

Sommaire

Remerciements	1
Sommaire	3
Introduction	7
Chapitre I Méthodologie Quantique	29
I- La base de la mécanique moléculaire quantique	31
I.1- L'équation de <i>Schrödinger</i> et la fonction d'onde	31
I.2- Le principe variationnel	33
I.3- L'approximation <i>Hartree-Fock</i> (HF)	34
I.4- Système à couche ouverte ou à couche fermée : <i>Restricted</i> vs. <i>Unrestricted Hartree-Fock</i>	35
I.5- Approximation <i>Hartree-Fock</i> : Quelles limites?	37
II- La théorie de la fonctionnelle de la densité	39
II.1- Introduction	39
II.2- Le modèle de <i>Thomas-Fermi</i> (TF)	39
II.3- Les théorèmes de <i>Hohenberg</i> et <i>Kohn</i> (HK)	40
II.4- Les équations <i>Kohn-Sham</i> (KS)	41
II.5- Les différentes familles de fonctionnelles	42
II.6- La théorie de la fonctionnelle de la densité : quelles limites?	45
III- Le traitement de la fonction d'onde	46
III.1- Les fonctions de base : gaussiennes et ondes planes	46
III.2- Les pseudo-potentiels	52
III.3- Conclusion	54
IV- L'analyse de la liaison chimique	55
IV.1- L'analyse orbitale	55
IV.2- L'analyse topologique des fonctions de localisation	58
IV.3- La théorie quantique des atomes dans des molécules (QTAIM)	59
IV.4- Fonction de localisation électronique (ELF)	66
IV.5- Complémentarité ELF QTAIM?	72
IV.6- Les charges atomiques	73

V-	Choix de la méthodologie	77
VI-	Bibliographie	79
Chapitre II	Etude de l'interaction métal-ligand à l'échelle moléculaire	87
I-	Les ligands modèles	89
I.1-	Paramètres structuraux	90
I.2-	ELF	90
I.3-	NBO	92
I.4-	QTAIM	94
I.5-	Charges atomiques	95
I.6-	Potentiel électrostatique moléculaire (MESP)	96
I.7-	Bilan	96
II-	L'agrégat métallique modèle : la pyramide M_{20}	98
II.1-	Propriétés géométriques de l'agrégat M_{20}	99
II.2-	QTAIM	100
II.3-	ELF	102
II.4-	Charges atomiques	104
II.5-	MESP	105
II.6-	Bilan	105
III-	Interactions $MeSH + M_{20}$	106
III.1-	Analyse structurale et énergétique	107
III.2-	QTAIM	109
III.3-	NBO	110
III.4-	Analyse des charges atomiques	112
III.5-	ELF	114
III.6-	Conclusion	116
IV-	Interactions $MeS^{\bullet} + M_{20}$	117
IV.1-	Analyse structurale et énergétique	118
IV.2-	Isomères $MeS-M_{20}(V)$	121
IV.3-	Isomères pontés $MeS-M_{20}(EE_{ar})$	126
IV.4-	Conclusion	131
V-	Conclusion	132

VI- Bibliographie	133
Chapitre III Etude de l'interaction métal-ligand à l'échelle des surfaces	137
I- Introduction	139
II- Méthodologie	143
II.1- Génération des fichiers « .cube »	145
II.2- Optimisation de la procédure d'analyse	146
II.3- Validation de la méthodologie pour l'analyse de la liaison M-S	155
III- Surfaces modèles isolées	158
IV- Interactions MeSH + surfaces	162
V- Interactions MeS [•] + surfaces	166
VI- Conclusion	171
VII- Bibliographie	173
Chapitre IV Modélisation atomistique de l'interaction métal-ligand : champ de force réactif	177
I- Introduction	179
II- Les champs de forces de type ReaxFF	181
II.1- Le principe générique d'un champ de forces	181
II.2- Comment fonctionne le champ de forces ReaxFF?	182
II.3- Choix des programmes	184
II.4- Paramétrage de potentiels ReaxFF : le principe du MCFF	185
III- Isomères MeS-Au ₂₀ : quelles limites des champs de force réactifs existants?	188
III.1- La pyramide d'Or seule	188
III.2- Isomères MeS- Au ₂₀	188
III.3- Conclusion	191
IV- Le potentiel Ag	193
IV.1- Le potentiel Ag existant est-il fiable pour modéliser des nanoparticules?	193
IV.2- Re-paramétrage du potentiel Ag	198
IV.3- Conclusion	204
V- Paramétrage du potentiel Ag/S/C/H	206
V.1- Les paramètres à optimiser	206

V.2- Choix des données du jeu d'entraînement	206
V.3- Résultats et discussion	207
V.4- Conclusion	209
VI- Conclusion	211
VII- Bibliographie	212
Conclusion générale	215
Annexes	223

Introduction

Une particule est considérée comme nanométrique lorsqu'au moins une de ses dimensions est comprise entre 1 et 100 nanomètres. Le préfixe « nano » vient du grec « νάνος », qui signifie nain. Leur dimension nanométrique leur confère des propriétés physico-chimiques singulières, différentes de la molécule et du solide. Pour cette raison, le domaine des nanoparticules cristallines d'Or et d'Argent présente un intérêt croissant et, de fait, une littérature scientifique colossale. Par exemple, une simple recherche de mots clés comme « gold », puis « nano » dans le moteur de recherche scientifique « SciFinder » donne une liste de 219655 articles scientifiques (175478 pour l'Argent), dont 10652 (10016 pour l'Argent) publications en Juillet pour l'année 2019. Effectuer un travail bibliographique exhaustif, ne serait-ce que pour l'un de ces deux métaux, serait l'œuvre d'une vie. Je vais donc illustrer brièvement l'univers des nanoparticules d'Or et d'Argent pour introduire les problématiques de notre recherche.

Un peu d'histoire

La conception de solutions colloïdales, composées de nanoparticules de métaux nobles, remonte à l'Antiquité romaine. Ces solutions étaient essentiellement utilisées pour la décoration et la coloration des vitraux et céramiques. Une pièce connue est la coupe de *Lycurgus*, datant du IV^{ème} siècle présentée Figure 1. Le verre contient des nanoparticules d'alliage Or-Argent, lui conférant des propriétés optiques spécifiques, comme une couleur verte lorsqu'elle est éclairée en réflexion et une couleur rouge quand elle est éclairée en transmission.



Figure 1 : La coupe de *Lycurgus* éclairée en réflexion (à gauche) et en transmission (à droite).¹

C'est au moyen-âge que les solutions colloïdales d'Or furent utilisées pour la première fois comme agents thérapeutiques pour le traitement des maladies du cœur, de l'épilepsie et de la syphilis.² En 1818, *Jeremias Benjamin Richter* fonde l'hypothèse que dans « l'Or potable rouge ou rose », l'Or est le « plus finement fractionné », tandis que dans les solutions de couleur jaune, les particules d'Or sont « agrégées ». Quarante ans plus tard, la première synthèse chimique de nanoparticule d'Or en solution colloïdale est publiée par *Michael Faraday* en réduisant un sel de chlorure d'Or par du phosphore blanc, donnant une couleur allant du rouge rubis au vert. Il conclut alors que « l'Or très finement divisé » est à l'origine de la couleur rubis³. Ce n'est qu'un siècle plus tard que *Turkevich et al.* ont prouvé, grâce à la microscopie électronique, que la préparation colloïdale de couleur rouge rubis de *Faraday* était composée de nanoparticules d'Or d'une taille comprise entre 4 et 8 nm.^{4,5}

Il y a environ 5000 ans, les civilisations grecque, romaine, égyptienne et persane utilisaient déjà des objets faits d'Argent comme outils de stockage de la nourriture.⁶ Déjà connu pour ses propriétés antimicrobiennes, l'Argent était également utilisé comme vaisselle par les plus grandes dynasties de l'Antiquité.⁷ Les propriétés thérapeutiques de l'Argent étaient déjà reportées dans l'ouvrage de l'ancienne médecine indienne appelé « *Charak Samhita* »⁸. Aujourd'hui, de nombreuses études attribuent également ces propriétés, parmi d'autres, aux nanoparticules d'Argent.⁹

Application

Les nanoparticules d'Or et d'Argent synthétisées aujourd'hui présentent de nombreuses propriétés spécifiques intermédiaires entre le métal massif et moléculaire, ce qui suscite un intérêt certain dans de multiples domaines d'application comme l'électronique, l'optique, la catalyse ou encore la médecine. Quelques exemples non exhaustifs sont présentés ici.

Lorsqu'une nanoparticule d'Or est séparée d'un substrat conducteur par un mince film isolant, appliquer une tension de polarisation suffisante permet à un électron de passer à travers la nanoparticule. Plus le potentiel appliqué est important, plus le nombre d'électron capable de passer cette barrière isolante est élevé. Les nanoparticules d'Or ont donc des propriétés de transport électronique applicables à la conception de composants électroniques comme les transistors.^{10,11}

Les nanoparticules d'Or présentent également un phénomène de résonance de plasmon de surface (RPS) lorsque celles-ci sont exposées à un rayonnement électromagnétique

polarisant les électrons, provoquant leur oscillation collective.^{12,13} Le champ électromagnétique ainsi créé est à l'origine de l'apparition d'une couleur spécifique associée au phénomène de plasmon illustré Figure 2.

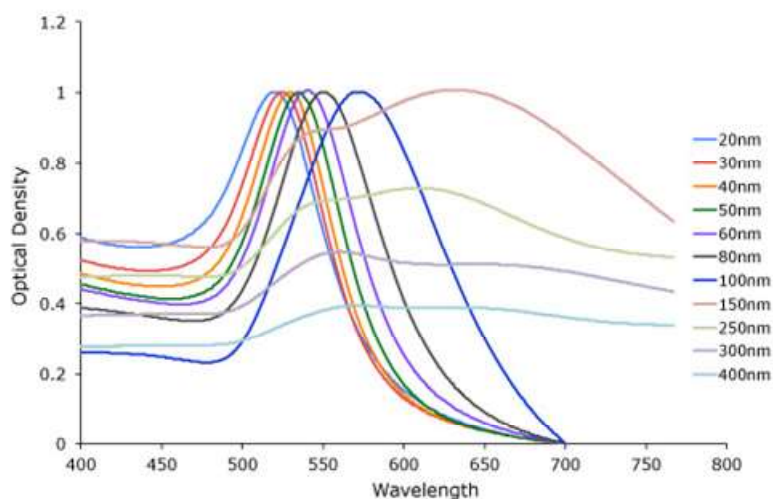


Figure 2 : Résonance de plasmon de surface en fonction des tailles de nanoparticules d'Or.¹⁴

Ces propriétés optiques trouvent leurs applications dans les pigments utilisés pour colorer les verres, comme la coupe de *Lycurgus*. La RPS est également la première propriété importante pour les applications des nanoparticules d'Or en imagerie médicale. Lorsque les nanoparticules d'Or absorbent la lumière, elles provoquent un réchauffement local et peuvent être détectées par imagerie photothermique. La visualisation via l'imagerie par résonance magnétique (IRM) est améliorée par l'utilisation des nanoparticules d'Or bioconjuguées au gadolinium comme excellents agents de contraste. De plus, les nanoparticules d'Or permettent la réalisation d'imagerie à rayons X in vivo.^{15,16}

La deuxième propriété intéressante des nanoparticules d'Or dans le domaine médical est liée aux chaînes aliphatiques de leur couche de passivation, composée notamment de thiolates, permettant de greffer des molécules d'intérêt biologique comme des oligonucléotides, des peptides, des polyéthylène-glycols ou des sucres. Leur biocompatibilité permet la fonctionnalisation de ces nanoparticules par des médicaments et des molécules spécifiques au récepteur ciblé. Ainsi le médicament est directement délivré aux cibles dans le corps humain (le foie, les reins, le cerveau ...).¹⁷ La diffusion Raman exaltée de surface, appelée SERS (*Surface-enhanced Raman scattering*) utilise des nanoparticules d'Or comme sondes pour obtenir un signal amélioré, le champ magnétique induit par la RPS permettant d'accroître la polarisabilité des molécules en surface des nanoparticules. Combinées aux

méthodes de détection par fluorescence, les nanoparticules d'Or sont habillées de ligands chromophores, comme par exemple un brin d'ADN avec un fluorophore pour que le brin marqué puisse être dosé par les techniques de mesure de fluorescence.¹⁸ Plusieurs méthodes existent pour la détection du VIH, de l'hépatite B et de la tuberculose. Au-delà de la détection, des traitements ont été développés en utilisant des nanoparticules d'Or afin de lutter contre le cancer de manière plus douce que la thérapie photothermique habituelle en ciblant des cellules cancéreuses avec des nanoparticules d'Or bioconjuguées.¹⁹ Le nombre croissant d'applications dans le domaine médical est également justifié de part une toxicité très faible, voire nulle, des nanoparticules utilisées.^{20,21} Contrairement au matériau massif, l'Or sous sa forme nanométrique s'avère également être un excellent catalyseur, même à basses températures.²² Il a été montré que les nanoparticules d'Or sont très efficaces pour l'oxydation du monoxyde de carbone.²³

Les nanoparticules d'Argent sont, elles, connues pour montrer d'importantes propriétés antimicrobiennes.^{24,25,26,27,28,29} De même, les nanoparticules d'Argent présentent des actions antibactériennes prometteuses de par leur caractère, soit inhibitrices, soit bactéricides.³⁰ Les nanoparticules d'Argent présentent aussi un phénomène de RPS, qui est complémentaire de celui des nanoparticules d'Or.³¹ Ces propriétés particulières permettent le développement d'applications dans le domaine médical comme agents thérapeutiques, biocapteurs pour diagnostiquer des maladies, pour la distribution ciblée de médicaments ainsi que pour la radiothérapie.^{32,33,34,35}

Synthèse de nanoparticules d'Or et d'Argent

Ces applications dépendent des propriétés physico-chimiques des nanoparticules cristallines d'Or ou d'Argent, intrinsèquement liées à leur taille et à leur forme. Il y a donc besoin de protocoles de synthèse permettant de produire des nanoparticules mono-disperses, de forme et de taille bien définie. Cela a conduit à une multitude de voies de synthèse de nanoparticules d'Or et d'Argent dans la littérature. Certaines sont basées sur l'ablation physique ou chimique de volume métallique (approche « *Top down* »), d'autres sur la réduction chimique de sels métalliques pour agréger le métal réduit (approche « *Bottom up* »). Nous nous focaliserons sur les synthèses chimiques de type « *Bottom up* ».

Pour les synthèses de nanoparticules d'Or, les synthèses les plus connues sont celle de *Turkevich*,⁵ et celle de *Brust*.³⁶ Développée en 1951 et basée sur la réduction des sels d'Or HAuCl_4 par le citrate de sodium en milieu aqueux, la synthèse de *Turkevich* permet d'obtenir

des nanoparticules d'Or sphériques et mono-disperses d'un diamètre compris entre 10 et 20 nm. Cette synthèse a été affinée au cours du temps, permettant d'atteindre des nanoparticules mono-disperses d'un diamètre inférieur à 10 nm jusqu'à 250 nm. En suivant l'approche de *Faraday, Brust et al.* ont mis au point une méthode qui permet de synthétiser des nanoparticules dans des solvants organiques. Un réducteur puissant (NaBH_4) est ajouté en présence de sels d'Or ou d'Argent, puis d'alcanethiols, présentant une forte affinité avec l'Or et l'Argent, et conduisent à la formation d'une monocouche organique passivante sur la surface des nanoparticules durant leur croissance. La méthode de *Brust* produit des nanoparticules d'Or d'une taille de 2 à 6 nm de diamètre et a par la suite été revisitée pour atteindre des tailles de nanoparticules plus grandes.

Concernant les synthèses de nanoparticules d'Argent, de nombreuses voies de synthèse ont été proposées ces 20 dernières années, utilisant diverses méthodes de fabrication physique comme l'ablation laser (« *Top down* »),^{37,38} les réductions par rayonnement gamma,³⁹ photochimique,⁴⁰ ou chimique de sels d'Argent (« *Bottom up* »).⁴¹ De même que pour les nanoparticules d'Or, certaines synthèses utilisent des alcanethiols pour passiver les nanoparticules d'Argent dans l'optique d'arrêter leurs croissances et contrôler leurs formes.⁴² Cette couche de passivation se forme à travers un échange de ligands entre phosphines et alcanethiols, les phosphines composant les sels d'Argent initiaux. Des synthèses dites « vertes », basées sur la réduction de sels d'Argent par des agents biologiques et donc biocompatibles, ont été développées.⁶ Ces nanoparticules sont mono-disperses et présentent un diamètre pouvant varier de 4 à plus de 200 nm. Ces synthèses « vertes » font des nanoparticules d'Argent les nanoparticules les plus vendues dans le monde, comme agents antibactériens.⁹

Les différentes formes de nanoparticules pouvant être obtenues sont dépendantes des conditions de synthèse. Le choix du réducteur et de l'agent passivant, du solvant ou des conditions de température sont essentiels à l'obtention d'une forme voulue comme illustré Figure 3.^{43,44,45,46,47}

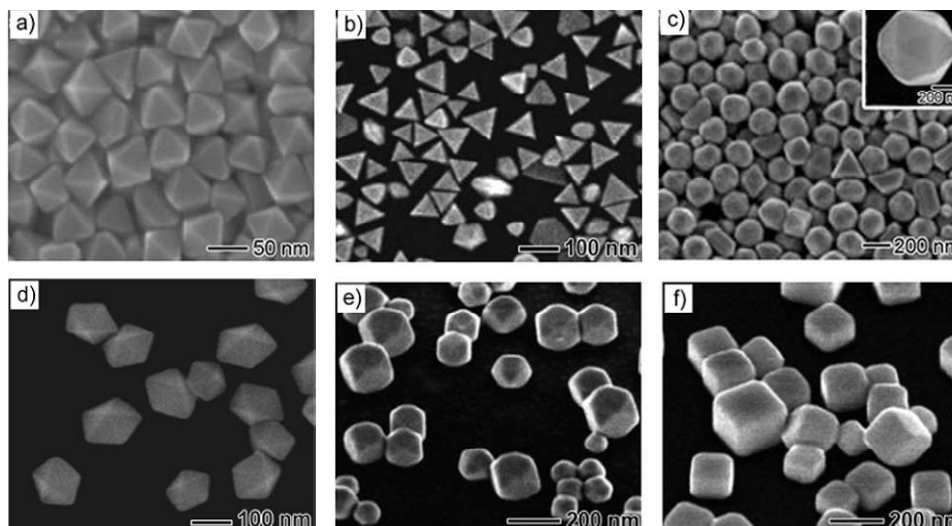


Figure 3 : Image de microscopie électronique de nanoparticules d'Or passivées de différentes tailles et formes (a : octaèdre ; b : tétraèdre tronqué ; c : icosaèdre ; d : décaèdre ; e : cube tronqué ; f : cube).

Stabilisation des nanoparticules d'Or et d'Argent : Une interface métal-ligand toujours ambiguë

Pour empêcher l'aggrégation et l'oxydation des nanoparticules d'Or et d'Argent, des molécules organiques comme les alcanethiols ou les amines sont utilisées pour passiver les différentes nanoparticules.¹² Les molécules formant cette couche de passivation des nanoparticules sont appelées ligands. Les alcanethiols sont souvent les ligands les plus utilisés dans la synthèse des nanoparticules d'Or et régulièrement utilisés pour les synthèses de nanoparticules d'Argent. Les nanoparticules habillées par des alcanethiols sont stables pendant plusieurs mois en présence d'un solvant organique, et peuvent être remises en dispersion après séchage,^{36,48,49} ce qui n'est pas le cas des nanoparticules non passivées.⁵⁰

Depuis 30 ans, plusieurs groupes ont étudié les monocouches auto-assemblées de molécules d'alcanethiols (SAM, pour *Self-Assembled Monolayers*) sur les nanocristaux d'Or. Ces monocouches moléculaires ont été observées et comparées entre les surfaces d'Or planes,^{51,52,53,54,55,56,57,58,59,60,61,62} et les surfaces d'Argent planes.^{63,64,65,66,67,68} Il est apparu que les alcanethiols formant la couche de passivation sont, *in fine*, transformés en alcanethiolate (RS^-). Ce constat a été amené par la disparition de la bande de vibration caractéristique de la liaison S-H. Néanmoins, le fait que le thiolate soit chargé négativement n'a pas été prouvé, ce qui explique que les études discutent soit de RS^- , soit de radical RS^\bullet . Ces deux types de SAM sont différemment mais hautement ordonnés entre l'Or et l'Argent, les liaisons formées par ces groupements thiolates induisant d'importantes reconstructions de la surface d'Or comme

la formation d'ad-atomes ou de lacunes (Figure 4).^{11,69,70,71,72,73,74} C'est en 2007 que le terme de motif d'agrafe, « *staple* » en anglais, est introduit en parlant de motif RS-Au-SR pour différentes organisations de surfaces d'Or (111) suite à l'adsorption de disulfides.⁷⁵

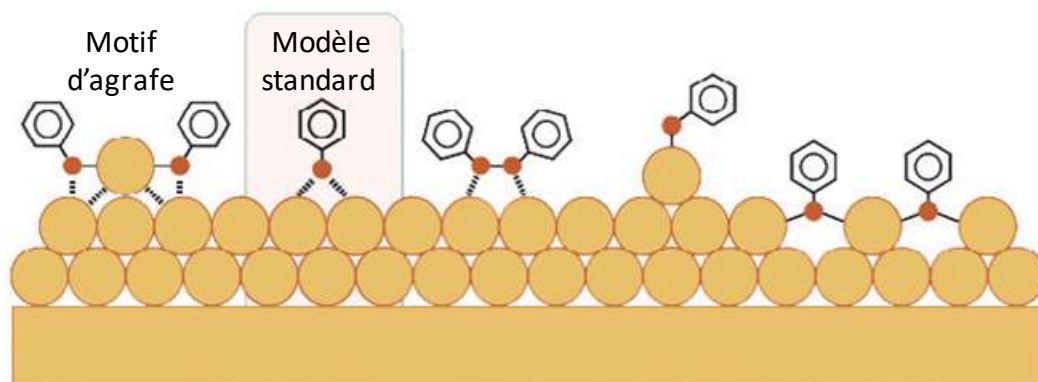


Figure 4 : Représentation des différentes possibilités d'organisation de l'interface métal-ligand sur une surface d'Or : des ad-atomes et des lacunes (à droite), et le motif d'agrafe (à gauche) y sont représentés.⁷⁶

Le terme de motif d'agrafe s'est largement démocratisé au sein de la communauté scientifique. Néanmoins, cette notion ne fait toujours pas consensus. En effet, les motifs agrafes ont été obtenus pour des faibles taux de couverture de méthanthiols et benzénethiols dans des conditions expérimentales en ultra-vide et à basse température.^{71,77} Dans le cas de phases denses, il est impossible d'obtenir la preuve de l'agencement Au-S à l'interface métal-ligands par image STM (microscopie à effet tunnel), étant donné que les extrémités des chaînes carbonées masquent l'interface. D'après plusieurs méthodes d'analyse de surface, plusieurs résultats se contredisent sur la nature de l'interface métal-ligands : une étude XPS (spectrométrie photoélectronique X) a montré que les méthanthiols s'adsorbent sur le sommet d'un ad-atome, dit en position « *Top* », et non directement sur un atome de surface, ni non plus en motif agrafe de part et d'autre de l'ad-atome.⁷⁸ D'un autre côté, certaines données XRD (diffraction de rayons X) montrent que des thiols couvrant des nanoparticules d'Or s'organisent en motifs d'agrafe avec des atomes de surface.⁷⁹ Malgré de nombreuses méthodes d'analyse de l'interface métal-ligand, l'organisation des thiols et la réorganisation des surfaces de SAM ou de nanoparticules semblent toujours aussi ambiguës.

Etude théorique des nanoparticules : La chimie quantique

De nombreuses études de chimie quantique ont été effectuées ces dernières années afin d'apporter une meilleure compréhension de l'interface métal-ligands. Malgré l'évolution récente des ressources de calcul, modéliser une nanoparticule entière ou des interactions entre

nanoparticules reste impossible à ce niveau de description. En modélisation quantique, deux échelles différentes sont possibles. La première est la modélisation de surfaces périodiques et la deuxième est la modélisation d'agrégats moléculaires.

L'étude de SAM de surface d'Or (111) est effectuée par rapport à une cellule primitive permet de simuler une surface infinie via les conditions périodiques via un développement de la fonction d'onde en ondes planes.^{80,81} Ces études se sont intéressées aux propriétés géométriques de l'interface métal-ligands et ont montré que pour un faible taux de couverture, les chaînes alkyles des thiolates se couchaient sur la surface cristalline, tandis que pour un plus haut taux de couverture, ces mêmes chaînes alkyles se configuraient dans une position « debout », dirigées vers l'extérieur de la nanoparticule. L'adsorption d'un thiolate radicalaire (RS[•]) sur des surfaces (111) d'Or et d'Argent a été étudiée en fonction du taux de couverture et a montré qu'à faible taux de couverture, le thiolate radicalaire s'adsorbe en position « Top » sur un atome de surface ou un ad-atome d'Or, et en position pontée pour l'Argent.⁸² Une étude plus récente a également montré que le butanethiolate radicalaire s'adsorbait en position intermédiaire entre un site ponté et un site entre 3 atomes de surface, dit « Hollow ».⁸³ Cette étude a également discuté d'un chemin réactionnel du passage d'un thiol (RSH) au thiolate radicalaire. Plusieurs études ont cherché à reproduire le motif d'agrafe, mais également de le caractériser comme motif le plus stable sur une surface d'Or reconstruite.⁸⁴

Plusieurs études théoriques se sont orientées sur la détermination des structures géométriques de nano-agrégats couverts de thiolate. Ces 15 dernières années, ces nano-agrégats ont été obtenus expérimentalement et caractérisés par spectrométrie de masse via la méthode d'ionisation par électro spray.⁸⁵ Afin de modéliser entièrement ces nano-agrégats, deux méthodes ont été introduites.

La première est appelée « la théorie électronique de super-atome » et a été proposée par *Hakkinen et al.*⁸⁶ Cette théorie est basée sur un calcul du nombre d'électrons de valence disponible au total sur l'ensemble des atomes métalliques après passivation. Il a été montré que pour certains nombres « magiques », les prédictions théoriques apportées par ce modèle permettent de déterminer les agrégats de la forme $M_n(L)_m^z$ les plus stables, avec M un métal, n le nombre d'atome métallique, L un ligand, m le nombre de ligand et z la charge totale du complexe.⁸⁷

La deuxième est appelée « diviser et protéger ».⁸⁸ Elle consiste tout d'abord à se baser sur les caractérisations expérimentales (spectrométrie de masse) de la composition de l'agrégat. Pour le cas des agrégats d'Or, les agrégats de la forme $Au_n(SR)_m$ sont ensuite considérés comme un cœur métallique plus un nombre de motifs agrafes de niveau i

correspondant au nombre d'atomes d'Or impliqués (le niveau 1 étant $\text{Au}(\text{SR})_2$, le niveau 2 $\text{Au}_2(\text{SR})_3$, etc). Différents isomères composés de plusieurs combinaisons de motifs agrafes sont donc envisagés et sont optimisés. La validation des isomères trouvés est ensuite effectuée en comparant les spectres vibrationnels théoriques et expérimentaux.^{89,90}

D'autres études se sont focalisées, elles, sur la caractérisation de la nature de la liaison métal-thiol ou métal-thiolate à partir de petits agrégats modèles d'Or ou d'Argent et d'un ou deux ligands au niveau énergétique.^{91,92,93} orbitale ou topologique.^{94,95,96} Ces études sont étroitement liées avec notre projet de recherche et seront détaillées au moment opportun.

Etude théorique des nanoparticules : Les simulations atomistiques

Dans une optique différente de la chimie quantique, plusieurs outils de modélisation de chimie classique ont vu le jour, appelés « modélisation atomistique ». Basés sur la résolution classique des équations du mouvement, ces modèles permettent de décrire la dynamique de systèmes à l'échelle atomique. Les systèmes sont généralement décrits par une décomposition de termes d'énergies attractives ou répulsives, appelés champs de force. L'ensemble des termes descriptifs d'un champ de force est ajusté soit sur des données résultantes de chimie quantique, soit sur des données expérimentales. Les principaux objectifs des études de modélisations atomistiques de nanoparticules sont l'obtention de leurs structures à l'équilibre en fonction de leurs tailles et des conditions extérieures comme la température ou la pression, ainsi que la détermination des changements structuraux à l'intérieur des nanoparticules telles que la fusion ou les transitions de phases cristallines. L'ensemble de ces points décrivent la morphologie d'une nanoparticule cristalline, largement étudié sur des nanoparticules d'Or.^{97,98,99,100}

La première dynamique moléculaire de nanoparticules d'Or en interaction avec des alcanethiols radicalaires dans le vide a été effectuée par *Luedtke et Landman*.^{101,102,103} Ils ont montré que les groupements RS s'adsorbent soit en position pontée pour un haut taux de couverture, soit en position « *Hollow* » entre trois atomes sur les facettes (111) et (100) des nanoparticules d'Or pour un faible taux de couverture, ce qui n'est pas cohérent avec les données expérimentales présentées précédemment. Ils ont également montré qu'une transition ordre/désordre apparaissait à l'interface nanoparticule-ligands avec l'augmentation de la température, ce qui a ensuite été validé expérimentalement par *Badia et al.*^{55,56,58} Une étude a ensuite montré que les alcanethiolates adsorbés sur les bords des nanoparticules sont plus

accessibles de l'extérieur de la couche de passivation, et donc susceptible d'être plus réactifs ou d'être échangés par un autre ligand que les alcanethiolates adsorbés en facette.¹⁰⁴

Les effets de solvants sur les nanoparticules ont été caractérisés plus récemment, montrant une influence sur l'agencement des chaînes alkyles,¹⁰⁵ sur la phase ordonnée des thiolates,¹⁰⁶ et sur la stabilisation de nanoparticules, soit nues, soit passivées.¹⁰⁷

Les études de dynamique moléculaires atomistiques sur des nanoparticules d'Argent sont moins nombreuses. Néanmoins, une étude récente sur l'influence de la concentration de molécules contenant un groupement thiol sur la couverture de surface de nanoparticules cristallines d'Argent de différentes tailles montre l'intérêt grandissant pour ce domaine de recherche.¹⁰⁸

Le souci majeur des simulations atomistiques discutées plus haut est que la partie métallique de la nanoparticule est, soit « gelée », soit que l'interaction Au-Au est trop forte pour permettre la réorganisation de surfaces, phénomène important dans la formation de nanoparticules. Face à ce problème *Pohjola et al.* ont donc proposé un champ de force paramétré sur les données de chimie quantique de reproduction de structure des agrégats $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}^-$, $\text{Au}_{38}(\text{PET})_{24}$, $\text{Au}_{102}(\text{pMBA})_{44}$, $\text{Au}_{144}(\text{PET})_{60}$ et $\text{Au}_{144}(\text{pMBA})_{60}$ (PET: phénylétanethiol; pMBA: acide mercaptobenzoïque), tous caractérisés expérimentalement.¹⁰⁹ Le principe du champ de force est de permettre une organisation des atomes d'Or dictée uniquement par des interactions non-covalentes, n'autorisant plus de liaison à proprement dite Au-Au. A l'inverse, les motifs agrafes sont forcés en ne permettant pas les ruptures de liaisons Au-S. Ce champ de force est donc valide pour des structures de nanoparticules déjà optimisées ou caractérisées expérimentalement.

En parallèle, des nanoparticules et des SAM d'Or en interaction avec des molécules de type thiolates ont été étudiées à l'aide d'un champ de force réactif, le champ de force ReaxFF.^{110,111,112} Ces études ont montré de bonnes reproductions de réorganisation de surfaces d'Or, rendues possibles par la gestion des ruptures et formations de liaisons Au-Au et Au-S par le champ de force ReaxFF.

Néanmoins, ces deux derniers exemples de champs de force n'ont pas été développés pour modéliser les interactions Ag-thiolates et ne permettent donc pas de faire une étude comparative entre les deux métaux.

Notre Etude

Ma démarche de recherche, que je présente par la suite, est schématisée sur la Figure 5.

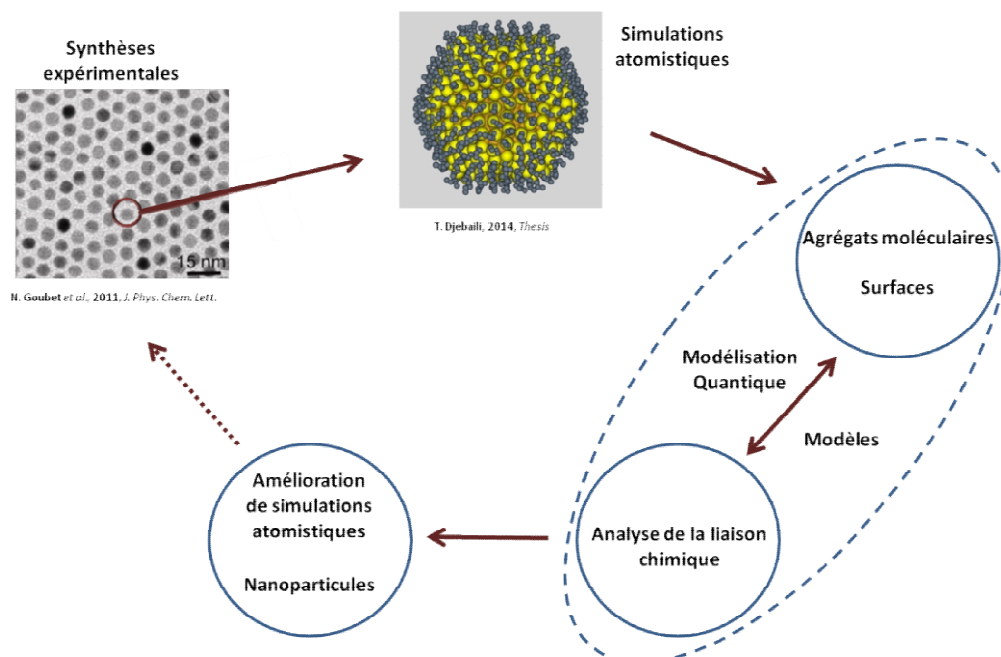


Figure 5: Illustration de la démarche scientifique du projet de recherche présentée dans ce manuscrit.

Au laboratoire MONARIS, l'équipe d'expérimentatrices et d'expérimentateurs possède une expertise reconnue dans la synthèse des nanoparticules cristallines d'Or et d'Argent passivées par une couche de thiolates. Ils ont observé des comportements différents en termes de morphologie et d'organisation à l'interface métal-ligand entre ces deux métaux. Afin de mieux comprendre l'organisation de la couche de passivation de ces nanoparticules, une thèse (T. Djebaili, 2014) basée sur une étude atomistique des nanoparticules d'Or passivées par une couche de thiolates a été effectuée au sein du laboratoire MONARIS. Ces simulations ont montré un taux de couverture en bonne adéquation avec les données expérimentales.¹¹³ Néanmoins, cette étude n'a pas laissé de possibilité de réorganisation de la structure métallique. Il existe peu d'études atomistiques sur les nanoparticules d'Argent couvertes de thiolates, et aucune comparant la différence de comportement entre l'Or et l'Argent.

En ce qui concerne la modélisation quantique, le schéma d'adsorption des thiolates n'est toujours pas clair selon la littérature entre les positions « *Top* », pontées, ou « *Hollow* », reliées ou non au taux de couverture. Aucune étude ne présente d'analyse comparative poussée de la liaison métal-ligand entre des ligands thiol ou thiolate et entre l'Or et l'Argent.

Pour améliorer la compréhension de ces interactions métal-ligand avec des nanoparticules d'Or ou d'Argent, nous avons décidé d'étudier en premier lieu le modèle le plus simple envisageable, c'est-à-dire l'interaction métal-ligand entre un unique ligand, thiol ou thiolate radicalaire avec un système métallique à trois échelles différentes, les deux premières par des outils de chimie quantique, la troisième par la modélisation atomistique.

La première est l'échelle moléculaire, choisie dans l'optique de modéliser les extrémités (sommets, bords) ou défauts (ad-atomes) de nanoparticules cristallines. A cette échelle, plusieurs outils d'analyse orbitale et topologique sont disponibles, permettant de caractériser la nature des liaisons chimiques mises en jeu lors d'interactions métal-ligand entre un thiol ou thiolate avec des systèmes modèles d'Or ou d'Argent.

La deuxième échelle abordée est celle des surfaces, partie majoritaire des nanoparticules cristallines de grandes tailles. A cette échelle, il n'existe aucune analyse de la liaison chimique à l'interface métal-ligand, ce qui demandera de mettre en place une méthodologie, avant de pouvoir étudier l'interaction d'un ligand thiol ou thiolate avec des surfaces d'Or ou d'Argent.

La troisième échelle vise à modéliser des nanoparticules cristallines entières et de grandes tailles pour lesquelles il est nécessaire de s'appuyer sur des méthodes atomistiques. D'après les données expérimentales ou théoriques discutées précédemment, il est essentiel de permettre à la fois la réorganisation de la partie métallique et la formation ou la rupture de liaison à l'interface métal-ligand de nanoparticules entières. Nous avons donc choisi d'utiliser un champ de force réactif, le ReaxFF. Nous discuterons donc de la qualité des champs de force ReaxFF disponibles pour l'interface Au-thiolate, et présenterons le développement d'un champ de force ReaxFF dans l'optique de modéliser l'interface Ag-thiolates.

Ce manuscrit s'organise comme tel :

Le premier chapitre présentera la méthodologie quantique utilisée pour décrire la structure électronique de nos systèmes et analyser les liaisons chimiques.

Dans le deuxième chapitre, je discuterai de nos choix de modèles à l'échelle moléculaire pour, ensuite, analyser l'interaction métal-ligand entre un thiol ou un thiolate et un agrégat modèle d'Or ou d'Argent.

Dans le troisième chapitre j'aborderai la problématique de l'analyse de la liaison chimique à l'échelle des surfaces avant de présenter l'analyse de l'interaction d'un thiol ou d'un thiolate avec des surfaces d'Or ou d'Argent.

Le dernier chapitre présentera le concept du champ de force ReaxFF, les limites des potentiels existants pour l'Or et la méthodologie d'ajustement d'un potentiel Ag-thiolate.

Bibliographie

- ¹ Freestone, I., Meeks, N., Sax, M., & Higgitt, C. (2007). "The Lycurgus cup—a roman nanotechnology." *Gold bulletin*, 40(4), 270-277.
- ² Antonii, F. "Panacea aurea-auro potabile". *Bibliopolio Frobeniano: Hamburg*, 1618, 205.
- ³ Faraday, M. "The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light". *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1857**, 147, 145–181.
- ⁴ Turkevich, J. (1985). "Colloidal gold. Part I". *Gold Bulletin*, 18(3), 86-91.
- ⁵ Turkevich, J., Stevenson, P. C., & Hillier, J. (1951). "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold". *Discussions of the Faraday Society*, 11, 55-75.
- ⁶ Srikar, S. K., Giri, D. D., Pal, D. B., Mishra, P. K., & Upadhyay, S. N. (2016). "Green synthesis of silver nanoparticles: a review". *Green and Sustainable Chemistry*, 6(01), 34.
- ⁷ Hill, W. R., & Pillsbury, D. M. (1939). *Argyria: the pharmacology of silver*. Williams & Wilkins Company.
- ⁸ Galib, M. B., Mashru, M., Jagtap, C., Patgiri, B. J., & Prajapati, P. K. (2011). "Therapeutic potentials of metals in ancient India: A review through Charaka Samhita". *Journal of Ayurveda and integrative medicine*, 2(2), 55.
- ⁹ Ahmed, S., Ahmad, M., Swami, B. L., & Ikram, S. (2016). "A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: a green expertise". *Journal of advanced research*, 7(1), 17-28.
- ¹⁰ Woodruff, D. P. (2008). "The interface structure of n-alkylthiolate self-assembled monolayers on coinage metal surfaces". *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(48), 7211-7221.
- ¹¹ Cossaro, A., Mazzarello, R., Rousseau, R., Casalis, L., Verdini, A., Kohlmeyer, A., ... & Scoles, G. (2008). "X-ray diffraction and computation yield the structure of alkanethiols on gold (111)". *Science*, 321(5891), 943-946.
- ¹² Daniel, M. C., & Astruc, D. (2004). "Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology". *Chemical reviews*, 104(1), 293-346.
- ¹³ Link, S., & El-Sayed, M. A. (2003). "Optical properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrystals". *Annual review of physical chemistry*, 54(1), 331-366.
- ¹⁴ <http://www.cytodiagnostics.com/store/pc/viewcontent.asp?idpage=2>
- ¹⁵ Boisselier, E., & Astruc, D. (2009). "Gold nanoparticles in nanomedicine: preparations, imaging, diagnostics, therapies and toxicity". *Chemical society reviews*, 38(6), 1759-1782.
- ¹⁶ Alric, C., Taleb, J., Le Duc, G., Mandon, C., Billotey, C., Le Meur-Herland, A., ... & Roux, S. (2008). "Gadolinium chelate coated gold nanoparticles as contrast agents for both X-ray computed tomography and magnetic resonance imaging". *Journal of the American Chemical Society*, 130(18), 5908-5915.
- ¹⁷ Jeong, S. Y., Park, S. J., Yoon, S. M., Jung, J., Woo, H. N., Yi, S. L., ... & Lee, J. S. (2009). "Systemic delivery and preclinical evaluation of Au nanoparticle containing β -lapachone for radiosensitization". *Journal of Controlled Release*, 139(3), 239-245.
- ¹⁸ He, H., Xie, C., & Ren, J. (2008). "Nonbleaching fluorescence of gold nanoparticles and its applications in cancer cell imaging". *Analytical chemistry*, 80(15), 5951-5957.

-
- ¹⁹ Dickerson, E. B., Dreaden, E. C., Huang, X., El-Sayed, I. H., Chu, H., Pushpanketh, S., ... & El-Sayed, M. A. (2008). "Gold nanorod assisted near-infrared plasmonic photothermal therapy (PPTT) of squamous cell carcinoma in mice". *Cancer letters*, 269(1), 57-66.
- ²⁰ Lewinski, N., Colvin, V., & Drezek, R. (2008). "Cytotoxicity of nanoparticles". *small*, 4(1), 26-49.
- ²¹ Murphy, C. J., Gole, A. M., Stone, J. W., Sisco, P. N., Alkilany, A. M., Goldsmith, E. C., & Baxter, S. C. (2008). "Gold nanoparticles in biology: beyond toxicity to cellular imaging". *Accounts of chemical research*, 41(12), 1721-1730.
- ²² Haruta, M. (2003). "When gold is not noble: catalysis by nanoparticles". *The chemical record*, 3(2), 75-87.
- ²³ Haruta, M. (2002). "Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides". *Cattech*, 6(3), 102-115.
- ²⁴ Satishkumar, G., Gobinath, G., Karpagam, K., Hemamalini, V., Premkumar, K. and Sivaramakrishna, S. (2012) "Phyto-Synthesis of Silver Nanoscale Particles Using *Morinda citrifolia* L. and Its Inhibitory Action against Human Patho-gens". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 95, 235-240.
- ²⁵ Ashokkumar, S., Ravi, S., Kathiravan, V. and Velmurugan, S. (2015) "Synthesis of Silver Nanoparticles Using *A. indica* Leaf Extract and Their Antibacterial Activity". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 134, 34-39.
- ²⁶ Zhang, Y., Cheng, X., Zhang, Y., Xue, X. and Fu, Y. (2013) "Biosynthesis of Silver Nanoparticles at Room Temperature Using Aqueous Aloe Leaf Extract and Antibacterial Properties". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 423, 63-68.
- ²⁷ Mukunthan, K.S., Elumalai, E.K., Patel, E.N. and Murty, V.R. (2011) "Catharanthus roseus: A Natural Source for Synthesis of Silver Nanoparticles". *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 1, 270-274.
- ²⁸ Kora, A.J., Sashidhar, R.B. and Arunachalam, J. (2010) "Gum Kondagogu (*Cochlospermum gossypium*): A Template for Green Synthesis and Stabilization of Silver Nanoparticles with Antibacterial Application". *Carbohydrate Polymers*, 82, 670-679.
- ²⁹ Khalil, M.M.H., Ismail, E.H., El-Baghady, K.Z. and Mohamed, D. (2014) "Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Olive Leaf Extract and Its Antibacterial Activity". *Arabian Journal of Chemistry*, 7, 1131-1139.
- ³⁰ Perni, S., Hakala, V. and Prokopovich, K. (2014) "Biogenic Synthesis of Antimicrobial Silver Nanoparticles Capped with L-Cystine". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 460, 219-224.
- ³¹ Vilela, D., González, M. C., & Escarpa, A. (2012). "Sensing colorimetric approaches based on gold and silver nanoparticles aggregation: chemical creativity behind the assay. A review". *Analytica chimica acta*, 751, 24-43.
- ³² Zuas, O., Hamim, N. and Sampora, Y. (2014) "Bio-Synthesis of Silver Nanoparticles Using Water Extract of *Myrmecodia pendan* (Sarang Semut Plant)". *Materials Letters*, 123, 156-159.
- ³³ Sastry, M., Mayyaa, K.S. and Bandyopadhyay, K. (1997) "pH Dependent Changes in the Optical Properties of Carboxylic Acid Derivatized Silver Colloid Particles". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 127, 221-228.
- ³⁴ Cheng, K.M., Hung, Y.W., Chen, C.C., Lin, C.C. and Yong, J.J. (2014) "Green Synthesis of Chondroitin Sulfate- Capped Silver Nanoparticles: Characterization and Surface Modification". *Carbohydrate Polymers*, 110, 195-202.

-
- ³⁵ Lu, R., Yang, D., Cui, D., Wang, Z. and Guo, L. (2012) "Egg White-Mediated Green Synthesis of Silver Nanoparticles with Excellent Biocompatibility and Enhanced Radiation Effects on Cancer Cells". *International Journal of Nanomedicine*, 7, 2101-2107.
- ³⁶ Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J., & Whyman, R. (1994). "Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system". *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (7), 801-802.
- ³⁷ Abid, J.P., Wark, A.W., Brevetm, P.F. and Girault, H.H. (2002) "Preparation of Silver Nanoparticles in Solution from a Silver Salt by Laser Irradiation". *Chemical Communications*, 7, 792-793.
- ³⁸ Gracia-Pinilla, M. A., Pérez-Tijerina, E., Antúnez-García, J., Fernández-Navarro, C., Tlahuice-Flores, A., Mejía-Rosales, S., ... & José-Yacamán, M. (2008). "On the structure and properties of silver nanoparticles". *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(35), 13492-13498.
- ³⁹ Chen, P., Song, L.Y. and Liu, Y.K. (2007) "Synthesis of Silver Nanoparticles by Gamma-Ray Irradiation in Acetic Water Solution Containing Chitosan". *Radiation Physics and Chemistry*, 76, 1165-1168.
- ⁴⁰ Alarcon, E.I., Udekwu, K., Skog, M., Pacioni, N.L., Stamplecoskie, K.G., González-Béjar, M., *et al.* (2012) "The Biocompatibility and Antibacterial Properties of Collagen-Stabilized, Photochemically Prepared Silver Nanoparticles". *Biomaterials*, 33, 4947-4956.
- ⁴¹ Khan, Z., Al-Thabaiti, S.A., Obaid, A.Y. and Al-Youbi, A.O. (2011) "Preparation and Characterization of Silver Nanoparticles by Chemical Reduction Method". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 82, 513-517.
- ⁴² Stewart, A., Zheng, S., McCourt, M. R., & Bell, S. E. (2012). "Controlling assembly of mixed thiol monolayers on silver nanoparticles to tune their surface properties". *Acs Nano*, 6(5), 3718-3726.
- ⁴³ Jin, R., Egusa, S., & Scherer, N. F. (2004). "Thermally-induced formation of atomic Au clusters and conversion into nanocubes". *Journal of the American Chemical Society*, 126(32), 9900-9901.
- ⁴⁴ Kim, F., Connor, S., Song, H., Kuykendall, T., & Yang, P. (2004). "Titelbild: Platonic Gold Nanocrystals". *Angewandte Chemie*, 116(28), 3699-3699.
- ⁴⁵ Sau, T. K., & Murphy, C. J. (2004). "Room temperature, high-yield synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles in aqueous solution". *Journal of the American Chemical Society*, 126(28), 8648-8649.
- ⁴⁶ Seo, D., Park, J. C., & Song, H. (2006). "Polyhedral gold nanocrystals with O h symmetry: From octahedra to cubes". *Journal of the American Chemical Society*, 128(46), 14863-14870.
- ⁴⁷ Kundu, S., Panigrahi, S., Praharaj, S., Basu, S., Ghosh, S. K., Pal, A., & Pal, T. (2007). "Anisotropic growth of gold clusters to gold nanocubes under UV irradiation". *Nanotechnology*, 18(7), 075712.
- ⁴⁸ Fink, J., Kiely, C. J., Bethell, D., & Schiffrin, D. J. (1998). "Self-organization of nanosized gold particles". *Chemistry of materials*, 10(3), 922-926.
- ⁴⁹ Kiely, C. J., Fink, J., Brust, M., Bethell, D., & Schiffrin, D. J. (1998). "Spontaneous ordering of bimodal ensembles of nanoscopic gold clusters". *Nature*, 396(6710), 444.
- ⁵⁰ Birdi, K. S. (2009). *Surface and colloid chemistry: principles and applications*. CRC press.
- ⁵¹ Ulman, A. (1996). "Formation and structure of self-assembled monolayers". *Chemical reviews*, 96(4), 1533-1554.
- ⁵² Schreiber, F. (2000). "Structure and growth of self-assembling monolayers". *Progress in surface science*, 65(5-8), 151-257.

-
- ⁵³ Luque, N. B., Santos, E., Andres, J., & Tielens, F. (2011). "Effect of coverage and defects on the adsorption of propanethiol on Au (111) surface: a theoretical study". *Langmuir*, 27(23), 14514-14521.
- ⁵⁴ Tielens, F., Costa, D., Humblot, V., & Pradier, C. M. (2008). "Characterization of ω -functionalized undecanethiol mixed self-assembled monolayers on Au (111): a combined polarization modulation infrared reflection– absorption spectroscopy/X-ray photoelectron spectroscopy/periodic density functional theory study". *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(1), 182-190.
- ⁵⁵ Badia, A., Gao, W., Singh, S., Demers, L., Cuccia, L., & Reven, L. (1996). "Structure and chain dynamics of alkanethiol-capped gold colloids". *Langmuir*, 12(5), 1262-1269.
- ⁵⁶ Badia, A., Lennox, R. B., & Reven, L. (2000). "A dynamic view of self-assembled monolayers". *Accounts of chemical research*, 33(7), 475-481.
- ⁵⁷ Terrill, R. H., Postlethwaite, T. A., Chen, C. H., Poon, C. D., Terzis, A., Chen, A., ... & Wignall, G. (1995). "Monolayers in three dimensions: NMR, SAXS, thermal, and electron hopping studies of alkanethiol stabilized gold clusters". *Journal of the American Chemical Society*, 117(50), 12537-12548.
- ⁵⁸ Badia, A., Cuccia, L., Demers, L., Morin, F., & Lennox, R. B. (1997). "Structure and dynamics in alkanethiolate monolayers self-assembled on gold nanoparticles: a DSC, FT-IR, and deuterium NMR study". *Journal of the American Chemical Society*, 119(11), 2682-2692.
- ⁵⁹ Badia, A., Singh, S., Demers, L., Cuccia, L., Brown, G. R., & Lennox, R. B. (1996). "Self-Assembled Monolayers on Gold Nanoparticles". *Chemistry—A European Journal*, 2(3), 359-363.
- ⁶⁰ Hostetler, M. J., Stokes, J. J., & Murray, R. W. (1996). "Infrared spectroscopy of three-dimensional self-assembled monolayers: N-alkanethiolate monolayers on gold cluster compounds". *Langmuir*, 12(15), 3604-3612.
- ⁶¹ Hostetler, M. J., Wingate, J. E., Zhong, C. J., Harris, J. E., Vachet, R. W., Clark, M. R., ... & Glush, G. L. (1998). "Alkanethiolate gold cluster molecules with core diameters from 1.5 to 5.2 nm: core and monolayer properties as a function of core size". *Langmuir*, 14(1), 17-30.
- ⁶² Pradeep, T., & Sandhyarani, N. (2002). "Structure and dynamics of monolayers on planar and cluster surfaces". *Pure and Applied Chemistry*, 74(9), 1593-1607.
- ⁶³ Laibinis, P. E., Whitesides, G. M., Allara, D. L., Tao, Y. T., Parikh, A. N., & Nuzzo, R. G. (1991). "Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold". *Journal of the American Chemical Society*, 113(19), 7152-7167.
- ⁶⁴ Sellers, H., Ulman, A., Shnidman, Y., & Eilers, J. E. (1993). "Structure and binding of alkanethiolates on gold and silver surfaces: implications for self-assembled monolayers". *Journal of the American Chemical Society*, 115(21), 9389-9401.
- ⁶⁵ Malinsky, M. D., Kelly, K. L., Schatz, G. C., & Van Duyne, R. P. (2001). "Chain length dependence and sensing capabilities of the localized surface plasmon resonance of silver nanoparticles chemically modified with alkanethiol self-assembled monolayers". *Journal of the American Chemical Society*, 123(7), 1471-1482.
- ⁶⁶ Bryant, M. A., & Pemberton, J. E. (1991). "Surface Raman scattering of self-assembled monolayers formed from 1-alkanethiols: behavior of films at gold and comparison to films at silver". *Journal of the American Chemical Society*, 113(22), 8284-8293.
- ⁶⁷ Schoenfish, M. H., & Pemberton, J. E. (1998). "Air stability of alkanethiol self-assembled monolayers on silver and gold surfaces". *Journal of the American Chemical Society*, 120(18), 4502-4513.

-
- ⁶⁸ Aizenberg, J., Black, A. J., & Whitesides, G. M. (1999). "Oriented growth of calcite controlled by self-assembled monolayers of functionalized alkanethiols supported on gold and silver". *Journal of the American Chemical Society*, 121(18), 4500-4509.
- ⁶⁹ Roper, M. G., Skegg, M. P., Fisher, C. J., Lee, J. J., Dhanak, V. R., Woodruff, D. P., & Jones, R. G. (2004). "Atop adsorption site of sulphur head groups in gold-thiolate self-assembled monolayers". *Chemical physics letters*, 389(1-3), 87-91.
- ⁷⁰ Mazzarello, R., Cossaro, A., Verdini, A., Rousseau, R., Casalis, L., Danisman, M. F., ... & Scoles, G. (2007). "Structure of a CH₃S monolayer on Au (111) solved by the interplay between molecular dynamics calculations and diffraction measurements". *Physical review letters*, 98(1), 016102.
- ⁷¹ Maksymovych, P., Sorescu, D. C., & Yates Jr, J. T. (2006). "Gold-adatom-mediated bonding in self-assembled short-chain alkanethiolate species on the Au (111) surface". *Physical Review Letters*, 97(14), 146103.
- ⁷² Kondoh, H., Iwasaki, M., Shimada, T., Amemiya, K., Yokoyama, T., Ohta, T., ... & Kono, S. (2003). "Adsorption of thiolates to singly coordinated sites on Au (111) evidenced by photoelectron diffraction". *Physical review letters*, 90(6), 066102.
- ⁷³ Torres, E., Blumenau, A. T., & Biedermann, P. U. (2009). "Mechanism for phase transitions and vacancy island formation in alkylthiol/Au (111) self-assembled monolayers based on adatom and vacancy-induced reconstructions". *Physical Review B*, 79(7), 075440.
- ⁷⁴ Wano, H., & Uosaki, K. (2005). "In situ dynamic monitoring of electrochemical oxidative adsorption and reductive desorption processes of a self-assembled monolayer of hexanethiol on a Au (111) surface in KOH ethanol solution by scanning tunneling microscopy". *Langmuir*, 21(9), 4024-4033.
- ⁷⁵ Grönbeck, H., Häkkinen, H. & Whetten, R. L. "Gold-thiolate complexes form a unique c(4 × 2) structure on Au(111)". *J. Phys. Chem. C* 112, 15940–15942 (2008).
- ⁷⁶ Häkkinen, H. (2012). "The gold–sulfur interface at the nanoscale". *Nature chemistry*, 4(6), 443.
- ⁷⁷ Voznyy, O., Dubowski, J. J., Yates Jr, J. T., & Maksymovych, P. (2009). "The role of gold adatoms and stereochemistry in self-assembly of methylthiolate on Au (111)". *Journal of the American Chemical Society*, 131(36), 12989-12993.
- ⁷⁸ Chaudhuri, A., Odelius, M., Jones, R. G., Lee, T. L., Detlefs, B., & Woodruff, D. P. (2009). "The structure of the Au (111)/methylthiolate interface: New insights from near-edge x-ray absorption spectroscopy and x-ray standing waves". *The Journal of chemical physics*, 130(12), 124708.
- ⁷⁹ Jadzinsky, P. D., Calero, G., Ackerson, C. J., Bushnell, D. A., & Kornberg, R. D. (2007). "Structure of a thiol monolayer-protected gold nanoparticle at 1.1 Å resolution". *Science*, 318(5849), 430-433.
- ⁸⁰ Dubois, L. H. & Nuzzo, R. G. "Synthesis, structure, and properties of model organic surfaces". *Annu. Rev. Phys. Chem.* 43, 437–463 (1992).
- ⁸¹ Ulman, A. "Formation and structure of self-assembled monolayers". *Chem. Rev.* 96, 1533–1554 (1996).
- ⁸² Cometto, F. P., Paredes-Olivera, P., Macagno, V. A., & Patrito, E. M. (2005). "Density functional theory study of the adsorption of alkanethiols on Cu (111), Ag (111), and Au (111) in the low and high coverage regimes". *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(46), 21737-21748.
- ⁸³ Li, A., Piquemal, J. P., Richardi, J., & Calatayud, M. (2016). "Butanethiol adsorption and dissociation on Ag (111): A periodic DFT study". *Surface Science*, 646, 247-252.
- ⁸⁴ Grönbeck, H., & Odelius, M. (2010). "Photoemission core-level shifts reveal the thiolate-Au (111) interface". *Physical Review B*, 82(8), 085416.

-
- ⁸⁵ Jin, R. (2010). "Quantum sized, thiolate-protected gold nanoclusters". *Nanoscale*, 2(3), 343-362.
- ⁸⁶ Walter, M., Akola, J., Lopez-Acevedo, O., Jadzinsky, P. D., Calero, G., Ackerson, C. J., ... & Häkkinen, H. (2008). "A unified view of ligand-protected gold clusters as superatom complexes". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(27), 9157-9162.
- ⁸⁷ Jin, R. (2015). "Atomically precise metal nanoclusters: stable sizes and optical properties". *Nanoscale*, 7(5), 1549-1565.
- ⁸⁸ Pei, Y., Gao, Y., Shao, N., & Zeng, X. C. (2009). "Thiolate-protected Au₂₀ (SR)₁₆ cluster: prolate Au₈ core with new [Au₃ (SR)₄] staple motif". *Journal of the American Chemical Society*, 131(38), 13619-13621.
- ⁸⁹ Tlahuice, A., & Garzón, I. L. (2012). "On the structure of the Au₁₈ (SR)₁₄ cluster". *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(11), 3737-3740.
- ⁹⁰ Zhu, M., Aikens, C. M., Hollander, F. J., Schatz, G. C., & Jin, R. (2008). "Correlating the crystal structure of a thiol-protected Au₂₅ cluster and optical properties". *Journal of the American Chemical Society*, 130(18), 5883-5885.
- ⁹¹ Barngrover, B. M., & Aikens, C. M. (2011). "Incremental binding energies of gold (I) and silver (I) thiolate clusters". *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(42), 11818-11823.
- ⁹² Krüger, D., Fuchs, H., Rousseau, R., Marx, D., & Parrinello, M. (2001). "Interaction of short-chain alkane thiols and thiolates with small gold clusters: Adsorption structures and energetic". *The Journal of Chemical Physics*, 115(10), 4776-4786.
- ⁹³ Barngrover, B. M., & Aikens, C. M. (2013). "Oxidation of gold clusters by thiols". *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(25), 5377-5384.
- ⁹⁴ Kacprzak, K. A., Lopez-Acevedo, O., Häkkinen, H., & Gronbeck, H. (2010). "Theoretical characterization of cyclic thiolated copper, silver, and gold clusters". *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(32), 13571-13576.
- ⁹⁵ Haseena, S., Kumar, R. M., Rajapandian, V., & Subramanian, V. (2019). Interactions of thiol and alkoxy radical with coinage metal nanoclusters". *Applied Surface Science*, 487, 1409-1419.
- ⁹⁶ Pakiari, A. H., & Jamshidi, Z. (2010). "Nature and strength of M-S Bonds (M= Au, Ag, and Cu) in binary alloy gold clusters". *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(34), 9212-9221.
- ⁹⁷ Cleveland, C. L., Luedtke, W. D., & Landman, U. (1998). "Melting of gold clusters: Icosahedral precursors". *Physical review letters*, 81(10), 2036.
- ⁹⁸ Cleveland, C. L., Luedtke, W. D., & Landman, U. (1999). "Melting of gold clusters". *Physical Review B*, 60(7), 5065.
- ⁹⁹ Wang, Y., Teitel, S., & Dellago, C. (2004). "Melting and equilibrium shape of icosahedral gold nanoparticles". *Chemical Physics Letters*, 394(4-6), 257-261.
- ¹⁰⁰ Chui, Y. H., Grochola, G., Snook, I. K., & Russo, S. P. (2007). "Molecular dynamics investigation of the structural and thermodynamic properties of gold nanoclusters of different morphologies". *Physical Review B*, 75(3), 033404.
- ¹⁰¹ Luedtke, W. D., & Landman, U. (1996). "Structure, dynamics, and thermodynamics of passivated gold nanocrystallites and their assemblies". *The Journal of Physical Chemistry*, 100(32), 13323-13329.
- ¹⁰² Luedtke, W. D., & Landman, U. (1998). "Structure and thermodynamics of self-assembled monolayers on gold nanocrystallites". *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(34), 6566-6572.
- ¹⁰³ Landman, U., & Luedtke, W. D. (2004). "Small is different: energetic, structural, thermal, and mechanical properties of passivated nanocluster assemblies". *Faraday discussions*, 125, 1-22.

-
- ¹⁰⁴ Rapino, S., & Zerbetto, F. (2007). "Dynamics of thiolate chains on a gold nanoparticles". *Small*, 3(3), 386-388.
- ¹⁰⁵ Pool, R., Schapotschnikow, P., & Vlugt, T. J. (2007). "Solvent effects in the adsorption of alkyl thiols on gold structures: A molecular simulation study". *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(28), 10201-10212.
- ¹⁰⁶ Lane, J. M. D., & Grest, G. S. (2010). "Spontaneous asymmetry of coated spherical nanoparticles in solution and at liquid-vapor interfaces". *Physical review letters*, 104(23), 235501.
- ¹⁰⁷ Lal, M., Plummer, M., Richmond, N. J., & Smith, W. (2004). "Solvation of metal nanoparticles in a subcritical—supercritical fluid: a computer simulation study". *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(19), 6052-6061.
- ¹⁰⁸ Goel, K., Zuñiga-Bustos, M., Lazurko, C., Jacques, E., Galaz-Araya, C., Velenzuela-Henriquez, F., ... & Alarcon, E. I. (2019). "Nanoparticle Concentration vs. Surface Area in the Interaction of Thiol Containing Molecules: Towards a Rational Nano-Architectural Design of Hybrid-Materials". *ACS applied materials & interfaces*.
- ¹⁰⁹ Pohjolainen, E., Chen, X., Malola, S., Groenhof, G., & Häkkinen, H. (2016). "A unified AMBER-compatible molecular mechanics force field for thiolate-protected gold nanoclusters". *Journal of chemical theory and computation*, 12(3), 1342-1350.
- ¹¹⁰ Monti, S., Carravetta, V., & Ågren, H. (2016). "Simulation of gold functionalization with cysteine by reactive molecular dynamics". *The journal of physical chemistry letters*, 7(2), 272-276.
- ¹¹¹ Monti, S., Barcaro, G., Sementa, L., Carravetta, V., & Ågren, H. (2018). "Dynamics and self-assembly of bio-functionalized gold nanoparticles in solution: Reactive molecular dynamics simulations". *Nano Research*, 11(4), 1757-1767.
- ¹¹² Järvi, T. T., Van Duin, A. C., Nordlund, K., & Goddard III, W. A. (2011). "Development of interatomic reaxff potentials for Au-S-C-H systems". *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(37), 10315-10322.
- ¹¹³ Djebaili, T., Richardi, J., Abel, S., & Marchi, M. (2013). "Atomistic simulations of the surface coverage of large gold nanocrystals". *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(34), 17791-17800.

Chapitre I

Méthodologie Quantique

I- La base de la mécanique moléculaire quantique

I.1-L'équation de *Schrödinger* et la fonction d'onde

En chimie quantique, l'idée de base pour décrire les phénomènes physico-chimiques de systèmes moléculaires est de résoudre l'équation stationnaire de *Schrödinger* non relativiste :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$$

où \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien correspondant à un système moléculaire composé de N électrons et de M noyaux atomiques, les vecteurs \vec{r}_i et \vec{R}_A étant les positions d'un électron i et d'un noyau atomique A , Ψ la fonction d'onde décrivant le système et E son énergie, valeur propre de l'Hamiltonien. L'ensemble des propriétés du système est déterminé grâce à son énergie. L'Hamiltonien peut lui-même être décomposé en cinq opérateurs : les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux atomiques \hat{T}_e et \hat{T}_N , ainsi que les opérateurs d'énergie potentielle entre respectivement un noyau et un électron \hat{V}_{Ne} (attractif), deux électrons \hat{V}_{ee} (répulsif), et deux noyaux \hat{V}_{NN} (répulsif). L'Hamiltonien s'écrit donc :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

avec en unités atomiques (u.a.):

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

avec M_A la masse atomique d'un noyau A , r_{iA} la distance entre l'électron i et le noyau A , r_{ij} la distance entre les électrons i et j , Z_A et Z_B les numéros atomiques des noyaux A et B , R_{AB} la distance entre les noyaux atomiques A et B , et ∇_q^2 l'opérateur laplacien défini comme la somme des opérateurs différentiels pour une particule élémentaire q :

$$\nabla_q^2 = \frac{\partial^2}{\partial r_q^2} = \frac{\partial^2}{\partial x_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_q^2}$$

La résolution analytique de cette équation n'est cependant possible que pour un système hydrogénoïde, c'est-à-dire mono-électronique. Face à ce constat, plusieurs approximations ont été proposées. L'approximation adiabatique considère que, pour un état électronique donné, les dynamiques des noyaux atomiques et des électrons peuvent être traitées séparément, les noyaux atomiques étant tellement « lourds » qu'ils peuvent être considérés comme immobiles par rapport au mouvement des électrons. L'approximation

Born-Oppenheimer découle de cette approximation, considérant l'ensemble des électrons se déplaçant autour d'un champ de noyaux atomiques immobiles. Les termes nucléaires et électroniques de l'Hamiltonien peuvent donc être traités séparément. D'un côté, les noyaux, de l'autre, les électrons :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_e$$

évoluant au sein d'un potentiel électronique \hat{V}_e , dépendant également de la position des atomes. Déterminer les termes nucléaires n'est pas compliqué, mais le calcul de l'énergie électronique dans le référentiel nucléaire nécessite l'introduction d'un Hamiltonien électronique tel que :

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$$

avec :

$$\hat{H}_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

L'énergie cinétique des noyaux atomiques peut finalement ne pas être prise en compte pour un état stationnaire et l'énergie potentielle répulsive entre les noyaux \hat{V}_{NN} , considérée comme constante. L'Hamiltonien dans l'approximation Born-Oppenheimer peut donc être réécrit sous la forme :

$$\hat{H}_{BO} = \hat{H}_{elec} + \hat{V}_{NN}$$

La fonction propre de ce nouvel Hamiltonien électronique est donc la fonction d'onde électronique du système moléculaire étudié :

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E_{elec} \Psi_{elec}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

avec l'énergie totale E_{tot} :

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{noyaux}$$

Trois aspects importants concernant la fonction d'onde doivent être mentionnés :

1) la fonction d'onde n'est pas une observable physique, mais son module au carré, $|\Psi_{elec}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2$, l'est et peut être interprété comme la densité de probabilité que N électrons soient présents simultanément dans les éléments de volume $d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$, probabilité normalisée à 1 :

$$\int \dots \int |\Psi_{elec}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N = 1$$

2) Deux électrons ne sont pas distinguables, ce qui fait que la probabilité susmentionnée est invariante à un échange de position entre ces deux électrons, par exemple :

$$|\Psi_{elec}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N = |\Psi_{elec}(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$$

3) Le principe d'exclusion de *Pauli* stipule que deux fermions, c'est-à-dire deux particules de spin demi-entier ($s = \pm \frac{1}{2}$), ne peuvent pas se retrouver dans un seul et même état quantique.

Afin de généraliser ce principe, l'équation de *Schrödinger* est résolue spatialement, et les électrons étant des fermions, la notion de spinorbitales, notées ϕ_i , est introduite :

$$\phi_i = \begin{cases} \varphi_i(r)\alpha(s) \\ \varphi_i(r)\beta(s) \end{cases}$$

avec $\varphi_i(r)$ la fonction de distribution spatiale de l'électron, $\alpha(s)$ et $\beta(s)$ la fonction de distribution de spin, respectivement haut (+ $\frac{1}{2}$) et bas (- $\frac{1}{2}$). Par définition, la fonction de distribution de spin est orthonormée, c'est-à-dire que l'intégration de deux fonctions de même spin est égale à 1, sinon 0. Ces constats induisent une contrainte d'antisymétrie mathématique de la fonction d'onde électronique telle que :

$$\Psi_{elec}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi_{elec}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)$$

I.2-Le principe variationnel

En pratique, il est impossible de résoudre exactement l'équation de *Schrödinger*, c'est-à-dire de déterminer les valeurs propres de \hat{H}_{elec} , les énergies E_i , ainsi que leurs vecteurs propres associés qui sont les fonctions d'ondes Ψ_{elec_i} , i étant un état électronique considéré. Le principe variationnel est une « recette » mathématique permettant néanmoins de tendre vers la fonction d'onde de l'état électronique considéré du système moléculaire, $\Psi_{elec\ exacte}$, et de son énergie, E_{exacte} . Ce principe stipule que l'énergie obtenue par la résolution des équations précédentes sera toujours supérieure, voire égale dans le cas de l'hydrogène, à celle de l'état électronique exact :

$$\langle \Psi_{elec_i} | \hat{H}_{elec} | \Psi_{elec_i} \rangle = E_i \geq E_{exacte} = \langle \Psi_{elec\ exacte} | \hat{H}_{elec} | \Psi_{elec\ exacte} \rangle$$

La recherche de la fonction d'onde à N électrons considérée comme celle correspondant à l'état électronique peut être exprimée mathématiquement comme une condition de recherche de minimum tel que :

$$E_{exacte} = \min_{\Psi_{elec} \rightarrow N} E[\Psi_{elec}] = \min_{\Psi_{elec} \rightarrow N} \langle \Psi_{elec_i} | \hat{H}_{elec} | \Psi_{elec_i} \rangle$$

avec $E[\Psi_{elec}]$ une fonctionnelle de minimisation. Bien sûr, la détermination de la fonction d'onde exacte à partir d'un sous-ensemble composé uniquement des électrons n'est pas

possible. Afin d'obtenir une meilleure approximation de la fonction d'onde exacte de l'état électronique, la minimisation est en fait effectuée en ajoutant la prise en compte du potentiel coulombien « extérieur » V_{ext} induit par \hat{V}_{NN} dans la fonctionnelle de minimisation :

$$E_0 = E[N, V_{ext}]$$

Face aux difficultés d'obtention de la fonction d'onde et de l'énergie de l'état fondamental, d'autres approximations ont été proposées pour traiter des systèmes autres qu'hydrogénoïdes, telle que l'approximation *Hartree-Fock*.

I.3-L'approximation *Hartree-Fock* (HF)

Dans cette partie, je présenterai, non pas le formalisme mathématique du développement de l'approximation HF présenté dans plusieurs ouvrages de référence, comme par exemple le livre écrit par Szabo et Ostlund en 1982,¹ mais plutôt les concepts physiques fondamentaux reliés à cette approximation comme l'échange, l'auto-interaction et la corrélation électronique. L'approximation HF part du principe que chaque électron du système moléculaire est une particule indépendante. Repartant de la fonction d'onde électronique moléculaire, c'est-à-dire à N électrons, celle-ci peut être développée comme un produit antisymétrique (les électrons sont des fermions) de N fonctions d'onde mono-électroniques sous la forme de spinorbitales ϕ_i , plus communément appelées orbitales moléculaires. La fonction d'onde électronique moléculaire peut donc s'écrire sous la forme d'un déterminant de *Slater* :

$$\Psi_{elec}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \dots & \phi_N(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_N) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{bmatrix}$$

avec $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ le facteur de normalisation du déterminant. Dans le même formalisme que l'équation de *Schrödinger*, chaque spinorbitale, composée d'un électron, est fonction propre de l'opérateur mono-électronique de *Fock*, \hat{F}_i tel que :

$$\hat{F}_i \phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_i)$$

avec ε_i la valeur propre associée à la spinorbitale $\phi_i(\vec{r}_i)$, et \hat{F}_i exprimé tel que :

$$\hat{F}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i)$$

avec les deux premiers termes correspondants respectivement à l'énergie cinétique de l'électron i et à l'énergie potentielle induite par l'attraction de l'électron i par le noyau

atomique A , et $V_{HF}(i)$ le potentiel répulsif moyen HF induit par les $N-1$ électrons et subi par l'électron i . Ce potentiel effectif est exprimé tel que:

$$V_{HF}(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i}^N (\hat{J}_j(\vec{r}_i) - \hat{K}_j(\vec{r}_i))$$

avec $\hat{J}_j(\vec{r}_i)$ le potentiel coulombien que l'électron i à la position \vec{r}_i subit par rapport à la distribution de charge moyenne d'un électron j à la position \vec{r}_j . Cet opérateur est uniquement basé sur la probabilité de présence de l'électron j dans un élément de volume $d\vec{r}_j$ qui est intégré sur l'ensemble des variables d'espace et de spin. \hat{J}_j est donc un opérateur local. L'opérateur d'échange HF, $\hat{K}_j(\vec{r}_i)$, évalue la contribution énergétique de l'échange d'un électron i présent dans une spinorbitale $\phi_i(\vec{r}_i)$ avec un autre électron j présent dans la spinorbitale $\phi_j(\vec{r}_j)$. \hat{K}_j est donc un opérateur non-local, et prend une valeur non-nulle seulement si les deux spinorbitales possèdent la même fonction de spin (respect de l'orthonormalité). Il est intéressant de noter que le terme d'échange et le terme coulombien ne sont pas nuls dans le cas d'une auto-interaction ($i=j$), mais se neutralisent de par leurs signes opposés, ce qui est l'une des forces du modèle HF.² De la même manière que pour l'équation de *Schrödinger*, le principe variationnel s'applique pour déterminer le meilleur déterminant de *Slater*, de telle sorte que :

$$E_{HF} = \min_{\psi_{elec \rightarrow N}} E[Det(Slater)]$$

En pratique, la méthode numérique utilisée pour résoudre ces équations HF est appelée la méthode de champ auto-cohérent, dite *Self-Consistent Field* (SCF). Cette méthode suit l'algorithme suivant :

- 1) détermination arbitraire d'un premier jeu d'orbitales formant la matrice de *Fock*,
- 2) résolution des équations HF par diagonalisation de cette matrice,
- 3) test du niveau de convergence de l'énergie E_{HF} du système via un critère défini au départ,
- 4) formation d'une nouvelle matrice de *Fock*, puis retour au point 2.

Une succession d'itérations est effectuée jusqu'à l'obtention d'une convergence de l'énergie suffisante.

I.4-Système à couche ouverte ou à couche fermée : *Restricted vs. Unrestricted Hartree-Fock*

Les systèmes moléculaires les plus fréquents sont composés d'un nombre pair d'électrons, étant appariés et induisant un état de spin singulet, comme la molécule d'eau ou

bien la molécule de méthane. Ces systèmes sont appelés *closed-shell*, c'est-à-dire couche fermée. Dans ce cas, la solution aux équations HF est caractérisée par une double occupation des composantes spatiales $\varphi_i(r)$, des orbitales moléculaires avec un électron caractérisé par la fonction de spin $\alpha(s)$ et le second par $\beta(s)$ et chaque spinorbitale étant dégénérée en énergie. L'approximation *restricted Hartree-Fock* (RHF) impose cette double occupation dès le départ. L'opérateur de *Fock* est donc simplifié et la fonction d'onde devient fonction uniquement des composantes spatiales des spinorbitales :

$$\hat{F}_i^{RHF} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{RHF}(i)$$

avec :

$$V_{RHF}(\vec{r}_i) = \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} (2\hat{J}_j(\vec{r}_i) - \hat{K}_j(\vec{r}_i))$$

Dans le cas d'un système moléculaire composé d'électrons non appariés, comme certains systèmes radicalaires ou des matériaux ayant des propriétés magnétiques, le formalisme RHF n'est plus adéquat. Deux méthodes ont été introduites dans le formalisme HF pour traiter ces systèmes. La première permet de rester au plus proche du formalisme RHF, à la seule exception que l'électron célibataire puisse peupler seul une partie spatiale d'une orbitale, appelée *restricted open-shell Hartree-Fock* (ROHF) introduite par *Roothaan*.³ La seconde abandonne toute notion d'orbitale spatiale doublement occupée et permet à chaque spinorbitale d'avoir son orbitale spatiale propre, appelée *unrestricted Hartree-Fock* (UHF), dont le formalisme a été introduit par *Pople* et *Nesbet*.⁴ La méthode UHF impose également que les électrons α et β ne soient pas compris dans le même potentiel effectif V_{HF} , mais dans deux potentiels distincts V_{UHF}^α et V_{UHF}^β , ayant pour conséquence, comme mentionné plus haut, que les spinorbitales α et β possèdent deux orbitales spatiales différentes avec deux niveaux d'énergie différents. L'inconvénient de ROHF est que la fonction d'onde n'est plus composée uniquement d'un seul déterminant de *Slater*, mais d'une combinaison linéaire limitée de plusieurs déterminants dont les coefficients d'expansion sont déterminés par la symétrie de l'état électronique. D'un autre côté, la méthode UHF, plus répandue, permet de conserver ce simple déterminant de *Slater* étant donné qu'il est déjà composé des spinorbitales nécessaires. Néanmoins, l'inconvénient majeur de la méthode UHF est que contrairement à la fonction d'onde réelle, ou même celle de la méthode ROHF, le déterminant de *Slater* UHF n'est pas fonction propre de l'opérateur de spin \widehat{S}^2 . En effet, plus la valeur

moyenne de cet opérateur $\langle \widehat{S^2} \rangle$ s'éloigne de celle attendue dans le système, c'est-à-dire déviant de sa multiplicité de spin $S(S+1)$, plus la fonction d'onde sera contaminée par des fonctions correspondant à d'autres multiplicités de spin trop élevées, pouvant mener à un amalgame non physique de fonctions.

I.5-Approximation *Hartree-Fock* : Quelles limites?

Etant donnée que E_{HF} est obtenue suivant le principe variationnel, cette énergie sera toujours supérieure à l'énergie exacte de l'état électronique considéré, fondamentale ou non. Tel qu'introduit plus haut, le formalisme HF présente une limite importante. L'opérateur de *Fock* est un opérateur mono électronique. Le déterminant de *Slater* normalisé, représentant l'ensemble des spinorbitales électroniques, est non pas la fonction d'onde idéale d'un système moléculaire dans son ensemble, mais bien la fonction d'onde exacte de N électrons n'interagissant pas entre eux, les électrons subissant uniquement un potentiel effectif V_{HF} créé par les N-1 électrons restants. Ce manque physique de prise en compte d'interactions entre électrons a été appelé, par Löwdin en 1959,⁵ « énergie de corrélation électronique » et décrit comme la contribution manquante à l'énergie HF pour atteindre l'énergie de l'état électronique considéré :

$$E_{Exacte} = E_{HF} + E_C^{HF}$$

avec E_{Exacte} , E_{HF} et E_C^{HF} négatives. Deux composantes arbitraires sont à noter dans ce terme de corrélation :

- 1) le terme de corrélation dite dynamique, correspondant à la répulsion des électrons qui se retrouvent régulièrement « trop proche » par rapport à la distance moyenne considérée dans les équations HF,
- 2) la corrélation dite statique, correspondant au fait qu'un déterminant de *Slater* obtenu pour décrire l'état fondamental ne soit pas le bon, mais possédant un niveau d'énergie très proche, voire dégénéré par rapport au bon.

La corrélation électronique est prise en compte à travers des méthodes dites *post-Hartree-Fock*. La corrélation dynamique est traitée en considérant plusieurs configurations électroniques dans un même déterminant de *Slater*. Les méthodes les plus utilisées sont : la méthode d'interaction de configuration (CI), la méthode *Møller-Plesset* d'ordre N (MP-N) et la méthode des clusters couplés (CC). Une approche répandue pour traiter la corrélation statique en chimie quantique est l'expansion de la fonction d'onde en plusieurs déterminants de *Slater*. Cette construction est effectuée dans plusieurs méthodes dites multi-références,

comme la méthode d'interaction de *Multi-configurations Self Consistent Field* (MCSCF), la méthode d'interaction de configurations multi-références (MRCI), ou la méthode de clusters couplés multi-références (MRCC). L'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui, elle, est basée sur un tout autre concept, prend également en compte la corrélation électronique, et sera développée dans la partie suivante.

II- La théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1-Introduction

La détermination de l'énergie d'un système est le but premier de la chimie quantique, comme nous avons pu le voir précédemment avec le modèle HF. La théorie de la fonctionnelle de la densité, introduite par le premier théorème de *Hohenberg* et *Kohn* en 1964,⁶ stipule que cette énergie, pour l'état fondamental, est fonctionnelle de la densité électronique. Cette densité électronique est en fait mathématiquement une densité de probabilité selon la fonction d'onde à N électrons, exprimée telle que :

$$\rho(r) = N \int \dots \int |\Psi_{elec}|^2 ds_1 dr_1 \dots dr_N$$

avec N le nombre d'électrons total du système, s la coordonnée de spin d'un électron et r sa coordonnée spatiale. Néanmoins, étant donné que les électrons ne sont pas distinguables, la densité est intégrée dans les trois dimensions de l'espace réel. La DFT a la même complexité algorithmique que HF, N^3 , mais prend en compte une partie de la corrélation électronique. La DFT défie également toute concurrence en termes de rapidité de calcul par rapport à l'ensemble des méthodes post-HF (N^{5-8}).

II.2-Le modèle de *Thomas-Fermi* (TF)

Thomas et *Fermi* ont proposé le premier modèle qui utilise la densité électronique dans le but d'obtenir l'énergie d'un système atomique.^{7,8} Basé sur le gaz homogène d'électrons ($\rho(r) = \text{Constante}$) l'énergie de l'atome considéré est donc fonctionnelle des trois termes habituels de l'énergie électronique que sont l'énergie cinétique, le potentiel répulsif coulombien et le potentiel externe :

$$E^{TF}[\rho] = T^{TF}[\rho] + V_{ee}^{TF}[\rho] + V_{Ne}^{TF}[\rho]$$

Seul le premier terme dépend uniquement de la matrice densité à l'ordre 1. La première idée était donc de proposer une expression de l'énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité telle que :

$$T^{TF}[\rho] = C_F \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} dr$$

avec C_F la constante de *Fermi* :

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} = 2.871$$

En ce qui concerne le troisième terme, la contribution du noyau atomique A considéré dépend uniquement de son nombre atomique Z_A . L'expression totale de l'énergie, fonctionnelle de la densité électronique est donc de la forme :

$$E^{TF}[\rho] = C_F \int_{R^3} \rho(r)^{\frac{5}{3}} dr - Z_A \int_{R^3} \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \int_{R^3} \int_{R^3} \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

avec r_{12} la distance entre les électrons 1 et 2. La fonctionnelle minimise l'énergie, qui est censée correspondre à la densité de l'état fondamental, en respectant le nombre total d'électrons du système $\int_{R^3} \rho(r) dr = N$. Il est à noter qu'aucune contribution quantique d'énergie d'interaction n'est considérée dans ce modèle, telle que la corrélation électronique ou bien l'échange.

II.3-Les théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* (HK)

C'est en 1964 que *Hohenberg* et *Kohn* démontrent que l'énergie est bien fonctionnelle de la densité électronique. D'après leur premier théorème, deux Hamiltoniens différents ne peuvent conduire à la même densité électronique d'état fondamental. L'énergie de l'état fondamental non dégénéré d'un système peut donc être définie comme fonctionnelle de la densité :

$$E_0 = E_0[\rho_0]$$

Ce théorème, démontré par l'absurde à travers la définition du potentiel externe de l'Hamiltonien,⁶ prouve que la fonction d'onde Ψ_{elec} ainsi que toute observable en découlant sont fonctionnelles de la densité. Ce premier théorème est donc la pierre angulaire de la DFT.

Le second théorème de *Hohenberg* et *Kohn* acte que la fonctionnelle de la densité $E[\rho]$ est minimale lorsque la densité en question est bien celle de l'état fondamental. Cela implique que l'énergie est variationnelle par rapport à la densité électronique et donc :

$$E[\rho_0] < E[\rho']$$

avec $\rho' \neq \rho_0$. Néanmoins, l'énergie est variationnelle vis-à-vis de la densité si et seulement si la fonctionnelle universelle exacte pour toute densité est appliquée,² qui peut s'écrire sous la forme :

$$E[\rho] = \int_{R^3} \rho(r)v(r) + T[\rho] + V_{ee}[\rho] ; v(r) = - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_A} = V_{Ne}[\rho]$$

où le premier terme est le potentiel effectif d'attraction électron-noyaux, $T[\rho]$ l'énergie cinétique fonctionnelle de la densité et $V_{ee}[\rho]$ le potentiel de répulsion électronique fonctionnelle de la densité.

Etant donné que construire la fonctionnelle universelle exacte revient à résoudre l'équation de *Schrödinger*, la tâche est donc fondamentalement impossible. Comme dans le cas du modèle HF, la DFT doit également passer par des approximations et sur le traitement des noyaux et des électrons, et sur la forme des fonctionnelles afin d'approcher au mieux de la fonctionnelle exacte.

II.4-Les équations *Kohn-Sham* (KS)

Les équations *Kohn-Sham* sont basées sur une première estimation arbitraire de la densité, dans le même esprit que la méthode HF pour la fonction d'onde.⁹ En effet, ces équations *Kohn-Sham* sont construites en utilisant une fonction d'onde antisymétrique, un déterminant de *Slater Kohn-Sham*, D_{Slater}^{KS} composé d'une spinorbitale *Kohn-Sham* ϕ_i^{KS} pour chaque électron i .

Dans le même esprit que la méthode HF, la fonction d'onde obtenue à partir de ce déterminant est en fait le produit de fonctions d'ondes mono-électroniques sans interactions entre elles et fonction propre de l'Hamiltonien *Kohn-Sham* :

$$\hat{H}^{KS} = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{KS}(i) \right) = \sum_i^N \hat{h}^{KS}(i)$$

qui est donc la somme des Hamiltoniens mono-électroniques, avec la contribution quantique de l'énergie cinétique et V_{KS} le potentiel effectif *Kohn-Sham*. Il est à noter que, comme pour l'opérateur de *Fock*, les fonctions propres de l'Hamiltonien *Kohn-Sham* sont les spinorbitales *Kohn-Sham* avec :

$$\hat{h}_i^{KS} |\phi_i^{KS}\rangle = \varepsilon_i^{KS} |\phi_i^{KS}\rangle$$

La première densité arbitraire est forcément celle d'un système fictif. En effet, l'objectif de la démarche ici est de partir de la densité électronique pour arriver à la fonction d'onde, et non l'inverse comme la méthode HF. Pour que la densité de ce système fictif soit égale à celle du système réel, il est possible de jouer, non pas sur la partie cinétique de l'électron, mais sur le potentiel V_{KS} . De plus, l'énergie cinétique du système réel est en fait corrélée à l'interaction des électrons entre eux. L'énergie cinétique du système fictif ne prenant pas en compte ces interactions, le potentiel V_{KS} permet de corriger cette

approximation à travers la contribution d'échange et de corrélation du système. Le potentiel V_{KS} s'exprime donc :

$$V_{KS} = V_{ext} + J_{ee} + V_{xc}$$

avec :

$$V_{ext}[\rho] = \int_{R^3} \rho(r)v(r)dr ; v(r) = - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_A}$$

le potentiel externe électron-noyaux « classique »,

$$J_{ee}[\rho] = \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

le potentiel de répulsion électronique coulombien « classique », et

$$V_{xc} = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho])$$

le potentiel d'échange et de corrélation, composé de la différence entre l'énergie cinétique du système réel T et celle du système fictif T_s , et de la différence entre le potentiel effectif de répulsion électronique du système réel V_{ee} et le potentiel coulombien de répulsion électronique du système fictif J . Le terme V_{xc} est inconnu, et la communauté des chimistes théoriciens cherche toujours à trouver la fonctionnelle idéale. Plusieurs fonctionnelles ont été proposées par le passé et seront présentées dans la partie suivante.

II.5-Les différentes familles de fonctionnelles

L'objectif des différentes familles de fonctionnelles est de décrire au mieux les contributions d'échange et de corrélation électronique du système étudié. Ces deux contributions sont généralement séparées en deux fonctionnelles distinctes :

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$$

Différentes approches ont été proposées, illustrées par la Figure 5. Les deux plus importantes conceptuellement étant l'approximation locale et l'approximation non-locale.

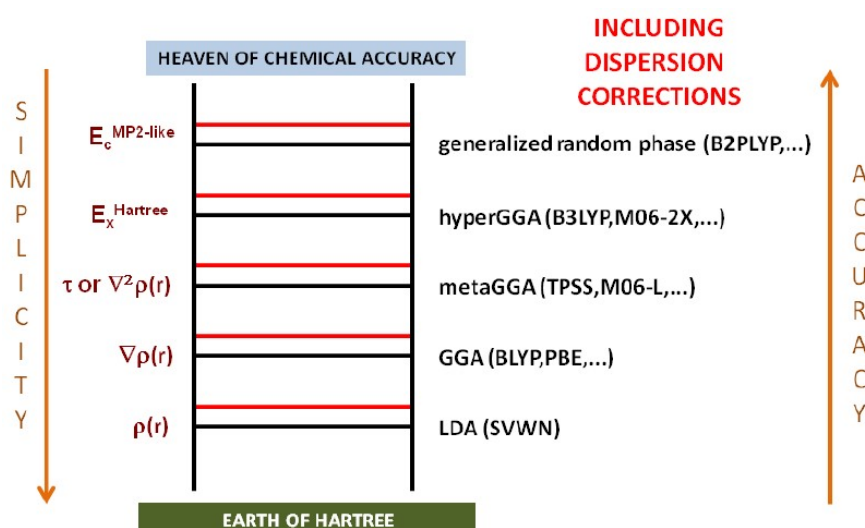


Figure 5 : Echelle de Jacob appliquée à la DFT.^{10,11}

L'approximation locale :

L'approximation locale sur la densité, dite LDA (*Local-Density Approximation*), est intrinsèquement liée au modèle de gaz homogène d'électrons. Les fonctionnelles sont écrites sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) (\varepsilon_{xc}^{gaz\ homogène}(\rho(r))) dr$$

avec donc :

$$\varepsilon_{xc}^{gaz\ homogène}(\rho(r)) = \varepsilon_x^{gaz\ homogène}(\rho(r)) + \varepsilon_c^{gaz\ homogène}(\rho(r))$$

La fonctionnelle d'échange utilisée dans cette approximation est celle de *Slater*,¹² d'une forme simple :

$$\varepsilon_x^{Slater} = -\frac{3}{4} \left\{ \frac{3}{\pi} \rho(r) \right\}^{\frac{1}{3}}$$

mais la partie de corrélation électronique est plus compliquée, que l'on considère l'expression obtenue par *Ceperley et Adler* grâce aux calculs de Monte Carlo quantique,¹³ ou bien celle de *Vosko et al.*¹⁴ La LDA a montré, même si son principe fondamental peut paraître grossier, plusieurs résultats corrects pour des systèmes où la densité est relativement homogène comme par exemple les solides.¹⁵ Néanmoins, cette approximation a tendance à surestimer les énergies d'interactions et d'ionisations des systèmes étudiés. Dans les molécules, la variation de la densité électronique est omniprésente et induit des inhomogénéités.

L'approximation dite non-locale prend en compte la densité électronique, mais également le gradient de cette densité.

L'approximation non-locale :

Dans le même esprit que la LDA, la prise en compte du gradient de la densité dans la fonctionnelle d'échange et de corrélation, dite GGA (*Generalized-Gradient Approximation*), est exprimée à la fois dans la fonctionnelle d'échange et dans la fonctionnelle de corrélation électronique. La forme générale d'une fonctionnelle GGA est donc :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \rho(r)(\varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r); \nabla\rho(r)))dr$$

Les termes d'échange et de corrélation peuvent prendre diverses formes qui ne seront pas décrites ici, mais deux concepts ont été introduits pour approximer ce type de fonctionnelle : le premier est l'empirisme, discuté par *Becke* en 1997¹⁶, considérant qu'optimiser une fonctionnelle sur un jeu de données expérimentales est pertinent, étant donné que les objets que l'on cherche à reproduire existent bel et bien. Le deuxième est le rationalisme, discuté par *Perdew* en 2003,¹⁷ expliquant que les fonctionnelles doivent être obtenues théoriquement en introduisant des contraintes physiques connues et pertinentes qui, si elles sont suffisantes et satisfaisantes, mèneront forcément aux propriétés physiques exactes d'un système.

A titre informatif, les fonctionnelles d'échange les plus couramment utilisées sont celles de *Becke* (B),¹⁸ de *Gill* (G96),¹⁹ et de *Perdew-Burke-Ernzerhof* (PBE-X).²⁰ En ce qui concerne les fonctionnelles correctives de corrélation électronique, celle de *Perdew* (P86),²¹ de *Perdew-Wang* (PW91),²² et de *Lee-Yang-Parr* (LYP)²³ sont les plus fréquemment utilisées. Ces corrections ont permis d'obtenir de bien meilleures descriptions du cortège électronique entre les noyaux, et donc de l'énergie de liaison. Néanmoins, dans le cas de systèmes présentant une densité électronique extrêmement inhomogène, ce qui peut être le cas pour des complexes organométalliques présentant des liaisons hydrogènes, ces corrections ne sont pas suffisantes.

Les fonctionnelles hybrides :

Contrairement à l'échange exact HF dû à l'intégration sur l'ensemble des spinorbitales occupées de même spin, l'énergie d'échange prise en compte dans les fonctionnelles, LDA comme GGA, ne comprend que la partie locale de cet échange. Le principe des fonctionnelles hybrides est donc d'introduire une partie de l'exact échange HF. Par exemple *Becke* a proposé de remplacer une partie de l'échange local de Slater par l'échange HF :

$$E_{xc}^{Hybride\ Becke} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_1(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_2(E_c^{GGA} - E_c^{LDA})$$

D'un point de vue conceptuel, la fonctionnelle d'échange et de corrélation doit être locale. Le fait d'introduire de la non-localité à travers l'échange HF est, certes, très efficace pour reproduire des observables telles que les énergies de dissociation, les potentiels d'ionisation ou les affinités protoniques comme dans le cas de la fonctionnelle hybride B3LYP,²⁴ ou PBE0.²⁵ Néanmoins, la perte de la localité qu'introduit une telle astuce va dans le sens opposé du formalisme de la DFT. C'est pour cela que la communauté des chimistes théoriciens se tourne de plus en plus vers des fonctionnelles de type méta-GGA, prenant en compte le laplacien de la densité électronique dans les termes d'énergie d'échange et de corrélation électronique.

II.6-La théorie de la fonctionnelle de la densité : quelles limites?

Au-delà des principes fondamentaux de la DFT expliqués précédemment, celle-ci présente plusieurs limites :

- Les forces de dispersion ne sont pas reproduites par la DFT. Il est pertinent de mentionner que les corrections de dispersion au sein de fonctionnelle, comme par exemple les forces de dispersion de London, permet de mieux reproduire les effets d'interactions faibles de types *van der Waals*. *Stefan Grimme* ou *Austin et al.* ont proposé des corrections semi-empiriques dans cet objectif.^{26,27} Des corrections longues distances ont également montré une meilleure reproduction des propriétés telles que la polarisabilité de chaînes longues²⁸ ou la dissociation de liaisons 2-centres-3-électrons²⁹.
- Les différentes fonctionnelles ne prenant pas en compte les mêmes termes, la précision de chacune est différente. Comme montré dans la Figure 5, LDA est l'approximation la plus simple mais la moins « précise », s'en suit la GGA, puis la metaGGA, les fonctionnelles hybrides puis les doubles hybrides. Néanmoins, les performances des fonctionnelles peuvent être très dépendantes des systèmes étudiés. C'est pour cela que des comparatifs des propriétés obtenues par différentes fonctionnelles sont régulièrement effectués sur un système donné pour trouver le bon compromis entre la reproduction des propriétés voulues et le coût de calcul.
- La DFT ne donne pas d'information précise sur l'attribution des spins N_α et N_β comme dans les méthodes HF et post-HF, mais uniquement une densité de spin globale $N = N_\alpha + N_\beta$.

III- Le traitement de la fonction d'onde

Les parties précédentes expliquent la manière d'obtenir la fonction d'onde d'un système moléculaire. D'un point de vue technique, la résolution des équations HF ou *Kohn-Sham* ne peut s'effectuer, à partir d'un certain nombre d'atomes, qu'à travers d'autres approximations :

1) Les électrons de cœur des atomes, n'étant pas ou très peu responsables des interactions chimiques, peuvent être traités différemment des électrons de valence qui sont, eux, au cœur de la réactivité. Cette approximation est appliquée grâce à des pseudo-potentiels.

2) Un matériau de type « Self-Assembled Monolayer » (SAM) est composé de plusieurs millions d'atomes en pratique. Il est techniquement impossible, même en utilisant des pseudopotentiels, de résoudre les équations *ab initio* ou DFT pour un système aussi grand. Néanmoins, le traitement périodique en ondes planes de la fonction d'onde permet de se rapprocher de ce genre de systèmes.

3) Plusieurs phénomènes physiques, tels les effets de plasmon, peuvent être influencés par des effets relativistes des électrons d'un noyau, effets importants dans la famille des métaux de transition. Ces effets peuvent être traités en modifiant les Hamiltoniens utilisés.

III.1-Les fonctions de base : gaussiennes et ondes planes

Le développement de la fonction d'onde a été démontré à partir de spinorbitales, elles-mêmes représentées par des fonctions gaussiennes ou de *Slater*. Dans le cas de système périodique dans trois, deux ou une seule dimension de l'espace, le développement de la fonction d'onde en ondes planes a montré une meilleure efficacité en temps de calculs.³⁰

Fonctions de base Gaussiennes :

Les orbitales de types gaussiennes (GTO pour *Gaussian Type Orbitals*) ou de type Slater (STO pour *Slater Type Orbitals*) sont utilisées dans les calculs numériques pour décrire les fonctions d'ondes mono-électroniques en terme de spinorbitales, ou orbitales moléculaires, d'un système chimique. La théorie de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO pour *Linear Combination of Atomic Orbitals*) permet, en partant d'orbitales atomiques des atomes mis en jeu dans une molécule, d'obtenir les orbitales moléculaires explicitées comme la somme des orbitales atomiques pondérées par des coefficients, coefficients déterminés lors de l'optimisation électronique du système :

$$\phi_i = c_a \chi_a + c_b \chi_b + \dots = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \chi_{\alpha}$$

avec χ une orbitale atomique. Dans le cas d'une orbitale atomique, celle-ci peut être décrite mathématiquement par une fonction de *Slater*, de la forme (radiale) :

$$\chi^{STO} = N r^{n-1} e^{-\zeta r}$$

Avec n le nombre quantique principal, N un facteur de normalisation, r la distance de l'électron par rapport au noyau atomique et ζ la charge effective du noyau, charge empirique dite « de *Slater* ». Néanmoins, cette fonction mathématique est très compliquée à intégrer. C'est pour cela que les orbitales atomiques sont en pratique décrites par des fonctions gaussiennes de la forme (radiale) :

$$\chi^{GTO} = A r^l e^{-a r^2}$$

avec A un terme de normalisation et a une constante. Ces fonctions gaussiennes sont mathématiquement compatibles avec la méthode de sommes finies de l'approche LCAO.

Principe des fonctions de base en ondes planes :³¹

Contrairement aux gaussiennes qui décrivent la matière en orbitales dans l'espace de *Hilbert*, les ondes planes décrivent l'espace réel à 3D d'une boîte de simulation de taille finie et périodique. Dans le cas d'un cristal idéal, les atomes sont placés dans un réseau 3D. Étant donné qu'un tel système présente une symétrie par translation dans les 3 dimensions de l'espace, celui-ci peut être représenté par une cellule unitaire élémentaire, irréductible par symétrie, de plus petit volume Ω_0 (Figure 6). La position d'un point du réseau, \vec{r}_l , est donnée par la combinaison linéaire des vecteurs de la cellule unitaire \vec{a}_1 , \vec{a}_2 et \vec{a}_3 :

$$\vec{r}_l = \sum_{i=1}^3 l_i \vec{a}_i$$

avec l_i des entiers compris entre 0 et N_i , N_i étant le nombre de cellules unitaires composant le cristal (cristal infini : $N_i \rightarrow \infty$). Pour un point quelconque du système \vec{r} , sa position est définie par rapport à son image de la cellule unitaire \vec{r}_0 :

$$\vec{r} = \sum_{i=1}^3 l_i \vec{a}_i + \vec{r}_0$$

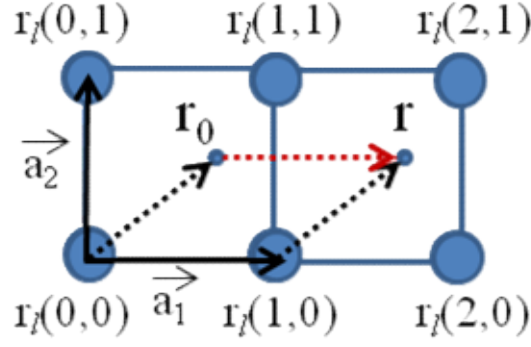


Figure 6 : Exemple de réseau 2D avec une cellule unitaire carrée, un point r_0 de la cellule unitaire et son image par translation de vecteur \vec{a}_1 .

Un cristal est défini en cristallographie par son groupe de symétrie (230 existants), explicité dans l'espace des phases de l'espace réciproque. En pratique, la modélisation numérique de l'espace réciproque est chose aisée depuis que la dualité espace réel/espace réciproque est caractérisable par transformées de *Fourier*. La relation entre les deux espaces est donnée, pour \vec{b}_1 , \vec{b}_2 et \vec{b}_3 les trois vecteurs caractérisant la cellule unitaire dans l'espace réciproque, par :

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} ; \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

L'espace réciproque linéaire est donc décrit comme \vec{G}_h , avec :

$$\vec{G}_h = \sum_{i=1}^3 h_i \vec{b}_i$$

Notant la dualité des deux espaces, le volume élémentaire de la cellule unitaire dans l'espace réciproque est défini tel que :

$$\Omega_{ZB} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0}$$

appelé la zone de *Brillouin*. Tout vecteur d'onde \vec{q} peut donc être décomposé comme :

$$\vec{q} = \vec{G}_h + \vec{k}$$

avec \vec{k} un vecteur de la zone de *Brillouin*, à l'équivalence de l'espace réel.

Le théorème de *Bloch* conceptualise le développement en ondes planes d'une observable physique A , comme la densité électronique ou un potentiel extérieur, en conservant la symétrie du système :

$$A(\vec{r}) = A(\vec{r} + \vec{r}_l)$$

Suivant ce postulat, le développement de la fonction d'onde mono-électronique s'effectue selon la relation :

$$\Psi_{i,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{r}_l) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_l} \Psi_{i,\vec{k}}(\vec{r})$$

où le terme exponentiel est le facteur de phase de l'onde plane. La fonction d'onde elle-même est décomposée comme :

$$\Psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega_0}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{i,\vec{k}}(\vec{r})$$

avec $u_{i,\vec{k}}(\vec{r})$ la fonction respectant la périodicité du système :

$$u_{i,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{r}_l) = u_{i,\vec{k}}(\vec{r})$$

La fonction $u_{i,\vec{k}}(\vec{r})$ représente l'expansion de la fonction d'onde sur l'ensemble de l'espace réciproque selon la somme discrète des vecteurs d'onde :

$$u_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\{\vec{G}\}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \tilde{u}_i(\vec{k} + \vec{G})$$

avec $\tilde{u}_i(\vec{k} + \vec{G})$ les coefficients de *Fourier* dans l'espace des vecteurs d'onde.

Afin de décrire parfaitement un cristal infini, un nombre infini de vecteurs \vec{k} est nécessaire pour échantillonner l'ensemble de l'espace des phases. En pratique, ceci est impossible. Comme expliqué précédemment, la troncature du nombre de vecteurs \vec{k} utilisé en pratique va dépendre de la convergence en énergie par rapport au rayon de coupure de l'énergie cinétique, dictée par la relation :

$$\frac{h}{4\pi m} |\vec{k} + \vec{G}| > E_{coupure}^{cin}$$

Donc plus $E_{coupure}^{cin}$ est grand, plus le calcul demandera du stockage mémoire, et plus le calcul sera lourd. Intrinsèquement, l'échantillonnage ponctuel (points \vec{k}) de la zone de *Brillouin* permet la prise en compte de la périodicité du système. Un nombre infini de points \vec{k} décrit donc une périodicité parfaite. De même que pour l'énergie, tronquer le nombre de points \vec{k} est essentiel d'un point de vue numérique. Deux méthodes sont répandues pour déterminer le nombre minimum de points \vec{k} nécessaire : la méthode des tétraèdres et la « *special point technique* ». ³²

Il est également possible de traiter des systèmes apériodiques : le principe est de laisser un « vide » dans la boîte de simulation, suffisamment grand pour que les conditions

périodiques, intrinsèques aux ondes planes, ne présentent pas de possibilité d'interaction entre une boîte et sa voisine.

Les équations de Kohn-Sham en ondes planes :

Fondamentalement, les équations de *Kohn-Sham* ne changent pas. Seules la densité électronique ainsi que la fonction d'onde change de forme. Pour la fonction d'onde, les équations précédentes donnent le développement :

$$\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\{\vec{G}\}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \tilde{u}_i(\vec{k} + \vec{G})$$

et la densité électronique donnée en terme d'orbitales de *Kohn-Sham* :

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i \sum_{\vec{k}} w_{\vec{k}} f_{i,\vec{k}} |\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r})|^2$$

avec $w_{\vec{k}}$ le poids de chaque point \vec{k} échantillonnant la zone de *Brillouin* et $f_{i,\vec{k}}$ le facteur d'occupation (statistique de *Fermi-Dirac*) allant de 0 à 1, et le facteur 2 prenant en compte la dégénérescence de spin. En effet, l'une des faiblesses des ondes planes est l'accès manquant aux spins des électrons. Contrairement aux gaussiennes, où la localisation de l'électron dans sa spinorbitale est claire avec un compte franc de spins alpha N_α et beta N_β au sein des orbitales moléculaires, la méthode des ondes planes permet au mieux d'obtenir une densité de spin totale, $N_{total} = N_\alpha + N_\beta$.

Comparaison des approches en fonctions gaussiennes et en ondes planes :

Un jeu de fonctions de bases en ondes planes est intrinsèquement périodique dans les trois dimensions de l'espace. Le système, qu'il s'agisse d'une molécule, d'une surface ou bien d'un solide en 3D, est défini dans une boîte de simulation de dimension finie, « remplie » d'ondes planes. Ce type de fonctions de bases est très efficace, car elles sont dirigées par un seul paramètre : le rayon de coupure de l'énergie cinétique, alors que les fonctions de bases de type GTO (gaussiennes) sont bien moins efficace pour les systèmes périodiques, surtout lorsque des corrections de diffusion au-delà des orbitales sont appliquées.³³ Les fonctionnelles hybrides comme les B3LYP ou PBE0 sont également implémentées en ondes planes, même si le temps de calcul est plus important qu'en GTO. Mentionnons deux avantages des ondes planes par rapport aux gaussiennes : 1) les énergies, les gradients et les forces (celles de

Hellmann-Feynman) sont calculées plus rapidement ; 2) le développement en ondes planes ne nécessite pas la correction dite de BSSE (*basis set superposition error*) car elles sont organisées directement dans le réseau 3D de la boîte, indépendamment de la position des atomes ou des ions, contrairement aux gaussiennes qui sont, elles, très dépendantes de leurs expansions finies pour décrire les orbitales moléculaires. Ceci est donc très pratique, entre autre, pour l'étude de l'adsorption de molécules sur des surfaces.

Eléments de transition et impact des effets relativistes :

Depuis les années 1970, la théorie de la relativité a rejoint la mécanique quantique en chimie. En effet, il a été montré que les effets relativistes des couches d'électrons de cœur et de valence sont importants et doivent être considérés, notamment pour les métaux de transition. Les travaux sur ces effets en chimie ont été rassemblés dans une revue écrite par *Pekka Pyykkö* en 1988,³⁴ toujours d'actualité.

Principe :

Qualitativement, la masse de l'électron augmente due aux effets de la relativité :

$$m = \frac{m_0}{\left(1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}}}$$

avec m_0 la masse de l'électron « au repos », v sa vitesse et c la vitesse de la lumière. La masse de l'électron augmentant avec sa vitesse, le rayon de *Bohr* effectif a_0 diminue pour les électrons de cœur avec une vitesse moyenne très grande :

$$a_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m q_e^2}$$

avec h la constante de *Planck*, ϵ_0 la permittivité du vide, m la masse effective de l'électron et q_e la charge de l'électron.

Les conséquences principales de ces effets relativistes sur les orbitales atomiques sont :

- 1) la contraction radiale relativiste induisant une stabilisation énergétique des orbitales s et p,
- 2) le phénomène dit de « *spin-orbit splitting* » induisant également une contraction des orbitales dont le nombre quantique secondaire $l > 0$ (orbitales p, d, f), comme par exemple pour l'atome de Thallium où la stabilisation énergétique apparaît pour un moment angulaire total, défini comme :

$$j = l + s$$

$$j = l \pm \frac{1}{2}$$

de $j = \frac{1}{2}$ dans le cas de son orbitale 6p, et

3) la déstabilisation énergétique des orbitales de valence d et f liée à leurs expansions radiales relativistes.

Le cas de l'Or :

Le cas de l'atome d'Or est bien connu aujourd'hui car il présente la contraction des orbitales 6s la plus importante parmi les atomes possédant un numéro atomique Z compris entre 55 et 100, due aux effets relativistes.³⁵ La configuration électronique de l'atome d'Or est $5d^{10} 6s^1$. L'expansion des orbitales 5d (déstabilisation) et la contraction de l'orbitale 6s (stabilisation) mène donc à une chimie particulière de l'Or. *Pyykkö* a également fourni une série de revues dédiée aux conséquences de ces effets relativistes sur la chimie de l'Or,^{36,37,38} discutant notamment de l'influence sur la distance interatomique des métaux nobles ($Z_{Cu} < Z_{Ag} < Z_{Au}$, mais $d_{Cu} < d_{Au} < d_{Ag}$), des états d'oxydation et leurs influences sur la chimie de coordination de l'Or, mais également de l'attraction liée à l'« Aurophilie », expliquée comme étant un effet de dispersion des orbitales d vers les atomes avoisinants.

Traitement des effets relativistes :

Le traitement des effets relativistes ne passe pas par une modification intrinsèque de la fonction d'onde, mais de l'Hamiltonien. De nombreuses façons ont été proposées et sont référencées dans la revue de *Pyykkö*.³⁴ Le principe est d'introduire la prise en compte des moments angulaires totaux dans le traitement des orbitales. C'est le cas, par exemple, de l'Hamiltonien *Douglas-Kroll-Hesse* (DKH)³⁹ permettant d'appliquer à la fonction d'onde tout électron la prise en compte de ces effets. Néanmoins, ce calcul est extrêmement lourd d'un point de vue numérique. L'astuce la plus utilisée pour modéliser la structure électronique de « gros » système est d'utiliser des pseudo-potentiels optimisés par rapport aux données relativistes. Ces effets sont donc intrinsèques aux fonctions des pseudo-potentiels, et concernent plus précisément les contributions des atomes de cœur « gelés ».

III.2-Les pseudo-potentiels

Le principe d'un pseudo-potentiel est simple : distinguer les électrons « actifs » des électrons « spectateurs ». Dans le cas de la description *ab initio*, parler d'orbitales actives ou

spectatrices plutôt que d'électrons semble plus pertinent. Un pseudo-potentiel est exprimé en termes de fonctions d'ondes d'électrons actifs, tandis que les électrons spectateurs sont traités de manière moins précise, comme par exemple par un développement en fonctions polynomiales.

Les pseudo-potentiels ne sont donc pas les moyens les plus précis pour traiter la fonction d'onde numériquement, mais sont les seuls permettant de décrire des systèmes de grande taille (centaine(s) d'atomes) à un niveau quantique. Amenant à un temps de calcul abordable, ces pseudo-potentiels sont largement utilisés par la communauté.

Les trois principaux critères pour distinguer les électrons actifs des électrons spectateurs sont : 1) les échelles d'énergies des électrons actifs et des électrons spectateurs doivent différer par au moins un ordre de grandeur ; 2) les deux types d'électrons ne doivent pas répondre de la même manière aux perturbations extérieures ; 3) leurs distributions de densité doivent être localisées dans des zones différentes de l'espace.

Par exemple, une orbitale de valence (tous électrons) peut être représentée comme une combinaison linéaire :

$$|\phi_{val}\rangle = |\Psi_{val}\rangle + \sum_{cœur} \alpha_{cv} |\phi_{cœur}\rangle$$

avec $|\Psi_{val}\rangle$ une pseudo fonction d'onde lissée dite « *smooth wave function* » et les spin-orbitales de cœur $|\phi_{cœur}\rangle$ et leurs coefficients α_{cv} garantissant l'orthogonalité entre les spin-orbitales de valence et de cœur. Considérant que les spinorbitales $|\phi_{val}\rangle$ et $|\phi_{cœur}\rangle$ sont solutions de l'équation de *Schrödinger* avec comme valeurs propres respectives ε_v et ε_c , l'équation pour la fonction d'onde lissée peut être exprimée telle que :

$$\left[\hat{H} + \sum_{cœur} (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\phi_{cœur}\rangle \langle \phi_{cœur}| \right] |\Psi_{val}\rangle = \varepsilon_v |\Psi_{val}\rangle$$

Finalement, la pseudo fonction d'onde de valence est la solution de plus basse énergie du nouvel Hamiltonien, avec la même valeur propre que la fonction d'onde de valence (tout électron). L'Hamiltonien effectif contient un nouvel opérateur :

$$\hat{P} = \sum_{cœur} (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\phi_{cœur}\rangle \langle \phi_{cœur}|$$

produisant un terme positif, donc répulsif et à courte portée, de même que les orbitales d'électrons de cœur. Cette astuce permet donc de réduire le nombre d'orbitales de *Kohn-Sham* à déterminer au cours de la procédure SCF.

Néanmoins, plusieurs remarques sont à noter : 1) la pseudo fonction d'onde telle que définie précédemment n'est pas normalisée ; 2) elle n'est pas unique, et donc l'opérateur \hat{P} non plus ; 3) ce projecteur est différent selon les moments angulaires des fonctions présentes dans le cœur, c'est-à-dire les orbitales s, p, d...

Dans le cas des pseudo-potentiels relativistes, les fonctions polynomiales décrivant les électrons de cœur sont adaptées par rapport aux résultats relativistes obtenus par d'autres méthodes, comme DKH. Le traitement des effets relativistes est donc implicite à travers ces fonctions de cœur.

III.3-Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons discuté des différents moyens d'obtenir la structure électronique d'un système chimique via la détermination numérique de sa fonction d'onde moléculaire, à travers des méthodes de type HF et post-HF, mais également à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité, fondamentalement différentes. Les deux manières pratiques d'obtenir cette fonction d'onde soit à partir de développement de fonctions mathématiques gaussiennes (plutôt moléculaire), soit à travers un développement en ondes planes (plutôt système périodique), ont été présentés. Il a été montré au cours du temps que les effets relativistes intrinsèques aux électrons appartenant aux atomes lourds jouent un grand rôle dans la chimie de ses éléments, et qu'il est possible de les inclure dans le traitement de la fonction d'onde. La densité électronique, observable physique résultante des calculs *ab initio* et DFT, correspond donc à l'observable décrivant les systèmes moléculaires et cristallins.

Dans le prochain chapitre, nous allons discuter de l'exploitation de la structure électronique, observable physique de la chimie quantique, afin de l'interpréter en termes de modèle de la liaison chimique. Le rapprochement de la structure électronique vers un modèle de la liaison chimique se fera à la fois à travers la fonction d'onde en utilisant le modèle des orbitales naturelles et la théorie *Natural Bond Orbitals*, mais également à travers l'étude de la densité électronique via la théorie quantique des atomes dans des molécules (QTAIM) et la fonction de localisation électronique (ELF).

IV- L'analyse de la liaison chimique

Au-delà de l'idée de la cohésion de la matière, présente dans les esprits depuis l'Antiquité, le concept de liaison chimique a lentement émergé avec la découverte de l'électron en 1897 par *Thomson*, suivi de la preuve expérimentale de *Rutherford* que le noyau d'un atome est chargé positivement. Ces deux découvertes ont amené le début des modèles de la liaison chimique, le plus connu étant le modèle de *Lewis*, qui s'est imposé et qui est maintenant enseigné partout dans le monde. L'avènement de la chimie quantique a permis à *Pauling* de proposer son modèle quantique de liaison de valence (*Valence Bond*) et à *Mulliken* de proposer le premier formalisme d'orbitales moléculaires.

IV.1-L'analyse orbitale

Introduction du concept d'Orbitales Frontières :

Les orbitales moléculaires sont des informations résultantes d'un calcul de chimie quantique basé sur la description de la structure électronique d'un système en orbitales atomiques. Les orbitales atomiques sont combinées pour former des orbitales moléculaires, et permettent d'avoir une information et énergétique et sur leur taux d'occupation. *Fukui* a été l'un des premiers à mettre en évidence le rôle de ces orbitales moléculaires dans des mécanismes réactionnels à travers la théorie des orbitales frontières.⁴⁰ Le théorème qu'il a élaboré mentionne le fait qu'entre deux molécules A et B distinctes, les réactions favorables sont celles mettant en jeu l'orbitale occupée la plus haute (HO) en énergie de A avec l'orbitale inoccupée la plus basse (BV) en énergie de B, et inversement. Certains phénomènes sont fréquemment mesurés à partir des écarts énergétiques (*gaps*) entre ces HO et BV, notamment les potentiels d'ionisation ou les excitations électroniques des molécules. Cependant, d'autres méthodes d'analyse orbitale ont été proposées pour étudier l'interaction entre deux systèmes chimiques.

Principe NBO :

Le concept d'orbitales naturelles décrivant un jeu de fonctions mono-électroniques unique a été introduit par *Löwdin* en 1955.⁴¹ Ces orbitales naturelles permettent de déterminer la distribution électronique au sein d'orbitales atomiques, puis d'orbitales moléculaires afin de définir des propriétés de charges atomiques et de liaisons interatomiques. *Weinhold et al.* ont introduit les notions d'orbitales atomiques naturelles (NAO pour *Natural Atomic Orbitals*)

obtenues comme vecteurs propres suite à la diagonalisation par blocs localisés sur les atomes, satisfaisant la propriété d'occupation maximale des orbitales, de la matrice densité d'ordre 1.⁴² Cette opération détermine la forme des orbitales atomiques dans leur environnement moléculaire. Les NAO sont ensuite orthogonalisées, puis les orbitales naturelles de liaisons, NBO (pour *Natural Bond Orbitals*), sont déterminées en diagonalisant les blocs mono-centriques (1 atome) de NAO, correspondant à la détermination d'orbitales hybrides naturelles dans le respect des structures naturelles de *Lewis* à savoir les doublets libres d'électrons, puis bi-centriques (2 atomes) ou tri-centriques (3 atomes) correspondant aux orbitales liantes σ_{AB} entre deux atomes A et B. Ces NBO liantes (et anti-liantes) sont donc exprimées comme une combinaison linéaire d'orbitales hybrides naturelles, h_A et h_B :

$$\begin{aligned}\sigma_{AB} &= c_A h_A + c_B h_B \\ \sigma_{AB}^* &= c_A h_A - c_B h_B\end{aligned}$$

elles-mêmes (h_A et h_B) exprimées comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques naturelles. Les coefficients orbitaux C_A et C_B sont soumis au respect de la condition de normalisation :

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

répondant aux conditions d'orthogonalité des orbitales liantes naturelles ainsi qu'au taux d'occupation électronique maximal. Le modèle des NBO tend vers les structures idéales du modèle de *Lewis*. De ce fait, les NBO liantes sont considérées comme des orbitales de *Lewis* avec un taux d'occupation proche de 2 électrons, tandis que les NBO anti-liantes ne sont pas de type orbitales de *Lewis* avec un taux d'occupation proche de 0 électron. Au-delà de la représentation des calculs quantiques en termes de notions bien connues du chimiste, la méthode NBO permet également d'obtenir des informations sur des concepts chimiques tels que la charge des atomes, la nature des liaisons (covalente, ionique, simple ou double liaison), les hybridations orbitales de types sp, les ordres de liaisons, les transferts de charge, *etc.*

Théorie perturbative au second ordre de l'énergie :

Dans la décomposition des NBO, les contributions énergétiques des interactions non covalentes $E_{\sigma\sigma^*}$ sont faibles par rapport aux interactions covalentes $E_{\sigma\sigma}$ reflétant la domination des composantes de type *Lewis* de la liaison. Néanmoins, la prise en compte de ces interactions stabilisantes de type donneur-accepteur liées à la délocalisation électronique entre une orbitale occupée (ϕ_i) et une orbitale non-occupée (ϕ_j^*) peuvent être approximées par un développement perturbatif du second ordre :

$$\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = -2 \frac{\langle \phi_i | \hat{F} | \phi_{j^*} \rangle^2}{\epsilon_{j^*} - \epsilon_i}$$

avec \hat{F} l'opérateur de *Fock*, ϵ_i et ϵ_{j^*} les énergies des orbitales NBO. Ici le coefficient « 2 » est lié directement à l'occupation de l'orbitale de type *Lewis* complètement occupée. Dans le cas d'une interaction de type « *open-shell* » mettant en jeu un seul électron, ce coefficient vaut 1.

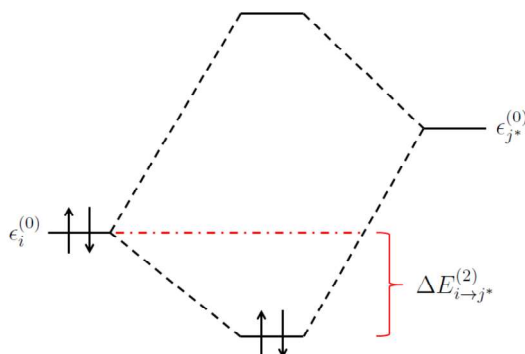


Figure 7 : Illustration de l'interaction stabilisante entre une NBO occupée par deux électrons (donneur) ϕ_i et une orbitale vacante (accepteur) ϕ_{j^*} .

Un point mérite d'être précisé : les orbitales NBO anti-liantes σ^* ne doivent pas être confondues avec les orbitales moléculaires virtuelles de la théorie SCF-MO. En effet, les orbitales moléculaires virtuelles sont par définition non-occupées et ne jouent aucun rôle sur la fonction d'onde ou ses propriétés. Les NBO anti-liantes montrent en général un taux d'occupation très faible, mais non nul, et contribuent à l'abaissement de l'énergie, variant selon la forme de la fonction d'onde. Le rôle des orbitales NBO anti-liantes peut être illustré comme une transformation des orbitales moléculaires canoniques occupées en orbitales moléculaires localisées (LMO).⁴³ Par exemple, la LMO ϕ_{AB}^{LMO} associée à une liaison A-B peut être écrite sous le formalisme NBO comme :

$$\phi_{AB}^{\text{LMO}} \approx \sigma_{AB} + \lambda_{\sigma^*_{CD}} + \dots$$

où la contribution perturbative de l'orbitale anti-liante σ^*_{CD} représente la délocalisation électronique irréductible de σ_{AB} par rapport au modèle idéal de *Lewis*, dû à une interaction non covalente. Cela montre encore que la méthode NBO cherche à tendre vers le modèle idéal de Lewis, et que les orbitales anti-liantes NBO correspondent aux orbitales moléculaires virtuelles dans la limite de cet idéal seulement.

IV.2-L'analyse topologique des fonctions de localisation

L'analyse topologique de fonctions locales est basée sur la théorie des systèmes dynamiques gradients. Le formalisme mathématique, initié par *Poincaré*, a été appliqué à la chimie quantique depuis les années 1970.

Pour que l'analyse topologique des systèmes dynamiques gradients soit possible, il faut que l'espace des configurations, ensemble des configurations possibles d'un système, soit dérivable et donc représentable par des champs de vecteurs. Une ligne de champ est tangente d'une succession de points, constituant une trajectoire. Ces trajectoires dérivent en fait d'une fonction potentielle locale scalaire $V(r)$ étant continue et dérivable en tout point de l'espace. Les champs de gradients de telles fonctions sont notés $\nabla V(r)$.

L'étude des molécules en chimie quantique permet d'avoir accès, *in fine*, à l'ensemble de la densité électronique les composant. Les positions des atomes dans une molécule sont connues, mais leur « forme » en termes de composition électronique n'est pas définie de manière quantitative. Le nuage électronique entourant un atome ne permet pas de le définir en tant que tel dans la molécule.

Bader a été un pionnier dans cette discipline en appliquant le formalisme de la topologie à la fonction densité électronique ($\rho(r)$), fonction locale scalaire, continue et dérivable en tout point de l'espace réel ($\nabla\rho(r)$). Cette méthode est appelée la théorie quantique des atomes dans des molécules (*Quantum theory of atoms in molecules*, QTAIM). L'analyse topologique de la densité électronique moléculaire est un outil permettant de caractériser des points spécifiques de la densité électronique, appelés points critiques, ainsi que les bassins de densité qui leurs sont associés, caractérisés par leurs séparatrices.

Plus tard, la topologie de la fonction de localisation des électrons (*Electron localization function*, ELF), introduite par *Becke* et *Edgecombe*,⁴⁴ a permis de localiser, au-delà des bassins atomiques, des zones d'intérêts chimiques basées sur la probabilité de présence d'électrons appariés, en relation directe avec le modèle VSEPR.⁴⁵

La Figure 8 illustre l'analyse topologique de la fonction ELF (bassins violets) ainsi que la densité électronique (lignes colorées). Pour l'analyse de la densité électronique, les champs de gradients dessinent des zones à très faible densité (rouge) comme les extrémités de la molécule, et des zones à très forte densité (bleu) comme autour des atomes. La ligne pointillée noire représente la séparatrice entre la densité de l'atome d'oxygène et celle de l'atome de carbone, le point rouge au centre représentant un point critique de minimum de densité. L'analyse topologique de la fonction ELF montre à la fois des bassins comprenant

des électrons non appariés des atomes d'oxygène et de carbone (bassins extérieurs), et également un bassin entre les deux atomes, entourant un point critique, maximum de la fonction ELF (non représenté sur le bassin), correspondant à l'appariement électronique de la liaison. Ce bassin sépare également l'atome d'oxygène de l'atome de carbone.

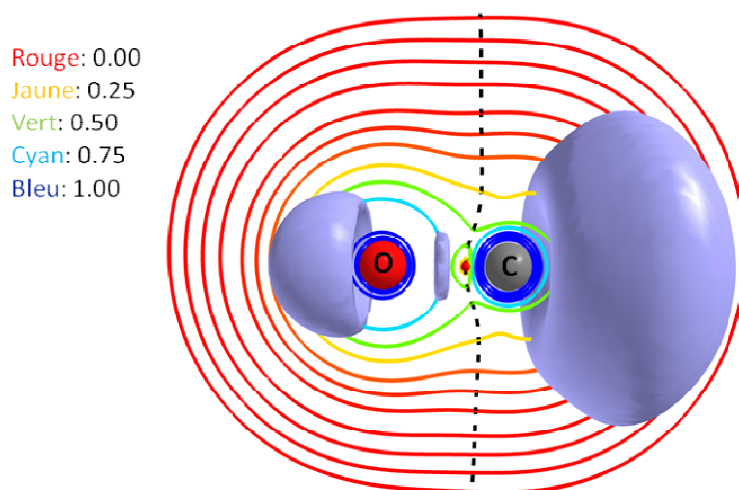


Figure 8 : Topologie QTAIM de la densité électronique (lignes 2D) et topologie de la fonction ELF (bassins violets 3D) de la molécule CO. (Échelle normée)

Les méthodes QTAIM et ELF ont permis de replacer l'espace moléculaire dans l'espace réel en trois dimensions, en opposition aux modèles orbitaires, intrinsèques à la fonction d'onde, contraint à être développés mathématiquement dans l'espace de *Hilbert*. Ces analyses topologiques apportent des informations différentes et ont amené un souffle nouveau au modèle de la liaison chimique.

IV.3-La théorie quantique des atomes dans des molécules (QTAIM)

Définition des bassins atomiques :

La théorie quantique des atomes dans les molécules a été introduite par *Bader*,⁴⁶ basée sur l'étude topologique de la densité électronique d'un système chimique. Les noyaux atomiques correspondent à des maxima locaux de densité électronique, caractérisés par la présence d'attracteurs. *Bader* définit un atome comme étant l'union d'un attracteur nucléaire et du bassin électronique l'entourant. Dans une molécule, ces bassins sont délimités par les séparatrices entre deux atomes A et B formant une surface interatomique S_{AB} , dite de flux nul, respectant l'équation :

$$S_{AB} \cdot \vec{e} = \nabla \rho(r) \cdot \vec{n} = \vec{0}$$

avec $\rho(r)$ la densité électronique à un point r de l'espace et \vec{n} un vecteur perpendiculaire à la surface interatomique. Cette condition explicite le fait qu'aucune « trajectoire » de densité électronique ne traverse cette surface interatomique.

Une fois ces bassins atomiques déterminés, le calcul des propriétés des atomes devient possible. Par exemple, la population électronique N d'un bassin atomique Ω peut être obtenue par intégration de la valeur moyenne de la densité électronique telle que :

$$N(\Omega) = \langle N \rangle_{\Omega} = \int_{\Omega} \rho(r) dr$$

permettant ainsi de définir la charge atomique $q(\Omega)$ comme étant la soustraction de la population électronique à la charge nucléaire de l'atome A , Z_A :

$$q(\Omega) = Z_A - N(\Omega)$$

aussi appelée charge de *Bader*.

Topologie de la densité électronique :

Au-delà de la description des atomes dans des molécules, il est également possible de décrire les interactions de ces atomes entre eux aux frontières des bassins atomiques, par ce que *Bader* appelle les points critiques. Un point critique de la densité électronique est un point particulier du système, positionné en $r = r_{critique}$, décrivant un minimum ou un maximum local de densité dans l'espace réel, où le gradient de la densité locale est nul :

$$\nabla \rho(r_{critique}) = 0$$

Les différents points critiques se distinguent de par les valeurs d'un couple d'exposants (rg, s) , caractéristiques définis par les valeurs propres de la matrice Hessienne de la densité, $H(r_{critique})$, après diagonalisation :

$$H(r_{critique}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{r=r_{critique}}$$

rg est le rang de la matrice Hessienne (le nombre de valeurs propres non nulles) et s est la signature de la matrice Hessienne, correspondant à l'excès de valeurs propres positives par rapport aux valeurs propres négatives. Pour un système à l'équilibre, les points critiques

possèdent un $rg = 3$. Dans le cas où $rg < 3$, le point critique est mathématiquement instable et peut disparaître sous l'influence d'une perturbation liée aux mouvements des atomes. Dans le cas où les trois valeurs propres sont différentes de zéro dans l'espace réel à trois dimensions ($rg = 3$), nous avons quatre types de points critiques :

- Pour le couple d'exposants (3,-3), les trois valeurs propres sont négatives. Le point critique définit un maximum local, attribué à un atome comme discuté plus haut, noté NCP (*Nuclear Critical Point*).
- Pour le couple d'exposants (3,-1), correspondant à deux valeurs propres négative et une positive, le point critique est un point selle, avec un maximum de $\rho(r_c)$ dans le plan défini par les vecteurs propres correspondant aux valeurs négatives, et un minimum de $\rho(r_c)$ sur l'axe perpendiculaire au plan. C'est un point critique de liaison, noté BCP (*Bond Critical Point*), validant la présence d'une liaison chimique.
- Pour le couple d'exposants (3,+1), donc une valeur propre négative et deux positives, le point critique est également un point selle, avec un minimum de $\rho(r_c)$ dans le plan défini par les vecteurs propres correspondant aux valeurs positives, et un maximum de $\rho(r_c)$ sur l'axe perpendiculaire au plan. C'est un point critique d'anneau, noté RCP (*Ring Critical Point*), validant une interaction à trois corps.
- Pour le couple d'exposants (3,+3), les trois valeurs propres sont positives. Le point critique définit un minimum local, attribué à un point encagé, noté CCP (*Cage Critical Point*).

Les points critiques présents dans une molécule obéissent aux relations de *Hopf-Poincaré*,⁴⁷ et dans un cristal infini aux équations de *Morse* :⁴⁸

$$n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = \begin{cases} 1 & (\text{molécule isolée}) \\ 0 & (\text{cristaux infinis}) \end{cases}$$

La densité au point critique de liaison ρ_{bcp} fournit une information quantitative pouvant être utilisée pour mesurer la force de liaison entre deux atomes. Par exemple *Bader* et *Essén* décrivent comme covalente les liaisons décrites par une valeur de $\rho_{bcp} > 0.10 \text{ e.Å}^{-3}$ alors que les interactions de types ionique, *van der Waals* et hydrogène n'excèdent jamais une valeur de ρ_{bcp} de 0.10 e.Å^{-3} .⁴⁹ Pourtant, *Popelier* et *Logothetis* discutent de liaison ionique Ti-Cl dans un complexe organo-métallique ayant une densité au point critique de liaison de 0.112 e.Å^{-3} .⁵⁰ La limite entre liaison ionique et covalente peut donc rester floue selon la valeur de la densité électronique au point critique.

Le laplacien de la densité électronique :

L'étude du laplacien de la densité électronique aux points critiques ($\Delta\rho_{\text{bcp}}$) apporte une analyse supplémentaire de la liaison chimique.^{51,52} De par leur définition, les points critiques de liaison sont des minima locaux de la densité électronique situés entre deux noyaux atomiques. Leurs indices (3,-1) correspondent, comme explicité plus haut, à un minimum selon l'axe de la liaison et à un maximum selon le plan perpendiculaire. La valeur du laplacien $\Delta\rho_{\text{bcp}}$ permet de déterminer l'effet dominant : si $\Delta\rho_{\text{bcp}} < 0$ le maximum de densité selon le plan prévaut, si $\Delta\rho_{\text{bcp}} > 0$, l'effet de la diminution de la densité selon l'axe de la liaison domine. *Bader* a cherché à interpréter chimiquement de telles valeurs : pour un laplacien négatif au point critique de liaison, l'interaction est considérée comme étant partagée, dite « *shared-shell* », entre les deux atomes, définie également comme une zone riche en électrons pouvant être attribuée aux noyaux atomiques, aux paires libres d'électrons ainsi qu'aux liaisons chimiques covalentes. A l'inverse, une valeur positive du laplacien définit l'interaction comme étant fermée, dite « *closed-shell* », entre les deux atomes et marquant un manque d'électrons au point critique de liaison,^{47,49} caractérisant des interactions longues distances de type *van der Waals* ou ionique. Néanmoins, il faut faire attention à l'interprétation faite de la liaison chimique, étant donné que le laplacien de la densité ne quantifie pas directement l'appariement électronique aux points critiques. La méthode ELF est, elle, basée sur l'idée d'appariement d'électrons et sera décrite plus tard.

Quantités et descripteurs locaux de la liaison chimique :⁵³

Plusieurs études disponibles dans la littérature ont cherché à caractériser la liaison chimique à partir de descripteurs et de quantités obtenues par analyse QTAIM :

Indice de délocalisation :

L'indice de délocalisation de la liaison peut être relié au degré de covalence de la liaison, mais aussi de la multiplicité de la liaison (simple, double, triple), noté $\delta(A|B)$ pour deux atomes A et B.

Théorème du viriel : la densité électronique et son laplacien

Par définition, un descripteur est un critère, numérique ou non, permettant de classer un type de propriété d'un système dans le formalisme d'une théorie précise. Dans le cas du formalisme QTAIM, ces descripteurs sont obtenus par combinaison d'observables physiques, telles que la densité électronique locale ou l'énergie cinétique locale. Les différents

descripteurs QTAIM permettent de caractériser et classer les différentes interactions au sein des systèmes étudiés (liaison covalente ou ionique, solide métallique, covalent ou ionique,...). Ces descripteurs sont calculés aux points critiques de liaisons fondés sur l'expression locale du théorème du viriel :

$$\frac{1}{4}\Delta\rho(r) = 2G(r) + V(r)$$

où $G(r)$ est la densité d'énergie cinétique locale, définie comme positive, et $V(r)$ la densité d'énergie potentielle. Le signe du laplacien montre laquelle, de l'énergie cinétique ou potentielle, domine au point critique de liaison, respectant la valeur moyenne sur tout l'espace intégrable de $\langle\Delta\rho(r)\rangle=0$.

Les descripteurs ou les quantités couramment utilisés pour caractériser la liaison chimique sont la densité au point critique, ρ_{bcp} , le laplacien de la densité électronique au point critique de liaison, $\Delta\rho_{bcp}$, comme décrit ci-dessus et ses composantes locales, G_{bcp} et V_{bcp} . Des combinaisons de ces composantes ont été introduites au cours du temps :

- le rapport G_{bcp}/ρ_{bcp} introduit par *Bader et Essén*,⁴⁹ défini comme étant inférieur à 1 pour les interactions *shared-shell* et supérieur à 1 dans le cas des interactions *closed-shell* ;
- la densité d'énergie aux points critiques, défini d'après *Cramer et Kraka* comme $H_{bcp} = G_{bcp} + V_{bcp}$, avec $H_{bcp}<0$ montrant la prédominance de la densité d'énergie potentielle caractérisant l'aspect covalent d'une interaction, et inversement $H_{bcp}>0$ montrant la prédominance de la densité d'énergie cinétique caractérisant l'aspect ionique ou *van der Waals* de l'interaction ;^{54,55}
- les rapports $|V_{bcp}|/G_{bcp}$ et H_{bcp}/ρ_{bcp} (ce dernier appelé degré de liaison, dit « *bond degree* ») introduit par *Espinosa et al.* qui, selon leurs valeurs, différencient trois types de caractères :⁵⁶
 - pour $|V_{bcp}|/G_{bcp} > 2$, l'énergie potentielle est plus grande que la moyenne résultante du théorème du viriel. La valeur H_{bcp}/ρ_{bcp} est grande et négative, et sa valeur absolue $|H_{bcp}/\rho_{bcp}|$ quantifie le degré de covalence de l'interaction classée comme *shared-shell*.
 - pour $1 < |V_{bcp}|/G_{bcp} < 2$, l'énergie potentielle prédomine toujours dans l'énergie de la densité électronique locale, et le degré de liaison est toujours négatif mais plus faible que dans le cas d'une interaction *shared-shell*. Pour $|V_{bcp}|/G_{bcp} \approx 1$, le degré de liaison tend vers zéro alors que le laplacien de la densité locale reste positif.

- dans le cas où $|V_{\text{bcp}}|/G_{\text{bcp}} < 1$, l'énergie cinétique prévaut sur l'énergie potentielle et à la fois $\Delta\rho_{\text{bcp}}$ et $H_{\text{bcp}}/\rho_{\text{bcp}}$ sont positifs, caractérisant l'interaction *closed-shell*. Il est intéressant de noter que plus l'interaction *closed-shell* est faible, plus le degré de liaison prend une valeur grande.
- l'ellipticité est un autre critère obtenu par l'analyse QTAIM, basé sur les valeurs propres de la matrice Hessienne de la densité électronique aux points critiques de liaison, λ_1 , λ_2 et λ_3 . L'ellipticité donne une information sur la localisation du BCP par rapport au chemin de liaison, donnée par le rapport (λ_1/λ_2) , par rapport à son orthogonalité théorique $((\lambda_1/\lambda_2) = 1)$. Par convention, $\lambda_1 \leq \lambda_2 < 0$ et $\lambda_3 > 0$ et l'ellipticité est définie comme $\varepsilon = (\lambda_1/\lambda_2) - 1$ qui va donc de zéro (orthogonalité parfaite) à l'infini (anisotropie infinie, perte de sens physique). Plus l'ellipticité est grande, moins l'interaction décrite par le BCP est stable.

Classifications des interactions :

L'ensemble de ces descripteurs permet de classer les types d'interactions chimiques d'une manière assez précise. *Bianchi et al.*⁵⁷ ont proposé une interprétation de la liaison chimique à partir des valeurs de la densité, de son laplacien et des énergies cinétique et potentielle. De même, la nature d'une liaison chimique a été classée par *Macchi et al.*,^{58,59} en se basant sur l'ensemble des quantités et des descripteurs présentés plus haut en y ajoutant un terme d'intégration de la densité électronique de l'ensemble de la surface interatomique partagée par deux atomes A et B :

$$\oint \rho(r_{\text{surface}}) dr_{\text{surface}}$$

avec, par définition des interactions *closed-shell* et *shared-shell*, une valeur faible dans le premier cas et élevée dans le second. Le Tableau 1 présente un résumé des critères retenus pour les différents types d'interactions d'après ces classifications.

Classification	Type de liaison	ρ_{bcp}	$\Delta\rho_{bcp}$	G_{bcp}	V_{bcp}	H_{bcp}	G_{bcp}/ρ_{bcp}	H_{bcp}/ρ_{bcp}	Délocalisation	Integration Surf
Bianchi	Métal-Métal	faible	>0	$\sim V_{bcp} $	<0	<0	-	-	-	-
	<i>Van der Waals</i>	faible	>0	$\sim V_{bcp} $	<0	>0	-	-	-	-
	Ionique	faible	>0	$\sim V_{bcp} $	<0	>0	-	-	-	-
	Dative	faible	>0	$\sim V_{bcp} $	<0	<0	-	-	-	-
	Polaire-covalente	grande	<0	$\ll V_{bcp} $	$\ll<0$	$\ll<0$	-	-	-	-
	Covalente	grande	<0	$\ll V_{bcp} $	$\ll<0$	$\ll<0$	-	-	-	-
Macchi Z<18	Covalente	grande	$\ll<0$	-	-	-	<1	$\ll<0$	\sim ordre de liaison théorique	Grand
	Intermédiaire	grande	Tout	-	-	-	≥ 1	$\ll<0$	< ordre de liaison théorique	Grand
	<i>Closed-Shell</i>	faible	>0	-	-	-	≥ 1	>0	~ 0	Faible
Macchi Z>18	<i>Open-shell</i> (Co-Co)	faible	~ 0	-	-	-	<1	<0	ordre de liaison théorique	Moyen Grand
	Donneur-Accepteur	faible	>0	-	-	-	~ 1	<0	< ordre de liaison théorique	Moyen Grand

Tableau 1 : Critères de la liaison chimique selon *Bianchi* et *Macchi*, résumé par *Lepetit et al.*⁵³

La liaison métallique en QTAIM :

Dans le cas d'une liaison métallique, la densité électronique au point critique est très faible et son laplacien est positif, dans un complexe organométallique comme dans un solide.^{60,61} *Gervasio et al.* insistent sur le fait que la liaison métal-métal se situe dans la zone *closed-shell* intermédiaire ($|V_{bcp}|/G_{bcp}$ compris entre 1 et 2) entre la liaison purement ionique ($|V_{bcp}|/G_{bcp} < 1$) et la liaison purement covalente ($|V_{bcp}|/G_{bcp} > 2$). La densité d'énergie électronique locale est négative et très proche de zéro. En termes d'analyse topologique de la densité électronique, la liaison métallique présente donc à la fois un caractère ionique (ρ_{bcp} faible, $\Delta\rho_{bcp}$ positif) et un caractère covalent ($H_{bcp} < 0$) comme indiqué dans le Tableau 1.

Plusieurs descripteurs ont été également introduits dans le but de déterminer le caractère plus ou moins métallique d'une interaction.

La métallicité d'une liaison, dite « *Bond Metallicity* », a été introduite par *Jenkins* comme le rapport $\xi = \rho_{bcp}/\Delta\rho_{bcp}$ (unité : distance²),⁶² puis reformulée : ⁶³

$$\xi_m = \frac{36(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{5} * \rho_{bcp}^{\frac{2}{3}} * \xi$$

afin d'obtenir à la fois une quantité sans dimension et une meilleure prise en compte de la densité électronique, quantité physique la plus précise ressortant de l'analyse QTAIM. Cette reformulation permet, d'après les auteurs, de discriminer plus nettement les liaisons

métalliques des liaisons non métalliques et donc de déterminer quels chemins de liaison seront plus propices au transfert d'électron.

Dans l'esprit de la métallicité des liaisons, qui apporte une information locale du caractère métallique du système, *Mori-Sánchez et al.*⁶⁴ ont introduit une série de trois descripteurs appliqués aux solides (maille primitive, supercellule) afin de considérer l'aspect métallique du système dans sa globalité. Ces descripteurs permettent par exemple d'identifier l'évolution de la densité électronique lors d'une transition de phase ou bien de distinguer un solide covalent d'un solide ionique. Le premier descripteur se nomme la platitude électronique, dit « *Flatness* », étant le rapport :

$$f = \frac{\rho_{ccp}^{min}}{\rho_{bcp}^{max}}$$

avec ρ_{ccp}^{min} la valeur minimum de la densité électronique aux points critiques de cage et ρ_{bcp}^{max} la valeur maximum de la densité électronique aux points critiques de liaison.

Le second descripteur est l'indice de transfert de charge global du système, noté c , défini comme :

$$c = \frac{1}{N} \sum_{\Omega=1}^N \frac{Q(\Omega)}{OS(\Omega)}$$

avec $Q(\Omega)$ la charge de l'atome Ω et $OS(\Omega)$ le degré d'oxydation de l'atome. Le terme c est la moyenne sur l'ensemble des atomes de la cellule unitaire du solide. Par exemple, pour des solides ioniques, la charge des atomes tend vers leur degré d'oxydation théorique et la valeur de c tend vers 1.

Le troisième descripteur est la molécularité, qui différencie un solide covalent d'un solide moléculaire qui présente des îlots accumulant de la charge ($\Delta\rho < 0$) qui interagissent via des interactions *closed-shell* ($\Delta\rho_{bcp} > 0$). La molécularité est définie comme :

$$\mu = \begin{cases} \frac{\rho_{pbc}^{max} - \rho_{bcp}^{min}}{\rho_{bcp}^{max}} & \text{si } \Delta\rho_{bcp}^{max} \times \Delta\rho_{bcp}^{min} < 0 \\ \text{Sinon } 0 \end{cases}$$

Ces trois descripteurs permettent de discuter des types de solide covalent, ionique ou métallique.

IV.4-Fonction de localisation électronique (ELF)

La méthode d'analyse topologique ELF permet à partir d'une observable physique, la densité électronique, de retrouver des concepts proches du modèle chimique VSEPR présenté

ensuite. La méthode ELF permet donc de définir un partitionnement de la densité électronique non pas comme des atomes dans des molécules, mais comme des zones d'intérêt chimique telles que les atomes, mais également les liaisons et les doublets libres du système étudié.

La théorie VSEPR :

Basée sur le modèle de Lewis,⁶⁵ la théorie VSEPR pour « *Valence Shell Electron Pair Repulsion* », Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence en français, consiste à prendre en compte la répulsion électronique des électrons de valence afin de prédire la géométrie des molécules. L'idée est apparue au Japon en 1939 discutée par Tsuchida,⁶⁶ puis présentée par Sidgwick et Powell à Londres en 1940.⁶⁷ La théorie complète a été introduite en 1957 par Gillespie et Nyholm,⁶⁸ nommée au départ théorie de Nyholm-Gillespie avant de la présenter comme théorie VSEPR en 1963.⁶⁹ Elle s'appuie sur le nombre théorique d'électrons de valence des atomes formant la molécule étudiée.⁷⁰ Au départ, cette théorie n'est donc pas basée sur les concepts de chimie quantique. La théorie VSEPR est également enseignée depuis longtemps afin d'introduire le concept de l'effet des électrons de valence sur la géométrie des molécules.^{71,72}

De plus, la théorie VSEPR a été étendue aux systèmes « *open-shell* » possédant un électron célibataire en considérant, par exemple, l'évolution du comportement électronique d'une même molécule dans l'intervalle de charge $[+, 0, -]$. Un exemple très clair a été exposé par Gillespie et Nyholm avec les molécules NO_2^+ (180°), NO_2 (134°) et NO_2^- (115°) où le dioxyde de nitrogène présente une configuration VSEPR intermédiaire entre son espèce chargée positivement et celle chargée négativement.⁶⁸ Néanmoins, le modèle VSEPR échoue dans le cas de la description géométrique du radical méthyle $\bullet CH_3$ prédit comme étant trigonal pyramidal comme CH_3^- , alors qu'il est en fait trigonal plan.⁷³

Au cours du temps, cette théorie a été revisitée,^{74,75} en y apportant un sens physique basé sur la densité électronique des systèmes et utilisée comme comparaison avec des méthodes d'analyse topologique comme QTAIM,^{76,77,78} à travers les propriétés du laplacien de la densité de charge ou la méthode d'analyse topologique basée sur ELF.

Concepts et théorie de la fonction ELF :

Contrairement à la méthode QTAIM, où le partitionnement de l'espace moléculaire est effectué via la densité électronique donnant uniquement la description spatiale des atomes, la topologie de la fonction ELF explicite des zones de probabilité de présence électronique à

l'échelle subatomique telles que les doublets libres ou les liaisons interatomiques. Comme décrit plus haut, ce concept de description subatomique des électrons ne découle pas de la chimie quantique, mais des modèles de chimie classique tels que le modèle de représentation de *Lewis*, ou le modèle VSEPR qui s'en inspire. Afin de localiser les zones d'intérêt chimique comme les liaisons ou paires d'électrons libres dans une zone de l'espace réel, il est évident que le principe d'exclusion de *Pauli* doit être respecté : deux électrons ne peuvent former une paire d'électrons, libre ou non, si les deux se trouvent dans le même état quantique de spin. La fonction ELF a été introduite par Becke et Edgecombe.⁴⁴ Intégrant dans l'espace réel la probabilité conditionnelle *Hartree-Fock* d'avoir des électrons de même spin échelonnés sur la densité d'énergie cinétique du gaz homogène d'électrons, l'idée est donc de déterminer la probabilité d'appariement d'électrons. L'expression du laplacien de la probabilité conditionnelle est donc :

$$\chi(r) = \frac{D_{\sigma}(r)}{D_{\sigma}^0(r)}$$

avec

$$D_{\sigma}(r) = \tau_{\sigma}(r) - \frac{1}{4} \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(r)|^2}{\rho_{\sigma}(r)}$$

où $\tau_{\sigma}(r)$ est la contribution du spin σ à la densité d'énergie cinétique, et

$$D_{\sigma}^0(r) = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho_{\sigma}^{\frac{5}{3}}(r)$$

est la densité d'énergie cinétique du gaz homogène d'électron de densité $\rho_{\sigma}(r)$. Evidemment, la probabilité de localiser un électron de spin σ alors qu'un autre de même spin est localisé dans ce même espace d'intégration est très faible. Donc plus $\chi(r)$ est élevé, plus la localisation est faible. La fonction ELF a été définie comme fonction lorentzienne de $\chi(r)$ afin d'échelonner la mesure de la localisation d'électron sur l'intervalle $[0,1]$, telle que :

$$\text{ELF} = \frac{1}{1 + \chi^2(r)}$$

Son écriture implique le fait suivant : plus la fonction ELF est élevée, plus les paires d'électrons sont localisées. Grâce à sa condition de localisation, la fonction ELF permet de discerner les différentes couches d'électrons des atomes, à la fois la valence et le cœur, les liaisons interatomiques et les paires libres d'électrons. Plus tard, *Savin et al.* ont également confirmé la validité de la fonction ELF obtenue à partir de calculs DFT en l'étendant aux orbitales *Kohn-Sham*.^{79,80}

Topologie de la fonction ELF :

La topologie de la fonction ELF permet sa représentation graphique, effectuée mathématiquement en lui appliquant un champ de gradients dans l'espace réel considéré. Ceci permet également de quantifier les maxima de la fonction dans l'espace, dans le même esprit que QTAIM, et donc d'obtenir des marqueurs appelés attracteurs correspondant aux cœurs des atomes, aux paires libres des atomes et aux liaisons interatomiques.^{45,81} Ces attracteurs, correspondant à la probabilité maximale d'obtenir une paire d'électrons à une position donnée, sont également entourés de bassins où la probabilité de trouver une paire d'électrons est décroissante, mais non négligeable. C'est pour cela que la fonction ELF concorde avec l'approche VSEPR de *Gillespie* et donc avec le modèle de chimie classique de représentation de *Lewis*. Comme mentionné précédemment, les domaines localisés correspondent donc à des régions d'intérêt chimique et non aux atomes dans les molécules comme avec QTAIM.

Les différents domaines comprenant un minimum ou un maximum de la fonction ELF correspondent à plusieurs cas :

- Les cœurs des atomes sont dénotés $C(A)$ avec A le symbole de l'atome considéré.
- Les doublets non-liants ou paires libres d'électrons sont dénotés $V(A)$, avec V pour valence, et sont appelés bassins monosynaptique car la densité d'électrons correspondante à $V(A)$ est uniquement liée à l'atome A .
- Les bassins disynaptiques $V(A,B)$ correspondent à l'interaction entre les atomes A et B , reliés à la liaison chimique.

D'autres bassins polysynaptiques existent également : par exemple un bassin trisynaptique représente une interaction à trois centres, $V(A,B,C)$, etc. L'atome d'hydrogène est un cas particulier, car l'électron est considéré comme électron de valence. Le bassin monosynaptique $C(H)$ n'existe pas et l'hydrogène est donc pris en compte dans la liaison qu'il forme avec un autre atome. Par exemple, pour une liaison C-H, le bassin correspondant à l'hydrogène est dénoté $V(H,C)$, et est appelé bassin disynaptique protoné.

Un domaine est défini comme un volume confiné par une somme d'isosurfaces. D'un point de vue topologique, un domaine est considéré comme réductible (ou parent) lorsqu'il entoure plus d'un attracteur, et irréductible lorsqu'il n'entoure qu'un attracteur. Autrement dit, en termes de représentation graphique, deux domaines sont irréductibles lorsqu'ils deviennent séparés du domaine parent. Augmenter la valeur d'isosurface de la fonction ELF reliant l'ensemble des domaines (formant donc le domaine parent) permet d'obtenir une estimation

des nœuds de réduction de bassins, aussi appelés points d'interconnexion de bassins,⁸² et de les hiérarchiser. En découle un diagramme de bifurcation des bassins du système complet en fragments et donc l'obtention d'informations sur leurs propriétés chimiques. L'exemple de la localisation des domaines du complexe $\text{Cr}(\text{CO})_6$ est pertinent et bien expliqué par *Matito* et *Solá* dans leur revue.⁸³

Analyse statistique de la fonction ELF :

Une intégration de la densité électronique sur le volume d'un bassin permet de relier à la fois les propriétés obtenues par l'analyse topologique comme l'ordre synaptique du bassin, mais également les phénomènes directement corrélés à la population, tels que le phénomène de transfert de charge. Donc pour un bassin noté Ω_A , l'opérateur de sa population moyenne est exprimé tel que :

$$\bar{N}(\Omega_A) = \int_{\Omega_A} \rho(r) dr$$

Comme montré par *Diner* et *Claverie*,⁸⁴ la population d'un bassin peut être exprimée comme la valeur attendue de l'opérateur population du bassin Ω_i :

$$\hat{N}(\Omega_A) = \sum_i^N \hat{y}(r_i)$$

avec $\hat{y}(r_i) = 1$ si r_i appartient au bassin Ω_A , 0 sinon, N étant le nombre total d'électrons du système. La variance de la population du bassin est donc exprimée comme :

$$\sigma^2(\Omega_A) = \langle (\hat{N}(\Omega_A) - \bar{N}(\Omega_A))^2 \rangle$$

donnant une information sur la délocalisation des électrons du bassin Ω_i . L'opérateur covariance, découlant de l'application de la matrice de covariance répandue en statistique, a été introduit par *Silvi* justement pour quantifier la corrélation entre la population de deux bassins et leurs nombres d'électrons propres exprimée tel que :⁸⁵

$$\widehat{cov}(\Omega_A, \Omega_B) = \hat{N}(\Omega_A)\hat{N}(\Omega_B) - \bar{N}(\Omega_A)\bar{N}(\Omega_B)$$

fournissant une mesure statistique de la délocalisation des électrons au sein des différents bassins impliqués.

Quantités et descripteurs des interactions chimiques :

Le premier descripteur de classification de l'interaction selon l'analyse ELF, dans le même esprit que QTAIM, permet de distinguer deux classes d'interaction chimique avec d'un côté les interactions partageant des électrons (dites « *Shared* »), présentant au moins un bassin polysynaptique entre la valence des atomes considérés, et de l'autre des interactions sans partage d'électrons (dites « *Unshared* ») présentant uniquement des bassins de valence monosynaptiques. Le tableau ci dessous classe les différents types d'interactions :

Type d'interaction	Bassins	Classe
Covalente	Polysynaptique	<i>Shared</i>
Dative	Polysynaptique	<i>Shared</i>
Métallique	Polysynaptique	<i>Shared</i>
Ionique	Monosynaptique	<i>Unshared</i>
Hydrogène	Monosynaptique	<i>Unshared</i>
Electrostatique	Monosynaptique	<i>Unshared</i>

Plusieurs autres quantités permettant de distinguer les interactions *Shared* entre elles, de même que les interactions *Unshared* entre elles, ont également été proposées :

Premièrement, l'analyse de bifurcation des domaines topologiques localisés est utilisée pour fournir des diagrammes d'évolution des domaines. Le changement de topologie au sein du système, représenté par la dissociation de deux bassins en augmentant la valeur de la fonction ELF, permet de déduire un « chemin réactionnel topologique ». Cela permet de déterminer, en analysant les séparations de bassins, le caractère monosynaptique ou polysynaptique des bassins, et donc le caractère covalent ou non de l'interaction. Egalement, l'indice de bifurcation cœur-valence est défini comme étant la différence entre la valeur ELF la plus faible pour laquelle le bassin de cœur est détaché du bassin de valence, et la valeur ELF au point-selle connectant deux domaines. Par exemple, dans le cas d'une interaction X-H, avec X l'atome accepteur ou donneur du proton, cet indice permet de dire si la liaison est considérée comme hydrogène ou non et de classer les interactions X-H en fonction du caractère donneur ou accepteur du proton.^{86,87,88,89}

La caractérisation de la liaison chimique peut également être effectuée à travers le comportement du gradient de la fonction ELF le long du chemin dissociatif de la liaison (rupture d'une liaison). En s'intéressant à la variation du nombre de bassins le long du chemin ($\Delta\mu$) ou, si $\Delta\mu = 0$, à la variation de l'ordre synaptique du bassin de valence impliqué dans l'interaction considérée ($\Delta\sigma$)^{90,91} on peut connaître à la fois la présence de liaison ou non,

mais aussi assurer un suivi dynamique de l'interaction par rapport à la position de l'attracteur. Par exemple, la rupture d'une liaison covalente entre les atomes A et B fait disparaître le bassin disynaptique $V(A,B)$ pour laisser place à deux bassins monosynaptiques $V(A)$ et $V(B)$. Dans ce cas, $\Delta\mu = 1$. La liaison « *unshared* », étant décrite par deux bassins monosynaptiques entre A et B à la position d'équilibre, mais présentant un bassin disynaptique à une distance A-B plus courte est appelée une liaison protovalente.

La multiplicité du bassin disynaptique $V(A,B)$, avec A et B deux atomes distincts, n'est pas directement corrélée à la multiplicité de la liaison A-B. De plus, la localisation de l'attracteur entre A et B n'est pas pertinente en terme de sens chimique mais plus en terme de symétrie purement mathématique du système.

Dans le cas d'un système dominé par un effet mésomère, le bassin disynaptique est composé d'une population électronique environ deux fois supérieur à l'ordre de liaison théorique. L'application de l'opérateur covariance permet d'élucider le caractère plus ou moins dominant des différentes structures mésomères données par des poids.⁹² Ces structures sont appelées structures résonnantes.

La matrice de covariance $\langle \widehat{c\partial v}(\bar{N}(V_{tot}(A)), \bar{N}(V_{tot}(B))) \rangle$ avec V_{tot} comprenant l'ensemble des bassins de la couche de valence des atomes A ou B sauf le bassin disynaptique $V(A,B)$ permet d'obtenir une discrimination des liaisons à 3 électrons et de relier la liaison métallique à l'ordre de liaison théorique.

Un indice de polarisation de liaison est aussi disponible et permet de différencier les liaisons covalentes pures des liaisons covalentes polaires.

La liaison métallique @ ELF :

De même que pour la méthode QTAIM, la liaison métallique est caractérisable via la fonction ELF, mais d'une manière moins subtile. En effet les liaisons métal-métal se situent également entre les interactions « *unshared* » et « *shared* » étant donné que ces liaisons peuvent présenter soit deux bassins monosynaptiques, soit un bassin disynaptique.

IV.5-Complémentarité ELF QTAIM?

Comme il a été montré précédemment, les approches topologiques de la théorie de *Bader* des atomes dans les molécules et de la fonction ELF diffèrent d'un point de vue fondamental. La première se base sur le partitionnement de l'espace moléculaire à travers la topologie de la densité électronique, distinguant des bassins atomiques. La seconde ne se base

pas directement sur la densité électronique elle-même, mais sur la probabilité conditionnelle d'appariement électronique de même spin, qui induit un partitionnement de la densité selon des zones de la molécule d'intérêt chimique telles que les liaisons interatomiques, les doublets non liants et le cœur des atomes, similairement aux modèles de *Lewis* et VSEPR.

La méthode QTAIM, d'avantage utilisée que la méthode ELF dans la littérature comme outil de caractérisation de la liaison chimique, n'est pas exempte de controverses. Par exemple, le principe que la présence d'un point critique de liaison ainsi que son chemin de liaison défini par le gradient de la densité électronique reliant deux bassins atomiques du système étudié soit suffisante pour statuer sur la présence d'une liaison chimique a été fréquemment discuté.^{93,94,95,96,97,98,99}

L'emploi combiné des deux méthodes permet d'obtenir deux résultats différents, certes, mais allant dans le même sens d'interprétation de la liaison chimique. C'est en effet le cas dans l'exemple de l'étude de la polarisation des liaisons de plusieurs systèmes comme *FCN*, *HF*, *HCl*, *HBr* ou *NaCl*, discuté par *Raub et Jansen*.¹⁰⁰

Néanmoins, il a également déjà été montré que les deux méthodes ne conduisent pas à une seule et même interprétation.¹⁰¹ Cela nous rappelle donc que les interprétations tirées de ces deux outils doivent être considérées avec précaution.

IV.6-Les charges atomiques

Charges de *Mulliken* :

Comme illustré pour les charges de *Bader*, de nombreuses propriétés moléculaires découlent de la détermination des charges atomiques, comme les transferts de charge, la polarisation de liaison et donc le type, covalent ou ionique, de cette liaison. *Mulliken* a, en 1955, introduit une première méthode de calcul des charges atomiques basée sur le développement de la fonction d'onde en orbitales atomiques normalisées, servant elles-mêmes à la détermination des orbitales moléculaires normalisées selon la méthode de combinaison des orbitales atomiques (LCAO).¹⁰² Le principe est, à partir des orbitales moléculaires obtenues, de prendre leurs décompositions en orbitales atomiques, pures ou hybrides, puis calculer leurs populations effectives à partir de la matrice densité. Cette matrice densité est composée des coefficients $C_{\lambda i}$ des fonctions de base λ (servant à développer la fonction d'onde) dans les orbitales moléculaires i . Bien que la population électronique introduite par *Mulliken* ait été pendant des années la méthode de référence du calcul des charges atomiques, il a été montré à plusieurs reprises que les charges obtenues dépendent du

jeu de fonctions de base utilisé.¹⁰³ Cette méthode semble également donner des résultats déraisonnables dans le cas de molécules ayant un caractère hautement ionique, comme par exemple des composés impliquant un ou plusieurs atomes de lithium.¹⁰⁴ *Mulliken* lui-même a, plus tard, discuté de résultats non physiques de sa méthode, avec parfois des valeurs négatives de population électronique d'orbitales moléculaires.¹⁰² Ce problème a été résolu par *Löwdin*.

105

Analyse de la population naturelle (NPA) :

L'analyse de population naturelle, introduite par *Reed, Weinstock et Weinhold*,¹⁰⁶ découle directement des orbitales atomiques naturelles. Ces orbitales naturelles, créées arbitrairement pour former un jeu d'orbitales orthogonalisées, comprennent l'ensemble de l'espace de *Hilbert* formé par les orbitales atomiques pures. Les orbitales naturelles sont donc intrinsèques à la fonction d'onde et ne dépendent plus du jeu de fonctions de base utilisé, contrairement à la population de *Mulliken*. Néanmoins, il a été montré que la population converge vers une limite bien définie de population lorsqu'un jeu de fonction de base plus solide est utilisé, résultant d'une meilleure description de la fonction d'onde (sélection d'un « meilleur » Hamiltonien). Par définition, la population atomique naturelle est exprimée selon les éléments diagonaux de la matrice densité moléculaire Γ . Pour un atome A donné, sa population naturelle $q_i(A)$ pour une orbitale naturelle ϕ_i est donnée par :

$$q_i(A) = \langle \phi_i(A) | \Gamma | \phi_i(A) \rangle$$

avec $0 \leq q_i(A) \leq 2$ selon le respect du principe de *Pauli*. La population totale de l'atome A est donc la somme de toutes les contributions q_i sur toutes les orbitales naturelles ϕ_i :

$$q(A) = \sum_i q_i(A)$$

Le nombre total d'électrons du système étant la somme des populations atomiques naturelles sur tous les atomes le composant :

$$N_{\text{électron}} = \sum_A^{N_{\text{atomes}}} q(A)$$

Cette méthode de détermination des charges atomiques a montré de bons accords avec d'autres méthodes théoriques ou bien expérimentales d'analyse de la distribution de charge.^{107,108,109,110}

Comparaison des méthodes de calculs des charges atomiques :

Au-delà de l'ensemble des problèmes conceptuels liés à la décomposition de la densité de charge moléculaire par contribution atomique, il n'existe aujourd'hui pas de méthodologie numérique capable d'obtenir une description robuste et universelle des charges atomiques. Les difficultés créées par l'enjeu d'une telle problématique ont amené la communauté des chimistes théoriciens à débattre de la pertinence de chaque méthode, parfois avec véhémence. Notamment, les auteurs de la méthode des NPA assurent «qu'une autre approche (charges de *Bader*) partitionnant l'espace réel en trois dimensions plutôt que de se baser sur l'espace de *Hilbert*, avec des frontières placées entre les atomes leurs assignant la charge comprise dans l'espace qu'elles forment, existe [...]». Cette méthode est ambiguë dans la localisation de ces frontières et nécessite également un effort numérique plus grand (que les NPA) ». ¹⁰⁶ De son côté, *Bader* a défendu le fait que « les charges atomiques définies en dehors de la physique d'un système ouvert (c'est-à-dire d'un système ayant subi une transformation arbitraire dans le but de se rapprocher d'un modèle, tel que le modèle de *Lewis* pour les NPA), ne peuvent être utilisées pour déterminer les propriétés moléculaires quantiques du système telles que le moment dipolaire ». ¹¹¹ C'est également le cas, entre autre, de la déformation de la densité de charge de *Voronoi* (VDD), ¹¹² méthode introduite par *Fonseca Guerra et al*, basée sur le modèle dit pro-moléculaire, de même que les charges atomiques de *Hirshfeld*, ¹¹³ et plus particulièrement de la déformation de la densité de charge atomique dans une molécule par rapport à une référence, généralement l'atome en question isolé.

Dans l'objectif de fournir un comparatif solide sur le calcul des propriétés moléculaires de l'eau, *Martin et Zipse* discutent de la fiabilité des différentes méthodes de calculs des charges atomiques. ¹¹⁴ Ils confirment que la population de *Mulliken* est sensible aux fonctions de base utilisées pour décrire la fonction d'onde moléculaire. En effet, plus les fonctions de base sont nombreuses et diffuses, plus des recouvrements atomiques apparaissent et induisent des erreurs de partitionnement. Les NPA ne souffrant pas de ce problème de recouvrement grâce à un partitionnement arbitraire des bassins atomiques (NPA orthogonales), l'utilisation de bases diffuses décrivant un espace bien plus grand que l'espace moléculaire amène tout de même parfois à un partitionnement non physique en surestimant le caractère ionique de l'interaction étudiée. Les charges de *Bader* conduisent, dans le cas de l'eau, à un moment dipolaire surestimé.

Conclusion:

En résumé, les charges atomiques, permettant de déterminer les propriétés moléculaires d'un système étudié, sont en majorité déterminées par deux approches : la première à partir de la représentation de la fonction d'onde moléculaire grâce aux fonctions de base utilisées (*Mulliken*, NPA), la seconde en intégrant la densité électronique dans l'espace réel (*Bader*, VDD,...). Je tiens à rappeler que l'intégration de la fonction ELF, contrairement à la densité électronique, ne donne pas une estimation des charges atomiques, mais une information quantitative de la population électronique au sein de zones d'intérêt chimique (liaisons, doublets non liants). L'ensemble de ces méthodes a montré, comme discuté précédemment, une bonne adéquation avec les résultats expérimentaux, comme des échecs sur certains systèmes. La méthode universelle de partitionnement des charges atomiques n'existe donc pas. Je tiens donc, en guise de conclusion, à mentionner le fait que l'interprétation des propriétés moléculaires découlant d'un tel partitionnement doit être pris avec du recul. En effet, les charges atomiques ne sont pas des observables physiques. De plus, s'arrêter à une seule méthode de calcul des propriétés moléculaires est risqué et peut mener à une interprétation erronée. L'utilisation de plusieurs méthodes d'analyse est donc recommandée, ce que nous avons fait tout au long de notre étude et qui sera présentée par la suite.

V- Choix de la méthodologie

Dans ce travail nous souhaitons étudier l'interaction métal-ligand à deux échelles différentes, « moléculaire » (un agrégat métallique avec un ligand) et « surface » (une surface métallique périodique avec un ligand). Pour pouvoir comparer les résultats obtenus à ces deux échelles nous avons décidé d'utiliser la même méthode de calcul de la structure électronique, c'est-à-dire la même fonctionnelle de la densité, aux deux échelles. Il faut donc qu'elle soit accessible dans le programme de calcul moléculaire (Gaussian09)¹¹⁵ et dans le programme de calcul périodique (PWSCF, du package Quantum Espresso 6.0)^{116,117} que nous avons utilisé.

Les principales contraintes viennent du programme PWSCF. Ce programme donne accès à plusieurs fonctionnelles (LDA, GGA, Hybride) et à plusieurs pseudopotentiels pour le traitement en ondes planes. Pour que les calculs en ondes planes soient fiables, les pseudopotentiels doivent être spécifiquement ajustés pour la fonctionnelle avec laquelle ils seront utilisés. Or, il n'existe pas de pseudopotentiel prévu spécifiquement pour des fonctionnelles hybrides dans le logiciel PWSCF. Nous avons donc choisi une fonctionnelle GGA pour laquelle des pseudopotentiels prenant en compte les effets relativistes étaient disponibles pour l'Or et l'Argent, à savoir PBE, couramment utilisée pour étudier des surfaces de ces éléments.^{118,119,120} Mais ce niveau de calcul est-il adapté pour décrire correctement nos systèmes?

Muniz-Miranda et al. ont fourni une réponse à cette question dans un article de 2014.¹²¹ Ils ont fait une étude systématique de plus de 25 fonctionnelles d'échange-corrélation (GGA, meta-GGA, Hybride), dont PBE, sur trois agrégats d'Or couverts de ligands soufrés et phosphorés, choisis pour leurs différences de morphologies ou leurs charges et dont les structures expérimentales étaient disponibles. Leur étude montre que la fonctionnelle PBE, couplée à la base de fonctions gaussiennes avec pseudopotentiels modLAN2DZ,¹²² conduit aux résultats les plus proches des données expérimentales, tant pour les structures que pour les écarts d'énergie entre l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) et l'orbitale vacante de plus basse énergie (LUMO). Le choix de la fonctionnelle PBE nous paraît donc pertinent.

Voici la méthodologie appliquée à chaque échelle :

A l'échelle moléculaire :

Programme de calcul : Gaussian09

Méthode de calcul : PBE

Jeu de bases gaussiennes : modLAN2DZ pour Au et Ag.
6-311++G(2d,2p) pour S,C,H.¹²³

Les fichiers .wfx et .wfn nécessaires aux analyses topologiques ont été générés à ce niveau de calculs pour les structures optimisées.

Les analyses QTAIM ont été réalisées à partir du programme AIMALL.¹²⁴

Les analyses ELF ont été réalisées à partir du programme TopMod.¹²⁵

Les analyses NBO ont été réalisées à partir du programme NBO 6.0.¹²⁶

A l'échelle surface:

Programme de calcul : PWSCF (QuantumEspresso 6.0)

Méthode de calcul : PBE

Pseudopotentiels utilisés : pseudopotentiels ultrasoft avec correction relativiste pour PBE, fourni avec QuantumEspresso et provenant de pslibrary.¹²⁷

Cutoff sur la fonction d'onde : 50 Rydberg

Cutoff sur la densité : 300 Rydberg

Critère de convergence :

Pour le calcul de l'énergie :

10^{-8} Rydberg

Pour l'optimisation de géométrie :

sur les forces : 10^{-4} u.a.

sur l'énergie : 10^{-6} Rydberg

Les logiciels et la démarche utilisés pour les analyses topologiques sur les surfaces seront décrits dans le chapitre III.

Les logiciels de visualisations suivants ont été utilisés au cours de nos travaux :

Molden¹²⁸

VMD¹²⁹

Avogadro¹³⁰

VI- Bibliographie

- ¹ Szabo, A., & Ostlund, N. S. (1982). *Modern theoretical chemistry*.
- ² Koch, W., & Holthausen, M. C. (2000). *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. WILEY-VCH, Verlag GmbH.
- ³ Roothaan, C. C. J. (1960). "Self-consistent field theory for open shells of electronic systems". *Reviews of modern physics*, 32(2), 179.
- ⁴ Pople, J. A., & Nesbet, R. (1954). "Self-consistent orbitals for radicals". *The Journal of Chemical Physics*, 22(3), 571-572.
- ⁵ Löwdin, P. O. (1959). "Scaling problem, virial theorem, and connected relations in quantum mechanics". *Journal of Molecular Spectroscopy*, 3(1-6), 46-66.
- ⁶ Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). "Inhomogeneous electron gas". *Physical review*, 136(3B), B864.
- ⁷ Thomas, L. H. (1927, January). "The calculation of atomic fields". *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5), 542-548.
- ⁸ Fermi, E. (1928). "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente". *Zeitschrift für Physik*, 48(1-2), 73-79.
- ⁹ Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). "Self-consistent equations including exchange and correlation effects". *Physical review*, 140(4A), A1133.
- ¹⁰ Gomes, J. R., Fajín, J. L., Cordeiro, M. N. D. S., Teixeira, C., Gomes, P., Pillai, R. S., ... & Jorge, M. (2013). "Density Functional Treatment of Interactions and Chemical Reactions at Interfaces". *Density Functional Theory: Principles, Applications and Analysis*, 1-58.
- ¹¹ Perdew, J. P., & Schmidt, K. (2001). "Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy". *AIP Conference Proceedings*, 577(1), 1-20.
- ¹² Slater, J. C., & Phillips, J. C. (1974). "Quantum theory of molecules and solids Vol. 4: the self-consistent field for molecules and solids". *Physics Today*, 27, 49.
- ¹³ Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). "Ground state of the electron gas by a stochastic method". *Physical Review Letters*, 45(7), 566-569.
- ¹⁴ Vosko, S. H., Wilk, L., & Nusair, M. (1980). "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis". *Canadian Journal of physics*, 58(8), 1200-1211.
- ¹⁵ Labanowski, J. K., & Andzelm, J. W. (Eds.). (2012). *Density functional methods in chemistry*. Springer Science & Business Media.
- ¹⁶ Becke, A. D. (1997). "Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functional". *The Journal of chemical physics*, 107(20), 8554-8560.
- ¹⁷ Staroverov, V. N., Scuseria, G. E., Tao, J., & Perdew, J. P. (2003). "Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes". *The Journal of chemical physics*, 119(23), 12129-12137.
- ¹⁸ Becke, A. D. (1988). "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour". *Physical review A*, 38(6), 3098.
- ¹⁹ Gill, P. M. (1996). "A new gradient-corrected exchange functional". *Molecular Physics*, 89(2), 433-445.

-
- ²⁰ Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). "Generalized gradient approximation made simple". *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- ²¹ Perdew, J. P. (1986). "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas". *Physical Review B*, 33(12), 8822.
- ²² Burke, K., Perdew, J. P., & Wang, Y. (1998). "Derivation of a generalized gradient approximation: The PW91 density functional". *Electronic density functional theory*, Springer, Boston, MA.
- ²³ Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density". *Physical review B*, 37(2), 785.
- ²⁴ Becke, A. D. (1993). "A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories". *The Journal of chemical physics*, 98(2), 1372-1377.
- ²⁵ Adamo, C., & Barone, V. (1999). "Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model". *The Journal of chemical physics*, 110(13), 6158-6170.
- ²⁶ Grimme, S. (2006). "Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction". *Journal of computational chemistry*, 27(15), 1787-1799.
- ²⁷ Austin, A., Petersson, G. A., Frisch, M. J., Dobek, F. J., Scalmani, G., & Throssell, K. (2012). "A density functional with spherical atom dispersion terms". *Journal of chemical theory and computation*, 8(12), 4989-5007.
- ²⁸ Iikura, H., Tsuneda, T., Yanai, T., & Hirao, K. (2001). "A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functional". *The Journal of Chemical Physics*, 115(8), 3540-3544.
- ²⁹ Gerber, I. C., & Angyán, J. G. (2005). "Hybrid functional with separated range". *Chemical physics letters*, 415(1-3), 100-105.
- ³⁰ Ulian, G., Tosoni, S., & Valdrè, G. (2013). "Comparison between Gaussian-type orbitals and plane wave ab initio density functional theory modeling of layer silicates: Talc [Mg₃Si₄O₁₀ (OH)₂] as model system". *The Journal of chemical physics*, 139(20), 204101.
- ³¹ Finocchi, F. (2011). *Density Functional Theory for Beginners: Basic Principles and Practical Approaches*.
- ³² Martin, R. M., (2004). *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press.
- ³³ Dovesi, R., Civalieri, B., Orlando, R., Roetti, C., & Saunders, V. R. (2005). "Ab initio quantum simulation in solid state chemistry". *Reviews in computational chemistry*, 21, 1
- ³⁴ Pyykko, P. (1988). "Relativistic effects in structural chemistry". *Chemical Reviews*, 88(3), 563-594.
- ³⁵ Pyykko P. & Desclaux J.P. (1979). "Relativity and the periodic system of elements", *Accounts of Chemical Research*, 12(8), 276-281.
- ³⁶ Pyykkö, P. (2004). "Theoretical chemistry of gold". *Angewandte Chemie International Edition*, 43(34), 4412-4456.
- ³⁷ Pyykkö, P. (2005). "Theoretical chemistry of gold. II". *Inorganica Chimica Acta*, 358(14), 4113-4130.
- ³⁸ Pyykkö, P. (2008). "Theoretical chemistry of gold. III". *Chemical Society Reviews*, 37(9), 1967-1997.
- ³⁹ Reiher, M. (2006). "Douglas–Kroll–Hess Theory: a relativistic electrons-only theory for chemistry". *Theoretical Chemistry Accounts*, 116(1-3), 241-252.

-
- ⁴⁰ Fukui, K., Yonezawa, T., & Shingu, H. (1952). "A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons". *The Journal of Chemical Physics*, 20(4), 722-725.
- ⁴¹ Löwdin, P. O. (1955). "Quantum theory of many-particle systems. I. Physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction". *Physical Review*, 97(6), 1474.
- ⁴² Reed, A. E., Curtiss, L. A., & Weinhold, F. (1988). "Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint". *Chemical Reviews*, 88(6), 899-926.
- ⁴³ Löwdin, P. O. (1966). *Quantum Theory of Atoms, Molecules, and the Solid State*. Academic Press.
- ⁴⁴ Becke, A. D., & Edgecombe, K. E. (1990). "A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems". *The Journal of chemical physics*, 92(9), 5397-5403.
- ⁴⁵ Silvi, B., & Savin, A. (1994). "Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions". *Nature*, 371(6499), 683.
- ⁴⁶ Bader, R. F. W., & Nguyen-Dang, T. T. (1981). "Quantum theory of atoms in molecules—Dalton revisited". *Advances in Quantum Chemistry*, 14, 63-124.
- ⁴⁷ Bader, R. F. W., (1990). *Atoms in molecules: a quantum theory*. Oxford University Press
- ⁴⁸ Coppens, P. (1997). *X-ray charge densities and chemical bonding (Vol. 4)*. International Union of Crystallography.
- ⁴⁹ Bader, R. F., & Essén, H. (1984). "The characterization of atomic interactions". *The Journal of chemical physics*, 80(5), 1943-1960.
- ⁵⁰ Popelier, P. L. A., & Logothetis, G. (1998). "Characterization of an agostic bond on the basis of the electron density". *Journal of organometallic chemistry*, 555(1), 101-111.
- ⁵¹ Gillespie, R. J., & Popelier, P. L. (2001). *Chemical bonding and molecular geometry*. Oxford University Press,
- ⁵² Bader, R. F. W., MacDougall, P. J., & Lau, C. D. H. (1984). Bonded and nonbonded charge concentrations and their relation to molecular geometry and reactivity. *Journal of the American Chemical Society*, 106(6), 1594-1605.
- ⁵³ Lepetit, C., Fau, P., Fajerweg, K., Kahn, M. L., & Silvi, B. (2017). « Topological analysis of the metal-metal bond: A tutorial review". *Coordination Chemistry Reviews*, 345, 150-181.
- ⁵⁴ Cremer, D., & Kraka, E. (1984). "Chemical bonds without bonding electron density—does the difference electron-density analysis suffice for a description of the chemical bond?". *Angewandte Chemie International Edition in English*, 23(8), 627-628.
- ⁵⁵ Kraka, E., & Cremer, D. (1992). "Description of chemical reactions in terms of the properties of the electron density". *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 255, 189-206.
- ⁵⁶ Espinosa, E., Alkorta, I., Elguero, J., & Molins, E. (2002). « From weak to strong interactions: a comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X–H... F–Y systems". *The Journal of chemical physics*, 117(12), 5529-5542.
- ⁵⁷ Bianchi, R., Gervasio, G., & Marabello, D. (2000). "Experimental electron density analysis of Mn₂(CO)₁₀: metal–metal and metal–Ligand bond characterization". *Inorganic chemistry*, 39(11), 2360-2366.
- ⁵⁸ Macchi, P., Proserpio, D. M., & Sironi, A. (1998). "Experimental electron density in a transition metal dimer: metal–metal and metal–ligand bonds". *Journal of the American Chemical Society*, 120(51), 13429-13435.

-
- ⁵⁹ Macchi, P., & Sironi, A. (2003). "Chemical bonding in transition metal carbonyl clusters: complementary analysis of theoretical and experimental electron densities". *Coordination chemistry reviews*, 238, 383-412.
- ⁶⁰ Aray, Y., Rodriguez, J., & Vega, D. (2000). "Topology of the electron density and cohesive energy of the face-centered cubic transition metals". *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(19), 4608-4612.
- ⁶¹ Gervasio, G., Bianchi, R., & Marabello, D. (2004). "About the topological classification of the metal-metal bond". *Chemical physics letters*, 387(4-6), 481-484.
- ⁶² Jenkins, S. (2002). "Direct space representation of metallicity and structural stability in SiO solids". *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(43), 10251.
- ⁶³ Jenkins, S., Ayers, P. W., Kirk, S. R., Mori-Sánchez, P., & Pendás, A. M. (2009). "Bond metallicity of materials from real space charge density distributions". *Chemical Physics Letters*, 471(1-3), 174-177.
- ⁶⁴ Mori-Sánchez, P., Pendás, A. M., & Luaña, V. (2002). "A classification of covalent, ionic, and metallic solids based on the electron density". *Journal of the American Chemical Society*, 124(49), 14721-14723.
- ⁶⁵ Lewis, G. N. (1923). *Valence and the Structure of Atoms and Molecules* (No. 14). Chemical Catalog Company, Incorporated.
- ⁶⁶ Tsuchida, R. (1939). "A New Simple Theory of Valency". *Nippon Kagaku Kaishi*, 60, 245-256.
- ⁶⁷ Sidgwick, N. V., & Powell, H. M. (1940). "Bakerian Lecture: Stereochemical types and valency groups". *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 176(965), 153-180.
- ⁶⁸ Gillespie, A. R., & Nyholm, R. S. (1957). "Inorganic stereochemistry". *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 11(4), 339-380.
- ⁶⁹ Gillespie, R. J. (1963). "The valence-shell electron-pair repulsion (VSEPR) theory of directed valency". *Journal of Chemical Education*, 40(6), 295.
- ⁷⁰ Gillespie, R. J., & Hargittai, I. (2013). *The VSEPR model of molecular geometry*. Courier Corporation.
- ⁷¹ Gillespie, R. J., & Matta, C. F. (2001). "Teaching the VSEPR model and electron densities". *Chemistry Education Research and Practice*, 2(2), 73-90.
- ⁷² Gillespie, R. J. (2004). "Teaching molecular geometry with the VSEPR model". *Journal of Chemical Education*, 81(3), 298.
- ⁷³ Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A. (2006). *Modern Physical Organic Chemistry*. University Science Books.
- ⁷⁴ Gillespie, R. J. (1992). "The VSEPR model revisited". *Chemical Society Reviews*, 21(1), 59-69.
- ⁷⁵ Gillespie, R. J. (1992). "Electron densities and the VSEPR model of molecular geometry". *Canadian Journal of Chemistry*, 70(3), 742-750.
- ⁷⁶ Bader, R. F., Gillespie, R. J., & MacDougall, P. J. (1988). "A physical basis for the VSEPR model of molecular geometry". *Journal of the American Chemical Society*, 110(22), 7329-7336.
- ⁷⁷ MacDougall, P. J., Hall, M. B., Bader, R. F., & Cheeseman, J. R. (1989). "Extending the VSEPR model through the properties of the Laplacian of the charge density". *Canadian Journal of Chemistry*, 67(11), 1842-1846.

-
- ⁷⁸ Malcolm, N. O., & Popelier, P. L. (2003). "The full topology of the Laplacian of the electron density: scrutinising a physical basis for the VSEPR model". *Faraday discussions*, 124, 353-363.
- ⁷⁹ Savin, A., Becke, A. D., Flad, J., Nesper, R., Preuss, H., & Von Schnering, H. G. (1991). A new look at electron localization. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 30(4), 409-412.
- ⁸⁰ Savin, A., Nesper, R., Wengert, S., & Fässler, T. F. (1997). "ELF: The electron localization function". *Angewandte Chemie International Edition in English*, 36(17), 1808-1832.
- ⁸¹ Häussermann, U., Wengert, S., & Nesper, R. (1994). "Unequivocal Partitioning of Crystal Structures, Exemplified by Intermetallic Phases Containing Aluminum". *Angewandte Chemie International Edition in English*, 33(20), 2073-2076.
- ⁸² Kohout, M., Wagner, F. R., & Grin, Y. (2002). "Electron localization function for transition-metal compounds". *Theoretical Chemistry Accounts*, 108(3), 150-156.
- ⁸³ Matito, E., & Solà, M. (2009). "The role of electronic delocalization in transition metal complexes from the electron localization function and the quantum theory of atoms in molecules viewpoints". *Coordination Chemistry Reviews*, 253(5-6), 647-665.
- ⁸⁴ Claverie, P., & Diner, S. (1976). "Statistical and stochastic aspects of the delocalization problem in quantum mechanics". *Localization and delocalization in quantum chemistry*. Springer, Dordrecht.
- ⁸⁵ Silvi, B. (2004). "How topological partitions of the electron distributions reveal delocalization". *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(2), 256-260.
- ⁸⁶ Fuster, F., & Silvi, B. (2000). "Does the topological approach characterize the hydrogen bond?". *Theoretical Chemistry Accounts*, 104(1), 13-21.
- ⁸⁷ Alikhani, M. E., Fuster, F., & Silvi, B. (2005). "What can tell the topological analysis of ELF on hydrogen bonding?". *Structural Chemistry*, 16(3), 203-210.
- ⁸⁸ Gutierrez-Oliva, S., Joubert, L., Adamo, C., Bulat, F. A., Zagal, J. H., & Toro-Labbe, A. (2006). "Bridging the gap between the topological and orbital description of hydrogen bonding: The case of the formic acid dimer and its sulfur derivatives". *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(15), 5102-5107.
- ⁸⁹ Silvi, B., & Ratajczak, H. (2016). "Hydrogen bonding and delocalization in the ELF analysis approach". *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(39), 27442-27449.
- ⁹⁰ Krokidis, X., Noury, S., & Silvi, B. (1997). "Characterization of elementary chemical processes by catastrophe theory". *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(39), 7277-7282.
- ⁹¹ Thom, R. (1972). "Stabilité structurelle et morphogénèse—Essai d’une théorie générale des modèles". *Reading Massachussets*.
- ⁹² Pilme, J., Silvi, B., & Alikhani, M. E. (2005). "Comparative Study of the Bonding in the First Series of Transition Metal 1: 1 Complexes M–L (M= Sc,..., Cu; L= CO, N₂, C₂H₂, CN-, NH₃, H₂O, and F-)". *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(44), 10028-10037.
- ⁹³ Bader, R. F. (1998). "A bond path: a universal indicator of bonded interactions". *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(37), 7314-7323.
- ⁹⁴ Bader, R. F. (2006). "Pauli repulsions exist only in the eye of the beholder". *Chemistry—A European Journal*, 12(10), 2896-2901.
- ⁹⁵ Cioslowski, J., & Mixon, S. T. (1992). "Topological properties of electron density in search of steric interactions in molecules: electronic structure calculations on ortho-substituted biphenyls". *Journal of the American Chemical Society*, 114(11), 4382-4387.

-
- ⁹⁶ Haaland, A., Shorokhov, D. J., & Tverdova, N. V. (2004). "Topological analysis of electron densities: is the presence of an atomic interaction line in an equilibrium geometry a sufficient condition for the existence of a chemical bond?". *Chemistry—A European Journal*, 10(18), 4416-4421.
- ⁹⁷ Poater, J., Solà, M., & Bickelhaupt, F. M. (2006). "Hydrogen–Hydrogen Bonding in Planar Biphenyl, Predicted by Atoms-In-Molecules Theory, Does Not Exist". *Chemistry—A European Journal*, 12(10), 2889-2895.
- ⁹⁸ Bader, R. F., & Fang, D. C. (2005). "Properties of atoms in molecules: caged atoms and the Ehrenfest force". *Journal of chemical theory and computation*, 1(3), 403-414.
- ⁹⁹ Poater, J., Bickelhaupt, F. M., & Solà, M. (2007). "Didehydrophenanthrenes: Structure, Singlet–Triplet Splitting, and Aromaticity". *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(23), 5063-5070.
- ¹⁰⁰ Raub, S., & Jansen, G. (2001). "A quantitative measure of bond polarity from the electron localization function and the theory of atoms in molecules". *Theoretical Chemistry Accounts*, 106(3), 223-232.
- ¹⁰¹ Matito, E., Poater, J., Bickelhaupt, F. M., & Sola, M. (2006). "Bonding in Methylalkalimetals (CH₃M)_n (M= Li, Na, K; n= 1, 4). Agreement and Divergences between AIM and ELF Analyses". *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(14), 7189-7198.
- ¹⁰² Mulliken, R. S. (1955). "Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I". *The Journal of Chemical Physics*, 23(10), 1833-1840.
- ¹⁰³ Lüthi, H. P., Ammeter, J. H., Almlöf, J., & Faegri Jr, K. (1982). "How well does the Hartree–Fock model predict equilibrium geometries of transition metal complexes? Large-scale LCAO–SCF studies on ferrocene and decamethylferrocene". *The Journal of Chemical Physics*, 77(4), 2002-2009.
- ¹⁰⁴ Collins, J. B., & Streitwieser Jr, A. (1980). "Integrated spatial electron populations in molecules: Application to simple molecules". *Journal of Computational Chemistry*, 1(1), 81-87.
- ¹⁰⁵ Löwdin, P. O. (1950). "On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals". *The Journal of Chemical Physics*, 18(3), 365-375.
- ¹⁰⁶ Reed, A. E., Weinstock, R. B., & Weinhold, F. (1985). "Natural population analysis". *The Journal of Chemical Physics*, 83(2), 735-746.
- ¹⁰⁷ von Ragué Schleyer, P., & Pople, J. A. (1986). "The reaction of lithium with hydrogen. a model ab initio study". *Chemical physics letters*, 129(5), 475-480.
- ¹⁰⁸ Bestmann, H. J., Kos, A. J., Witzgall, K., & Schleyer, P. V. R. (1986). "Phosphinalkylene, 47. Heterosubstituenteneinflüsse auf die Stabilität von Phosphoniumyliden. Eine ab-initio-MO-Studie". *Chemische Berichte*, 119(4), 1331-1349.
- ¹⁰⁹ Rajca, A., Streitwieser Jr, A., & Tolbert, L. M. (1987). "Ab initio study of 2, 3-dilithiopropene". *Journal of the American Chemical Society*, 109(6), 1790-1792.
- ¹¹⁰ Kaufmann, E., Streitwieser Jr, A., Halpern, M., Schleyer, P. V. R., & Gronert, S. (1987). "Structures and energies of main-group metal formyl complexes. Mechanism of the reaction of lithium hydride with carbon monoxide". *Journal of the American Chemical Society*, 109(9), 2553-2559.
- ¹¹¹ Bader, R. F., & Matta, C. F. (2004). "Atomic charges are measurable quantum expectation values: a rebuttal of criticisms of QTAIM charges". *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(40), 8385-8394.
- ¹¹² Fonseca Guerra, C., Handgraaf, J. W., Baerends, E. J., & Bickelhaupt, F. M. (2004). "Voronoi deformation density (VDD) charges: Assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD methods for charge analysis". *Journal of computational chemistry*, 25(2), 189-210.
- ¹¹³ Hirshfeld, F. L. (1977). "Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities". *Theoretica chimica acta*, 44(2), 129-138.

-
- ¹¹⁴ Martin, F., & Zipse, H. (2005). "Charge distribution in the water molecule—a comparison of methods". *Journal of computational chemistry*, 26(1), 97-105.
- ¹¹⁵ Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M., Cheeseman, J. R., ... & Nakatsuji, H. (2009). Gaussian 09, Revision D. 01, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT.
- ¹¹⁶ Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... & Dal Corso, A. (2009). "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials". *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39), 395502.
- ¹¹⁷ Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Nardelli, M. B., Calandra, M., ... & Colonna, N. (2017). "Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO". *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46), 465901.
- ¹¹⁸ Meena, S. K., Goldmann, C., Nassoko, D., Seydou, M., Marchandier, T., Moldovan, S., ... & Portehault, D. (2017). "Nanophase segregation of self-assembled monolayers on gold nanoparticles". *ACS nano*, 11(7), 7371-7381.
- ¹¹⁹ Grönbeck, H., Curioni, A., & Andreoni, W. (2000). "Thiols and disulfides on the Au (111) surface: the headgroup– gold interaction". *Journal of the American Chemical Society*, 122(16), 3839-3842.
- ¹²⁰ Goh, J. Q., Malola, S., Häkkinen, H., & Akola, J. (2015). "Silver Sulfide Nanoclusters and the Superatom Model". *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(3), 1583-1590.
- ¹²¹ Muniz-Miranda, F., Menziani, M. C., & Pedone, A. (2014). Assessment of exchange-correlation functionals in reproducing the structure and optical gap of organic-protected gold nanoclusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(14), 7532-7544.
- ¹²² Couty, M., & Hall, M. B. (1996). "Basis sets for transition metals: Optimized outer p functions". *Journal of computational chemistry*, 17(11), 1359-1370.
- ¹²³ Frisch, M. J., Pople, J. A., & Binkley, J. S. (1984). "Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets". *The Journal of chemical physics*, 80(7), 3265-3269.
- ¹²⁴ AIMALL (version 17.11.4), Keith TA, *et al.* TK Gristmill Software. Overland Park KS, USA, (aim.tkgristmill.com), 2017.
- ¹²⁵ Noury, S., Krokidis, X., Fuster, F., & Silvi, B. (1999). "Computational tools for the electron localization function topological analysis". *Computers & chemistry*, 23(6), 597-604.
- ¹²⁶ Glendening, E. D., Badenhoop, J. K., Reed, A. E., Carpenter, J. E., Bohmann, J. A., Morales, C. M., ... & Weinhold, F. (2013). "Natural bond orbital analysis program: NBO 6.0". Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI.; <http://nbo6.chem.wisc.edu/>
- ¹²⁷ Dal Corso, A. (2014). "Pseudopotentials periodic table: From H to Pu". *Computational Materials Science*, 95, 337-350.
- ¹²⁸ Schaftenaar, G., & Noordik, J. H. (2000). "Molden: a pre-and post-processing program for molecular and electronic structures". *Journal of computer-aided molecular design*, 14(2), 123-134.
- ¹²⁹ Humphrey, W., Dalke, A., & Schulten, K. (1996). "VMD: visual molecular dynamics". *Journal of molecular graphics*, 14(1), 33-38.
- ¹³⁰ Hanwell, M. D., Curtis, D. E., Lonie, D. C., Vandermeersch, T., Zurek, E., & Hutchison, G. R. (2012). "Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform". *Journal of cheminformatics*, 4(1), 17.

Chapitre II

Etude de l'interaction

métal-ligand

à l'échelle moléculaire

Notre travail à l'échelle moléculaire est focalisé sur la problématique de modéliser et caractériser la nature chimique de l'interaction de groupement thiol (RSH) et de groupement sulfenyle (RS) avec certains défauts représentatifs des nanoparticules, à savoir leurs bords, leurs sommets et les ad-atomes présents sur une surface cristalline.

Dans un premier temps, nous discuterons du choix de nos monomères modèles (molécules et agrégats métalliques). En se servant de ces monomères comme exemple, nous les présenterons à travers nos outils d'analyse de la liaison chimique à la fois dans l'optique d'extraire un jeu de données de base dont nous pourrions suivre l'évolution après formation des complexes métal-ligand, mais également de familiariser le lecteur avec les vastes notions de topologie, de charges atomiques et d'orbitales localisées.

Ensuite, nous tenterons de caractériser la nature chimique des interactions mises en jeu au sein des complexes RSH-métal, puis au sein des complexes RS-métal obtenus en suivant l'évolution des données d'analyse de la liaison chimique par rapport aux jeux de données obtenus sur nos monomères isolés.

I- Les ligands modèles

Comme expliqué précédemment, des thiols (RSH ; R = groupement aliphatique) sont couramment utilisés comme ligands afin de contrôler la taille et la forme des nanoparticules d'Or et d'Argent lors de synthèses chimiques. La couche de passivation des nanoparticules est composée, *in fine*, de thiolates (RS^-) avec les atomes de soufre au contact du métal et les groupements aliphatiques dirigés vers l'extérieur, interagissant entre eux par des effets stériques et des interactions de type *van der Waals*.

Notre objectif est de comprendre l'interaction métal-ligand dans le cas d'une unique molécule, un thiol ou un thiolate. Cette étude sera consacrée uniquement à l'interaction de l'atome de soufre avec la partie métallique. Une nanoparticule étant neutre, les deux molécules les plus simples pouvant être envisagées sont H_2S et HS^\bullet . Plusieurs études ont déjà été consacrées à l'interaction de ces deux molécules avec des agrégats métalliques d'Or ou d'Argent.¹ Néanmoins, il a été montré que les effets inductifs des groupements aliphatiques reliés au soufre renforcent la liaison métal-soufre.^{2,3} H_2S et HS^\bullet ne nous semblent donc pas suffisamment représentatifs de l'interaction métal-ligand. *A contrario*, des groupements aliphatiques trop grands accentuent les risques d'interactions secondaires, augmentent les temps de calcul et complexifient l'analyse.

Notre choix s'est donc porté vers le méthyle thiol (MeSH) et le méthyle sulfenyle (MeS[•]), plus communément appelé méthyle thiol radicalaire ou méthyle thiolate radicalaire dans la littérature, également étudiés en interaction avec des agrégats métalliques.⁴ L'intérêt principal de ces ligands est qu'ils présentent un simple groupement méthyle, à la fois groupement le plus neutre possible en termes d'influence électronique sur le soufre et suffisamment représentatif des molécules utilisées lors de synthèses chimiques, et permettant d'atteindre des temps de calculs numériques acceptables.

I.1-Paramètres structuraux

Ces molécules ont été optimisées dans leur état électronique le plus stable à savoir un singulet à couche fermée pour MeSH et doublet à couche ouverte pour MeS[•]. Les structures obtenues sont reportées sur la Figure 9.

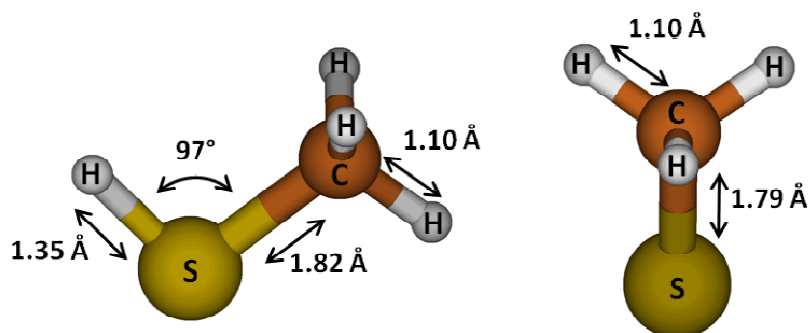


Figure 9 : Structures optimisées des molécules MeSH (gauche) et MeS[•] (droite) au niveau PBE/6-311++G(2d,2p).

MeSH possède un plan de symétrie (H-S-C) et appartient donc au groupe de symétrie C_s . L'atome de soufre de la molécule MeSH présente un caractère pseudo-tétraédrique déformé avec un angle H-S-C de 97° inférieur à 109° lié de l'influence des deux doublets non-liants du soufre, comme attendu dans la configuration VSEPR théorique AX_2E_2 .

MeS[•] appartient au groupe C_{3v} , l'axe C_3 étant confondu avec la liaison S-C. La distance interatomique C-H est équivalente à celle présente dans le méthyle thiol, de même que les angles H-C-H au sein du méthyle (109°). Les distances interatomiques S-C ne changent pas de manière significative entre le MeSH (1.82 Å) et le MeS[•] (1.79 Å).

I.2-ELF

Les bassins ELF de ces deux molécules sont représentés sur la Figure 10 pour une valeur de la fonction ELF de 0.91. Les deux molécules possèdent un bassin de cœur C(S) et C(C) sur les atomes de soufre et de carbone et un bassin de valence disynaptique entre le

soufre et le carbone $V(S,C)$, correspondant à la liaison S-C, non visibles à cette valeur ELF. Les deux molécules possèdent également trois bassins de valence disynaptiques protonés au niveau du groupement méthyle $V(H,C)$, correspondant aux liaisons C-H et peuplés de 2 électrons chacun, deux bassins de valence monosynaptiques irréductibles $V(S)$ appartenant à l'atome de soufre et, dans le cas de MeSH, un bassin de valence disynaptique protoné $V(H,S)$ correspondant à la liaison S-H et peuplé de 2 électrons.

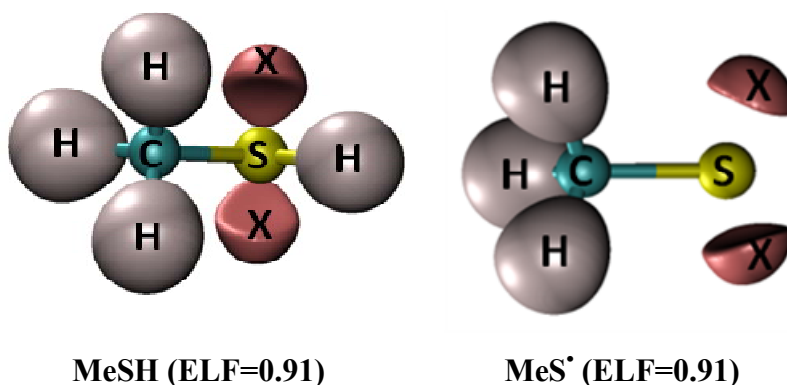


Figure 10 : Bassins de valence monosynaptiques irréductibles $V(S)$ de l'atome de soufre (en rouge), leurs attracteurs respectifs (X) ainsi que les bassins de valence disynaptiques protonés (en gris) pour les deux molécules.

Au sein du MeSH, les deux bassins de valence monosynaptiques irréductibles du soufre $V(S)$ sont chacun caractérisés par un attracteur X formant des angles X-S-H de 109° et X-S-X de 123° : le soufre possède donc un environnement tétraédrique déformés par la répulsion entre ses 2 doublets, en accord avec une configuration VSEPR de type AX_2E_2 . La population électronique présente dans les deux bassins $V(S)$ est de $2.3 e^-$ et $2.2 e^-$, correspondant bien aux deux doublets non-liants de l'atome de soufre. L'excès de population de $0.5 e^-$ sur l'ensemble des deux bassins $V(S)$ provient en fait du bassin de valence disynaptique $V(S,C)$ qui ne contient que $1.5 e^-$. L'atome de soufre du MeSH respecte la règle de l'octet avec 4 électrons non liants.

En ce qui concerne le MeS*, l'atome de soufre est entouré de part et d'autre de deux bassins de valence monosynaptiques $V(S)$, chacun caractérisé par un attracteur et peuplé de $2.7 e^-$. Le bassin disynaptique $V(S,C)$ correspondant à la liaison S-C est, lui, peuplé de $1.6 e^-$. Une fois l'excès d'électrons provenant de la liaison S-C corrigé, la population des deux bassins $V(S)$ est égale à $2.5 e^-$. L'électron « célibataire » du soufre ne forme pas de troisième bassin, mais se répartit équitablement sur les deux bassins $V(S)$ et conduit à un angle X-S-X de 143° . Le soufre adopte une configuration trigonale plane distordue AXE_2 (AE_3 ou AX_3 étant trigonal parfait). L'atome du soufre du MeS* ne respecte pas la règle de l'octet avec 7

électrons dans son environnement chimique. Comme dans le cas du radical $\cdot\text{CH}_3$, la théorie VSEPR étendue aux radicaux ne fonctionne pas. MeS^\bullet adopte une structure identique à MeS^+ et non une structure intermédiaire entre MeS^- et MeS^+ comme l'illustre ELF sur la Figure 11.

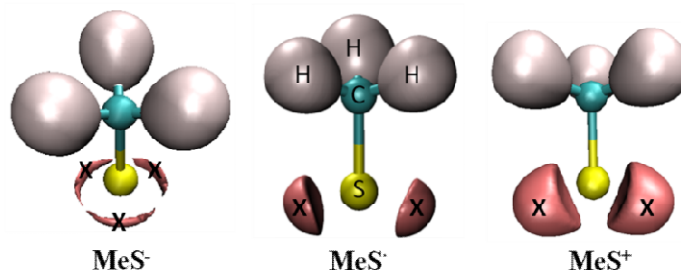


Figure 11 : Bassins de valence monosynaptiques du soufre (rouge) pour MeS^- , MeS^\bullet et MeS^+ ainsi que leurs attracteurs respectifs (X) (ELF=0.91).

I.3-NBO

L'analyse orbitale NBO a été effectuée sur MeSH et MeS^\bullet . Des orbitales liantes sont présentes entre les atomes d'hydrogène et l'atome de carbone, peuplées de 2 électrons et équivalentes entre le méthyle thiol et le méthyle sulfenyle. Nous nous focaliserons sur les données relatives à l'environnement orbitalaire du soufre dans les deux molécules. Ces données sont rassemblées dans le Tableau 2 et représentées schématiquement sur la Figure 12 pour MeSH et sur la Figure 13 pour MeS^\bullet .

MeSH				MeS[•]			
Orbitales	% 3s	% 3p	Occ.	Orbitales	% 3s	% 3p	Occ.
σ (S-C)	15	85	2	σ (S-C)	15	85	2
n.l. ₁ (S)	70	30	2	n.l. ₁ (S)	85	15	2
n.l. ₂ (S)	0	100	2	n.l. ₂ (S)	0	100	2
σ (S-H)	15	85	2	n.l. ₃ (S)	0	100	1 (α)

Tableau 2: Orbitales naturelles NBO impliquant l'atome de soufre dans les molécules MeSH et MeS^\bullet . Leurs types (σ : liantes ; n.l. : non liantes), la contribution orbitale du soufre et leurs occupations électroniques (Occ.) sont aussi reportés.

D'après les données NBO, les deux molécules possèdent un doublet non liant n.l.₂ (S) composé d'une orbitale 3p. L'atome de soufre dans MeSH présente une hybridation sp^2 , conduisant à une orbitale sp^2 impliquée dans l'orbitale liante σ (S-C), une orbitale sp^2 impliquée dans l'orbitale liante σ (S-H), et enfin la dernière orbitale sp^2 décrit le doublet non liant n.l.₁ (S).

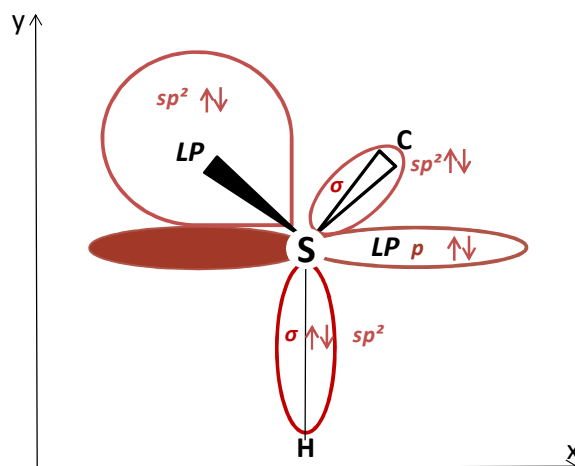


Figure 12 : Schéma des orbitales NBO autour du soufre au sein de MeSH. (LP : paire libre d'électrons).

Dans le cas du MeS^\bullet , le soufre présente une hybridation simple sp conduisant à une orbitale sp impliquée dans l'orbitale liante σ (S-C) et une orbitale sp décrivant le doublet non liant n.l.₁ (S). La dernière orbitale 3p du soufre n'est pas hybridée, et accueille l'électron célibataire.

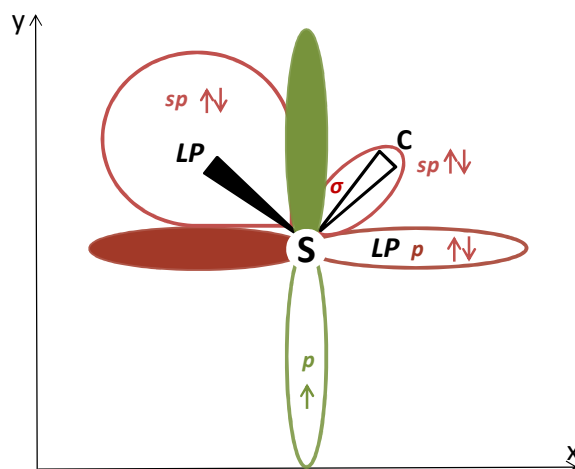


Figure 13 : Schéma des orbitales NBO autour du soufre au sein de MeS^\bullet . (LP : paire libre d'électrons ; Rouge : orbitales doublement occupées ; Vert : orbitale simplement occupée).

Contrairement aux résultats de l'analyse ELF, l'orientation de ces orbitales ne correspond ni à un tétraèdre, ni à un trigonale plan, mais attention, ici nous ne sommes pas en représentation de l'espace réel, mais de l'espace de *Hilbert*. Les deux méthodes d'analyse ne sont donc pas directement comparables. Néanmoins, les atomes de soufre présentent également la possibilité de donner des électrons via leurs orbitales moléculaires doublement occupées de plus haute énergies (HOMO), les doublets non-liants, pour les deux molécules, et

de recevoir un électron via l'orbitale simplement occupée (SOMO), l'orbitale non-liante n.l.₃ (S) dans le cas du MeS^{*}.

I.4-QTAIM

L'analyse QTAIM de nos deux molécules conduit uniquement à un point critique de liaisons (BCP) pour chacune des liaisons : 3 BCP pour les liaisons C-H, 1 BCP pour la liaison S-C et 1 BCP pour la liaison S-H dans le cas du MeSH. Leurs caractéristiques ont été reportées dans le Tableau 3.

BCP	ρ (e.Å ⁻³)	$\Delta\rho$ (e.Å ⁻⁵)	Ellip.	H (Hartree.Å ⁻³)	G/ ρ (Hartree.e ⁻¹)	V /G	H/ ρ (Hartree.e ⁻¹)	DI
MeSH								
S-C	0.167	-0.175	0.086	-0.092	0.288	2.909	0.550	1.141
S-H	0.206	-0.519	0.122	-0.180	0.246	4.470	0.877	1.113
C-H*	0.276	-0.963	0.010	-0.280	0.148	7.881	1.017	0.955
MeS[*]								
S-C	0.178	-0.204	0.075	-0.106	0.308	2.927	0.594	1.249
S-H	-	-	-	-	-	-	-	-
C-H*	0.271	-0.928	0.011	-0.273	0.150	7.716	1.006	0.941

Tableau 3 : Données QTAIM aux BCP des molécules MeSH et MeS^{*}. (*moyenne des valeurs aux trois BCP C-H).

D'après le Tableau 3, les BCP sont relativement équivalents au sein des deux molécules, à savoir une valeur de densité électronique importante (>0.10 e.Å⁻³) et un laplacien ainsi qu'une densité d'énergie électronique tous deux négatifs. Les liaisons S-C, S-H et C-H sont donc décrites, selon la méthode QTAIM, comme des liaisons covalentes.⁵ Les descripteurs G/ρ et $|V|/G$ prennent des valeurs respectivement très inférieure à 1 et supérieure à 2, montrant également le caractère *shared-shell* (covalent) des interactions.

Une hiérarchisation du degré de covalence est visible, avec $|H/\rho|_{S-C} < |H/\rho|_{S-H} < |H/\rho|_{C-H}$. Les différentes forces de liaison suivent l'évolution de la densité électronique aux BCP, $\rho_{S-C} < \rho_{S-H} < \rho_{C-H}$, montrant la même hiérarchie que les énergies de dissociations de ces liaisons au sein des molécules $D_e(S-C) = 305$ kJ/mol $< D_e(S-H) = 370$ kJ/mol $< D_e(C-H) = 430$ kJ/mol.⁶

Les liaisons C-H sont plus localisées que les S-C et la S-H : $Ellip_{C-H} < Ellip_{S-C} < Ellip_{S-H}$.

Il est à noter qu'aucune différence majeure n'est visible sur les BCP des liaisons S-C et C-H entre le méthyle thiol et le méthyle sulfenyle.

I.5-Charges atomiques

Les charges atomiques selon *Bader* et la population atomique naturelle (NPA) des deux molécules sont rassemblées dans le Tableau 4.

	MeSH		MeS [•]	
	<i>Bader</i>	NPA	<i>Bader</i>	NPA
S	0.03	-0.06	-0.02	0.11
H(-S)	-0.05	0.13	-	-
C	-0.09	-0.73	-0.13	-0.81
H	0.04	0.22	0.07	0.25
H	0.04	0.22	0.04	0.22
H	0.04	0.22	0.04	0.23

Tableau 4 : Distributions des charges atomiques de *Bader* et NPA (e) dans MeSH et MeS[•].

Il est important de rappeler que les charges atomiques ne sont pas des observables. Les résultats ne sont donc pas forcément les mêmes selon les méthodes. Comme discuté dans le chapitre I, les charges NPA sont généralement plus grandes que les charges selon *Bader*, ce qui se vérifie ici.

Une même tendance apparaît cependant entre les charges *Bader* et NPA concernant le groupement méthyle : l'atome de carbone présente une charge négative, quasiment compensée par les charges positives des hydrogènes. Les deux méthodes s'accordent aussi sur la faible variation de charges du carbone et des hydrogènes lorsque l'on passe du thiol au radical. La différence majeure entre les deux méthodes est la charge de l'atome de soufre : dans le cas du MeSH, le partitionnement des charges selon *Bader* entre le soufre et l'hydrogène de la fonction thiol montre un atome de soufre légèrement positif et un hydrogène négatif (phénomène déjà observé par *Bader* lui-même),⁵ et inversement selon les charges NPA. Un partitionnement différent des charges apparaît au sein de la liaison H-S entre les deux méthodes. Pour MeS[•], les deux méthodes trouvent également des charges opposées pour l'atome de soufre, cette fois-ci respectivement négative selon *Bader* et positive selon NPA. Il paraît donc dangereux de vouloir se baser sur les valeurs brutes des charges quand les deux méthodes sont en désaccord, et nous nous intéresserons surtout à leurs

variations lors de l'interaction avec l'Or ou l'Argent. Il faut cependant relativiser cette critique en prenant en compte le fait que les deux méthodes montrent que l'atome de soufre est très peu chargé dans les deux molécules et oscille autour d'une valeur nulle.

I.6-Potentiel électrostatique moléculaire (MESP)

La cartographie du potentiel électrostatique moléculaire (MESP) permet, non pas de décrire la molécule selon ses atomes, mais selon ses zones stéréo-électroniques. Le tracé des gradients du potentiel électrostatique moléculaire projeté sur la surface de densité électronique égale à 0.001 (environ 96% de la densité électronique)⁷ illustre sur la molécule des zones électrophiles et des zones nucléophiles. L'identification de ces zones permet de prévoir les sites d'interaction dans le cas d'interactions non covalentes.

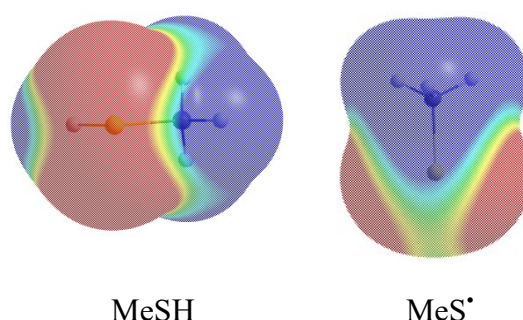


Figure 14 : Surfaces MESP des molécules MeSH (gauche) et MeS*. (Echelle : rouge = -0.010, jaune = -0.005, vert = 0.000, cyan = +0.005, bleu = +0.010).

Les surfaces MESP de nos deux molécules sont représentées sur la Figure 14. Les zones électrophiles (bleues) se situent au niveau des hydrogènes du méthyle et de la fonction thiol. Ces zones interagissent favorablement avec des zones nucléophiles (rouges). Inversement, les zones nucléophiles se situent au niveau de l'atome de soufre et sont confondues dans le cas de MeSH, positionnées dans les deux sites tétraédriques occupés par les doublets non liants du soufre. En ce qui concerne le MeS*, l'atome de soufre présente deux bassins nucléophiles distincts de part et d'autre de l'atome. Ces zones nucléophiles coïncident parfaitement avec les bassins de valence monosynaptiques obtenus avec la fonction ELF.

I.7-Bilan

L'analyse de nos ligands modèles MeSH et MeS* nous a permis d'obtenir des données de références structurales, topologiques et orbitales dont nous pourrions suivre l'évolution lors de l'interaction avec l'Or et l'Argent. Nous avons profité de leur analyse pour essayer d'introduire l'ensemble des termes et des informations relatifs aux analyses topologiques et

orbitales de manière pédagogique afin d'illustrer leurs caractéristiques chimiques connues. Nous avons également pu mettre en évidence la complémentarité des approches QTAIM, ELF et NBO, chacune apportant un élément d'explication supplémentaire ou confirmant une observation obtenue avec une autre méthode. Enfin, nous soulignons, à travers les différences obtenues entre les calculs des charges de *Bader* et NPA qu'il paraît risqué d'établir une interprétation en se basant directement sur les valeurs des charges, surtout en utilisant une seule approche.

II- L'agrégat métallique modèle : la pyramide M_{20}

Les agrégats métalliques d'Or et d'Argent ont suscité un vif intérêt depuis des décennies. Plusieurs études systématiques ont cherché à déterminer les structures de petits agrégats allant de 2 à 20 atomes d'Or ou d'Argent et à expliquer l'origine de ces structures ou les stabilités relatives de différents isomères.^{8,9}

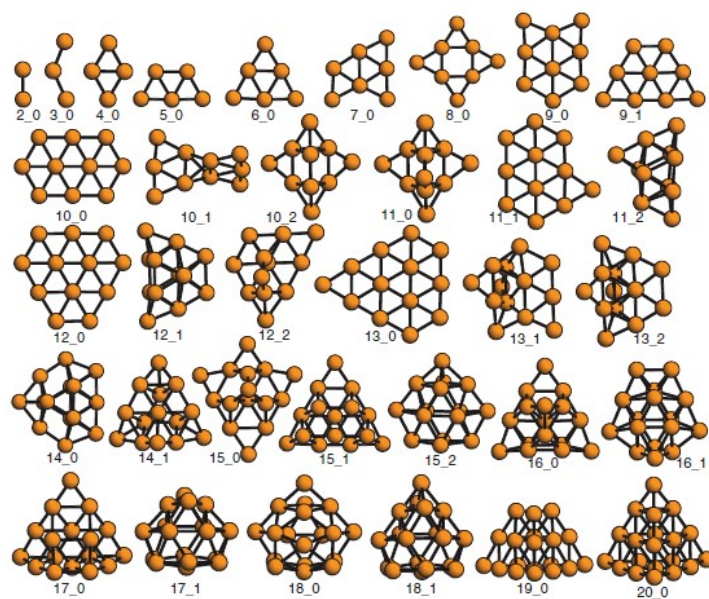


Figure 15 : Exemples de structures stables d'agrégats d'Or allant de 2 à 20 atomes. La notation n_m indique la taille n de l'agrégat et l'ordre énergétique relatif m entre ses isomères.⁹

Avec l'évolution des ressources de calcul, cet intérêt s'est étendu aux agrégats de tailles plus importantes,¹⁰ dont certains avec des structures très régulières. Par exemple l'icosaèdre a été largement étudié et montré comme le cœur d'agrégats plus grands comme les doubles icosaèdres formant l'agrégat Au_{25} ¹¹ ou Au_{38} ,¹² synthétisés et caractérisés expérimentalement.¹³ Cette structure icosaédrique a même pu être observée à l'échelle de nano-cristaux de métaux nobles.^{14,15,16} En complément, *Häkkinen* et *Moseler* ont pu expliquer les différences structurales possibles entre des agrégats d'Or et d'Argent de 55 atomes à travers le confinement des électrons de valence lié aux effets relativistes.¹⁷

La question s'est posée de savoir quel agrégat choisir pour notre étude à l'échelle moléculaire. Il doit répondre aux critères suivants :

- avoir une structure stable et commune entre l'Or et l'Argent pour permettre une comparaison robuste entre les deux métaux.
- se rapprocher le plus possible d'une structure cristalline de type cubique à face centrée correspondant aux nanoparticules cristallines d'Or ou d'Argent couramment synthétisées.
- présenter des sites particuliers typiques des nanoparticules (facettes, bords et sommets).
- être suffisamment grand pour avoir un comportement se rapprochant de celui des nanoparticules, sans pour autant démultiplier le nombre de sites d'interactions possibles.
- permettre d'effectuer les calculs dans un laps de temps convenable.

Notre choix s'est porté sur l'agrégat pyramidal M_{20} ($M = \text{Au}, \text{Ag}$) qui valide nos critères. Premièrement la pyramide présente bien une structure cubique face centrée, la facette correspondant à une surface de type (111). Il a déjà été montré par des calculs que la pyramide est l'isomère le plus stable pour un agrégat de 20 atomes d'Or ou d'Argent.^{9,18} De plus, cette pyramide a pu être synthétisée et caractérisée expérimentalement dans le cas de l'Or.¹⁹ Sa symétrie permet de réduire le nombre de sites différents pour étudier l'interaction avec les ligands. Les arêtes de la pyramide permettront de modéliser les bords d'une nanoparticule, et les facettes les prémices d'une surface (111). Enfin, les sommets permettront de modéliser les extrémités d'une nanoparticule, mais également un ad-atome sur une surface (111). Ces ad-atomes jouent un rôle clef dans la formation de motifs en agrafes à la surface de nanoparticules d'Or.^{20,21,22} Ce choix est aussi validé par l'attrait que la pyramide M_{20} a déjà suscité en modélisation puisqu'elle a été étudiée de nombreuses fois en tant que tel mais également comme agrégat modèle afin de décrire plusieurs phénomènes physico-chimiques depuis presque vingt ans, tant pour l'Or,^{23,24,25, 26,27,28,29,30,31,32} que pour l'Argent.^{10,33,34,35,36}

II.1-Propriétés géométriques de l'agrégat M_{20}

Les pyramides d'Or et d'Argent ont été optimisées dans leur état électronique le plus stable (singulet à couche fermée). Comme illustré sur la Figure 16, la pyramide comprend trois types d'atomes distinguables : les atomes de sommets (V, pour *Vertex*), les atomes d'arêtes (E pour *Edge*) et les atomes des facettes (F pour *Facet*), ayant respectivement un nombre de premiers voisins de 3, 6 et 9. Cela conduit à 5 types de liaisons interatomiques : les

liaisons entre deux atomes d'arête, EE_{ar} (le long d'une arête) et EE_{fac} (entre deux arêtes), les liaisons entre un atome de sommet et un atome d'arête, VE , les liaisons entre un atome d'arête et un atome de facette, FE , et les liaisons entre les atomes de facette, FF . Au niveau d'une facette, 3 différents motifs triangles formés par trois atomes, nommés « *Hollow* », sont présents : le site FEE_{ar} , le site FEE_{fac} et le site VEE entre deux atomes d'arêtes opposées et un atome de sommet.

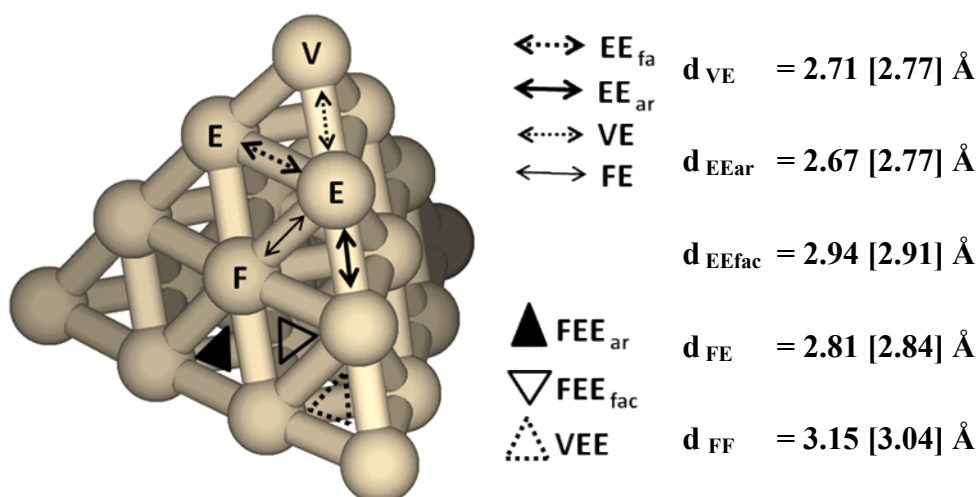


Figure 16 : Structure des agrégats M_{20} (Au [Ag]) optimisées en PBE/modLANL2DZ. Les sites distincts tels que les sommets (V), les atomes d'arêtes (E) et de facettes (F), les arêtes (flèches) et les interstices (triangles) non équivalents entre les atomes sont représentés.

Dans le solide, les distances entre 2 atomes d'Or ou d'Argent sont similaires (un calcul périodique PBE en ondes planes donne 2.94 Å pour les 2 métaux comme nous le verrons au chapitre III). Dans la pyramide, une contraction de ces distances est observable et non négligeable le long des arêtes, et plus importante dans le cas de l'Or. Cette contraction sur les arêtes extrait légèrement l'atome F de la facette, conduisant à des distances FF plus grande que dans le solide, et donc plus grande pour l'Or que pour l'Argent. Cette contraction plus importante pour l'Or a déjà été remarquée sur d'autres agrégats et attribuée aux effets relativistes qui stabilisent les orbitales 6s et 6p, et étendent les orbitales 5d et 4f, facilitant une hybridation entre les orbitales 6s et 5d.^{37,38}

II.2-QTAIM

La première observation résultant de notre analyse QTAIM est la présence d'une multitude de points critiques : un BCP entre chaque atome, un RCP au centre de chaque triangle et plusieurs CCP au cœur de la pyramide. Au cours de ce chapitre, nous nous

intéresseront uniquement aux BCP sauf si une information pertinente est directement reliée à un RCP ou un CCP spécifique. La symétrie de la pyramide conduit à 5 types de BCP différents dont les caractéristiques sont reportées dans le Tableau 5.

BCP	d_{M-M} (Å)	ρ (e.Å ⁻³)	$\Delta\rho$ (e.Å ⁻⁵)	Ellip.	H (Hartree.Å ⁻³)	G/ ρ (Hartree.e ⁻¹)	V /G	H/ ρ (Hartree.e ⁻¹)	DI
EE _{ar}	2.67 [2.77]	0.061 [0.038]	0.111 [0.097]	0.01 [0.05]	-0.020 [-0.005]	0.780 [0.765]	1.421 [1.157]	0.329 [0.129]	0.670 [0.470]
VE	2.77 [2.77]	0.056 [0.037]	0.118 [0.102]	0.01 [0.05]	-0.017 [-0.004]	0.837 [0.815]	1.364 [1.136]	0.305 [0.111]	0.640 [0.480]
FE	2.81 [2.84]	0.047 [0.032]	0.100 [0.088]	0.11 [0.21]	-0.012 [-0.003]	0.800 [0.762]	1.328 [1.105]	0.262 [0.080]	0.420 [0.320]
EE _{fac}	2.94 [2.91]	0.037 [0.029]	0.089 [0.078]	0.24 [0.38]	-0.007 [-0.002]	0.791 [0.738]	1.245 [1.075]	0.193 [0.059]	0.340 [0.280]
FF	3.15 [3.04]	0.026 [0.024]	0.067 [0.056]	0.43 [0.49]	-0.002 [-0.001]	0.717 [0.631]	1.110 [1.058]	0.079 [0.037]	0.190 [0.190]

Tableau 5 : Distances interatomiques (Å), données QTAIM aux BCP, et indice de délocalisation des liaisons métal-métal des agrégats Au₂₀ [Ag₂₀].

Les cinq types de liaisons différentes qui ont été déterminés au sein de l'agrégat M₂₀ présentent des caractéristiques aux BCP légèrement différentes. Néanmoins, ces caractéristiques montrent la même description qualitative, à la fois à caractère *shared-shell* ($H < 0$, $G/\rho < 1$) et *closed-shell* (ρ faible, $\Delta\rho(r) > 0$). Ce double caractère est également confirmé par une valeur du rapport $|V|/G$ comprise entre 1 et 2. L'indice de délocalisation ainsi que le degré de covalence $|H/\rho|$ prennent chacun une valeur très inférieure à 1, prouvant que l'interaction *shared-shell* n'est pas dominante, mais pas pour autant négligeable. D'après les classifications de *Bianchi* et *Macchi*, les liaisons interatomiques sont donc définies, sans surprise, comme des liaisons métalliques.

L'ellipticité aux BCP des différentes liaisons est intéressante car elle ne varie pas comme la densité électronique. En effet, les BCP en EE_{ar} et en VE ne possèdent pas la même densité électronique dans le cas de l'Or, mais présentent les mêmes valeurs d'ellipticité, 0.01. Néanmoins, plus les distances interatomiques sont grandes, plus l'ellipticité augmente et montre un caractère plus diffus de la liaison. En ce qui concerne les interactions FF, cette ellipticité prend une valeur très grande et arrive à une valeur proche de 0.5 (pour rappel, l'ellipticité est une échelle allant de 0 à 1, 0 pour parfaitement localisée sur l'axe de liaison, 1 pour un caractère diffus non physique orthogonale à la liaison) et montre que la liaison FF est difficilement localisable.

D'un point de vue quantitatif, les variations des distances interatomiques M-M s'accordent avec les variations de la densité électronique aux BCP, mais sur une échelle plus grande pour l'Or (de $0.061 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ à $0.026 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$) que pour l'Argent (de $0.038 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ à $0.024 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$). En effet, dans le cas d'Au₂₀, d_{EEar} (2.67 Å) est inférieure à d_{VE} (2.71 Å) d'où une densité électronique plus importante au BCP EE_{arête} ($0.061 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$) qu'au BCP VE ($0.056 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$). Dans le cas d'Ag₂₀, les deux distances d_{EEar} et d_{VE} étant identiques (2.77 Å), les densités électroniques aux BCP sont équivalentes, respectivement $0.038 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ et $0.037 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$.

Cette dernière considération est également validée par le fait que l'énergie de densité aux BCP, H , est certes négative dans le cas des deux métaux, mais extrêmement proche de zéro dans le cas de l'Argent (-0.005, -0.004, -0.003, -0.002 et -0.001 Hartree.Å⁻³). Ces valeurs d'énergie dans le cas de l'Or sont, elles, plus distinguables et d'un demi, voire d'un ordre de grandeur supérieur sauf dans le cas des interactions F-F (-0.020, -0.017, -0.012, -0.007, -0.002 Hartree.Å⁻³).

Dans le cas de l'agrégat d'Argent, les valeurs du rapport $|V|/G$ sont très proches de 1, les valeurs du degré de liaison, $|H/\rho|$, et de l'indice de délocalisation DI, sont très faibles, montrant un caractère *closed-shell* plus important que dans le cas de l'Or.

Les liaisons FF sont les seules identiques entre l'Or et l'Argent, avec une valeur de la densité électronique très faible, un laplacien $\Delta\rho$ plus faible quasiment d'un facteur 2 par rapport aux autres types de liaisons, un degré de liaison et un indice de délocalisation proche de zéro.

En considérant l'ensemble des caractéristiques des BCP, la liaison Au-Au peut être considérée comme plus forte que la liaison Ag-Ag, et les valeurs prises par ρ et $|H|$ sont liées aux distances interatomiques $d_{\text{M-M}}$: plus $d_{\text{M-M}}$ augmente, plus ρ et $|H|$ diminuent.

II.3-ELF

La fonction ELF a été calculée et analysée pour les deux pyramides Au₂₀ et Ag₂₀. Pour des valeurs élevées de cette fonction, c'est-à-dire pour une forte localisation électronique, l'Or et l'Argent présentent le même comportement : les deux pyramides sont composées de sphères parfaites représentant les atomes. Ce n'est qu'en traçant les fonctions ELF à de faibles valeurs que des différences apparaissent entre les deux métaux comme l'illustre la Figure 17 pour une valeur ELF de 0.2.

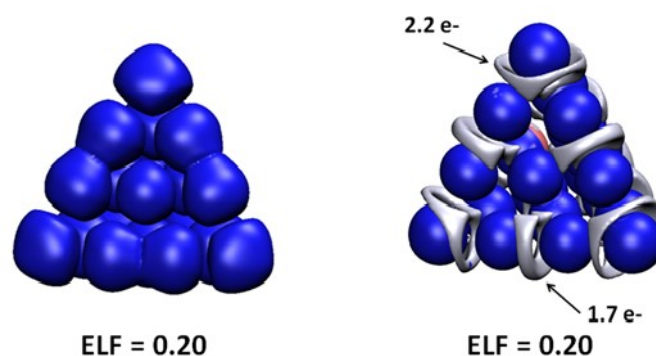


Figure 17 : Bassins ELF des pyramides Au_{20} à gauche et Ag_{20} à droite (ELF = 0.20). Bassins de cœurs monosynaptiques en bleu ; bassins de valence multisynaptiques en gris.

Au sein de la pyramide d'Or, seul les bassins de cœur des atomes sont présents sans aucune trace de bassin de valence monosynaptique, disynaptique ou d'ordre supérieur.

Dans le cas de la pyramide d'Argent, les bassins de cœurs sont bien présents mais 10 bassins de valence quadrisynaptiques le sont aussi et forment des domaines localisés entre les atomes de l'agrégat : 6 V(E,E,F,F) sur les arêtes et 4 V(V,E,E,E) aux sommets. Ces domaines sont peuplés soit de $1.7 e^-$ au niveau des arêtes EE_{ar} , soit de $2.2 e^-$ aux sommets de la pyramide.

Pour les agrégats Au_3^+ et Ag_3^+ , *Xiong et al.* ont tracé la densité électronique pour une valeur de 0.05 a.u., montrant la présence d'une fusion des bassins atomiques uniquement dans le cas de l'agrégat Au_3^+ (Figure 18).³⁹ Ils ont expliqué cette différence par la prise en compte des effets relativistes, plus importants dans l'Or que dans l'Argent qui ont pour conséquence la contraction (stabilisation) des orbitales 6s et 6p, et l'expansion (déstabilisation) des orbitales 5d et 4f, rendant possible les hybridations des orbitales 6s5d.

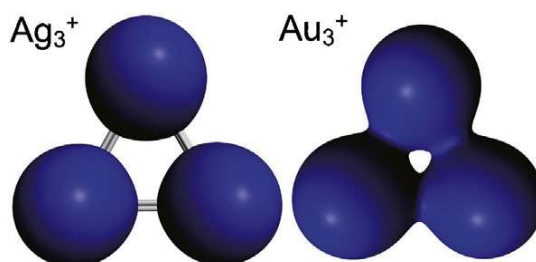


Figure 18 : Densité électronique au sein des agrégats Ag_3^+ et Au_3^+ (Isosurface à 0.05 u.a).³⁹

Nous avons effectué la même coupe d'isosurface à 0.05 u.a des densités électroniques de nos pyramides d'Or et d'Argent, présenté sur la Figure 19. Le même phénomène décrit sur les trimères métalliques est visible entre les sites VE et EE_{ar} .

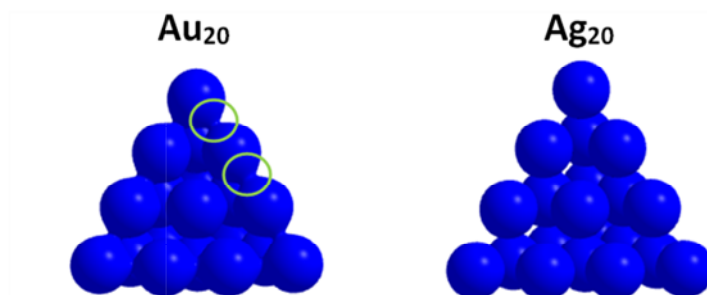


Figure 19 : Densité électronique au sein des pyramides M_{20} (Isosurfaces à 0.05 u.a.).

Une observation similaire est faite au niveau de la fonction ELF à travers les séparations des bassins monosynaptiques de cœur de l'Or. L'atome d'Or de facette perd la connexion avec l'ensemble de ses voisins à une valeur de ELF de 0.18, la connexion VE se rompt à $ELF=0.20$ et la connexion EE_{ar} à $ELF=0.25$. Plus la valeur de coupe ELF est élevée, et plus la localisation des électrons est forte, plus la densité électronique aux BCP est grande et plus les longueurs des liaisons M-M sont courtes.

La différence de comportement des bassins de la fonction ELF au sein des deux agrégats M_{20} est visible, l'un *shared-shell/covalent* (Ag), dû à la présence de bassins multisynaptiques entre les atomes, l'autre *closed-shell/ionique* (Au) dû au manque de tels bassins.

II.4-Charges atomiques

Le Tableau 6 rassemble les charges atomiques des deux pyramides, selon *Bader* et NPA.

Type d'atome	<i>Bader</i>	NPA
V	-0.09 [-0.06]	-0.08 [-0.02]
E	0.00 [0.00]	0.02 [0.03]
F	0.09 [0.06]	0.02 [-0.06]

Tableau 6 : Charges selon *Bader* et NPA au sein des pyramides Au_{20} et $[Ag_{20}]$ (e).

Tout comme les propriétés géométriques, les trois types d'atome, V, E et F, sont également distinguables par leur charge de *Bader* respectivement -0.09 [-0.06] e, 0.00 [0.00] e et 0.09 [0.06] e. Il est évident que ces charges sont très faibles, néanmoins, nous pouvons constater que les atomes de sommet sont en léger excès d'électrons tandis que les atomes de facette présentent une légère lacune d'électrons. Les atomes des arêtes sont, eux, considérés comme neutres.

D'après l'analyse des charges NPA, les atomes V sont toujours chargés négativement (-0.08 e) tandis que les atomes E et F sont, eux, très peu chargés positivement et peuvent être considérés comme neutres (0.02 e chacun) dans le cas de l'Or. Dans le cas de l'Argent, une

nouvelle tendance apparaît : ce sont les atomes de facette qui sont présentés comme étant négativement chargés ($[-0.06]$ e). Les atomes de sommet et d'arête sont très faiblement chargés négativement ($[-0.02]$ e) et positivement ($[0.03]$ e) et, comme dans le cas de l'Or, peuvent être considérés comme neutres.

De la même manière que pour les ligands modèles, une distribution de charge différente ressort entre les charges selon *Bader* et les NPA. Néanmoins, l'information principale résultante de ces deux méthodes est qu'au sein de la pyramide métallique, la ségrégation des types d'atomes n'induit pas de variations drastiques de charges entre eux.

II.5-MESP

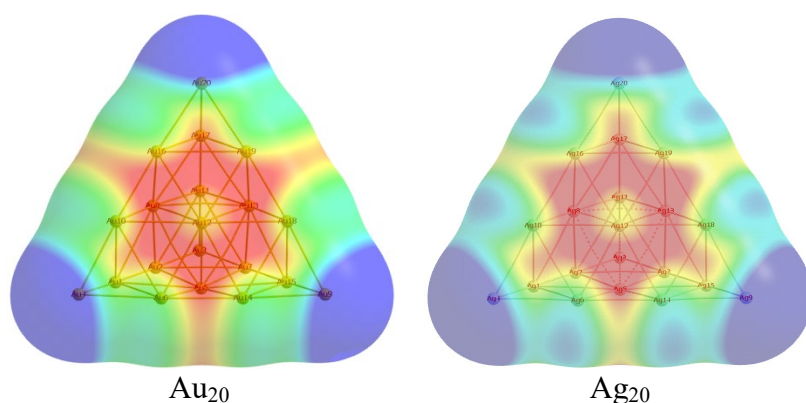


Figure 20 : Surfaces MESP des pyramides M_{20} . (Echelle : rouge = -0.010 , jaune = -0.005 , vert = 0.000 , cyan = $+0.005$, bleu = $+0.010$).

Deux zones particulières ressortent de l'analyse MESP des 2 pyramides (illustrées sur la Figure 20). Les sommets de la pyramide sont électrophiles tandis que les zones de facettes sont nucléophiles, avec un îlot de valeur nulle au sommet de l'atome de facette. Les atomes d'arête sont, eux, neutres dans le cas de la pyramide Au_{20} , et très légèrement électrophile dans le cas de la pyramide Ag_{20} .

II.6-Bilan

L'analyse des pyramides Au_{20} et Ag_{20} nous a permis d'obtenir les données structurales et topologiques de référence dont nous pourrions suivre l'évolution lors de l'interaction avec le méthyle thiol ou le méthyle sulfenyle.

Nous avons pu mettre en évidence les différents sites présents sur ces agrégats modèles et faire apparaître des différences structurales et topologiques entre les deux métaux. Il reste à savoir si ces différences influenceront sur l'interaction métal-ligand.

III- Interactions MeSH + M₂₀

Depuis les premières synthèses chimiques de nanoparticules et de nano-agrégats d'Or et d'Argent impliquant des thiols, de nombreuses études de chimie quantique ont été menées afin d'étudier les interactions RSH-métal. Par exemple, *Parrinello et al.* ont étudié les propriétés géométriques et énergétiques liées aux interactions entre un thiol et des petits agrégats d'Or (de 2 à 5 atomes) donnant pour chacun leur site d'adsorption le plus stable.² Ils ont également montré que les énergies d'interactions métal-soufre augmentaient en allongeant la chaîne alkyle du groupement R de 1 à 3 atomes de carbone, phénomène relié aux effets inductifs du groupement aliphatique sur le soufre. Plus tard, *Aikens et al.*²⁶ ont présenté les sites d'adsorption les plus stables du méthyle thiol sur des agrégats d'Or allant de 1 atome à 38 atomes métalliques neutres ou chargés (+ et -). Ils ont montré que le méthyle thiol s'adsorbe sur l'atome V de la pyramide d'Or Au₂₀ et que la gamme d'énergie d'adsorption correspond à un phénomène de physisorption (68 kJ/mol). De plus, le méthyle thiol ne s'adsorbe pas sur les agrégats Au₂⁻ et Au₃⁻.

Les articles discutant d'une analyse poussée de la liaison chimique entre le soufre et le métal sont beaucoup plus rares. A notre connaissance, l'étude la plus complète est présentée par *Pakiari et Jamshidi*,¹ discutant de l'interaction entre la molécule H₂S et les agrégats métalliques M₂ et M₃ (M = Au, Ag, Cu). Leur méthodologie d'analyse de la liaison chimique est composée d'une analyse QTAIM, d'une analyse NBO et d'une analyse de décomposition énergétique EDA.^{40,41} Ils ont montré qu'un BCP se forme entre l'atome de soufre et l'atome métallique en interaction et que, selon QTAIM, la liaison est à la fois partiellement électrostatique ($\Delta\rho > 0$) et partiellement covalente ($H < 0$). D'après leur analyse des charges NPA, un transfert de charge est visible du soufre vers l'atome métallique en interaction. La prédominance du caractère électrostatique de l'interaction M-S est justifiée par deux charges opposées entre le soufre et le métal, ainsi que par la contribution électrostatique deux fois supérieure à la contribution covalente dans le partitionnement de la méthode EDA, montrant néanmoins que l'interaction Au-S est la plus covalente.

Au cours de notre étude, nous discuterons de l'interaction méthyle thiol avec l'ensemble des sites d'adsorption possibles de la pyramide métallique, ainsi que des propriétés géométriques et énergétiques intrinsèques aux complexes formés. Pour terminer, nous discuterons de la caractérisation de la nature de la liaison chimique à travers nos outils d'analyses topologiques et orbitales, notamment afin de déterminer si un comportement

différent existe entre les complexes $H_2S-M_{2,3}$ discutés par *Pakiari* et *Jamshidi*, et les complexes $MeSH-M_{20}$.

III.1-Analyse structurale et énergétique

Dans le but de trouver les isomères des complexes $MeSH-M_{20}$, nous avons essayé de nous baser sur les résultats de l'étude des monomères afin de prédire les sites spécifiques d'interactions. Les deux possibilités sont soit de se baser sur les charges atomiques (*Bader*, NPA) de nos monomères, soit de se baser sur les interactions électrophiles/nucléophiles possibles (MESP). Au vu des faibles charges calculées sur les monomères, ainsi que des différences notables entre les approches *Bader* et NPA, une prévision appuyée sur les charges atomiques nous semble peu fiable. Le MESP, lui, conduit à deux principales interactions envisageables : 1) les zones nucléophiles de l'atome de soufre du $MeSH$ avec les zones électrophiles des différents sommets de la pyramide ; 2) les zones électrophiles du méthyle thiol (les hydrogènes) avec les zones nucléophiles des facettes de la pyramide. Nous avons restreint notre recherche à la première interaction pour deux raisons : 1) l'interaction se fait principalement par l'atome de soufre ; 2) la fonctionnelle PBE n'est pas adaptée à l'étude d'interactions de types liaisons hydrogènes ou *van der Waals*.

La pyramide ayant été choisie pour modéliser les sommets, les bords et les surfaces des nanoparticules, nous avons tout de même cherché si d'autres sites d'interactions que le sommet étaient possibles.

La Figure 21 présente les isomères stables obtenus après optimisation de géométrie avec la fonctionnelle PBE et la base modLANL2DZ pour les métaux et 6-311++G(2d,2p) pour le ligand. Les énergies relatives par rapport à l'isomère le plus stable (E_{site}), les énergies de dissociation ($D_e = -(E_{M20+ligand} - E_{M20}^{seule} - E_{ligand}^{seul})$), l'énergie de déformation de la pyramide ($E_{def} = E_{M20}^{complexe} - E_{M20}^{seule}$) et les distances interatomiques M-S sont également reportées.

Le méthyle thiol interagit avec les deux agrégats via l'atome de soufre, qui se positionne à la verticale au dessus d'un seul atome métallique, dit positionné en « *Top* ». Trois structures similaires pour les deux métaux sont obtenues, nommées en fonction de la position de l'atome au sein de la pyramide : le site V (via un atome de sommet), le site E (via un atome d'arête) et le site F (via un atome de facette). La hiérarchie énergétique entre les isomères est la même dans le cas de l'or et de l'argent, le plus stable étant le site V, puis E et enfin F. Il existe plusieurs isomères pour chaque site avec une orientation du groupement méthyle

différente mais les écarts d'énergie entre ces isomères ($< 5\text{kJ/mol}$) sont situés dans la gamme d'erreur de notre méthode de calcul et nous n'en avons retenu qu'un pour chaque site.

La forme la plus stable (le *vertex*) était bien prédite par l'analyse de surfaces MESP des monomères, en accord avec les résultats de *Aikens et al.* pour l'Or.²⁶ Il était moins évident d'envisager les autres sites à partir du MESP, en particulier le site F.

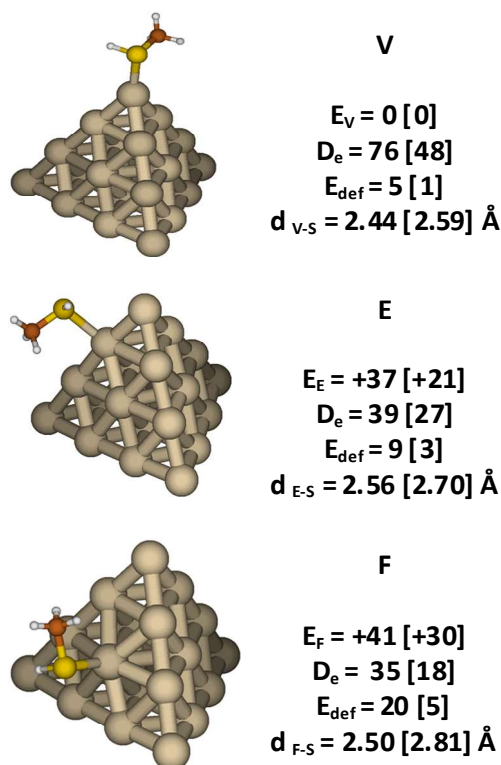


Figure 21 : Structures optimisées des isomères $\text{MeSH-Au}_{20}[\text{Ag}_{20}]$ au niveau de calcul PBE/modLANL2DZ et PBE/6-311++G(2d,2p). Les énergies relatives, les énergies de dissociation et les énergies de déformation de la structure métallique sont données en kJ/mol. Les distances interatomiques M-S sont également reportées.

Les énergies de dissociation prouvent que l'interaction métal-thiol se situe dans la gamme des phénomènes de physisorptions ($18\text{kJ/mol} - 76\text{kJ/mol}$). Pour un même site, D_e est systématiquement plus grande pour l'Or que pour l'Argent. Les interactions métal-ligand sont donc plus fortes dans le cas de l'Or que dans le cas de l'Argent.

La distance M-S grandit avec la diminution des énergies de dissociation dans le cas de la pyramide d'Argent ($d_{S-V} < d_{S-E} < d_{S-F}$; $D_e(\text{S-V}) < D_e(\text{S-E}) < D_e(\text{S-F})$), mais ce n'est pas le cas pour la pyramide d'Or ($d_{S-V} < d_{S-F} < d_{S-E}$; $D_e(\text{S-V}) < D_e(\text{S-F}) < D_e(\text{S-E})$). Les énergies de déformation de la pyramide, déstabilisantes, peuvent fournir un début d'explication. Elles sont plus importantes pour l'Or que pour l'Argent. Ces énergies restent faibles dans le cas des sites V et E (respectivement 5 [1] et 9 [3] kJ/mol), et sont les plus fortes pour le site F

(20 [5] kJ/mol), l'atome F étant extrait de la facette par le MeSH. Une estimation de la force d'interaction M-S peut s'obtenir en corrigeant l'énergie de dissociation, D_e , par l'énergie de déformation ($D_e + E_{def}$). L'évolution suivante est obtenue pour respectivement Au et [Ag] : 81 [49] kJ/mol pour le site V, 55 [23] kJ/mol pour le site F et 48 [30] kJ/mol pour le site E. La liaison Au(F)-S semble donc plus forte que la liaison Au(E)-S, ce qui est cohérent avec le fait que la distance Au(F)-S soit plus courte que la distance Au(E)-S. Le gain de stabilité énergétique obtenue par l'interaction Au(F)-S est contrebalancé par la déformation de la pyramide, ce qui induit une hiérarchie énergétique différente de celle des forces de liaisons dans le cas de l'Or. Une compétition existe donc entre la formation de l'interaction stabilisante M-S et la déformation déstabilisante de la pyramide.

Pour valider notre raisonnement sur les forces d'interactions et caractériser la nature chimique de ces interactions, nous abordons maintenant l'analyse QTAIM des différents isomères.

III.2-QTAIM

La première observation est qu'un BCP est présent entre l'atome de soufre et l'atome métallique en interaction dans l'ensemble de nos isomères. Leurs caractéristiques sont reportées dans le Tableau 7.

BCP	ρ (e.Å ⁻³)	$\Delta\rho$ (e.Å ⁻⁵)	Ellip	H (Hartree.Å ⁻³)	G/ρ (Hartree.e ⁻¹)	$ V /G$	$ H/\rho $ (Hartree.e ⁻¹)	DI
V-S	0.081 [0.052]	0.166 [0.142]	0.011 [0.018]	-0.025 [-0.010]	0.821 [0.864]	1.373 [1.218]	0.306 [0.188]	0.800 [0.534]
E-S	0.065 [0.042]	0.133 [0.118]	0.008 [0.009]	-0.018 [-0.006]	0.780 [0.830]	1.349 [1.164]	0.272 [0.137]	0.656 [0.440]
F-S	0.073 [0.035]	0.148 [0.095]	0.010 [0.022]	-0.021 [-0.003]	0.800 [0.778]	1.362 [1.118]	0.290 [0.092]	0.727 [0.364]

Tableau 7 : Données QTAIM aux BCP, ainsi que l'indice de délocalisation des liaisons M-S au sein des isomères MeSH-Au₂₀[Ag₂₀].

L'analyse des caractéristiques des BCP montre que :

- la densité aux BCP de la liaison M-S est non négligeable (supérieure à celles des BCP des liaisons purement métalliques de la pyramide).
- $\Delta\rho > 0$ et $H < 0$.
- l'ellipticité est faible, indiquant une bonne localisation de la liaison entre les atomes.

- $1 < |V|/G < 2$
- $H/\rho < 0$ et $|H|/\rho$ faible
- G/ρ inférieure mais proche de 1 (même ordre de grandeur que les liaisons purement métallique des deux pyramides).

L'ensemble de ces informations montrent que l'interaction M-S est ici caractérisée comme intermédiaire entre une interaction *closed-shell* (purement ionique, hydrogène ou *van der Waals*) et une interaction *shared-shell* (purement covalente). Selon les classifications de *Bianchi* et *Macchi* la liaison M-S est caractéristique d'une liaison dative pour l'ensemble des isomères MeSH-M₂₀, avec des similitudes sur l'analyse de la liaison dative proposé par *Lepetit et al.* dans le cas du carbone.⁴²

D'après les caractéristiques des BCP, la liaison Au-S est plus forte avec un caractère plus covalent que la liaison Ag-S, validé également par un indice de délocalisation systématiquement supérieur pour l'Or. Ces résultats sont en bonne adéquation avec les études de *Pakiari* et *Jamshidi* concernant l'interaction entre H₂S et les dimères et trimères d'Or et d'Argent.^{1,43}

Pour un même métal, la densité électronique aux BCP évolue telle que :

- $\rho(\text{Au(V)}) > \rho(\text{Au(F)}) > \rho(\text{Au(E)})$
- $\rho(\text{Ag(V)}) > \rho(\text{Ag(E)}) > \rho(\text{Ag(F)})$.

Cela suit parfaitement la hiérarchie des forces de liaisons et l'évolution des longueurs des liaisons M-S en fonction des sites d'interaction, discutées au paragraphe précédent.

Les autres BCP présents au sein des isomères ne sont pas ou trop peu affectés par la formation des complexes pour être discutés ici hormis le cas de l'isomère MeSH-M₂₀(F), où les 3 BCP FF impliquant l'atome de facette en interaction avec l'atome de soufre disparaissent. Comme signalé précédemment, l'atome F est extrait de la facette suite à la formation de la liaison M-S. Les distances entre cet atome et les autres atomes de facette sont allongées de +0.61 [+0.20] Å pour Au [Ag] et cette variation explique la disparition de ces BCP.

III.3-NBO

L'analyse NBO a été menée sur l'ensemble des isomères MeSH-M₂₀ en se focalisant sur l'environnement orbitalaire de l'atome de soufre et l'interaction avec la partie métallique. Le même schéma d'interaction ressort pour tous les isomères. Les données pertinentes sont rassemblées dans le Tableau 8 et illustrées par la Figure 22.

Aucune orbitale liante n'est formée entre le soufre et l'atome métallique. L'environnement de l'atome de soufre est très proche de celui dans le ligand seul, c'est-à-dire une orbitale liante σ (S-C), une orbitale liante σ (S-H) et une orbitale non-liante n.l.₁ (S) correspondant à un doublet non liant du soufre, toutes occupées par 2 électrons. Cependant, l'orbitale 3p correspondant à la paire libre n.l.₂ pour le thiol seul s'hybride légèrement avec l'orbitale 3s du soufre. On tend vers une hybridation sp^3 du soufre qui conduit à une polarisation de l'orbitale n.l.₂ en direction de l'atome métallique, s'accompagnant d'une légère perte d'électrons, légèrement plus importante dans le cas de l'Or.

MeSH-Au ₂₀				MeSH-Ag ₂₀			
Orbitales	% 3s	% 3p	Occ	Orbitales	% 3s	% 3p	Occ
σ (S-C)	15	85	2	σ (S-C)	15	85	2
n.l. ₁ (S)	60	40	2	n.l. ₁ (S)	55	45	2
			V : 1.75				V : 1.85
n.l. ₂ (S---M)	12	88	E : 1.79 F : 1.77	n.l. ₂ (S---M)	15	85	E : 1.89 F : 1.90
σ (S-H)	13	87	2	σ (S-H)	15	85	2

Tableau 8 : Orbitales NBO de l'environnement de l'atome de soufre du ligand MeSH en interaction avec la pyramide métallique. Les types d'orbitales, liante (σ) ou non liante (n.l.), leurs compositions orbitales du soufre et leurs occupations électroniques (e^-) sont donnés.

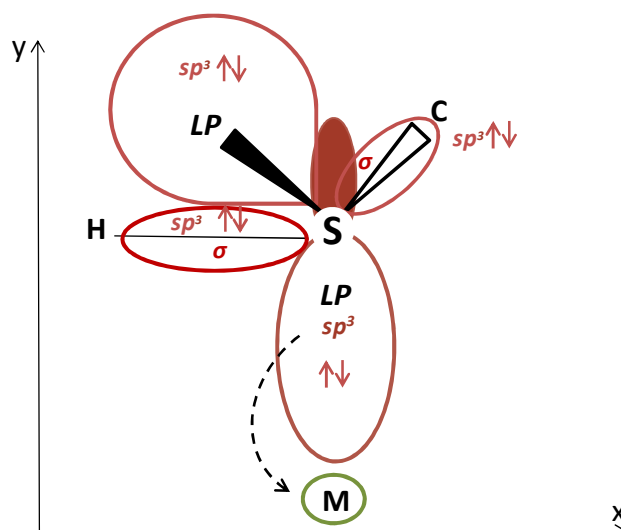


Figure 22 : Représentation schématique des orbitales NBO de l'interaction MeSH-M₂₀. (LP: paire libre ; Flèches pointillées : interaction donneur → accepteur).

L'énergie de perturbation stabilisante du second ordre, donnée dans le Tableau 9, met clairement en évidence un schéma de donation de $n.l._2$ vers l'orbitale $6s^1$ de l'Or ou vers l'orbitale $5s^1$ de l'Argent, quel que soit le site d'interaction. Les valeurs de ces énergies semblent respecter la hiérarchie de force des liaisons M-S en fonction du site ou du métal.

donneur → accepteur	V	E	F
$n.l._2$ (S---M) → $6s^1$ (Au)	444	314	356
$n.l._2$ (S---M) → $5s^1$ (Ag)	[188]	[138]	[96]

Tableau 9 : Energies perturbatives stabilisantes ΔE_{CT} (kJ/mol) entre le soufre et l'atome métallique dans le cas des interactions MeSH-M₂₀.

Une analyse détaillée de la composition exacte des orbitales $6s^1$ (Au) et $5s^1$ (Ag) montre des traces d'hybridation avec la d_{z^2} :

V : 6% $5d_{z^2}$; E : 2% $5d_{z^2}$; F : 1% $5d_{z^2}$ pour Au

V : 2% $4d_{z^2}$; E : 0% $4d_{z^2}$; F : 0% $4d_{z^2}$ pour Ag

Ces valeurs sont trop faibles pour être exploitées pour les sites E et F. Par contre pour le site V, elles peuvent laisser entrevoir une explication sur la différence de force de liaison entre l'Or et l'Argent : les effets relativistes de l'Or facilitent l'hybridation sd, et conduisent à une liaison plus forte avec le soufre.

III.4-Analyse des charges atomiques

L'analyse NBO ayant montrée une perte d'électrons au niveau d'une orbitale du soufre polarisée vers l'atome métallique en interaction, l'analyse des charges atomiques selon *Bader* et NPA a été menée sur l'ensemble des isomères MeSH-M₂₀. Le Tableau 10 rassemble les variations de ces charges atomiques pour chaque isomère en prenant comme références celles des monomères isolés.

Les deux méthodes conduisent aux mêmes observations :

- le ligand perd des fractions d'électrons.
- cette perte est plus importante dans le cas de l'Or (0.2 e) que dans le cas de l'Argent (0.1 e).
- cette perte n'est pas portée uniquement par l'atome de soufre, l'ensemble du ligand est drainé.
- étonnamment, l'atome métallique lié au soufre ne porte pas la charge venant du soufre. Il perd lui aussi des électrons, au profit du reste de la pyramide.

- la charge perdue par le ligand et par l'atome métallique lié au soufre est redistribuée au sein de l'ensemble de la pyramide.

Site:	V	E	F
<i>Bader</i>			
Ligand	+0.24 [+0.13]	+0.21 [+0.09]	+0.24 [+0.08]
S	+0.11 [+0.04]	+0.11 [+0.03]	+0.13 [+0.04]
H(-S)	+0.05 [+0.04]	+0.05 [+0.02]	+0.05 [+0.02]
Me	+0.08 [+0.05]	+0.05 [+0.04]	+0.06 [+0.02]
M(-S)	+0.04 [+0.07]	+0.04 [+0.08]	+0.01 [+0.06]
M ₁₉	-0.28 [-0.20]	-0.25 [-0.17]	-0.25 [-0.14]
<i>NPA</i>			
Ligand	+0.18 [+0.11]	+0.15 [+0.07]	+0.17 [+0.06]
S	+0.09 [+0.03]	+0.08 [+0.02]	+0.10 [+0.02]
H(-S)	+0.04 [+0.05]	+0.03 [+0.02]	+0.03 [+0.02]
Me	+0.05 [+0.03]	+0.04 [+0.03]	+0.04 [+0.02]
M(-S)	+0.11 [+0.09]	+0.09 [+0.09]	+0.14 [+0.08]
M ₁₉	-0.29 [-0.20]	-0.24 [-0.16]	-0.31 [-0.14]

Tableau 10 : Variations des charges atomiques (*Bader* et *NPA*) suite à la formation des isomères MeSH-Au₂₀[Ag₂₀] (e).

Le transfert de charge du soufre vers l'atome métallique, mis en évidence par l'analyse NBO, est confirmé ici. Cette perte est en partie compensée par le reste du ligand. Par contre cette charge ne reste pas portée par l'atome métallique lié au soufre, qui perd lui aussi des électrons au profit du reste de la pyramide, comme l'illustre la Figure 23.

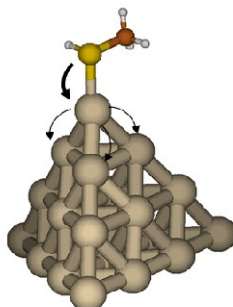


Figure 23 : Exemple du double transfert de charge dans le cas de l'isomère MeSH-M₂₀(V).

Nous tenons à signaler que pour un même métal, les écarts entre les variations de charges en fonction des sites sont trop faibles pour être reliées à la différence de force des liaisons M-S.

III.5-ELF

L'analyse de la fonction ELF des isomères MeSH-M₂₀ montre un comportement identique pour tous les isomères. MeSH possède toujours ses 3 bassins disynaptiques V(C,H), les bassins disynaptiques V(S,C) et V(S,H), et le bassin monosynaptique V(S) correspondant à la paire libre du soufre n.l.₁. Par contre le bassin monosynaptique correspondant à la deuxième paire libre n.l.₂ dans le méthyle thiol isolé se transforme systématiquement en un bassin disynaptique V(S,M) entre l'atome de soufre et le métal, caractérisé par un seul attracteur comme l'illustre la Figure 24 dans le cas de l'isomère V.

Les quatre bassins entourant le soufre présentent une configuration VSEPR pseudo-tétraédrique comme le ligand seul. Par exemple, dans le cas des isomères MeSH-M₂₀ (V), les angles X-S-X et X-S-H et X-S-C sont respectivement de 110°, 112° et 112°. Le positionnement de l'attracteur du bassin V(S,M) est toujours plus proche de l'atome de soufre que de l'atome métallique et n'est jamais dans l'axe de la liaison mais décalé dans le site de la configuration tétraédrique.

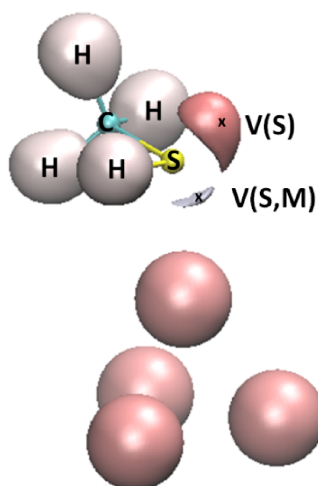


Figure 24 : Bassin de valence du soufre (rouge) dans le cas des isomères MeSH-M₂₀ (V). (ELF = 0.92 ; X = attracteur)

L'analyse de la population des bassins est résumée dans le Tableau 11. La population du bassin V(S,M) est dans l'ensemble inférieure à celle de V(S) dans le ligand isolé (2,3 e⁻). La population V(S) dans le complexe est, elle, légèrement plus élevée que dans le cas du ligand isolé. Mais pour rappel, l'excès de population des 2 bassins V(S) dans le thiol seul

provient de la liaison S-C, le bassin V(S-C) n'étant peuplé que de 1.5 e⁻. Il est difficile de savoir si la variation de la population du bassin V(S,M) dans nos isomères correspond à une perte au profit de l'agrégat ou un report de l'excès d'électrons provenant de S-C uniquement sur le bassin V(S). Il nous paraît plus judicieux de raisonner sur la somme des populations de tous les bassins du ligand, en considérant V(S,M) comme faisant partie du ligand pour amener notre discussion.

Site	V	E	S
Ligand	26.01 [26.01]	26.02 [26.03]	26.01 [25.98]
V(S)	2.57 [2.41]	2.53 [2.38]	2.61 [2.35]
V(S,M)	1.80 [2.09]	1.85 [2.07]	1.73 [2.02]
Contribution atomique du métal dans V(S,M)	0.17 [0.16]	0.12 [0.13]	0.13 [0.07]
Cov(V(S,M),C(M))	-0.30 [-0.21]	-0.25 [-0.15]	-0.26 [-0.07]

Tableau 11 : Résumé de l'analyse des populations des bassins ELF des isomères MeSH-Au₂₀[Ag₂₀]. Population électronique totale du ligand et des bassins V(S) et V(S,Au[Ag]), contributions du métal à V(S,M) et valeur de la covariance entre le bassin V(S,M) et le bassin de cœur C(M) du métal en interaction. (e⁻).

La population totale du ligand dans les complexes reste toujours égale à celle du ligand seul, soit 26 électrons quel que soit le site ou le métal. Mais l'atome métallique contribue à la population du bassin V(S,M). Cela implique que le ligand a cédé des électrons à la pyramide, et que l'atome métallique lié au soufre compense cette perte pour maintenir un environnement globale de 26 électrons, dans un schéma semblable à un mécanisme de donation-rétrodonation.

La contribution du bassin atomique du métal au bassin V(S,M) est légèrement plus forte dans le cas des interactions avec l'Or qu'avec l'Argent, mais reste globalement faible (<0.2 électrons). Cette faible contribution est également quantifiée de par la délocalisation statistique des électrons, donnée par la covariance (Cov(V(S,M),C(M))), entre le bassin de cœur du métal et le bassin disynaptique V(S,M) (<= -0.3).

Le bassin V(S,M) est donc majoritairement composé d'électrons provenant de l'atome de soufre (>90% des électrons) permettant de définir la liaison M-S comme dative avec une légère contribution électronique du métal. Cette caractéristique a aussi été observée pour la liaison Cu-N au sein d'un complexe organométallique, qualifiée de dative avec caractère donneur-accepteur (Cov(V(Cu,N),C(Cu))= -0.27; contribution atomique du métal = 0.22 e⁻).⁴⁴

La contribution du bassin atomique métallique dans $V(S,M)$ et la covariance suivent la hiérarchie des forces de liaison avec $Au(V)-S > Au(F)-S > Au(E)-S$ et $Ag(V)-S > Ag(E)-S > Ag(F)-S$.

Nous tenons à préciser que pour l'isomère $Ag_{20}-MeSH$ en facette, le bassin $V(S,Ag(F))$ n'existe pas, mais est considéré par le sous-programme pop09 du logiciel TopMod comme un bassin monosynaptique $V(S)$ du soufre. Cependant la covariance et la contribution de métal à ce bassin montre clairement le même comportement que pour les autres isomères, mais plus faible. Cette ségrégation peut s'expliquer par le fait que cet isomère est le plus faible ($D_e=18\text{kJ/mol}$), et flirte avec les limites numériques et les critères de séparation du programme d'analyse des populations.

III.6-Conclusion

Nous avons pu constater que l'interaction du méthyle thiol avec un agrégat métallique pyramidal M_{20} d'Or ou d'Argent s'effectuait par l'atome de soufre et uniquement en site « *Top* ». Cette interaction peut se produire sur tous les types d'atomes de la pyramide (V, E, F). Nous sommes en présence d'un phénomène de physisorption, et la pyramide n'est pas déformée par le ligand sur les sites V et E, tandis que sur le site F l'atome métallique est en partie extrait de la facette. L'atome de soufre respecte la règle de l'octet et tend vers une hybridation sp^3 tétraédrique.

L'interaction entre l'atome métallique et le soufre est caractérisée comme dative dans le cas des deux métaux. La donation se fait du doublet du soufre vers l'atome métallique, avec une contribution électronique de la part du métal. Plus la liaison est forte, plus cette contribution est importante. Étonnamment, la charge donnée par le soufre n'est pas portée par l'atome de métal auquel il est lié, qui perd lui aussi des électrons au profit du reste de la pyramide.

Les liaisons $Au-S$ sont systématiquement plus fortes que les liaisons $Ag-S$ pour un même site d'interaction. Dans le cas du site V, cette différence peut être expliquée par la présence d'une légère hybridation $6s5d_z^2$ dans le cas de l'Or, liée aux effets relativistes plus importants que dans le cas de l'Argent.

IV- Interactions $\text{MeS}^\bullet + \text{M}_{20}$

La couche de passivation des nanoparticules et des nano-agrégats étant composée de thiolates (RS^-) et non de thiols (RSH), la majorité des études de chimie quantique se sont orientées vers les interactions métal-SR. De nombreuses études se sont focalisées sur la modélisation quantique de nano-agrégats dans leur ensemble et la détermination des structures géométriques observées expérimentalement. Deux méthodologies d'études ont été principalement utilisées ces 15 dernières années, appelées « la théorie électronique de super-atome », ⁴⁵ et « diviser et protéger ». ⁴⁶ Les prédictions théoriques apportées par ces deux modèles ont permis de déterminer les agrégats neutres ou chargés de la forme $\text{M}_n(\text{SR})_m^z$ les plus stables expérimentalement, que cela soit pour les agrégats d'Or, ^{11,47,48} ou pour les agrégats d'Argent. ^{49,50,51,52}

En parallèle, plusieurs travaux se sont focalisés sur l'interaction métal-SR. *Aikens et al.* ont discuté de l'évolution de l'énergie de liaison d'un ou plusieurs thiolates (RS^- , $\text{R}=\text{H}$, CH_3 , Ph) en fonction de la taille d'un agrégat d'Or ou d'Argent M_n ($n=1-5$). ³ D'après leur étude, plus l'agrégat est grand, plus la force de liaison est grande. A l'inverse, plus le groupement R est grand, moins la liaison est forte. *Aikens et al.* ont également proposé un chemin réactionnel entre le méthyle thiol adsorbé en « Top » et le méthyle thiolate adsorbé en site ponté pour différentes tailles d'agrégats d'Or (3, 7 et 12) et discuté de la réorganisation de la partie métallique de chacun. Ils ont ensuite discuté de l'adsorption d'un second méthyle thiol dans l'optique de former un motif d'agrafe, composé de deux méthyle thiolates, sur l'agrégat le plus grand.

De même que pour l'interaction métal-thiol, les analyses de la liaison chimique au cœur de l'interaction métal-thiolate sont rares dans la littérature. *Grönbeck et al.* ont présenté une analyse quantitative de la fonction ELF au sein du système cyclique $(\text{MeSAu})_4$, mais sans faire d'analyse de la population des bassins. ⁵³ Leur interprétation : les électrons sont délocalisés au niveau des atomes d'Or et localisés au niveau des atomes de soufre, présentant un doublet non liant. Ils concluent que la présence de ce doublet non liant est la signature d'une hybridation sp^3 des atomes de soufre.

Le sujet est pourtant d'actualité, puisqu'au cours de la rédaction de ce manuscrit un article se focalisant sur l'analyse de la liaison M-XCH_3 ($\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$ $\text{X} = \text{O}, \text{S}$) a été publié par *Haseena et al.* ⁴ Ils ont fourni une analyse de la liaison chimique poussée (QTAIM, NBO, EDA) d'un méthyle sulfenyle en interaction avec la facette de l'agrégat M_{19} ($\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$), correspondant à la pyramide M_{20} avec un atome de sommet en moins. Seule la facette

triangulaire complète (10 atomes) de l'agrégat a été laissée libre de se relaxer géométriquement, dans le but de modéliser les déformations de surface cfc (111) des deux métaux. D'après leur analyse EDA, l'interaction M-S s'effectue favorablement en position « *Top* » de l'atome de facette pour l'Or et en position pontée (FE) pour l'Argent. L'analyse QTAIM montre des liaisons à caractère à la fois covalent ($H < 0$) et électrostatique ($\Delta\rho > 0$) avec un caractère covalent plus important dans le cas de l'Or. Leur analyse des charges NPA montre une charge négative sur l'atome de soufre et l'atome d'Argent en interaction, tandis que l'atome de soufre est faiblement positif dans le cas de l'interaction Au-S. Leur objectif étant de modéliser une surface en gelant les couches inférieures de l'agrégat M_{19} , ils ne se sont intéressés ni aux sommets, ni aux arêtes de l'agrégat.

Dans l'optique de modéliser l'interaction du méthyle sulfenyle avec des défauts représentatifs des nanoparticules d'Or ou d'Argent, nous avons étudié son interaction avec notre agrégat modèle, la pyramide M_{20} , sur tous les sites d'interactions possibles.

IV.1-Analyse structurale et énergétique

Les optimisations de géométrie, dans l'état électronique le plus stable (doublet à couche ouverte) n'ont conduit qu'à 5 sites d'interactions, communs à l'Or et l'Argent. Les isomères obtenus, présentés sur la Figure 25, sont nommés en fonction des atomes métalliques impliqués et la distinction entre deux isomères sur un même site est faite en fonction de l'orientation du méthyle sur la figure (haut ou bas). Leurs paramètres énergétiques et géométriques pertinents sont répertoriés dans le Tableau 12. D_e et E_{def} sont calculées de la même façon que dans la section précédente pour l'interaction MeSH- M_{20} .

Un seul site d'adsorption « *Top* » au niveau de l'atome de sommet de la pyramide a été obtenu. Contrairement au modèle pyramide tronqué M_{19} semi gelé d'*Haseena et al.* le ligand ne s'adsorbe pas en « *Top* » sur l'atome de facette.⁴ Tous les sites pontés possibles existent. Aucun des sites « *Hollow* » n'a mené à une structure stable. La comparaison des surfaces MESP des monomères montrait bien la possibilité de formation du site « *Top* » en sommet, mais rien ne laissait entrevoir le site EE_{ar} comme le plus stable, probablement à cause de l'espèce radicalaire.

Les énergies relatives des isomères évoluent d'une manière différente entre les deux types de métaux :

- Au : $EE_{ar} \approx VE < V (+20 \text{ kJ/mol}) < FE_{haut} \approx FE_{bas} (+40 \text{ kJ/mol}) < EE_{haut} \approx EE_{bas} (+70 \text{ kJ/mol})$.
- Ag : $EE_{ar} \approx VE < V \approx FE_{haut} \approx FE_{bas} \approx EE_{bas} (+50 \text{ kJ/mol}) < EE_{haut} (+60 \text{ kJ/mol})$.

Les sites pontés privilégiés sont donc ceux des arêtes de la pyramide et les sites pontés des facettes sont ceux les plus défavorables.

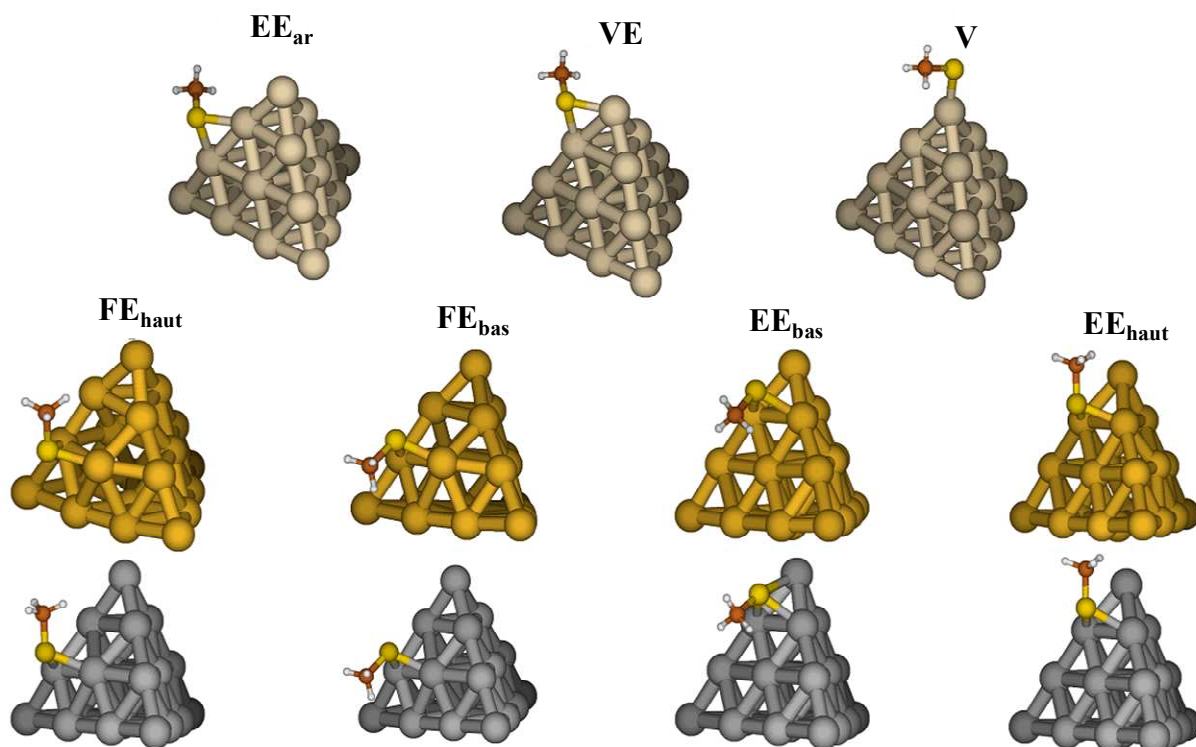


Figure 25 : Structures optimisées des isomères MeS-M₂₀ en PBE/modLANL2DZ//6-311++G(2d,2p). (Beige : Au et Ag ; Jaune : Au ; Gris : Ag).

	EE _{ar}	VE	V	FE _{bas}	FE _{haut}	EE _{bas}	EE _{haut}
E	0 [0]	+10 [+13]	+23 [+48]	+37 [+49]	+39 [+44]	+66 [+51]	+76 [+64]
D_e	210 [205]	200 [192]	187 [157]	173 [156]	171 [161]	144 [154]	134 [141]
E_{def}	52 [11]	23 [8]	2 [1]	60 [15]	56 [16]	24 [10]	26 [10]
D_e+ E_{def}	262 [216]	223 [200]	189 [158]	233 [171]	227 [177]	168 [164]	160 [151]
d_{M-S} (Å)	E: 2.37* E: [2.49]*	E: 2.43 V: 2.39 E: [2.53] V: [2.46]	V: 2.28 V: [2.36]	E: 2.45 F: 2.37 E: [2.58] F: [2.53]	E: 2.46 F: 2.37 E: [2.52],[3.00] F: [2.58]	E: 2.50* V: 3.02 E: [2.57]* V: [2.89]	E: 2.51* E: [2.58]*
M-S-M (°)	87 [74]	74 [71]	-	79 [71]	78 [70]	70 [68]	69 [68]
d_{M-M} (Å)	3.25 (+0.58) [3.00] (+0.23)	2.90 (+0.19) [2.89] (+0.12)	-	3.06 (+0.25) [2.85] (+0.01)	3.05 (+0.24) [2.92] (+0.07)	2.87 (-0.07) [2.88] (-0.03)	2.86 (-0.08) [2.90] (-0.01)

* Même valeur pour les deux liaisons M-S

Tableau 12 : Paramètres énergétiques (kJ/mol) et structuraux pertinents pour les différents isomères MeS-M₂₀, M=Au [Ag].

Les énergies de dissociation de l'ensemble des isomères (134-210 kJ/mol) se situent dans la gamme des phénomènes de chimisorption. Dans le cas de l'isomère V, l'énergie de dissociation est clairement plus forte pour Au que pour [Ag] ($D_e = 189$ [156] kJ/mol ; $d_{M-S} = 2.28$ [2.36] Å) avec des énergies de déformation de la pyramide négligeables ($E_{def} = 2$ [1] kJ/mol). Il est intéressant de noter que la différence de 30 kJ/mol en Au et Ag observée ici est équivalente à celle observée pour les isomères MeSH-M₂₀(V) ($D_e = 76$ [48] kJ/mol).

Dans le cas des sites pontés, la différence entre l'Or et l'Argent n'est pas nette, avec par exemple des valeurs d'énergies de dissociation équivalentes ($D_e = 210$ [205] kJ/mol) pour l'isomère EE_{ar}. Cependant, E_{def} est systématiquement plus forte pour l'Or que pour l'Argent. La pyramide est déformée par la présence du ligand pour les 2 métaux, mais plus fortement avec l'Or. Estimant la force de liaison du ligand en corrigeant D_e de l'énergie de déformation de la pyramide ($D_e + E_{def}$ dans le Tableau 12), il ressort que :

- la force de liaison du méthyle sulfenyle avec la pyramide d'Or est systématiquement plus importante qu'avec la pyramide d'Argent pour un même site d'interaction, ce qui concorde parfaitement avec les distances Au-S plus courtes que les distances Ag-S.

- pour l'Or, l'évolution de $D_e + E_{def}$ donne :

$$EE_{ar} > FE_{haut} \approx FE_{bas} (-30 \text{ kJ/mol}) > VE(-40 \text{ kJ/mol}) > EE_{haut} \approx EE_{bas} (-100 \text{ kJ/mol}).$$

- pour l'Argent, l'évolution de $D_e + E_{def}$ donne :

$$EE_{ar} > VE(-20 \text{ kJ/mol}) > FE_{haut} \approx FE_{bas} (-40 \text{ kJ/mol}) > EE_{haut} \approx EE_{bas} (-60 \text{ kJ/mol}).$$

Globalement, une correspondance est observable entre une force de liaison plus grande et une distance interatomique M-S plus petite. Pour les sites pontés, l'allongement de la liaison M-M entre les deux atomes métalliques impliqués dans l'interaction M-S suit l'augmentation de la force de liaison, ainsi que, dans le cas de l'Or, l'augmentation de l'angle Au-S-Au. Une compétition entre la formation de liaison M-S et la capacité de déformation de la partie métallique apparaît, l'atome de soufre semblant chercher à tendre vers une configuration VSEPR AX₃E.

Nous allons analyser en détail deux sites particuliers parmi les isomères obtenus :

- le site V, modèle d'un sommet ou d'un ad-atome avec, *a priori*, une liaison M-S.
- le site EE_{ar}, l'isomère le plus stable, comme modèle d'interaction sur un bord avec, *a priori*, deux liaisons M-S.

Aucun site en facette ne semble pertinent comme modèle d'une surface, ils impliquent tous un atome de bord. Seule une interaction « Top » sur l'atome F aurait été représentative,

mais comme signalé précédemment elle ne conduit pas à une structure stable sur le modèle pyramidal M_{20} .

IV.2-Isomères MeS- M_{20} (V)

L'analyse QTAIM indique la présence d'un BCP entre l'atome de soufre et l'atome de sommet de la pyramide. L'ensemble des autres BCP au sein des deux monomères ne sont pas ou très peu affectés pour apporter une information pertinente. Cela concorde avec l'absence de déformations structurales notables des monomères et les valeurs de l'énergie de déformation de la pyramide quasiment nulles pour les deux métaux.

BCP	ρ (e.Å ⁻³)	$\Delta\rho$ (e.Å ⁻⁵)	Ellip	H (Hartree.Å ⁻³)	G/ ρ (Hartree.e ⁻¹)	V /G	H/ ρ (Hartree.e ⁻¹)	DI
S-V	0.105	0.164	0.082	-0.038	0.751	1.482	0.362	1.142
	[0.078]	[0.176]	[0.106]	[-0.022]	[0.847]	[1.338]	[0.286]	[0.931]

Tableau 13 : Données QTAIM aux BCP des liaisons M-S, ainsi que l'indice de délocalisation des liaisons M-S pour les isomères MeS-Au₂₀[Ag₂₀](V).

Les caractéristiques des BCP correspondant aux liaisons M-S sont reportées dans le Tableau 13. Leur analyse amène aux points suivants :

- la densité au BCP de la liaison M-S est non négligeable.
- $\Delta\rho > 0$ et $H < 0$: un caractère à la fois électrostatique et covalent.
- L'ellipticité est faible : bonne localisation de la liaison entre les deux atomes.
- $1 < |V|/G < 2$; $H/\rho < 0$ et $|H|/\rho$ faible.
- G/ρ inférieure mais proche de 1 (même ordre de grandeur que les liaisons purement métallique des deux pyramides).
- $DI \approx 1$.

Cette description qualitative des BCP est similaire à celle de la liaison M-S de l'isomère V du méthyle thiol. La liaison M-S n'est pas une liaison covalente. Néanmoins, le BCP S-V montre une liaison plus forte avec un caractère légèrement plus covalent dans le cas du méthyle sulfenyle ($\rho_{MeS} > \rho_{MeSH}$; $H_{MeS} < H_{MeSH}$; $|H/\rho|_{MeS} > |H/\rho|_{MeSH}$; $G/\rho_{MeS-M(V)} < G/\rho_{MeSH-M(V)}$; $DI_{MeS-M(V)} > DI_{MeSH-M(V)}$). Cela s'accorde avec les énergies de dissociation plus grandes et les distances M-S plus courtes pour le méthyle sulfenyle. Comme avec MeSH,

QTAIM confirme que la liaison Au-S est plus forte, avec un caractère un peu plus covalent, que la liaison Ag-S.

Selon les classifications de *Bianchi et Macchi*, la liaison M-S semble dative à caractère donneur-accepteur comme avec le thiol, mais plus forte. Il paraît tout de même difficile de pouvoir parler de concept de liaison dative formée avec une espèce radicalaire. Nous allons donc voir ce que peuvent apporter les autres méthodes d'analyses.

Les variations des charges atomiques dans les isomères par rapport aux monomères isolés sont rassemblées dans le Tableau 14.

Ligand	S	Me	M(-S)	M ₁₉
<i>Bader</i>				
-0.11 [-0.28]	-0.12 [-0.26]	+0.01 [-0.02]	+0.11 [+0.16]	0.00 [+0.12]
NPA				
-0.25 [-0.39]	-0.28 [-0.39]	+0.03 [+0.00]	+0.26 [+0.27]	-0.01 [+0.12]

Tableau 14 : Variation des charges selon *Bader* et NPA (e) après formation du complexe MeS-M₂₀(V) (M=Au [Ag]).

Les deux méthodes d'analyse des charges présentent la même tendance pour les deux métaux :

- le ligand gagne une quantité d'électron non négligeable, uniquement répartie sur l'atome de soufre.
- ce gain est plus important pour MeS-Ag₂₀ que pour MeS-Au₂₀.
- pour l'Or : l'atome V perd une quantité d'électrons correspondant exactement à celle gagnée par l'atome de soufre.
- pour Ag : l'atome V perd une quantité d'électrons inférieure à celle gagnée par le soufre, le reste de la pyramide apportant le complément manquant.

Une comparaison entre les deux méthodes de calcul des charges montre exactement les mêmes variations sur le méthyle et sur la pyramide (en excluant l'atome V). Elles diffèrent dans le partitionnement des charges au niveau de la liaison M-S, NPA accentuant la différence de charge entre M et S par rapport aux charges de *Bader*.

L'analyse des orbitales NBO illustre aussi un comportement différent entre l'Or et l'Argent, comme le montre la Figure 26.

Dans le cas de l'Or, l'interaction s'effectue par deux orbitales simplement occupées :

- une orbitale non liante sp^2 (15% 3s ; 85% 3p) de l'atome de soufre occupée par un électron de spin alpha, polarisée en direction de l'atome métallique, qui participe à la liaison via une interaction donneur-accepteur vers l'orbitale 6s (94% 6s ; 6% $5d_{z^2}$) de l'atome d'Or.
- une orbitale σ liante créée entre l'atome de soufre et l'atome d'Or, occupée par un électron de spin beta. Cette orbitale est composée 55% d'une orbitale légèrement sp^2 du soufre (5% 3s ; 95% 3p) et à 45% d'une orbitale sd de l'Or (89% 6s ; 11% $5d_{z^2}$).
- aucune interaction de type donneur-accepteur avec les autres atomes de la pyramide n'est observée.

Dans le cas de l'Argent, l'interaction s'effectue par :

- une orbitale σ liante doublement occupée formée entre l'atome de soufre et l'atome d'Argent. Cette orbitale est composée à 70% d'une orbitale légèrement sp^2 du soufre (7% 3s ; 93% 3p) et 30% de l'orbitale 5s de l'atome d'Argent (98% 5s ; 2% $4d_{z^2}$).
- d'une interaction de type donneur-accepteur des orbitales $5s^1$ des 3 atomes E voisins vers l'orbitale σ^* de la liaison Ag-S.

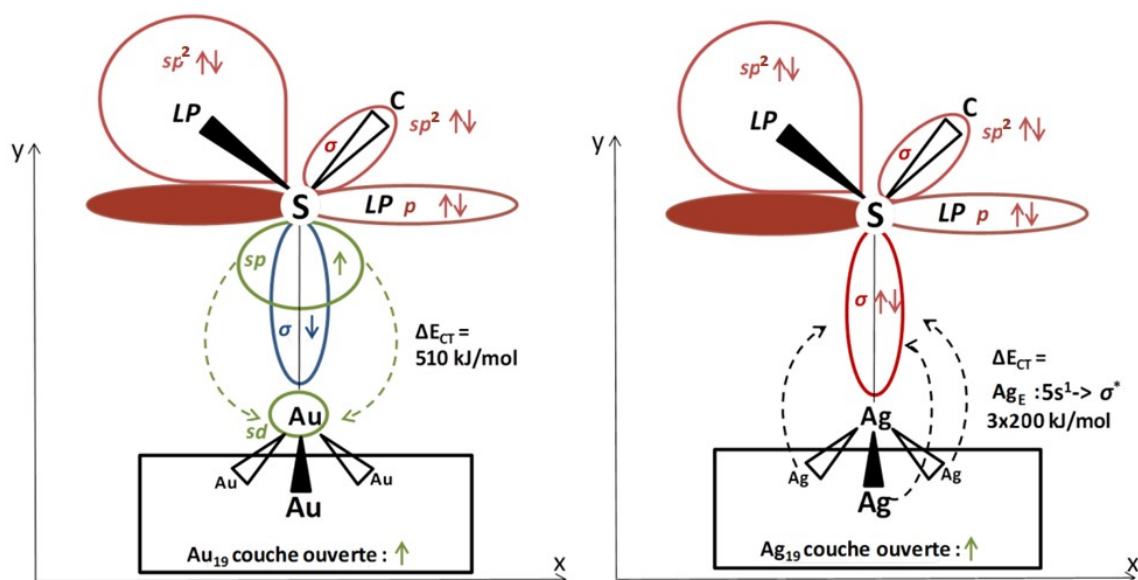


Figure 26 : Représentations schématiques des orbitales NBO au cœur de l'interaction des complexes MeS- $M_{20}(V)$. (Rouge : orbitales doublement occupées ; Vert : orbitales simplement occupées (électron alpha) ; Bleu : orbitales simplement occupées (électron beta) ; Flèches pointillées : interaction donneur-accepteur ; LP : paire libre d'électrons)

Le schéma orbitalaire est clair dans le cas de l'Argent, moins dans le cas de l'Or, mais il ressort que :

- l'atome de soufre possède dorénavant 8 électrons dans son environnement chimique, respectant la règle de l'octet. Le MeS^\bullet devient MeS^- .
- l'électron célibataire se retrouve délocalisé sur le reste de la partie métallique.
- les énergies de perturbations au second ordre montrent la contribution des trois atomes d'Argent E voisins dans la stabilisation de l'interaction Ag-S, expliquant pourquoi la perte de charge n'est pas uniquement portée par l'atome V. Ce phénomène n'est pas présent avec l'Or où seul l'atome V subit une perte de charge.
- le soufre tend vers une hybridation sp^2 et se rapproche du schéma orbitalaire du méthyle thiol isolé, où l'atome d'hydrogène aurait été substitué par l'atome métallique V.
- une hybridation sd est notable dans le cas de l'Or, montrant l'influence des effets relativistes sur l'interaction Au-S.

Les bassins de valence ELF de $\text{MeS-M}_{20}(\text{V})$ sont similaires pour l'Or et l'Argent et illustrés sur la Figure 27. Les données relatives à l'analyse de la population des bassins sont résumées dans le Tableau 15.

Les bassins disynaptiques protonés sont peuplés de 2 électrons chacun et le bassin disynaptique $\text{V}(\text{S},\text{C})$ est peuplé de respectivement 1.55 [1.56] e^- (Au [Ag]). Aucun attracteur n'est présent dans l'axe M-S, mais deux bassins disynaptiques $\text{V}(\text{S},\text{M})$ irréductibles sont situés sur l'atome de soufre, dont la somme donne une population totale de 6 électrons. Ces deux bassins sont, pour rappel, monosynaptiques dans le cas de thiolate seul ou du thiol seul.

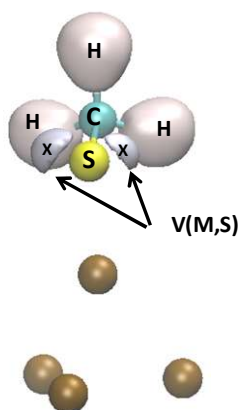


Figure 27: Bassins de valence ELF des isomères $\text{MeS-M}_{20}(\text{V})$ ($\text{M}=\text{Au}, \text{Ag}$; $\text{ELF}=0.92$; $\text{X}=\text{attracteur}$)

Ligand	Population totale des deux bassins V(S,M)	Contribution métallique dans les deux bassins V(S,M)	Covariance (V(S,M),C(M)) pour un seul bassin
25.58	5.89	0.57	-0.30
[25.62]	[5.93]	[0.62]	[-0.21]

Tableau 15 : Analyse de population électronique (e^-) des bassins ELF du ligand MeS[•] au sein du complexe MeS-M₂₀ (M=Au [Ag]).

Le ligand, initialement à 25 électrons, a bénéficié d'un transfert de charge de 0.6 électrons provenant de la pyramide, et tend donc vers les 26 électrons du thiolate MeS⁻. Ce transfert apparaît à travers la contribution métallique localisée sur ces deux bassins V(S,M), allant dans le sens des variations de charges atomiques. La covariance entre le bassin de cœur de l'atome métallique et le bassin V(S,M) confirme aussi ce phénomène, mais une différence apparaît entre les 2 métaux. Elle vaut -0.30 pour chacun des bassins V(S,Au) soit un total de -0.60, correspondant au transfert de charge. Elle ne vaut que -0.21 pour les bassins V(S,Ag) soit un total de -0.42, inférieure à celle de l'Or, pour un transfert de charge équivalent de 0.6 e^- . Tout le transfert de charge ne vient donc pas du cœur métallique de l'Argent, une partie provient en fait du bassin quadrisynaptique V(V,E,E,E), comme l'illustre la Figure 28 les connexions entre le bassin V(V,E,E,E) et V(S,Ag).

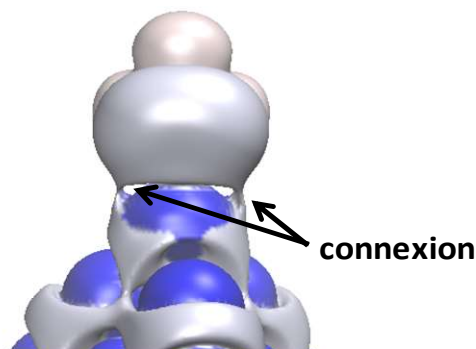


Figure 28: Connexions entre les bassins disynaptiques V(Ag,S) et le bassin quadrisynaptique de valence V(V,E,E,E) au sein de l'isomère MeS-Ag₂₀(V) (ELF =0.15).

Pour les deux métaux, les attracteurs des deux bassins irréductibles V(S,M) sont positionnés dans les sites tétraédriques de l'atome de soufre, les angles X-S-X, X-S-C et M(V)-S-C prenant respectivement les valeurs de 116° [125°], 109° [108°] et 106° [106°] pour Au[Ag]. On retrouve donc une configuration VSEPR AX₂E₂ pseudo-tétraédrique, proche de celle que prend le méthyle thiol en interaction avec ce même site V malgré un manque d'environ 0.4 e^- pour respecter la règle de l'octet.

IV.3-Isomères pontés MeS-M₂₀(EE_{ar})

L'analyse QTAIM des deux isomères amène deux informations importantes :

- un BCP est présent entre l'atome de soufre et chacun des deux atomes E.
- il n'y a plus de BCP et donc plus de liaison M-M entre les deux atomes E.

Si l'absence de liaison entre les deux atomes métalliques était évidente pour l'Or avec une elongation de la distance Au-Au de +0.58 Å par rapport à la pyramide seule, elle l'était moins pour l'Argent, pour laquelle l'elongation n'est que de +0.23 Å. Mais la liaison M-M disparaît bien au profit de la formation des deux liaisons M-S.

Les caractéristiques des BCP des liaisons M-S sont reportées dans le Tableau 16.

BCP	ρ (e.Å ⁻³)	$\Delta\rho$ (e.Å ⁻⁵)	Ellip	H (Hartree.Å ⁻³)	G/ ρ (Hartree.e ⁻¹)	V /G	H/ ρ (Hartree.e ⁻¹)	DI
S-E*	0.092 [0.064]	0.161 [0.154]	0.042 [0.106]	-0.030 [-0.015]	0.770 [0.835]	1.429 [1.281]	0.330 [0.234]	0.919 [0.687]

Tableau 16 : Données QTAIM aux BCP et indice de délocalisation des liaisons M-S dans les isomères MeS-M₂₀(EE_{ar}) (M=Au [Ag]). (* Mêmes valeurs pour les 2 atomes E).

Qualitativement, les deux liaisons M-S apparaissent identiques à celles des isomères MeS-M₂₀(V), à savoir caractérisées comme datives à caractère donneur-accepteur. La seule différence est quantitative. Pour un même métal, leur force et leur caractère covalent sont intermédiaires entre ceux de MeSH-M₂₀(V), plus faibles, et ceux de MeS-M₂₀(V), plus élevés ce qui est cohérent avec des distances M-S intermédiaires. Cependant, le fait de former deux liaisons au lieu d'une seule conduit à des isomères plus stables sur les bords que sur le sommet. Ici encore, les liaisons M-S apparaissent plus fortes dans le cas de l'Or que dans le cas de l'Argent, avec un caractère covalent plus prononcé.

Les variations des charges (*Bader* et NPA) au sein des deux complexes par rapport aux monomères isolés sont reportées dans le Tableau 17.

Pour l'Argent : les deux méthodes de calcul des charges conduisent aux mêmes conclusions. Un transfert de charge s'effectue de la pyramide vers le ligand. Cette charge n'est portée que par le soufre, et provient uniquement des 2 atomes E. NPA montre un transfert plus important que les charges de *Bader*, comme pour l'isomère V.

Pour l'Or : les deux méthodes ne s'accordent pas. Les charges de *Bader* ne montrent quasiment aucun transfert de charge vers le ligand, mais une perte de charge des deux atomes E au profit du reste de la pyramide. NPA montre une perte de charge des deux atomes E au

profit du ligand, plus précisément du soufre, mais aussi au profit du reste de la pyramide. Si les deux méthodes s'accordent donc sur un transfert des deux atomes E vers le reste de la pyramide, la différence de partitionnement des charges atomiques autour de la liaison M-S complique ici l'interprétation. Il apparaît donc nécessaire de s'appuyer sur nos autres outils d'analyse.

Ligand	S	Me	M(-S) *	M ₁₈
Bader				
-0.02 [-0.29]	-0.06 [-0.28]	+0.04 [-0.02]	+0.09 [+0.16]	-0.16 [-0.03]
NPA				
-0.27 [-0.50]	-0.32 [-0.53]	+0.05 [+0.03]	+0.20 [+0.25]	-0.13 [0.00]

Tableau 17 : Variations des charges selon Bader et NPA (e) après formation du complexe MeS-M₂₀(EE_{ar}) (M=Au [Ag]). (*: les deux atomes E sont équivalents).

Les bassins ELF sont similaires pour les deux isomères et sont représentés sur la Figure 29. L'analyse de la population des bassins est résumée dans le Tableau 18.

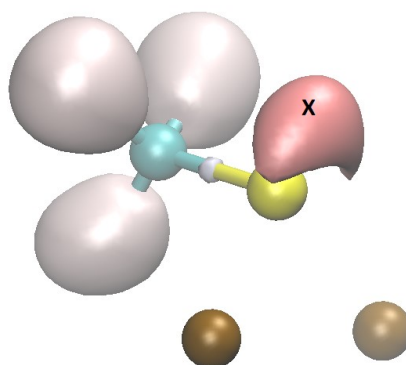


Figure 29 : Bassins de valence ELF des isomères MeS-M₂₀(EE_{ar}). (ELF =0.88).

Ligand	Population du bassin V(S)	Contribution métallique totale dans V(S)	Covariance (V(S),C(M)) pour un seul atome E
25.74	5.98	0.61	-0.48
[25.77]	[6.13]	[0.72]	[-0.17]

Tableau 18 : Analyse des populations électroniques (e-) des bassins ELF du ligand MeS* au sein du complexe MeS-M₂₀(EE_{ar}) (M=Au [Ag]).

La première observation est l'absence de bassin disynaptique V(S,M). Aucun attracteur n'est présent entre l'atome de soufre et les atomes métalliques en interaction. Seul

un bassin irréductible de valence monosynaptique du soufre V(S) est notable, caractérisé par un seul attracteur, avec une population de 6 électrons.

Considérant l'ensemble des bassins ELF du ligand, la population électronique avoisine les 26 électrons, montrant un transfert de charge de la partie métallique vers le ligand plus important que dans le cas de l'isomère MeS-M₂₀(V). La contribution métallique au bassin V(S) correspond au transfert de charge.

Dans le cas de l'Argent, la perte d'électrons est visible également via l'évolution du bassin de valence quadrisynaptique V(E,E,F,F), où un électron est manquant. Ce bassin est à la limite d'être visible pour une valeur de ELF = 0.20, comme l'illustre la Figure 30.

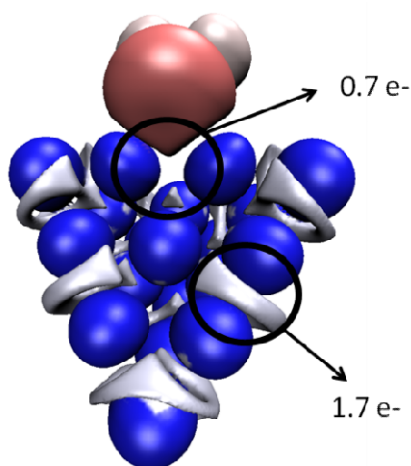


Figure 30 : Bassins ELF de l'isomère MeS-Ag₂₀(EE_{ar}) pour une valeur ELF de 0.20.

L'analyse de la covariance entre les bassins de cœurs C(M) avec le bassin monosynaptique de valence V(S) valide la délocalisation électronique de la part des deux atomes métalliques vers le ligand d'environ 1 électron au total dans le cas de l'Or (~2 x -0.5) et de seulement 0.35 e⁻ (~2 x -0.17) dans le cas de l'Argent suite à la donation du bassin de valence V(E,E,F,F).

La connexion entre les deux bassins de cœurs C(Au(E)) qui s'effectuait pour une valeur ELF de 0.25 pour la pyramide d'Or seule n'existe plus ici illustrant la disparition de la liaison E-E.

L'analyse de la fonction ELF montre que le méthyle sulfenyle tend à devenir, à l'interface Métal-Ligand, un méthyle thiolate MeS⁻.

L'atome de soufre se rapproche d'une configuration tétraédrique AX₃E proche de celle du MeSH isolé avec X-S-M = 121° [126°] (MeSH : X-S-X = 123°), X-S-C = 113° [114°] (MeSH : H-S-C = 97°) et M-S-C = 106° [105°] (MeSH : H-S-C = 109°), rendu possible par l'élongation de la distance E-E.

L'analyse NBO des isomères MeS-M₂₀(EE_{ar}) montre un schéma d'interaction complexe, équivalent entre les deux métaux et représenté sur la Figure 31.

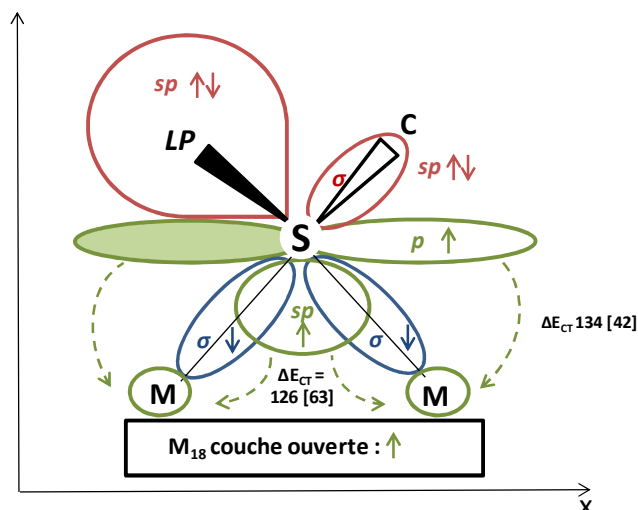


Figure 31 : Représentations schématiques des orbitales NBO au cœur de l'interaction des complexes $\text{MeS-M}_{20}(\text{EE}_{\text{ar}})$. (Rouge : orbitales doublement occupées ; Vert : orbitales simplement occupée (électron alpha) ; Bleu : orbitales simplement occupée (électron beta) ; Flèches pointillées : interaction donneur-accepteur ; LP : paire libre d'électrons ; ΔE_{CT} en kJ/mol)

Chacune des interactions entre un des atomes E et le soufre se fait par deux orbitales moléculaires simplement occupées :

- une orbitale non liante sp^2 de l'atome de soufre (30[25]% 3s ; 70[75]%3p) occupée par un électron de spin alpha et polarisée en direction du barycentre du segment E-E, qui participe à la liaison via une interaction donneur-accepteur vers l'orbitale 6s (96% 6s ; 4% $5d_{z^2}$) de l'atome d'Or, plus forte, et 5s (99% 5s ; 1% $4d_{z^2}$) de l'atome d'Argent plus faible.
- une orbitale liante entre l'atome de soufre (5% 3s ; 95% 3p) et l'atome métallique (Au : 93%6s ; 7% $5d_{z^2}$; Ag : 98% 5s ; 2% $4d_{z^2}$) composée à 72[83]% de l'orbitale sp^3 du soufre et occupée d'un électron de spin beta.

Ce schéma NBO, bien que complexe, montre donc que :

- l'atome de soufre possède dorénavant un environnement électronique de 8 électrons, le ligand devenant un méthyle thiolate MeS^- .
- l'électron célibataire se situe dans le reste de la partie métallique.
- l'hybridation sp^3 du soufre est incomplète au vue de l'environnement orbitalaire complexe avec 2 orbitales moléculaires à 2 électrons et 4 orbitales moléculaires à 1 électron.

- L'hybridation sd apparaît dans le cas de l'orbitale liante de l'Or avec le soufre, expliquant une force de liaison plus importante liée aux effets relativistes.

Dans un souci de compréhension, nous avons étudié la sous unité $[\text{MeS-M}_2]^+$, gelée dans la géométrie des isomères $\text{MeS-M}_{20}(\text{EE}_{\text{ar}})$, afin de représenter le motif couche fermé présent sur la pyramide, représenté sur la Figure 32.

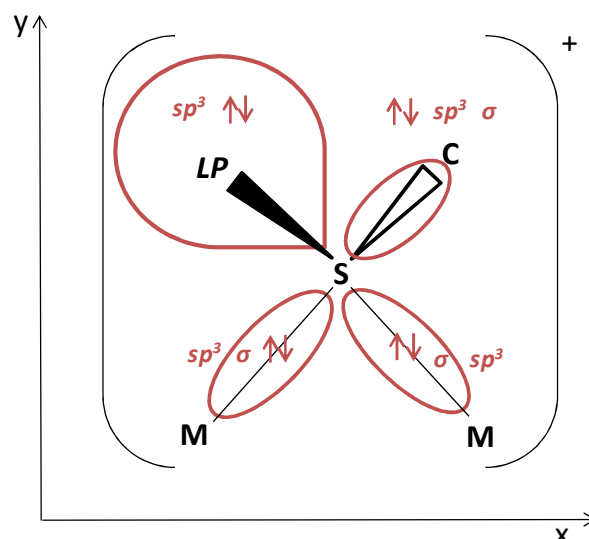


Figure 32 : Représentation schématique des orbitales NBO au cœur de l'interaction $[\text{MeS-M}_2]^+$ ($\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$). (Rouge : orbitales doublement occupées ; LP : paire libre d'électrons).

Ce motif à couche fermée est plus clair, et montre que dans le cas des deux métaux :

- l'atome de soufre possède un environnement électronique de 8 électrons, le ligand devenant un méthyle thiolate MeS^- .
- une parfaite hybridation sp^3 de l'atome du soufre. L'environnement orbitalaire du soufre est composé d'un doublet non liant doublement occupé et de 3 liaisons σ représentées chacune par une orbitale liante doublement occupée.
- aucune interaction n'est visible entre les deux atomes métalliques.
- pour l'Or, l'hybridation sd est visible dans chaque orbitale liante (93% 6s ; 7% $5d_{z^2}$), ce qui n'est pas le cas dans l'Argent (98% 5s ; 2% $4d_{z^2}$).
- aucune perturbation stabilisante n'apparaît entre les atomes métalliques et l'atome de soufre, ce qui prouve que le motif $[\text{MeS-M}_2]^+$ est bien un motif moléculaire à part entière et non deux entités distinctes métal-ligand.

Ce schéma orbitalaire idéal est celui vers lequel tend le MeS^- au sein de l'isomère MeS-M_{20} .

IV.4-Conclusion

Nous avons montré que les sites d'adsorption d'un méthyle sulfenyle sur une pyramide M_{20} d'Or ou d'Argent se font prioritairement sur les arêtes, puis le sommet. La liaison la plus forte se fait sur l'atome de sommet, mais la possibilité de former deux liaisons explique la stabilité plus importante des isomères sur les bords.

Que le méthyle sulfenyle forme une ou deux liaisons avec la pyramide, les mécanismes intervenant et la nature des liaisons restent les mêmes :

- le méthyle sulfenyle récupère un électron de la pyramide pour prendre un caractère thiolate CH_3S^- .
- ce thiolate forme alors soit deux liaisons datives avec les atomes métalliques les plus proches (isomères pontés) tendant vers une structure AX_3E , soit une liaison dative avec l'atome métallique le plus proche (isomères en sommet), tendant vers une structure AX_2E_2 .
- pour les sites pontés, cela s'accompagne de la disparition de la liaison métal-métal entre les deux atomes métalliques reliés au soufre.

Ces liaisons sont toujours plus fortes avec l'Or que l'Argent, principalement à cause d'une implication plus importante des orbitales $5d_{z^2}$ à travers une hybridation sd rendue possible par des effets relativistes, plus importants pour l'Or. Cela s'accompagne d'une plus grande déformation de la pyramide pour l'Or que pour l'Argent, avec une compétition entre la formation des liaisons M-S et la déformation de la structure métallique pour permettre au soufre d'acquérir un environnement tétraédrique.

V- Conclusion

L'objectif de ce chapitre a été de modéliser et comprendre l'interaction d'un méthyle thiol ou d'un méthyle sulfenyle avec un agrégat moléculaire pyramidal M_{20} représentant des extrémités ou des défauts d'une nanoparticule d'Or et d'Argent.

Il a été montré que le méthyle thiol et le méthyle sulfenyle s'adsorbent différemment sur la pyramide M_{20} . Néanmoins ces sites d'adsorption sont équivalents entre l'Or et l'Argent.

La caractérisation de la nature de la liaison chimique a pu être effectuée avec succès grâce aux ligands modèles choisis. En effet, les différentes liaisons formées au sein des complexes $MeSH-M_{20}$ et $MeS-M_{20}$ possèdent la même nature, à savoir dative à caractère donneur-accepteur du soufre vers le métal, avec un phénomène stabilisant de rétrodonation du métal vers le soufre. Ces liaisons de coordination sont de la même nature, que le soufre forme une seule, ou bien deux liaisons avec l'agrégat métallique. Dans le cas du méthyle sulfenyle, une vue de l'esprit de l'interaction est possible : le soufre radicalaire récupère un électron, puis met à contribution un (« *Top* ») ou deux (pontée) doublets non liants dans l'interaction métal-ligand.

La force de liaison M-S est plus forte dans le cas du méthyle sulfenyle que dans le cas du méthyle thiol, ce qui est expliqué par la donation d'un électron de la part du métal vers l'espèce radicalaire. La différence notable entre les deux métaux est la force de ces liaisons M-S, toujours plus importante dans le cas de l'Or. Ce phénomène a été interprété à travers des effets relativistes importants, moins visibles sur la pyramide d'Argent.

La caractérisation de la nature des liaisons chimiques mises en jeu a pu être menée avec succès grâce à la combinaison de plusieurs méthodes différentes d'analyse. Cette combinaison de méthodes d'analyse est nécessaire afin d'obtenir une vue d'ensemble, et choisir de ne s'appuyer que sur une seule de ces méthodes est dangereux et peut mener à une interprétation erronée de la nature de la liaison chimique.

Le choix de notre agrégat modèle semble adapté pour décrire les bords, sommets et ad-atomes d'une nanoparticule. Les facettes de la pyramide paraissent suffisantes pour décrire l'adsorption d'un méthyle thiol en position « *Top* » sur une surface (111) de nanoparticule, mais pas pour décrire l'interaction pontée avec le méthyle sulfenyle qui implique forcément un atome de bord (pyramide trop petite). Afin de décrire les interactions pontées, et de valider l'interprétation dans le cas du méthyle thiol en surface, l'étude au niveau quantique des interactions métal-ligand doit donc être menée à l'échelle des surfaces.

VI- Bibliographie

- ¹ Pakiari, A. H., & Jamshidi, Z. (2010). "Nature and strength of M– S Bonds (M= Au, Ag, and Cu) in binary alloy gold clusters". *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(34), 9212-9221.
- ² Krüger, D., Fuchs, H., Rousseau, R., Marx, D., & Parrinello, M. (2001). "Interaction of short-chain alkane thiols and thiolates with small gold clusters: Adsorption structures and energetic". *The Journal of Chemical Physics*, 115(10), 4776-4786.
- ³ Barngrover, B. M., & Aikens, C. M. (2011). "Incremental binding energies of gold (I) and silver (I) thiolate clusters". *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(42), 11818-11823.
- ⁴ Haseena, S., Kumar, R. M., Rajapandian, V., & Subramanian, V. (2019). Interactions of thiol and alkoxy radical with coinage metal nanoclusters". *Applied Surface Science*, 487, 1409-1419.
- ⁵ Bader, R. F. W. (1990). *Atoms in molecules: a quantum theory*. Oxford University Press.
- ⁶ A. Streitwieser, revised and updated by R. G. Bergman (9/8/2003), S. J. Blanksby and G. B. Ellison *Acc. Chem. Res.* 2003, 36, 255-263, Y.-R. Luo *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies* (CRC Press, 2007), revised and updated (9/19/2018, Y.M.W.).
- ⁷ Bader, R. F., Carroll, M. T., Cheeseman, J. R., & Chang, C. (1987). "Properties of atoms in molecules: atomic volumes". *Journal of the American Chemical Society*, 109(26), 7968-7979.
- ⁸ Fernández, E. M., Soler, J. M., Garzón, I. L., & Balbás, L. C. (2004). "Trends in the structure and bonding of noble metal clusters". *Physical Review B*, 70(16), 165403.
- ⁹ Assadollahzadeh, B., & Schwerdtfeger, P. (2009). "A systematic search for minimum structures of small gold clusters Au_n (n= 2–20) and their electronic properties". *The Journal of chemical physics*, 131(6), 064306.
- ¹⁰ Aikens, C. M., Li, S., & Schatz, G. C. (2008). From discrete electronic states to plasmons: TDDFT optical absorption properties of Ag_n (n= 10, 20, 35, 56, 84, 120) tetrahedral clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(30), 11272-11279.
- ¹¹ Zhu, M., Aikens, C. M., Hollander, F. J., Schatz, G. C., & Jin, R. (2008). "Correlating the crystal structure of a thiol-protected Au₂₅ cluster and optical properties". *Journal of the American Chemical Society*, 130(18), 5883-5885.
- ¹² Pei, Y., Gao, Y., & Zeng, X. C. (2008). "Structural prediction of thiolate-protected Au₃₈: a face-fused bi-icosahedral Au core". *Journal of the American Chemical Society*, 130(25), 7830-7832.
- ¹³ Li, G., & Jin, R. (2013). "Atomically precise gold nanoclusters as new model catalysts". *Accounts of chemical research*, 46(8), 1749-1758.
- ¹⁴ Cleveland, C. L., Luedtke, W. D., & Landman, U. (1998). "Melting of gold clusters: Icosahedral precursors". *Physical review letters*, 81(10), 2036.
- ¹⁵ Ascencio, J. A., Pérez, M., & José-Yacamán, M. (2000). "A truncated icosahedral structure observed in gold nanoparticles". *Surface Science*, 447(1-3), 73-80.
- ¹⁶ Wang, H., Zhou, S., Gilroy, K. D., Cai, Z., & Xia, Y. (2017). "Icosahedral nanocrystals of noble metals: synthesis and applications". *Nano Today*, 15, 121-144.
- ¹⁷ Häkkinen, H., & Moseler, M. (2006). "55-Atom clusters of silver and gold: Symmetry breaking by relativistic effects". *Computational materials science*, 35(3), 332-336.
- ¹⁸ Wang, J., Wang, G., & Zhao, J. (2003). "Structures and electronic properties of Cu₂₀, Ag₂₀, and Au₂₀ clusters with density functional method". *Chemical physics letters*, 380(5-6), 716-720.

-
- ¹⁹ Li, J., Li, X., Zhai, H. J., & Wang, L. S. (2003). "Au₂₀: A tetrahedral cluster". *Science*, 299(5608), 864-867.
- ²⁰ Thompson, D., Liao, J., Nolan, M., Quinn, A. J., Nijhuis, C. A., O'Dwyer, C., ... & Calame, M. (2015). "Formation mechanism of metal–molecule–metal junctions: molecule-assisted migration on metal defects". *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(33), 19438-19451.
- ²¹ Maksymovych, P., & Yates Jr, J. T. (2008). "Au adatoms in self-assembly of benzenethiol on the Au (111) surface". *Journal of the American Chemical Society*, 130(24), 7518-7519.
- ²² Häkkinen, H. (2012). "The gold–sulfur interface at the nanoscale". *Nature chemistry*, 4(6), 443
- ²³ Gruene, P., Rayner, D. M., Redlich, B., van der Meer, A. F., Lyon, J. T., Meijer, G., & Fielicke, A. (2008). "Structures of neutral Au₇, Au₁₉, and Au₂₀ clusters in the gas phase". *Science*, 321(5889), 674-676.
- ²⁴ Kryachko, E. S., & Remacle, F. (2007). "The magic gold cluster Au₂₀". *International Journal of Quantum Chemistry*, 107(14), 2922-2934.
- ²⁵ King, R. B., Chen, Z., & Schleyer, P. V. R. (2004). "Structure and bonding in the omnicaapped truncated tetrahedral Au₂₀ cluster: analogies between gold and carbon cluster chemistry". *Inorganic chemistry*, 43(15), 4564-4566.
- ²⁶ Barngrover, B. M., & Aikens, C. M. (2013). "Oxidation of gold clusters by thiols". *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(25), 5377-5384.
- ²⁷ Rinkevicius, Z., Autschbach, J., Baev, A., Swihart, M., Ågren, H., & Prasad, P. N. (2010). "Novel pathways for enhancing nonlinearity of organics utilizing metal clusters". *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(28), 7590-7594.
- ²⁸ Martínez, A. (2010). "Size Matters, but Is Being Planar of Any Relevance? Electron Donor–Acceptor Properties of Neutral Gold Clusters up to 20 Atoms". *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(49), 21240-21246.
- ²⁹ Abdalmoneam, M. H., Waters, K., Saikia, N., & Pandey, R. (2017). "Amino-Acid-Conjugated Gold Clusters: Interaction of Alanine and Tryptophan with Au₈ and Au₂₀". *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(45), 25585-25593.
- ³⁰ Gam, F., Arratia-Pérez, R., Kahlal, S., Saillard, J. Y., & Muñoz-Castro, A. (2018). "[M₁₆Ni₂₄ (CO)₄₀] ⁴⁻: Coinage Metal Tetrahedral Superatoms as Useful Building Blocks Related to Pyramidal Au₂₀ Clusters (M= Cu, Ag, Au). Electronic and Bonding Properties from Relativistic DFT Calculations". *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(8), 4723-4730.
- ³¹ Cheng, L., Zhang, X., Jin, B., & Yang, J. (2014). "Superatom–atom super-bonding in metallic clusters: a new look to the mystery of an Au 20 pyramid". *Nanoscale*, 6(21), 12440-12444.
- ³² Mohammadpour, M., & Jamshidi, Z. (2017). "Effect of Chemical Nature of the Surface on the Mechanism and Selection Rules of Charge-Transfer Surface-Enhanced Raman Scattering". *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(5), 2858-2871.
- ³³ Hou, M., Mei, Q., & Han, B. (2015). "Solvent effects on geometrical structures and electronic properties of metal Au, Ag, and Cu nanoparticles of different sizes". *Journal of colloid and interface science*, 449, 488-493.
- ³⁴ Pichugina, D. A., Polynskaya, Y. G., & Kuz'Menko, N. E. (2016). "Spin and structural features of oxygen dissociation on tetrahedral Ag₂₀ and Ag₁₉ Au clusters". *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(27), 18033-18044.
- ³⁵ Zhao, L. L., Jensen, L., & Schatz, G. C. (2006). "Surface-enhanced Raman scattering of pyrazine at the junction between two Ag₂₀ nanoclusters". *Nano Letters*, 6(6), 1229-1234.

-
- ³⁶ Zhao, L., Jensen, L., & Schatz, G. C. (2006). "Pyridine–Ag₂₀ Cluster: A Model System for Studying Surface-Enhanced Raman Scattering". *J. Am. Chem. Soc.*, 128(9), 2911-2919.
- ³⁷ Pyykko, P. (1988). "Relativistic effects in structural chemistry". *Chemical Reviews*, 88(3), 563-594.
- ³⁸ Pyykkö, P. (2004). "Theoretical chemistry of gold". *Angewandte Chemie International Edition*, 43(34), 4412-4456.
- ³⁹ Xiong, X. G., Xu, W. H., Li, J., & Pyykkö, P. (2013). "Aspects of bonding in small gold clusters". *International Journal of Mass Spectrometry*, 354, 15-18.
- ⁴⁰ Mitoraj, M. P., Michalak, A., & Ziegler, T. (2009). "A combined charge and energy decomposition scheme for bond analysis". *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5(4), 962-975.
- ⁴¹ Morokuma, K. (1971). "Molecular orbital studies of hydrogen bonds. III. C=O...H–O hydrogen bond in H₂CO...H₂O and H₂CO...2H₂O". *The Journal of Chemical Physics*, 55(3), 1236-1244.
- ⁴² Lepetit, C., Maraval, V., Canac, Y., & Chauvin, R. (2016). « On the nature of the dative bond: Coordination to metals and beyond. The carbon case". *Coordination Chemistry Reviews*, 308, 59-75.
- ⁴³ Pakiari, A. H., & Jamshidi, Z. (2008). "Interaction of coinage metal clusters with chalcogen dihydrides". *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(34), 7969-7975.
- ⁴⁴ Lepetit, C., Fau, P., Fajerwerg, K., Kahn, M. L., & Silvi, B. (2017). "Topological analysis of the metal-metal bond: A tutorial review". *Coordination Chemistry Reviews*, 345, 150-181.
- ⁴⁵ Walter, M., Akola, J., Lopez-Acevedo, O., Jadzinsky, P. D., Calero, G., Ackerson, C. J., ... & Häkkinen, H. (2008). "A unified view of ligand-protected gold clusters as superatom complexes". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(27), 9157-9162.
- ⁴⁶ Pei, Y., Gao, Y., Shao, N., & Zeng, X. C. (2009). "Thiolate-protected Au₂₀ (SR)₁₆ cluster: prolate Au₈ core with new [Au₃(SR)₄] staple motif". *Journal of the American Chemical Society*, 131(38), 13619-13621.
- ⁴⁷ Jin, R. (2015). "Atomically precise metal nanoclusters: stable sizes and optical properties". *Nanoscale*, 7(5), 1549-1565.
- ⁴⁸ Tlahuice, A., & Garzón, I. L. (2012). "On the structure of the Au₁₈ (SR)₁₄ cluster". *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(11), 3737-3740.
- ⁴⁹ Tlahuice-Flores, A. (2013). "Normal modes of Au₂₅(SCH₃)₁₈[–], Ag₁₂Au₁₃(SCH₃)₁₈[–] and Ag₂₅(SCH₃)₁₈[–] clusters". *Molecular Simulation*, 39(5), 428-431.
- ⁵⁰ Kumar, S., Bolan, M. D., & Bigioni, T. P. (2010). "Glutathione-stabilized magic-number silver cluster compounds". *Journal of the American Chemical Society*, 132(38), 13141-13143.
- ⁵¹ Gell, L., Lehtovaara, L., & Häkkinen, H. (2014). "Superatomic S₂ silver clusters stabilized by a thiolate–phosphine monolayer: insight into electronic and optical properties of Ag₁₄(SC₆H₃F₂)₁₂(PPh₃)₈ and Ag₁₆(SC₆H₃F₂)₁₄(DPPE)₄". *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(37), 8351-8355.
- ⁵² Gell, L., Kulesza, A., Petersen, J., Röhr, M. I., Mitrić, R., & Bonačić-Koutecký, V. (2013). "Tuning structural and optical properties of thiolate-protected silver clusters by formation of a silver core with confined electrons". *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(28), 14824-14831.
- ⁵³ Kacprzak, K. A., Lopez-Acevedo, O., Häkkinen, H., & Gronbeck, H. (2010). "Theoretical characterization of cyclic thiolated copper, silver, and gold clusters". *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(32), 13571-13576.

Chapitre III

Etude de l'interaction

métal-ligand

à l'échelle

des surfaces

I- Introduction

A des tailles conséquentes ($>10\text{nm}$), les nanoparticules cristallines passivées de thiolates possèdent principalement des surfaces, parfaites ou réorganisées à l'interface métal-ligand. Les SAM (« *self-assembled monolayers* ») sont des interfaces métal-ligand qui présentent des similitudes avec les interfaces métal-ligand des nanoparticules cristallines, notamment sur les effets de reconstructions de surfaces. Ces SAM d'Or ou d'Argent ont été largement étudiées ces 30 dernières années, et ont mené à de multiples discussions autour de l'interaction métal-thiolates.^{1,2,3,4,5,6} En effet, la couche de passivation a d'abord été considérée comme composée d'alcane thiols, puis d'alcane thiolates très ordonnés et sans distinction entre des molécules radicalaires ou ioniques (RS^\cdot ou RS^-), pour finalement être caractérisée comme composée de plusieurs motifs différents comme le motif d'agrafe, de lacunes et de différents sites d'adsorption liés tout particulièrement à la réorganisation de la surface d'Or.⁷

Depuis 20 ans, de nombreuses études de chimie quantique ont été menées sur des surfaces périodiques cristallines en développement d'ondes planes. Différents points ont été abordés au sein de ces études. Le premier est l'adsorption de thiols ou de thiolates sur des surfaces d'Or et d'Argent. *Yourdshayhan et al.* ont montré qu'un éthyle thiol s'adsorbe en surface d'Or (111) en site « *Top* », ⁸ et que la gamme d'énergie d'adsorption est de l'ordre de phénomènes de physisorption (55 kJ/mol) en bon accord avec certaines données expérimentales (« *Helium Atom Reflectivity* » et « *Temperature-Programmed Desorption* »).^{9,10} Ils ont également montré qu'un méthyle thiolate radicalaire s'adsorbe favorablement en position pontée sur la surface d'Or (111), légèrement penché vers le site « *Hollow* » cubique face centrée (cfc), et dont la gamme d'énergie d'adsorption est celle de phénomènes de chimisorption (173 kJ/mol). *Grönbeck et al.* ont, eux, obtenu un site d'adsorption en « *Hollow* » cfc pour un méthyle thiolate radicalaire.¹¹

Pour un haut taux de couverture, *Gottschalck et al.* ont montré que l'adsorption des thiolates ne s'effectuait qu'en position pontée légèrement penché vers le site « *Hollow* » cfc d'une surface (111) d'Or, et ce peu importe la taille des chaînes alkyles des thiolates.¹² Ils concluent que l'adsorption de l'atome de soufre n'est liée qu'aux deux doublets non liants mis en commun avec l'Or, sans en apporter la preuve. Une étude similaire et publiée la même année appuie cette conclusion, tout en rappelant que la différence de stabilité entre le site ponté et le site « *Hollow* » reste faible.¹³ Ces résultats ont été en contradiction avec les travaux

expérimentaux de *Woodruff et al.* qui discutent d'adsorption en position « *Top* » pour un haut taux de couverture de méthyle, butyle et octyle thiolates présentant des chaînes alcanes couchées sur la surface.¹⁴

Les effets de longueur des chaînes alkyles sur l'organisation de la couche de ligands sur une surface d'Or (111) ont été étudiés pour des méthyles thiolates,¹⁵ des propane thiolates,^{16,17} et des propane thiols.¹⁸ Pour un faible taux de couverture, les propane thiols s'adsorbent favorablement en position couchée sur la surface, dirigés par un phénomène de physisorption, contrairement à un haut taux de couverture qui montre une chimisorption du thiol en position debout (la chaîne alkyle dirigée vers l'extérieur de la SAM). Dans les deux cas, le groupement thiol est adsorbé en position « *Top* ». De plus, les propane thiolates s'organisent mieux que les méthyle thiolates, permettant au SAM de méthyle thiolates de s'ordonner selon différentes phases de couverture. Ces phases de couverture sont également variables selon la reconstruction (lacunes) de la surface d'Or (111).^{19,20}

Des comparaisons entre les surfaces d'Or et d'Argent ont été menées, montrant qu'un méthyle thiolate radicalaire s'adsorbe sur un site ponté penché vers le site « *Hollow* » cfc dans le cas de l'Or et sur un site « *Hollow* » cfc dans le cas de l'Argent.²¹ Néanmoins, la structure métallique n'a pas été relaxée lors de l'optimisation. Ils ont également montré la nécessité de modéliser l'interaction métal-ligand à partir de pseudopotentiels prenant en compte les effets relativistes, induisant un raccourcissement de la distance M-S, présentant une inversion de hiérarchie avec $d_{Au-S} < d_{Ag-S}$. *Cometto et al.* ont montré qu'un méthyle thiolate s'adsorbe favorablement en position pontée et penché vers le site « *Hollow* » cfc dans le cas de surfaces (111) d'Or et d'Argent, après relaxation de la partie métallique.²² Ils ont également montré que la surface métallique se déforme de manière importante dans le cas de l'Or suite à l'interaction avec le méthyle thiolate, alors que cette déformation est plus faible mais bien présente dans le cas de l'Argent. Pour un taux de couverture élevé, ils ont montré que cette déformation devient beaucoup plus faible, et induit un rapprochement des atomes de soufre vers le site « *Hollow* » cfc dans le cas de l'Argent. De plus, une organisation en « *Top* » a été observée pour une surface couverte d'ad-atomes dans le cas des deux métaux.

L'influence des ad-atomes en surface a également été étudiée en termes de défauts ponctuels. Tout d'abord, *Kotri et al.* ont montré que l'adsorption d'un ad-atome sur une surface d'Or ou d'Argent relaxée ne s'effectue uniquement que sur un site « *Hollow* » cfc ou hcp, et que la différence énergétique entre les deux sites est négligeable.²³ Ils ont également montré que l'énergie correspondant à la diffusion d'un ad-atome d'un site à l'autre est très

faible (Ag/Ag(111): 6 kJ/mol ; Au/Au(111): 2 kJ/mol). Pour une surface d'Or (111) composée d'un ad-atome et d'une lacune, il a été montré qu'un méthyle thiol (faible taux de couverture) s'adsorbe constamment en position « *Top* » et présente une énergie d'adsorption plus importante avec un atome de surface qu'avec l'ad-atome.²⁴ Il a également été montré qu'un méthyle thiolate radicalaire s'adsorbe soit en position pontée sur la surface plane, soit en position « *Top* » sur l'ad-atome et que l'énergie d'adsorption de la première est plus importante, liée aux deux liaisons formées (pontée : 203 kJ/mol ; « *Top* » : 132 kJ/mol). Grönbeck *et al.* ont, eux, affirmé que seuls les motifs d'agrafes RS-Au(ad-atome)-SR,²⁵ présents sur une surface d'Or reconstruite mènent aux observations expérimentales.^{26 27 28} Une étude récente a illustré la possibilité de rupture et de reformation de motifs d'agrafes sur une surface d'Or reconstruite en bon accord avec leurs données expérimentales.²⁹

De nombreuses études ont également cherché à déterminer un ou plusieurs chemins réactionnels entre un thiol physisorbé et un thiolate chimisorbé par déshydrogénation du groupement thiol sur une surface d'Or (111) plane,^{30 31} en présence d'ad-atome,^{24,32} et sur une surface d'Argent (111) plane.³³

En ce qui concerne l'analyse de la liaison chimique à l'interface surface-thiol et surface-thiolate, très peu d'études ont utilisé des outils d'analyse topologique ou orbitale. Li *et al.* ont discuté des charges selon Bader des atomes de surface d'Argent (111) en interaction avec un propane thiol et un propane thiolate obtenu après déshydrogénation.³³ Ils ont montré que la distribution de charges est inhomogène au sein de la surface en interaction avec le thiol et le thiolate, et que les atomes métalliques en interaction directe perdent le plus d'électrons. La déshydrogénation permettant de former le thiolate montre un gain d'électrons de la part du ligand. De plus, ils ont montré que la charge se diffuse jusqu'à la troisième couche d'atome de la surface (111), illustrant une réorganisation de charge globale de la surface. Grönbeck *et al.* ont également indiqué que leur thiolate adsorbé en position « *Hollow* » présente un excédent d'électrons déterminé par la variation de charge de Mulliken, et qu'un bassin ELF circulaire apparaît au niveau du soufre à une valeur de la fonction ELF de 0.8. Aucune analyse de la population ELF n'a été effectuée. Ils interprètent ce phénomène comme l'illustration du gain d'électrons uniquement porté par le soufre et mis en commun avec ses voisins les plus proches.³⁴ Une étude plus récente a également décrit la forme du bassin de valence ELF d'un atome de soufre d'une molécule de cystéine en interaction avec une surface d'Or (111) comme étant la trace d'un doublet non liant. De même, aucune analyse quantitative de la fonction ELF n'a été discutée.

L'objectif de ce chapitre est, en complément de notre étude à l'échelle moléculaire, de caractériser la liaison métal-soufre entre un méthyle thiol ou un méthyle thiolate en interaction avec une surface d'Or ou d'Argent à travers une méthodologie d'analyses topologiques quantitatives QTAIM et ELF, absente de la littérature à cette échelle.

Nous discuterons tout d'abord des contraintes du traitement des systèmes périodiques en développement d'ondes planes, et quelles limites ce changement de méthodologie d'obtention de la fonction d'onde présente en ce qui concerne l'analyse de la liaison chimique. Nous présenterons ensuite rapidement les différents programmes disponibles pour effectuer des analyses QTAIM et ELF à partir de densités électroniques obtenues en développement d'ondes planes.

Dans l'optique de valider notre nouvelle méthodologie d'analyse de la liaison chimique à l'échelle des surfaces, nous comparerons les données géométriques, énergétiques et topologiques obtenues à travers cette nouvelle méthodologie par rapport à celle obtenue à l'échelle moléculaire en utilisant quelques exemples exhaustifs. Cette comparaison nous permettra également d'obtenir un jeu de données de base des ligands modèles pour lesquelles nous suivrons l'évolution lors des interactions surface-ligand.

Nous présenterons ensuite la démarche d'obtention de nos surfaces modèles, puis les analyserons à travers la nouvelle approche d'analyses topologiques QTAIM et ELF. De même que pour les ligands isolés, les analyses topologiques des surfaces isolées nous permettront de suivre leur évolution lors des interactions métal-ligand. Enfin, nous présenterons les différents sites d'adsorption de nos ligands modèles sur nos surfaces modèles et analyserons la nature des liaisons chimiques mises en jeu, ainsi que l'évolution des liaisons métalliques suite à l'interaction.

II- Méthodologie

Les calculs quantiques sur des systèmes périodiques, dont les surfaces, se font principalement à partir d'une base d'ondes planes comme présenté dans le chapitre I. Le système à étudier est décrit dans une boîte de simulation de taille fixée. La qualité de la description de la structure électronique dépend de la précision sur l'énergie cinétique des ondes planes (rayon de coupure), et d'un échantillonnage convenable de l'espace des phases (Zone de Brillouin - nombre de points k) assurant la périodicité de la fonction d'onde. Une fonction d'onde correspondant à une combinaison linéaire d'ondes planes est obtenue. Malheureusement, aucun format standard n'existe pour le stockage de cette fonction d'onde et des informations associées, tels que les points k , nécessaires à son analyse. Chaque programme de calcul de la structure électronique possède son propre format de stockage des fonctions d'ondes, ce qui rend difficile l'interfaçage avec les programmes d'analyses. Une des solutions proposées par la plupart des programmes est de fournir directement les grandeurs à analyser sous la forme de grilles régulières de points en trois dimensions, au format de fichier « .cube ». Ces fichiers correspondent à la boîte de simulation qui a servi lors du calcul périodique, et se décomposent en trois parties :

- le nombre, la nature et la position des atomes dans la boîte de simulation ;
- les coordonnées cartésiennes des vecteurs a , b , c définissant la boîte de simulation ainsi que le nombre de points partitionnant chaque vecteur (n_a , n_b , n_c) ;
- les $n_a \times n_b \times n_c$ valeurs de la grandeur représentée formant une grille en 3 dimensions de points régulièrement espacés.

Pour effectuer le calcul des charges selon *Bader* ou une analyse QTAIM, il faut un fichier « .cube » de la densité électronique.

Pour une analyse ELF, il faut à la fois le fichier « .cube » de la fonction ELF, et le fichier « .cube » de la densité électronique afin de pouvoir effectuer une analyse de la population des bassins, tous deux de taille identique.

Nous ne possédons pas de version de NBO compatible avec un traitement en ondes planes, et la seule version le permettant n'est actuellement pas compatible avec Quantum Espresso. Nous ne pourrions donc ni réaliser d'analyse orbitale, ni calculer les charges NPA sur les surfaces.

Le principe initial de l'analyse QTAIM et ELF à partir d'une grille numérique est le

même. Il faut, à partir de cette grille, trouver les points stationnaires (gradient nul) puis les caractériser en calculant le laplacien et la matrice Hessienne. Comme tout problème de calcul numérique des premières et secondes dérivées, cela demande une précision importante, et donc un nombre de points conséquent décomposant les grilles numériques. Or cette précision peut vite faire exploser la taille des fichiers « .cube », et donc leur temps d'analyse.

Un second problème majeur est lié à l'utilisation de pseudopotentiels, et plus précisément des pseudopotentiels dits « large cœur » dans le cas de Quantum Espresso. Seuls les électrons de valences sont traités explicitement. Cela veut dire que la densité électronique sera nulle ou non physique au centre de l'atome. Outre le manque de densité électronique dans cette zone, cela conduit à des valeurs numériques trop « bruitées » à l'interface cœur-valence, rendant inexploitable les gradients et les laplaciens et ne permettant pas de retrouver le maximum de densité du cœur de l'atome. Ce problème peut être corrigé en ajoutant une correction de la densité électronique au cœur de l'atome pour rétablir artificiellement à la fois cette densité de cœur, et le nombre totale d'électrons (disponible directement dans Quantum Espresso, uniquement pour des pseudopotentiels de type « Projected Augmented Waves », dits PAW). Une autre solution est de volontairement ignorer cette zone en définissant une sphère autour du centre de l'atome dans laquelle les analyses du gradient et du laplacien seront ignorées, puis de placer arbitrairement le maximum de densité sur la position de l'atome.

A notre connaissance, seuls deux programmes permettent d'effectuer une analyse topologique des fichiers « .cube » : « Critic2 » proposé par *Otero-de-la-Roza et al.*,³⁵ et « Topchem2 » proposé par *Kozłowski et Pilmé*.³⁶ Tous deux sont parallélisés, critère indispensable à l'analyse des fichiers « .cube » de plusieurs centaines de millions de points. D'après leurs manuels respectifs, ces deux programmes permettent de calculer les charges selon *Bader*, de faire l'analyse QTAIM de la densité électronique et de faire l'analyse topologique de la fonction ELF.

Critic2 requiert de générer trois fichiers « .cube » : la densité électronique, la densité électronique avec correction de cœur (ce qui implique l'utilisation de pseudopotentiels de type PAW), et la fonction ELF. Il est nécessaire d'utiliser la version de développement du programme, et de faire extrêmement attention à utiliser les compilateurs recommandés lors de son installation, au risque d'obtenir des résultats erronés.

Topchem2 requiert de générer uniquement la densité électronique, les corrections de cœur étant traitées directement au sein du programme, et la fonction ELF. Il n'y a aucune

limite sur la nature des pseudopotentiels à utiliser. Le programme est fourni sous la forme d'un exécutable linux prêt à être utilisé. Sa version initiale n'était pas adaptée à nos besoins, et nous remercions Julien Pilmé du laboratoire de Chimie Théorique (Sorbonne Université) d'avoir apporté les modifications nécessaires et d'avoir rapidement corrigé les bugs que nous avons mis en évidence lors de nos phases de tests.

II.1-Génération des fichiers « .cube »

Ces fichiers sont générés en deux étapes : un calcul « *single point* » de structure électronique est effectué avec PWSCF afin d'obtenir la fonction d'onde du système. Cette fonction d'onde est ensuite analysée par le programme de « post-processing » PP du package Quantum Espresso pour générer les fichiers « .cube ».

Les dimensions de la grille correspondent au nombre de points des transformées de *Fourier* rapides (FFT) utilisées dans le calcul PWSCF, normalement déterminé automatiquement par le programme. Julien Pilmé nous a indiqué que la distance maximale entre les points de la grille ne devait pas excéder 0.1 Bohr pour permettre une analyse quantitative raisonnable des fichiers « .cube », et que la valeur la plus sûre était de 0.05 Bohr. Après de nombreux essais, nous avons adapté le nombre de points des FFT pour obtenir un espacement entre les points de la grille d'environ 0.08 Bohr. Pour une valeur inférieure, la taille des fichiers devient malheureusement trop importante et leurs traitements inabordables, même sur des calculateurs de dernière génération. Pour limiter au maximum le bruit numérique sur les fichiers « .cube », la convergence du calcul de structure électronique a été poussée jusqu'à 10^{-9} Rydberg lors de la génération des fonctions d'ondes.

Ces paramètres ont permis d'obtenir des fichiers « .cube » fiables pour la densité électronique et la densité électronique avec correction de cœur.

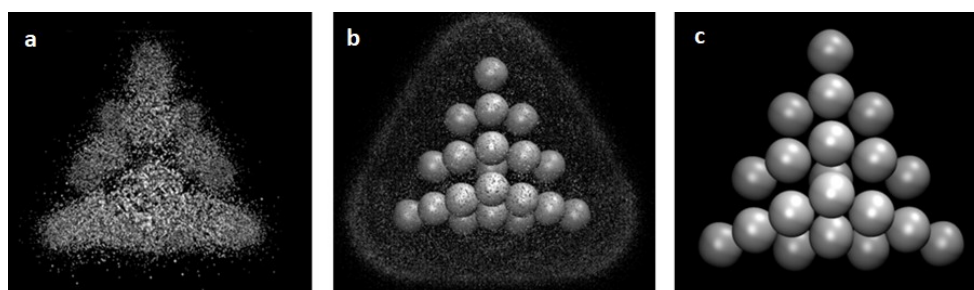


Figure 33 : Tracé de la fonction ELF obtenue via PP pour la pyramide Au₂₀ dans une boîte cubique de 40.0 Bohr. (a: version initiale; b: version débuggée; c: version corrigée).

L'obtention de fichier « .cube » ELF exploitable s'est avérée plus laborieuse, comme l'illustre la Figure 33. Un premier essai sur la pyramide Au₂₀ dans un boîte de 40.0 Bohr, suffisamment grande pour la considérer isolée, donnait une fonction ELF sans aucun sens en ne présentant aucune localisation des atomes (Figure 33a). Nous avons d'abord remis en doute notre aptitude à utiliser correctement le logiciel, puis la qualité du pseudopotentiel avant d'enfin comprendre que cela provenait d'un bug du programme PP, touchant uniquement la génération de la fonction ELF. La routine de calcul de la fonction ELF avait mal été mise à jour par les développeurs lors d'un changement majeur de la gestion des fonctions d'ondes dans Quantum Espresso.

Une fois cette erreur corrigée par les développeurs de Quantum Espresso, la fonction ELF obtenue (Figure 33b) montre bien la présence des bassins de cœur des atomes métalliques. Cependant, une multitude de points avec une valeur ELF égale à 1 est observée, formant une sorte de surface autour de la pyramide. Là encore, c'est l'expertise de Julien Pilmé dans le traitement numérique de la fonction ELF qui nous a permis de résoudre ce problème. Tout d'abord, la formule de calcul de la fonction ELF implémentée dans PP est celle directement prise sur la page web Wikipédia de description de la fonction ELF.

$$\text{ELF} = \frac{1}{1 + \chi^2(r)} \quad \text{avec :} \quad \chi(r) = \frac{D_\sigma(r)}{D_\sigma^0(r)}$$

$$\text{et :} \quad D_\sigma(r) = \tau_\sigma(r) - \frac{1}{4} \frac{|\nabla \rho_\sigma(r)|^2}{\rho_\sigma(r)} \quad ; \quad D_\sigma^0(r) = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho_\sigma^{\frac{5}{3}}(r)$$

Savin et al. ont montré que la fonction ELF calculée par cette formule peut numériquement tendre vers 1 (donc apparition d'attracteurs) si D_σ tend plus vite vers zéro que ρ_σ , ce qui se produit à longue distance des atomes.³⁷ Or, à longue distance, la fonction ELF devrait être nulle. Cet artefact numérique peut être évité en exprimant une fonction ELF effective :

$$\text{ELF}_{\text{num}} = \frac{1}{1 + \chi_{\text{num}}^2(r)} = \frac{1}{1 + \left(\frac{D_\sigma(r) + \varepsilon}{D_\sigma^0(r)} \right)^2}$$

avec ε choisi tel que la fonction ELF_{num} tende vers zéro avec la densité électronique. Nous avons donc modifié la formule de calcul de la fonction ELF dans PP afin de remédier à la formation de tels artefacts. La fonction ELF obtenue pour la pyramide d'Or (Figure 33c) est enfin conforme à celle obtenue à partir de la fonction d'onde moléculaire (Chapitre II).

II.2-Optimisation de la procédure d'analyse

Nous avons décidé d'étudier à nouveau les pyramides d'Or et d'Argent et les ligands

MeSH et MeS*, pour lesquels nous avons obtenu des valeurs de référence au chapitre précédent, mais cette fois-ci en ondes planes avec Quantum Espresso. L'objectif est d'estimer les erreurs du traitement PBE en ondes planes avec des pseudopotentiels large cœur par rapport aux résultats obtenus en PBE avec des pseudopotentiels dits « petit cœur » pour les atomes métalliques (modLANL2DZ) et une base tous électrons pour les ligands (6-311++g(2d,2p), puis de mettre en évidence le comportement et les limites de Critic2 et de Topchem2.

La pyramide et les ligands ont été optimisés dans une boîte cubique de 40.0 Bohr, suffisamment grande pour les considérer comme isolés, en PBE avec des pseudopotentiels de type « *ultrasofts* », dans les conditions présentées page 78 de ce manuscrit. Les fichiers « .cube » ont été générés à partir des fonctions obtenues par un calcul « *single point* » dans la même boîte, pour les géométries optimisées, mais à partir de pseudopotentiels de type PAW nécessaires à la correction de cœur pour Critic2. 500 points de FFT ont été utilisés dans chaque direction, conduisant à un espacement de 0.08 Bohr entre les points. Nous tenons à préciser que les pseudopotentiels « *ultrasofts* » et PAW utilisés ici sont strictement identiques, générés sur le même jeu de données. Seuls leur formalisme et les algorithmes associés changent. L'optimisation des structures s'est avérée plus rapide avec des pseudopotentiels « *ultrasofts* » via PWSCF.

Les paramètres structuraux, les charges selon *Bader*, l'analyse des bassins ELF et l'analyse QTAIM des ligands obtenus en ondes planes sont comparés aux résultats obtenus au chapitre II, respectivement dans le Tableau 19, le Tableau 20, le Tableau 23 et le Tableau 24.

Les paramètres structuraux et les charges selon *Bader* des pyramides Au₂₀ et Ag₂₀ en ondes planes sont comparés aux résultats obtenus chapitre II, respectivement dans le Tableau 21 et le Tableau 22. Le Tableau 25 compare les résultats des analyses QTAIM seulement pour la pyramide d'Or, celle d'Argent montrant exactement les mêmes tendances.

Paramètres structuraux

Le Tableau 19 montre que malgré l'utilisation de pseudopotentiels pour décrire le soufre et le carbone, pour lesquels respectivement 6 électrons et 4 électrons sont explicitement traités, les structures des ligands obtenues en ondes planes sont identiques à celles obtenues avec une base de fonctions gaussiennes tous électrons.

Dans le cas des pyramides, des pseudopotentiels large cœur ont été utilisés pour le traitement en ondes planes. Seuls les dix électrons 5d[4d] et l'électron 6s[5s] sont

explicitement traités, respectivement pour Au et [Ag], contrairement aux pseudopotentiels petit cœur de la base de fonctions gaussiennes modLANL2DZ, où les deux électrons 5s[4s] et les six électrons 5p[4p] sont aussi inclus. Le Tableau 20 ne montre qu'une très faible incidence sur la structure des pyramides, avec une élongation des distances M-M de 0.03[0.02] Å, sauf pour les distances FF qui, par conséquent, diminuent de 0.06[0.01] Å, l'atome F étant moins extraie de la facette.

Charges selon Bader

Le calcul des charges selon *Bader* avec Critic2 nécessite deux fichiers « .cube », celui de la densité électronique et celui de la densité électronique corrigée des électrons de cœur. Le volume des atomes est défini à partir de la densité corrigée, puis la densité est intégrée dans ces volumes pour obtenir la population de chaque atome et en déduire les charges selon *Bader*. Cette procédure un peu particulière est une conséquence du traitement sur une grille régulière de points. Intégrer la densité corrigée devrait normalement conduire à une population atomique proche du nombre d'électrons de l'atome considéré, aux variations de charges près. Mais la position des atomes ne coïncide pas forcément avec un point de la grille, il manque alors des valeurs de la densité électronique dans des zones où celle-ci est très élevée, ce qui se traduit par une population électronique trop faible et irrégulière des bassins atomiques, rendant inexploitable le calcul des charges. Ce problème n'existe pas si la densité électronique non corrigée est intégrée, puisqu'il n'y a pas d'électrons au cœur de l'atome. Néanmoins, elle ne permet pas de construire proprement les bassins atomiques à cause de l'erreur numérique lors du calcul des gradients dans la zone de cœur des atomes.

Topchem2 corrige lui-même la densité de cœur et n'a donc besoin que de la densité électronique non corrigée.

Le Tableau 20 et le Tableau 22 montrent que les charges obtenues avec Critic2 sont identiques à nos charges de références obtenues au chapitre précédent (AIMALL). La très légère différence sur les charges du soufre et de l'hydrogène de la fonction thiol provient de l'utilisation d'un pseudopotentiel pour l'atome de soufre en ondes planes.

Topchem2 conduit à des charges selon *Bader* trop imprécises, ce qui se voit principalement sur les pyramides, où les atomes équivalents possèdent des charges atomiques différentes. Ce problème est lié à l'algorithme de détermination des bassins atomiques, et ne provient ni d'un effet des pseudopotentiels (Critic2 n'a pas ce problème), ni de la précision numérique de la grille (un pas inférieur à 0.05 Bohr conduit aux mêmes résultats).

	MeSH		MeS [•]	
	Gau	PW	Gau	PW
d _{S-C} (Å)	1.82	1.83	1.79	1.80
d _{S-H} (Å)	1.35	1.35	-	-
d _{C-H} * (Å)	1.10	1.10	1.10	1.10
H-S-C (°)	97	97	-	-

Tableau 19 : Paramètres structuraux des ligands MeSH et MeS[•] obtenus sur une base gaussienne (Gau) et en ondes planes (PW). (*moyenne des 3 distances C-H).

	MeSH			MeS [•]		
	AIMALL	Critic2	Topchem2	AIMALL	Critic2	Topchem2
S	0.03	-0.02	-0.04	-0.02	-0.04	-0.05
H(-S)	-0.05	-0.02	0.01	-	-	-
C	-0.09	-0.09	-0.13	-0.13	-0.13	-0.16
H	0.04	0.04	0.01	0.07	0.07	0.10
H	0.04	0.04	0.06	0.04	0.04	0.04
H	0.04	0.04	0.09	0.04	0.05	0.07

Tableau 20 : Charges selon *Bader* (e) des ligands MeSH et MeS[•], sur une base gaussienne (AIMALL) et en ondes planes (Critic2, Topchem2).

	MeSH			MeS [•]	
	Gau	PW		Gau	PW
V(S,C)	1.55	1.65	1.27 [†]	1.63	1.73
V(H,S)	1.83	1.94	1.65 [†]	-	-
V(H,C)*	2.02	2.03	1.83 [†]	1.98	2.01
V(S)	2.34	2.16	1.58 [†]	2.71	2.65
V(S)	2.19	2.14	1.56 [†]	2.70	2.57
C(C)	2.06	0.01	0.75 [†]	2.08	0.01
C(S)	9.96	0.01	1.70 [†]	9.91	0.01

Tableau 23 : Analyse des bassins ELF (e⁻) des ligands MeSH et MeS[•], sur une base gaussienne avec TopMod (Gau) et en ondes planes avec Topchem2 (PW). (*moyenne des 3 bassins C-H ; [†]valeurs obtenues avec un rayon de cœur trop important).

d _{M-M} (Å)	Au ₂₀		Ag ₂₀	
	Gau	PW	Gau	PW
VE	2.71	2.75	2.77	2.79
EE _{ar}	2.67	2.70	2.77	2.79
EE _{fac}	2.94	2.97	2.91	2.94
FE	2.81	2.84	2.84	2.86
FF	3.15	3.09	3.04	3.03

Tableau 21 : Paramètres structuraux des pyramides Au₂₀ et Ag₂₀ obtenus sur une base gaussienne (Gau) et en ondes planes (PW).

Atome	AIMALL	Critic2	Topchem2
V	-0.09 [-0.06]	-0.09 [-0.06]	-0.15:-0.08* [-0.10:-0.4]*
E	0.00 [0.00]	0.00 [0.00]	-0.03:0.06* [-0.04:0.04]*
F	0.09 [0.06]	0.09 [0.06]	0.08:0.13* [0.05:0.09]*

Tableau 22 : Charges selon *Bader* (e) des pyramides Au₂₀ et [Ag₂₀], sur une base gaussienne (AIMALL) et en ondes planes (Critic2, Topchem2). (*valeurs minimum et maximum).

Analyses de la fonction ELF

Il n'a pas été possible d'analyser correctement la fonction ELF avec Critic2. Le programme ne gère pas correctement les conséquences de l'utilisation de pseudopotentiels sur la fonction ELF, rendant impossible toute recherche des attracteurs et toute analyse des bassins ELF.

Topchem2 a permis de faire cette analyse, mais il nous a fallu mettre en place une procédure adaptée en deux étapes :

- Faire une recherche des attracteurs de la fonction ELF, puis visualiser ces attracteurs sous Molden (outil de visualisation) pour vérifier si les paramètres de recherche des attracteurs sont adaptés (seuil minimal de la fonction ELF pour considérer un point de la grille comme non nul, valeur minimale de la fonction ELF pour un attracteur, distance minimale entre deux attracteurs, rayon de cœur de chaque atome).
- Une fois les attracteurs considérés comme corrects, lancer l'analyse de la population des bassins.

La première étape est primordiale. A cause des instabilités numériques de la grille, il est possible de trouver plusieurs attracteurs dans une même zone. Il faut donc indiquer au programme de considérer ces attracteurs comme identiques. Si le rayon de cœur est trop petit, des attracteurs artificiels apparaissent autour de l'atome comme illustré sur la Figure 34 pour le sommet de la pyramide Au₂₀. S'il est trop grand, il y a un risque d'exclure de la recherche une zone qui contient un véritable attracteur à prendre en compte.

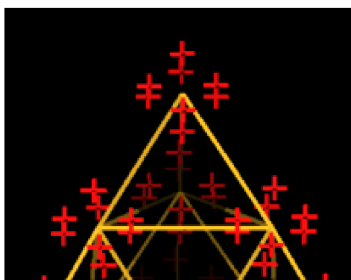


Figure 34 : Attracteurs artificiels (croix rouges) apparaissant autour des atomes d'Or pour un rayon de cœur trop faible.

L'analyse des bassins ELF pour les ligands (Tableau 23) montre des résultats équivalents entre le traitement via Topchem2 des fichiers « .cube » générés à partir d'ondes planes et le traitement via TopMod de la fonction d'onde en base gaussienne. L'écart moyen sur la population des bassins est inférieur à 0.1 électrons. Bien évidemment, la population des bassins de cœur est nulle pour le soufre et le carbone dans le cas du traitement en ondes planes puisque les électrons de

cœur de ces atomes sont exclus des pseudopotentiels. Dans le cas du thiol, nous montrons cependant qu'un rayon de cœur trop important sur ces atomes conduits à une population de ces bassins de cœurs, il faut donc faire attention à ne pas prendre une valeur trop grande pour éviter cet artefact.

Pour la pyramide d'Or, nous retrouvons bien les bassins monosynaptiques de cœur et la bifurcation des bassins entre eux est toujours visible. La connexion FE se rompt à $ELF = 0.22$ (Gau : 0.18), la VE à $ELF = 0.23$ (Gau : 0.20) et la EE_{ar} à $ELF=0.30$ (Gau : 0.25). Par contre, des bassins disynaptiques apparaissent entre les atomes d'arête, peuplés de 0.4 e (Figure 35a). Ces bassins sont des artefacts liés aux pseudopotentiels large cœur utilisés en ondes planes.

Pour la pyramide d'Argent, nous retrouvons bien les bassins de cœur et de valence. Par contre les bassins quadrisynaptiques de valence ne sont pas aussi bien définis en ondes planes. Comme illustré par la Figure 35b, les bassins entre les atomes d'arête sont bien séparables des bassins de cœur, mais ceux des sommets ne le sont plus (Figure 35c). Cette mauvaise définition provient des pseudopotentiels large cœur, et rend actuellement impossible l'analyse de leur population sur une grille numérique.

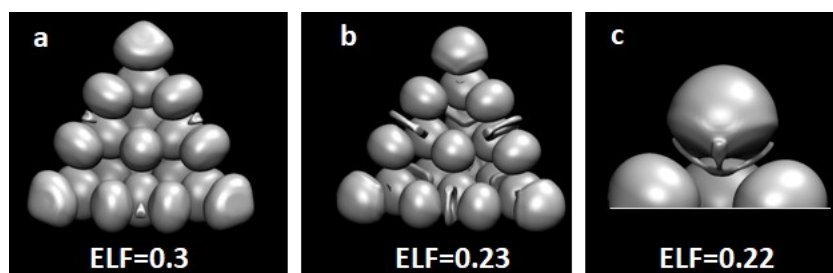


Figure 35 : Bassins ELF de la pyramide Au_{20} (a) et de la pyramide Ag_{20} (b et c)

La covariance n'est malheureusement pas disponible dans Topchem2, son calcul étant impossible uniquement à partir des fichiers « .cube ». Seule la contribution atomique des atomes dans les bassins ELF est disponible.

Analyses QTAIM

Pour Critic2, il est nécessaire d'utiliser le fichier « .cube » avec correction des électrons de cœur. Malheureusement, le programme ne donne accès qu'à ρ , $\Delta\rho$ et à l'ellipticité aux points critiques. Il permet par contre de générer des fichiers de visualisation au format « .cml » exploitables avec Avogadro, qui permettent donc une bonne visualisation des différents types de points critiques (BCP, RCP, CCP).

BCP	AIMALL							Critic2			Topchem2						
	ρ (e.Å ⁻³)	$\Delta\rho$ (e.Å ⁻⁵)	Ellip.	H (Hartree.Å ⁻³)	G/ ρ (Hartree.e ⁻¹)	V /G	H/ ρ (Hartree.e ⁻¹)	ρ (e.Å ⁻³)	$\Delta\rho$ (e.Å ⁻⁵)	Ellip.	ρ (e.Å ⁻³)	$\Delta\rho$ (e.Å ⁻⁵)	Ellip.	H (Hartree.Å ⁻³)	G/ ρ (Hartree.e ⁻¹)	V /G	H/ ρ (Hartree.e ⁻¹)
MeSH																	
S-C	0.167	-0.175	0.086	-0.092	0.288	2.909	0.550	0.177	-0.254	0.08	0.177	-0.268	0.08	-0.183	0.653	2.580	1.032
S-H	0.206	-0.519	0.122	-0.180	0.246	4.470	0.877	0.214	-0.579	0.13	0.214	-0.617	0.10	-0.271	0.545	3.324	1.267
C-H*	0.276	-0.963	0.010	-0.280	0.148	7.881	1.017	0.280	-1.160	0.04	0.280	-1.138	0.01	-0.440	0.550	3.849	1.567
MeS[•]																	
S-C	0.178	-0.204	0.075	-0.106	0.308	2.927	0.594	0.190	-0.310	0.05	0.190	-0.316	0.06	-0.206	0.670	2.622	1.086
C-H*	0.271	-0.928	0.011	-0.273	0.150	7.716	1.006	0.275	-1.104	0.05	0.275	-1.100	0.01	-0.425	0.547	3.828	1.547

Tableau 24 : Analyse QTAIM des ligands MeSH et MeS[•], sur une base gaussienne (AIMALL) et en ondes planes (Critic2, Topchem2).

(* moyenne des valeurs aux 3 BCP C-H).

BCP	AIMALL							Critic2			Topchem2						
	ρ (e.Å ⁻³)	$\Delta\rho$ (e.Å ⁻⁵)	Ellip.	H (Hartree.Å ⁻³)	G/ ρ (Hartree.e ⁻¹)	V /G	H/ ρ (Hartree.e ⁻¹)	ρ (e.Å ⁻³)	$\Delta\rho$ (e.Å ⁻⁵)	Ellip.	ρ (e.Å ⁻³)	$\Delta\rho$ (e.Å ⁻⁵)	Ellip.	H (Hartree.Å ⁻³)	G/ ρ (Hartree.e ⁻¹)	V /G	H/ ρ (Hartree.e ⁻¹)
EE _{ar}	0.061	0.111	0.01	-0.020	0.780	1.421	0.329	0.064	0.108 <i>±0.002</i>	0.02 <i>±0.01</i>	0.062	0.079 <i>±0.002</i>	0.02 <i>±0.01</i>	-0.021	0.661 <i>±0.004</i>	1.520 <i>±0.016</i>	0.344 <i>±0.002</i>
VE	0.056	0.118	0.01	-0.017	0.837	1.364	0.305	0.057	0.111 <i>±0.003</i>	0.02 <i>±0.02</i>	0.056	0.083 <i>±0.001</i>	0.02 <i>±0.01</i>	-0.017	0.668 <i>±0.002</i>	1.443 <i>±0.018</i>	0.296 <i>±0.002</i>
FE	0.047	0.100	0.11	-0.012	0.800	1.328	0.262	0.047	0.089 <i>±0.004</i>	0.18 <i>±0.07</i>	0.047	0.073 <i>±0.002</i>	0.19 <i>±0.02</i>	-0.011	0.631 <i>±0.005</i>	1.384 <i>±0.021</i>	0.242 <i>±0.004</i>
EE _{fac}	0.037	0.089	0.24	-0.007	0.791	1.245	0.194	0.038	0.080 <i>±0.002</i>	0.36 <i>±0.06</i>	0.037	0.071 <i>±0.001</i>	0.39 <i>±0.03</i>	-0.006	0.640 <i>±0.001</i>	1.249 <i>±0.016</i>	0.160 <i>±0.001</i>
FF	0.026	0.067	0.43	-0.002	0.717	1.109 <i>±0.005</i>	0.078	0.025	0.014 <i>±0.065</i>	1.29 <i>±0.89</i>	0.025	0.058 <i>±0.004</i>	0.97 <i>±0.17</i>	-0.001	0.627 <i>±0.022</i>	1.092 <i>±0.087</i>	0.058 <i>±0.007</i>

Tableau 25 : Analyse QTAIM de la pyramide Au₂₀ sur une base gaussienne (AIMALL) et en ondes planes (Critic2, Topchem2). Les écarts numériques entre BCP équivalents sont indiqués en italiques.

Pour Topchem2, la densité électronique standard est suffisante. Par contre, comme pour la fonction ELF, il est nécessaire d'ajuster les rayons de cœur des atomes pour éviter l'apparition de points critiques artificiels. Le programme donne accès à toutes les caractéristiques QTAIM aux BCP dont nous avons besoin, mais les fichiers de visualisation au format «.xyz» ne permettent pas de distinction entre les différents types de points critiques.

Les deux programmes nous ont permis de retrouver l'ensemble des points critiques au sein des ligands et des pyramides. Le Tableau 24 rassemble les résultats obtenus pour les deux ligands et le Tableau 25 les résultats obtenus pour la pyramide d'Or uniquement (ceux de l'Argent conduisent aux mêmes remarques), ainsi que les données de référence obtenues au chapitre II.

Dans le cas de la pyramide, les valeurs de la densité au BCP sont identiques à nos données de référence, malgré l'utilisation d'un pseudopotentiel à large cœur. Les valeurs issues des dérivées de la densité électronique sont légèrement plus bruitées à cause du traitement en grille, ce qui conduit à des valeurs légèrement différentes pour des BCP censés être équivalents. Néanmoins, la dispersion de ces valeurs reste faible et n'induit pas de changement de type de liaison.

Dans le cas des ligands isolés, les deux programmes Critic2 et Topchem2 reproduisent de manière robuste l'aspect quantitatif des valeurs de ρ , $\Delta\rho$ et de l'ellipticité aux BCP par rapport aux caractéristiques de référence obtenues via AIMALL. Néanmoins, dans le cas de Topchem2, la densité d'énergie cinétique G et la densité d'énergie potentielle V sont toutes deux plus importantes pour chaque point critique par rapport à AIMALL (BCP S-C : $G_{AIMALL} = 0.055$ et $V_{AIMALL} = -0.161$; $G_{Topchem2} = 0.127$ et $V_{Topchem2} = -0.333$). Cette différence provoque donc une variation numérique des composantes H , G/ρ , $|V|/G$ et $|H/\rho|$. Ces variations ne jouent pas qualitativement sur la caractérisation des types de liaisons. Les pseudopotentiels utilisés pour les deux molécules organiques semblent donc fiables quant à la reproduction des types de liaisons, mais les deux méthodes «Gau» et «PW» ne sont pas numériquement comparables en ce qui concerne les caractéristiques QTAIM mettant en jeu les densités d'énergie. Ayant montré que le programme Critic2 et TopChem2 donnent les mêmes résultats concernant l'analyse QTAIM, nous avons choisi de ne nous baser que sur le second pour une comparaison complète de l'ensemble des caractéristiques aux BCP. Une validation de présence des BCP sera tout de même constamment effectuée à travers Critic2.

Résumé de notre méthodologie

Optimisation des structures à partir de pseudopotentiels « *ultrasoft* »

Critères de convergence :

Energie totale : 10^{-7} Ry

Forces : 10^{-5} Ry/Bohr

Energie SCF : 10^{-7} Ry

Rayon de coupure sur l'énergie cinétique : 50 Ry

Rayon de coupure sur la densité électronique : 300 Ry

Calcul « *single point* » des structures optimisées avec des pseudopotentiels PAW en ajustant le nombre de points des FFT

Critères de convergence :

Energie totale : 10^{-7} Ry

Forces : 10^{-5} Ry/Bohr

Energie SCF : 10^{-9} Ry

Rayon de coupure sur l'énergie cinétique : 50 Ry

Rayon de coupure sur la densité électronique : 950 [300] Ry

Génération des fichiers « .cube » pour la densité électronique, la densité électronique corrigée des électrons de cœur et la fonction ELF.

Calcul des charges selon *Bader* avec Critic2

Analyse QTAIM avec Topchem2. Confirmation des points critiques avec Critic2

Paramètres retenus pour Topchem2 :

Valeur minimale de la densité : $0.0000001 \text{ e.Å}^{-3}$

Valeur minimale de la densité pour un point critique : 0.01 e.Å^{-3}

Distance minimale entre 2 points critiques : 0.2 Bohr

Rayon de cœur : Au, Ag : 1.7 Bohr ; C : 0.9 Bohr ; S : 1.4 Bohr

Analyse ELF avec Topchem2

Paramètres retenus :

Valeur minimale de la fonction ELF : 0.0000001

Valeur minimale de la fonction ELF pour un attracteur : 0.05

Distance minimale entre 2 attracteurs : 0.2 Bohr

Rayon de cœur : Au, Ag : 1.8 Bohr ; C,H : 0.1 Bohr ; S : 0.2 Bohr

II.3-Validation de la méthodologie pour l'analyse de la liaison M-S

Dans l'optique de vérifier que les données obtenues sont comparables entre les complexes moléculaires et les surfaces, nous avons analysé les complexes MeSH-M₂₀ (V) et MeS-M₂₀ (EE_{ar}) avec la méthodologie choisie pour les surfaces. Nous pourrions au passage vérifier si nos résultats obtenus en ondes planes (PW) sont bien similaires à ceux obtenus avec une base de fonctions gaussiennes (Gau).

Les données énergétiques et géométriques pertinentes sont reportées Tableau 26.

	MeSH-M ₂₀ (V)		MeS-M ₂₀ (EE _{ar})	
	Gau	PW	Gau	PW
D_e	76 [48]	77 [45]	210 [205]	214 [202]
E_{def}	5 [1]	3 [1]	52 [11]	47 [11]
D_e+E_{def}	81 [49]	80 [46]	262 [216]	261 [213]
d_{M-S} (Å)	2.44 [2.59]	2.48 [2.65]	2.37* [2.49]*	2.40* [2.51]*
M-S-M (°)	-	-	87 [74]	86 [74]
d_{M-M} (Å)	-	-	3.25 (+0.58) [3.00] (+0.23)	3.27 (+0.57) [3.04] (+0.27)

Tableau 26 : Paramètres énergétiques (kJ/mol) et structuraux pertinents des complexes MeSH-M₂₀ (V) et MeS-M₂₀ (EE_{ar}) optimisés à partir de fonction de bases gaussiennes (Gau) et ondes planes (PW). (* Même valeur pour les deux liaisons M-S).

Les énergies de dissociation des complexes et les énergies de déformation des pyramides peuvent être considérées comme identiques, les écarts étant inférieurs à 5kJ/mol entre les deux approches. Les distances interatomiques M-S, les angles M-S-M ainsi que l'élongation M-M sont également équivalents entre les géométries obtenues par la fonction d'onde moléculaire et celles obtenues par le développement de fonctions d'ondes planes.

D'après l'analyse QTAIM, les mêmes BCP existent entre l'analyse « Gau » et « PW ». Les caractéristiques QTAIM aux BCP sont présentées Tableau 27. Pour les deux complexes MeSH-M₂₀ et MeS-M₂₀, les deux analyses donnent la même densité électronique. Le laplacien de la densité électronique et l'ellipticité présentent des variations numériques, sans pour autant dénaturer la liaison. La densité d'énergie H possède une valeur différente entre les deux approches, reliée à la différence de valeur des densités d'énergie cinétique et potentielle dû au

nombre d'électrons traités explicitement (tout électron/pseudopotentiels) dans l'atome de soufre. Néanmoins, la densité d'énergie potentielle prédomine dans les deux cas et n'induit pas de changement de nature de la liaison chimique à travers les descripteurs QTAIM en découlant (G/ρ , $|V|/G$ et $|H/\rho|$). La nature des liaisons est bien dative dans les deux complexes, avec un caractère plus covalent dans le cas de l'Or et ce, dans le cas des deux approches « Gau » et « PW ».

BCP		ρ (e.Å ⁻³)	$\Delta\rho$ (e.Å ⁻⁵)	Ellip.	H (Hartree.Å ⁻³)	G/ ρ (Hartree.e ⁻¹)	V /G	H/ ρ (Hartree.e ⁻¹)
V-S	Gau	0.081 [0.052]	0.166 [0.142]	0.011 [0.018]	-0.025 [-0.010]	0.821 [0.864]	1.373 [1.218]	0.306 [0.188]
	PW	0.083 [0.054]	0.126 [0.100]	0.018 [0.006]	-0.034 [-0.014]	0.799 [0.719]	1.521 [1.359]	0.417 [0.256]
E-S*	Gau	0.092 [0.064]	0.161 [0.154]	0.042 [0.106]	-0.030 [-0.015]	0.770 [0.835]	1.429 [1.281]	0.330 [0.234]
	PW	0.094 [0.066]	0.107 [0.106]	0.020 [0.084]	-0.047 [-0.022]	0.784 [0.736]	1.640 [1.457]	0.500 [0.336]

Tableau 27 : Données QTAIM aux BCP des liaisons M-S au sein des complexes MeSH-M₂₀ et MeS-M₂₀ (EE_{ar}) obtenues à partir de structures optimisées en gaussiennes (Gau) et en ondes planes (PW). (* même valeur pour les deux liaisons E-S).

Les variations des charges atomiques selon *Bader* des complexes MeSH-M₂₀ (V) et MeS-M₂₀ (EE_{ar}) sont reportées Tableau 28.

	MeSH-M ₂₀		MeS-M ₂₀	
	Gau	PW	Gau	PW
Ligand	+0.24 [+0.13]	0.24 [0.15]	-0.02 [-0.29]	-0.02 [-0.28]
S	+0.11 [+0.04]	0.12 [0.06]	-0.06 [-0.28]	-0.05 [-0.27]
H(-S)	+0.05 [+0.04]	+0.05 [+0.03]	-	-
Me	+0.08 [+0.05]	0.08 [0.06]	0.04 [-0.02]	0.03 [-0.01]
M(-S)	+0.04 [+0.07]	0.04 [0.07]	0.09* [0.16]*	0.05* [0.15]*
M _{reste}	-0.28 [-0.20]	-0.28 [-0.22]	-0.16 [-0.03]	-0.08 [-0.03]

Tableau 28 : Variations des charges selon *Bader* (e) au sein des complexes MeSH-M₂₀ (V) et MeS-M₂₀ (EE_{ar}) obtenues à partir de structures optimisées en fonctions de base gaussiennes (Gau) et en ondes planes (PW). (* même valeur pour les deux atomes).

Les variations de charges données par les deux approches sont identiques. La seule différence apparaît pour MeS-Au₂₀, les atomes d'Or reliés au soufre cédant moins de charge au reste de la pyramide pour l'analyse en ondes planes.

La comparaison des analyses ELF au sein des complexes MeSH-M₂₀ (V) et MeS-M₂₀ (EE_{ar}) est présentée Tableau 29. Pour rappel, les ligands MeSH et MeS[•] isolés possèdent respectivement 26 et 25 électrons en base gaussienne tous électrons, 14 et 13 électrons en ondes planes à cause de l'utilisation de pseudopotentiels. Des différences apparaissent entre les 2 traitements. En ondes planes, le soufre possède toujours deux bassins monosynaptiques V(S) dans les systèmes MeSH-M₂₀, tandis qu'un bassin V(S) et un bassin V(S,M) sont obtenus en base gaussienne. Cependant l'atome métallique apporte bien une contribution électronique à l'un des deux bassins V(S), équivalente à celle obtenue en base gaussienne pour le bassin V(S,M). L'attracteur d'un des bassins V(S) est bien positionné dans l'axe de la liaison M-S, comme celui de V(S,M).

	MeSH-M ₂₀ (V)		MeS-M ₂₀ (EE _{ar})	
	Gau	PW	Gau	PW
Ligand isolé	26	14	25	13
Ligand	26.01 [26.01]	13.93 [14.00]	25.74 [25.77]	13.59 [13.77]
V(S) combinés	4.37 [4.50]	4.04 [4.23]	5.98 [6.13]	5.68 [5.92]
Contribution métallique dans les V(S) combinés	0.17 [0.16]	0.17 [0.13]	0.61 [0.72]	0.56 [0.70]

Tableau 29: Analyse des populations électroniques (e-) des bassins ELF du ligand au sein des complexes MeSH-M₂₀ (V) et MeS-M₂₀ (EE_{ar}) obtenues à partir de structures optimisées en fonctions de base gaussiennes (Gau) et en ondes planes (PW).

Dans le cas de MeS-Au₂₀, trois attracteurs de bassins V(S) apparaissent aux positions tétraédriques en ondes planes. Ce n'est pas le cas en base gaussienne ou bien dans le cas des systèmes d'Argent, où un seul bassin V(S) est présent. Cette séparation provient du pseudopotentiel large cœur, et ces bassins V(S) ne sont pas réductibles. Nous avons donc raisonné en termes de bassins V(S) combinés. Le transfert de population du métal vers le ligand est équivalent pour l'Argent, légèrement plus faible pour l'Or, entre les deux approches « Gau » et « PW ». La tendance est tout de même équivalente avec une contribution métallique importante dans les bassins V(S). Le ligand MeS[•] tend bien vers un MeS⁻ d'après les deux analyses.

III- Surfaces modèles isolées

Nous avons décidé d'étudier deux types de surfaces couramment présentes sur les nanoparticules : la première est la surface (111), représentant un réseau hexagonal compact, la deuxième est la surface (100) représentant un réseau cubique face centrée. Ces deux types de surface ainsi que les différents sites d'adsorption possibles sont illustrés Figure 36.

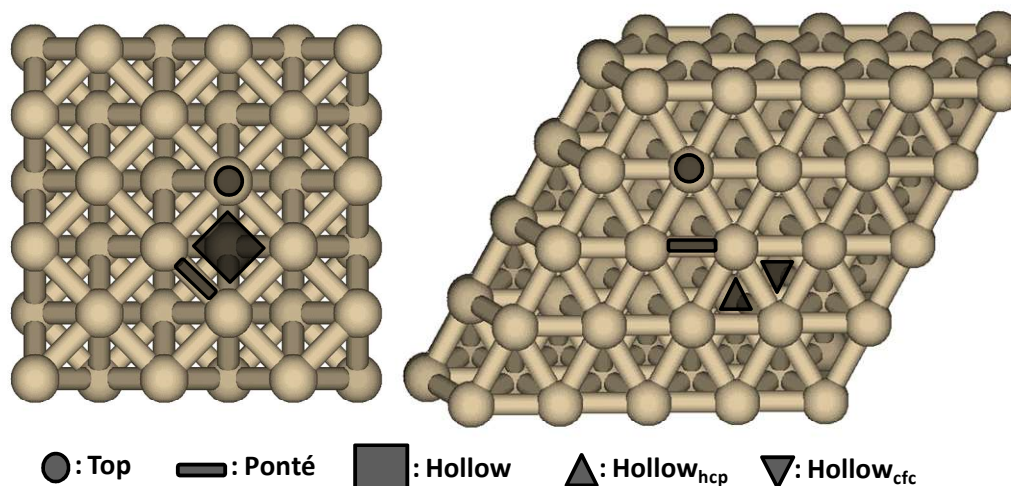


Figure 36 : Surface (100), à gauche, et surface (111), à droite. Les différents sites d'adsorption possibles sont aussi représentés.

Afin d'obtenir ces surfaces, nous avons d'abord déterminé les paramètres de maille de l'Or et de l'Argent massif dans leur configuration cristalline (cubique face centrée), à notre niveau de calcul (PBE/pseudopotentiels « *ultrasofts* »). Pour ce faire, nous avons pris une maille primitive d'Or ou d'Argent et les avons relaxées en conditions périodiques dans les trois directions de l'espace ($7 \times 7 \times 7$ points k). Lors de la minimisation des forces, la boîte de simulation a été autorisée à s'adapter aux nouvelles positions des atomes (« relaxation à cellule variable »). Les paramètres de maille obtenus ont servi à créer les géométries des surfaces initiales en répétant plusieurs fois la cellule primitive dans deux directions de l'espace et en laissant 10 Å de vide le long de la troisième direction, l'axe z . Les conditions périodiques ont été conservées seulement selon les axes perpendiculaires à l'axe z . Nous avons choisi des surfaces composées de 5 couches d'atomes, dont les deux couches inférieures ont été gelées lors de l'optimisation. Les paramètres des supercellules représentant nos surfaces sont donnés dans le Tableau 30. Lors de la relaxation, la couche de surface s'éloigne très légèrement de la seconde couche, mais les distances entre les atomes d'une même couche gardent la valeur du solide.

La succession de couche est différente entre les surfaces (111) et (100). La première présente un empilement de type (A-B-C-A-B) avec A, B et C non équivalents. La deuxième présente un empilement de type (A-B-A-B-A) avec A et B non équivalents. L'empilement de la surface (111) est donc plus compact que la surface (100), avec un atome de surface possédant 9 premiers voisins pour la première et 8 premiers voisins pour la seconde. Le nombre de sites d'adsorption différents est directement lié à la différence d'empilement. La surface (100) présente 3 sites d'adsorption différents : une position « *Top* », un site ponté entre deux atomes métalliques et un site « *Hollow* » entre 4 atomes métalliques. La surface (111), elle, présente 4 sites d'adsorption différents : un « *Top* », un ponté, et deux « *Hollow* ». L'un des « *Hollow* » est appelé « *Hollow_{hcp}* » avec un atome de la couche inférieure situé directement en dessous du site, et l'autre est appelé « *Hollow_{efc}* », avec aucun atome de la couche inférieure situé directement en dessous du site.

	Paramètres de la supercellule (Bohr)	Nombre de couches	Atomes par couche	Nombre de couches gelées	d _{M-M} entre atomes d'une même couche (Å)	d _{M-M} entre la 1 ^{ère} et la 2 ^{ème} couche (Å)
(111)	27.76x27.76x41.60 [27.81x27.81x41.60]	5	25	2	2.94 [2.94]	2.97 [2.95]
(100)	23.54x23.54x47.60 [23.59x23.59x42.58]	5	18	2	2.94 [2.94]	2.93 [2.92]

Tableau 30: Paramètres des supercellules et distances interatomiques au sein des surfaces d'Or et [d'Argent] optimisées.

L'analyse QTAIM a été effectuée sur l'ensemble de nos surfaces métalliques (111) et (100) d'Or et d'Argent. La première observation est qu'un BCP est présent entre chaque liaison. De nombreux RCP et CCP sont également présents au sein des surfaces et ne seront pas commentés ici. Les caractéristiques aux BCP entre les liaisons M-M sont reportées dans le Tableau 31.

BCP M-M	ρ (e.Å ⁻³)	$\Delta\rho$ (e.Å ⁻⁵)	Ellip	H (Hartree.Å ⁻³)	G/ ρ (Hartree.e ⁻¹)	V /G	H/ ρ (Hartree.e ⁻¹)
Au(111)	0.038	0.062	0.21	-0.007	0.596	1.311	0.188
Au(100)	0.038	0.057	0.06	-0.008	0.573	1.349	0.200
Ag(111)	0.029	0.051	0.24	-0.003	0.565	1.216	0.119
Ag(100)	0.028	0.049	0.05	-0.004	0.557	1.222	0.123

Tableau 31 : Données QTAIM aux BCP des liaisons métalliques au sein des surfaces (111) et (100) d'Or et d'Argent.

Les densités électroniques obtenues aux BCP des surfaces sont proches des densités électroniques aux BCP des liaisons EE_{fac} de la pyramide. Cette observation est directement corrélée avec les valeurs des distances interatomiques équivalentes entre les liaisons M-M de surface et les liaisons M-M entre arêtes différentes (2.94 [2.91] Å). Comme montré pour les deux pyramides, les liaisons sont caractérisées, sans surprise, comme des liaisons métalliques, avec un caractère plus covalent dans le cas des surfaces d'Or. Pour un même métal, les caractéristiques des BCP sont identiques entre les surfaces (111) et (100). Seule l'ellipticité change légèrement, systématiquement plus forte pour la surface (111).

Les charges atomiques selon *Bader* des atomes composants les surfaces (111) et (100) d'Or et d'Argent sont présentées Tableau 32. La couche 1 est la couche de surface, la couche 2 est la suivante, etc.

	Au(111)	Ag(111)	Au(100)	Ag(100)
Couche 1	-0.03	-0.02	-0.04	-0.02
Couche 2	0.02	0.01	0.03	0.02
Couche 3	0.02	0.01	0.01	0.00
Couche 4	0.02	0.02	0.03	0.02
Couche 5	-0.03	-0.02	-0.04	-0.02

Tableau 32 : Distributions de charges selon *Bader* (e) par atome et par couche des surfaces (111) et (100) d'Or et d'Argent.

Les charges peuvent globalement être considérées comme nulles. Néanmoins, une légère différence apparaît entre les couches : les atomes des couches extrêmes tendent à être légèrement chargés négativement, charges compensées par celles des atomes des 3 couches centrales. Cet effet peut être lié à la boîte de simulation qui n'est pas parfaite, au problème numérique près, ou bien à un effet de surface. A la vue des valeurs, nous ne chercherons pas à interpréter cette légère différence et raisonnerons par la suite uniquement sur les variations de charges induites par les interactions surface-ligand.

En ce qui concerne l'analyse de la fonction ELF des surfaces d'Or, aucun bassin multisynaptique n'est présent, contrairement aux artefacts visibles sur les arêtes au sein de la pyramide seule. Comme au sein de la pyramide, la bifurcation des bassins de cœur de l'Or montre une rupture de connexion des bassins entre eux pour une valeur ELF de 0.22 au niveau des atomes de surface, et de 0.20 au niveau des atomes des couches internes. Dans le cas des surfaces d'Argent, des petits bassins quadrisynaptiques de valence sont présents dans les sites interstitiels pour une valeur ELF de 0.19. La précision de notre grille et les limites du

traitement numérique ne nous ont pas permis de correctement détecter leur attracteur et d'analyser leur population. Nous ne pourrions qu'éventuellement suivre visuellement leur évolution.

Nous avons nos données de référence pour les surfaces, celles des ligands ayant été obtenues lors du choix de notre méthodologie. Nous allons donc aborder l'étude de l'interaction des ligands méthyle thiol et méthyle sulfenyle avec nos surfaces modèles.

IV- Interactions MeSH + surfaces

Nous avons cherché à faire interagir le ligand avec les différentes surfaces seulement par l'atome de soufre. Seul un site d'adsorption en position « *Top* » a été trouvé pour l'ensemble des surfaces, comme l'illustre la Figure 37. Les propriétés énergétiques et géométriques pertinentes sont reportées Tableau 33. Dans l'ensemble des cas, le MeSH prend une position tétraédrique similaire au ligand isolé avec des angles M-S-C, M-S-H et H-S-C respectivement de 108°, 96° et 97°. La liaison S-H est quasiment parallèle au plan de la surface, tandis que le groupement méthyle pointe légèrement vers le haut de la boîte de simulation.

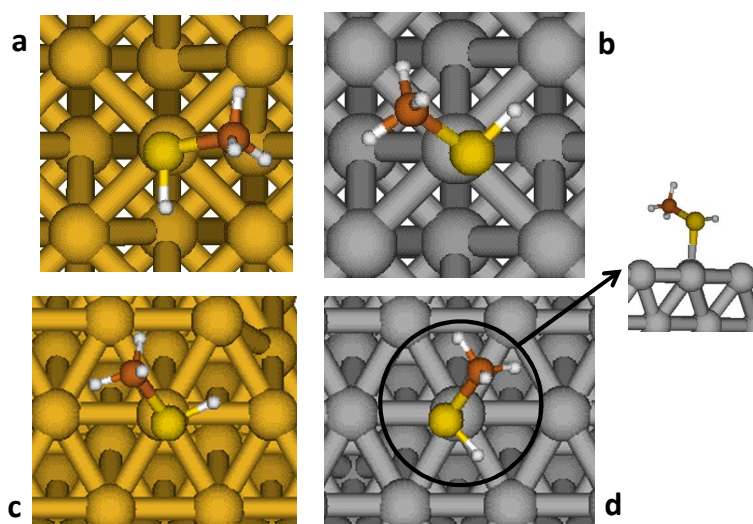


Figure 37: Structures optimisées (vue de dessus) des interactions : a) MeSH-Au(100), b) MeSH-Ag(100), c) MeSH-Au(111) et d) MeSH-Ag(111) (également en vue latérale).

	MeSH-M(111)	MeSH-M(100)
D_e	33 [25]	49 [30]
E_{def}	5 [2]	6 [2]
$D_e + E_{def}$	38 [27]	55 [32]
d_{M-S} (Å)	2.59 [2.76]	2.52 [2.69]

Tableau 33 : Paramètres énergétiques (kJ/mol) et structuraux pertinents des systèmes MeSH-Au[Ag](111) et MeSH-Au[Ag](100).

Les énergies de déformation de surface, E_{def} , sont faibles dans l'ensemble des cas, mais non négligeables dans le cas des deux surfaces d'Or. Les énergies de dissociation corrigées sont plus fortes dans le cas de l'Or que dans le cas de l'Argent, et se situent dans la gamme des phénomènes de physisorption similaires aux énergies de dissociation corrigées

des isomères MeSH-M₂₀ (E) de la pyramide. L'atome métallique ne s'extrait pas de la surface, ce qui montre que la facette de la pyramide n'est pas un bon modèle pour représenter une surface (111), et valide la nécessité d'étudier l'interaction métal-ligand à cette échelle. L'interaction entre le MeSH et la surface (100) est systématiquement plus forte qu'avec la surface (111). Pour un métal donné, la distance interatomique M-S suit la force de liaison, plus courte dans le cas de l'isomère MeSH-(100) qu'avec MeSH-(111). L'interaction MeSH-surface est donc une interaction faible, comme dans le cas de l'interaction MeSH-M₂₀.

L'analyse QTAIM a été effectuée sur l'ensemble des 4 systèmes. Un BCP apparaît entre l'atome de soufre et l'atome métallique en interaction. Aucune apparition ou disparition de BCP, RCP et CCP n'est à noter au sein de la partie métallique, et les variations aux BCP métalliques proches de l'interaction sont trop faibles pour être commentées. Les caractéristiques aux BCP des liaisons M-S formées sont reportées Tableau 34.

	BCP	ρ (e.Å ⁻³)	$\Delta\rho$ (e.Å ⁻⁵)	Ellip	H (Hartree.Å ⁻³)	G/ ρ (Hartree.e ⁻¹)	V /G	H/ ρ (Hartree.e ⁻¹)
Au(111)	Au-S	0.063	0.097	0.018	-0.021	0.713	1.457	0.325
Au(100)	Au-S	0.072	0.114	0.019	-0.026	0.762	1.475	0.364
Ag(111)	Ag-S	0.039	0.074	0.024	-0.007	0.647	1.268	0.173
Ag(100)	Ag-S	0.045	0.084	0.012	-0.009	0.672	1.307	0.206

Tableau 34 : Données QTAIM aux BCP des liaisons M-S au sein des systèmes MeS-M(100) et MeS-M(111).

Selon les caractéristiques aux BCP, la liaison M-S formée pour chaque surface possède un caractère à la fois covalent (ρ non négligeable, $H < 0$) et à la fois électrostatique ($\Delta\rho > 0$). Ce caractère ambivalent est également confirmé par la valeur que prend le rapport $|V|/G$, avec $1 < |V|/G < 2$. Selon les classifications de *Bianchi* et *Macchi*, la liaison M-S entre un MeSH et une surface métallique d'Or ou d'Argent est caractérisée de la même manière que pour les systèmes MeSH-M₂₀, c'est-à-dire datée à travers une interaction de type donneur-accepteur. La densité aux BCP suit la hiérarchie des forces de liaisons, toutes du même ordre que le complexe MeSH-M₂₀ (E), avec :

$$\rho_{\text{MeSH-Au(100)}} > \rho_{\text{MeSH-Au(111)}} > \rho_{\text{MeSH-Ag(100)}} > \rho_{\text{MeSH-Ag(111)}}.$$

Les variations de charges selon *Bader* dans les complexes par rapport à celle des monomères isolés sont rassemblées Tableau 35.

	Ligand	S	H	Me	M(-S)	M _{rest}
Au(111)	+0.27	+0.12	+0.05	+0.10	+0.05	-0.29
Au(100)	+0.24	+0.13	+0.05	+0.06	+0.06	-0.29
Ag(111)	+0.14	+0.03	+0.03	+0.07	+0.07	-0.20
Ag(100)	+0.10	+0.04	+0.04	+0.03	+0.08	-0.18

Tableau 35 : Variations de charges atomiques selon *Bader* (e) entre les systèmes MeS-M(111) ou MeS-M(100) et les surfaces et ligand isolés.

De la même manière que pour les complexes MeSH-M₂₀, le ligand perd une quantité d'électrons non négligeable, principalement portée par l'atome de soufre dans le cas de l'Or, et par l'ensemble du ligand dans le cas de l'Argent. L'atome métallique en interaction directe avec le soufre perd également une légère quantité d'électrons, au profit du reste de la surface jusqu'aux deuxièmes voisins de cet atome. Ces variations de charges sont identiques à celles obtenues pour la pyramide, avec un transfert plus important pour l'Or que pour l'Argent. Pour un même métal, les différences entre la surface (111) et (100) sont trop faibles pour pouvoir être analysées.

L'analyse de la fonction ELF de l'ensemble de nos systèmes en interaction a été effectuée et les populations par bassin de valence reportées Tableau 36. La population des bassins disynaptiques de valence correspondant aux liaisons C-H et S-C n'évolue pas. Outre le bassin V(H,S), le soufre possède un bassin monosynaptique V(S) et un bassin disynaptique V(S,M) correspondant à la liaison M-S.

	Ligand	Population du bassin V(H,S)	Population du bassin V(S)	Population du bassin V(S,M)	Contribution métallique totale dans V(S,M)
Au(111)	13.91	1.41	2.72	1.89	0.14
Au(100)	13.95	1.47	2.73	1.85	0.16
Ag(111)	13.97	1.94	2.36	1.83	0.09
Ag(100)	13.99	1.26	2.79	2.14	0.11

Tableau 36: Population électronique (e-) du ligand, des bassins V(H,S), V(S) et V(S,M) ainsi que la contribution métallique dans le bassin V(S,M) des systèmes MeS-M(111) et MeS-M(100) (M= Au, Ag).

En considérant la population du bassin V(S,M), le ligand MeSH en interaction avec une surface métallique ne perd pas d'électrons de son environnement chimique. Ce bassin V(S,M) est dans tous les cas peuplé d'environ 2 électrons. La contribution métallique au sein du bassin V(S,M) montre un phénomène de rétrodonation équivalent à celui observé pour les

complexes MeSH-M₂₀. Ce niveau de contribution métallique suit la hiérarchie des forces de liaison M-S, légèrement plus importantes dans le cas des surfaces d'Or.

Un défaut de notre traitement sur grilles numériques obtenues à partir d'ondes planes apparaît néanmoins au niveau du bassin disynaptique V(S-H). La séparation de ce bassin et du bassin monosynaptique V(S) ne se fait pas correctement pour les surfaces Au(111), Au(100) et Ag(100). La population de V(S-H) se retrouve diminuée au profit du bassin V(S). Cet artefact du traitement numérique confirme qu'il vaut mieux raisonner sur l'ensemble de la population du ligand, comme nous l'avons fait pour la pyramide.

En ce qui concerne le ligand MeSH, aucune différence d'un point de vue géométrique (adsorption en position « *Top* ») et topologique n'est notable entre les surfaces et la pyramide modèle. Quantitativement, les forces de liaison M-S au sein des systèmes MeSH-M(111) et MeSH-M(100) sont du même ordre de grandeur qu'au sein des complexes MeSH-M₂₀ (E). La pyramide ne semble pas être un modèle moléculaire suffisant pour étudier l'interaction d'un ligand modèle sur une surface métallique, l'atome de facette étant extrait de la pyramide alors que l'atome de surface, non.

V- Interactions MeS• + surfaces

Les surfaces (111) et (100) d'Or et d'Argent en interaction avec un MeS• ont été optimisées et sont illustrées Figure 38. Seules les interactions entre l'atome de soufre et le métal ont été recherchées. Les données énergétiques et structurales pertinentes sont rassemblées Tableau 37.

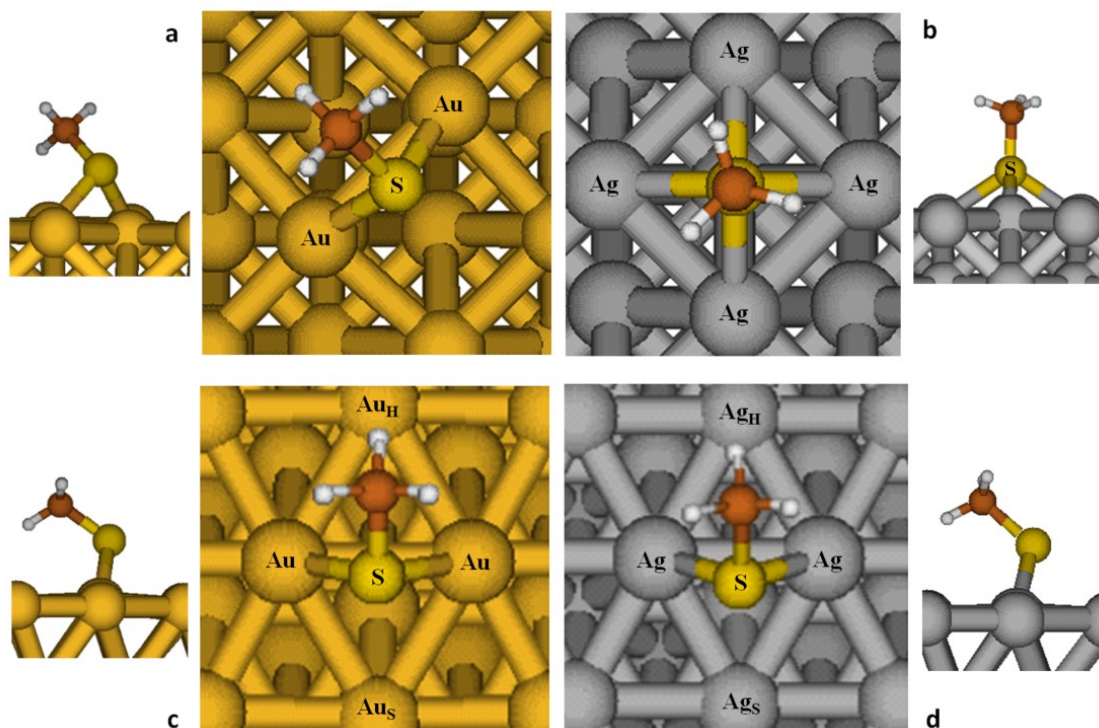


Figure 38 : Structures optimisées (vue de dessus et vue latérale) des systèmes : a) MeS-Au(100) ; b) MeS-Ag(100) ; c) MeS-Au(111) ; d) MeS-Ag(111).

	MeS-(111)	MeS-(100)
D_e	163 [172]	215 [218]
E_{def}	26 [6]	21 [11]
$D_e + E_{def}$	189 [178]	236 [229]
d_{M-S} (Å)	2.46 ^a [2.53] ^a	2.42 ^a [2.65] ^b
d_{M-M} (Å)	3.17 [3.05] +0.23 [+0.11]	3.35 [3.09] ^b +0.41 [+0.15] ^b
M-S-M (°)	80 [74]	88 [72] ^b
M-S-C (°)	111 ^a [112] ^a	108 ^a [123] ^b

Tableau 37: Paramètres énergétiques (kJ/mol) et structuraux des systèmes MeS-Au[Ag](111) et MeS-Au[Ag](100). (^a Même valeur pour les deux liaisons ; ^b Même valeur pour les quatre liaisons).

Une seule structure stable a été obtenue pour chacune des surfaces. Le ligand MeS[•] s'adsorbe uniquement en position pontée pour MeS-Au(111), MeS-Au(100) et MeS-Ag(111), et en position « *Hollow* » pour MeS-Ag(100). D'après les valeurs des énergies de dissociation, D_e , les quatre interactions sont dirigées par un phénomène de chimisorption.

Dans le cas des interactions pontées, la liaison Au-Au des atomes participant à l'interaction s'allonge de manière non négligeable (+0.23 Å en (111) ; +0.41 Å en (100)). Cela permet à l'atome de soufre de former un angle M-S-M plus grand et plus proche d'une configuration tétraédrique (80° en (111) et 88° en (100)) que dans le cas de l'Argent (74° en (111)). Bien que l'élongation de la liaison Au-Au soit plus importante pour la surface Au(100) que pour la surface Au(111), l'énergie de déformation est plus faible. Ce phénomène est relié à la plus faible compacité de la surface (100), plus malléable.

La force d'accroche du ligand ($D_e + E_{def}$) est toujours plus grande pour l'Or que pour l'Argent, et pour un même métal, plus grande pour la surface (100) que pour la surface (111). Cela correspond à des distances Au-S plus courtes pour la (100) que pour la (111).

Mais ce n'est pas le cas pour l'Argent, où les liaisons Ag-S sont plus courtes pour la (111). L'atome de soufre semble former quatre liaisons M-S dans MeS-Ag(100), en se positionnant dans un site « *Hollow* ». Ces quatre liaisons sont plus longues que celles du système MeS-Ag(111) et paraissent donc plus faible. Mais vu qu'il s'en forme quatre au lieu de deux, cela conduit à une force d'accroche du ligand plus importante. D'après les valeurs des quatre angles M-S-M et M-S-C, l'atome de soufre semble prendre une configuration AX₅ de type pyramide à base carrée pour MeS-Ag(100), contrairement au système MeS-Au(100) qui reste dans une configuration pseudo-tétraédrique.

Dans le cas des systèmes MeS-M(111), deux isomères existent et sont considérés comme dégénérés pour chaque métal. Soit l'atome de soufre est légèrement penché vers le site « *Hollow_{cfc}* », soit légèrement penché vers le site « *Hollow_{hcp}* », le dernier étant celui illustré sur la Figure 38. L'atome de soufre est légèrement plus proche du site « *Hollow_{hcp}* » dans le cas de l'Argent que dans le cas de l'Or, le plan M-S-M formant un angle de 85 [80]° avec le plan de la surface, avec une distance M_S-S de 3.23 [3.07] Å.

L'analyse QTAIM a été menée sur l'ensemble des quatre systèmes. La première information en résultant est l'apparition de 2 BCP M-S dans le cas des systèmes pontés, et de 4 BCP Ag-S dans le cas du système MeS-Ag(100), confirmant la formation de deux ou quatre liaisons M-S. Dans le cas des interactions pontés, les BCP entre les deux atomes métalliques liés au soufre disparaissent comme pour la pyramide M₂₀, tandis que les quatre BCP Ag-Ag

existent bel et bien entre les atomes d'Argent liés au soufre pour MeS-Ag(100). Les données QTAIM des BCP d'intérêt sont rassemblées Tableau 38.

	BCP	ρ (e.Å ⁻³)	$\Delta\rho$ (e.Å ⁻⁵)	Ellip	H (Hartree.Å ⁻³)	G/ ρ (Hartree.e ⁻¹)	V /G	H/ ρ (Hartree.e ⁻¹)
Au(111)	Au-S ^a	0.080	0.103	0.03	-0.034	0.749	1.568	0.425
	Au _H ---H	0.014	0.038	0.08	0.001	0.617	0.909	0.056
Au(100)	Au-S ^a	0.087	0.106	0.02	-0.040	0.768	1.601	0.462
Ag(111)	Ag-S ^a	0.059	0.100	0.07	-0.017	0.717	1.409	0.291
	Ag _S ---S	0.019	0.049	0.05	0.000	0.632	0.992	0.010
Ag(100)	Ag-S ^b	0.047	0.088	0.10	-0.010	0.688	1.314	0.215
	Ag-Ag ^b	0.021	0.043	2.71	-0.001	0.558	1.096	0.052

Tableau 38 : Données QTAIM des BCP d'intérêt au sein des systèmes MeS-M(100) et MeS-M(111). (^a valeur moyenne des deux BCP ; ^b valeur moyenne des quatre BCP).

Dans le cas des systèmes MeS-M(111), les liaisons M-S sont caractérisées comme datives, à caractère donneur-accepteur, et sont plus fortes dans le cas de l'Or. Néanmoins, une différence apparaît entre les systèmes MeS-Au(111) et MeS-Ag(111) : le premier montre la trace d'une interaction entre un atome d'Or (Au_H) et un atome d'hydrogène du groupement méthyle, dont le BCP présente les caractéristiques d'une interaction faible non covalente (ρ faible, $\Delta\rho > 0$ et $H \approx 0$). Le deuxième système présente aussi une interaction faible non covalente entre le soufre et l'atome Ag_S. Il n'est pas possible à notre niveau de calcul de pousser l'analyse de ces troisièmes interactions, la fonctionnelle PBE ne décrivant pas correctement l'énergie de dispersion, non négligeable dans ce type d'interaction. Nous signalerons juste que ces interactions attirent le soufre soit vers Au_H soit vers Ag_S, et expliquent que l'angle formé entre le plan M-S-M et le plan de la surface est plus grand pour l'Or. Cette différence entre les 2 métaux est liée aux distances M-S plus courte pour l'Or que pour l'Argent.

Dans le cas du système MeS-Au(100), les deux liaisons M-S sont également datives à caractère donneur-accepteur, avec des caractéristiques aux BCP indiquant une liaison Au-S plus forte que pour MeS-Au(111), et très proches de celles de l'isomère MeS-Au₂₀ (EE_{ar}).

Dans le cas du système MeS-Ag(100), la nature des quatre liaisons M-S formées est également dative à caractère donneur-accepteur. Ces liaisons sont plus faibles qu'au sein de MeS-Ag(111), concordant avec les distances Ag-S plus grandes, comme discuté précédemment. En effet, le fait de former 4 liaisons au lieu de 2 traduit la plus grande force d'accroche du ligand. Les BCP entre les atomes métalliques ne disparaissent pas, mais

s'affaiblissent et ressemblent à ceux des liaisons FF dans la pyramide Ag₂₀ avec une forte ellipticité (2.71). Ils sont à la limite de disparaître.

L'analyse des charges selon *Bader* a été menée sur l'ensemble des systèmes, et les variations de charges atomiques par rapport aux surfaces et ligand isolé sont rapportées Tableau 39.

	Ligand	S	Me	M(-S)	M _{rest}
Au(111)	-0.07	-0.09	+0.03	+0.06 ^a	-0.06
Au(100)	-0.04	-0.07	+0.02	+0.08 ^a	-0.11
Ag(111)	-0.31	-0.30	-0.01	+0.10 ^a +0.07	+0.02
Ag(100)	-0.30	-0.33	+0.03	+0.10 ^b	-0.11

Tableau 39 : Variations de charges selon *Bader* (e) des systèmes MeS-M(111) et MeS-M-(100) par rapport aux surfaces et ligand MeS[•] isolé. (^a valeur identique pour les 2 atomes ; ^b valeur identique pour les 4 atomes).

De la même manière que pour les complexes MeS-M₂₀, un transfert de charge est visible du métal vers le ligand, uniquement porté par le soufre. Ce transfert est important dans le cas de l'Argent mais beaucoup plus faible dans le cas de l'Or. Les atomes d'Or en interaction perdent une quantité d'électrons plus importante que le transfert de charge, au profit également du reste des atomes des surfaces (111) et (100). Dans le cas du système MeS-Ag(111), le transfert de charge est porté par les deux atomes d'Argent liés au soufre, mais également par l'interaction faible Ag_s---S, et aucun transfert ne se fait au profit des autres atomes de la surface. Pour MeS-Ag(100), le transfert de charge est uniquement porté par les quatre atomes d'Argent liés au soufre, qui transfèrent aussi de la charge au profit des atomes d'Argent voisins.

L'analyse de la fonction ELF a été effectuée sur l'ensemble des systèmes, et les résultats pertinents sont résumés dans le Tableau 40.

	Ligand	Population du bassin V(S)	Contribution métallique totale dans V(S)
Au(111)	13.52	5.65	0.44
Au(100)	13.50	5.67	0.45
Ag(111)	13.74	5.93	0.71
Ag(100)	13.77	5.92	0.70

Tableau 40 : Population (e-) totale du ligand, des bassins V(S) ainsi que la contribution métallique dans les bassins V(S) des systèmes MeS-M(111) et MeS-M(100) (M= Au, Ag).

Les transferts de charge observés à travers les variations de charges atomiques sont confortés par la population totale du ligand, qui cherche à tendre vers 14 électrons. La contribution métallique aux bassins $V(S)$ est quasiment égale au gain total d'électrons, ce qui confirme que la charge transférée est portée majoritairement par l'atome de soufre avec une population $V(S)$ proche de 6 électrons. Le ligand MeS^{\bullet} en interaction avec les surfaces métalliques $M(111)$ et $M(100)$ ($M = Au, Ag$) tend vers un méthyle thiolate négatif MeS^- de la même manière que dans les complexes $MeS-M_{20}$.

La contribution métallique au bassin $V(S)$ est moins importante dans le cas de l'Or, artefact provenant de l'utilisation d'un pseudopotentiel large cœur, comme indiqué lors de la comparaison des approches en base gaussienne et en ondes planes.

Le système $MeS-Ag(100)$ montre la même contribution métallique que le système $MeS-Ag(111)$. Mais le bassin de valence monosynaptique du soufre est ici défini par un attracteur circulaire comme illustré Figure 39b. Des bassins de valence apparaissent pour une valeur ELF de 0.2 derrière chacun des quatre atomes d'Argent en interaction, comme le montre la Figure 39c. Ces bassins ont un aspect similaire aux bassins quadrisynaptiques de la pyramide d'Argent, mais ne sont pas correctement analysables à cause de la précision insuffisante de notre traitement numérique.

Le bassin $V(S)$ de l'atome de soufre en contact avec la surface $Ag(100)$ se rapproche de la forme des trois bassins de valence monosynaptiques du MeS^- (voir chapitre II), tandis que les bassins $V(S)$ des interactions pontées sont équivalents à ceux observés au sein des complexes $MeS-M_{20}$ (EE_{ar}).

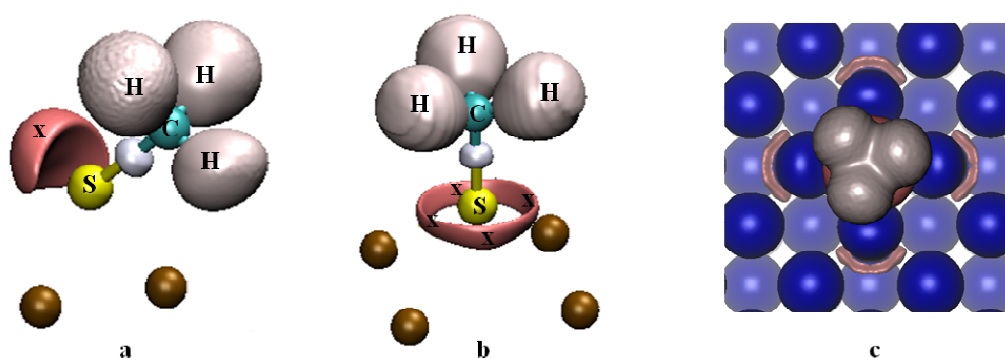


Figure 39 : Bassins de valence disynaptiques protonés $V(H,C)$, disynaptique $V(S,C)$ et monosynaptiques $V(S)$ dans le cas des interactions : a) pontées $MeS-M(111)$ et $MeS-Au(100)$; b) « *Hollow* » $MeS-Ag(100)$. Les attracteurs des bassins monosynaptiques $V(S)$ sont représentés (X).

VI- Conclusion

Nous avons pu mettre au point une méthodologie d'analyses topologiques quantitatives QTAIM et ELF de grilles numériques, obtenues à partir d'une fonction d'onde développée en d'ondes planes. Cette méthodologie a été validée par comparaison avec nos résultats de référence présentés chapitre II, obtenus à partir d'une fonction d'onde développée en fonctions gaussiennes. L'équivalence des données entre ces deux méthodes d'analyses nous a surpris, malgré les limites du traitement numérique et l'utilisation de pseudopotentiels. Les grilles numériques contenant soit la densité électronique, soit la fonction ELF ne semblent pas poser de problème d'intégration des bassins atomiques ou ELF, si celles-ci sont suffisamment précises. Une bonne utilisation des programmes Topchem2 et Critic2 est néanmoins loin d'être aussi aisée que celle des programmes utilisés à l'échelle moléculaire (AIMALL et TopMod). Effectuer une analyse topologique correcte nécessite de multiplier les calculs à partir de critères numériques différents et d'étudier scrupuleusement les résultats pour éviter de baser une interprétation sur des artefacts.

Grâce à cette méthodologie, nous avons pu étudier la nature des interactions métal-thiol et métal-thiolate à l'échelle de surfaces périodiques à partir de nos ligands modèles MeSH et MeS[•] et des surfaces (111) et (100) d'Or et d'Argent.

Dans le cas des systèmes MeSH-M(111) et MeSH-M(100) (M = Au, Ag), le ligand est physisorbé en position « *Top* » sur un atome métallique, et la nature de la liaison formée est la même que dans les complexes MeSH-M₂₀, à savoir dative avec une rétrodonation de la part de l'atome métallique en interaction directe avec l'atome de soufre. Les interactions sont plus fortes dans le cas de l'Or que dans le cas de l'Argent, sans déformation des surfaces.

En ce qui concerne les systèmes MeS-M(111) et MeS-M(100), outre le fait que l'ensemble des MeS[•] deviennent MeS⁻ afin de former plusieurs liaisons datives avec un caractère donneur-accepteur, certaines différences apparaissent. Les surfaces sont déformées au niveau de l'interaction métal-ligand. La surface (100) est plus malléable que la surface (111) de part sa plus faible compacité, et conduit à des liaisons plus fortes avec le soufre. Dans le cas de la surface (111), des interactions faibles non covalentes sont présentes en plus de l'interaction pontée, soit entre un hydrogène du groupement méthyle et un atome d'Or, soit entre le soufre et un troisième atome métallique dans le cas de l'Argent, ce qui n'est pas le cas au sein de la pyramide M₂₀.

Dans le cas de la surface (100), les interactions métal-ligand sont différentes entre les deux métaux, avec un site d'adsorption soit ponté dans le cas de l'Or (soufre : AEX_3), soit « *Hollow* » dans le cas de l'Argent (soufre : AX_5). Néanmoins, l'ensemble des liaisons M-S de ces deux systèmes sont caractérisées de la même manière que toutes les autres, à savoir datives avec un phénomène de rétrodonation de la part du métal.

VII- Bibliographie

- ¹ Sellers, H., Ulman, A., Shnidman, Y., & Eilers, J. E. (1993). "Structure and binding of alkanethiolates on gold and silver surfaces: implications for self-assembled monolayers". *Journal of the American Chemical Society*, 115(21), 9389-9401.
- ² Jaffey, D. M., & Madix, R. J. (1994). "The reactivity of sulfur-containing molecules on noble metal surfaces: III. Ethanethiol on Au (110) and Ag (110)". *Surface science*, 311(1-2), 159-171.
- ³ Nuzzo, R. G., Korenic, E. M., & Dubois, L. H. (1990). "Studies of the temperature-dependent phase behavior of long chain n-alkyl thiol monolayers on gold". *The Journal of chemical physics*, 93(1), 767-773.
- ⁴ Vericat, C., Vela, M. E., Benitez, G., Carro, P., & Salvarezza, R. C. (2010). "Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system". *Chemical Society Reviews*, 39(5), 1805-1834.
- ⁵ Cossaro, A., Mazzarello, R., Rousseau, R., Casalis, L., Verdini, A., Kohlmeyer, A., ... & Scoles, G. (2008). "X-ray diffraction and computation yield the structure of alkanethiols on gold (111)". *Science*, 321(5891), 943-946.
- ⁶ Maksymovych, P., Voznyy, O., Dougherty, D. B., Sorescu, D. C., & Yates Jr, J. T. (2010). "Gold adatom as a key structural component in self-assembled monolayers of organosulfur molecules on Au (111)". *Progress in Surface Science*, 85(5-8), 206-240.
- ⁷ Häkkinen, H. (2012). "The gold-sulfur interface at the nanoscale". *Nature chemistry*, 4(6), 443.
- ⁸ Yourdshahyan, Y., & Rappe, A. M. (2002). "Structure and energetics of alkanethiol adsorption on the Au (111) surface". *The Journal of chemical physics*, 117(2), 825-833.
- ⁹ Wetterer, S. M., Lavrich, D. J., Cummings, T., Bernasek, S. L., & Scoles, G. (1998). "Energetics and kinetics of the physisorption of hydrocarbons on Au (111)". *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(46), 9266-9275.
- ¹⁰ Lavrich, D. J., Wetterer, S. M., Bernasek, S. L., & Scoles, G. (1998). "Physisorption and chemisorption of alkanethiols and alkyl sulfides on Au (111)". *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(18), 3456-3465.
- ¹¹ Grönbeck, H., Curioni, A., & Andreoni, W. (2000). "Thiols and disulfides on the Au (111) surface: the headgroup- gold interaction". *Journal of the American Chemical Society*, 122(16), 3839-3842.
- ¹² Gottschalck, J., & Hammer, B. (2002). "A density functional theory study of the adsorption of sulfur, mercapto, and methylthiolate on Au (111)". *The Journal of chemical physics*, 116(2), 784-790.
- ¹³ Morikawa, Y., Hayashi, T., Liew, C. C., & Nozoye, H. (2002). "First-principles theoretical study of alkylthiolate adsorption on Au (111)". *Surface science*, 507, 46-50.
- ¹⁴ Roper, M. G., Skegg, M. P., Fisher, C. J., Lee, J. J., Dhanak, V. R., Woodruff, D. P., & Jones, R. G. (2004). "Atop adsorption site of sulphur head groups in gold-thiolate self-assembled monolayers". *Chemical physics letters*, 389(1-3), 87-91.
- ¹⁵ De Renzi, V., Di Felice, R., Marchetto, D., Biagi, R., Del Pennino, U., & Selloni, A. (2004). "Ordered (3× 4) high-density phase of methylthiolate on Au (111)". *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(1), 16-20.
- ¹⁶ Cao, Y., Ge, Q., Dyer, D. J., & Wang, L. (2003). "Steric effects on the adsorption of alkylthiolate self-assembled monolayers on Au (111)". *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(16), 3803-3807.
- ¹⁷ Luque, N. B., Santos, E., Andres, J., & Tielens, F. (2011). "Effect of coverage and defects on the adsorption of propanethiol on Au (111) surface: a theoretical study". *Langmuir*, 27(23), 14514-14521.

-
- ¹⁸ Luque, N. B., Santos, E., Andres, J., & Tielens, F. (2011). "Effect of coverage and defects on the adsorption of propanethiol on Au (111) surface: a theoretical study". *Langmuir*, 27(23), 14514-14521.
- ¹⁹ Molina, L. M., & Hammer, B. (2002). "Theoretical study of thiol-induced reconstructions on the Au(111) surface". *Chemical Physics Letters*, 360(3-4), 264-271.
- ²⁰ Morikawa, Y., Liew, C. C., & Nozoye, H. (2002). "Methylthiolate induced vacancy formation on Au (111): a density functional theoretical study". *Surface science*, 514(1-3), 389-393.
- ²¹ Akinaga, Y., Nakajima, T., & Hirao, K. (2001). "A density functional study on the adsorption of methanethiolate on the (111) surfaces of noble metals". *The Journal of Chemical Physics*, 114(19), 8555-8564.
- ²² Cometto, F. P., Paredes-Olivera, P., Macagno, V. A., & Patrito, E. M. (2005). "Density functional theory study of the adsorption of alkanethiols on Cu (111), Ag (111), and Au (111) in the low and high coverage regimes". *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(46), 21737-21748.
- ²³ Kotri, A., El Koraychy, E., Mazroui, M., & Boughaleb, Y. (2017). "Static investigation of adsorption and hetero-diffusion of copper, silver, and gold adatoms on the (111) surface". *Surface and Interface Analysis*, 49(8), 705-711.
- ²⁴ Fan, X., Fang, X., Ran, R., & Lau, W. M. (2014). "Density functional theory study of the adsorption of methanethiol on Au (111): Role of gold adatoms". *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 59, 248-253.
- ²⁵ Grönbeck, H., & Odelius, M. (2010). "Photoemission core-level shifts reveal the thiolate-Au (111) interface". *Physical Review B*, 82(8), 085416.
- ²⁶ Voznyy, O., Dubowski, J. J., Yates Jr, J. T., & Maksymovych, P. (2009). "The role of gold adatoms and stereochemistry in self-assembly of methylthiolate on Au (111)". *Journal of the American Chemical Society*, 131(36), 12989-12993.
- ²⁷ Nagoya, A., & Morikawa, Y. (2007). "Adsorption states of methylthiolate on the Au(111) surface". *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(36), 365245.
- ²⁸ Chaudhuri, A., Lertholli, T. J., Jackson, D. C., Woodruff, D. P., & Dhanak, V. (2009). "Local methylthiolate adsorption geometry on Au (111) from photoemission core-level shifts". *Physical review letters*, 102(12), 126101.
- ²⁹ Gao, J., Li, F., Zhu, G., Yang, Z., Lu, H., Lin, H., ... & Guo, Q. (2018). "Spontaneous Breaking and Remaking of the RS–Au–SR Staple in Self-assembled Ethylthiolate/Au (111) Interface". *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(34), 19473-19480.
- ³⁰ Tielens, F., & Santos, E. (2010). "AuS and SH bond formation/breaking during the formation of alkanethiol SAMs on Au (111): a theoretical study". *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(20), 9444-9452.
- ³¹ Lustemberg, P. G., Martiarena, M. L., Martinez, A. E., & Busnengo, H. F. (2008). "The reaction pathways for HSCH₃ adsorption on Au (111): A density functional theory study". *Langmuir*, 24(7), 3274-3279.
- ³² Jaccob, M., Rajaraman, G., & Totti, F. (2012). "On the kinetics and thermodynamics of S–X (X= H, CH₃, SCH₃, COCH₃, and CN) cleavage in the formation of self-assembled monolayers of alkylthiols on Au (111)". *Theoretical Chemistry Accounts*, 131(3), 1150.
- ³³ Li, A., Piquemal, J. P., Richardi, J., & Calatayud, M. (2016). "Butanethiol adsorption and dissociation on Ag (111): A periodic DFT study". *Surface Science*, 646, 247-252.
- ³⁴ Andreoni, W., Curioni, A., & Grönbeck, H. (2000). Density functional theory approach to thiols and disulfides on gold: Au (111) surface and clusters. *International Journal of Quantum Chemistry*, 80(4-5), 598-608.

³⁵ Otero-de-la-Roza, A., Johnson, E. R., & Luaña, V. (2014). “Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids”. *Computer Physics Communications*, 185(3), 1007-1018.

³⁶ Kozłowski, D., & Pilmé, J. (2011). “New insights in quantum chemical topology studies using numerical grid-based analyses”. *Journal of computational chemistry*, 32(15), 3207-3217.

³⁷ Savin, A., Silvi, B., & Colonna, F. (1996). “Topological analysis of the electron localization function applied to delocalized bonds”. *Canadian journal of chemistry*, 74(6), 1088-1096.

Chapitre IV

Modélisation atomistique de l'interaction métal-ligand : champ de force réactif

I- Introduction

Au cours des deux précédents chapitres, nous avons discuté propriétés énergétiques et structurales de nos systèmes modèles ainsi que la caractérisation de la nature des liaisons chimiques au cœur des interactions métal-ligand. Cette démarche nous a permis de mieux comprendre fondamentalement les interactions M-S ($M = \text{Au}, \text{Ag}$) à la fois à l'échelle moléculaire, mais aussi à l'échelle de solides périodiques grâce aux surfaces périodiques cristallines. L'ensemble de cette étude quantique a été cantonnée à un seul ligand, au niveau statique, dans le vide et à 0K.

L'intérêt de notre travail est également, au-delà de la compréhension purement fondamentale de l'interaction métal-ligand et les différences de comportement entre l'Or et l'Argent, de pouvoir reproduire cette interface métal-ligand à l'échelle des nanoparticules (quelques milliers d'atomes) d'un point de vue dynamique, en prenant en compte la température et potentiellement les effets de solvants. Une dynamique de plusieurs nanosecondes permettrait à la fois de simuler l'interface nanoparticule-ligands, mais aussi l'interface nanoparticule-nanoparticule.

A cette échelle, la dynamique quantique est inenvisageable d'un point de vue du temps de calculs et de mémoire machine nécessaire. Deux types de méthodologies sont principalement utilisés pour décrire de tels systèmes :

- Les méthodes dites QM/MM où une petite partie du système est décrit de manière quantique et le reste de manière classique, comme le modèle de SCC-DFTB¹ (*Self-Consistent Charge Density Functionnal-Based Tight-Binding*), utilisé pour étudier les structures de nanoparticules présentant des interfaces Or-thiolates, Argent-thiolates et Or-thiols.^{2,3,4,5,6}
- Les simulations atomistiques, c'est-à-dire des simulations basées sur la résolution des équations classiques du mouvement. Ces simulations sont basées sur un partitionnement de l'énergie totale d'un système en plusieurs contributions, appelé champs de force. Ces champs de force permettent d'effectuer des dynamiques moléculaires sur une échelle de temps permettant de simuler des phénomènes macroscopiques.

Au cours de notre étude, nous avons vu que des liaisons M-S se formaient et que des liaisons métal-métal se rompaient, avec une déformation plus importante dans le cas de l'Or

que dans le cas de l'Argent. De plus, la liaison S-H du thiol peut potentiellement se rompre au cours d'une réaction chimique pour former un thiolate.

Le modèle utilisé doit donc être capable à la fois de gérer la rupture et la formation de liaisons interatomiques pour une description correcte des interfaces métal-ligand, mais également capable d'effectuer des dynamiques sur des temps longs pour plusieurs milliers d'atomes.

Nous avons opté pour les simulations atomistiques pour plusieurs raisons :

- Un champ de force a été développé en 2001 par *Adri Van Duin et al.* pour permettre de gérer la formation et la rupture de liaisons au sein d'hydrocarbures, appelé champ de force réactif.⁷ Le champ de force réactif s'est également démocratisé plus tard aux métaux, notamment à l'Or,^{8,9} puis à l'interface Or-Thiolates dans le vide,^{10,11} puis en milieu aqueux présentant de bons accords avec les calculs DFT et les données expérimentales (motif d'agrafe).¹² Par ailleurs, des potentiels réactifs ont également été développés pour les interactions Cuivre-Thiolates.¹³ Cependant, le potentiel Argent-Thiolate n'existe pas, malgré un potentiel Ag/Zn/O permettant de simuler des systèmes d'Argent.¹⁴
- Contrairement aux méthodes de types QM/MM, qui décrivent un système dans son ensemble (mécanique classique) tout en se concentrant sur de l'interaction localisée (mécanique quantique), le champ de force réactif permet de modéliser les interactions sur l'ensemble du système au même niveau de description. Ceci est nécessaire pour décrire les ruptures de liaison pouvant avoir lieu au sein du système complet. Ce modèle rend donc possible la simulation de nanoparticules, mais également de nanoparticules entre elles à un même niveau de calcul, soit lors d'une optimisation de géométrie, soit lors d'une dynamique moléculaire à un instant t de la simulation.

Notre étude atomistique aura donc pour objectifs :

- 1) La validation du champ de force réactif Au-Thiolates par rapport à nos données DFT de références sur nos isomères MeS-Au₂₀.
- 2) Le paramétrage d'un champ de force ReaxFF Ag-Thiolates afin de fournir les outils nécessaires à une étude comparative entre les deux métaux.

II- Les champs de forces de type ReaxFF

II.1-Le principe générique d'un champ de forces

A l'échelle atomistique, les objets (molécules, cristaux,...) sont représentés par un ensemble d'atomes ponctuels dont la cohésion est décrite par un potentiel appelé champ de forces.¹⁵ Un champ de forces ne traite pas de la structure électronique, mais uniquement des atomes comme particules élémentaires. Le champ de force est donc un modèle mathématique, représentant l'énergie potentielle du système atomique étudié. L'énergie totale du système est décomposée en une somme de termes énergétiques empiriques, contribution de plusieurs types d'interaction. Les différents termes d'énergie sont dictés à la fois par des interactions intramoléculaires et intermoléculaires. Les termes intramoléculaires ne dépendent que des coordonnées internes du système, c'est-à-dire les distances interatomiques, les angles de valence et les angles de torsion :

$$\begin{aligned} E_{\text{intra}} &= E_{\text{élongation}} + E_{\text{angle de valence}} + E_{\text{torsion}} \\ &= \sum_{\text{liaisons}} V_{\text{élongation}} + \sum_{\text{angles}} V_{\text{angle de valence}} + \sum_{\text{dièdre}} V_{\text{torsion}} \end{aligned}$$

Ces termes peuvent être décrits mathématiquement de plusieurs manières, plus ou moins complexes, la plus simple étant un traitement purement harmonique des termes intramoléculaires. La limite d'un potentiel purement harmonique est que l'énergie du système augmente fortement à longue distance entre les atomes liés, empêchant la rupture de liaison.

Afin de prendre en compte les interactions intermoléculaires ne dépendant pas explicitement des coordonnées internes des systèmes étudiés, les termes d'énergie électrostatique, *van der Waals* ainsi que de liaison hydrogène sont ajoutés :

$$\begin{aligned} E_{\text{inter}} &= E_{\text{van der Waals}} + E_{\text{électrostatique}} + E_H \\ &= \sum_{\text{atomes}} E_{\text{van der Waals}} + \sum_{\text{atomes}} E_{\text{électrostatique}} + \sum_{\text{atomes}} E_H \end{aligned}$$

Dans ces termes intermoléculaires, les atomes directement liés sont exclus des sommes.

Chaque champ de force est paramétré de manière à reproduire soit des résultats expérimentaux, soit des données résultant de calculs quantiques. Les champs de forces ont donc la faiblesse d'être complètement dépendants du système utilisé pour le paramétrage. Par exemple, un champ de force reproduisant la réactivité de molécules d'intérêt biologique,

comme le champ de force CHARMM,¹⁶ ne pourra pas reproduire la réactivité de surface métallique, comme le champ de forces COMB.¹⁷

II.2-Comment fonctionne le champ de forces ReaxFF?

Le champ de force réactif (ReaxFF) peut être paramétré sur des données expérimentales, mais en grande partie sur des données résultant de chimie quantique (énergies, structures, charges atomiques,...). Le champ de forces ReaxFF n'est pas différent d'un champ de force classique du point de vue partitionnement mathématique. En effet, l'énergie totale est décomposée en une somme de termes intramoléculaires et intermoléculaires. L'équation générique du champ de forces ReaxFF s'écrit :

$$E_{\text{système}} = E_{\text{auto}} + E_{\text{Coulomb}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{élongation}} + E_{\text{angle de valence}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{conjugaison}} + E_H + E_{\text{paire libre}} + E_{\text{surr}} + E_{\text{sous}}$$

avec E_{auto} prenant en compte la différence d'énergie des atomes par rapport à chacun de leur état de charge, E_{Coulomb} l'interaction électrostatique coulombienne, E_{vdW} et E_H les interactions *van der Waals* et hydrogènes, les termes intramoléculaires à deux, trois et quatre corps respectivement $E_{\text{élongation}}$ (liaison simple, double et triple), E_{courbure} et E_{torsion} . Le terme $E_{\text{conjugaison}}$ prend en compte la conjugaison possible entre trois ou quatre corps. Les termes $E_{\text{paire libre}}$, E_{surr} et E_{sous} représentent respectivement les contributions énergétiques des doublets non liants, d'un surplus et d'un manque d'électron de valence par rapport à l'espèce isolée.

Ce champ de force diffère cependant des champs de force classique d'un point de vue conceptuel. En effet, l'ensemble des contributions, hormis les termes de *van der Waals* et électrostatique, sont exprimés en fonction de l'indice de liaison. Si cet indice de liaison devient nul, ces contributions disparaissent. Les termes d'énergies sont donc directement dictés par la présence ou non de liaison, et non l'inverse. L'ensemble des termes sont explicités dans l'article de *Van Duin et al.* de 2008,¹⁸ basé sur leurs travaux précédents.⁷ Il est assumé que l'ordre de liaison BO'_{ij} entre deux atomes i et j est dicté par leur distance interatomique r_{ij} :

$$BO'_{ij} = \exp \left[p_{bo,1} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_0^\sigma} \right)^{p_{bo,2}} \right] + \exp \left[p_{bo,3} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_0^\pi} \right)^{p_{bo,4}} \right] + \exp \left[p_{bo,5} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}} \right)^{p_{bo,6}} \right]$$

correspondant à une somme de trois termes décrivant respectivement la simple liaison σ via deux paramètres empiriques $p_{bo,1}$ et $p_{bo,2}$, la double liaison π via $p_{bo,3}$ et $p_{bo,4}$ et la triple

liaison $\pi\pi$ via $p_{bo,5}$ et $p_{bo,6}$. Les critères d'acceptation d'une liaison simple, double ou triple ont été pensés initialement afin de reproduire les différentes liaisons carbone-carbone. De manière générale, l'indice de liaison BO'_{ij} obtenu contient des artefacts numériques, liés à la sur-coordination et à la distance entre les atomes 1 et 3 formant un angle avec un atome 2 (1-2-3), induisant des variations par rapport à l'indice de liaison attendu. Une correction d'aplanissement de la fonction BO'_{ij} a donc été introduite afin de palier à ce problème et obtenir un ordre de liaison corrigé BO_{ij} , en accord avec les indices de liaison attendus (carbone = 4 ; hydrogène = 1).

Pour donner un exemple, dans le cas de l'énergie d'élongation, le terme s'exprime tel que :

$$E_{\text{elongation}} = -D_e \cdot BO_{ij} \cdot \exp \left[p_{be,1} \cdot \left(1 - BO_{ij}^{p_{be,2}} \right) \right]$$

avec D_e l'énergie de dissociation de la liaison et $p_{be,1}$ un paramètre empirique décrivant l'énergie de liaison.

La détermination des charges atomiques ainsi que du potentiel électrostatique est effectué à travers la méthode EEM (*Electronegativity Equalization Method*)¹⁹ introduite par *Mortier et al.* en calculant l'électronégativité d'un atome i au sein d'une molécule à N atomes :

$$\frac{\partial E}{\partial q_i} = \chi_{eq} = \chi_i^* + 2\eta_i^* q_i + C \sum_{j \neq i}^N \frac{q_j}{\left[r_{ij}^3 + \left(\frac{1}{\gamma_{ij}} \right)^3 \right]^{\frac{1}{3}}}$$

avec χ_i^* et η_i^* respectivement l'électronégativité et la dureté chimique de l'atome i , paramétrés sur des distributions de charges quantiques (*Mulliken*), χ_{eq} l'électronégativité moléculaire équilibrée, q_i et q_j les charges des atomes i et j , r_{ij} leur distance interatomique et C un facteur de conversion. Le dernier terme de la somme permet de prendre en compte l'environnement chimique de chaque atome par rapport à ses voisins ainsi qu'un paramètre de barrière empêchant le recouvrement des « cortèges électroniques » à courte distance pour chaque paire d'atome, γ_{ij} , introduit par *Janssens et al.*²⁰ L'énergie électrostatique est minimisée via la distribution de charge à l'équilibre du système, sous la contrainte d'une charge totale constante. Le calcul des charges est effectué à chaque itération, devenant l'étape la plus lourde en termes de ressources numériques lors de l'utilisation du champ de force ReaxFF.

Comme mentionné plus haut, les charges atomiques sont paramétrées selon les données quantiques sous le format des charges de *Mulliken*. Même si ce type de charge est fiable dans le cas de molécules simples, ce n'est pas le cas pour les systèmes électroniquement diffus comme les agrégats métalliques. Le défaut principal de la méthode EEM est de permettre les transferts de charge à longue portée entre fragments moléculaires, ce qui n'est pas possible physiquement. Une autre approche a récemment été proposée, qui permet d'assurer le transfert de charge entre fragments liés chimiquement par une liaison appelée « *Atom-Condensed Kohn-Sham DFT approximated to second order* » (ACKS2).²¹ Néanmoins, les potentiels ReaxFF nous intéressant, comme Au/S/C/H et Ag/Zn/O, ont été développés via la méthode EEM.

Un modèle appelé eReaxFF a également été proposée et continue d'être amélioré afin de traiter implicitement un électron au sein du formalisme ReaxFF.²² Il permet notamment de mieux reproduire les affinités électroniques ainsi que les potentiels d'ionisation entre molécules, utilisant l'approche ACKS2 pour le calcul des charges atomiques ainsi que du potentiel électrostatique. Pour la même raison que pour la méthode ACKS2, aucun champ de force eReaxFF décrivant l'interaction Au-thiolate ou Ag-thiolate n'a été fourni. Nous nous focaliserons donc sur l'utilisation du ReaxFF simple.

II.3-Choix des programmes

La première version d'un programme ReaxFF a été développée par *Van Duin*, mais étant monoprocesseur, elle reste très limitée pour effectuer des simulations. Ensuite, le logiciel PuReMD a présenté une version ReaxFF multi processeurs,²³ « open source » et implémenté dans le programme « *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* » (LAMMPS),^{24,25} massivement parallélisé et également sous forme de licence « *Open-source* ». LAMMPS est donc tout indiqué d'un point de vue de ses performances pour effectuer des dynamiques moléculaires sur des nanoparticules complètes composées de plusieurs milliers d'atomes. Il est régulièrement mis à jour afin d'exploiter au mieux les dernières générations de processeurs (jeu d'instruction AVX-512) ou le calcul sur processeurs graphiques (GPU). Le site « *nanoHub* » a également mis à disposition un programme ReaxFF permettant d'effectuer des simulations en ligne.²⁶

La société « *Software for Chemistry & Materials* » (SCM/ADF) a intégré un programme ReaxFF permettant d'effectuer des dynamiques moléculaires, mais également des

simulations Monte Carlo.²⁷ En complément, SCM a mis à disposition plusieurs méthodes de paramétrage des champs de force réactifs au sein de son module ReaxFF.

Son contenu est payant, sous forme de licence annuelle. Nous avons donc acheté une licence d'un an pour avoir à disposition les outils de paramétrage de champ de force Reax sans avoir à les développer nous même.

II.4-Paramétrage de potentiels ReaxFF : le principe du MCFF

Plusieurs méthodes permettent de paramétrer des champs de force réactifs. La première procédure à avoir été utilisée est une méthode d'optimisation "paramètre par paramètre".²⁸ *Iype et al.* ont montré que cette procédure est inefficace dans certains cas.²⁹ Ils ont donc proposé une méthode d'optimisation de champ de force basé sur un algorithme Monte Carlo (MCFF), qui a ensuite été adopté par la communauté et par *Van Duin* lui-même. Une nouvelle méthode d'obtention de paramètres ReaxFF a été publiée récemment, appelée « Covariance Matrix Adaptation » (CMA-ES),³⁰ dont une étude systématique de comparaison entre cette nouvelle méthode et le MCFF.³¹ Les deux méthodes tendent néanmoins vers les mêmes résultats. Dans la suite de cette étude, nous discuterons, puis utiliserons la méthode du MCFF étant donné que cette méthode a été utilisée pour l'optimisation des champs de force récents comme Au/S/C/H.¹¹ Le principe générique du MCFF est le suivant :

- 1) L'utilisateur donne en entrée un certain nombre de données expérimentales ou résultantes de calculs quantiques, appelées jeu d'entraînement (« *training set* » en anglais), comme les géométries des systèmes, leurs énergies relatives, des surfaces d'énergie potentielle représentant par exemple la courbe de dissociation entre deux atomes, l'évolution de l'énergie en fonction d'un angle de valence ou angle dièdre, les charges atomiques des atomes, etc.

- 2) Le jeu d'entraînement doit être en accord avec les paramètres à optimiser. Par exemple, si l'utilisateur souhaite optimiser les paramètres décrivant l'énergie de liaison Ag-S, le jeu d'entraînement doit contenir, de fait, les données énergétiques décrivant la rupture de liaison Ag-S.

- 3) Les paramètres sont ensuite optimisés selon une méthode de minimisation d'une fonction *Erreur*, qui est la somme des erreurs au carré entre les données obtenues par calculs du champ de force ReaxFF et les données du jeu d'entraînement, selon :

$$Erreur = \sum_{i=1}^n \left[\frac{X_{i,JE} - X_{i,ReaxFF}}{\sigma_i} \right]^2$$

avec n le nombre de points (distance, angle, énergie,...) présents dans le jeu d'entraînement, $X_{i,JE}$ la valeur du point i dans le jeu d'entraînement, $X_{i,ReaxFF}$ la valeur du point i obtenue par calcul ReaxFF selon le jeu de paramètres de l'itération, et σ_i la précision désirée que la valeur doit prendre, égale à $1/\omega_i$ avec ω_i^2 le poids donné au point dans l'erreur totale. Plus le poids est élevé, plus l'erreur totale sera influencée par la distance du point par rapport à la valeur de référence du jeu d'entraînement. Ceci est également un moyen de normaliser la tolérance d'erreur par type de donnée (distance, angle, énergie,...). Le choix de ces poids est la clef d'une bonne optimisation et reste loin d'être triviale. Cette normalisation est aussi basée sur la précision choisie par rapport aux données du jeu d'entraînement. Par exemple, si la précision sur les distances interatomiques est de $\sigma_{dist} = 0.1 \text{ \AA}$, le poids de l'erreur totale est de $\left(\frac{1}{\sigma_i}\right)^2 = 100$. Il est en général raisonnable de choisir une valeur de σ plus précise si la reproduction des données correspondantes est essentielle. Si l'optimisation des paramètres concerne la reproduction d'une structure géométrique, le calcul ReaxFF de vérification sera une optimisation de géométrie avec un critère de convergence en énergie/force choisi. Si l'optimisation des paramètres se base sur la reproduction d'une courbe d'énergie potentielle, la détermination de l'énergie pour une structure donnée est effectuée en calculant les forces au sein de chaque géométrie correspondant à chaque point d'énergie.

L'algorithme utilisé est un Monte Carlo de type *Metropolis*.³² Généralement, ce type d'algorithme est utilisé pour échantillonner l'espace des configurations et reproduire les propriétés moléculaires macroscopiques. Les atomes sont déplacés de manière aléatoire et l'acceptation de la nouvelle configuration est acceptée selon la probabilité :

$$P_{acceptatio} = \min[1, \exp(-\beta\Delta E)]$$

avec β la constante de *Boltzmann* ($\frac{1}{k_B T}$) et $\Delta E = E_{nouvelle} - E_{ancienne}$ la différence entre la nouvelle énergie du système et l'ancienne.

La particularité de l'algorithme MCFF est que ce ne sont pas les atomes qui sont déplacés, mais la valeur des paramètres du champ de force à optimiser. L'espace des configurations échantillonné n'est donc plus celui des atomes dans l'espace réel à trois dimensions, mais un espace multidimensionnel dicté par le nombre de paramètres à optimiser. L'acceptation du nouveau jeu de paramètres est dictée pas une probabilité similaire à celle

d'un algorithme Monte Carlo macroscopique, appelée annihilation de surface,³³ correspondant à un recuit simulé :

$$P_{acceptation} = \min[1, \exp(-\beta \Delta Erreur)]$$

où l'énergie du système est remplacée par la fonction *Erreur*. La température présente dans la constante de *Boltzmann* n'a plus de sens physique ici. Le principe est de commencer l'optimisation à une température fictive élevée, permettant d'échantillonner au maximum l'espace des configurations des paramètres sans être bloqué par des minima locaux, puis de diminuer petit à petit cette température fictive afin de tenter de converger vers un jeu de paramètres correspondant à un minimum d'erreur de cet espace des configurations.

Le facteur de diminution linéaire de la température est déterminé par la méthode illustrée par *Shchygol et al.*³¹ et implémentée dans la routine MCFF.

L'obtention d'un jeu de paramètres correspondant à un minimum de la fonction d'erreur de l'espace des configurations n'est jamais garantie. L'utilisation de « répliques » est un excellent moyen d'augmenter les chances de s'approcher de ce minimum d'erreur. Le principe de ces « répliques » est d'effectuer plusieurs optimisations en parallèle, pour finalement ne garder que la meilleure pour l'itération en cours.

Le principe d'une optimisation purement mathématique est simple. Néanmoins, les difficultés d'une optimisation d'un champ de force sont :

- de déterminer l'ensemble des données nécessaires permettant un paramétrage du champ de force (jeu d'entraînement).
- de reproduire ces données avec le modèle ReaxFF.
- d'obtenir un jeu de paramètre capable d'extrapoler et modéliser la matière au-delà du jeu de données d'entraînements.
- de conserver un sens physique aux paramètres optimisés en y ajoutant des contraintes physico-chimiques (Par exemple : rayon atomique et rayon de van de Waals fixés aux valeurs expérimentales pour le carbone).

III- Isomères MeS-Au₂₀ : quelles limites des champs de force réactifs existants?

Il existe 3 potentiels Reax Au/S/C/H dans la littérature : le premier a été présenté par *Järvi et al.* en 2011,¹⁰ le second par *Bae et al.* en 2013,³⁴ et le dernier par *Monti et al.* en 2016.¹¹

Nous avons choisi d'étudier leur comportement sur les isomères MeS-Au₂₀ par rapport à nos données DFT de référence.

III.1-La pyramide d'Or seule

Les paramètres décrivant à la fois l'atome d'Or, mais aussi l'interaction Au-Au, sont exactement les mêmes dans les trois potentiels, et proviennent du potentiel unique de l'Or publié par *Järvi et al.* en 2008.⁸ Les géométries optimisées de notre pyramide d'Or via les trois potentiels existants sont donc identiques.

En ce qui concerne la géométrie de la pyramide obtenue par calcul ReaxFF (Figure 40), il s'avère que l'ensemble des distances interatomiques sont équivalentes et prennent la valeur de 2.88 Å et que les angles interatomiques sont respectivement de 180°, 120° et 60°. Contrairement à la pyramide obtenue en DFT, celle-ci est décrite de manière parfaitement cristalline, sans aucune variation géométrique.

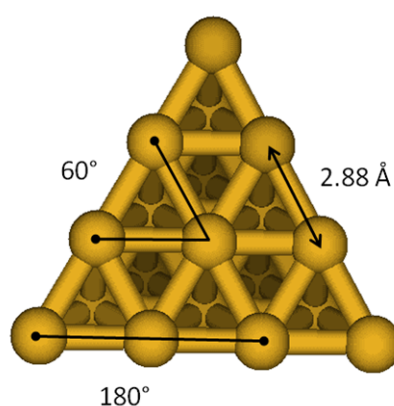


Figure 40 : Géométrie optimisée par simulation ReaxFF de la pyramide d'Or Au₂₀.

III.2-Isomères MeS- Au₂₀

Les seules différences entre ces trois potentiels sont les paramètres dirigeant l'interaction Au-S. L'ensemble de nos isomères obtenus par calculs DFT ont été optimisés avec ces trois potentiels, dont les données structurales et énergétiques pertinentes ont été

rassemblées dans le Tableau 41. Les isomères FE_{bas} , V et EE_{bas} montrent d'importantes différences structurales illustrées sur la Figure 41.

Potentiel	Isomères	E_{rel}	d_{Au-S}	d_{Au-Au}	Au-S-Au
EE_{ar}	<i>Järvi</i>	0	2.58	3.02	72
	<i>Aikens</i>	0	2.48	3.16	79
	<i>Monti</i>	0	2.48	3.03	75
	DFT	0	2.37	3.25	87
VE	<i>Järvi</i>	15	2.59	3.01	71
	<i>Aikens</i>	1	E : 2.49 V : 2.47	3.14	78
	<i>Monti</i>	9	E : 2.48 V : 2.49	3.01	75
	DFT	10	E : 2.43 V : 2.39	2.90	74
V	<i>Järvi</i>	56	2.54	-	-
	<i>Aikens</i>	-30	2.42	-	-
	<i>Monti</i>	99	2.28	-	-
	DFT	23	2.28	-	-
FE_{bas}	<i>Järvi</i>	76	E : 2.67 F : 2.63	2.97	68
	<i>Aikens</i>	51	E : 2.50 F : 2.44	3.68	97
	<i>Monti</i>	129	E : 2.66 F : 2.55	3.01	71
	DFT	39	E : 2.46 F : 2.37	3.05	78
EE_{bas}	<i>Järvi</i>	43	E : 2.61 V : 2.71	3.07	72
	<i>Aikens</i>	-2	Pas de liaisons	2.89	-
	<i>Monti</i>	114	E : 2.43 V : 2.38	3.02	77
	DFT	66	E : 2.50 V : 3.02	2.87	70

Tableau 41 : Energies relatives (kJ/mol), distance interatomique Au-S (Å), Au-Au interagissant (Å) et les angles Au-S-Au (°) pour chaque isomère optimisé avec les trois potentiels Au-S-C-H disponibles (*Järvi*, *Bae*, *Monti*) ainsi que pour les références DFT.

La première observation est que l'interaction MeS-Au₂₀ induit des variations de géométrie au sein de la pyramide. En ce qui concerne les isomères les plus stables des arêtes (EE_{ar} et VE), l'ensemble des potentiels ne reproduisent pas correctement la géométrie obtenue en DFT. Les distances Au-S sont trop grandes par rapport à notre référence DFT notamment pour le potentiel de *Järvi*. Les distances Au-Au des atomes en interaction sont équivalentes pour EE_{ar} et VE, donc minorée dans le cas de l'isomère EE_{ar} , et majorée dans le cas de VE par rapport à la référence. Le cas de l'angle Au-S-Au est similaire à la distance Au-Au, prenant la même valeur sans distinction d'isomère. Ces angles sont plutôt cohérents avec la valeur de référence du cas VE, et donc sous estimés dans le cas EE_{ar} . L'isomère FE, montrant déjà une déformation non négligeable de la pyramide d'Or en DFT, présente ici une géométrie complètement déformée. L'interaction pontée est tout de même reproduite au détriment de la

destruction de la pyramide, avec des distances interatomiques Au-S trop grande par rapport à notre référence DFT.

L'isomère V présente deux structures différentes : dans le cas du potentiel de *Monti*, l'interaction Au-S est identique à celle de notre référence DFT. La liaison Au-S est verticale et parallèle à la hauteur V-F_{opposée}. Dans le cas des deux autres potentiels, la distance interatomique est trop grande, et l'axe de la liaison Au-S se retrouve quasiment parallèle à une arête (S-V-E = 167°).

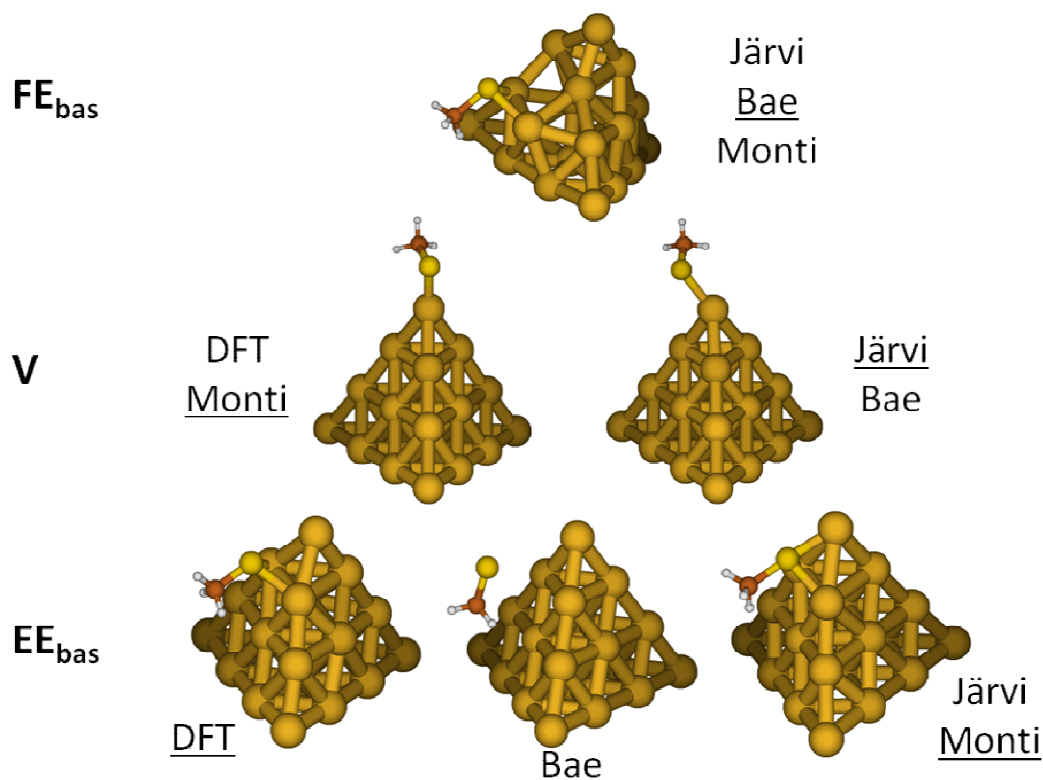


Figure 41 : Exemple des différentes géométries obtenues pour l'isomère FE_{bas} (haut), V (milieu) et EE_{bas} (bas) des systèmes MeS-Au₂₀. L'image sélectionnée correspond au potentiel souligné.

Deux géométries différentes apparaissent lors des optimisations de l'isomère EE_{bas} : la première, obtenue à partir du potentiel de *Bae*, ne présente pas d'interaction métal-ligand, le ligand étant séparé de la pyramide. La liaison métallique E-E n'est donc pas affectée, conservant la valeur de distance de la pyramide isolée. Ce potentiel n'est donc pas fiable dans ce cas. Dans le cas des potentiels de *Järvi* et de *Monti*, la géométrie obtenue présente un site d'interaction se rapproche plus d'un site « *hollow* » que du site ponté obtenu en DFT. Considérant la configuration VSEPR tétraédrique de l'atome de soufre obtenue par notre étude quantique, celui-ci ne semble pas se stabiliser dans cette configuration pour les calculs

ReaxFF, avec un angle C-S-V de 168°. De plus, le potentiel de *Monti* produit une distance S-V plus courte que les distances S-E. Le potentiel de *Järvi* respecte la hiérarchie des distances de référence S-E et S-V tout en rapprochant le soufre du site *hollow*. L'angle E-S-E obtenu par *Järvi* est cohérent avec notre isomère DFT.

D'un point de vue énergétique, la hiérarchie des isomères calculée avec le potentiel de *Järvi* est la plus proche de la hiérarchie DFT. Celle de *Bae* montre clairement une très mauvaise reproduction des énergies, et celle de *Monti* semble trop favoriser les sites pontés sur les arêtes de l'agrégat.

III.3-Conclusion

Ces résultats obtenus pour les trois potentiels existants permettent de conclure que :

- La gestion des atomes d'Or seuls présente un comportement purement cristallin, sans variations géométriques. La distance d'équilibre Au-Au à celle de la structure cfc expérimentale de 2.88 Å.³⁵ De plus, le même modèle ReaxFF produit une distance interatomique Au-Au au sein du dimère Au₂ de 2.55 Å, également en bon accord avec l'expérience (2.47 Å). Pourtant, une différenciation des trois types d'atomes V, E et F n'est pas visible au sein de l'agrégat d'Or pur. La reproduction d'agrégats semble compromise.
- En ce qui concerne l'interaction Au-S, chaque potentiel reproduit correctement une des caractéristiques des isomères : le potentiel de *Järvi* produit une hiérarchie énergétique convenable, le potentiel de *Bae* reproduit le mieux les angles Au-S-Au, et le potentiel de *Monti* fournit la meilleure description des distances Au-S.
- D'une manière générale, l'interaction MeS-Au₂₀ pontée est reproduite, mais les réorganisations globales de la pyramide, différences majeures entre l'Or et l'Argent, sont mal reproduites ou trop fortement accentuées comme dans le cas de l'isomère F-E.

A travers cette étude, nous avons pu, dans un premier temps, mettre en évidence les limites des potentiels existants de l'interaction Au-S. L'objectif premier de notre étude est de pouvoir comparer les interactions métal-ligand entre les nanoparticules d'Or et d'Argent. Nous avons donc, dans un second temps, tenté de répondre aux interrogations suivantes :

- 1) Est-ce que, compte tenu des faiblesses de la description Au-Au discutée précédemment, le potentiel Ag-Ag existant permet de mieux reproduire à la fois les subtilités des géométries de agrégats d'Argent et en même temps les surfaces de type cristalline ? Si

non, est-il possible de paramétrer de nouveau ce potentiel afin d'y arriver ou est-ce un problème intrinsèque aux champs de force ReaxFF ?

2) Est-il possible, à partir de nos données DFT, de constituer un jeu d'entraînement convenable afin de paramétrer pour la première fois l'interaction Ag-S pour un champ de force ReaxFF ?

IV- Le potentiel Ag

IV.1-Le potentiel Ag existant est-il fiable pour modéliser des nanoparticules?

La description ReaxFF de l'Argent seul est possible grâce au potentiel Ag/Zn/O proposé par *Lloyd et al.* en 2016 dans l'optique d'étudier les dépôts d'Argent sur différentes surfaces d'oxyde ZnO.¹⁴ De la même manière que pour l'Or, nous avons effectué une optimisation de géométrie de notre agrégat pyramidal afin de déterminer, si oui ou non, la reproduction des variations géométriques le définissant était possible, ainsi qu'une optimisation d'une surface (111).

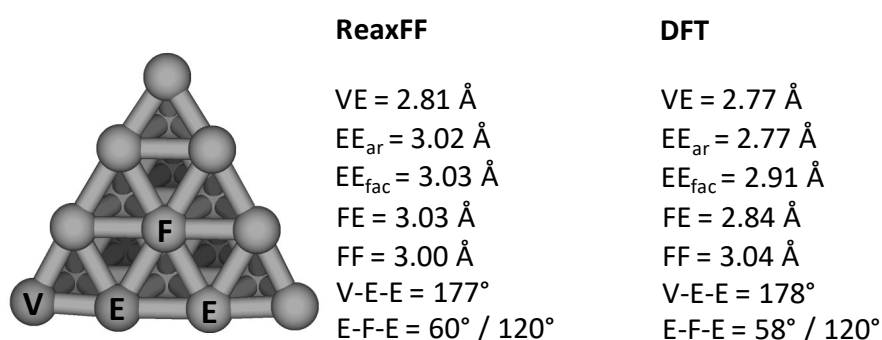


Figure 42 : Géométrie optimisée de la pyramide Ag₂₀ calculée à partir du potentiel de *Lloyd* (les atomes différenciables sont rappelés).

Pour l'agrégat pyramidal Ag₂₀ (Figure 42), les liaisons VE sont plus courtes que l'ensemble des autres liaisons. L'angle V-E-E est par conséquent légèrement convexe (177°). Néanmoins, les distances entre les atomes d'arête et les atomes de facette ne sont pas différenciables, avec des distances interatomiques de 3.00, 3.02 et 3.03 Å, malgré un ordre de liaisons respectivement de 6 et 9.

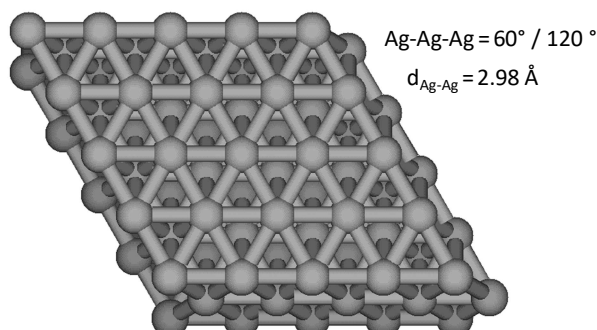


Figure 43 : Géométrie optimisée de la surface (111) d'Argent calculée à partir du potentiel de *Lloyd*.

La description de la surface (111) d'Argent (Figure 43) est acceptable, avec un caractère géométrique purement cristallin, sans effets de surfaces. Néanmoins, la valeur de la distance d'équilibre Ag-Ag est supérieure à la valeur expérimentale (2.89 Å) et à notre valeur obtenue en DFT (2.94 Å).

Il est donc possible qu'un champ de force ReaxFF décrive des variations géométriques au sein d'agrégats métalliques, mais également une surface parfaitement cristalline. Dans le cas de la pyramide d'Argent, ces variations sont présentes, mais ne concordent pas avec celles de notre structure DFT. Néanmoins, contrairement à la description de l'Or, le potentiel de *Lloyd* semble présenter un avantage important au niveau de la gestion des variations de distances au sein des agrégats métalliques.

Chen et al. ont optimisé des agrégats d'Argent allant de Ag₂ à Ag₉₉ en DFT et fourni l'ensemble des structures en informations supplémentaires.³⁶ Les agrégats de Ag₂ et Ag₂₀ ont été obtenus à partir de la fonctionnelle B3LYP et des fonctions de base aD, et les agrégats de Ag₂₁ à Ag₉₉ à partir de la fonctionnelle B3LYP et des fonctions de base LANL2DZ. Nous avons tout de même vu des incohérences au niveau des structures des agrégats de Ag₂ à Ag₂₀ et avons décidé de les ré-optimiser à notre niveau de calculs (PBE/modLANL2DZ). Afin de déterminer si le potentiel existant Ag/Zn/O est en mesure de reproduire un panel d'agrégats différents, nous nous sommes basés sur notre jeu de données d'agrégats d'Argent allant du dimère à la pyramide Ag₂₀ et sur le jeu de données d'agrégats d'Argent de Ag₂₁ à Ag₉₉ obtenus par *Chen et al.*

La Figure 44 présente la distance moyenne Ag-Ag au sein de chaque agrégat Ag_n (n=3 à 99). Les distances moyennes au sein des agrégats d'Argent reproduites via le potentiel de *Lloyd* (ReaxFF(lit)) sont trop grandes comparé aux données DFT. En ce qui concerne les agrégats allant de 2 à 20 atomes, les effets de taille sont surestimés des distances moyennes par agrégats allant de 2.70 Å à 3.03 Å contre 2.75 Å à 2.92 Å en DFT. La distance moyenne converge pour les grands agrégats vers 2.86 Å pour les structures quantiques et vers 3.03 Å pour les structures ReaxFF. La Figure 45 illustre la déviation maximale des distances Ag-Ag au sein de chaque agrégat, c'est-à-dire la valeur maximale de la différence entre la distance ReaxFF et celle DFT. Cette erreur maximale oscille autour de 0.3 Å hormis pour trois agrégats particuliers (Ag₃, Ag₁₆ et Ag₅₉).

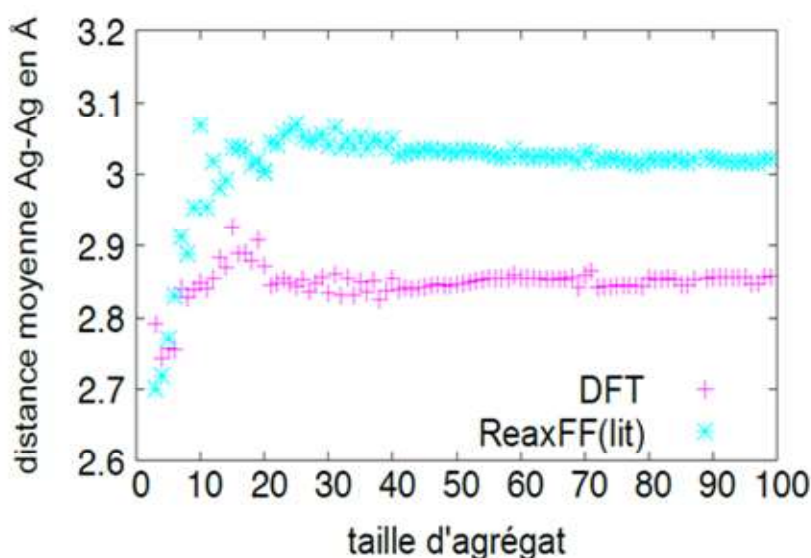


Figure 44 : Tracé des distances interatomiques moyennes Ag-Ag par rapport à la taille des agrégats (de 3 à 99 atomes d'Argent).

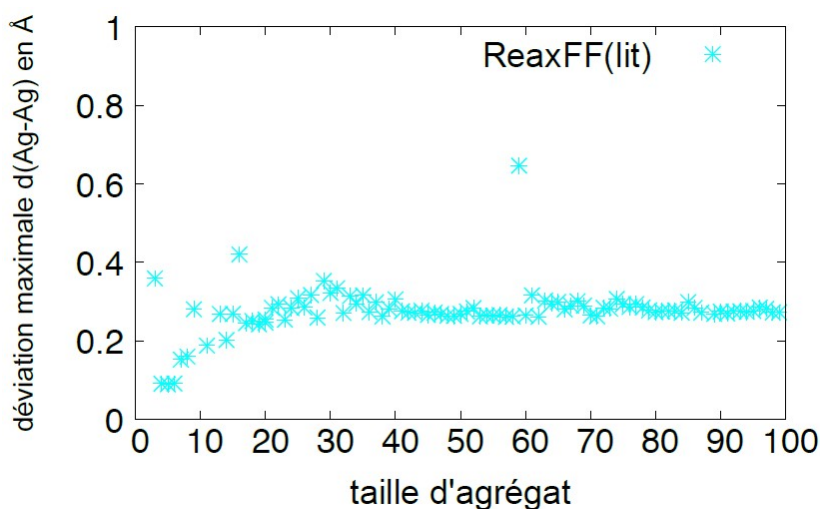


Figure 45 : Déviation maximale du potentiel de *Lloyd* sur les distances Ag-Ag pour les agrégats Ag_n ($n=3$ à 99) par rapport aux données DFT de références.

Pour illustrer la reproduction des données géométriques DFT par le potentiel de *Lloyd*, les agrégats Ag_{10} (petit), Ag_{20} (pyramide) et Ag_{98} (grand) seront pris en exemple. Sur la Figure 46, les différentes distances Ag-Ag au sein de ces agrégats sont comparées selon les deux méthodes de calcul ReaxFF et DFT, le nombre de points d'entraînement correspondant à l'ensemble des distances interatomiques entre plus proches voisins. Les distances ont été tracées de la plus petite à la plus grande obtenues en DFT.

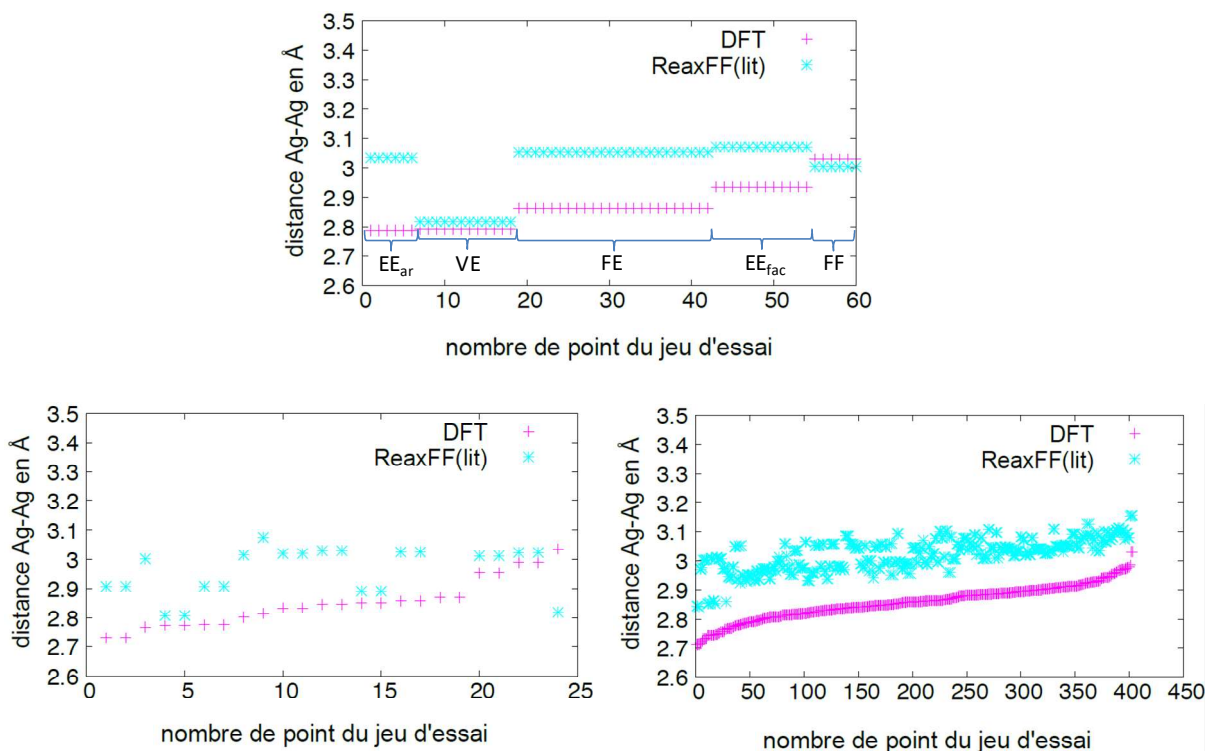


Figure 46 : Distances Ag-Ag au sein de l'agrégat Ag_{20} (en haut), de l'agrégat Ag_{10} (à gauche) et de l'agrégat Ag_{98} (à droite).

Dans le cas de la pyramide d'Argent, nous retrouvons bien les distances discutées plus haut, présentant les mêmes problématiques de reproductions des variations géométriques. Concernant l'agrégat Ag_{10} , les distances interatomiques ne suivent pas la hiérarchie des distances de la référence, et les variations sont surestimées de la même façon que pour la pyramide. Le champ de force ReaxFF de *Lloyd* ne reproduit pas convenablement l'agrégat Ag_{10} . Dans le cas d'un agrégat plus grand, pouvant être considéré comme une nanoparticule (diamètre d'environ 1.5 nm), tel que l'agrégat Ag_{98} , les distances interatomiques présentent un caractère versatile. Les distances interatomiques ReaxFF sont trop grandes et ne suivent pas la hiérarchie de la référence DFT.

Les descriptions énergétiques des agrégats sont présentés Figure 47. Pour la suite de l'étude, nous discuterons des données énergétiques en unité kcal/mol, unité de référence pour les champs de force ReaxFF. Les énergies par atome des agrégats Ag_2 à Ag_{99} ont été calculées en considérant une référence :

$$E_{agrégat} = \frac{E_{Ag_n}}{n} - \frac{E_{Ag_{ref}}}{n_{ref}}$$

et appelée énergie d'agrégat. Deux références ont été nécessaires étant donné que deux méthodes de calculs DFT différentes ont été utilisées pour obtenir l'ensemble des agrégats.

Pour le jeu d'agrégats de 2 à 19 atomes, la référence choisie est la pyramide Ag_{19} , et pour le jeu d'agrégats de 21 à 99 atomes, la nanoparticule Ag_{99} .

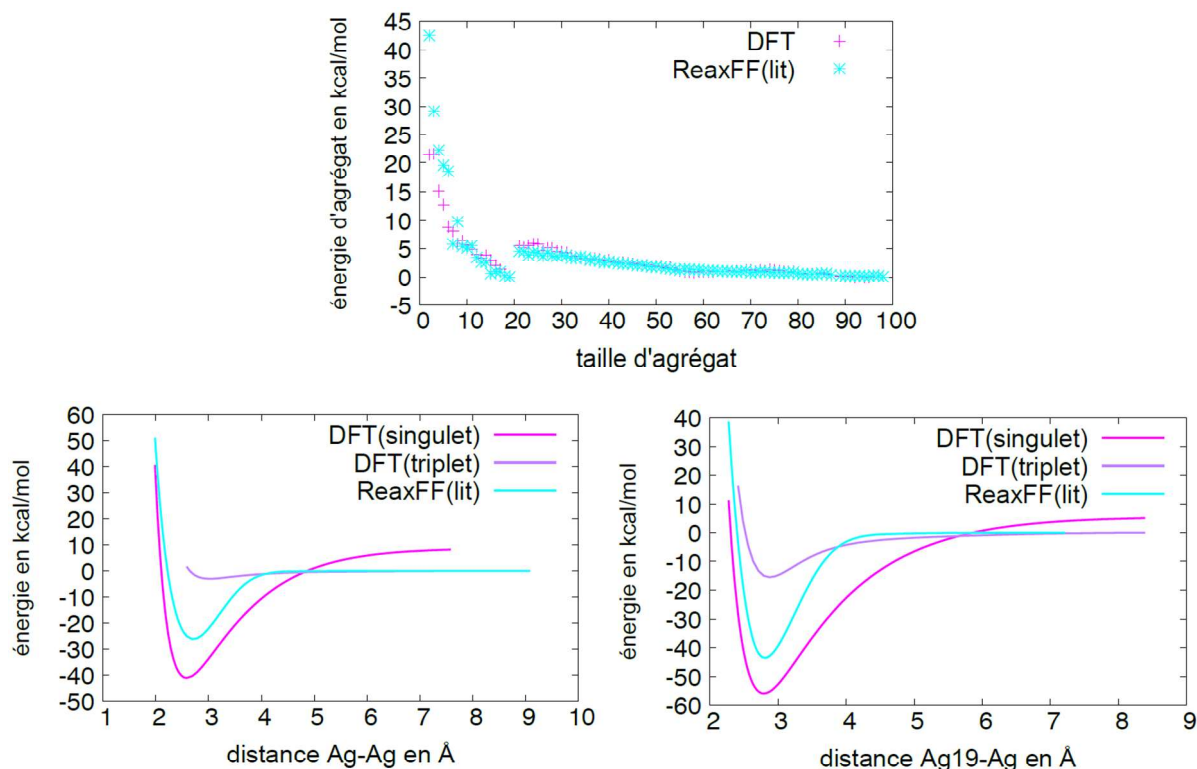


Figure 47 : Energies (kcal/mol) par atome pour l'ensemble des agrégats de 2 à 99 atomes calculées en DFT et en ReaxFF (en haut), surfaces d'énergies potentielles (kcal/mol) calculées en DFT et en ReaxFF pour la dissociation du dimère d'argent (à gauche) et pour la dissociation d'un atome de sommet de la pyramide par rapport à l'axe $V-F_{\text{opposée}}$ (à droite).

La hiérarchie des énergies d'agrégats semblent respectée, avec un meilleur accord DFT/ReaxFF vers les agrégats de grandes tailles. Les énergies d'agrégats de 2 à 20 atomes sont, elles, plus dispersées.

Deux surfaces d'énergies potentielles de dissociation ont été choisies pour optimiser les paramètres énergétiques correspondants. La première est celle du dimère d'Argent, courbe de dissociation constamment utilisée dans un jeu d'entraînement, obtenue en variant la distance Ag-Ag avant et après la distance Ag-Ag à l'équilibre. La seconde est celle de la dissociation de l'atome de sommet de la pyramide obtenue en déplaçant l'atome de sommet de la pyramide par rapport à la hauteur de la pyramide formée par la liaison $V-F_{\text{opposée}}$. Cette dernière permet à la fois de reproduire l'arrachage ou l'adsorption d'un ad-atome sur une surface cristalline d'Argent (111), mais également pour les sommets de nanoparticules. Ces

deux surfaces d'énergies potentielles ont été calculées via le potentiel de *Lloyd* et comparées avec leurs références DFT. Les positions d'équilibre sont proches entre les deux méthodes ReaxFF et DFT. Néanmoins, les minima d'énergies sont extrêmement surestimés avec un décalage d'environ 15 kcal/mol (~60 kJ/mol) pour chacune. Il est à noter que les courbes DFT de dissociation du dimère d'Argent et de l'atome de sommet de la pyramide ont été ajustées en prenant en compte les deux états électroniques possibles, singulet et triplet, des deux sous-systèmes dissociés, en s'inspirant des travaux de *Järvi* sur l'Or.⁸

D'après les simulations effectuées sur les modèles des agrégats d'Argent, plusieurs conclusions ressortent :

- Le champ de force ReaxFF est capable, de manière générale, de prédire des variations de distances au sein des agrégats métalliques.
- Le potentiel de *Lloyd* pour l'Argent permet à la fois de produire des variations de distances, mais aussi de décrire des surfaces parfaitement cristallines. La modélisation de nanoparticule d'Argent avec à la fois un cœur cristallin et des variations de géométrie à la surface semble donc possible.
- Sur un échantillon d'agrégats métalliques de 2 à 99 atomes d'Argent obtenus en optimisation DFT, la distance interatomique moyenne est surestimée, sans pour autant reproduire convenablement les structures géométriques.
- Les énergies d'agrégats sont correctement reproduites, mais les énergies nécessaires pour les dissociations sont fortement sous-estimées.

Nous avons donc décidé de re-paramétrer ce potentiel dans l'optique de reproduire à la fois les données énergétiques, mais aussi les données structurales du jeu d'agrégats Ag₂-Ag₉₉.

IV.2-Re-paramétrage du potentiel Ag

Choix des données du jeu d'entraînement :

Nos données de jeu d'entraînement se sont portées naturellement vers :

- Les distances interatomiques Ag-Ag ainsi que les angles Ag-Ag-Ag au sein des agrégats de 2 à 20 atomes d'Argent, uniquement les distances interatomiques pour les agrégats de 21 à 99 atomes d'Argent. Ce dernier choix est fait pour limiter le nombre de points dans le jeu d'entraînement (~22000 sans les angles des agrégats 21 à 99 atomes, ~150000 avec). Il se justifie en considérant que les géométries d'agrégats compacts puissent être reproduites

uniquement à partir des distances interatomiques (avec de 3 à 12 distances Ag-Ag par atomes). Ce choix est motivé par le fait de reproduire au mieux les géométries des nanoparticules.

- Les énergies d'agrégats dans l'optique de conserver une hiérarchie énergétique relative correcte entre l'ensemble des agrégats.
- Les surfaces d'énergie potentielle décrivant la dissociation du dimère et de l'atome de sommet de la pyramide dans le but également de décrire énergétiquement l'accroche ou l'arrachage d'un ad-atome sur une surface de configuration cristalline hexagonale compacte (hcp).
- Les surfaces d'énergies potentielles d'expansion des solides de configuration cristalline cubique centrée, cubique face centrée et hexagonale compacte par rapport à la distance Ag-Ag d'équilibre, disponibles et récupérées en informations supplémentaires dans la publication du potentiel de *Lloyd et al.* (données DFT calculées en PBE/DZP)³⁷ afin de conserver une description des cristaux d'Argent la plus précise possible.

En ce qui concerne l'optimisation des paramètres et l'influence de ceux-ci sur la minimisation de la fonction d'erreur, nous avons choisi d'utiliser les incertitudes présentées dans le Tableau 42, incertitudes considérées comme raisonnables par rapport à la précision des méthodes de calculs DFT.

Type	σ_i	Poids sur l'erreur totale ($1/\sigma_i^2$)
Distances	0.1 (Å)	100.0
Angles	5.0 (°)	0.040
Energies	1.0 (kcal/mol)	1.0

Tableau 42 : Précisions souhaitées sur les différents points du jeu d'entraînement constitué de distances interatomiques (Å), d'angles (°) et d'énergies (kcal/mol).

Les charges EEM étant optimisées sur des charges de *Mulliken* en tant que référence pour l'atome de soufre, de carbone et d'hydrogène, nous ne traiterons pas de cette optimisation pour l'Argent, étant donné le manque de pertinence de telles charges sur des agrégats métalliques. Pour information, nous avons effectué de nombreux tests dans l'optique d'ajuster les charges atomiques de *Mulliken* au sein de notre pyramide d'Argent ($V = -0.3$; $E = 0.0$ e ; $F = +0.3$ e). Ces tests se sont avérés non concluants étant donné que la méthode EEM

se base sur la différence d'électronégativité entre les différents atomes, et donc nulle entre deux atomes d'Argent.

Les paramètres à optimiser :

Notre objectif est de reproduire à la fois les données géométriques des nano-objets et les données énergétiques liées aux déplacements atomiques à leurs surfaces. Compte tenu de notre jeu d'entraînement, les paramètres que nous devons à première vue optimiser sont ceux décrivant les indices de liaison, les angles ainsi que les énergies de liaison. Néanmoins, aucun paramètre d'angle M-M-M n'existe dans la littérature. Les distances et les angles sont intrinsèquement corrélées pour des systèmes à géométrie non linéaire (si les distances sont toutes reproduites parfaitement, les angles aussi). Après plusieurs essais nous avons conclu que rajouter les paramètres d'angle compliquait l'optimisation du champ de force sans en améliorer la qualité. L'indice de liaison étant dicté par un terme de liaison sigma, pi et pi-pi par le champ de force ReaxFF, nous avons choisi de fixer les deux derniers termes comme inactifs dans la description des liaisons d'un atome métallique. Nous tenons à préciser que nous avons effectué plusieurs tests en permettant la différenciation, certes non physique, de liaisons sigma, pi et pi-pi, sans améliorations notables. Au total, 15 paramètres, atomiques (par exemple le rayon de covalence de la liaison sigma de l'Argent) et interatomiques (indice de liaison, énergie de dissociation, ...), ont été optimisés après déduction des paramètres n'intervenant pas dans la qualité de l'optimisation (plusieurs dizaines de tests).

Lors de l'optimisation du potentiel, nous avons choisi comme point de départ les paramètres du champ de force de *Lloyd*. Nous comparerons l'évolution de notre champ de force par rapport à ce point de départ dans la reproduction de notre jeu d'entraînement de données quantiques.

Résultats et comparaisons :

Par rapport à notre jeu d'entraînement, la fonction d'erreur initiale du champ de force de *Lloyd* était de 84813 pour atteindre une erreur totale de 8747 correspondant à notre meilleur champ de force. Nous avons donc gagné un facteur 10 sur l'erreur totale.

La Figure 48 présente l'évolution de la distance Ag-Ag moyenne selon la taille d'agrégat allant de 2 à 99 dans le cas des données du jeu d'entraînement (DFT), de l'optimisation par le champ de force de Lloyd (ReaxFF(lit)), et de l'optimisation par notre champ de force (ReaxFF).

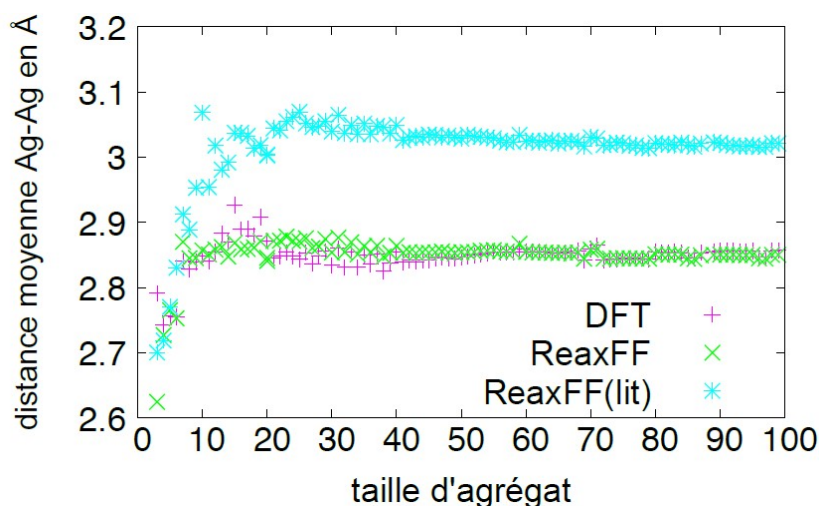


Figure 48 : Distances interatomiques moyennes Ag-Ag par rapport à la taille des agrégats (de 2 à 99 atomes d'Argent) pour les données DFT, les données obtenues par le champ de force de *Lloyd* (ReaxFF(lit)), et notre champ de force (ReaxFF).

La diminution de l'erreur a été obtenue en partie sur les distances interatomiques. En effet, l'évolution de la distance moyenne au sein de chaque agrégat présente la même tendance que le jeu d'entraînement, avec une valeur proche de la référence de chaque agrégat DFT. Cette amélioration se traduit également par la diminution des déviations maximales des distances Ag-Ag, illustrées Figure 49. Néanmoins, la description des agrégats de 2 à 20 ne semble pas parfaite, montrant des déviations maximales sur les distances Ag-Ag plus importantes par rapport au jeu d'entraînement. Trois exceptions sont toujours présentes pour Ag₃, Ag₁₅ et Ag₅₉.

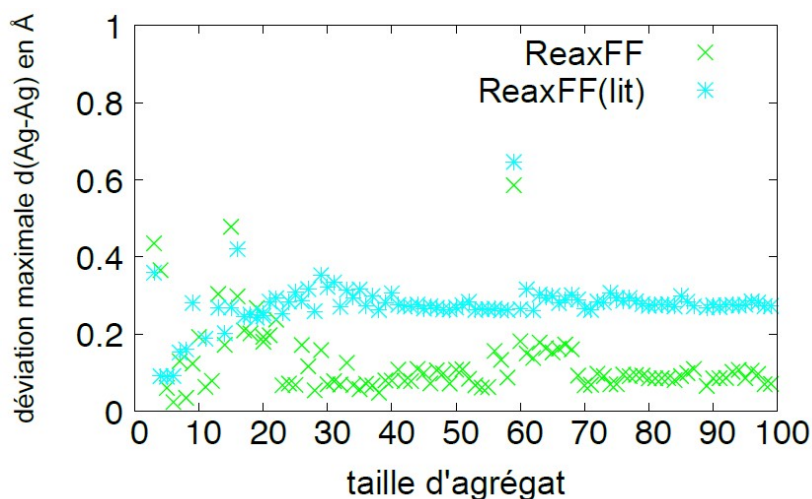


Figure 49 : Déviation maximale des distances Ag-Ag pour chaque taille d'agrégats (de 2 à 99 atomes d'Argent) par rapport au jeu d'entraînement.

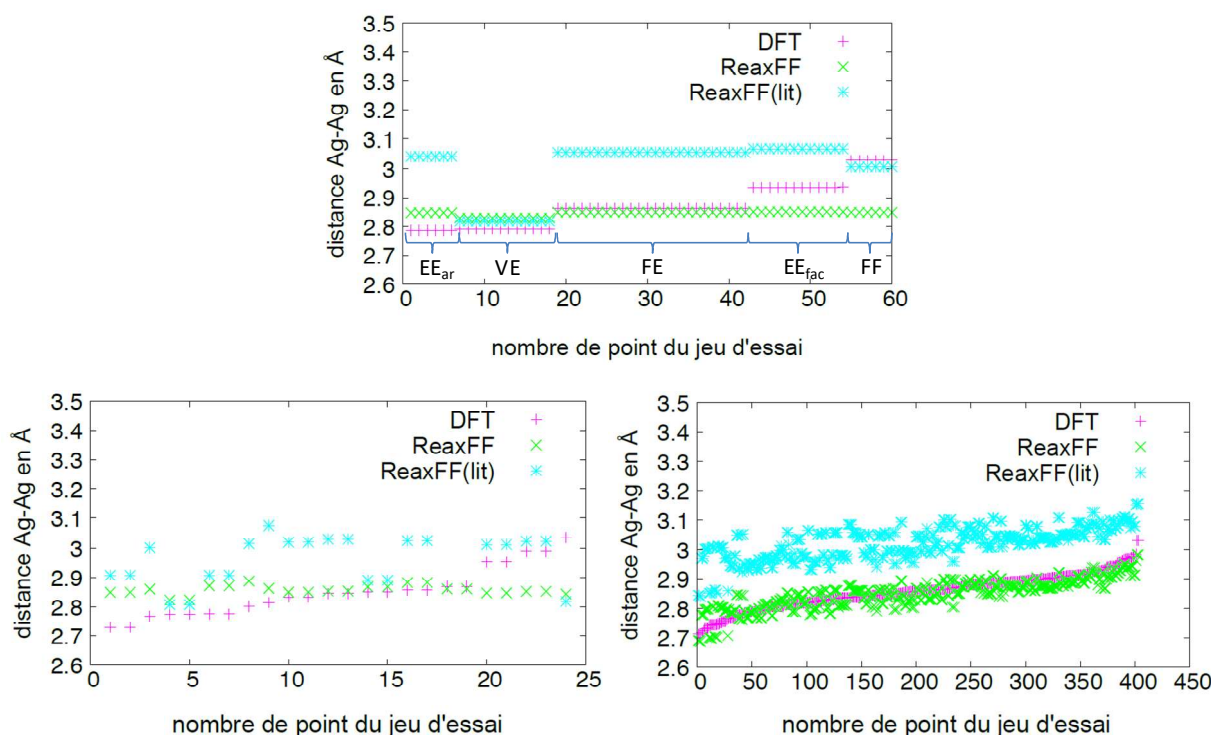


Figure 50 : Distances interatomiques Ag-Ag au sein de l'agrégat Ag_{20} (en haut), de l'agrégat Ag_{10} (à gauche) et de l'agrégat Ag_{98} (à droite).

La Figure 50 reprend l'illustration des distances interatomiques au sein des trois exemples d'agrégats Ag_{10} , Ag_{20} et Ag_{98} . La première observation est que malgré une erreur plus faible par rapport au potentiel de *Lloyd* sur notre jeu d'entraînement, notre champ de force reproduit mal les variations de distance au sein de la pyramide d'Argent, la décrivant comme quasi-cristalline. Néanmoins, les valeurs des distances interatomiques sont tout de même en meilleur accord avec la référence. Ces observations sont également valables pour le petit agrégat Ag_{10} .

L'agrégat Ag_{98} est, lui, mieux reproduit par notre champ de force que par celui de *Lloyd*. La reproduction de l'ensemble des distances interatomiques est satisfaisante, traduit par une dispersion des distances interatomiques moins importante, hormis la légère déviation sur les quelques distances les plus courtes. La hiérarchie des longueurs de distances est également mieux respectée.

En terme de validation de notre champ de force, nous avons également comparé la fonction d'erreur sur l'ensemble des angles Ag-Ag-Ag (~ 128000 points) au premier pas d'optimisation avec le potentiel de *Lloyd*. L'erreur obtenue sur l'ensemble de ces angles par le potentiel de *Lloyd* est de 7828 avec une erreur maximale de 14° , tandis que notre potentiel obtient une erreur de 5636 avec une erreur maximale de 7° .

En ce qui concerne la reproduction des données énergétiques du jeu d'entraînement, les énergies d'agrégats ainsi que les courbes d'énergies potentielles de dissociation du dimère et de l'atome de sommet de la pyramide sont présentées Figure 51.

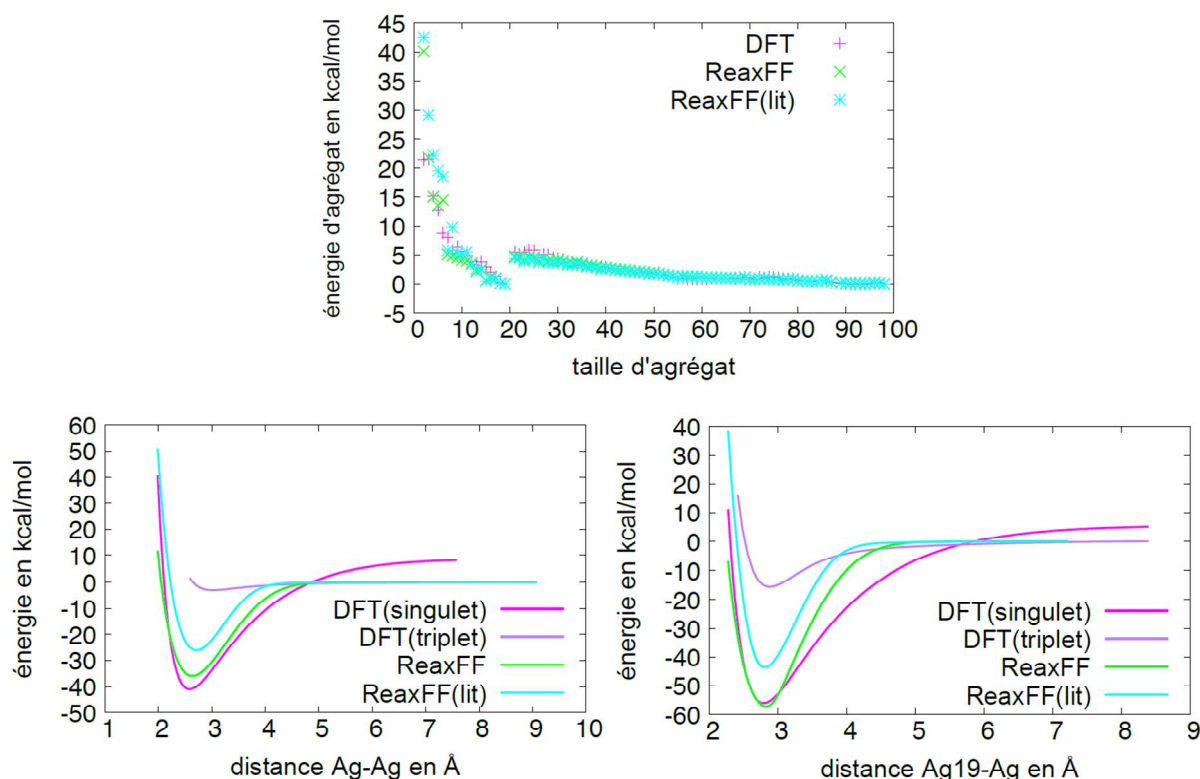


Figure 51 : Energie d'agrégation (kcal/mol) pour l'ensemble des agrégats de 2 à 99 atomes (en haut), surfaces d'énergies potentielles de dissociation du dimère d'argent (à gauche) et pour la dissociation d'un atome de sommet de la pyramide par rapport à la distance entre l'atome V et ses voisins E (à droite).

Notre champ de force respecte la hiérarchie des énergies d'agrégats, sans améliorer significativement les valeurs absolues des énergies des petits agrégats de 2 à 20 atomes d'Argent par rapport au potentiel de *Lloyd*. Les énergies de dissociation du dimère et de l'atome de sommet de la pyramide sont améliorées significativement au niveau du minimum d'énergie à l'équilibre, avec une erreur de moins de 1 kcal/mol dans le cas de la pyramide. Néanmoins, au vu de la fonction mathématique modélisant la dissociation d'une liaison dans le champ de force ReaxFF ($E_{elongation} = -D_e \cdot BO_{ij} \cdot \exp[p_{be,1} \cdot (1 - BO_{ij}^{p_{be,1}})]$), la formation et la dissociation des liaisons seront plus abruptes comparé avec la DFT.

En ce qui concerne les énergies d'expansion des volumes cristallins cubique centré, cubique face centré et hexagonale compact, notre reproduction des courbes d'énergies potentielles est convenable, avec un décalage de la position d'équilibre Ag-Ag vers 2.84 Å au

lieu de 3.01 Å selon les données du jeu d'entraînement de *Lloyd* (que nous avons intégrées au notre, comme signalé). Notre position d'équilibre est donc plus proche de la valeur expérimentale de 2.89 Å. La Figure 52 illustre le cas du solide cubique face centrée.

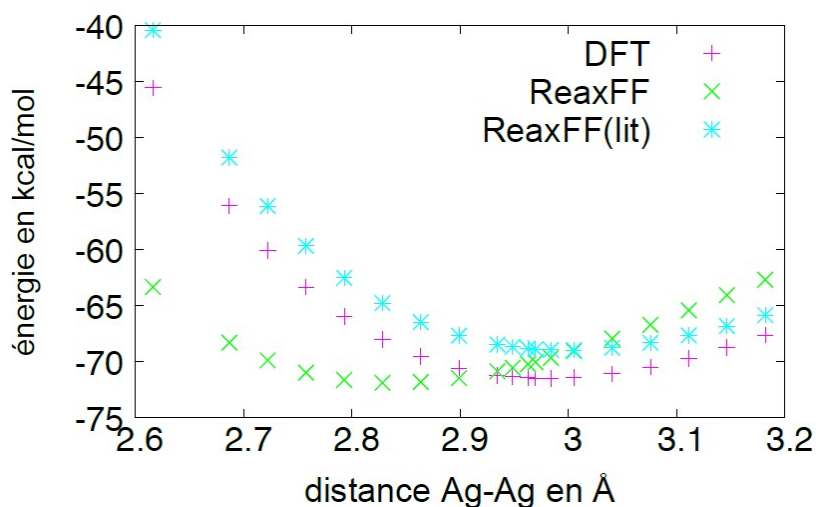


Figure 52 : Energie d'expansion d'un solide cubique face centrée en fonction la distance Ag-Ag.

IV.3-Conclusion

Même après avoir optimisé le champ de force par rapport à nos données, il s'avère que la reproduction géométrique des petits agrégats, de Ag_2 jusqu'à Ag_{20} , n'est pas parfaite, avec une tendance plus cristalline dans notre cas que dans le cas du potentiel de *Lloyd*. Dans le cas des agrégats plus grands, notre potentiel reproduit de manière très convenable les géométries et les énergies d'agrégation, tandis que le potentiel de *Lloyd* reproduit mal les géométries. Il semblerait que le champ de force ReaxFF ne puisse reproduire de manière satisfaisante et les géométries de petits agrégats et les agrégats plus cristallins.

Le potentiel ReaxFF de description de l'Argent que nous proposons est en mesure de reproduire convenablement à la fois les géométries, les énergies de dissociation, la stabilité relative d'agrégats métalliques proche des nanoparticules et les expansions de volumes cristallins fournies en jeu d'entraînement. Néanmoins, afin de valider la transférabilité de notre potentiel, de nouvelles structures d'agrégats tests seraient nécessaires.

Nous tenons à préciser que nos résultats sont l'aboutissement d'une série de plusieurs centaines de tests donc l'objectif était de déterminer quels étaient les paramètres atomiques et interatomiques essentiels à la reproduction de nos données. La comparaison des paramètres entre notre champ de force et celui de *Lloyd* est fournie en annexe. Notre jeu de 15 paramètres à optimiser a été suffisant pour reproduire au mieux notre jeu d'entraînement.

Néanmoins, plusieurs points sont à préciser ici et qui n'ont pas été discutés dans la présentation des résultats :

- Certains paramètres ont été initialement pensés pour des systèmes organiques tel que le carbone et l'hydrogène et n'ont plus de sens physique dans la description des métaux de transition. Par exemple, le nombre de liaisons autorisées ou encore un nombre de paires libres d'électrons non entier n'influe pas sur la reproduction des données géométriques ou énergétiques, l'Argent pouvant former de 1 à 12 liaisons. Ces paramètres n'ont donc pas été optimisés.
- Les seuls paramètres atomiques importants dans le cas des métaux de transition sont ceux jouant uniquement sur les liaisons sigma (rayon de covalence) et le rayon de *van der Waals*. Les paramètres interatomiques impactant les distances interatomiques sigma, ainsi que les énergies de liaison, sont essentiels à la bonne reproduction des données du jeu d'entraînement.
- L'optimisation des paramètres atomiques de l'Argent revient à effectuer une optimisation purement mathématique, sans contraintes physiques comme il peut y avoir pour les rayons covalents des liaisons sigma, pi et pi-pi pour l'atome de carbone. L'optimisation des paramètres interatomiques, comme expliqué dans la publication fondatrice du ReaxFF,⁷ est également effectuée de manière purement mathématique.
- Nous avons remarqué que la masse atomique du Cuivre a été utilisée dans le champ de force de *Lloyd*. Ceci remet en question la possibilité d'effectuer des calculs de dynamique moléculaire viables avec ce potentiel.
- Considérant que notre nouveau potentiel d'Argent est plus pertinent dans la modélisation de nanoparticules, nous nous sommes basés dessus afin de paramétrer le potentiel Ag-S.

V- Paramétrage du potentiel Ag/S/C/H

V.1-Les paramètres à optimiser

Comme jeu de paramètres initiaux, nous avons choisi de partir du champ de force de *Monti*, ayant montré une bonne reproduction des interactions Au-Thiolate, et de remplacer les paramètres de l'Or par nos paramètres de l'Argent. Les paramètres Ag-H de *Lloyd* ont été conservés. Seuls les paramètres interatomiques jouant sur les liaisons (distance et énergie) Ag-S, sans autoriser de décompositions pi et pi-pi, et les paramètres décrivant les deux types d'angles Ag-S-Ag et Ag-Ag-S ont été optimisés. Au total, 23 paramètres ont été optimisés.

V.2-Choix des données du jeu d'entraînement

Les données géométriques que nous avons considérées dans le jeu d'entraînement sont naturellement les distances interatomiques Ag-S. Les distances interatomiques Ag-Ag au sein de nos isomères MeS-Ag₂₀ ont été conservées dans le jeu d'entraînement pour prendre en compte l'impact de l'interaction Ag-S sur la déformation de la pyramide d'Argent dans la fonction d'erreur totale. Nous tenons à préciser que les paramètres d'interactions Ag-Ag que nous avons obtenus n'ont pas été ré-optimisés. Les angles Ag-S-Ag et Ag-Ag-S ont été pris en compte car l'adsorption des thiolates sur la partie métallique peut s'effectuer sous plusieurs approches lors d'une dynamique moléculaire.

En termes énergétiques, nous avons fourni en jeu d'entraînement les courbes de dissociation d'un atome d'Argent avec un thiolate, la surface d'énergie potentielle de la variation de l'angle Ag-S-Ag sur un dimère d'Argent, ainsi que les énergies relatives de nos isomères entre eux. Ce choix a été motivé par l'étude du jeu d'entraînement de *Järvi*, dont nous avons obtenus les fichiers de la part du *Pr. Adri Van Duin*. Nous avons également validé ce choix suite aux discussions scientifiques avec la *Pr. Suzanna Monti*.

Les charges de *Mulliken* ont montré un comportement incohérent avec notre étude quantique. Pour l'isomère EE_{ar} par exemple, le soufre est chargé positivement (+0.6) et les atomes métalliques en interaction chargés négativement (-0.3) ce qui est totalement l'inverse de nos résultats *Bader* et NPA. L'optimisation des charges EEM par rapport à ce jeu de données serait erronée.

Au total, le jeu d'entraînement contient 1566 points, dont les précisions désirées sont présentées Tableau 43. Les poids ont été augmentés dans l'optique de focaliser l'optimisation sur les distances et angles entre l'atome de soufre et les atomes d'Argent. Les incertitudes des

données du jeu d'entraînement concernant les distances Ag-Ag et angles Ag-Ag-Ag au sein des pyramides ont été fixées respectivement à 0.1 Å et à 5.0°.

Type	σ_i	Poids sur l'erreur totale ($1/\sigma_i^2$)
Distances Ag-S (Å)	0.01	10000.0
Angles (Ag-S-Ag ; Ag-Ag-S) (°)	1.0	1.0
Energies (kcal/mol)	1.0	1.0

Tableau 43 : Précisions souhaitées sur les différents points du jeu d'entraînement. (distances interatomiques Ag-S ; angles Ag-S-Ag et Ag-Ag-S ; énergies).

V.3-Résultats et discussion

Le champ de force initial, présentait une erreur totale de 6846 par rapport à notre jeu d'entraînement, pour descendre à 1034 dans le cas de notre meilleur champ de force. Comme dans le cas du re-paramétrage du potentiel d'Argent, nous avons gagné un facteur 7 sur l'erreur totale. La Figure 53 illustre les comparaisons géométriques de nos isomères ainsi que leurs énergies relatives entre notre champ de force et les données DFT de références. Les histogrammes montrent de gauche à droite : les distances Ag-S, puis les distances interatomiques Ag-Ag des atomes en interaction avec le soufre avec leurs plus proches voisins. Les résultats suivants sont observables :

- La hiérarchie énergétique est très bien reproduite par notre potentiel Ag-S, avec $E_{EEar} < E_{VE} < E_{FEbas} \sim EV \sim E_{EEbas}$.
- D'après les histogrammes des distances interatomiques, la distance Ag-S est parfaitement reproduite pour l'isomère V, et convenablement reproduite dans le cas des isomères pontés (< 0.1 Å de différence). Le caractère ponté est accentué pour les isomères EE_{bas} et FE_{bas} , éloignant l'atome de soufre d'une potentielle interaction avec un troisième atome (voir SV pour l'isomère EE_{bas} et la deuxième SE pour l'isomère FE_{bas}).
- Dans le cas des isomères pontés, l'élongation de la distance Ag-Ag au cœur de l'interaction est correctement reproduite par rapport aux géométries de référence. Le problème d'une distance M-M des atomes en interactions avec le ligand visible sur l'Or ne l'est pas sur l'Argent.
- La réorganisation globale de la pyramide pâtit de sa description trop cristalline, et ne reproduit pas l'extraction des atomes de facette, présentant une distance F-F équivalente aux autres distances interatomiques Ag-Ag (voir les deux distances FF pour l'isomère FE_{bas}).

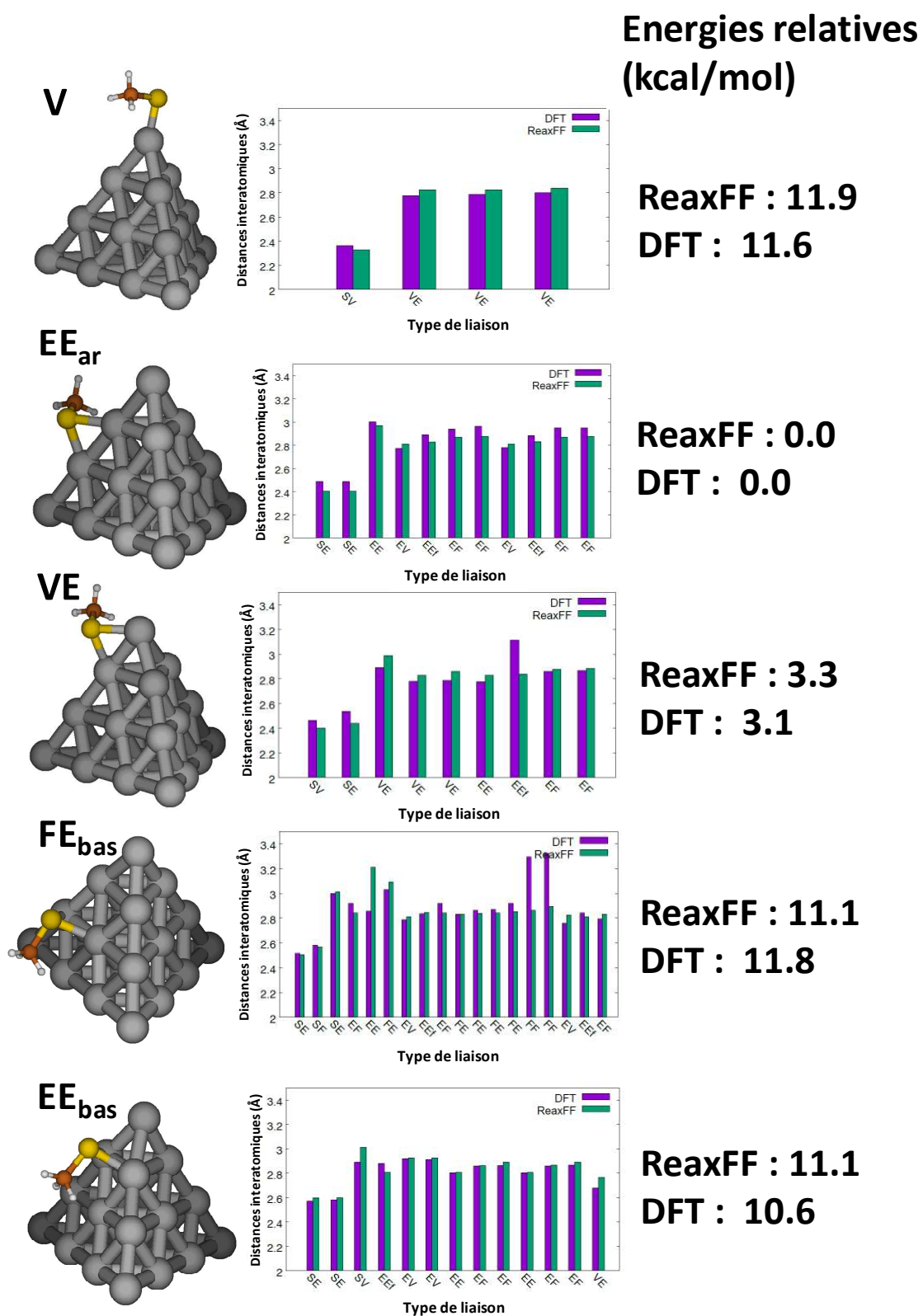


Figure 53 : Géométries optimisées, distances interatomiques pertinentes ainsi que les énergies relatives (kcal/mol) ReaxFF et DFT pour chacun de nos isomères MeS-Ag₂₀.

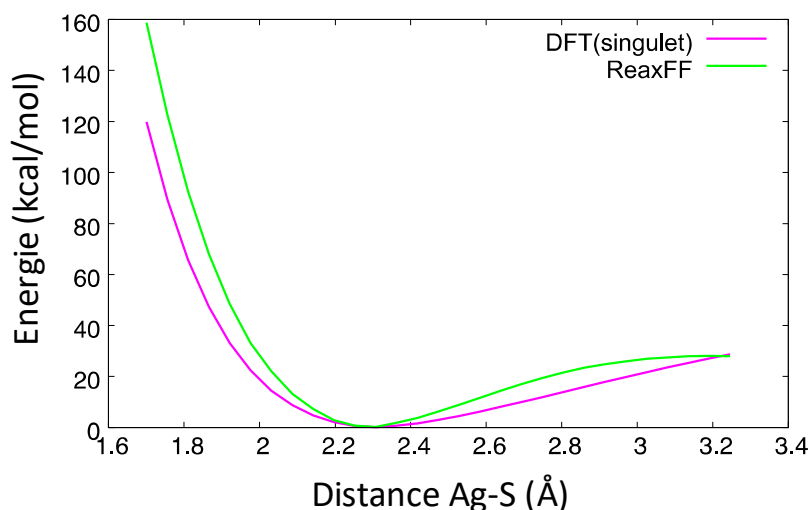


Figure 54 : Courbe d'énergie potentielle de la dissociation d'un atome d'Argent avec l'atome de soufre du ligand MeS (kcal/mol).

Les courbes d'énergie potentielle de dissociation d'un atome d'Argent avec le thiolate obtenues avec notre champ de force et en DFT sont illustrées sur la Figure 54. La courbe de dissociation Ag-S est très bien reproduite. De plus, l'équilibre de l'angle Ag-S-Ag a été déplacé vers 71° , ce qui correspond aux angles retrouvés sur nos isomères MeS-Ag₂₀.

V.4-Conclusion

Notre nouveau champ de force Ag/S/C/H reproduit convenablement notre jeu d'entraînement à la fois au niveau énergétique (rupture de liaison Ag-S, énergies relatives), mais aussi structural (distance Ag-S). La réorganisation géométrique de la pyramide subissant l'interaction est suffisante par rapport aux distances Ag-Ag au sein de la pyramide seule. Ayant montré l'importance de cette réorganisation structurale (certes moins importante dans le cas de l'Argent que dans le cas de l'Or) au niveau de l'interaction Ag-S au sein de notre étude quantique à l'échelle moléculaire, cette reproduction de variations de géométrie est encourageante. De plus, notre jeu d'entraînement est relativement petit, notamment sur le nombre réel de données Ag-S (~ 50 points d'angles et de distances ; 65 points de description énergétique). Etant donné qu'un jeu d'entraînement conséquent amène à une meilleure optimisation statistique, comme dans le cas de notre potentiel Ag, fournir des données supplémentaires comme l'énergie de dissociation d'un thiolate en « Top » et ponté sur notre pyramide serait une piste pour améliorer la description énergétique de l'influence de l'adsorption du méthyle sulfenyle sur la structure modèle de la pyramide, et donc sur les défauts et ad-atomes d'une surface (111). Dans le cas de la déformation de la pyramide, une

compétition semble avoir lieu sur l'ensemble de nos essais d'optimisation de champ de force entre les angles Ag-S-Ag au sein de nos isomères MeS-Ag₂₀ et l'énergie d'évolution de l'angle Ag-S-Ag au sein du système MeS-Ag₂. Repenser le jeu d'entraînement afin de mieux décrire ces variations d'angles Ag-S-Ag selon les différents sites d'adsorption est donc primordial. En terme de validation de notre champ de force Ag/S/C/H, de nouvelles structures de référence seront nécessaires, telles que les agrégats entièrement recouverts ou bien des surfaces cristallines ou présentant des défauts de type ad-atome.

VI- Conclusion

Au cours de cette étude atomistique, nous avons été capables de déterminer les limites conceptuelles et techniques du champ de force ReaxFF, notamment en comparant les trois potentiels ReaxFF Au/S/C/H existants : une gestion d'agrégats métalliques purement cristalline, une mauvaise reproduction des énergies relatives entre isomères ainsi qu'une réorganisation globale de la pyramide erronée.

Nous avons été capables de re-paramétriser un potentiel Ag afin de mieux reproduire les caractéristiques structurales des nanoparticules d'Argent pour, ensuite paramétrer un champ de force ReaxFF pour décrire les interactions Ag/S/C/H, permettant de fournir un nouvel outil de comparaison des nanoparticules d'Or et d'Argent. Néanmoins, ce champ de force est perfectible, et se doit de mieux prendre en compte les déformations locales de surface des nanoparticules.

Ce travail a permis d'acquérir une méthodologie de (re-)paramétrage de champs de force réactifs au sein des deux laboratoires MONARIS et LCT de Sorbonne Université.

VII- Bibliographie

- ¹ Cui, Q., Elstner, M., Kaxiras, E., Frauenheim, T., & Karplus, M. (2001). "A QM/MM implementation of the self-consistent charge density functional tight binding (SCC-DFTB) method". *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(2), 569-585.
- ² Fihey, A., Hettich, C., Touzeau, J., Maurel, F., Perrier, A., Köhler, C., ... & Frauenheim, T. (2015). "SCC-DFTB parameters for simulating hybrid gold-thiolates compounds". *Journal of computational chemistry*, 36(27), 2075-2087.
- ³ Koskinen, P., Häkkinen, H., Seifert, G., Sanna, S., Frauenheim, T., & Moseler, M. (2006). "Density-functional based tight-binding study of small gold clusters". *New Journal of Physics*, 8(1), 9.
- ⁴ Tarrat, N., Rapacioli, M., Cuny, J., Morillo, J., Heully, J. L., & Spiegelman, F. (2017). "Global optimization of neutral and charged 20-and 55-atom silver and gold clusters at the DFTB level". *Computational and Theoretical Chemistry*, 1107, 102-114.
- ⁵ Mäkinen, V., Koskinen, P., & Häkkinen, H. (2013). "Modeling thiolate-protected gold clusters with density-functional tight-binding". *The European Physical Journal D*, 67(2), 38.
- ⁶ Solomon, G. C., Gagliardi, A., Pecchia, A., Frauenheim, T., Di, A. C., Reimers, J. R., & Hush, N. S. (2006). "Understanding the inelastic electron-tunneling spectra of alkanedithiols on gold" *The Journal of chemical physics*, 124(9), 94704-94704.
- ⁷ Van Duin, A. C., Dasgupta, S., Lorant, F., & Goddard, W. A. (2001). "ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons". *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(41), 9396-9409.
- ⁸ Järvi, T. T., Kuronen, A., Hakala, M., Nordlund, K., Van Duin, A. C. T., Goddard, W. A., & Jacob, T. (2008). "Development of a ReaxFF description for gold". *The European Physical Journal B*, 66(1), 75-79.
- ⁹ Keith, J. A., Fantauzzi, D., Jacob, T., & Van Duin, A. C. (2010). "Reactive forcefield for simulating gold surfaces and nanoparticles". *Physical Review B*, 81(23), 235404.
- ¹⁰ Järvi, T. T., Van Duin, A. C., Nordlund, K., & Goddard III, W. A. (2011). Development of interatomic reaxff potentials for Au-S-C-H systems. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(37), 10315-10322.
- ¹¹ Monti, S., Carravetta, V., & Ågren, H. (2016). "Simulation of gold functionalization with cysteine by reactive molecular dynamics". *The journal of physical chemistry letters*, 7(2), 272-276.
- ¹² Monti, S., Barcaro, G., Sementa, L., Carravetta, V., & Ågren, H. (2018). "Dynamics and self-assembly of bio-functionalized gold nanoparticles in solution: Reactive molecular dynamics simulations". *Nano Research*, 11(4), 1757-1767.
- ¹³ Yeon, J., Adams, H. L., Junkermeier, C. E., van Duin, A. C., Tysoe, W. T., & Martini, A. (2017). "Development of a ReaxFF force field for Cu/S/C/H and reactive MD simulations of methyl thiolate decomposition on Cu (100)". *The Journal of Physical Chemistry B*, 122(2), 888-896.
- ¹⁴ Lloyd, A., Cornil, D., Van Duin, A. C. T., van Duin, D., Smith, R., Kenny, S. D., ... & Beljonne, D. (2016). "Development of a ReaxFF potential for Ag/Zn/O and application to Ag deposition on ZnO". *Surface Science*, 645, 67-73.
- ¹⁵ Cavasotto, C. N. (Ed.). (2015). *In silico drug discovery and design: theory, methods, challenges, and applications*. CRC Press.

-
- ¹⁶ Vanommeslaeghe, K., Hatcher, E., Acharya, C., Kundu, S., Zhong, S., Shim, J., ... & MacKerell Jr, A. D. (2010). "CHARMM general force field: A force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force fields". *Journal of computational chemistry*, 31(4), 671-690.
- ¹⁷ Yu, J., Sinnott, S. B., & Phillpot, S. R. (2007). "Charge optimized many-body potential for the Si/SiO₂ system". *Physical Review B*, 75(8), 085311.
- ¹⁸ Chenoweth, K., Van Duin, A. C., & Goddard, W. A. (2008). "ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation". *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(5), 1040-1053.
- ¹⁹ Mortier, W. J., Ghosh, S. K., & Shankar, S. (1986). "Electronegativity-equalization method for the calculation of atomic charges in molecules". *Journal of the American Chemical Society*, 108(15), 4315-4320.
- ²⁰ Janssens, G. O., Baekelandt, B. G., Toufar, H., Mortier, W. J., & Schoonheydt, R. A. (1995). "Comparison of cluster and infinite crystal calculations on zeolites with the electronegativity equalization method (EEM)". *The Journal of Physical Chemistry*, 99(10), 3251-3258.
- ²¹ Verstraelen, T., Ayers, P. W., Van Speybroeck, V., & Waroquier, M. (2013). "ACKS2: Atom-condensed Kohn-Sham DFT approximated to second order". *The Journal of chemical physics*, 138(7), 074108.
- ²² Islam, M. M., Kolesov, G., Verstraelen, T., Kaxiras, E., & Van Duin, A. C. (2016). "eReaxFF: a pseudoclassical treatment of explicit electrons within reactive force field simulations". *Journal of chemical theory and computation*, 12(8), 3463-3472.
- ²³ Kylasa, S. B., Aktulga, H. M., & Grama, A. Y. (2014). "PuReMD-GPU: A reactive molecular dynamics simulation package for GPUs". *Journal of Computational Physics*, 272, 343-359.
- ²⁴ Plimpton, S. (1995). "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics". *Journal of computational physics*, 117(1), 1-19.
- ²⁵ <http://lammps.sandia.gov>.
- ²⁶ <https://nanohub.org/>
- ²⁷ <https://www.scm.com/product/reaxff/>
- ²⁸ van Duin, A. C., Baas, J. M., & Van De Graaf, B. (1994). « Delft molecular mechanics: a new approach to hydrocarbon force fields. Inclusion of a geometry-dependent charge calculation". *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 90(19), 2881-2895.
- ²⁹ Iype, E., Hütter, M., Jansen, A. P. J., Nedeá, S. V., & Rindt, C. C. M. (2013). "Parameterization of a reactive force field using a Monte Carlo algorithm". *Journal of computational chemistry*, 34(13), 1143-1154.
- ³⁰ Trnka, T., Tvaroska, I., & Koca, J. (2017). "Automated Training of ReaxFF Reactive Force Fields for Energetics of Enzymatic Reactions". *Journal of chemical theory and computation*, 14(1), 291-302.
- ³¹ Shchygol, G., Yakovlev, A., Trnka, T., CT van Duin, A., & Verstraelen, T. (2018). "Systematic comparison of Monte Carlo Annealing and Covariance Matrix Adaptation for the optimization of ReaxFF parameters". *ChemRxiv*. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.6606668.v1>
- ³² Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., & Teller, E. (1953). "Equation of state calculations by fast computing machines". *The journal of chemical physics*, 21(6), 1087-1092.
- ³³ Kirkpatrick, S., Gelatt, C. D., & Vecchi, M. P. (1983). "Optimization by simulated annealing". *science*, 220(4598), 671-680.

-
- ³⁴ Bae, G. T., & Aikens, C. M. (2013). "Improved ReaxFF Force Field Parameters for Au-S-C-H Systems". *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(40), 10438-10446.
- ³⁵ Weast, R. C., Astle, M. J., & Beyer, W. H. (1988). *CRC handbook of chemistry and physics* (Vol. 69). Boca Raton, FL: CRC press.
- ³⁶ Chen, M., Dyer, J. E., Li, K., & Dixon, D. A. (2013). "Prediction of structures and atomization energies of small silver clusters, (Ag)_n, n < 100". *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(34), 8298-8313.
- ³⁷ Kroon-Batenburg, L. M. J., & Van Duijneveldt, F. B. (1985). "The use of a moment-optimized DZP basis set for describing the interaction in the water dimer". *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 121, 185-199.

Conclusion générale

L'objectif principal de cette thèse a été d'améliorer la compréhension de l'interface métal-ligand pour une nanoparticule cristalline d'Or ou d'Argent passivée par une couche de molécules de type thiol ou thiolate afin d'améliorer les outils de modélisation de tels objets. Des systèmes de cette taille ne sont pas modélisables à travers les outils de la chimie quantique. Nous avons donc choisi de nous baser sur des modèles représentatifs des nanoparticules en interaction avec un seul ligand de type thiol ou thiolate, soit à l'échelle moléculaire, soit à l'échelle de surfaces périodiques, afin de caractériser la nature des liaisons chimiques mises en jeu. Sur la base de notre étude quantique, nous avons paramétré un champ de forces réactif, le ReaxFF, modélisant l'interaction Argent-thiolates à l'échelle des nanoparticules entières.

Tout d'abord, nous avons mis en évidence les différents sites d'adsorption d'un méthyle thiol (MeSH) et d'un méthyle sulfenyle (MeS^\bullet), couramment appelé méthyle thiolate radicalaire, sur un agrégat modèle, la pyramide métallique M_{20} ($\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$). Cette pyramide a été choisie afin de modéliser à la fois les prémices d'une surface de type (111), les extrémités des nanoparticules comme les bords et les sommets, et les défauts de surface comme les ad-atomes représentés par l'atome de sommet de la pyramide. Il a été montré que le méthyle thiol et le méthyle sulfenyle s'adsorbent différemment sur la pyramide d'Or ou d'Argent. Néanmoins, leurs sites d'adsorption respectifs sont équivalents sur les deux métaux. Le méthyle thiol est physisorbé sur un seul atome métallique, plus favorablement sur le sommet de la pyramide, tandis que le méthyle sulfenyle est chimisorbé sur deux atomes métalliques en position pontée, plus favorablement sur les arêtes de la pyramide. La caractérisation de la nature des liaisons chimiques a été effectuée à travers une combinaison nécessaire et complémentaire d'outils d'analyses topologiques (QTAIM, ELF), orbitale (NBO) et des charges atomiques (*Bader*, NPA). La nature des liaisons chimiques M-S formées est la même que cela soit pour le méthyle thiol et le méthyle sulfenyle, à savoir dative à caractère donneur-accepteur du soufre vers le métal (liaison de coordination), avec un phénomène de rétrodonation de la part du métal vers le soufre. En termes de vue de l'esprit, le méthyle sulfenyle récupère un électron de la part du métal pour devenir un méthyle thiolate MeS^- , et recède ensuite ses électrons à travers deux liaisons datives. Les interactions Au-S sont plus fortes que les interactions Ag-S. Ce phénomène a été expliqué par l'influence des

effets relativistes plus importants dans le cas de l'Or qui induisent une hybridation sd de ou des orbitales métalliques impliquées. Le modèle de la pyramide M_{20} n'a pas été suffisant pour décrire correctement les interactions M-S de facette comme modèle de prémices de surface (111), étant donnée la déformation trop importante de la structure métallique. Il a donc été nécessaire d'étudier l'interaction métal-ligand à l'échelle des surfaces périodiques.

Afin d'étudier l'interaction métal-ligand à l'échelle des surfaces, nous avons dû utiliser une fonction d'onde développée sur une base d'ondes planes. Cette contrainte technique a nécessité une nouvelle approche d'analyses topologiques numériques QTAIM et ELF. Nous avons donc dû mettre au point une nouvelle méthodologie d'analyse quantitative de la densité électronique et de la fonction ELF, encore absente de la littérature pour ce type de systèmes. A partir de cette nouvelle méthodologie d'analyses topologiques, nous avons pu étudier la nature des interactions métal-ligand à l'échelle de surfaces périodiques à partir de nos ligands modèles MeSH et MeS \bullet et des surfaces (111) et (100) d'Or et d'Argent. Les interactions MeSH-M(111) et MeSH-M(100) sont équivalentes aux interactions MeSH- M_{20} , le méthyle thiol étant physisorbé via un seul atome métallique de la surface, et la liaison M-S caractérisée comme dative avec un phénomène de rétrodonation de la part du métal. Les interactions M-S sont plus fortes dans le cas des surfaces d'Or, probablement lié aux mêmes effets relativistes que ceux mis en évidence à l'échelle moléculaire. Le méthyle sulfenyle, lui, interagit différemment avec les deux types de surface (111) et (100) d'Or et d'Argent.

Dans le cas de la surface (111) le méthyle sulfenyle est chimisorbé en position pontée, sans préférence d'orientation du soufre entre les sites « *Hollow_{cfc}* » et « *Hollow_{hcp}* ». Cette surface montre des possibilités d'interactions faibles secondaires non covalentes, entre l'atome de soufre et un troisième atome métallique dans le cas de l'Argent, ou entre un atome d'hydrogène du groupement méthyle avec un atome de la surface d'Or.

En ce qui concerne les surfaces (100), le méthyle sulfenyle est chimisorbé soit en position pontée sur la surface d'Or, soit en position « *Hollow* » sur la surface d'Argent. Les interactions sont plus fortes dans le cas de la surface (100), ce qui est lié à sa plus grande malléabilité qui permet à l'atome de soufre adsorbé d'acquérir plus facilement une configuration tétraédrique. Malgré ces différences, les natures des liaisons M-S sont toutes caractérisées de la même manière, à savoir datives avec un phénomène de rétrodonation de la part du métal, comme dans le cas de la pyramide. Le méthyle sulfenyle récupère donc

également un électron et devient un MeS^- , pour ensuite former deux ou quatre liaisons datives.

Je tiens à signaler que l'utilisation de cette méthodologie d'analyses basée sur des grilles numériques n'est pas triviale, et demande d'être très rigoureux dans l'analyse des résultats.

L'étude des nanoparticules d'Or et d'Argent entièrement protégées par une couche de passivation composée de thiolates n'étant pas accessibles à travers les méthodes de chimie quantique, l'utilisation des simulations atomistiques est un choix naturel pour l'étude de tels systèmes. Cependant, les champs de forces existants dits « classiques » n'arrivent pas à reproduire les phénomènes particuliers se produisant à l'interface métal-ligands, essentiels à la bonne modélisation des nanoparticules comme par exemple la réorganisation de la surface métallique ou l'occupation des sites d'adsorption spécifiques pontés des thiolates. L'utilisation de champs de forces de nouvelle génération, comme le champ de forces réactif ReaxFF, nous a semblé être une alternative prometteuse. Le but de notre étude atomistique a été de pouvoir maîtriser à la fois les simulations, mais aussi le paramétrage des champs de forces ReaxFF pour des systèmes métal/ligand. Nous avons vu que le paramétrage des champs de force ReaxFF reste compliqué malgré des outils intéressants à disposition comme l'algorithme MCFF. La bonne connaissance de la signification des paramètres des champs de forces, ainsi qu'un bon choix de précision voulue sur la reproduction des données du jeu d'entraînement sont essentiels afin d'obtenir un champ de forces convenable.

Notre étude des champs de forces ReaxFF mène aux conclusions suivantes :

- Les potentiels Au/S/C/H publiés dans la littérature donnent des résultats très différents pour la pyramide d'Or en interaction avec un thiolate. Le potentiel le plus récent donne une évolution de l'énergie relative encore insuffisante, mais la gestion de la réorganisation de la pyramide induite par les interactions Au-S est encourageante.
- Dans le cas du re-paramétrage du champ de forces descriptif de l'Argent, l'évolution de l'énergie des agrégats d'Argent et les surfaces d'énergies potentielles de dissociation sont correctement décrites. L'évolution de la distance moyenne entre les atomes métalliques d'Argent suivant la taille des nanoparticules peut être en très bon accord avec les données DFT, présentant une précision meilleure que 0.1 Å. Ce nouveau potentiel que nous proposons présente donc une amélioration importante d'un point de vue reproduction de géométrie de nanoparticules par rapport au seul potentiel disponible dans la littérature.

Cependant, il reste difficile de paramétrer un champ de force ReaxFF qui reproduit correctement les distances au sein des petits agrégats métalliques (< 20 atomes) par rapport aux données DFT.

- En ce qui concerne notre potentiel Ag/S/C/H, les géométries, les énergies relatives des isomères MeS-Ag₂₀, ainsi que la courbe d'énergie potentielle de la dissociation Ag-S obtenues en optimisation ReaxFF sont en bon accord avec les calculs DFT. En particulier, le nouveau champ de forces reproduit correctement la préférence des sites d'adsorption pontés sur les arêtes de la pyramide.
- Les charges EEM étant ajustées uniquement sur des charges atomiques de Mulliken, la gestion des charges entre interaction métal-ligand n'est pas fiable. Néanmoins, les interactions M-S ne semblent pas dictées majoritairement par un phénomène de polarisation de la liaison, et peuvent être de fait reproduites sans considérer les charges calculées selon la méthode EEM au sein du formalisme du champ de forces ReaxFF.

Malgré quelques défauts discutés ici, les champs de forces ReaxFF sont un grand progrès par rapport aux champs de forces dits « classiques ». Ils vont permettre pour la première fois des simulations fiables des nanoparticules métalliques passivées par une couche de ligands en reproduisant les ruptures et formations de liaisons M-M et M-S, ainsi que la bonne occupation des sites d'adsorption.

A travers ce projet de recherche, nous avons ouvert trois chantiers méthodologiques : celui de l'échelle moléculaire, celui de l'échelle des surfaces périodiques, et celui des simulations atomistiques de nouvelle génération. En considérant l'ensemble du travail ayant été effectué durant ces trois années ces chantiers ont permis d'acquérir de nouvelles expertises dans l'analyse de la liaison chimique à l'échelle des surfaces au laboratoire MONARIS, et dans le développement de champs de forces ReaxFF au laboratoire LCT. Ce projet de recherche a donc également permis de renforcer la collaboration entre ces deux laboratoires. Chacun de ces chantiers méthodologiques a ouvert la voie vers de nombreuses perspectives.

A l'échelle moléculaire, il serait intéressant de réfléchir à un nouvel agrégat métallique modélisant le site d'adsorption « Hollow » observé sur l'interaction MeS-Ag(100). Ce modèle nous permettrait d'avoir accès à l'analyse orbitalaire NBO, et donc de pouvoir caractériser au mieux la nature de cette interaction singulière.

Tant à l'échelle moléculaire qu'à l'échelle des surfaces périodiques, il serait également intéressant d'étudier l'influence de différentes parties carbonées des ligands (longueurs des chaînes carbonées, cycle aromatique,...) sur les liaisons M-S.

A l'échelle des surfaces périodiques, deux axes de perspectives sont envisagés. Le premier porte sur la compréhension des effets de réorganisation de surfaces à travers l'interaction de nos ligands modèles avec un ad-atome, la formation de motifs d'agrafes, et l'influence du taux de couverture. Le deuxième porte sur le développement de la méthodologie d'analyses topologiques à travers la poursuite de la collaboration avec Julien Pilmé du laboratoire LCT visant à améliorer les fonctionnalités et l'ergonomie du programme Topchem2.

Enfin, dans le cadre des études atomistiques, nous souhaitons bien sûr utiliser les champs de forces ReaxFF obtenus pour étudier à la fois les surfaces de type SAM et les nanoparticules d'Or et d'Argent, couvertes de multiples thiolates. Ceci pourrait expliquer des différences morphologiques expérimentalement observées entre les nanoparticules des deux métaux. Nous souhaitons également améliorer notre champ de forces Ag en le re-paramétrant afin de mieux reproduire les déformations des agrégats métalliques. Les champs de forces Au/S/C/H et Ag/S/C/H étant perfectibles, il serait également nécessaire de les améliorer à travers notamment les données DFT de nos surfaces et agrégats obtenues dans ce travail, des surfaces présentant un ad-atome, mais également de SAM organisées. Il serait aussi très intéressant d'essayer de faire un lien direct entre les informations obtenues par l'analyse topologique et les champs de forces. Un point important peu abordé dans ce travail, mais que nous avons regardé, est la précision de la prédiction des charges par le ReaxFF. Une piste que nous souhaitons suivre serait d'ajuster les charges EEM par rapport aux charges selon Bader ou NPA. Ceci nécessiterait donc de re-paramétrer l'ensemble des atomes d'un champ de forces, comme le carbone et l'hydrogène, et donc de fournir une quantité très importante de données quantiques et topologiques. Cette dernière perspective serait un bon défi à relever en partenariat avec la large communauté des utilisateurs des champs de forces ReaxFF.

Annexes

<i>1st line</i>	Description	Ag (Lloyd)	Ag (Dulong)
Dij(sigma)	Energie de dissociation liaison sigma	59.5179	69.0152
Dij(Pi)	Energie de dissociation liaison pi	0.0000	0.0000
Dij(Pi-Pi)	Energie de dissociation liaison pi-pi	0.0000	0.0000
Pbe1	Paramètre d'énergie de liaison sigma	-0.2379	-0.4904
Pbo5	Paramètre d'indice de liaison pi-pi	-0.2000	-0.2000
13corr	Correction d'indice de liaison à trios corps	0.0000	0.0000
Pb06	Indice de liaison pi-pi	16.0000	16.0000
P ovun1	Pénalité énergétique de surcoordination	0.3340	0.3119
<i>2nd line</i>			
Pbe2	Paramètre d'énergie de liaison sigma	0.2271	1.5933
Pbo3	Paramètre d'indice de liaison pi	-0.2000	-0.2000
Pbo4	Paramètre d'indice de liaison pi	15.0000	15.0000
Not used	Not used	1.0000	1.0000
Pbo1	Paramètre d'indice de liaison sigma	-0.2376	-0.1799
Pbo2	Paramètre d'indice de liaison sigma	5.1970	4.8333
ovcorr	Correction de la surcoordination dans l'indice de liaison	0.0000	0.0000
	Non utilisé	0.0000	0.0000

Ensemble des paramètres du potentiel ReaxFF décrivant l'interaction interatomique

Ag-Ag, ici illustré par les champs de force de Lloyd et le notre pour l'Argent.

Termes	Description	Ag (Lloyd)	Ag (Dulong)
<i>1ère ligne</i>			
Covalent radius 1 (sigma)	Rayon de covalence de la liaison sigma	2.3644	2.4731
Valency	Nombre de liaisons autorisées	2.0000	2.0000
Atomic Mass	Masse atomique	63.5460	107.8682
R(vdW)	Rayon de van der Waals	1.9896	2.0146
E(vdW)	Energie de dissociation de van der Waals	0.4000	0.3237
Gamma(EEM)	Ecrantage EEM	0.4200	0.4200
Covalent radius 2 (pi)	Rayon de covalence de la liaison Pi	0.1000	-1.0000
Val(electrons)	Nombre d'électrons de valence	1.0000	1.0000
<i>2ème ligne</i>			
Alfa(vdW)	Coefficient Attractif/Repulsif de van der Waals	11.3629	11.0058
Gamma(vdW)	Correction de la surrestimation de la répulsion van der Waals	100.0000	99.9481
Val(angle)	Indice de liaison des angles de valence	1.0000	1.0000
Eunder/ p_ovun	Correction de la sous-coordination	0.0000	0.0000
Eover	Correction de la sur-coordination	0.0000	0.0000
Chi(EEM)	Electronégativité EEM	0.5000	0.5000
Eta(EEM)	Dureté EEM	6.0000	6.0000
Non utilisé	Non utilisé	0.0000	0.0000
<i>3ème ligne</i>			
Covalent radius 3 (pipi)	Rayon de covalence de la liaison Pi-Pi	-1.0000	-1.0000
Elp	Correction énergétique des paires libres d'électrons	0.0000	0.0000
Heat increment	Enthalpie standard de formation	80.7000	80.7000
Bo131 (p(boc4))	Paramètre d'indice de liaison	34.9923	33.0238
Bo132 (p(boc3))	Paramètre d'indice de liaison	2.3973	2.8980
Bo133 (p(boc5))	Paramètre d'indice de liaison	0.0000	0.0000
Softcut	Force Acide/base de Lewis	0.8563	0.8563
Non utilisé	Non utilisé	0.0000	0.0000
<i>4ème ligne</i>			
Ov/Un	Coefficient de sur/sous coordination d'angle de valence	-5.1872	-6.4058
Val1 (p(Val3))	Paramètre de gestion des angles de valence	3.8628	3.7117
eReaxFF	eReaxFF	1.0000	1.0000
Val3 (Val(boc))	Nombre de paires libres	4.0000	4.0000
Vval4 (p(val5))	Paramètre de gestion des angles de valence	2.5791	2.5791
Non utilisé	Inner wall van der Waals	0.0000	0.0000
Non utilisé	Inner wall van der Waals	0.0000	0.0000
Non utilisé	Inner wall van der Waals	0.0000	0.0000
Non utilisé	Lg dispersion	/	/
Non utilisé	van der Waals radius for Long range dispersion	/	/

Ensemble des paramètres du potentiel ReaxFF décrivant un atome, ici illustré par les champs de force de Lloyd et le notre pour l'Argent.

Résumé :

L'interface M-thiol(ate) composant la surface de nanoparticules cristallines d'Or ou d'Argent a été étudiée à l'aide d'outils de la chimie quantique (DFT, QTAIM, ELF, NBO) à deux échelles différentes : d'un agrégat pyramidal M20 (modèle des bords et de défauts des nanoparticules), et de surfaces périodiques (111) et (100), en interaction avec un ligand méthyle thiol ou un radical méthyle thiolate.

Après la mise en place d'une procédure permettant pour la première fois une analyse topologique quantitative fiable sur des systèmes périodiques traités en ondes planes, il a été montré que : MeSH se physisorbe systématiquement en position « Top », une liaison dative se formant entre le soufre et un atome métallique, accompagnée d'un mécanisme de transfert de charge complexe ; MeS se chimisorbe principalement en position pontée, une compétition se produisant entre la récupération d'un électron conduisant à MeS^- et la formation de 2 liaisons datives accompagnées d'un transfert de charge $\text{S} \rightarrow \text{M}$; les liaisons Au-S sont toujours plus fortes que les liaisons Ag-S, induit par les effets relativistes de l'Or.

Un champ de force réactif Ag-thiolate a été optimisé par une méthode d'apprentissage supervisé, et reproduit correctement les sites et énergies d'adsorption. Il a permis la comparaison avec des modèles existants Au-thiolate et d'envisager des simulations de nanoparticules complètes.

Mots clés : méthyle thiol ; méthyle thiolate ; Or ; Argent ; nanoparticule ; chimie quantique ; liaison chimique ; ReaxFF

Abstract :

M-thiol(ate) interface composing the surface of gold or silver nanocrystals has been investigated using quantum chemistry tools (DFT, QTAIM, ELF, NBO) at two different scales: through a M20 pyramidal model cluster (borders and defects of nanoparticles) and through both (111) and (100) periodic surfaces, interacting with a methyl thiol or a radical methyl thiolate ligand.

After we had set up for the first time a protocol to handle reliable quantitative topological analyses for periodic systems computed using plane waves calculations, we have shown that: MeSH is systematically physisorbed on “Top” position thanks to a dative bond formed between the sulphur and metallic atoms, involving a complex charge transfer phenomena; the MeS is mainly chemisorbed on “Bridge” sites implying a competition between the gain of one electron to form MeS^- and the formation of two dative bonds, both giving a $\text{S} \rightarrow \text{M}$ charge transfers; Au-S bonds are systematically stronger than Ag-S bonds which is induced by relativistic effects for gold.

An Ag-thiolate reactive force field has been obtained by using a supervised learning method, which well reproduces both adsorption sites and energies. It made possible the comparison with existing ReaxFF potentials for Au-thiolate, and to carry out reliable simulations of nanoparticles..

Keywords : methylthiol ; methylthiolate ; Gold ; Silver ; nanoparticle ; quantum chemistry ; chemical bond ; ReaxFF