travail disponible dans la littérature.

Pour les différents composés étudiés, nous avons montré que la prise en compte de la corrélation électronique est essentielle.

Nous proposons que des études d'autres propriétés (électroniques et optiques) d'autres composés de ces aérosols soient réalisées. Il est évident que d'autres approximations plus récentes dans la DFT puissent être également utilisées ainsi que la technique de dynamique moléculaire.

Liste des abréviations et notations

PSC	Nuage stratosphérique polaire
COV	Composés organiques volatils
OC	Carbone organique
SOA	Aérosol organique secondaire
CCN	Noyaux de condensation des nuages
CFC	Chlorofluorocarbones
IPCC	Groupe d'experts intergouvernemental sur le changement climatique
NAM	L'acide nitrique monohydraté
NAD	L'acide nitrique dihydraté
NAT	L'acide nitrique trihydraté
HF	Hartree-Fock
MP2	La théorie de Moller-Plesset à second ordre
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
SCF	Champ auto-cohérent
KS	Kohn-Sham
LDA	Approximation de la densité locale
LSDA	Approximation de densité à spin local
GGA	Approximation du gradient généralisé
PBE	La fonctionnelle de Perdew-Becke-Ernzerhof
PBE0	Version hybride de PBE d' Adamo et Barone
PWGGA	Approximation du gradient généralisé de Perdrew et Wang

PW91	La fonctionnelle PW91 développée par Perdew et Wang en 1991.
LYP	La fonctionnelle d'échange Becke et de corrélation LYP (Lee, Yang, Parr)
B3LYP	La fonctionnelle de Becke à trois paramètres et la corrélation LYP (Lee, Yang et Parr).
MO	Orbitale moléculaire
AO	Orbitale atomique
GTF	Fonction de type Gaussien
BF	Fonction de Bloch
CO	Orbitale cristalline
IR	Infrarouge
Hwhm	Demi-largeur à mi-hauteur
BZ	Zone de Brillouin
T_c	Température critique

Liste des tableaux

1.1. Sources de particules et estimation de leur production en Tg/an. [1] d'après le rapport IPCC 2001 et pour les valeurs * d'après le rapport IPCC 2007 [2].

3.1. Temps de calcul des fréquences de vibration pour chaque composé avec les différentes approximations dans la DFT.

3.2. Paramètres structuraux optimisés par les calculs *ab initio* et expérimentaux du sulfate d'ammonium. ^(a) Réf. [39], ^(b) Réf. [38].

3.3. Paramètres structuraux optimisés par les calculs *ab initio* et expérimentaux du nitrate d'ammonium IV. ^(a) Réf. [39], ^(c) Réf. [42].

3.4. Paramètres structuraux optimisés par les calculs *ab initio* du nitrate de sodium. ^(a) Réf. [39].

3.5. Fréquences de vibration IR (cm^{-1}) calculées et expérimentales du sulfate d'ammonium. ^(a) Réf. [39], ^(b) Réf. [49].

3.6. Fréquences de vibration IR (cm^{-1}) calculées et expérimentales du nitrate d'ammonium IV. ^(a) Réf. [39], ^(b) Réf. [51], ^(c) Réf. [50].

3.7. Fréquences de vibration IR (cm^{-1}) calculées et expérimentales du nitrate de sodium. ^(a) Réf. [39], ^(b) Réf. [52].

4.1. Paramètres structuraux optimisés par le calcul *ab initio* et expérimentaux de l'acide nitrique monohydraté NAM. ^(a) Réf. [24], ^(b) Réf. [22], ^(c) Réf. [23].

4.2. Fréquences de vibration infrarouge (cm^{-1}) calculées et expérimentales pour l'acide nitrique monohydraté cristallin NAM. ^(a) Réf. [24], ^(b) Réf. [27], ^(c) Réf. [28].

4.3. Fréquences de vibration Raman calculées pour l'acide nitrique monohydraté cristallin NAM.

4.4. Paramètres structuraux optimisés par le calcul *ab initio* et expérimentaux pour l'acide nitrique dihydraté cristallin phase α (α -NAD). ^(a) Réf. [23], Réf. ^(b) [23].

- 4.5. Fréquences de vibration infrarouge (cm^{-1}) calculées et expérimentales pour l'acide nitrique dihydraté cristallin phase α (α -NAD). ^(a) Réf. [24], ^(b) Réf. [27].
- 4.6. Fréquences de vibration Raman calculées pour l'acide nitrique dihydraté cristallin phase α (α -NAD).
- 4.7. Paramètres structuraux optimisés par le calcul *ab initio* et expérimentaux de l'acide nitrique trihydraté cristallin phase β (β -NAT). ^(a) Réf. [24], ^(b,c) Réf. [23, 33].
- 4.8. Fréquences de vibration infrarouge (cm^{-1}) calculées et expérimentales pour l'acide nitrique trihydraté cristallin phase β (β -NAT). ^(a) Réf. [24], ^(b) Réf. [28], ^(c) Réf. [31].
- 4.9. Fréquences de vibration Raman calculées pour l'acide nitrique trihydraté cristallin phase β (β -NAT).
- 4.10. Bandes Raman à basse fréquence (cm^{-1}) de NAM, α -NAD, et β -NAT. ^a Refroidi à 140K, ^b à 180K. Réf. [32].

Liste des figures

- 1.1. Description schématique de la structure verticale de l'atmosphère.
- 1.2. Les principaux modes de la distribution en taille des aérosols et mécanismes d'évolution d'une population de particules, d'après [3].
- 1.3. Forçage radiatif moyen global du système climatique exercé par les gaz à effet de serre et par l'aérosol atmosphérique (d'après le rapport IPCC 2013 [8]). (Level of confidence : Niveau de confiance dans l'estimation du forçage radiatif. VH : très élevé, H : élevé, M : moyen, L : faible, VL : très faible).
- 1.4. Diagramme des phases du système $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, d'après [103].

- 2.1. Transformation de la matrice Hamiltonien dans la base des orbitales atomiques à la base des fonctions de Bloch.
- 2.2. Schéma du cycle SCF pour un système périodique (dans le logiciel CRYSTAL [15]). FT étant la transformée de Fourier, et TOLDEE étant le seuil de l'énergie de convergence.

- 3.1. Maille élémentaire de sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
- 3.2. Maille élémentaire du nitrate d'ammonium NH_4NO_3 IV.
- 3.3. Maille élémentaire du nitrate de sodium NaNO_3 .
- 3.4. Spectres infrarouges calculés du sulfate d'ammonium. (a): B3LYP, (b): PW91, (c): LDA.
- 3.5. Spectres infrarouges calculés et expérimental du nitrate d'ammonium IV. (a): Réf. [51], (b) B3LYP, (c) PW91, (d) LDA.
- 3.6. Spectres infrarouges calculés et expérimental du nitrate de sodium. (a): Réf. [52], (b) B3LYP, (c) PW91, (d) LDA.

- 4.1. Maille élémentaire de l'acide nitrique monohydraté cristallin NAM.
- 4.2. Spectres infrarouges calculé (b) et expérimental (a: Réf. [31]) de l'acide nitrique monohydraté cristallin NAM.

- 4.3. Maille élémentaire de l'acide nitrique dihydraté cristallin phase α (α -NAD).
- 4.4. Spectres infrarouges calculé (b) et expérimental (a: Réf. [27]) de l'acide nitrique dihydraté cristallin phase α (α -NAD).
- 4.5. Modes de vibration calculés de α -NAD. (a) : $\nu(\text{NO}_3^-)$, 1377cm^{-1} ; (b) : $\nu(\text{H}_3\text{O}^+)$, 1300cm^{-1} ; (c) : $\nu(\text{H}_2\text{O})$, 954cm^{-1} ; (d) : $\nu(\text{H}_3\text{O}^+)$, 887cm^{-1} .
- 4.6. Maille élémentaire de l'acide nitrique trihydraté cristallin phase β (β -NAT).
- 4.7. Spectres infrarouges calculé (b) et expérimental (a: Réf. [31]) de l'acide nitrique trihydraté cristallin phase β (β -NAT).

Annexe A

Tableau 1. Paramètres structuraux optimisés avec la méthode HF de sulfate d'ammonium.

Liaisons (Å)		Angles (°)	
S-O1	1,519	O2-S-O3	111,5
S-O2	1,518	O2-S-O1	107,8
S-O3	1,520	O3-S-O1	108,2
N1-H11	1,028	H13-N1-H14	110,3
N1-H12	1,023	H12-N1-H13	110,8
N1-H13	1,031	H11-N1-H12	111,2
N2-H21	1,035	H23-N2-H24	109,1
N2-H23	1,027	H22-N2-H24	109,8

Tableau 2. Paramètres structuraux optimisés avec la méthode HF du nitrate d'ammonium.

Liaisons (Å)		Angles (°)	
N2-O1	1,259	O1-N2-O2	118,9
N2-O2	1,214	O2-N2-O2'	122,0
N1-H1	1,029	H1-N1-H1'	110,9
N1-H2	1,031	H1-N1-H2	109,2
		H2-N1-H2'	108,9

Tableau 3. Paramètres structuraux optimisés avec la méthode HF du nitrate de sodium.

Liaisons (Å)		Angles (°)	
N1-O1	1,401	O1-N1-O2	125,2
Na1-O1	4,511	O1-N1-Na1	95,1
Na1-N1	4,488		

Tableau 4. Fréquences de vibration IR (cm⁻¹) calculées avec la méthode HF de sulfate d'ammonium.

Mode de vibration	Calcul HF
Elongation asymétrique $\nu_3(\text{NH}_4^+)$	3629
Elongation symétrique $\nu_1(\text{NH}_4^+)$	3419
Déformation symétrique $\nu_2(\text{NH}_4^+)$	1660
Déformation symétrique $\nu_4(\text{NH}_4^+)$	1599
Elongation asymétrique $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$	1270
Elongation symétrique $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$	1015
Déformation hors du plan $\nu_2(\text{SO}_4^{2-})$	697
Déformation dans le plan $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$	511

Tableau 5. Fréquences de vibration IR (cm⁻¹) calculées avec la méthode HF du nitrate d'ammonium.

Mode de vibration	Calcul HF
Elongation asymétrique $\nu_3(\text{NH}_4^+)$	3752, 3739
Elongation symétrique $\nu_1(\text{NH}_4^+)$	3709
Déformation symétrique $\nu_2(\text{NH}_4^+)$	2050
Déformation asymétrique $\nu_4(\text{NH}_4^+)$	1740
Elongation asymétrique $\nu_3(\text{NO}_3^-)$	1689
Elongation symétrique $\nu_1(\text{NO}_3^-)$	1324
Déformation hors du plan $\nu_2(\text{NO}_3^-)$	1286
Déformation dans le plan $\nu_4(\text{NO}_3^-)$	1041

Tableau 6. Fréquences de vibration IR (cm⁻¹) calculées avec la méthode HF du nitrate de sodium.

Mode de vibration	Calcul HF
Elongation asymétrique $\nu_3(\text{NO}_3^-)$	1941
Déformation hors du plan $\nu_2(\text{NO}_3^-)$	1362
Déformation dans le plan $\nu_4(\text{NO}_3^-)$	1014

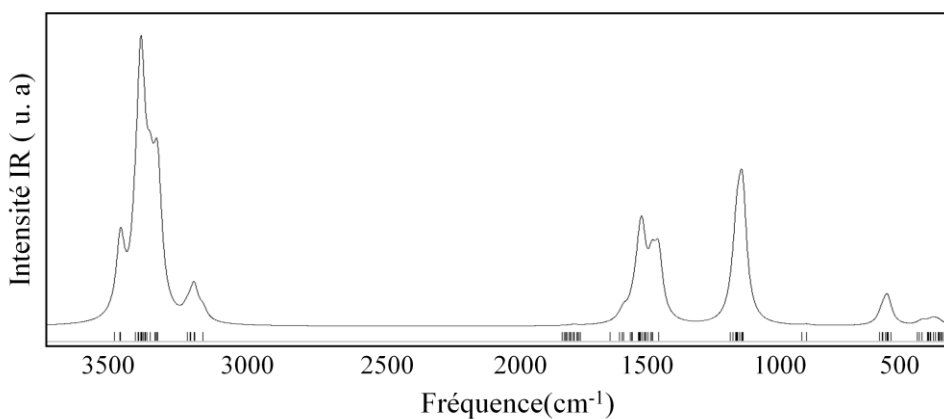


Figure 1. Spectre infrarouge calculé avec la méthode HF de sulfate d'ammonium.

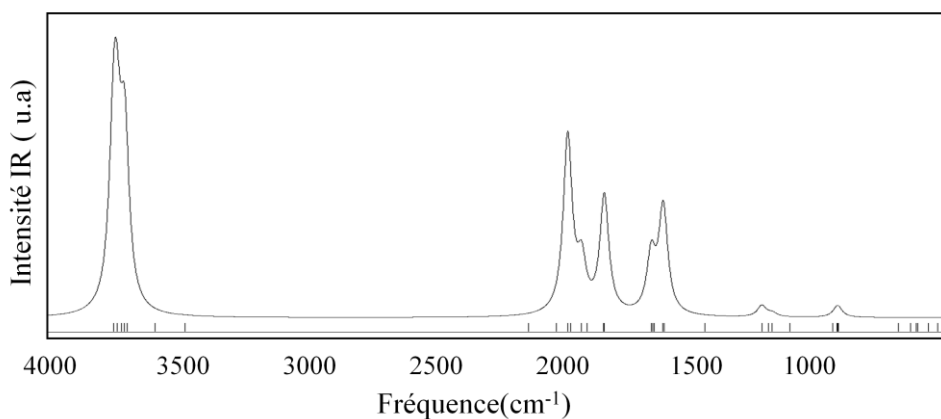


Figure 2. Spectre infrarouge calculé avec la méthode HF du nitrate d'ammonium.

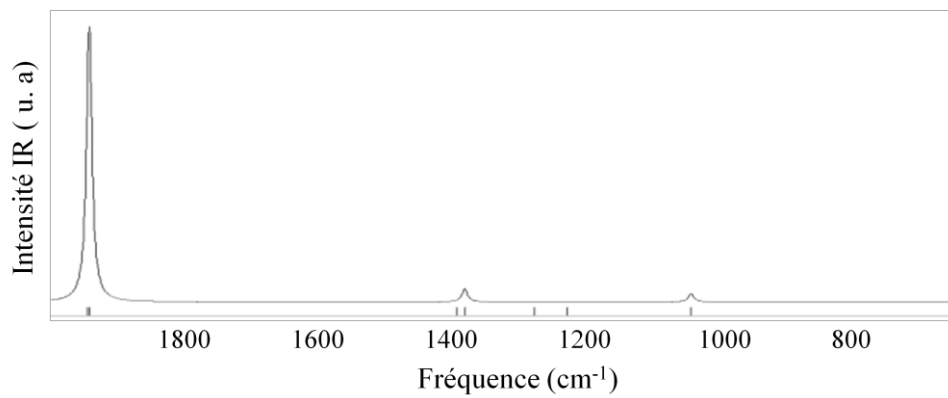


Figure 3. Spectre infrarouge calculé avec la méthode HF du nitrate de sodium.

Annexe B

I. Sulfate d'ammonium

Groupe d'espace : Pnma

IRREP/CLA	E	C2	C2'	C2''	I	SGH	SGV	SGV'
AG	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
B1G	1.00	1.00	-1.00	-1.00	1.00	1.00	-1.00	-1.00
B2G	1.00	-1.00	1.00	-1.00	1.00	-1.00	1.00	-1.00
B3G	1.00	-1.00	-1.00	1.00	1.00	-1.00	-1.00	1.00
AU	1.00	1.00	1.00	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00
B1U	1.00	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	1.00	1.00
B2U	1.00	-1.00	1.00	-1.00	-1.00	1.00	-1.00	1.00
B3U	1.00	-1.00	-1.00	1.00	-1.00	1.00	1.00	-1.00

II. Nitrate d'ammonium

Groupe d'espace : Pmnm

IRREP/CLA	E	C2	C2'	C2''	I	SGH	SGV	SGV'
AG	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
B1G	1.00	1.00	-1.00	-1.00	1.00	1.00	-1.00	-1.00
B2G	1.00	-1.00	1.00	-1.00	1.00	-1.00	1.00	-1.00
B3G	1.00	-1.00	-1.00	1.00	1.00	-1.00	-1.00	1.00
AU	1.00	1.00	1.00	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00
B1U	1.00	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	1.00	1.00
B2U	1.00	-1.00	1.00	-1.00	-1.00	1.00	-1.00	1.00
B3U	1.00	-1.00	-1.00	1.00	-1.00	1.00	1.00	-1.00

III. Nitrate de sodium

Groupe d'espace : $R\bar{3}c$

IRREP/CLA	E	C3	C2	I	S6	SGD
A1G	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
A2G	1.00	1.00	-1.00	1.00	1.00	-1.00
EG	2.00	-1.00	0.00	2.00	-1.00	0.00
A1U	1.00	1.00	1.00	-1.00	-1.00	-1.00
A2U	1.00	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	1.00
EU	2.00	-1.00	0.00	-2.00	1.00	0.00

IV. L'acide nitrique monohydrate cristallin NAM

Groupe d'espace : $P2_1cn$

IRREP/CLA	E	C2	SGV	SGV'
A1	1.00	1.00	1.00	1.00
A2	1.00	1.00	-1.00	-1.00
B1	1.00	-1.00	1.00	-1.00
B2	1.00	-1.00	-1.00	1.00

V. L'acide nitrique dihydrate cristallin α -NAD

Groupe d'espace : $P2_1/n$

IRREP/CLA	E	C2	I	SGH
AG	1.00	1.00	1.00	1.00
BG	1.00	-1.00	1.00	-1.00
AU	1.00	1.00	-1.00	-1.00
BU	1.00	-1.00	-1.00	1.00

VI. L'acide nitrique trihydrate cristallin β -NAT

Groupe d'espace : $P2_12_12_1$

IRREP/CLA	E	C2	C2'	C2''
A	1.00	1.00	1.00	1.00
B1	1.00	1.00	-1.00	-1.00
B2	1.00	-1.00	1.00	-1.00
B3	1.00	-1.00	-1.00	1.00

Infrared spectra of inorganic aerosols: ab initio study of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , and NaNO_3

S. Bourahla, A. Ali Benamara, and S. Kouadri Moustefai

Abstract: The structures and vibrational spectra of inorganic aerosols, including ammonium sulfate $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ammonium nitrate NH_4NO_3 , and sodium nitrate NaNO_3 are investigated at the periodic ab initio quantum mechanical level with the CRYSTAL code, which is based on Gaussian basis sets. Local density (LDA), gradient-corrected (PW91), and hybrid (B3LYP) density functionals have been used and the results are compared with experiment. All three functionals reproduce the equilibrium geometry of these aerosols to a high level of accuracy. The calculations of the frequencies gave a mean absolute deviation from experiment of 3% for B3LYP, clearly showing that this functional performs extremely well in this case. The mean absolute deviation is about 7% and 6% for PW91 and LDA, respectively.

PACS No.: 78.20.Bh.

Résumé : Les structures et les spectres de vibration des aérosols inorganiques; le sulfate d'ammonium, le nitrate d'ammonium, et le nitrate de sodium sont étudiés, en utilisant le code CRYSTAL ab initio périodique, basé sur des ensembles de fonctions Gaussiennes. Les fonctionnelles de la densité local (LDA), du gradient-correcté (PW91), et hybride (B3LYP) sont utilisées et les résultats sont comparés avec les données expérimentales. Les trois fonctionnelles reproduisent la géométrie d'équilibre de ces aérosols à un haut niveau de précision. Le calcul des fréquences montre que la fonctionnelle B3LYP donne des meilleurs résultats avec une déviation absolue moyenne de 3% par rapport à l'expérimental. Cependant, cette déviation est de 7% et de 6% pour PW91 et LDA, respectivement.

1. Introduction

Aerosol particles are omnipresent in the troposphere, they affect climate through scattering, transmission, and absorption of radiation as well as by acting as nuclei for cloud formation [1]. Tropospheric aerosols are mainly composed of inorganic salts, accounting for 25%–50% of the fine aerosol mass [2]. Because of their potential environmental impacts, the properties of ammonium sulfate, ammonium nitrate, and sodium nitrate particles were extensively investigated.

The vibrational properties of these inorganic aerosols were the subject of several previous studies. From the experimental point of view, infrared (IR) [3–12], Raman [9, 13], and neutron diffusion studies [14] were used.

On the theoretical front, Witko et al. [15] computed the terahertz spectra of ammonium nitrate from 10 to 90 cm^{-1} by means of density functional theory within both hybrid (B3LYP and PBE0) and generalized gradient approximation (PBE).

To the authors' knowledge, this is the first ab initio work to investigate structural and vibrational properties of these inorganic aerosols using the first-principles code CRYSTAL06 [16] based on an all-electron Gaussian-type basis set in the mid-IR region. Vibrational frequencies and IR intensities at the Γ point were computed, and a comparison with IR experiments is carried out.

The structure of the paper is as follows. We first summarize the method employed in the calculation of vibrational spectra. In the results section, the effect of Hamiltonian on the equilibrium geometry and vibrational spectra are presented and discussed, also

in relation to previous determinations. In the concluding section, all findings are summarized, and final comments are drawn.

2. Computational details

2.1. Structural models

2.1.1. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Ammonium sulphate $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ undergoes a phase transition at $T_c = 223.5$ K. Above T_c , the crystal is orthorhombic with the space group $Pnma$, with four formula units $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ per primitive cell [13, 17]. The primitive cell is shown in Fig. 1.

2.1.2. NH_4NO_3

The temperature stability range of ammonium nitrate NH_4NO_3 phase IV is 257–305 K, where its structure has been characterized by X-ray [18] and neutron diffraction studies [19, 20]. This phase belongs to the orthorhombic space group $Pmnm$ and has two NH_4NO_3 formula units per primitive cell (see Fig. 2). A two-dimensional infinite network of hydrogen bonds between the N–H atomic pairs of the ammonium group and the O atoms of the nitrate exists in planes parallel to (001) with the adjacent molecular sheets connected by van der Waals forces.

2.1.3. NaNO_3

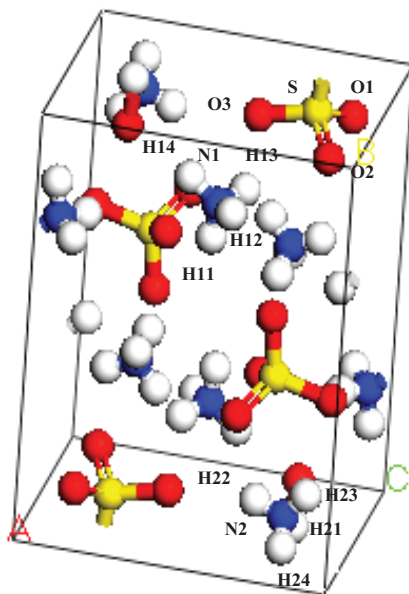
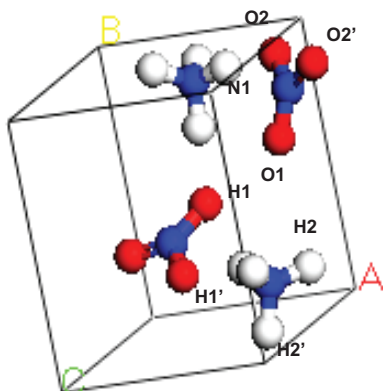
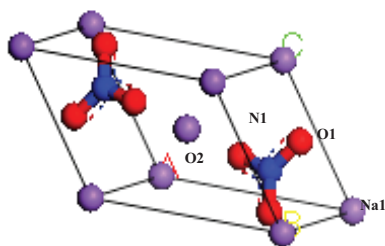
In the room temperature phase sodium nitrate NaNO_3 belongs to the rhombohedral space group $(R\bar{3}c)$ and has two NaNO_3 formula units in the primitive cell; the two NO_3 ions are oriented in planes perpendicular to the optic axis [21]. Figure 3 shows the primitive cell of sodium nitrate.

Received 15 July 2013. Accepted 1 October 2013.

S. Bourahla and A. Ali Benamara. Physics Department, Faculty of Science, Laboratory for Theoretical Physics and Materials Physics, Hassiba Benbouali University of Chlef, Hai Es-Salem, B.P. 151, Route de Senjas, 02000 Ech Chlef, Algeria.

S. Kouadri Moustefai. Department of Process Engineering, Faculty of Technology, Laboratory of Water and Environment, Hassiba Benbouali University of Chlef, Hai Es-Salem, B.P. 151, Route de Senjas, 02000 Ech Chlef, Algeria.

Corresponding author: S. Bourahla (e-mail: bourahlasaida2001@yahoo.fr).

Fig. 1. Crystal structure of unit cell of ammonium sulfate.

Fig. 2. Crystal structure of unit cell of ammonium nitrate IV.

Fig. 3. Crystal structure of unit cell of sodium nitrate.


2.2. Methods

The present calculations were performed with CRYSTAL code [16]. CRYSTAL is a periodic *ab initio* program, where the crystalline wave functions are expanded as linear combination of atom-centered Gaussian orbitals.

Three Hamiltonians were used: (i) local density functional (LDA) with the Dirac exchange and the Vosko-Wilk-Nusair correlation contribution [22, 23], which in many cases predicts the vibrational frequencies of crystals in excellent agreement with experiment

[24–26]; (ii) Perdew–Wang (PW91) gradient corrected exchange and correlation functional [27, 28], very popular among the gradient corrected functionals; and (iii) the hybrid functional (B3LYP), where the Becke’s three-parameter exchange functional [29] is combined with the gradient-corrected correlation functional of Lee, Yang and Parr [30]. The latter is used widely and successfully for computing vibrational frequencies in molecular quantum chemistry [31] as well as in solid state calculations [32, 33]. Additionally, a general drawback of standard density functionals is that they cannot describe long-range electron correlations that are responsible for van der Waals dispersive forces and therefore can lead to inaccuracy in structural optimizations. The importance of van der Waals force corrections to density functional theory (DFT) methodology was investigated using Grimme empirical model [34]. These corrections are found to be unnecessary in the simulations of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , and NaNO_3 compounds, since electrostatic interactions dominate in such systems [15, 35]. As in the case of NaNO_3 , Mulliken population analyses indicate net charges of $-0.95|e|$ on the nitrate group and $+0.95|e|$ on the sodium, which confirm essentially an ionic picture.

The 21G, 6-21G*, and 6-21G* basis sets were used for H, O, N respectively [36, 37]. The exponents of the most diffuse sp and d shells are (0.36, 0.65) for O and (0.28, 0.8) for N. The Na basis set used corresponds to 8-511G, the exponent of the two more sp shells are 0.548 and 0.273 [38]. S has been described with the pseudo-potential basis set of Durand and Barthelat’s [39, 40]. The exponents of the most diffuse sp and d shells were optimized, and we found that these values are sufficient to provide essentially the same results for the properties of interest here, namely, the equilibrium geometries and the vibrational spectra.

In the geometry optimization, the inner coordinates, were optimized within an iterative procedure based on the total energy gradients evaluated analytically [41, 42]. Convergence in the geometry optimization procedure is tested on the root mean square (RMS), the absolute value of the largest component of both the gradients and the estimated nuclear displacements. The thresholds for the maximum and the RMS forces and the maximum and the RMS atomic displacements on all atoms have been fixed to 0.000 45, 0.000 30, and 0.001 80, 0.001 20 au, respectively. These values provide an accurate definition of the equilibrium geometries. The optimization is considered complete when the four conditions are satisfied simultaneously.

The level of accuracy in calculating the Coulomb and Hartree–Fock exchange series is controlled by five parameters [16], for which standard values are used (i.e., 6 6 6 6 12). The DFT exchange correlation contribution is evaluated by numerical integration over a cell volume [43]. Radial and angular points of the atomic grid are generated through Gauss–Legendre and Lebedev quadrature schemes. In the present work, a pruned grid (55,434) is used that contains 55 radial points and a variable number of angular points, with a maximum of 434 on the Lebedev surface in the most accurate integration region. The reciprocal space was sampled according to a regular sublattice, with an optimal value of shrinking factor equal to 4, corresponding to 27, 27, and 13 reciprocal space points at which the Hamiltonian matrix was diagonalized for $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , and NaNO_3 , respectively [16]. The total energies obtained with this mesh are fully converged.

About the calculations of vibrational spectra, we refer to a previous paper [43] for more explicit formulation of the method. Here we simply recall that, the frequencies are obtained, within the harmonic approximation, by diagonalizing the mass weighted Hessian matrix, W . The element (i, j) of W is defined as $W_{ij} = H_{ij} / \sqrt{M_i M_j}$, where M_i and M_j are the masses of the atoms associated with the i and j coordinates, respectively. The first derivatives of the energy with respect to the atomic displacements, $v_j = \partial V / \partial u_j$, are calculated analytically, while the second derivatives, evalu-

Table 1. Experimental and computed structural parameters of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (distances, Å; angles, °).

Bond length	B3LYP	PW91	LDA	Exp. value*	Bond angle	B3LYP	PW91	LDA	Exp. value*
S–O1	1.558	1.582	1.571	1.466	O2–S–O3	111.0	112.4	113.0	110.4
S–O2	1.555	1.578	1.536	1.457	O2–S–O1	110.0	112.4	112.9	109.1
S–O3	1.560	1.583	1.589	1.477	O3–S–O1	107.2	108.6	106.5	108.9
N1–H11	1.053	1.064	1.075	0.777	H13–N1–H14	109.3	110.7	110.7	103.0
N1–H12	1.033	1.051	1.054	0.698	H12–N1–H13	110.8	111.1	110.8	104.0
N1–H13	1.058	1.065	1.077	0.784	H11–N1–H12	111.6	111.2	110.8	115.0
N2–H21	1.059	1.070	1.080	1.006	H23–N2–H24	105.3	109.6	110.4	99.0
N2–H23	1.043	1.062	1.059	0.744	H22–N2–H24	106.9	108.5	107.8	101.0
					H21–N2–H22	113.4	113.4	115.7	123.0

*Ref. 17.

Table 2. Experimental and computed structural parameters of NH_4NO_3 (distances, Å; angles, °).

Bond length	B3LYP	PW91	LDA	Exp. value*	Bond angle	B3LYP	PW91	LDA	Exp. value*
N2–O1	1.311	1.329	1.298	1.274	O1–N2–O2	118.4	118.2	118.8	120.0
N2–O2	1.248	1.261	1.254	1.254	O2–N2–O2'	123.1	123.5	122.3	120.0
N1–H1	1.054	1.060	1.067	1.069	H1–N1–H1'	111.2	111.3	112	115.7
N1–H2	1.056	1.064	1.077	1.072	H1–N1–H2	109.5	110.3	109.6	109.4
					H2–N1–H2'	109.0	108.8	106.2	107.9

*Ref. 19.

ated at equilibrium, are calculated numerically using a two-point formula

$$\left[\frac{v_j}{u_i} \right]_0 \approx \frac{v_j(0, \dots, u_i, \dots)}{u_i}$$

or a three-point formula

$$\left[\frac{v_j}{u_i} \right]_0 \approx \frac{v_j(0, \dots, u_i, \dots) - v_j(0, \dots, -u_i, \dots)}{2u_i}$$

In this paper, the single-point formula is used with a step amplitude of 0.001 Å. More details about this topic can be found in ref. 43. The IR intensities are calculated from dipole moment derivatives based on Born charge tensors determined through numerical evaluation of the well-localized Wannier functions of the unit cell [44–47].

MOLDRAW program is used to perform manipulation and visualization of structures [48].

3. Results and discussion

3.1. Geometries of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , and NaNO_3

Table 1 shows the optimized geometry of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ for the adopted Hamiltonians. The S–O bond lengths show an overestimation about 6% by B3LYP and about 7% by PW91 and LDA. Although the N–H bond lengths are overestimated by more than 5% by all functional compared to the data reported by González-Silgo et al. [17]. At room temperature, only one hydrogen is strongly bonded to a neighboring sulfate group [49]. Accordingly, this difference of the N–H parameters is due to the weak interaction, which is difficult to be accounted for by any of the adopted Hamiltonians. The calculated S–O–S bond angles are estimated by less than 2% for B3LYP and about 3% by PW91 and LDA Hamiltonian compared to results presented in [17]. Whereas the H–N–H bond angles are estimated by more than 5% excepting H11–N1–H12, which shows a difference of 3%.

Table 2 reports the optimized structure of NH_4NO_3 phase IV. Our results confirm that the N–O1 bond length is longer than N–O2 as seen experimentally. All bond lengths are well estimated with maximum deviations of 4.3% from the experimental results

[19]. It is worth noting that the positions of hydrogen atoms are not known to great accuracy in X-ray diffraction structures. As well all Hamiltonian obtained bond angles show a maximum deviation of 3.8%. The NH_4^+ parameters show that the NH_4^+ ions are highly distorted in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ than in NH_4NO_3 case. This is due to the different number of hydrogen bonds that occur for each hydrogen atom and to the hydrogen bond scheme.

It is worth recalling, however, that experiments are performed at 232.8 K for $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and 304 K for NH_4NO_3 ; and atomic positions are affected by a certain amount of dynamic disorder that depends on temperature, whereas the calculations refer to 0 K.

The optimized structure of NaNO_3 is reported in Table 3. LDA, PW91, and B3LYP show similar results where the differences are about a few percent. The obtained bond lengths by B3LYP are longer than those in PW91 case, which are in turn longer than those in LDA Hamiltonian. Conversely, the bond angles are longer by LDA and PW91 compared to B3LYP results.

3.2. Vibrational spectra

From the optimized geometry and following the theory outlined herein, we have calculated the infrared vibrational spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , and NaNO_3 .

A few infrared spectroscopic studies are available [8, 9] for $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ crystal, which, however, Weil et al. [8] investigate the IR spectroscopic signature of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aerosols and Torrie et al. [9] deal with the vibrational frequencies. The calculated IR vibrational frequencies of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ are reported in Table 4, where experimental data collected by Torrie et al. [9] are also included. Figure 4 displays the IR spectra for the three Hamiltonians, in which we have convoluted the theoretical intensities with Lorentzian with half width at half maximum (hwhm) value of 40 cm^{-1} . Our calculated spectra follow the same trend with small shifts. As shown in the structural analysis, the NH_4^+ ion is distorted from tetragonal arrangement confirmed by the IR activation of ν_1 (NH_4^+) symmetric stretching and ν_2 (NH_4^+) symmetric deformation modes; which are inactive in the NH_4^+ free ion. The corresponding frequencies are in best agreement with experiment [9] for B3LYP and underestimated by about 3% for PW91 and LDA. Modes associated to asymmetric stretching ν_3 and asymmetric deformation ν_4 of NH_4^+ are overestimated with B3LYP and underestimated with PW91 and LDA by 4.7% in maximum. As the NH_4^+ ion, the symmetric stretching ν_1 (SO_4^{2-}) and the out of plane deformation ν_2 (SO_4^{2-})

Table 3. Computed structural parameters of NaNO_3 (distances, Å; angles, °).

Bond length	Bond length			Bond angle	Bond angle		
	B3LYP	PW91	LDA		B3LYP	PW91	LDA
N1–O1	1.236	1.226	1.215	O1–N1–O2	121.1	122.3	124.1
Na1–O1	4.372	4.271	4.166	O1–N1–Na1	91.2	92.3	94.2
Na1–N1	4.205	4.141	4.051				

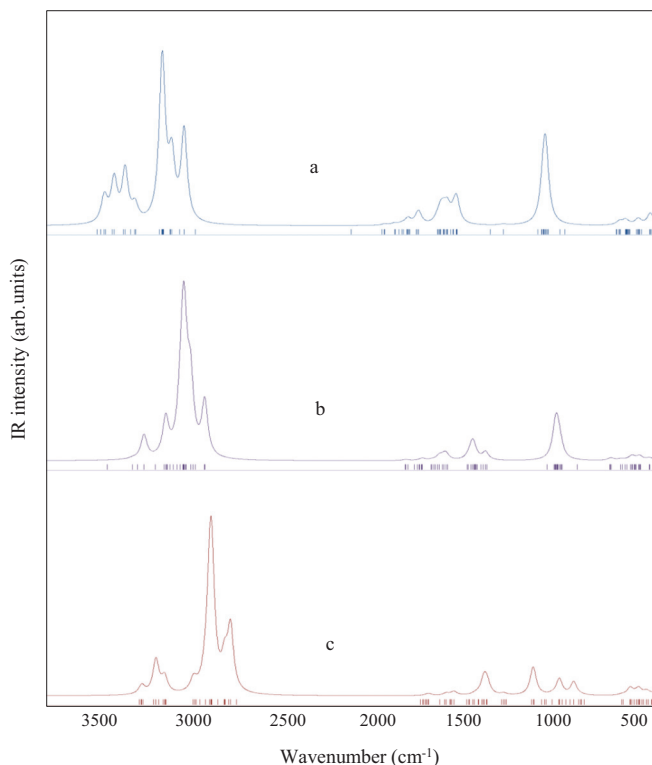
Table 4. Experimental and computed IR vibrational frequencies (cm^{-1}) for $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Vibrational mode	B3LYP	PW91	LDA	Exp. value*
Asymmetric stretching mode ν_3 (NH_4^+)	3261	3092	3147	3220
Symmetric stretching mode ν_1 (NH_4^+)	3062	2997	2937	3044
Symmetric deformation mode ν_2 (NH_4^+)	1712	1691	1655	1700
Asymmetric deformation mode ν_4 (NH_4^+)	1505	1415	1350	1454, 1417
Asymmetric stretching mode ν_3 (SO_4^{2-})	1083	957	1020	1093
Symmetric stretching mode ν_1 (SO_4^{2-})	941	862	938	976
Out of plane deformation mode ν_2 (SO_4^{2-})	614	545	554	616
In plane deformation mode ν_4 (SO_4^{2-})	447	379	401	462

*Ref. 9.

are IR active modes, confirming the asymmetric behavior of the SO_4^{2-} ion as suggested by Iqbal and Christie [13]. The corresponding frequencies are in very good agreement compared to experiment in the case of B3LYP, whereas they are underestimated by more than 4% with PW91 and LDA Hamiltonians. In addition, the corresponding frequencies of asymmetric stretching ν_3 and in plane deformation ν_4 modes of SO_4^{2-} show best results for B3LYP and large differences for PW91 and LDA cases.

Regarding NH_4NO_3 , our calculated and experimental [3, 4] IR frequencies are provided in Table 5. The quality of the solid state simulations is illustrated in Fig. 5, where the results obtained using three different Hamiltonians are shown. The convolution of the calculated intensities has been done as for $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. It can be seen from the figure that our calculated and observed spectra [4] follow the same feature with minor frequency shifts and differences in peaks intensities. As expected, the ν_1 (NH_4^+) symmetric stretching and ν_2 (NH_4^+) symmetric deformation are IR active modes, in which the distortion lower the symmetry of the ammonium ion from T_d to C_{2v} symmetry. The high frequency peaks corresponding to asymmetric ν_3 and symmetric ν_1 stretch of NH_4^+ obtained by B3LYP Hamiltonian show the best agreement compared to experiment [3, 4] than PW91 and LDA, where a maximum deviation about 6% is obtained. The next lower frequency peaks correspond to the NH_4^+ symmetric ν_2 and asymmetric ν_4 deformation follow the same trend as in the stretching mode case, excepting the ν_2 (NH_4^+) frequency, which is underestimated by more than 10% for LDA. Frequencies associated to asymmetric ν_3 and symmetric ν_1 stretches of NO_3^- are well estimated excluding the PW91 Hamiltonian, where the absolute deviations exceed 10%. It is worth noting that, the N–O symmetric stretch ν_1 (NO_3^-) is IR active mode in this case, which explain that the NO_3^- ion lower the three fold symmetry of the isolated ion through interactions with the other molecular units of the unit cell. For all Hamiltonians,

Fig. 4. Computed IR spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: (a) B3LYP, (b) PW91, and (c) LDA.


the frequencies corresponding to the out of plane deformation mode ν_2 (NO_3^-) show absolute deviations in the range 5%–10%. The frequency peak corresponding to in plane deformation mode ν_4 (NO_3^-) appeared in our calculation, which is in disagreement with older experiment [4], and in agreement with recent experiment [3]. The reason for these discrepancies, in our opinion, may lie in small changes due to the different methods of preparation of the crystals. Another possibility, relating the observed intensity differences with the temperature at which the spectra were measured. In this case, B3LYP shows the best agreement compared to the experimental data [3].

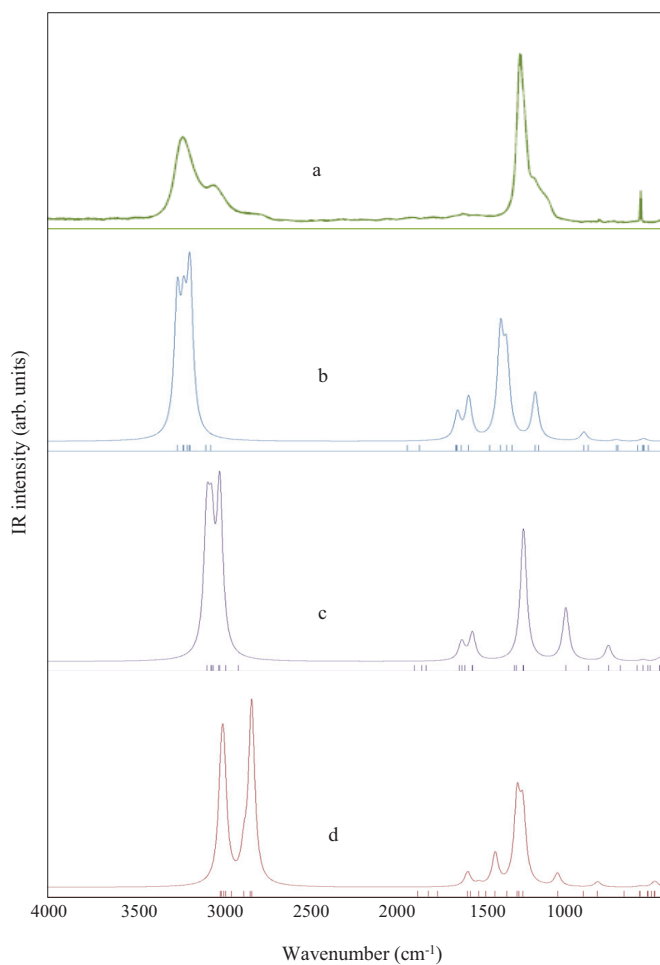
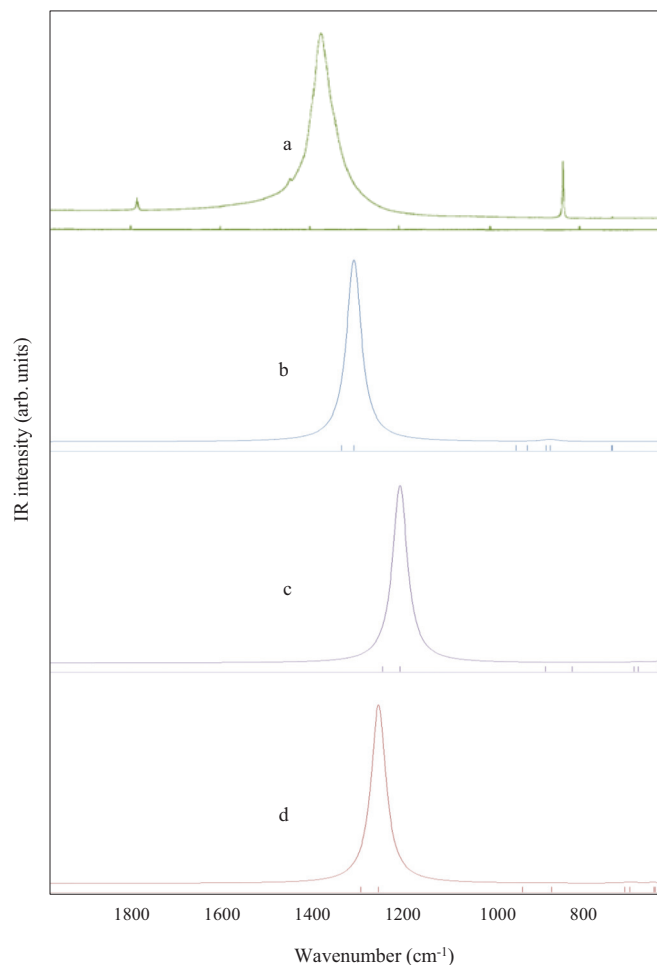
We have also calculated the IR spectra of NaNO_3 for the three Hamiltonians, namely, B3LYP, PW91, and LDA. Table 6 summarizes the corresponding frequencies compared to experimental results [21]; as well the IR spectra are displayed in Fig. 6, where our calculated intensities are convoluted as the precedent cases. The comparison between our ab initio prediction and experimental spectra [21] seems very satisfactory. In NaNO_3 case, ν_1 (NO_3^-) is forbidden to appear in the IR spectrum as in the nitrate free ion, where NO_3^- ion maintain the D_{3h} symmetry. Therefore, the absence of this mode is very characteristic for NaNO_3 order phase. This result agrees with that of Eckhardt et al. [12]. The high frequency peaks correspond to the NO_3^- asymmetric stretch mode ν_3 and shows strong intensities with sharp peaks, although it was underestimated by about 4% for B3LYP and more than 8% for PW91 and LDA Hamiltonians. As well, the frequencies of out of plane ν_2 and in plane ν_4 deformation modes of NO_3^- are well estimated using B3LYP and show a large underestimation using PW91 and LDA, with very low intensities as illustrated in Fig. 6. Consequently, the results obtained for the three cases show clearly that B3LYP functional provides a very accurate description of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 and NaNO_3 vibrational spectra.

Table 5. Experimental and computed IR vibrational frequencies (cm^{-1}) for NH_4NO_3 .

Vibrational mode	B3LYP	PW91	LDA	Exp. value
Asymmetric stretching mode ν_3 (NH_4^+)	3278, 3243	3121, 3094	3045, 3033	3254*
Symmetric stretching mode ν_1 (NH_4^+)	3209	3050	2921	3087*
Symmetric deformation mode ν_2 (NH_4^+)	1751	1672	1551	1771*
Asymmetric deformation mode ν_4 (NH_4^+)	1514	1394	1432	1479*
Asymmetric stretching mode ν_3 (NO_3^-)	1324	1161	1211	1350*
Symmetric stretching mode ν_1 (NO_3^-)	1059	931	991	1051*, (1047, 1041)†
Out of plane deformation mode ν_2 (NO_3^-)	881	740	763	833*, (831, 826)†
In plane deformation mode ν_4 (NO_3^-)	733	650	680	716†

*Ref. 4.

†Ref. 3.

Fig. 5. Experimental and computed IR spectra of NH_4NO_3 : (a) from ref. 4; (b) B3LYP; (c) PW91; and (d) LDA.

Fig. 6. Experimental and computed IR spectra of NaNO_3 : (a) from ref. 21; (b) B3LYP; (c) PW91; and (d) LDA.

Table 6. Experimental and computed IR vibrational frequencies (cm^{-1}) for NaNO_3 .

Vibrational mode	B3LYP	PW91	LDA	Exp. value*
Asymmetric stretching mode ν_3 (NO_3^-)	1318	1214	1263	1377
Out of plane deformation mode ν_2 (NO_3^-)	878	682	702	836
In plane deformation mode ν_4 (NO_3^-)	740	633	649	725

*Ref. 10.

4. Conclusion

The equilibrium structural parameters and vibrational spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , and NaNO_3 crystals, species of key relevance in atmospheric processes were determined by application of a periodic, ab initio approach based on all-electron Gaussian-type basis set.

The performance of three different Hamiltonians (i.e., LDA, PW91, and B3LYP) were investigated. All three functionals reproduced the experimental geometry to a good degree of precision. The calculations of the frequencies gave a mean absolute deviation from experiment of 3% for B3LYP; clearly showing that this functional performs extremely well in this case. The mean

absolute deviation increased to 6% and 7% when LDA and PW91 were used.

Our calculations confirm the asymmetric behavior of the SO_4^{2-} ion in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ crystal. The NH_4^+ ions are highly distorted in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ than in NH_4NO_3 case, due to the different number of hydrogen bonds that occur for each hydrogen atom and to the hydrogen bond scheme. Furthermore, the N–O symmetric stretch $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ is an IR inactive mode in NaNO_3 as in the nitrate free ion case. It may be emphasized that the IR vibrational spectra of these crystals are presented here for the first time.

References

1. P.R. Buseck and M. Posfai. Proc. Nat. Acad. Sci. **96**, 3372 (1999). doi:10.1073/pnas.96.7.3372. PMID:10097046.
2. B.J. Finlayson-Pitts and J.N.J. Pitts. Chemistry of the upper and lower atmosphere - theory, experiments and applications. Academic Press, San Diego. 2000.
3. H.B. Wu, M.N. Chan, and C.K. Chan. Aerosol Sci. Technol. **41**, 581 (2007). doi:10.1080/02786820701272038.
4. T.G. Koch, N.S. Holmes, T.B. Roddiss, and J.R. Sodeau. J. Phys. Chem. **100**, 11402 (1996). doi:10.1021/jp960368b.
5. A. Théorêt and C. Sandorfy. Can. J. Chem. **42**, 57 (1964). doi:10.1139/v64-009.
6. G. Rubasinghege, S.N. Spak, C.O. Stanier, G.R. Carmichael, and V.H. Grassian. Environ. Sci. Technol. **45**, 2691 (2011). doi:10.1021/es103295v. PMID:21370856.
7. S.F.A. Kettle, U.A. Jayasooriya, and L.J. Norrby. J. Phys. Chem. **88**, 5971 (1984). doi:10.1021/j150668a045.
8. D.D. Weis and G.E. Ewing. J. Geophys. Res: Atmos. **101**(D13), 18709 (1996). doi:10.1029/96JD01543.
9. B.H. Torrie, C.C. Lin, O.S. Binbrek, and A. Anderson. J. Phys. Chem. Solids, **33**, 697 (1972). doi:10.1016/0022-3697(72)90078-9.
10. M.J. Harris, E.K.H. Salje, and B.K. Güttler. J. Phys.: Condens. Matter, **2**, 5517 (1990). doi:10.1088/0953-8984/2/25/004.
11. R.M. Hexter. Spectrochim. Acta, **10**, 291 (1958). doi:10.1016/0371-1951(58)80095-8.
12. R. Eckhardt, D. Ewers, and L.J. Slutsky. Spectrochim. Acta A, **26**, 2033 (1970). doi:10.1016/0584-8539(70)80143-X.
13. Z. Iqbal and C.W. Christoe. Solid State Commun. **18**, 269 (1976). doi:10.1016/0038-1098(76)91469-1.
14. J. Lefebvret, R. Curratt, R. Fouret, and M. More. J. Phys. C: Solid. St. Phys. **13**, 4449 (1980). doi:10.1088/0022-3719/13/24/009.
15. E.M. Witko, W.D. Buchanan, and T.M. Korter. J. Phys. Chem. A, **115**, 12410 (2011). doi:10.1021/jp2075429. PMID:22007790.
16. R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, et al. CRYSTAL06 User's manual. University of Torino, Torino, Italy. 2006.
17. C. Gonzalez-Silgo, X. Solans, C. Ruiz-Perez, M.L. Martínez-Sarrion, L. Mestres, and E. Bocanegra. J. Phys. – Condens. Mat. **9**, 2657 (1997). doi:10.1088/0953-8984/9/12/012.
18. J.R. Hoden and C.W. Dickinson. J. Phys. Chem. **79**, 249 (1975). doi:10.1021/j100570a011.
19. C.S. Choi, J.E. Mapes, and E. Prince. Acta Crystallogr. B, **28**, 1357 (1972). doi:10.1107/S0567740872004303.
20. C.S. Choi, H.J. Prask, and E. Prince. J. Appl. Crystallogr. **13**, 403 (1980). doi:10.1107/S0021889880012459.
21. E.D. Palik and R. Khanna. Handbook of optical constants of solids III. Academic Press. 1998. pp. 871–881.
22. P.A.M. Dirac. Proc. Cambridge Philos. Soc. **26**, 376 (1930). doi:10.1017/S0305004100016108.
23. S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980). doi:10.1139/p80-159.
24. S. Baroni, S. de Gironcoli, A.D. Corso, and P. Giannozzi. Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001). doi:10.1103/RevModPhys.73.515.
25. F. Favot and A. Dal Corso. Phys. Rev. B, **60**, 11427 (1999). doi:10.1103/PhysRevB.60.11427.
26. B. Montanari and N.M. Harrison. Chem. Phys. Lett. **364**, 528 (2002). doi:10.1016/S0009-2614(02)01401-X.
27. J.P. Perdew and Y. Wang. Phys. Rev. B, **33**, 8800 (1986). doi:10.1103/PhysRevB.33.8800; **40**, 3399 (1989). doi:10.1103/PhysRevB.40.3399; **45**, 13244 (1992). doi:10.1103/PhysRevB.45.13244.
28. J.P. Perdew. Electronic Structure of Solids. Akademie Verlag, Berlin. 1991.
29. A.D. Becke. J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993). doi:10.1063/1.464913.
30. C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr. Phys. Rev. B, **37**, 785 (1988). doi:10.1103/PhysRevB.37.785.
31. W. Koch and M.C. Holthausen. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim. 2000.
32. C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, C. Roetti, C.R. Saunders, R. Orlando, and R. Dovesi. J Comp. Chem. **25**, 1873 (2004). doi:10.1002/jcc.20120.
33. M. Prencipe, F. Pascale, C. Zicovich-Wilson, V.R. Saunders, R. Orlando, and R. Dovesi. Phys. Chem. Miner. **31**, 559 (2004). doi:10.1007/s00269-004-0418-7.
34. S. Grimme. J. Comput. Chem. **27**, 1787 (2006). doi:10.1002/jcc.20495. PMID:16955487.
35. M.I. McCarthy, K.A. Peterson, and W.P. Hess. J. Phys. Chem. **100**, 6708 (1996). doi:10.1021/jp953108n.
36. J.S. Binkley, J.A. Pople, and W.J. Hehre. J. Am. Chem. Soc. **102**, 939 (1980). doi:10.1021/ja00523a008.
37. R. Dovesi, M. Causa, R. Orlando, and C. Roetti. J. Chem. Phys. **92**, 7402 (1990). doi:10.1063/1.458592.
38. R. Dovesi, C. Roetti, C. Freyria Fava, M. Prencipe, and V.R. Saunders. Chem. Phys. **156**, 11 (1991). doi:10.1016/0301-0104(91)87032-Q.
39. P. Durand and J.C. Barthelat. Chem. Phys. Lett. **27**, 191 (1974). doi:10.1016/0009-2614(74)90201-2.
40. T. Ouazzani, A. Lichanot, C. Pisani, and C. Roetti. J. Phys. Chem. Solids, **54**, 1603 (1993). doi:10.1016/0022-3697(93)90356-V.
41. K. Doll. Comput. Phys. Comm. **137**, 74 (2001). doi:10.1016/S0010-4655(01)00172-2.
42. K. Doll, V.R. Saunders, and N.M. Harrison. Int. J. Quantum. Chem. **82**, 1 (2001). doi:10.1002/1097-461X(2001)82:1<1::AID-QUA1017>3.0.CO;2-W.
43. F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, F. López Gejo, B. Civalieri, R. Orlando, and R. Dovesi. J. Comput. Chem. **25**, 888 (2004). doi:10.1002/jcc.20019. PMID:15011261.
44. R. Demichelis, Y. Noel, B. Civalieri, C. Roetti, M. Ferrero, and R. Dovesi. J. Phys. Chem. B, **111**, 9337 (2007). doi:10.1021/jp072501d. PMID:17629324.
45. Y. Noel, C. Zicovich-Wilson, B. Civalieri, P. D'Arco, and R. Dovesi. Phys. Rev. B, **65**, 014111 (2001). doi:10.1103/PhysRevB.65.014111.
46. C. Zicovich-Wilson, A. Bert, C. Roetti, R. Dovesi, and V.R. Saunders. J. Chem. Phys. **116**, 1120 (2002). doi:10.1063/1.1425406.
47. C. Zicovich-Wilson, R. Dovesi, and V.R. Saunders. J. Chem. Phys. **115**, 9708 (2001). doi:10.1063/1.1415745.
48. P. Ugliengo. MOLDRAW: A Program to Display and Manipulate Molecular and Crystal Structures. 2006. <http://www.moldraw.unito.it>.
49. E.O. Schlemper and W.C. Hamilton. J. Phys. C: Solid State Phys. **44**, 4498 (1996).

