



Etude théorique et expérimentale des agrégats de bromure d'argent

Rabilloud Franck

► To cite this version:

Rabilloud Franck. Etude théorique et expérimentale des agrégats de bromure d'argent. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2000. Français. NNT : . tel-00006320

HAL Id: tel-00006320

<https://theses.hal.science/tel-00006320>

Submitted on 24 Jun 2004

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

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

UNIVERSITÉ PAUL SABATIER TOULOUSE III

THÈSE

présentée

au Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité

UMR 5589 du CNRS

I.R.S.A.M.C.

118, route de Narbonne 31062 Toulouse cedex 04

en vue de l'obtention du

Doctorat de l'Université Paul Sabatier

spécialité : Physique des agrégats

par

Franck RABILLOUD

Étude théorique et expérimentale des agrégats de bromure d'argent

soutenue le 27 octobre 2000 devant la commission d'examen :

Claudine Noguera

Philippe Dugourd

Philippe Millié

Pierre Labastie

Fernand Spiegelman

Jean-Marc L'Hermite

Présidente

Rapporteur

Rapporteur

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité et en partie au Laboratoire de Physique Quantique, je tiens à remercier les membres de ces deux laboratoires pour leur accueil très chaleureux.

Je remercie mes trois chefs : Jean-Marc L'Hermite pour m'avoir initié au travail expérimental avec beaucoup de patience et aussi pour m'avoir supporté dans le bureau, Fernand Spiegelman qui a lui aussi été très disponible et qui a su me faire partager une partie de son savoir en physique théorique, et Pierre Labastie, dont j'admirerai toujours le savoir encyclopédique, pour m'avoir accueilli dans son équipe.

Je remercie les membres du jury, Philippe Dugourd, Claudine Noguera et Philippe Millié, pour l'intérêt qu'ils ont montré pour cette thèse.

Je tiens à remercier particulièrement Florence pour les pauses café, pour ses gâteaux au chocolat et pour tous les bons moments passés à bavarder de rugby ou d'autres choses.

Je remercie Roman et Florentino pour toutes les conversations au combien intéressantes où on évoquait des problèmes scientifiques ou des questions hautement philosophiques autour d'une pizza ou d'une bière ...

Je remercie Valérie pour son pilotage irréprochable sous la pluie, et ce malgré des passagers à l'arrière plutôt agités, il est vrai que le copilote était à la hauteur ...

Je remercie tous les doctorants et les post-doctorants que j'ai côtoyés, Nicolas, Carmen, Sebastian, José Luis, Fabien, Florent, les "Femto", les "atomes froids" et tous les autres... j'espère longtemps garder leur amitié.

Enfin, je remercie mes parents et mes frères, Jean-Philippe et Olivier, pour leur soutien. Qu'ils sachent que malgré les kilomètres qui nous séparent ils sont indispensables à mon équilibre et à mon bien-être ; c'est tout naturellement à eux que je dédis cette thèse.

Table des matières

Introduction générale	5
1 Montage expérimental	13
1.1 Principe de l'expérience	13
1.2 Production d'agrégats	15
1.3 Spectrométrie par temps de vol	17
1.3.1 Principe du spectromètre de masse	17
1.3.2 Dispersion spatiale et montage Wiley Mac-Laren	18
1.3.3 Dispersion en vitesse et réflectron	20
1.3.4 Résolution	22
1.3.5 Analyse de la forme temporelle du paquet d'agrégats	22
1.4 Détection des agrégats	28
1.4.1 Présentation du détecteur	28
1.4.2 Montage du détecteur	28
1.4.3 Stockage des données	29
1.5 Synchronisation des appareils	29
1.6 Les lasers	30
1.7 Étude des agrégats	30
1.7.1 Spectre de masse	31
1.7.2 Énergie d'ionisation	32
1.7.3 Spectroscopie d'ionisation	33
1.7.4 Énergie de photodétachement	35
1.7.5 Fragmentation	36
2 Spectres de masse	37
2.1 Difficultés techniques	37
2.2 Spectres de masse	39
2.2.1 Ions positifs	40
2.2.2 Ions négatifs	45

2.2.3	Agrégats neutres	47
2.3	Excitation par un laser	47
3	Fragmentation	53
3.1	Principe de la méthode	54
3.2	Calibration	56
3.3	Avantages et limites de la méthode	59
3.4	Mise au point et applications aux agrégats $(\text{Ag}_n(\text{H}_2\text{O})_p\text{SF}_q)^+$	62
3.5	Fragmentation d'agrégats Ag_nBr_p^+	68
4	Méthodes ab initio	77
4.1	Généralités	77
4.2	Approximation Hartree Fock	80
4.3	Traitement de la corrélation électronique	84
4.3.1	Méthode perturbative Møller-Plesset	85
4.3.2	Méthodes d'interaction de configurations	87
4.3.3	Méthodes mixtes	89
4.3.4	Théorie Coupled-Cluster	90
4.4	Théorie de la fonctionnelle de la densité	94
4.4.1	Principe de la théorie	95
4.4.2	Conditions sur la fonctionnelle d'échange-corrélation	97
4.4.3	Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation	98
4.4.4	Succès et limites de la DFT	100
4.5	Utilisation de pseudo-potentiels	101
5	Étude ab initio	103
5.1	Étude du dimère AgBr	104
5.2	Étude des petits agrégats par une méthode de type CI	108
5.2.1	Introduction	108
5.2.2	Méthodologie	108
5.2.3	Article	109
5.3	Étude des agrégats par la fonctionnelle de la densité	119
5.3.1	Introduction	119
5.3.2	article	119
5.3.3	Comparaison théorie expérience	162
5.4	Analyse orbitale	163
5.5	Transition vers le solide	166

6	Modélisation	169
6.1	Modélisation des interactions ioniques	170
6.2	Potentiel modèle ionique + polarisation appliqué aux agrégats AgBr	173
6.3	Potentiel modèle avec une paramétrisation globale	180
6.4	Conclusion	185
7	Résultats sur d'autres composés d'argent	187
7.1	Agrégats de fluorure d'argent	187
7.1.1	Introduction	187
7.1.2	Spectres de masse	188
7.1.3	Photodétachement des agrégats Ag_nF_n^-	190
7.2	Agrégats d'hydroxydes d'argent	193
7.3	Quelques caractères généraux des halogénures et des hydroxydes de l'argent et du cuivre	195
	Conclusion	197

Introduction générale

1 Introduction

L'étude des agrégats regroupe des spécialistes de disciplines diverses comme la chimie, la physique moléculaire, la physique du solide, etc. On appelle agrégat un ensemble d'atomes, d'ions ou de molécules liés par des interactions diverses : coulombiennes, métalliques, covalentes, van der Waal, liaisons hydrogènes ; le nombre de constituants peut varier de trois ou quatre jusqu'à quelques milliers. L'enjeu fondamental est la compréhension de l'évolution des propriétés physico-chimiques avec le nombre de constituants. Généralement, les propriétés des agrégats sont très fluctuantes avec le nombre de constituants jusqu'à une taille critique au delà de laquelle l'évolution devient monotone. Toutefois, cette taille critique est fonction des constituants et des propriétés considérés.

Les agrégats libres sont généralement étudiés en jet moléculaire et sélectionnés en masse. On a ainsi accès à un certain nombre d'informations comme la stabilité, la spectroscopie, le magnétisme, la réactivité, etc. Ces données nous aident à comprendre les interactions fondamentales régissant le comportement des atomes et des électrons à l'échelle de l'agrégat. Toutefois, la structure, qui est une donnée essentielle pour beaucoup d'interprétations théoriques et de calculs, reste très délicate à déterminer expérimentalement, et dans tous les cas se fait de manière indirecte. Un deuxième type d'étude concerne les agrégats déposés sur une surface ou piégés en matrice. Ces travaux sont beaucoup mieux adaptés pour des applications industrielles éventuelles. Les études expérimentales portent entre autre sur les propriétés de nucléation ou les propriétés de transport et se font généralement par spectroscopie ou par microscopie électronique. Les interprétations théoriques sont très délicates à cause de la complexité des effets de l'environnement sur l'agrégat.

Le développement considérable de cette science ces dernières années est relié à des intérêts fondamentaux mais aussi appliqués. À cause de leur taille finie et leur structure particulière, les agrégats possèdent des propriétés spécifiques (électroniques, optiques, magnétiques, etc.), qui sont à la base d'un attrait considérable pour des applications industrielles, puisqu'on peut envisager la synthèse de matériaux avec des propriétés nouvelles, par exemple en électronique où les nanotechnologies pourraient offrir de nouveaux matériaux capables de tâches précises à

l'échelle du nanomètre. Par ailleurs, les agrégats présentent un grand rapport surface sur volume qui intéresse particulièrement le domaine de la réactivité chimique en vue d'applications en catalyse. En effet, l'interaction des agrégats avec un environnement chimique spécifique peut déboucher sur des phénomènes physico-chimiques inattendus. Ainsi, on sait aujourd'hui que les agrégats d'argent jouent un rôle essentiel dans la formation de l'image latente en photographie.

Parallèlement au progrès des techniques expérimentales, à la fois de production et d'analyse, les méthodes théoriques pour étudier les agrégats ont connu un essor considérable ces dernières années notamment il est vrai grâce au développement des outils informatiques. Les méthodes *ab initio* de la chimie quantique, de type interaction de configurations ou fonctionnelle de la densité, sont aujourd'hui couramment utilisées pour étudier les agrégats de petite taille. Pour les agrégats plus gros, on préférera développer des modèles semi-empiriques généralement inspirés des modélisation de la chimie ou de la physique de la matière condensée.

Ce mémoire est en très grande partie consacré aux petits agrégats de bromure d'argent (jusqu'à quelques dizaines d'atomes). Nous présentons des travaux expérimentaux et théoriques concernant leurs propriétés énergétiques, électroniques et structurales. Les motivations pour ces études sont nombreuses. Sur un plan très appliqué, le bromure d'argent est très utilisé dans l'industrie pour ses propriétés optiques uniques. En particulier, la photographie repose sur la capacité des cristaux de bromure d'argent à garder en mémoire les effets provoqués par une exposition à la lumière. Ce phénomène est encore partiellement incompris aujourd'hui, mais on sait depuis quelques années grâce aux contributions de spécialistes des agrégats que l'interaction de la lumière avec le bromure d'argent provoque la formation d'agrégats d'argent à la surface des cristaux qui serviront ensuite de germes aux réactions chimiques lors du développement. Malgré les progrès notables de ces dernières années, certaines questions subsistent toujours quant aux mécanismes de formation de ces agrégats. La dernière partie de cette introduction présente les différentes étapes de la photographie et le rôle déterminant joué par les agrégats d'argent.

Le bromure d'argent dans l'état solide est assez bien connu. Il cristallise dans une structure cubique similaire à la structure des sels et est gouverné par des interactions principalement de type ionique. Toutefois le haut de la bande de valence est occupé par des états montrant des hybridations entre les orbitales 4d de l'argent et les orbitales 4p du brome [1]. Ce système est aussi caractérisé par une forte concentration de défauts de Frenkel, ce qui est à la source de nombreux travaux sur leur rôle éventuel dans la photographie [2, 3]. Curieusement, le bromure d'argent a été peu étudié à l'état moléculaire : les seules données connues regroupent quelques constantes spectroscopiques [4, 5] et des potentiels d'ionisation [6] déterminées expérimentalement sur le dimère. Presqu'aucun calcul théorique n'est disponible ni sur le dimère ni sur les agrégats.

Le premier objectif de cette thèse est d'analyser la nature des liaisons dans les agrégats

de bromure d'argent. Les liaisons sont certainement gouvernées en grande partie par des interactions ioniques mais elles comportent aussi probablement un caractère covalent qui reste à déterminer. Si le bromure d'argent présente des caractéristiques proches de systèmes très ioniques comme les halogénures d'alcalins, notamment dans la structure de l'état solide, son étude est toutefois plus complexe en raison de la présence des électrons de la couche 4d de l'argent. Nous nous proposons d'étudier le rôle de ces électrons d dans les liaisons moléculaires et leurs effets sur les structures et sur les propriétés électroniques des agrégats. Par ailleurs, l'ion bromure a une très grande polarisabilité dont il convient d'analyser les effets. Nous souhaitons notamment comparer les propriétés des agrégats de bromure d'argent à celles d'agrégats très ioniques comme le fluorure de sodium qui a été auparavant l'objet d'études très détaillées dans notre groupe aussi bien du point de vue expérimental que théorique [7, 8, 9]. Les agrégats stœchiométriques $(\text{NaF})_n$, $(\text{NaF})_n\text{Na}^+$ et $(\text{NaF})_n\text{F}^-$ sont modélisables avec des potentiels simples contenant des termes électrostatiques et un terme de répulsion électronique à courte distance. Ils présentent des structures basées sur des empilements de type cubique ou dans certains cas hexagonal. Par ailleurs, les espèces à un électron excédentaire $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$ ont été beaucoup étudiées et ont été classées en familles suivant la localisation de l'électron excédentaire et leur signature spectrale [10, 11]. Nous essaierons de répondre aux questions suivantes : retrouve-t-on ces mêmes comportements dans les agrégats de bromure d'argent ? Quelle est la nature des interactions en jeu et quels sont les effets des électrons de la couche 4d de l'argent sur les propriétés énergétiques et structurales ?

Nous avons entrepris à la fois une étude expérimentale et une étude théorique des agrégats de bromure d'argent en nous appliquant à comparer les résultats. Expérimentalement, notre étude a débuté par l'analyse des spectres de masse. Les spectres du bromure d'argent comportent des signatures typiques des systèmes ioniques tels que les halogénures d'alcalins même si quelques différences apparaissent, notamment la grande stabilité d'agrégats excédentaires en argent. Par ailleurs, nous avons étudié la fragmentation des agrégats et mis en évidence des voies de dissociation inhabituelles qui ont été expliquées par les calculs. Théoriquement, devant le manque de données concernant le bromure d'argent nous avons tout d'abord étudiés le dimère AgBr et les petits agrégats avec des méthodes *ab initio* robustes de manière à disposer de résultat pouvant servir de référence à des analyses ultérieures. L'étude s'est avérée assez complexe en raison de la présence des électrons de la couche 4d de l'argent qui augmente sévèrement les coûts de calculs et complique l'analyse des résultats. Dans un second temps, nous avons étudié les agrégats plus gros avec des calculs moins coûteux dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces calculs ont mis en évidence le rôle essentiel des électrons 4d de l'argent dans les liaisons et leurs effets considérables sur les structures des isomères les plus stables. Par ailleurs, ils ont expliqué la stabilité particulière de l'agrégat Ag_3Br_3 constatée auparavant dans les expériences de fragmentation. Enfin, nous avons essayé de modéliser les interactions

inter-atomiques avec des potentiels similaires à ceux utilisés pour les systèmes ioniques en vue d'optimiser les structures de gros agrégats.

Dans ce manuscrit, nous présentons tout d'abord les travaux expérimentaux. Le premier chapitre est consacré à la description du montage expérimental. Ce dernier est constitué d'une source qui produit des agrégats par vaporisation laser, d'un dispositif de tri en masse et d'un ensemble de lasers. Après avoir décrit le fonctionnement des différents appareils et le principe de la spectrométrie par temps de vol, nous verrons comment les agrégats sont étudiés et quelles informations peuvent-être obtenues. Nous présentons notamment la spectroscopie de masse, la spectroscopie optique et une nouvelle méthode d'étude de fragmentation qui sera ensuite exposée plus en détail dans le chapitre 3.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons des spectres de masse d'ions positifs ou négatifs que nous comparons aux spectres de fluorure de sodium. Nous n'avons pas détecté d'agrégats neutres, probablement à cause de leurs potentiels d'ionisation trop élevés pour être accessibles par nos lasers. Nous verrons ensuite les modifications des spectres lorsqu'on soumet le jet d'agrégats à l'action dissociative d'un laser.

Le troisième chapitre est consacré à la fragmentation d'agrégats métastables. Nous présentons une nouvelle méthode pour étudier la fragmentation des ions qui associe à un pic d'un spectre expérimental une réaction de dissociation en fournissant sans ambiguïté à la fois la masse du parent et celle du fragment. Cette méthode a été testée sur les agrégats $(\text{Ag}_n(\text{H}_2\text{O})_p)^+$ puis appliquées aux agrégats de bromure d'argent Ag_nBr_p^+ avec $p=n-1, n-2, n-3, n-5$, et a mis en évidence la très grande stabilité de l'agrégat Ag_3Br_3 .

L'étude théorique est présentée dans les trois chapitres suivant. Dans le chapitre 4, nous discutons les méthodes *ab initio* que nous avons utilisées. Nous abordons les deux grandes familles de calculs quantiques : d'une part, l'approximation Hartree-Fock et le traitement de la corrélation électronique post Hartree-Fock, et d'autre part, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Enfin, nous introduisons succinctement la méthode des pseudo-potentiels.

Dans le chapitre 5, nous présentons une étude *ab initio* des agrégats. Dans une première partie nous donnons des courbes de potentiel du dimère calculées avec différentes méthodes de type interaction de configurations. Nous présentons ensuite les premiers résultats sur les petits agrégats, jusqu'à 4 atomes, obtenus avec des calculs de type interaction de configurations. Puis, nous discutons les résultats sur des agrégats plus gros, jusqu'à 12 atomes, obtenus avec des calculs de type DFT. Nous comparons les résultats des calculs utilisant un pseudo-potential à 11 électrons sur l'argent et ceux utilisant un pseudo-potential à 19 électrons. Enfin, nous donnons une analyse des orbitales moléculaires qui met en évidence un fort mélange entre les orbitales de la couche 4d de l'argent et les orbitales de la couche 4p du brome. Pour terminer cette étude, nous présentons un calcul de la structure de l'agrégat $\text{Ag}_{14}\text{Br}_{13}^+$.

Le chapitre 6 est consacré à la modélisation des interactions inter-atomiques. Nous présentons tout d'abord les potentiels modèles couramment utilisés pour étudier les systèmes ioniques d'halogénures d'alcalins. Nous essayons ensuite d'adapter ces potentiels aux agrégats de bromure d'argent mais sans pouvoir reproduire les résultats des calculs *ab initio*. Dans une dernière partie, nous présentons un modèle développé sur la base de considérations géométriques.

Au cours de ce travail, nous avons étudié d'autres composés d'argent, notamment des agrégats de fluorure d'argent et aussi des agrégats $\text{Ag}_n(\text{H}_2\text{O})_p$. Le fluor et le brome étant tous deux des halogènes, il est intéressant de comparer les systèmes Ag_nF_p aux systèmes Ag_nBr_p . Dans le chapitre 7, nous présentons des spectres de masse d'ions positifs ou négatifs d'agrégats de fluorure d'argent, et aussi des résultats sur le photodétachement des agrégats Ag_nF_n^- . Enfin, nous donnons des spectres de masse des agrégats $(\text{Ag}_n(\text{H}_2\text{O})_p)^+$.

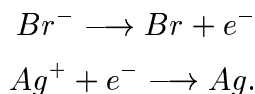
Comme nous l'avons déjà signalé le bromure d'argent est le composant actif principal des pellicules photographiques. Nous présentons maintenant très brièvement les principes de la photographie, dite "argentique", qui repose sur la formation d'agrégats d'argent et leurs effets dans un environnement chimique.

2 La photographie

La photographie est un processus mettant en jeu l'interaction de la lumière avec une pellicule formée de cristaux de quelques μm^3 de volume appelés grains. Ces grains, formés d'ions argent Ag^+ et d'ions bromure Br^- dans un réseau cubique, sont répartis en suspension dans une gélatine. Le bromure d'argent présente un ensemble de propriétés (domaine spectral de sensibilité, durée de vie du photo-électron, ...) qui en font le matériau le mieux adapté pour cette application [12, 13].

Le procédé photographique peut être décomposé en trois étapes : la prise de vue, le développement et le fixage [14]. La prise de vue consiste en la formation de quelques agrégats d'argent à la surface des grains exposés à la lumière. Puis lors du développement tous les cations Ag^+ des grains contenant des agrégats d'argent de taille suffisante sont réduits. Enfin, le fixage consiste à éliminer les grains non réduits. Une question importante reste encore en suspend : comment se forment ces agrégats d'argent à la surface des grains sous l'action de la lumière ?

Le modèle de R. W. Gurney, N. F. Mott et J. W. Mitchell [15, 16, 17, 18, 19] explique la formation des atomes d'argent. Lorsqu'un photon réfléchi par l'objet à photographier frappe un grain, un électron d'un ion Br^- se détache et neutralise un ion Ag^+ :



Mais ce modèle ne décrit pas les mécanismes d'agrégation d'atomes d'argent à la surface des grains.

Voyons maintenant plus en détails les principes et les différentes étapes de la photographie. Selon l'intensité de l'éclairement les grains reçoivent plus ou moins de photons. Après la prise de vue, le nombre d'atomes d'argent formés dans un grain sera d'autant plus grand que le grain aura reçu beaucoup de lumière. Dans les zones très éclairées de la pellicule les grains auront plusieurs atomes d'argent, dans les zones très sombres les grains n'auront pas d'atome d'argent, et dans les zones intermédiaires ils auront alternativement beaucoup ou peu d'atomes d'argent. L'image ainsi formée sur la pellicule s'appelle l'image latente (figure (1)), elle est trop peu intense pour être accessible à l'œil. Pour la rendre visible à l'œil, on fait subir un procédé chimique à la pellicule dans le but d'amplifier l'image formée par la lumière. Cette deuxième étape de la photographie s'appelle le développement. Elle consiste à achever de transformer en métal neutre tous les ions Ag^+ des grains dans lesquels des agrégats d'argent de tailles suffisantes ont été formés par la lumière au moment de la prise de vue. Les grains qui n'ont pas d'agrégats d'argent d'une taille supérieure à une taille critique ne sont pas affectés. L'opération s'effectue grâce à un agent chimique extérieur donneur d'électrons : le révélateur. Le transfert d'électron du révélateur vers les grains n'est thermodynamiquement possible que si le potentiel

électrochimique du grain est supérieur à celui du révélateur. Or le potentiel électrochimique d'un grain augmente avec la taille des agrégats d'argent qu'il contient en surface [20]. Ainsi, seuls les grains contenant des agrégats d'une taille suffisamment grande, c'est à dire les grains qui ont été les plus exposés à la lumière, sont entièrement réduits. L'image alors obtenue s'appelle l'image révélée (voir figure).

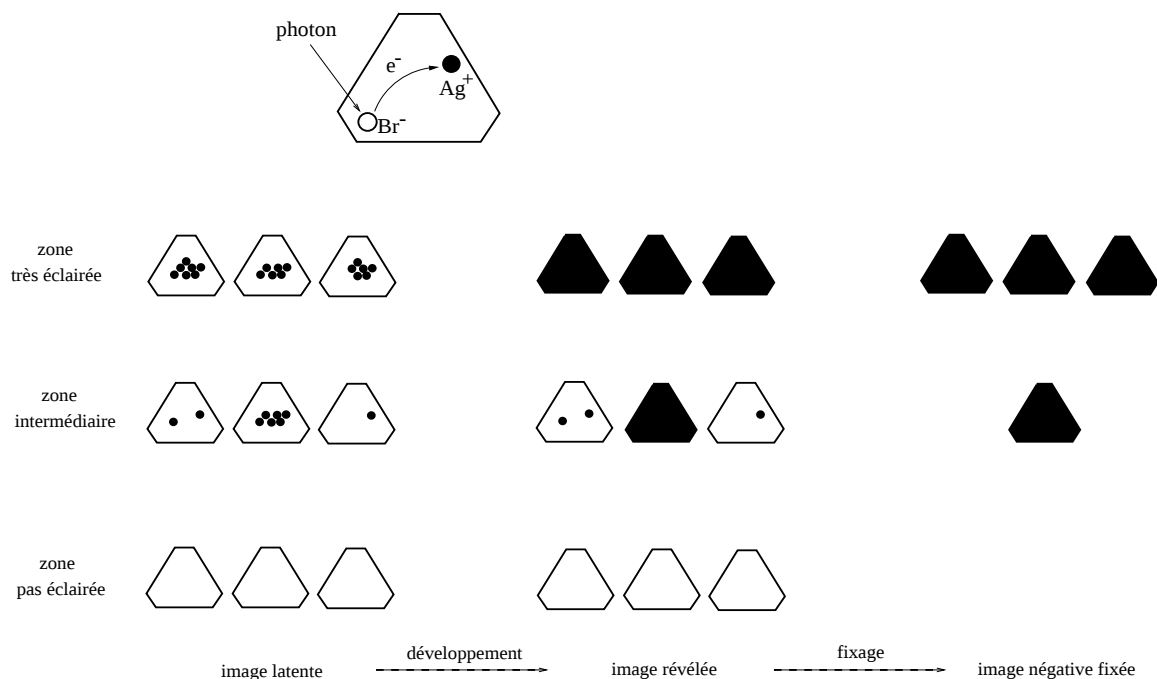


FIG. 1 – Les différentes étapes de la photographie. Lors de la prise de vue, les photons excitent un grain de bromure d'argent isolé dans la gélatine de la pellicule : les électrons des ions Br^- sont photo-détachés et viennent neutraliser des ions Ag^+ (en haut). Sur l'image latente, les grains contiennent plus ou moins d'atomes d'argent en surface selon l'intensité de la lumière reçue. Le développement consiste ensuite à achever de neutraliser tous les Ag^+ des grains où un agrégat de taille suffisante a été initié par la lumière. Le fixage consiste à éliminer les grains toujours photosensibles. L'image ainsi obtenue correspond à l'empreinte négative de la lumière : les grains noirs d'argent correspondent aux zones très éclairées.

Enfin la dernière étape de la photographie, le fixage, élimine par dissolution et lavage les grains qui contiennent toujours des ions Ag^+ , c'est à dire les grains qui ont été peu exposés à la lumière.

L'image alors obtenue sur la pellicule représente l'empreinte négative de la lumière : les grains d'argent neutres, qui correspondent aux zones de fortes lumières, apparaissent noirs à l'œil, tandis que les autres parties de la pellicule apparaissent blanches. L'image positive résulte d'une seconde photographie obtenue par exemple par contact ou par projection du négatif sur un papier photosensible, traité à son tour comme indiqué ci-dessus. On obtient ainsi une pho-

tographie en noir et blanc. La photographie couleur, qui utilise les mêmes précédés, repose sur la théorie de la trichromie. Les pellicules sont formées de trois couches séparées par des filtres, chacune sensible à une couleur fondamentale (bleu, rouge ou vert). En plus des grains de bromure d'argent, l'émulsion contient un réservoir de molécules spécifiques destinées à fournir une couleur donnée [13].

Le développement est un procédé utilisé depuis plus de 150 ans puisqu'il trouve son origine avec L. Daguerre en 1839, et de manière totalement indépendante avec W.H.F. Talbot et H. Bayard à la même époque. Pourtant la compréhension des mécanismes en jeu est très récente : la mise en évidence d'une taille critique des agrégats d'argent pour initier le développement date seulement des années 80 [20, 21]. Par ailleurs des questions subsistent toujours concernant la formations des agrégats d'argent. Le mécanisme qui entraîne un électron d'un ion bromure sur un ion argent sous l'action d'un photon n'est pas clairement défini : est-ce un phénomène local ou non, fait-il intervenir les ions interstitiels, se passe-t-il à l'intérieur du solide ou directement à la surface ? D'autre part, où et comment se forment les agrégats d'argent ? Certains pensent que les atomes d'argent s'assemblent sur la surface dans un site susceptible de les piéger, par exemple une marche ou un coin, mais dans ce cas l'agrégation se fait-elle en une seule fois ou bien en plusieurs étapes ? Les électrons et les ions Ag^+ sont-ils piégés avant de se neutraliser ou au contraire est-ce les atomes neutres d'argent qui sont piégés en surface ?

La stabilité de petits agrégats déposés sur une surface de bromure d'argent, en particulier sur des défauts de la surface, a été étudiée d'une part avec des potentiels semi-empiriques [22, 23, 24], et d'autre part avec des méthodes couplant un traitement classique pour les ions de la surface et un traitement quantique pour les atomes composant les agrégats d'argent [25]. Toutefois, la paramétrisation des potentiels utilisés est issue des propriétés du solide et ne prennent pas en compte la déformation de la structure cubique par rapport au défaut. Plus récemment, R. Pou-Amérigo et collaborateurs [26] ont étudié la stabilité de petits agrégats d'argent sur des défauts de la surface avec des calculs *ab initio* mais leurs calculs souffrent de deux limites : ils ne traitent pas explicitement les électrons 4d de l'argent et de plus la surface reste figée. Le manque de données sur le bromure d'argent dans l'état moléculaire est un handicap certain pour la modélisation de la formation des agrégats d'argent. Nous présentons ici une étude des agrégats de bromure d'argent qui pourrait aider au développement de potentiels modèles.

Enfin, signalons que la photographie a connu un progrès spectaculaire ces dernières années. Le photo-détachement des ions bromure et la neutralisation des ions argent se produisent suivant une loi probabiliste qui est fonction de l'efficacité de l'absorption des photons par les grains et du rendement du piégeage de l'électron par les ions Ag^+ ; des travaux très récents ont permis un gain considérable de sensibilité grâce à l'inclusion d'ions formiate (HCO_2^-) à l'intérieur des grains [27] qui piègent l'atome de brome, ce dernier ne pouvant alors plus récupérer l'électron perdu. Par conséquent la probabilité de neutraliser les ions argent augmente.

Chapitre 1

Montage expérimental

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble du dispositif expérimental qui nous permet d'étudier les agrégats dans un jet moléculaire. Il comprend principalement trois grandes parties [28, 29] : la source d'agrégats, un ensemble de lasers permettant d'exciter et d'ioniser les agrégats, et un appareillage de tri en masse et de détection.

Dans un premier temps, nous présenterons le principe de l'expérience, puis nous détaillerons le fonctionnement et les caractéristiques des éléments principaux. Nous commencerons par la chambre de vaporisation dans laquelle les agrégats sont formés par vaporisation d'un barreau de bromure d'argent avec un laser. Nous expliquerons comment, une fois formés, les agrégats sont triés en masse à l'aide d'un spectromètre à temps de vol. Nous aborderons ensuite la détection des agrégats, puis la synchronisation des différents appareils, et enfin les lasers. Pour une caractérisation plus complète des différents instruments on pourra se reporter à la thèse de Ph. Poncharal [11]. Enfin, nous présenterons les outils d'investigations que nous avons utilisés : la spectroscopie de masse, la spectroscopie laser et une méthode originale d'étude de la fragmentation, et nous expliquerons quelles informations peuvent-être obtenues.

1.1 Principe de l'expérience

Nous allons exposer brièvement le principe de l'expérience en nous aidant du schéma de la figure 1.1.

Les agrégats sont produits dans une enceinte (2), appelée chambre de vaporisation, dans laquelle un barreau de bromure d'argent est vaporisé par un laser. Les particules ainsi libérées forment un plasma qui est refroidi par collisions avec des atomes de gaz rares (en général de l'hélium) injectés par une vanne pulsée (1), puis se condense lors d'une détente pour former des agrégats. Le gaz rare, appelé gaz porteur, entraîne les particules à la sortie de la chambre de vaporisation pour former un jet moléculaire supersonique dans lequel coexistent des agrégats de toutes tailles.

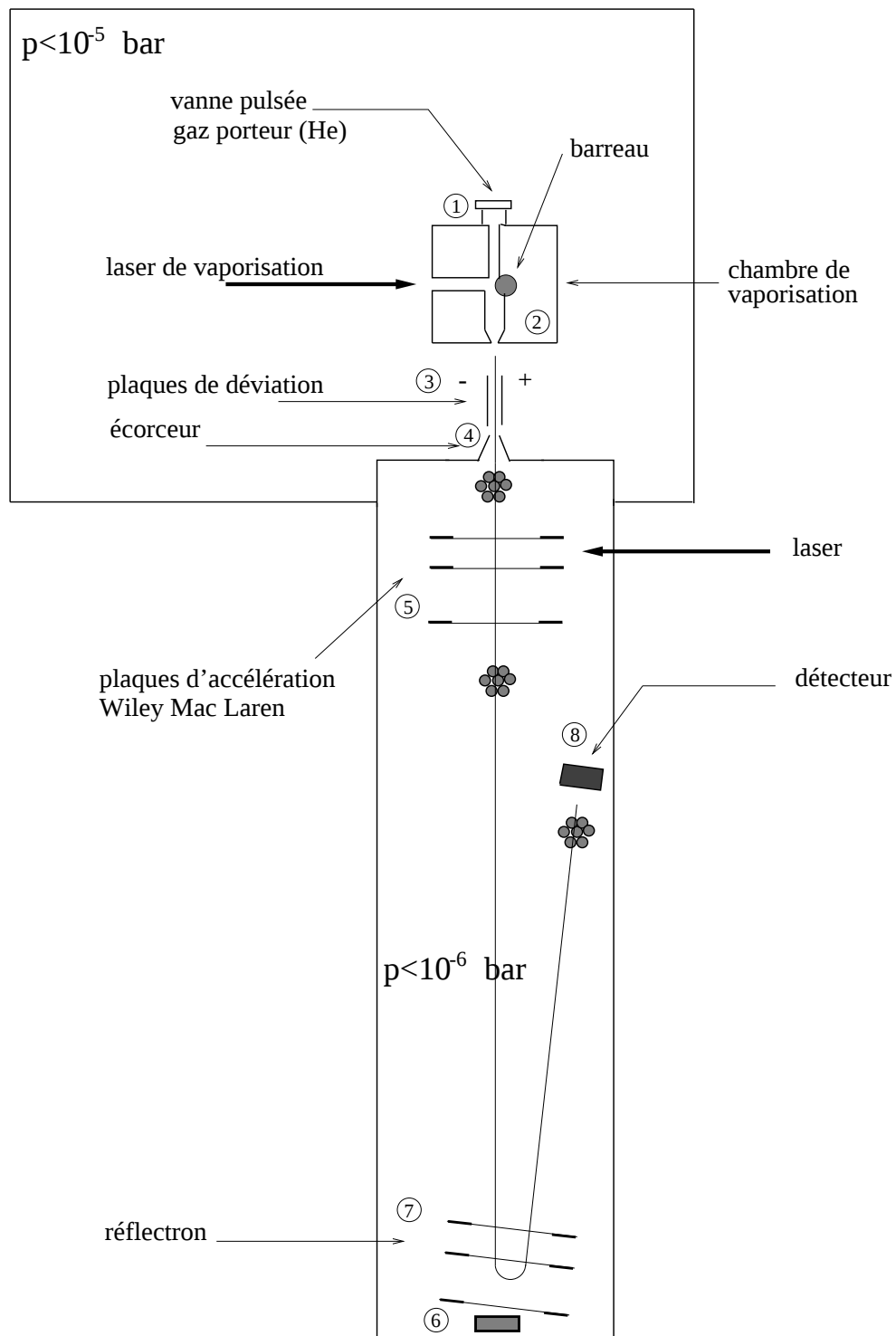


FIG. 1.1 – Schéma du montage expérimental.

Une fraction du jet rentre alors dans la zone de temps de vol à travers un écorceur (4). Les agrégats sont triés en masse par un système à temps de vol composé d'un appareillage électrostatique de type Wiley Mac-Laren (5) et d'un réflectron (7), et sont détectés sur des gallettes de micro-canaux (8). Les tensions appliquées aux plaques du dispositif Wiley Mac-Laren accélèrent et focalisent temporellement les agrégats. Le réflectron est utilisé soit pour améliorer davantage la focalisation soit comme un simple réflecteur pour étudier la fragmentation des agrégats. La pression dans tout le dispositif reste inférieure à 10^{-5} bar en fonctionnement grâce à deux pompes primaires et des pompes turbomoléculaires.

Le jet d'agrégats contient à la fois des ions (positifs ou négatifs) et des agrégats neutres. Il faut distinguer deux protocoles expérimentaux selon qu'on désire étudier les agrégats neutres ou les ions. Si on étudie les agrégats neutres, on élimine les ions à la sortie de l'enceinte à l'aide de plaques de déviation (3) placées de part et d'autre du jet. Les agrégats neutres sont ionisés entre les deux premières plaques du dispositif Wiley Mac Laren auxquelles est appliquée une tension continue. Si on étudie les ions, les plaques de déviation (3) ne sont évidemment plus utilisées et les tensions appliquées aux plaques d'accélération (5) sont pulsées lorsque les ions se trouvent entre les deux premières plaques. Selon le signe des potentiels imposés sur les plaques d'accélération et les plaques du réflectron, on détecte les ions positifs ou négatifs.

Avec ce dispositif, on obtient des spectres de masse ; ces derniers, qui donnent l'abondance des agrégats en fonction de leur composition, nous renseignent sur les propriétés de stabilité relative des agrégats d'une masse par rapport à une autre. Par ailleurs, on peut étudier les agrégats par spectroscopie d'ionisation [11], soit à un photon pour obtenir les potentiels d'ionisation, soit à deux photons pour obtenir les spectres d'absorption vers des états excités stables. Pour étudier l'absorption vers des états excités métastables on utilise une méthode de photo-dépopulation. Par ailleurs, on peut déterminer l'énergie de photodétachement d'un électron pour les agrégats négatifs. Enfin, on peut étudier la fragmentation d'ions métastables. Toutes ces méthodes seront présentées à la fin du chapitre.

1.2 Production d'agrégats

Le dispositif que nous utilisons ici est une source à vaporisation laser dont le principe a été initialement proposé par Smalley et coll. [30]. Un laser pulsé vaporise une fraction du matériau à étudier (ici un barreau de bromure d'argent) dans une petite cavité de quelques mm^3 , appelée chambre de vaporisation, alors que quasi-simultanément l'ouverture d'une vanne pulsée remplit cette cavité en introduisant un gaz neutre sous pression (figure 1.2). Ce gaz, appelé gaz porteur, a un double rôle : d'une part, ses collisions avec les particules vaporisées facilitent la thermalisation et initient la formation des agrégats. D'autre part, il va former un jet supersonique en subissant une détente à la sortie de la chambre, et ainsi entraîner les agrégats dans la zone du

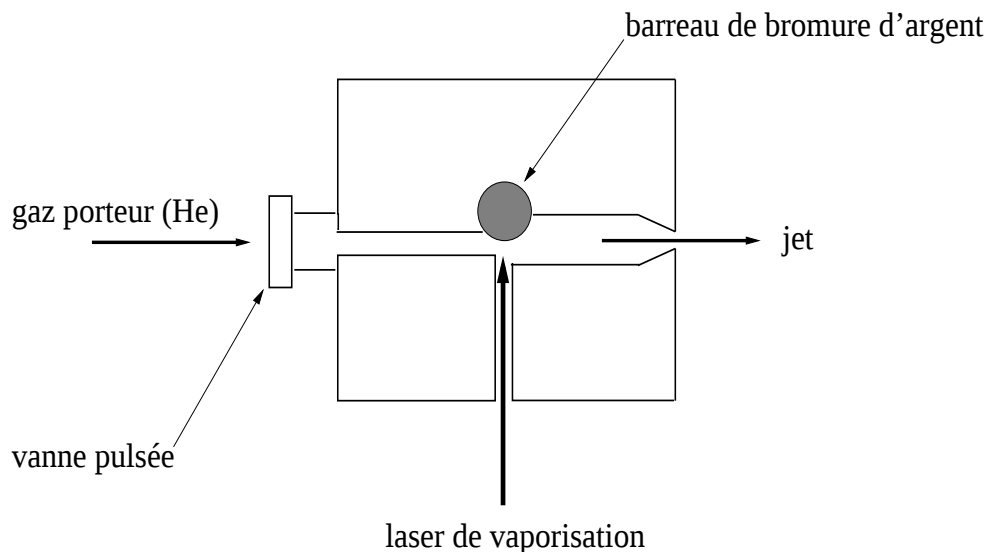


FIG. 1.2 – Schéma de la chambre de vaporisation. Le barreau de bromure d'argent est vaporisé par un laser Nd :YAG. Le gaz porteur, introduit par une vanne, entraîne les agrégats dans un jet moléculaire à l'extérieur de la chambre.

spectromètre de masse. La formation des agrégats commence dans la chambre de vaporisation et continue lorsque le mélange subit la détente. La vitesse du jet est de l'ordre de 1300 ms^{-1} avec de l'hélium comme gaz porteur avec une dispersion de l'ordre de 300 ms^{-1} .

Un avantage de cette source est de pouvoir, a priori, former n'importe quels types d'agrégats, y compris des agrégats mixtes, il suffit pour cela d'avoir à disposition un barreau du matériau désiré. Toutefois, pour former des agrégats mixtes, on peut aussi mélanger un des constituants avec le gaz porteur. Par exemple, pour former des agrégats de fluorure d'argent, on injecte le fluor sous forme d'hexafluorure de soufre (SF_6) mélangé au gaz porteur, et on vaporise un barreau d'argent. Le fluor atomique est obtenu par dissociation de SF_6 sous l'action du laser de vaporisation.

Le laser de vaporisation est un laser Nd :YAG généralement doublé en fréquence (532 nm), mais on l'utilise parfois à 355 nm ou 266 nm. La durée de l'impulsion est de l'ordre de 10 ns avec une énergie de l'ordre du mJ. Le barreau est animé d'un mouvement d'aller-retour hélicoïdal afin de déplacer l'impact laser à chaque impulsion, et ce, en vue de ne pas modifier les conditions de vaporisation. Les arrivées du laser et du gaz porteur dans la chambre se font par deux orifices d'un diamètre de 1 mm. La pression en aval du gaz porteur peut varier de 1 à 15 bars. En augmentant cette pression, dans une certaine mesure, on favorise la thermalisation et donc la formation de plus gros agrégats. Par ailleurs, la pression est plus faible pour former les ions que pour former les agrégats neutres. La durée d'ouverture de la vanne pulsée est d'environ $300 \mu\text{s}$. La pression maximale dans la chambre est estimée à environ 0.3 bar [11].

La vaporisation laser est une interaction violente dont les conditions thermodynamiques

(pression et température) sont mal définies et très instables. En général, elle crée à la fois des agrégats neutres et des ions. Lorsqu'on désire étudier les agrégats neutres, on élimine les ions à la sortie de la chambre de vaporisation par deux plaques métalliques ((3) sur le schéma expérimental de la figure 1.1), placées de part et d'autre du jet dont l'une est à la masse et l'autre à un potentiel de 300 Volts. Une fraction du jet rentre ensuite dans la zone du temps de vol à travers un écorceur d'un millimètre de diamètre (4).

1.3 Spectrométrie par temps de vol

1.3.1 Principe du spectromètre de masse

Le jet moléculaire contient des agrégats de différentes tailles et nous devons les trier en masse pour les étudier. Pour cela, on utilise la spectrométrie par temps de vol dont le principe est d'accélérer les agrégats et de mesurer le temps qu'ils mettent pour atteindre le détecteur après un vol libre (non soumis à un champ électrique). L'accélération subie, et donc le temps de vol, dépendent de la masse de l'agrégat. Par conséquent, deux agrégats de masses différentes ne seront donc pas détectés aux mêmes instants. Cette méthode a l'avantage de permettre l'acquisition d'un spectre complet (toutes les masses) à chaque tir laser.

Le dispositif d'accélération est constitué de plaques métalliques ((5) sur la figure 1.1) portées à des potentiels différents, et n'accélèrent donc que les particules chargées. Deux protocoles expérimentaux sont possibles. On peut étudier soit les agrégats déjà chargés, soit les agrégats neutres à condition de les ioniser lorsqu'ils se trouvent entre les plaques accélératrices. Dans le premier cas, il faut appliquer des pulses de tension aux plaques de manière à n'appliquer un champ que lorsque les agrégats sont entre les plaques. Dans le second cas, on applique des tensions continues ; les agrégats neutres pénètrent entre les plaques et sont ionisés sous l'action d'un laser.

Le champ électrique fournit à un agrégat une énergie potentielle $E_p = qV$, q étant la charge de l'agrégat et V étant le potentiel électrique (typiquement de quelques milliers de Volts) à l'endroit où l'agrégat a été ionisé. Après l'accélération un agrégat de masse m acquiert une vitesse v :

$$v = \sqrt{\frac{2E_p}{m}}. \quad (1.1)$$

Pour parcourir la distance D qui le sépare du détecteur, il lui faudra un temps $t(m)$ qui dépend de la racine carrée de sa masse :

$$t(m) = D\sqrt{\frac{m}{2E_p}}. \quad (1.2)$$

En pratique, chaque masse donne un pic d'une largeur non nulle, si bien que les pics associés à des masses relativement proches peuvent se recouvrir, et ne plus être distinguables. On définit

la résolution d'un spectromètre à temps de vol comme sa capacité à séparer deux agrégats de masse voisine. Elle est donnée par la valeur de m telle que le pic provenant de la masse m et celui provenant de la masse $m + 1$ ne sont plus distinguables, leur largeur devenant plus importante que l'intervalle les séparant. L'écart du temps d'arrivée entre deux masses consécutives est :

$$\Delta(t) = t(m + 1) - t(m) = \frac{D}{2\sqrt{2E_p m}}. \quad (1.3)$$

Cet écart diminue lorsque la masse augmente.

Pour améliorer la résolution, on peut soit diminuer l'écart entre les pics soit diminuer la largeur des pics. La première option est limitée par les contraintes expérimentales. Par conséquent on s'appliquera plutôt à diminuer la largeur des pics. Nous allons maintenant recenser les principales causes de l'élargissement des pics et les solutions que nous avons apportées pour le limiter.

1.3.2 Dispersion spatiale et montage Wiley Mac-Laren

La première cause d'élargissement des pics est la dispersion spatiale des agrégats lorsqu'on pulse les plaques d'accélération (dans le cas de la détection des ions) ou lorsqu'on ionise les agrégats neutres.

Plaçons nous tout d'abord dans le cas où on détecte les agrégats neutres après les avoir ionisés entre les plaques accélératrices (figure 1.3). Dans ce cas, la dispersion spatiale Δx des agrégats est égale à la largeur du laser d'ionisation (quelques millimètres). Les agrégats ionisés

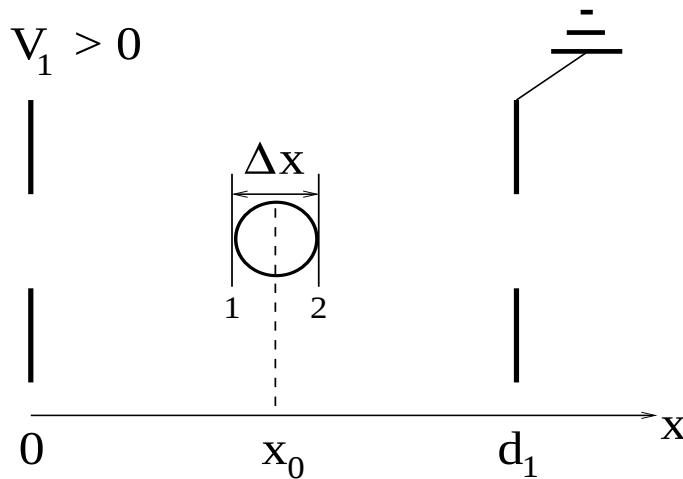


FIG. 1.3 – Accélérateur électrostatique dans le protocole de détection des agrégats neutres. La section du laser d'ionisation est représenté par un cercle. Tous les agrégats qui se trouvent à l'intérieur sont ionisés. Les agrégats placés en position 1 acquièrent une plus grande vitesse que ceux placés en position 2, mais ont une plus longue distance à parcourir.

en position 1 acquièrent une plus grande énergie, et donc une plus grande vitesse, que ceux ionisés en position 2. Par contre, ils doivent parcourir un chemin plus long. Ils rejoindront les agrégats plus lents en un point appelé point de focalisation. En ajustant les tensions appliquées, on peut choisir la distance de focalisation. Nous allons donc faire en sorte que les temps d'arrivée sur le détecteur des agrégats partis d'une position voisine de x_0 soient les plus proches possibles. Ceci conduit à la condition suivante :

$$\left(\frac{\partial t_{\text{arrivée}}}{\partial x} \right)_{x_0} = 0. \quad (1.4)$$

Cependant les performances d'un tel dispositif où l'on utilise un seul champ électrique sont relativement limitées. Pour améliorer les performances, le dispositif d'accélération est constitué de trois plaques définissant deux zones d'accélération (figure 1.4). Ce montage est connu sous le nom de montage Wiley Mac-Laren [31]. Les plaques sont portées à des potentiels $|V_1| > |V_2| > V_3 = 0$. Les distances entre les plaques sont respectivement $d_1 = 10$ mm et $d_2 = 15$ mm. Les plaques, de forme circulaire, sont dotées d'un maillage conducteur extrêmement fin (grilles en nickel) pour laisser passer les agrégats tout en assurant une bonne homogénéité du champ électrique.

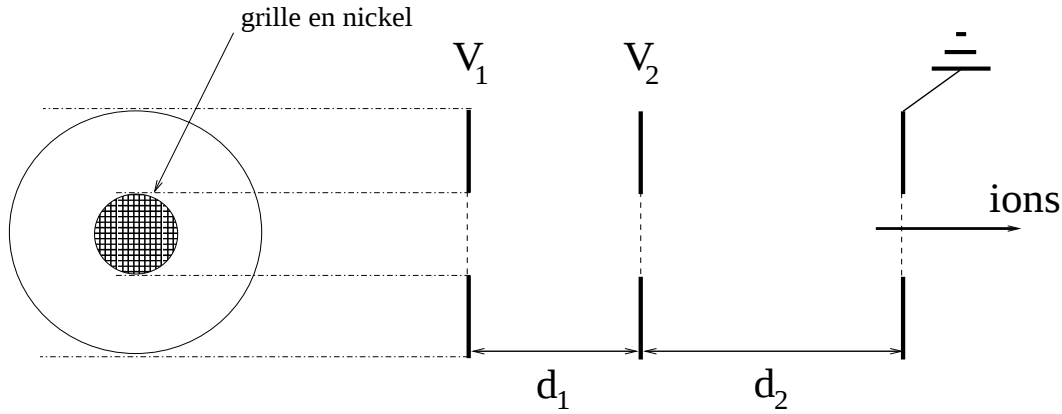


FIG. 1.4 – Montage Wiley Mac-Laren. Cet accélérateur à deux champs électrostatiques permet une meilleure focalisation qu'un accélérateur simple. Les agrégats sont ionisés entre les deux premières plaques, puis accélérés successivement par deux champs électriques. Dans notre montage $d_1 = 10$ mm et $d_2 = 15$ mm. Les plaques sont dotées d'une grille en nickel pour assurer une bonne homogénéité du champ électrique.

Pour l'étude des ions le montage est similaire, mais cette fois-ci les plaques accélératrices V_1 et/ou V_2 sont pulsées lorsque les ions sont dans la première zone d'accélération. La dispersion spatiale Δx est l'étendue du paquet d'ions présent entre les plaques et est donc en général égale à la distance d_1 . Notons qu'avec les tensions que nous utilisons les ions qui sont au delà de la

deuxième plaque V_2 au moment des pulses ne contribuent pas au signal détecté car ils ne sont pas focalisés.

Les agrégats une fois accélérés peuvent être détectés sur un premier détecteur ((6) sur la figure 1.1) après un vol libre d'environ 1,50 m. Dans ce cas, on obtient l'image de la population à la sortie du dispositif Wiley Mac Laren. En général, les agrégats sont renvoyés vers un second détecteur (8) par un réflectron (7), dont le rôle est explicité dans le paragraphe suivant, et parcourent ainsi près de 2 m de vol libre. On obtient alors l'image de la population à l'entrée du réflectron.

1.3.3 Dispersion en vitesse et réflectron

Précédemment, nous avons négligé la dispersion en vitesse initiale des agrégats (au moment de l'accélération). On peut montrer que la dispersion en vitesse à la sortie de la source est sensiblement la même que celle des atomes du gaz porteur, et ce indépendamment de leur masse [11]. Il est évident que deux agrégats de même masse, accélérés depuis la même position x_0 , auront des temps de vol différents si leurs vitesses avant l'accélération ne sont pas identiques. Nous allons maintenant expliciter une méthode permettant de compenser cette dispersion.

Avant l'accélération, l'agrégat a une énergie cinétique initiale E_i , que nous avons précédemment négligée car elle est très faible devant l'énergie E_p fournie par l'accélération. Cette énergie a une certaine dispersion ΔE_i autour d'une valeur moyenne E_{io} de sorte que $E_i = E_{io} + \Delta E_i$. Le temps pour atteindre le détecteur placé à une distance D , précédemment donné par l'équation (1.2), devient :

$$t(m) = D \sqrt{\frac{m}{2(E_p + E_{io} + \Delta E_i)}}. \quad (1.5)$$

Bien que la dispersion en énergie initiale ΔE_i soit négligeable en première approximation, elle cause un élargissement des pics non négligeable pour les grandes masses.

Pour corriger cette dispersion nous utilisons un réflecteur électrostatique couramment appelé réflectron. Le principe est de ralentir et de repousser en arrière les agrégats à l'aide d'un champ électrique. Considérons deux particules identiques ayant gagnées la même énergie électrostatique lors de l'accélération mais ayant une énergie initiale E_i différente (figure 1.5), elles n'ont donc pas tout à fait la même vitesse. Celle ayant la plus grande vitesse entrera plus tôt dans la zone de tension du réflectron mais parcourra un trajet plus long avant de faire demi-tour et pourra donc ressortir après la particule lente. En choisissant correctement le potentiel, on peut faire en sorte que le point de focalisation où la particule rapide rejoint la particule lente soit situé au niveau du détecteur.

En fait, comme dans le dispositif Wiley Mac-Laren, la focalisation est meilleure en utilisant

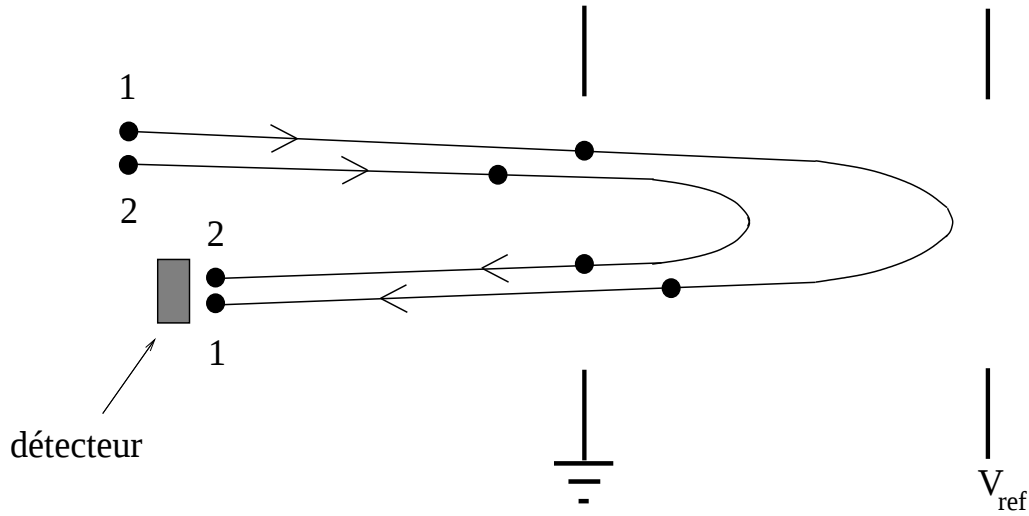


FIG. 1.5 – Schéma de principe du réflectron. La particule rapide (1) fait demi-tour plus loin que la particule lente (2), et ressort donc plus tard du réflectron. La tension V_{ref} peut être choisie de manière que la particule (1) rattrape la particule (2) sur le détecteur.

deux champs électriques [32], on obtient alors un point d'inflexion dans la courbe de dispersion :

$$\frac{\partial t}{\partial E} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 t}{\partial E^2} = 0, \quad (1.6)$$

E étant l'énergie initiale de l'agrégat.

Par ailleurs en utilisant le réflectron le temps de vol d'un agrégat n'est plus proportionnelle à la racine carrée de la masse, mais est correctement approximé par :

$$t(m) = \alpha\sqrt{m} + \beta m^{3/2}, \quad (1.7)$$

avec $\beta \ll \alpha$.

La qualité du réflectron dépend fortement de l'homogénéité des champs électriques. C'est pourquoi, en sus des trois plaques qui délimitent les deux zones de champs, des plaques supplémentaires sont intercalées, reliées entre elles par un pont de résistance. Les tensions appliquées au réflectron dépendent des tensions d'accélération utilisées dans le montage Wiley Mac-Laren. Dans notre montage, les zones de champ du réflectron sont respectivement de 5 cm et 15 cm.

Afin d'éviter les collisions entre les agrégats entrant et sortant et afin de ne pas placer le détecteur sur le trajet aller des agrégats, le réflectron est incliné d'un angle de 1.5 degrés par rapport à l'axe du jet.

1.3.4 Résolution

Avec notre dispositif, on obtient une résolution d'environ 1000 uma pour la détection des ions, et d'environ 3500 uma pour la détection des neutres. La figure 1.6 montre le signal associé à l'agrégat Ag_9Br_7^+ qui a une masse d'environ 1530 uma. Les différents pics correspondent à différentes proportions d'isotopes de l'argent et du brome. Sur la figure, l'écart entre deux pics consécutifs est de 2 uma, par conséquent la résolution est supérieure à 765 uma.

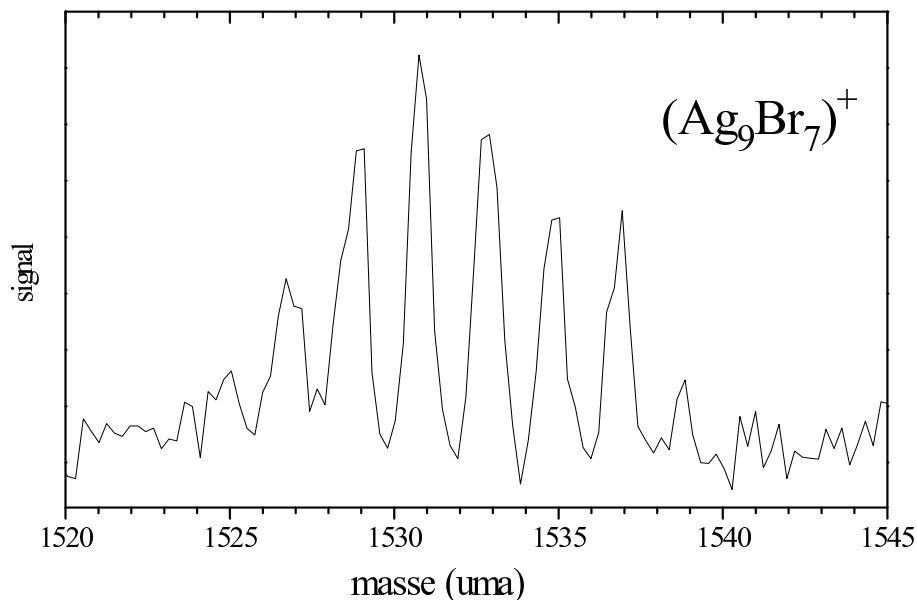


FIG. 1.6 – Signal associé à Ag_9Br_7^+ . Le pic le plus intense correspond à une masse de 1530 uma, ce qui est la masse de $(8 \text{ Ag}^{109} + \text{Ag}^{107} + 7 \text{ Br}^{79})$. L'écart entre deux pics consécutifs est de 2 uma, les pics étant très bien séparés, la résolution est donc supérieure à 765.

1.3.5 Analyse de la forme temporelle du paquet d'agrégats

La résolution est nettement moins bonne quand on étudie les ions que lorsqu'on étudie les agrégats neutres à cause d'une plus grande dispersion spatiale. En effet, nous avons vu que la dispersion spatiale est égale à la distance séparant les plaques d'accélération dans le cas des ions, et est égale au diamètre du faisceau laser d'ionisation dans le cas des agrégats neutres. Nous avons cherché à améliorer la résolution de la détection des ions. Pour cela, nous avons simulé la forme d'un pic de masse et sa variation avec certains paramètres pour trouver quels ions, parmi ceux accélérés, sont focalisés sur le détecteur. Par ailleurs, ces calculs ont montré que l'utilisation d'un seul champ accélérateur couplé à un réflectron, permet d'obtenir une résolution convenable tout en évitant la pollution éventuelle des ions accélérés par le deuxième champ.

Pour simuler la forme d'un pic, nous avons besoin de modéliser la montée du pulse haute tension, ainsi que les effets de la dispersion spatiale et de la dispersion en vitesse initiale. La montée du pulse de la première plaque d'accélération est modélisée par la fonction représentée sur la figure 1.7 avec un temps de montée de l'ordre de 200 ns.

Pour analyser les dispersions, nous avons utilisé un montage Wiley Mac-Laren à un seul champ, la 2ème et la 3ème plaques étant portées toutes les deux à la masse. On peut considérer en première approximation que les deux dispersions, en vitesse et en position, n'ont pas les mêmes effets sur un pic. La dispersion en vitesses initiales est presque entièrement compensée par le réflectron et influence essentiellement la largeur des pics et très peu le signal total. Nous utilisons une distribution en vitesses de la forme :

$$N(v) \propto v^{1.2} \exp(-v^{3.2}) \quad (1.8)$$

qui reproduit bien la largeur des pics dans les conditions de focalisation optimale, c'est à dire en appliquant les tensions qui maximisent le signal (figure 1.7).

La distribution en positions initiales agit fortement sur l'intensité total du signal car elle est liée au nombre d'agrégats présents dans la zone d'accélération qui seront susceptibles d'être détectés. Dans les conditions de focalisation optimale cette dispersion a peu d'influence sur la forme du pic. Pour déterminer la distribution spatiale des agrégats, nous n'avons pas travaillé dans les conditions de focalisation maximale, nous avons au contraire modifié les tensions du réflectron de manière à déformer les pics pour qu'ils aient une structure plus caractéristique. L'évolution du pic en fonction du retard d'activation du pulse d'accélération dépend fortement de la forme du paquet d'agrégats et en particulier de la pente en chaque point. Nous avons modélisé la distribution spatiale des agrégats de manière à reproduire l'évolution d'un pic avec ce délai (figure 1.8). Pour cela, nous avons dû utiliser deux fonctions de type gaussienne, une pour reproduire la montée et une pour reproduire la descente du paquet d'agrégats (figure 1.7). Avec cette modélisation le paquet d'agrégats s'étend sur environ 30 μs , ce qui est en parfait accord avec les observations expérimentales.

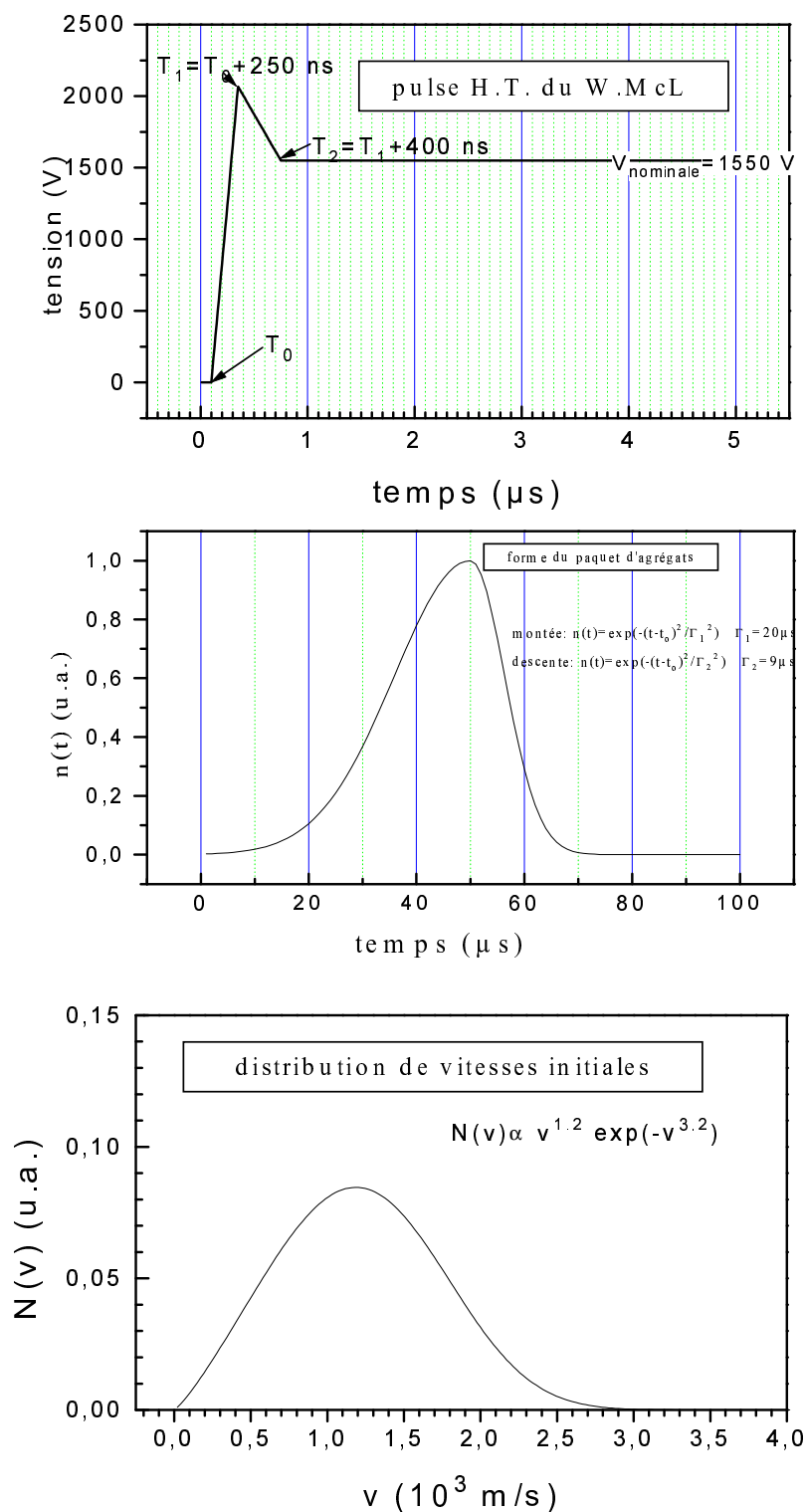


FIG. 1.7 – Modélisation de la montée du pulse haute tension de la plaque d'accélération, de la forme du paquet d'agrégats et de la distribution en vitesses initiales.

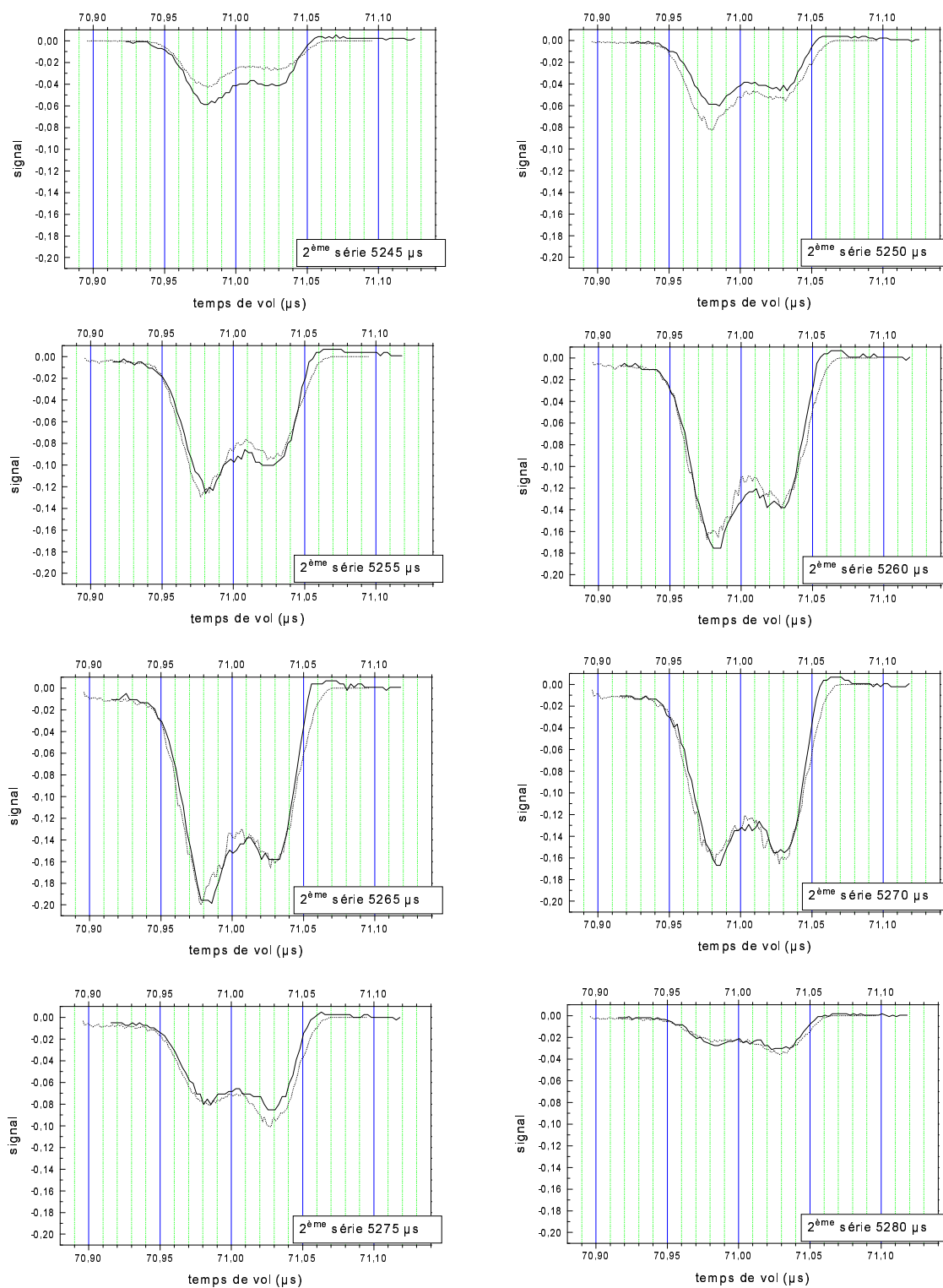


FIG. 1.8 – Évolution du pic de Ag_3F_2^+ en fonction du retard du pulse haute tension de la plaque d'accélération (portée à 3000 V). Les tensions du réflectron sont 2000 V et 3511 V. Les résultats de la simulation (en pointillés) reproduisent très bien les résultats expérimentaux (en noir foncé).

Avec ces distributions nous pouvons déterminer la position des agrégats détectés au moment du pulse de la tension d'accélération. Dans tous les cas, seuls les agrégats compris entre les 2 premières plaques sont focalisés. La figure 1.9 donne le temps de vol des agrégats en fonction de leur position entre les plaques d'accélération pour différentes tensions et la forme du pic correspondant. On remarque que la focalisation est dû à un point d'inflexion qui concentre les agrégats autour d'un point central. Dans le cas 1 ($V_1=4000$ V, $V_2=0$ V), on détecte uniquement des agrégats compris dans un intervalle de 2 mm. Le pic correspondant est donné sur la dernière figure. Dans le cas 2, on détecte plus d'agrégats puisqu'on détecte les agrégats compris dans un intervalle de 5 mm. Dans le cas 3, tous les agrégats compris entre les 2 premières plaques sont focalisés et participent au pic ; le signal est nettement plus important mais le pic est beaucoup plus large et donc la résolution est moins bonne. Par conséquent on doit faire un compromis entre d'une part une grande intensité et d'autre part une bonne résolution.

En pratique, on a souvent besoin d'une bonne résolution et on préférera se placer dans le cas 1. De plus, dans cette configuration, les conditions expérimentales sont un peu plus simple car on ne pulse pas la 2ème plaque qui est portée à la masse.

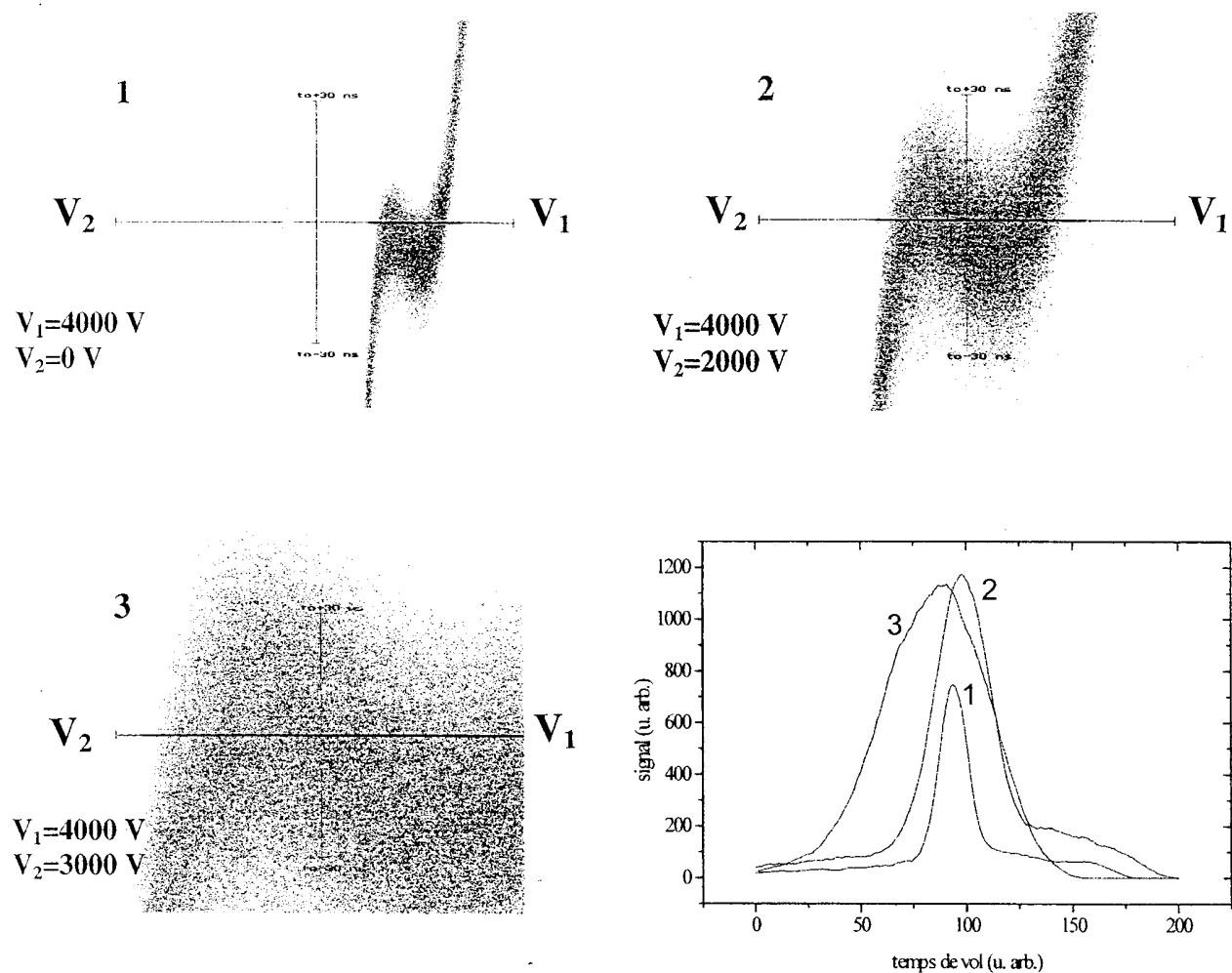


FIG. 1.9 – Les trois premières figures donnent le temps de vol des agrégats détectés en fonction de leur position entre les plaques d'accélération au moment du pulse en utilisant les dispersions initiales en positions et vitesses données sur la figure 1.7. La dernière figure donne la forme des pics correspondants (en unités arbitraires).

1.4 Détection des agrégats

1.4.1 Présentation du détecteur

Après avoir été triés en masse, les agrégats sont détectés à l'aide de galettes de micro-canaux placées en (6) et (8) sur le schéma de la figure 1.1. Ces détecteurs sont des convertisseurs amplificateurs particules-électrons dont le principe est le même que celui d'un photomultiplicateur. Les galettes de 50 mm de diamètre et de 0.8 mm d'épaisseur sont transpercées d'une multitude de microcanaux de 20 μm de diamètre. Ces microcanaux sont inclinés de 8 degrés par rapport à la surface de la galette. Lorsqu'une particule arrive sur la galette, elle heurte la surface d'un micro-canal et arrache des électrons. Ces électrons sont eux-même accélérés par la différence de potentiels appliqués de part et d'autre de la galette, et du fait que le microcanal est incliné, ils refrappent la paroi, arrachant ainsi d'autres électrons, et ainsi de suite jusqu'à la sortie des électrons de la galette, où ils atteignent un collecteur (d'un diamètre identique à celui de la galette pour récupérer le maximum de signal). L'amplification ainsi obtenue dépend de la tension appliquée, elle est d'environ $32 \cdot 10^3$ pour 1000 Volts pour une galette (c'est à dire $32 \cdot 10^3$ électrons émis pour une particule incidente). Pour augmenter ce gain, nous utilisons deux galettes montées en séries, le gain est donc de $(32 \cdot 10^3)^2$.

1.4.2 Montage du détecteur

Pour ne pas perturber le temps de vol libre des agrégats le détecteur, polarisé à -2200 V, doit être entièrement blindé. L'entrée des ions se fait donc à travers une grille maintenue à la masse. Le circuit de polarisation des galettes est alimenté comme schématisé sur la figure 1.10. Si les particules à détecter sont chargées positivement, elles seront accélérées par le champ électrostatique qui règne entre la grille de blindage et la première plaque de polarisation. Par conséquent, leur énergie cinétique sera augmentée et donc l'efficacité de la détection sera améliorée. Par contre si les particules sont chargées négativement, elles seront freinées et l'efficacité de détection sera réduite.

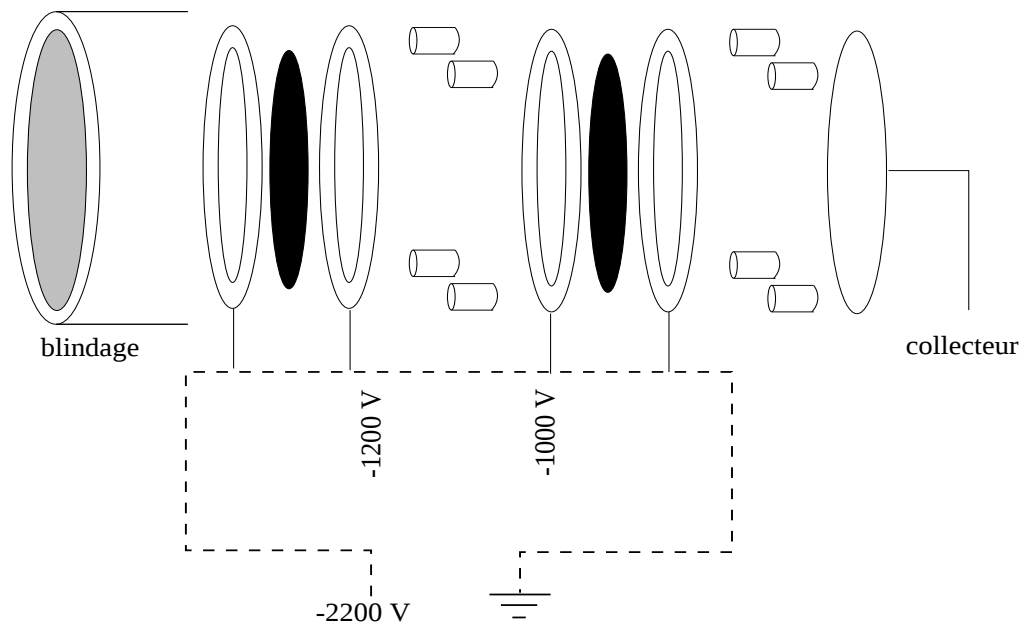


FIG. 1.10 – Montage du détecteur. La polarisation des galettes de micro-canaux (en noir) est assurée par un pont diviseur schématisé par des pointillés.

1.4.3 Stockage des données

Le signal électrique émis par les galettes de micro-canaux est éventuellement amplifié (préamplificateur EGG ORTEC VT120) puis numérisé et moyenné par un oscillateur rapide (Lecroy 300 MHz). Le moyennage des données est imposé par l'aspect statistique de la production, et le cas échéant de l'ionisation, des agrégats. Habituellement, il est effectué sur 100 à 500 spectres de masse. Une fois sur support informatique, les données sont traitées par des programmes spécifiques que nous développons.

1.5 Synchronisation des appareils

L'un des principaux réglages du montage est la synchronisation des délais d'activation des différents éléments (vanne pulsée, lasers, tension pulsée...). Cette synchronisation est gérée par une carte (National Instrument TiO10) qui génère des signaux TTL décalés les uns par rapport aux autres avec une précision de 0.2 à 1 μ s. La fréquence de fonctionnement de l'expérience peut varier de 2,5 à 10 Hz. Un exemple de synchronisation est donné sur la figure 1.11.

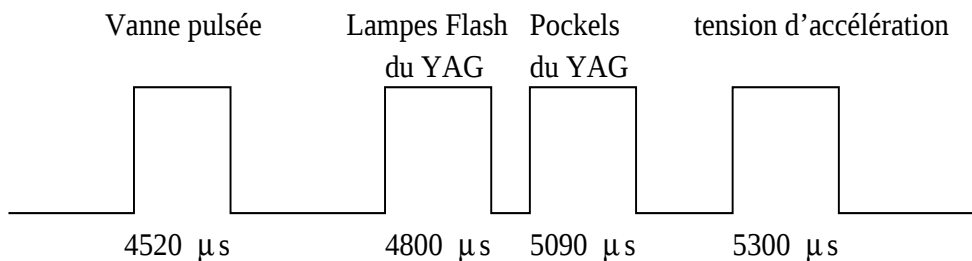


FIG. 1.11 – Synchronisation de la vanne pulsée, du laser de vaporisation et de la tension d'accélération pulsée. Le signal de départ est donné par l'ouverture de la vanne, qui reste ouverte environ 230 μs , suivi par le déclenchement des lampes flash qui pompent le cristal du laser YAG. L'ouverture des pockels du laser entraîne la vaporisation du barreau. Les plaques d'accélération sont pulsées 210 μs après le tir du YAG.

1.6 Les lasers

La vaporisation du barreau de bromure d'argent est assuré par un laser Nd :YAG émettant à 1064 nm et que l'on peut accorder avec des cristaux à 532, 355 ou 266 nm. Sa puissance maximale est de 300 mJ à 1064 nm et 150 mJ à 532 nm. Sa largeur spectrale est de l'ordre du cm^{-1} et son jitter inférieur à 0,5 ns. L'énergie utilisée pour la vaporisation est de l'ordre de 1 à 3 mJ par impulsion. Pour des puissances plus faibles, on ne produit pas ou peu d'agrégats, et pour des puissances plus élevées on ne forme que de petits agrégats.

L'excitation ou l'ionisation des agrégats se font par l'intermédiaire de lasers permettant de couvrir une large gamme spectrale. Nous disposons de deux lasers à colorants qui permettent de balayer continûment une gamme de longueur d'onde de 400 à 800 nm. Cette gamme peut être étendue jusqu'à 220 nm en utilisant un cristal doubleur. Ces lasers sont pompés par un laser excimère (XeCl, 308 nm) pouvant fournir jusqu'à 400 mJ d'énergie par impulsion de 10 ns. Pour les grandes longueurs d'onde, on dispose laser OPO pompé par un laser Nd :YAG triplé en fréquence (355 nm) et accordable de 470 à 690 nm et de 740 à 1250 nm.

1.7 Étude des agrégats

Nous allons maintenant présentés rapidement les quantités auxquelles on peut avoir accès :

- les spectres de masse,
- l'énergie d'ionisation,
- la spectroscopie d'ionisation résonante à un ou deux photons,
- la spectroscopie de photodépopulation,
- l'énergie de photodétachement,

- la fragmentation métastable.

1.7.1 Spectre de masse

L'intensité d'un pic est reliée à la stabilité relative des agrégats, aux mécanismes d'évaporation, et aussi au potentiel d'ionisation dans le cas des agrégats neutres. La distribution en masse peut mettre en évidence des agrégats contenant un nombre particulier d'atomes, appelé nombre magique, pour lesquels les énergies de cohésion sont particulièrement élevées, à cause par exemple de facteurs purement géométriques ou électroniques ; cette stabilité se traduira sur les spectres par des pics très intenses. Ainsi, pour les agrégats métalliques, les spectres de masse ont mis en évidence des nombres magiques associés au remplissage des couches électroniques prédites par le modèle du jellium pour les petits agrégats [33, 34, 35], et des nombres magiques associés aux fermetures de couches atomiques pour les agrégats de quelques milliers d'atomes [36].

Des nombres magiques existent aussi dans les spectres de masse d'autres types d'agrégats, par exemple les agrégats ioniques. Ces derniers donnent des spectres très différents de ceux des métaux. Les spectres d'halogénures d'alcalin mettent en évidence des comportements d'origine structurale. Les agrégats de fluorure de sodium ont des structures basées sur des formes cubiques qui maximisent l'énergie électrostatiques entre les ions Na^+ et F^- . Sur les spectres de masse, les agrégats parfaitement cubiques donneront des pics très intenses. La figure 1.12 représente un spectre d'ions positifs de fluorure de sodium où les pics les plus intenses correspondent à des empilements de type parallélépipédique, par exemple $\text{Na}_{23}\text{F}_{22}$ a une structure $3 \times 3 \times 5$.

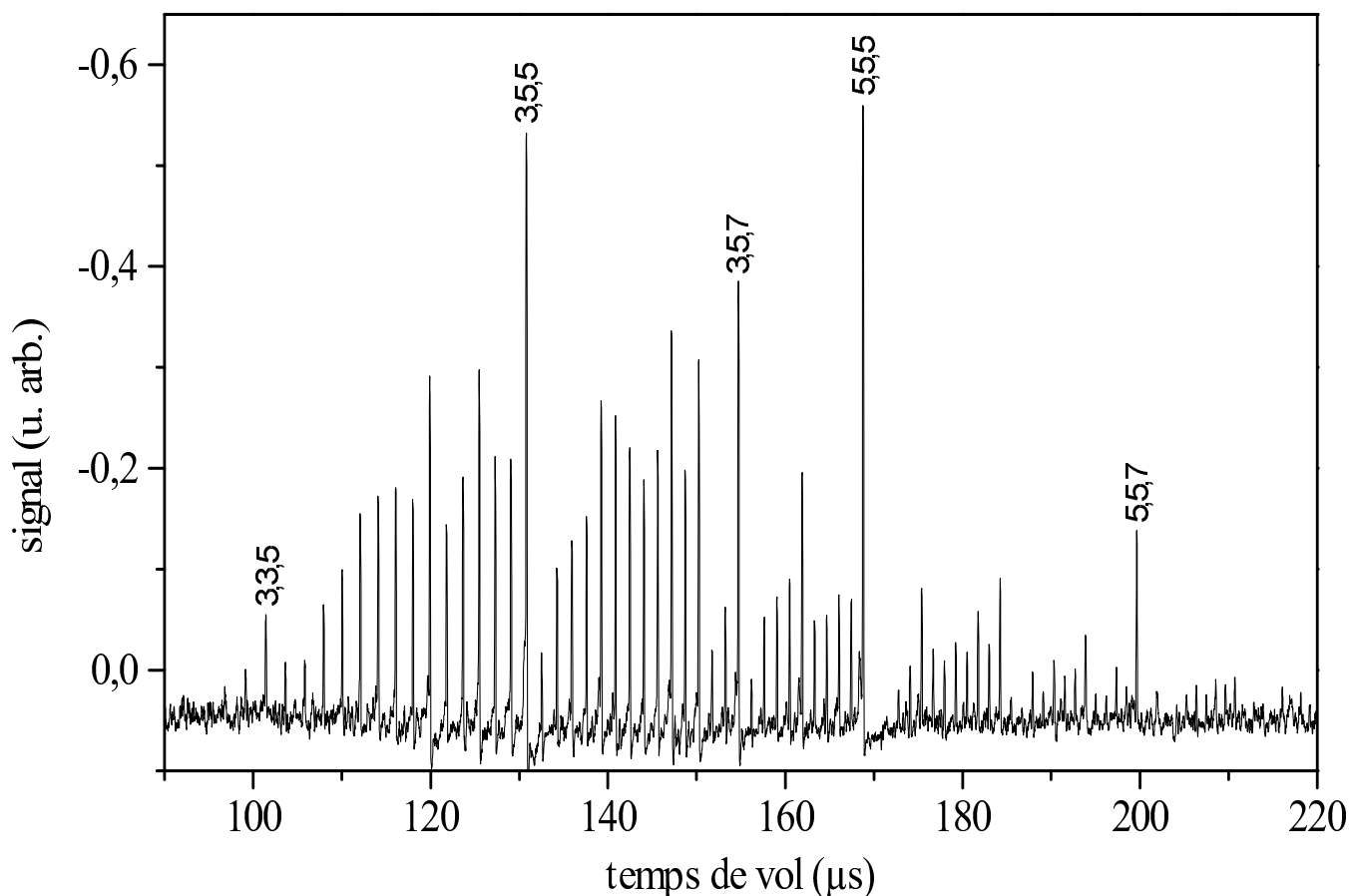


FIG. 1.12 – Spectre de masse d'ions positifs de fluorure de sodium obtenu avec du néon comme gaz porteur. Les pics correspondent à des agrégats de type $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$. Les plus intenses correspondent à des structures de type parallélépipédique : $\text{Na}_{23}\text{F}_{22}^+$, $\text{Na}_{38}\text{F}_{37}^+$, $\text{Na}_{53}\text{F}_{52}^+$, $\text{Na}_{63}\text{F}_{62}^+$ et $\text{Na}_{88}\text{F}_{87}^+$ ont respectivement une structure $3 \times 3 \times 5$, $3 \times 5 \times 5$, $3 \times 5 \times 7$, $5 \times 5 \times 5$ et $5 \times 5 \times 7$.

1.7.2 Énergie d'ionisation

A la sortie de la chambre de vaporisation et après l'écorceur, les agrégats contenus dans le jet peuvent interagir avec un laser placé entre les deux premières plaques d'accélération du montage Wiley Mac-Laren. On peut ainsi obtenir l'énergie d'ionisation dans la gamme d'énergie couverte par nos lasers (de 220 à 1250 nm).

Contrairement au cas des atomes, les seuils d'ionisation des agrégats ne sont pas très abrupts. Il convient de distinguer le potentiel vertical et le potentiel adiabatique (figure (1.13)). Le potentiel d'ionisation vertical est la différence entre l'énergie de l'agrégat neutre et celle de l'ion calculée à la géométrie du neutre, c'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron de l'agrégat neutre sans mouvement des noyaux. Le potentiel d'ionisation adiabatique est la différence d'énergie entre l'espèce neutre et l'ion, tous les deux pris dans leur état fondamental. Ces deux valeurs peuvent être très différentes lorsque le neutre et l'ion n'ont pas la même

structure. Expérimentalement, les potentiels d'ionisation mesurés sont compris entre la valeur adiabatique et la valeur verticale suivant les états vibrationnels de l'agrégat neutre et de l'ion mis en jeu.

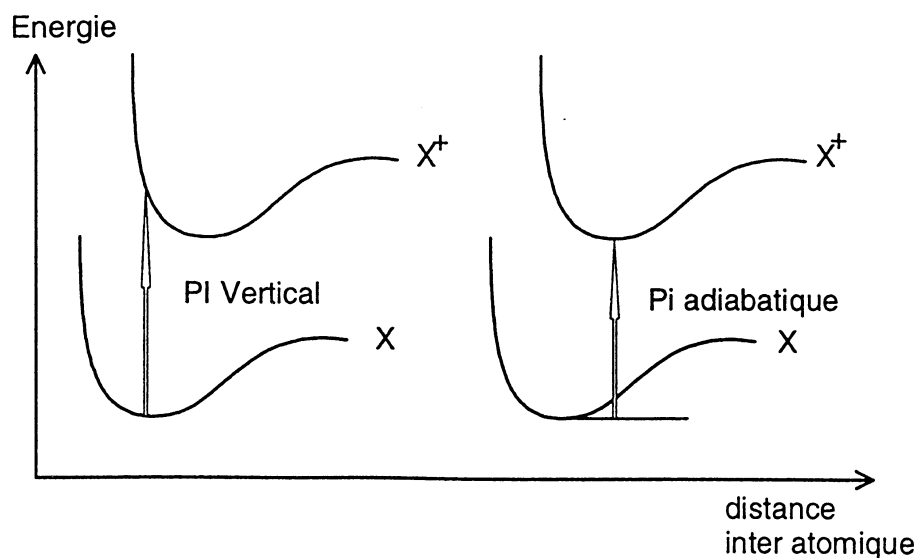


FIG. 1.13 – Potentiels d'ionisation vertical et adiabatique.

1.7.3 Spectroscopie d'ionisation

On peut obtenir le spectre d'absorption des agrégats, dans la gamme d'énergie couverte par nos lasers (de 220 à 1250 nm), par deux méthodes que nous allons brièvement décrire : l'absorption résonante à deux photons qui donne accès aux états excités stables, et la méthode de photodépopulation qui permet d'accéder aux états dissociatifs. Ces méthodes sont présentées plus en détails dans la thèse de Ph. Poncharal [11].

Spectroscopie d'ionisation résonante à deux photons

Cette méthode ne peut être utilisée dans notre dispositif expérimental uniquement pour les agrégats neutres. Le principe de l'ionisation résonante à deux photons (R2PI en anglais) est représenté sur la figure (1.14) : un premier photon amène l'agrégat dans un état excité, puis un second photon l'ionise, la somme des énergies des deux photons étant supérieure ou égale au potentiel d'ionisation de l'agrégat. Deux cas sont possibles. Si l'énergie du premier photon est incluse dans une bande d'absorption de l'agrégat (cas (a)), il est absorbé et l'agrégat sera ionisé par un second photon puis accéléré et détecté (sauf si l'état ionique atteint n'est pas stable, auquel cas on ne détecte rien). Sinon, il ne sera pas absorbé (cas (b)) et l'agrégat ne sera pas

déecté.

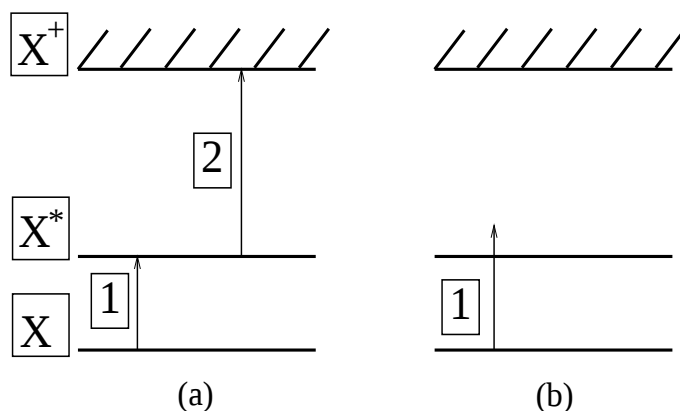


FIG. 1.14 – *Principe de spectroscopie R2PI : lorsque le premier photon peut exciter de façon résonante l'agrégat, il est absorbé et l'agrégat est ionisé par un deuxième photon et sera détecté (cas (a)). Sinon, il reste dans l'état fondamental neutre et n'est pas accéléré et par conséquent pas détecté (cas (b)).*

En pratique, les états excités d'énergie supérieure à la moitié du potentiel d'ionisation sont accessibles en utilisant le même laser pour à la fois exciter et ioniser l'agrégat (spectroscopie à une couleur). Par contre, pour atteindre les états d'énergies inférieures, deux lasers sont nécessaires (spectroscopie à deux couleurs).

La méthode R2PI a toutefois une limite : si l'agrégat se fragmente avant l'absorption du deuxième photon, l'ion lui correspondant ne sera pas détecté.

Par ailleurs, cette méthode ne peut pas être utilisée pour étudier des ions, puisque les ions sont toujours accélérés et détectés qu'ils aient été ou non excités.

Spectroscopie par photodépopulation

Dans le cas où l'agrégat se casse après l'absorption du premier photon, il ne peut pas être détecté par la méthode R2PI. Pour voir ces états dissociatifs on utilise une technique de photodépopulation. Cette technique utilise deux lasers décalés temporellement. Elle consiste à comparer l'intensité d'un pic correspondant à un agrégat d'une masse donnée, avec celle du même pic où l'agrégat est cette fois-ci soumis à l'action dissociative d'un autre laser (appelé laser de dépopulation). Si l'agrégat a été excité et dissocié, le signal sera diminué (figure (1.15)). La longueur d'onde du laser de dépopulation donne l'énergie du niveau dissociatif de l'agrégat.

Appelons $N(0)$ le nombre d'agrégats initialement présents dans le jet et qui vont interagir avec le laser, Ψ le flux laser et σ la section efficace d'absorption. La diminution du nombre

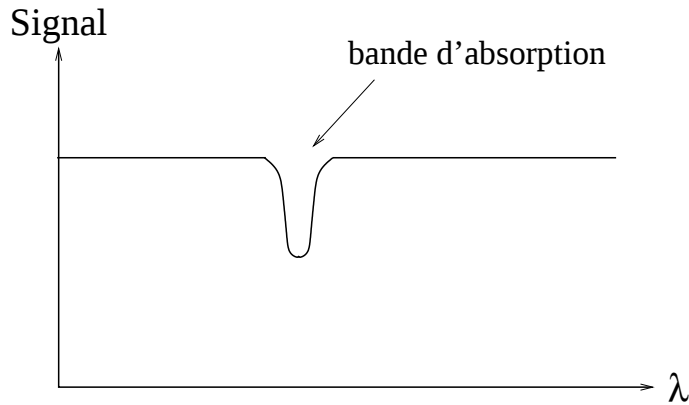


FIG. 1.15 – *Signal de dépopulation. Une baisse d'intensité signifie que le laser de dépopulation a excité l'agrégat dans un état dissociatif.*

d'agrégats en fonction du temps est donnée par :

$$dN(t) = -N(t)\Psi\sigma dt. \quad (1.9)$$

Par conséquent, la population d'agrégats va décroître selon une loi en exponentielle :

$$N(t) = N(0)e^{(-\Psi\sigma t)}. \quad (1.10)$$

Si le pulse du laser a une durée τ , la section efficace sera donnée par :

$$\sigma = -\frac{\ln(N(\tau)/N(0))}{\Psi\tau} \quad (1.11)$$

où $N(\tau)$ est le signal déplété.

Avec cette méthode, on ne visualise que les états dissociatifs ou les états de faible durée de vie. Elle est donc complémentaire à la méthode R2PI qui ne voit que les états stables. Un grand avantage de la dépopulation est de mesurer la section efficace absolue d'absorption alors que la R2PI ne fournit que des intensités relatives. Par ailleurs, la méthode de photodéplétion est utilisable à la fois sur les agrégats neutres et sur les agrégats chargés, contrairement à la méthode R2PI qui ne peut être utilisée que pour les agrégats neutres.

1.7.4 Énergie de photodétachement

Avec un dispositif similaire à celui de la photodépopulation, on peut obtenir l'énergie de photodétachement d'un électron pour un agrégat négatif. Un laser balayable en fréquence croise le jet d'agrégats juste devant la première plaque d'accélération. Lorsque l'énergie des photons est suffisante, ces derniers photodétachent un électron, et par conséquent l'agrégat n'est pas

détecté. Ceci se traduit sur le spectre par une diminution du signal. En traçant le signal en fonction de l'énergie des photons on obtient l'énergie de photodétachement comme indiquée sur la figure (1.16).

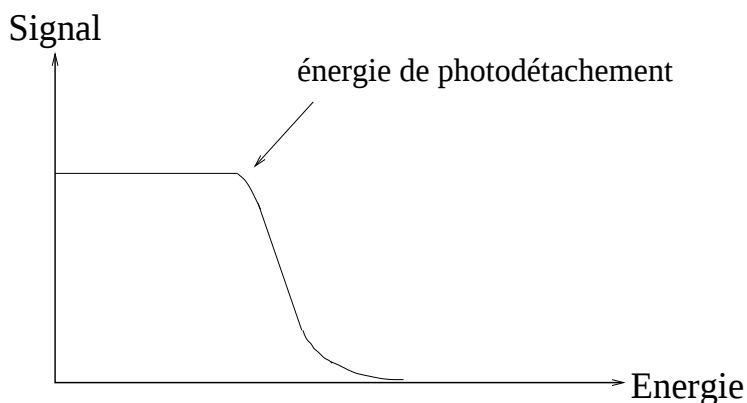


FIG. 1.16 – *Signal de photodétachement (signal en fonction de l'énergie des photons).*

1.7.5 Fragmentation

Nous venons de voir une méthode pour étudier des réactions de fragmentation mettant en jeu des temps caractéristiques très courts (de l'ordre au maximum de la ns). Nous pouvons également étudier des réactions de fragmentation avec des temps caractéristiques beaucoup plus longs. En effet, nous avons développé une méthode permettant d'étudier la fragmentation d'ions métastables avec des temps de quelques μs . Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un dispositif d'accélération et d'un réflectron. Le principe est le suivant : les agrégats sont chauffés dans un état métastable par excitation laser et se fragmentent durant le temps de vol. Connaissant le temps d'arrivée du fragment sur le détecteur en fonction de la tension appliquée dans le réflectron, on est capable d'associer à chaque pic une réaction de dissociation. Pour cela, on détermine simultanément la masse du parent et celle du fragment. Cette méthode sera présentée en détail dans le chapitre 3.

Chapitre 2

Spectres de masse

Dans ce chapitre, nous présentons une étude de spectrométrie de masse des agrégats de bromure d'argent. Nous verrons tout d'abord les difficultés expérimentales liés à la présence des isotopes de l'argent et du brome. Puis nous présenterons les résultats obtenus sur les ions positifs ou négatifs. Nous les comparerons aux résultats connus sur les agrégats d'halogénures d'alcalin dont les spectres révèlent des nombres magiques associés aux propriétés structurales. Nous évoquerons également la détection des agrégats neutres. Enfin, nous verrons les modifications d'un spectre de masse lorsque les agrégats sont soumis à l'action d'un laser.

2.1 Difficultés techniques

L'argent et le brome ont tous les deux deux isotopes naturels dans des proportions proches de 50 % (table 2.1). La présence de ces isotopes a pour effet de multiplier les pics relatifs à un même agrégat puisque plusieurs masses lui sont associées. L'atome d'argent ne sera pas repéré par un unique pic mais par deux pics dans des proportions relatives de 51.82% et 48.18%, de même l'atome de brome aura deux pics dans des proportions de 50.54% et 49.46%, la proportion des isotopes dans notre barreau étant voisine de celle dans l'état naturel.

	isotope naturel	masse (uma)	proportion
argent	$^{107}_{47}\text{Ag}$	106.90509	51.82 %
	$^{109}_{47}\text{Ag}$	108.9047	48.18 %
brome	$^{79}_{35}\text{Br}$	78.9183	50.54 %
	$^{81}_{35}\text{Br}$	80.9163	49.46 %

TAB. 2.1 – *Masses et proportions des isotopes naturels de l'argent et du brome.*

Le nombre de pics associés à un agrégat croît rapidement avec la taille : un agrégat Ag_nBr_p

a un nombre de combinaisons isotopiques égale à :

$$(n + 1) \times (p + 1), \quad (2.1)$$

car le nombre d'argent Ag^{107} peut varier de 0 à n (les autres argent étant des isotopes Ag^{109}), et le nombre de brome Br^{79} peut varier de 0 à p (les autres brome étant des Br^{81}). Toutefois, du fait que les isomères de l'argent d'une part, et du brome d'autre part, sont séparés par 2 uma environ, certains pics sont confondus. Par exemple, dans le cas du dimère AgBr , les masses possibles sont $\text{Ag}^{79}\text{Br}^{107}$, $\text{Ag}^{79}\text{Br}^{109}$, $\text{Ag}^{81}\text{Br}^{107}$ et $\text{Ag}^{81}\text{Br}^{109}$. Mais $\text{Ag}^{79}\text{Br}^{109}$ et $\text{Ag}^{81}\text{Br}^{107}$ ont une masse voisine de 188 uma et contribueront donc au même pic. Ainsi, le dimère AgBr est repéré par 3 pics. Le premier pic associé à un agrégat Ag_nBr_p correspond à une masse $m = 107n + 79p$, et le dernier pic correspond à une masse $m = 109n + 81p$. Deux pics successifs étant séparés par 2 uma, le nombre total de pic associés à l'agrégat Ag_nBr_p est :

$$\frac{(109n + 81p) - (107n + 79p) + 2}{2} = n + p + 1 \quad (2.2)$$

L'intensité totale associée à l'agrégat est partagée entre tous les pics selon une loi binomiale. De ce fait, l'intensité apparente, celle du plus grand pic, n'est pas forcément représentative de l'abondance de l'agrégat. Il y a une façon simple de corriger le signal pour que les intensités soient proportionnelles au nombre d'agrégats détectés : appelons I le signal de l'agrégat Ag_nBr_p intégré sur tous les composantes isotopiques, le signal S du pic le plus intense (le pic central) vaut :

$$S = I \times \frac{C_{n+p}^{int(\frac{n+p}{2})}}{2^{n+p}}, \quad (2.3)$$

où int désigne la partie entière, et en supposant que la proportion des isotopes est de 50%. En utilisant la formule de Stirling, on obtient :

$$S = \frac{I}{\sqrt{\pi(p+q)}}. \quad (2.4)$$

Le poids du pic le plus intense est donc proportionnel à l'inverse du nombre d'atomes dans l'agrégat. Pour les agrégats stœchiométriques, $n = p$, le nombre d'atomes est proportionnel à la masse m de l'agrégat. Ceci est aussi une bonne approximation pour les espèces proches de la stœchiométrie. Par conséquent, le signal corrigé

$$S' = S\sqrt{m} \quad (2.5)$$

montre des pics dont les poids sont approximativement proportionnels au nombre total d'agrégats intégré sur toutes les composantes isotopiques, et est donc mieux représentatif de leur

abondance. Nous montrerons plus loin des spectres ainsi corrigés.

L'étalement du signal sur plusieurs pics diminue l'intensité maximale mais également dégrade la résolution et le rapport signal sur bruit en augmentant la zone temporelle associée à un agrégat. La figure 2.1 illustre les effets négatifs de la multiplication des pics en montrant les pics visibles pour l'agrégat Ag_5Br_4^+ . De plus, on constate que les pics associés à Ag_5Br_4^+ et à Ag_8^+ s'entrecroisent, ce qui complique la lecture des spectres.

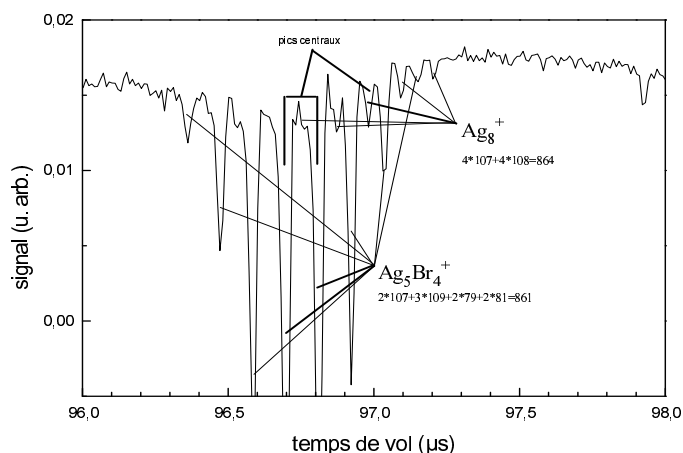


FIG. 2.1 – Pics associés à Ag_5Br_4^+ et à Ag_8^+ . 8 pics correspondant à Ag_5Br_4^+ , et 5 correspondant à Ag_8^+ , sont visibles.

Par ailleurs comme nous le verrons, on ne peut pas étudier les agrégats neutres car leur potentiel d'ionisation est trop élevé pour nos lasers. Par conséquent, nous avons uniquement étudié les ions positifs ou négatifs. Or, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent la résolution est en théorie moins bonne pour les ions que pour les neutres. Ce fait augmente encore les difficultés d'étudier les agrégats de bromure d'argent.

2.2 Spectres de masse

La production des agrégats est fonction de plusieurs paramètres : la puissance du laser de vaporisation, les délais d'activation entre les différents appareils (le laser de vaporisation, l'ouverture de la vanne pulsée, le pulse des tensions d'accélération) et la nature et pression en aval du gaz porteur. Selon les conditions expérimentales, les intensités relatives des pics peuvent varier et les spectres peuvent changer légèrement de structure. Aussi dans la suite nous ne discuterons que les tendances générales.

2.2.1 Ions positifs

Nous présentons maintenant des spectres d'ions positifs d'agrégats de bromure d'argent que nous comparons aux spectres de fluorure de sodium. Les figures 2.2 et 2.3 donnent des spectres de masse d'ions positifs d'agrégats de bromure d'argent qui ont été corrigés en utilisant l'expression 2.5. La figure 2.2 montre des agrégats ayant jusqu'à une trentaine d'atomes tandis que la figure 2.3 montre des agrégats un peu plus gros. Ces deux spectres ont été obtenus en utilisant l'hélium comme gaz porteur.

On peut penser que l'utilisation d'un gaz porteur plus lourd favorisera la thermalisation du plasma en emmagasinant davantage d'énergie lors des collisions dans la chambre de vaporisation, et ainsi favorisera la formation d'agrégats plus gros. Notons tout de suite que l'utilisation d'un gaz trop lourd est tout de même à proscrire car le gaz doit être suffisamment léger pour former un jet supersonique et entraîner les agrégats hors de la chambre de vaporisation. Ainsi, le changement de nature du gaz porteur a un effet très important sur les spectres de fluorure de sodium. Le spectre de la figure 2.5 a été obtenue en utilisant l'hélium comme gaz porteur tandis que celui de la figure 2.6 avec été obtenue avec le néon. Dans le premier cas, on détecte des agrégats ayant jusqu'à une soixantaine d'atomes, alors que dans le second cas on détecte des agrégats de près de 200 atomes. Par conséquent le néon thermalise mieux les agrégats de fluorure de sodium que l'hélium. Toutefois, il n'apporte pas de changement significatif dans le cas des agrégats de bromure d'argent qui sont constitués d'éléments nettement lourds. Le spectre de la figure 2.4, obtenu avec le néon comme gaz porteur, est en effet similaire à celui obtenu en utilisant l'hélium.

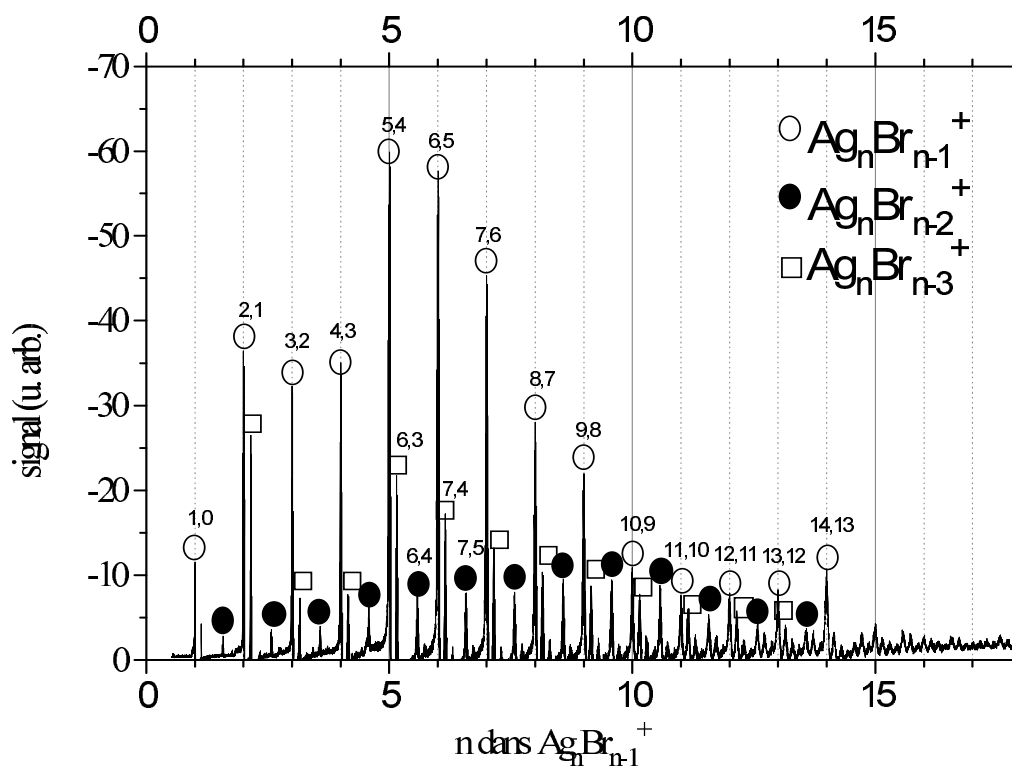


FIG. 2.2 – Spectre de masse d'ions positifs de bromure d'argent en utilisant l'hélium comme gaz porteur. Les nombres repérant les pics sont les valeurs (n,p) des agrégats $Ag_n Br_p^+$. Les pics les plus intenses correspondent aux agrégats de type $Ag_n Br_{n-1}^+$. Des espèces plus excédentaires en brome sont visibles notamment les agrégats de type $Ag_n Br_{n-2}^+$ et $Ag_n Br_{n-3}^+$.

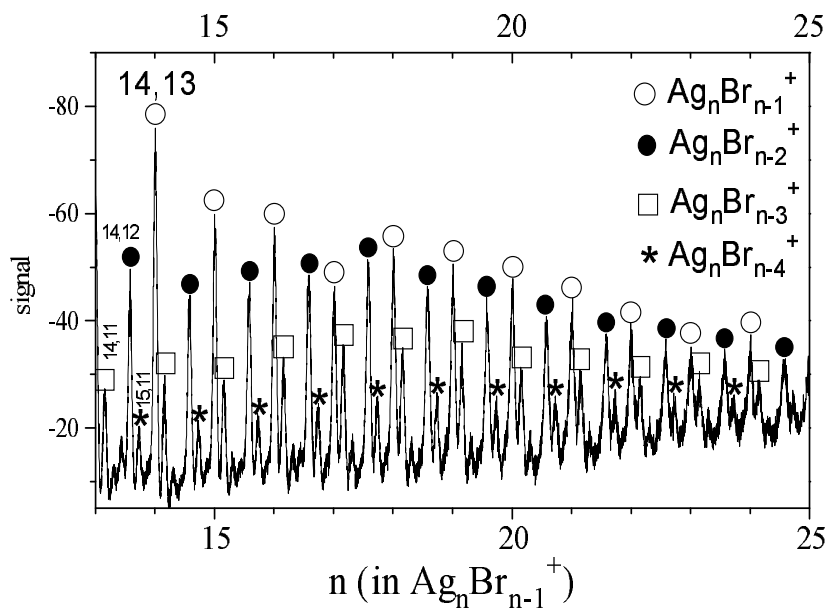


FIG. 2.3 – Spectre de masse d'ions positifs de bromure d'argent.

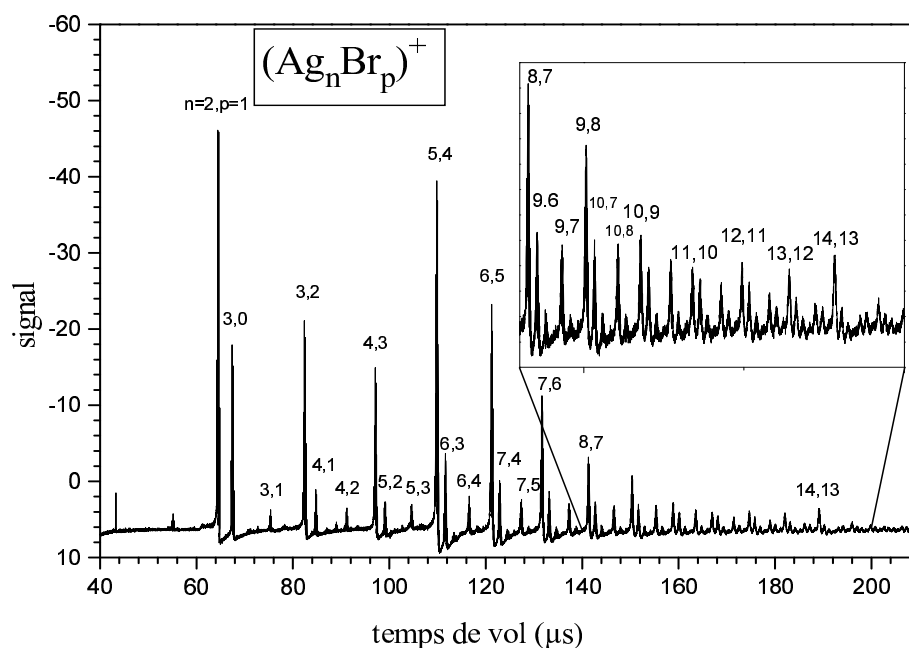


FIG. 2.4 – Spectre de masse d'ions positifs de bromure d'argent en utilisant le néon comme gaz porteur. Les nombres repérant les pics sont les valeurs (n,p) des agrégats $Ag_n Br_p^+$. Les pics les plus intenses correspondent aux agrégats de type $Ag_n Br_{n-1}^+$.

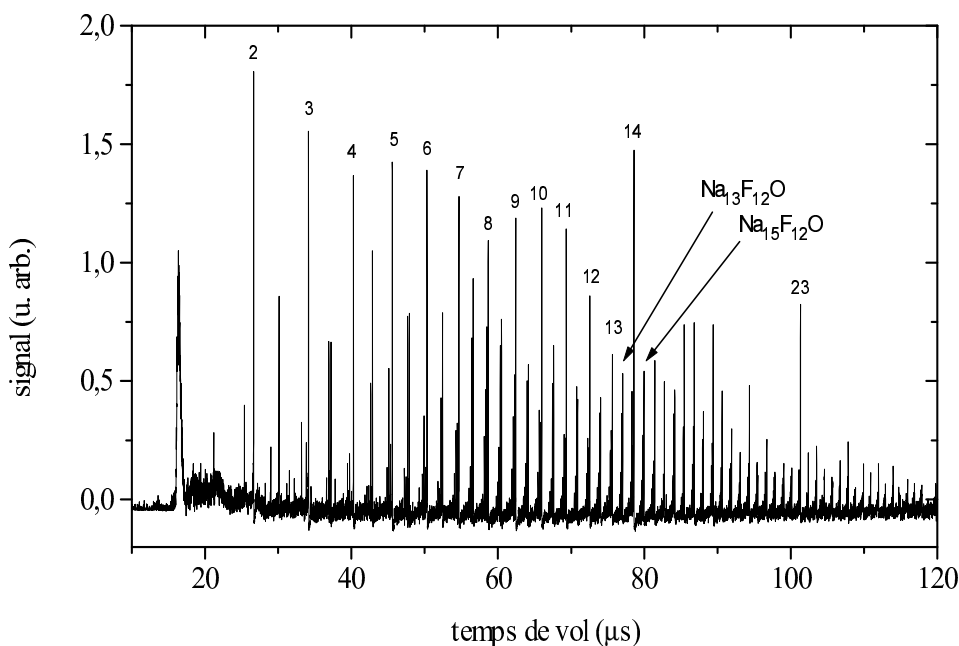


FIG. 2.5 – Spectre de masse d'ions positifs de fluorure de sodium avec l'hélium comme gaz porteur. Les pics principaux correspondent aux agrégats de type $Na_n F_{n-1}^+$ et sont repérés sur la figure par la valeur n . Il n'y a pas d'agrégat plus excédentaire en fluor. Les autres pics correspondent à des oxydes, en particulier les grands pics correspondent à $Na_n F_{n-3} O^+$ qui est électroniquement équivalent à $Na_n F_{n-1}^+$.

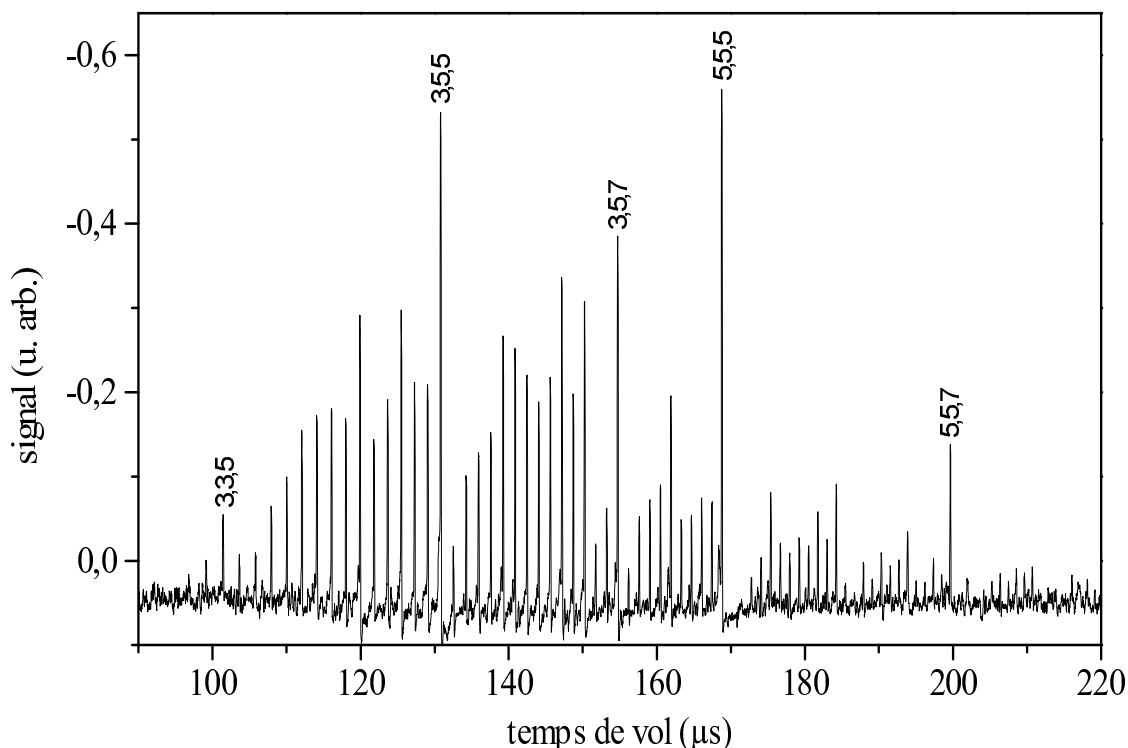


FIG. 2.6 – Spectre de masse d’ions positifs de fluorure de sodium avec du néon comme gaz porteur. Les pics correspondent à des agrégats de type $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$. Les plus intenses correspondent à des structures de type parallélépipédique : $\text{Na}_{23}\text{F}_{22}^+$, $\text{Na}_{38}\text{F}_{37}^+$, $\text{Na}_{53}\text{F}_{52}^+$, $\text{Na}_{63}\text{F}_{62}^+$ et $\text{Na}_{88}\text{F}_{87}^+$ ont respectivement une structure $3 \times 3 \times 5$, $3 \times 5 \times 5$, $3 \times 5 \times 7$, $5 \times 5 \times 5$ et $5 \times 5 \times 7$.

Nous allons maintenant discuter des tendances générales qui se dégagent sur les spectres d’agrégats de bromure d’argent Ag_nBr_p^+ . Trois séries principales coexistent, $n, n-1$, $n, n-2$ et $n, n-3$ avec une prépondérance des agrégats $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$ jusqu’à $n = 14$. Pour les agrégats plus gros, cette prédominance s’estompe et des espèces $n, n-4$ apparaissent. Rappelons que pour les grosses tailles la faiblesse du signal est en partie due aux isotopes de l’argent et du brome. Le rapport des abondances relatives des agrégats $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-2}^+$ et $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$ est représentée sur la figure 2.7. Ce rapport augmente jusqu’à $n = 11$, pour lequel l’espèce $n, n-2$ est presque aussi stable que l’espèce stœchiométrique $n, n-1$, puis diminue pour atteindre une valeur minimale pour $\text{Ag}_{14}\text{Br}_{13}^+$. On constate ensuite une augmentation globale de l’abondance relative des agrégats $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-2}^+$ qui atteignent les mêmes intensités que les agrégats $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$ pour $n > 25$. Les agrégats $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-2}^+$, $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-3}^+$ et $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-4}^+$ sont peu visibles dans les expériences réalisées précédemment [37, 38]. Ceci peut être dû à des conditions d’agrégation différentes, mais peut aussi s’expliquer par une température plus élevée des agrégats. En effet, on sait que la production d’agrégats d’halogénures d’alcalins excédentaires en métal est plus facile lorsque la température de la source est faible [39].

Dans la série des agrégats $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$, deux pics sont particulièrement intenses : $n = 5$ et $n =$

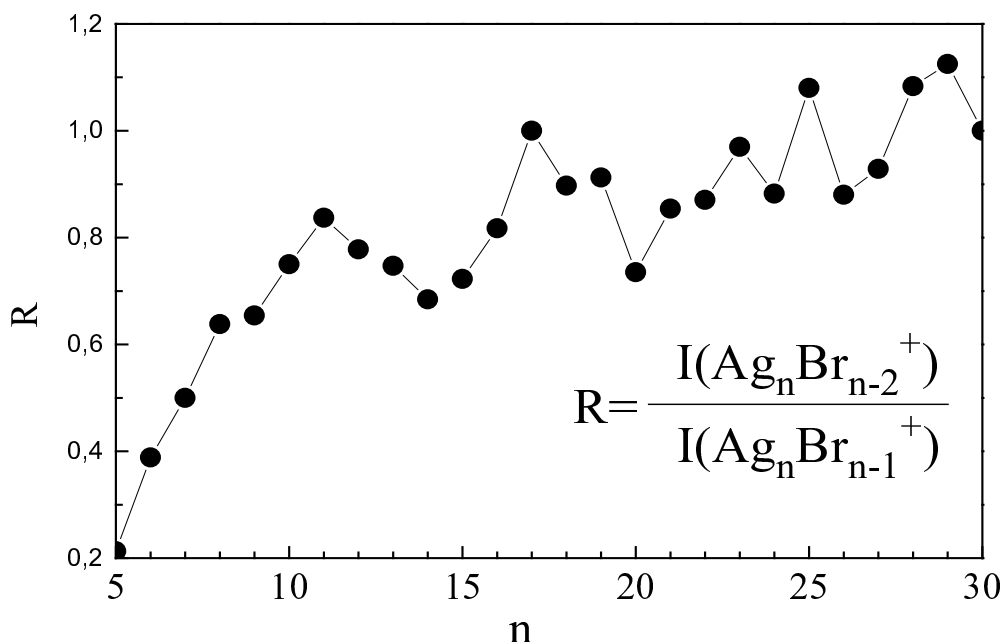


FIG. 2.7 – Rapport des abondances relatives des agrégats $Ag_n Br_{n-2}^+$ et $Ag_n Br_{n-1}^+$.

14. Cette caractéristique apparaît également dans les spectres de I. Rabin et collaborateurs [37]. L'abondance de l'agrégat $Ag_5 Br_4^+$ sera évoquée à la fin du paragraphe 3.5. Le nombre magique $n = 14$ peut indiquer que sa structure est un cube $3 \times 3 \times 3$ avec des alternances d'ions positifs Ag^+ et négatifs Br^- semblable à la structure de $Na_{14} F_{13}^+$ [40]. Par ailleurs, on peut noter que $n = 23$ ne semble pas être un nombre magique pour le bromure d'argent contrairement au fluorure de sodium pour lequel il présente une structure parallélépipédique $3 \times 3 \times 5$. Il semblerait donc que les agrégats de bromure d'argent ne soient pas encore dans un régime cubique pour ces tailles là.

La série des agrégats $Ag_n Br_{n-2}^+$ est assez régulière et ne présente pas de particularité notable. On notera tout de même que ces agrégats sont relativement stables contrairement aux agrégats de fluorure de sodium $Na_n F_{n-2}^+$ qui n'apparaissent pas dans les spectres.

La série des agrégats $Ag_n Br_{n-3}^+$ est plus irrégulière avec un pic très intense pour $Ag_6 Br_3^+$, puis une diminution constante du signal.

Nous venons de voir que les spectres de masse d'ions positifs de bromure d'argent comportent des similitudes avec ceux de fluorure de sodium, ces derniers étant fortement corrélés aux propriétés structurales. En particulier, nous avons constaté la prédominance des espèces $n, n - 1$ pour les petits agrégats et le nombre magique $n = 14$. Cette ressemblance des spectres

peut indiquer que les agrégats de bromure d'argent sont liés par des interactions du même type que celle du fluorure de sodium, c'est à dire de type ionique. Toutefois, le fait que $n = 23$ ne soit pas un nombre magique peut indiquer que les structures sont différentes et que les agrégats de bromure d'argent ne sont pas encore dans le régime cubique. Par ailleurs les espèces plus excédentaires en métal sont davantage favorisées avec le bromure d'argent. Il est impossible à ce stade de dire s'il s'agit d'une plus grande propension à la ségrégation que les halogénures d'alcalins.

2.2.2 Ions négatifs

La figure 2.8 donne un spectre d'ions négatifs de bromure d'argent en utilisant l'hélium comme gaz porteur. On repère des agrégats ayant jusqu'à une vingtaine d'atomes. Les pics les plus intenses correspondent aux agrégats de type $\text{Ag}_n\text{Br}_{n+1}^-$ avec un signal qui décroît continûment quand la taille de l'agrégat augmente. D'autres espèces sont visibles en quantité plus faible mais non négligeable. Il s'agit des agrégats de types Ag_nBr_n^- et $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^-$. La présence de ces derniers est plutôt surprenante, car en supposant que les agrégats sont essentiellement ioniques et donc composés d'ions Ag^+ et Br^- , il faut rajouter deux électrons supplémentaires pour former des agrégats $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^-$, ce qui semble à priori être un facteur d'instabilité important à cause des répulsions coulombiennes.

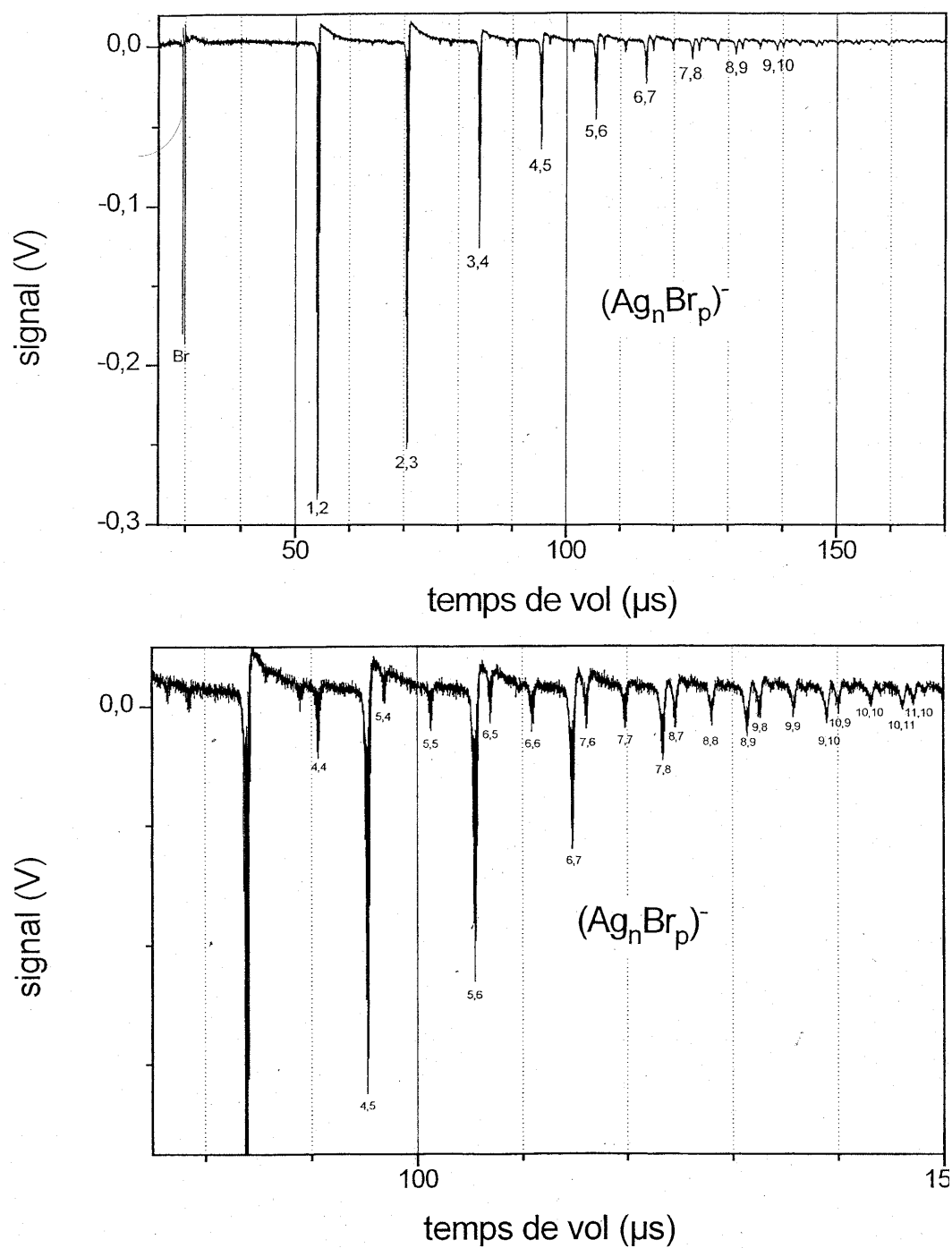


FIG. 2.8 – Spectre de masse d'ions négatifs de bromure d'argent. Le spectre du dessous est un grossissement de celui du dessus. Les nombres repérant les pics sont les valeurs (n,p) des agrégats $Ag_n Br_p^-$. Les pics les plus intenses correspondent aux agrégats de type $Ag_n Br_{n+1}^-$.

2.2.3 Agrégats neutres

Avec notre dispositif expérimental, nous pouvons étudier non seulement les ions mais aussi les agrégats neutres. Pour cela nous devons les ioniser, il faut donc que leurs potentiels d'ionisation (PI) soient accessibles à nos lasers.

Le potentiel d'ionisation vertical du dimère AgBr a été mesuré par J. Berkowitz et coll. [6] en 1980 à 9.59 eV et ils ont estimé que le potentiel adiabatique était proche 9.26 eV. Aucune donnée expérimentale n'est disponible sur les systèmes plus gros. On peut supposer que le potentiel d'ionisation des agrégats sont un peu plus faible que celui du dimère, notamment pour les agrégats excédentaires en argent. Nos calculs *ab initio* prédisent des PI verticaux compris entre 9 et 10.4 eV pour les agrégats de type Ag_nBr_n avec n compris entre 1 et 6, et des PI adiabatiques compris entre 9 et 9.6 eV pour $1 \leq n \leq 4$ (voir chapitre 5). Pour les agrégats $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}$, les PI verticaux calculés sont compris entre 7 et 7.7 eV et les PI adiabatiques sont compris entre 6.3 et 6.9 eV.

Nous avons utilisé comme laser d'ionisation un laser YAG quadruplé qui émet à 266 nm (4.67 eV). Avec ce laser on ne voit aucun agrégat de bromure d'argent. Les petits agrégats (jusqu'à environ 20 atomes) ont donc un PI au dessus de 4,67 eV. Les plus gros agrégats sont probablement en quantité trop faible pour donner un signal significatif même s'ils sont ionisés, de sorte qu'on ne peut pas assurer que leur PI soit supérieur à 4.67 eV. Les seuls signaux détectés correspondent à l'atome d'argent, à Ag_2 et Ag_3 . Ces derniers sont ionisés par un processus à deux photons, le PI de Ag étant de 7.58 eV [41] et ceux de Ag_2 et Ag_3 sont probablement au dessus de 4.67 eV (des calculs théoriques de V. Bonačić-Koutecký et collaborateurs donnent respectivement 7.26 et 5.27 eV pour Ag_2 et Ag_3 [42]). La présence de ces pics nous assure que la synchronisation du laser d'ionisation avec les autres appareils est correcte. Les processus à deux photons cassent probablement les agrégats de bromure d'argent sauf si l'excitation est résonante, ce qui ne semble pas être le cas à 266 nm.

2.3 Excitation par un laser

Dans ce paragraphe, nous présentons des spectres de masses d'ions positifs obtenus en excitant les agrégats avec un laser avant qu'ils ne franchissent la première plaque d'accélération. L'action du laser est de chauffer fortement les agrégats qui se dissocient ensuite. Les agrégats ne sont pas préalablement triés, par conséquent le jet est initialement composé d'ions positifs, d'ions négatifs et de quelques petits agrégats neutres d'argent. La question du tri sera évoquée à la fin du paragraphe.

La figure 2.9 représente deux spectres obtenus dans des conditions expérimentales assez proches en utilisant l'hélium comme gaz porteur avec une pression en amont de la chambre de vaporisation de 8 bars pour le spectre du haut et de 5 bars pour le spectre du bas. Le laser

d'excitation est ici un laser YAG triplé émettant à 355 nm, la puissance utilisée est de l'ordre de 10 mJ. Les spectres sont très différents de ceux obtenus sans le laser d'excitation (figure 2.2). Les agrégats $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-2}^+$ ont totalement disparu, ils ont probablement été fragmentés par le laser. Les agrégats de types $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$ et $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-3}^+$, qui sont les espèces prédominantes sans laser d'excitation, diminuent légèrement (de l'ordre de 10%). Par contre, de nombreux agrégats plus excédentaires en argent apparaissent, ce qui indique que l'interaction avec le laser a tendance à expulser des atomes de brome. Pour n donné, on voit toutes les espèces Ag_nBr_p^+ avec $p = n-1, n-3, n-5, \dots$ jusqu'à $n=0$. En augmentant la puissance du laser d'excitation la proportion d'espèces très excédentaires en argent augmente. A basse puissance on ne voit que des agrégats de type $p = n-1$ et $p = n-3$, et en augmentant la puissance apparaissent les espèces $p = n-5$ puis $p = n-7$, etc. A partir d'une puissance de l'ordre de 20 mJ le signal disparaît totalement.

Remarquons que ces spectres peuvent être subdivisés en séries contenant des pics correspondant à un nombre constant d'atomes $n+p$, le premier agrégat d'une série est de type $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$ et les suivants sont obtenus en remplaçant successivement un atome de brome par un atome d'argent.

Sur le spectre du bas de la figure (2.9), on a mis en évidence les pics les plus intenses. Ils correspondent à des agrégats de type $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$ pour les plus petits (jusqu'à $n=5$). Pour les plus gros, les pics les plus intenses correspondent aux espèces de type $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-5}^+$, qui peuvent encore s'écrire $(\text{Ag}_m\text{Br}_{m-1}^+ + \text{Ag}_4)$ avec $m = n-4$. Il est impossible de dire si ces agrégats présentent ou non une ségrégation. Par ailleurs, même si les mécanismes de formation sont probablement différents, on peut mettre en parallèle notre expérience à celle des processus photographiques dans lesquels se produit une ségrégation photo-induite d'agrégats Ag_n sur un substrat ionique.

On détecte également les agrégats d'argent purs qui ont un nombre impair d'atomes, $n=3, 5, 7, 9, 11$, mais pas ceux qui en ont un nombre pair. Si on considère que l'argent est un système à un électron de valence, seuls les agrégats positifs ayant un nombre pair d'électrons sont détectés. De telles alternances pair impair sont bien connues dans les métaux et sont expliqués par le modèle du jellium [43]. Dans ce modèle, les électrons sont plongés dans un potentiel uniforme créé par les noyaux, et occupent les états les plus bas en énergie. Lorsque les électrons sont en nombre pair, ils peuvent s'apparier pour minimiser l'énergie. Par ailleurs, dans cette théorie, les systèmes présentant des couches électroniques fermés (correspondant aux configurations $1s^2, 1p^6, 1d^{10}, 2s^2, 1f^{14}, 2p^6$, etc.) sont particulièrement stables et donnent les nombres magiques $n=2, 8, 18, 20, 34, 40$, etc. Par conséquent, Ag_9^+ correspond à un nombre magique, néanmoins cela n'apparaît pas sur nos spectres.

Notons qu'on est certain de ne détecter que des agrégats de charge un. Dans un spectre de masse, un pic est normalement associé à un rapport m/q où m est la masse de la particule détectée et q sa charge. Les agrégats doublement chargés sont détectés au même instant que des agrégats simplement chargés et de masse deux fois plus petite. Comme on l'a vu au début de ce

chapitre, l'argent et le brome ont deux isotopes, et cela a pour conséquence une multiplication des pics correspondant à une masse donnée. De ce fait, un signal correspondant à un agrégat de masse $2m$ et de charge $2q$ n'aura pas le même nombre de pics ni la même structure que le signal correspondant à un agrégat de masse m et de charge q . En grossissant le signal des petits agrégats (jusqu'à une quinzaine d'atomes), on a pu s'assurer qu'ils correspondaient à des agrégats de charge un. Pour les gros, le signal n'est pas suffisant pour trancher.

L'interprétation des spectres est très délicate car on ne connaît pas exactement la provenance des agrégats détectés. Notons aussi qu'un pic peut résulter de plusieurs fragmentations car divers parents peuvent être à l'origine d'un même fragment, et les processus peuvent se faire en plusieurs étapes.

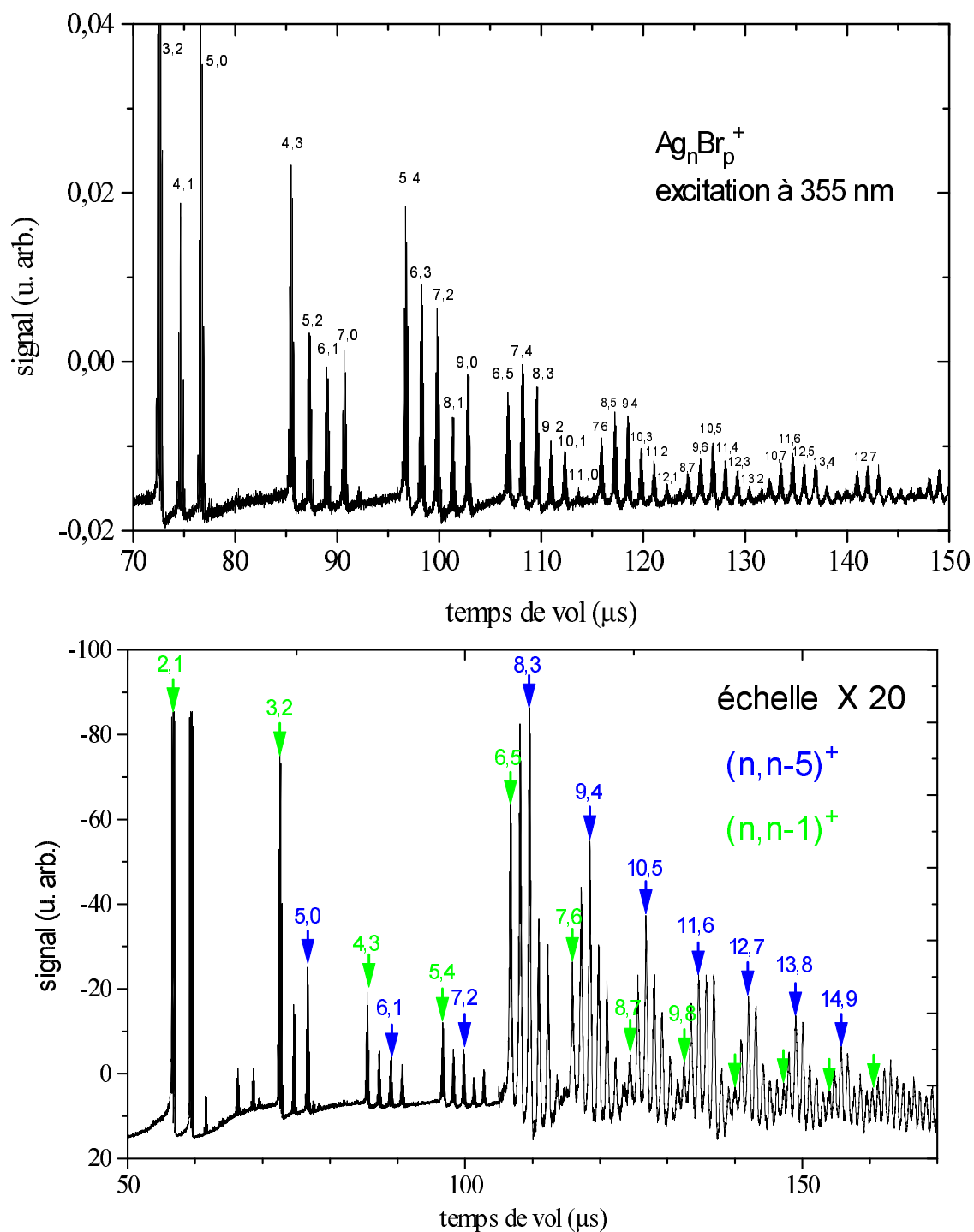


FIG. 2.9 – Spectres de masse d'ions positifs de bromure d'argent avec excitation par un laser à 355 nm. Ces deux spectres ont été obtenus dans des conditions expérimentales assez proches. Les nombres repérant les pics sont les valeurs (n,p) des agrégats $Ag_nBr_p^+$. Sur le spectre du bas, l'échelle verticale est multipliée par 20 à partir de l'agrégats $Ag_6Br_5^+$, les espèces majoritaires, $Ag_nBr_{n-1}^+$ et $Ag_nBr_{n-5}^+$, sont repérées par une flèche.

Une expérience similaire a été effectuée avec un laser quadruplé émettant à 266 nm en utilisant une puissance de l'ordre de 10 mJ. Le spectre, représenté sur la figure 2.10, fait apparaître le même phénomène qu'avec le laser à 355 nm : les espèces $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-2}^+$ disparaissent et des espèces plus excédentaires en argent apparaissent. On voit notamment des agrégats d'argent purs, mais cette fois-ci Ag_5^+ et Ag_7^+ sont peu intenses contrairement au cas précédent. Pour $n + p$ donné, les espèces majoritaires sont les agrégats de type $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$ sauf pour $n = 8$ et 9. Là encore, les interprétations sont délicates, mais les ressemblances des spectres obtenus à 266 nm et à 355 nm peuvent signifier que l'interaction avec le laser n'est pas une interaction résonante mais uniquement un chauffage.

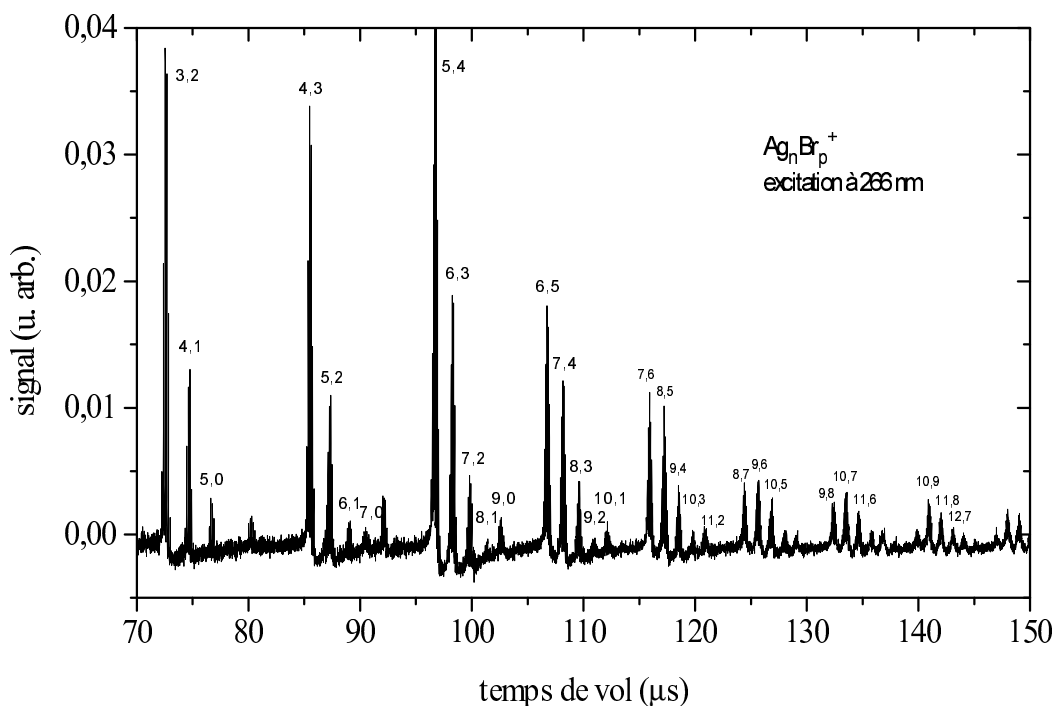


FIG. 2.10 – Spectres de masse d'ions positifs de bromure d'argent avec excitation par un laser à 266 nm. Les nombres repérant les pics sont les valeurs (n,p) des agrégats Ag_nBr_p^+ .

Pour faciliter l'interprétation des spectres, il faudrait trier les agrégats présents dans le jet suivant leur masse et leur charge avant l'excitation laser. Le tri en masse suppose l'utilisation de deux temps de vol, ce qui n'est pas disponible dans notre montage. Pour effectuer un tri en charge, qui permettrait de savoir si les agrégats proviennent d'ions positifs ou d'ions négatifs, nous avons ajouté une plaque chargée de forme circulaire sur le trajet des agrégats, avant que ces derniers ne réagissent avec le laser. Ceci était fait dans le but de repousser les ions de même charge que la plaque, et ainsi ne garder que les agrégats de charges opposées. Malheureusement,

la présence de la plaque détériore considérablement le temps de vol et la qualité des spectres de sorte que nous avons pas exploité le signal.

Chapitre 3

Fragmentation

À l'instar de la spectroscopie, la fragmentation est un outil d'investigation des propriétés des agrégats. Elle permet entre autre d'étudier les voies de dissociation et leurs énergies ou encore de déterminer la température des agrégats. De telles méthodes ont notamment permis à H. Haberland et collaborateurs de mesurer la capacité calorifique des agrégats de sodium [44]. Nous présentons dans ce chapitre une nouvelle méthode pour étudier la fragmentation d'agrégats en utilisant un spectromètre de masse muni d'un réflectron. Cette méthode permet d'étudier la fragmentation d'agrégats métastables mettant en jeu des temps caractéristiques de plusieurs μs , et donc des temps nettement plus longs que ceux des fragmentations étudiées par les méthodes de photodépopulation qui ont des temps caractéristiques de l'ordre au maximum de la nanoseconde.

Dans notre dispositif, l'agrégat parent est accéléré dans le montage Wiley Mac Laren, puis se dissocie dans la zone de temps de vol libre entre la sortie du montage Wiley Mac Laren et l'entrée dans le réflectron (figure 3.1). Les fragments chargés sont ensuite réfléchis par le réflectron puis détectés. À l'entrée du dispositif Wiley Mac Laren l'agrégat parent peut être un ion, positif ou négatif selon le signe des champs électriques accélérateurs, ou un agrégat neutre. Dans ce dernier cas l'agrégat sera ionisé pour être accéléré par le champ électrique. Les fragments détectés sont réfléchis par le réflectron, ils sont donc chargés soit positivement soit négativement selon le signe des tensions appliquées sur les plaques du réflectron.

Dans la suite du chapitre, nous nous intéresserons uniquement au cas où le parent et le fragment sont tous les deux des ions positifs dans le but de simplifier les explications, mais cela n'enlève en rien la généralité des propos pour tous les cas possibles.

Nous allons maintenant présenter le principe de la méthode et sa mise en œuvre. D'autres techniques de fragmentation utilisant un réflectron existent déjà ; nous montrerons les avantages de notre méthode. Puis nous présenterons un article montrant une application sur la fragmentation des agrégats $(Ag_n(H_2O)_pSF_q)^+$. Enfin nous donnerons les résultats portant sur la fragmentation des agrégats de bromure d'argent.

3.1 Principe de la méthode

Nous souhaitons étudier la fragmentation des agrégats dans la zone sans champ. Un agrégat chargé de masse M est accéléré par le dispositif Wiley Mac Laren. Il se dissocie, éventuellement, dans la zone de vol libre en un fragment de masse m qui sera ensuite réfléchi par le réflectron sur le détecteur (figure 3.1). Dans le spectre, le pic repéré à l'instant T où le fragment arrive sur le détecteur correspond à la dissociation d'un agrégat de masse M en un agrégat de masse m . Le temps d'arrivée du fragment sur le détecteur dépend à la fois de la masse du parent et de celle du fragment. La masse du parent détermine le temps d'arrivée et la vitesse v à l'entrée du réflectron, ainsi que le temps de retour, de la sortie du réflectron jusqu'au détecteur. La masse du fragment détermine quant à elle le temps passé dans le réflectron pour faire demi-tour. Une analyse des temps d'arrivée du fragment sur le détecteur en fonction de la tension appliquée aux plaques du réflectron va nous permettre de déterminer à la fois la masse du parent et celle du fragment. Nous allons maintenant détailler cette analyse.

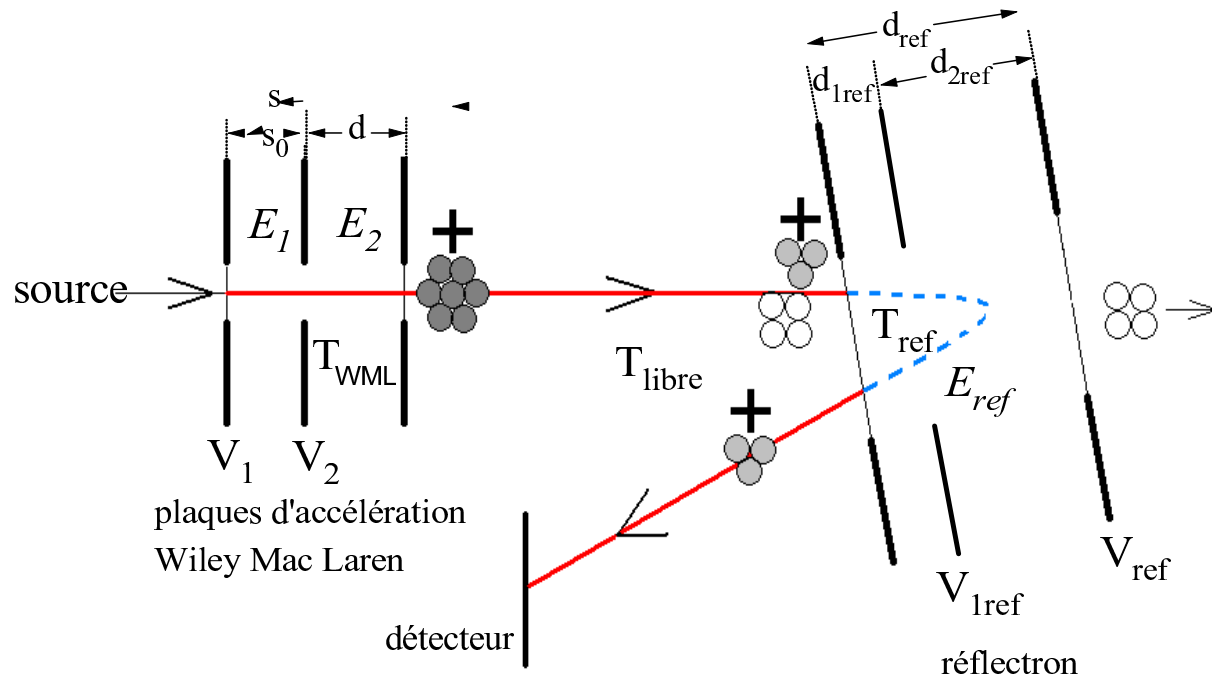


FIG. 3.1 – Schéma de la méthode d'étude de la fragmentation d'agrégats chargés positivement. L'agrégat parent de masse M est accéléré et se fragmente pour donner un agrégat de masse m dans la zone de vol libre avant d'arriver dans le réflectron. Le fragment de masse m est dévié par le réflectron et est détecté.

Le temps de vol total T de la particule détectée peut se décomposer en trois termes : le temps d'accélération T_{WML} dans le dispositif Wiley Mac Laren, le temps de vol libre T_{libre} (avant et

après le passage dans le réflectron), et le temps T_{ref} passé dans le réflectron :

$$T = T_{WML} + T_{libre} + T_{ref}. \quad (3.1)$$

Entre les plaques d'accélération Wiley Mac-Laren et dans les zones de vol libre, l'agrégat a la vitesse du parent, T_{WML} et T_{libre} sont donc proportionnels à $\sqrt{M}$. Pour expliciter le temps T_{ref} , plaçons nous tout d'abord dans le cas plus simple où on applique un champ E_{ref} uniforme dans tout le réflectron c'est à dire avec des tensions telles que $\frac{V_{1ref}}{d_{1ref}} = \frac{(V_{ref}-V_{1ref})}{d_{2ref}}$ (figure 3.1). Le temps T_{ref} est alors proportionnel à $\frac{v}{a}$ où v est la vitesse d'entrée dans le réflectron (proportionnelle à $\frac{1}{\sqrt{M}}$) et a est l'accélération (elle-même proportionnelle à $\frac{V_{ref}}{m}$) fournie par le réflectron. Ainsi, le fragment est détecté à un temps T tel que :

$$T = A\sqrt{M} + B\frac{m}{\sqrt{M}}\frac{1}{V_{ref}}, \quad (3.2)$$

où A et B sont des constantes qui s'expriment en fonction des tensions d'accélération et des dimensions du spectromètre. Nous verrons plus loin comment calculer exactement ces constantes. En mesurant l'évolution du temps T avec la tension V_{ref} pour un pic donné on peut identifier sans ambiguïté les masses M et m : la courbe $T(\frac{1}{V_{ref}})$ est une droite dont l'extrapolation à l'origine (qui correspond à une tension V_{ref} infinie et donc au cas limite où la particule ne rentre pas dans le réflectron) nous M , et la pente de la droite fournit ensuite la masse m .

Si on utilise un réflectron à deux zones, l'expression du temps de vol n'est plus linéaire en $\frac{1}{V_{ref}}$, et l'analyse des spectres devient plus complexe, sans pour autant apporter une amélioration sensible sur la reconnaissance des pics. Par conséquent, nous avons choisi d'utiliser un seul champ dans le réflectron. Dans la suite nous ne considérons que ce cas là.

En pratique, on peut choisir un mode de fonctionnement où seuls les fragments créés durant le vol libre sont détectés de manière à éliminer la pollution des autres particules. Pour cela, il suffit de conserver la tension V_{ref} du réflectron inférieure à la tension V_2 d'accélération. Dans ce cas, les agrégats qui ne se sont pas fragmentés et ceux qui se sont fragmentés entre les deux premières plaques d'accélération ont une énergie trop grande pour être réfléchis par le réflectron, et ils ne sont pas détectés. D'autre part, si la dissociation se produit entre les deux dernières plaques du dispositif Wiley Mac Laren, les fragments n'arrivent pas au temps de focalisation et sont comptés dans le bruit. De plus il y a un procédé très simple pour repérer les contributions éventuelles de ces agrégats qui consiste à faire un spectre avec $V_1 = V_2$, puisque dans ce cas seuls ces agrégats sont détectés. Si la fragmentation a lieu dans le réflectron, soit le fragment a une énergie assez grande pour traverser le réflectron et n'est pas réfléchi, soit le fragment est réfléchi mais n'arrive pas sur le détecteur au temps de focalisation et contribue au bruit.

3.2 Calibration

Les agrégats étudiés sont ceux qui se trouvent entre les deux premières plaques d'accélération lorsque celles-ci sont pulsées. Les temps de l'équation (3.1) ont pour expression :

$$T_{WML} = \sqrt{\frac{2M}{q}} \left[\left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_2} \right) \sqrt{X} + \frac{1}{E_2} \sqrt{X + V_2} \right], \quad (3.3)$$

$$T_{libre} = D \frac{\sqrt{M}}{\sqrt{2q}} \frac{1}{\sqrt{X + V_2}}, \quad (3.4)$$

$$T_{ref} = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{q}} \frac{m}{\sqrt{M}} \sqrt{X + V_2} \frac{d_{ref}}{V_{ref}}, \quad (3.5)$$

où on a posé $X = (V_1 - V_2) \frac{s}{s_0}$, où s est la distance entre la position initiale de l'agrégat parent à l'instant où les tensions sont pulsées et la plaque V_2 , s_0 est la distance entre les deux premières plaques du dispositif Wiley Mac Laren (voir figure 3.1). D est la distance parcourue en vol libre. q est la charge de l'agrégat.

Nous allons maintenant expliciter le choix des tensions V_1 et V_2 , puis nous verrons comment déterminer s . Enfin, nous déduirons les masses M et m à partir du temps de vol total.

Choix des tensions V_1 et V_2

Les tensions V_1 et V_2 doivent satisfaire deux conditions. D'une part la différence $V_1 - V_2$ doit être la plus petite possible de façon à minimiser la dispersion en énergie initiale. D'autre part les tensions doivent focaliser les agrégats sur le détecteur, ce qui impose $\frac{V_1 - V_2}{V_2}$ petit pour une focalisation assurée uniquement par le dispositif Wiley Mac Laren. En pratique les plaques sont pulsées avec des signaux TTL à retard variable par des relais hautes tensions. On dispose d'un relais 5000 V pour pulser la plaque V_1 et d'un relais 3000 V pour pulser la plaque V_2 . La tension V_2 est portée à 3000 V. Les conditions optimales de focalisation correspondent alors à $V_1 = 3236$ V, mais pour diminuer la dispersion en énergie on choisit une tension un peu plus faible, $V_1 = 3200$ V, pour laquelle la focalisation est encore satisfaisante.

Détermination de s

La détermination de la coordonnée initiale s entre les deux premières plaques d'accélération de l'agrégat parent est a priori délicate lorsqu'on étudie les ions. En effet nous avons vu dans le chapitre 1 que la dispersion spatiale est relativement grande puisqu'elle est égale à la distance s_0 séparant les deux premières plaques d'accélération. La valeur de s que nous utilisons dans

les formules est celle correspondant à l'intensité maximale des pics, c'est-à-dire telle que :

$$\frac{\partial T}{\partial s} = 0. \quad (3.6)$$

Nous allons maintenant montrer que cette valeur ne varie pas de manière significative ni avec la tension appliquée dans le réflectron V_{ref} , ni avec la masse des agrégats de sorte qu'elle peut être considérée comme une constante.

Les conditions expérimentales sont telles que :

$$\frac{(V_1 - V_2)}{V_2} \ll 1, \quad (3.7)$$

ce qui implique $\frac{X}{V_2} \ll 1$. L'expression de $\frac{\partial T}{\partial s}$ à l'ordre 1 en $\frac{X}{V_2}$ vaut :

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial s} \cong & \sqrt{\frac{M}{2q}} \left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_2} \right) \frac{1}{\sqrt{X}} \\ & + \sqrt{\frac{M}{2qV_2}} \left[\frac{1}{E_2} \left(1 - \frac{D}{2d} \right) + \frac{2m}{ME_{ref}} \right] \\ & + \sqrt{\frac{M}{2qV_2^3}} \left[\frac{1}{E_2} \left(1 + \frac{3D}{2d} \right) - \frac{m}{ME_{ref}} \right] X. \end{aligned}$$

La valeur de s qui annule cette dérivée ne dépend pas de manière significative de E_{ref} si $(dE_2)/(DE_{ref}) \ll 1$, ce qui est toujours le cas dans notre montage car $d/D \ll 1$.

On constate également que la dépendance en E_{ref} augmente lorsque E_{ref} diminue c'est à dire lorsqu'on augmente la longueur du réflectron. De ce point de vue, à tension égale on a donc intérêt à diminuer la taille du réflectron. Mais la résolution est alors dégradée car on diminue la longueur du temps de vol. Par conséquent on doit faire un compromis. Dans notre montage expérimental on a le choix entre seulement deux longueurs d_{1ref} et d_{ref} correspondant respectivement à la deuxième et à la troisième plaques du réflectron (voir figure 3.1). Nous avons choisi d'utiliser toute la longueur du réflectron en prenant $V_{1ref} = \frac{d_{1ref}}{d_{ref}} V_{ref}$ pour avoir un champ uniforme.

Par ailleurs, on pourrait penser a priori que la valeur de s varie avec la masse du parent à cause de l'inhomogénéité du paquet d'agrégats formés par la source. On pourrait par exemple imaginer avoir au même instant une grande proportion de gros agrégats proches de la plaque V_1 et une grande proportion de petits agrégats proches de la plaque V_2 . Dans ce cas, la valeur de s serait plus grande pour les gros agrégats que pour les petits. Le temps nécessaire pour parcourir la distance $s_0 = 1$ mm entre les plaques d'accélération V_1 et V_2 est de l'ordre de $10 \mu s$ (pour une vitesse de 1000 ms^{-1}). Nous avons vérifié expérimentalement que ce temps est trop petit pour

que la composition en masse dans le jet change de façon significative, de sorte que s peut-être considérée comme indépendante de M .

Ainsi, nous venons de montrer que s peut-être prise comme une constante. Pour déterminer la valeur à utiliser, nous avons réalisé des simulations des pics de fragmentation. La figure 3.2 montre une simulation dans laquelle nous avons utilisé les dispersions en position et en vitesse initiales données dans le chapitre 1 (figure 1.7). La courbe du temps de vol en fonction de la position initiale n'a pas de point d'inflexion comme sur la figure 1.9 mais présente un simple maximum. Ceci correspond à une focalisation assurée uniquement par le dispositif Wiley Mac-Laren, le réflectron agissant comme un simple réflecteur. Les agrégats détectés sont ceux compris entre les deux premières plaques d'accélération dont la position initiale est comprise entre 0.4 mm et $s_0=1$ mm. Les résultats varient très peu avec la tension du réflectron et avec la masse des agrégats.

Cette simulation indique que la valeur de s qui vérifie l'équation 3.6 est proche de 0.65. En pratique, nous commençons l'analyse des résultats avec cette valeur puis nous l'ajustons à l'aide de pics clairement identifiés sur les spectres comme nous allons le voir maintenant.

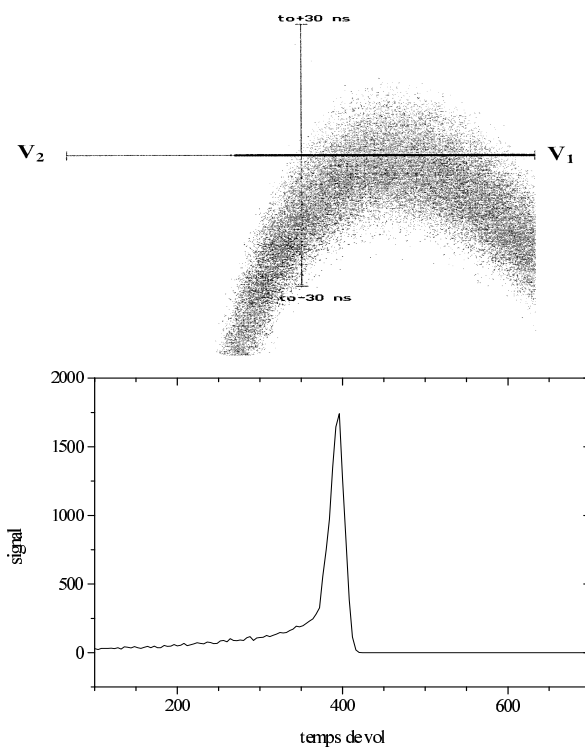


FIG. 3.2 – Simulation du pic associé à la fragmentation $(SF_5H_2OSF_6)^+ \rightarrow (SF_5H_2O)^+$ avec les tensions $V_1=3200$ V, $V_2=3000$ V et $V_{ref}=2000$ V. La figure de dessus donne le temps de détection en fonction de la position initiale de l'agrégat en utilisant les dispersions initiales en positions et en vitesses déterminées sur la figure 1.7. La figure de dessous donne le pic obtenu sur le spectre de masse (échelles arbitraires).

Détermination de M et m

Nous procédons de la manière suivante : on enregistre une série de spectres pour différentes valeurs de V_{ref} . Puis pour chaque pic, on détermine son évolution en fonction de V_{ref} :

$$T\left(\frac{1}{V_{ref}}\right) = t_0 + \frac{\alpha}{V_{ref}}. \quad (3.8)$$

La masse du parent M est déduite de t_0 :

$$M = \frac{t_0^2 q}{\left[\sqrt{2}\left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_2}\right)\sqrt{X} + \frac{\sqrt{2}}{E_2}\sqrt{X + V_2} + \frac{D}{\sqrt{2}\sqrt{X + V_d}} \right]^2}. \quad (3.9)$$

La masse du fragment est ensuite obtenue à partir de α et de M :

$$m = \frac{\alpha\sqrt{qM}}{2\sqrt{2}d_{ref}\sqrt{X + V_d}}. \quad (3.10)$$

On suppose $q = 1$ car dans nos expériences de spectrométrie de masse on ne voit généralement que des agrégats de charge 1. Les deux masses sont tout d'abord calculées en utilisant la valeur $s = 0.65$ issue des simulations. Avec $V_2 = 3000$ V et $V_1 - V_2 = 200$ V, l'erreur sur la valeur de s donnera dans tous les cas une erreur maximale sur l'énergie initiale des agrégats inférieure à 100/3000, donc relativement faible. On obtient ainsi une erreur sur les masses inférieure à 3%. Après cette première identification des masses, on ajuste la valeur de s avec les pics pour lesquels il n'y a aucune ambiguïté sur M et m . Avec cette valeur corrigée de s , on recalcule les masses M et m pour tous les pics. L'erreur sur les masses est alors inférieure à 1%.

3.3 Avantages et limites de la méthode

Cette méthode permet d'étudier la fragmentation d'agrégats métastables dont la durée de vie est comprise entre 1 μ s et quelques dizaines de μ s, temps correspondant au trajet depuis les plaques d'accélération jusqu'au réflectron. Elle permet d'étudier les voies de fragmentation dont l'agrégat parent est chargé, positivement ou négativement, ou bien neutre à condition de l'ioniser entre les plaques d'accélération, et dont le fragment est chargé positivement ou négativement.

La méthode ne permet pas de détecter les fragments neutres. Lorsque la dissociation donne un fragment chargé et plusieurs fragments neutres, seules la masse du fragment chargé sera déterminée ; pour les neutres on aura juste accès à la somme des masses des fragments, sans

pouvoir les identifier.

De plus, nous avons uniquement accès aux points de départ et d'arrivée de la fragmentation sans en connaître les différentes étapes. Par conséquent, on ne peut pas savoir si le fragment a été obtenu en une fragmentation unique ou bien en cascade.

Cette méthode est plus rapide que les méthodes classiques utilisant un réflectron. Un seul enregistrement suffit pour déterminer sans ambiguïté à la fois M et m pour toutes les voies de fragmentation sans faire de présélection du parent. Les masses du parent et du fragment sont obtenues avec une erreur de l'ordre de 1%.

Par ailleurs, il est possible d'obtenir le taux de fragmentation pour chaque réaction. Pour cela, il suffit de choisir des tensions d'accélération plus faibles que la tension appliquée dans le réflectron de manière à mesurer simultanément l'abondance des fragments et des parents. À ce propos, comme le montre la figure 3.3 l'intensité d'un pic est à peu près indépendante de la tension du réflectron V_{ref} , ce qui prouve que le réflectron est utilisé dans notre méthode comme un simple réflecteur électrostatique et qu'il ne focalise pas les agrégats. La focalisation est uniquement due au dispositif Wiley Mac Laren. Par conséquent pour avoir l'abondance d'un agrégat on peut utiliser n'importe quelle valeur de la tension du réflectron.

Enfin, le taux de fragmentation peut également être mesuré en fonction de la puissance du laser de fragmentation.

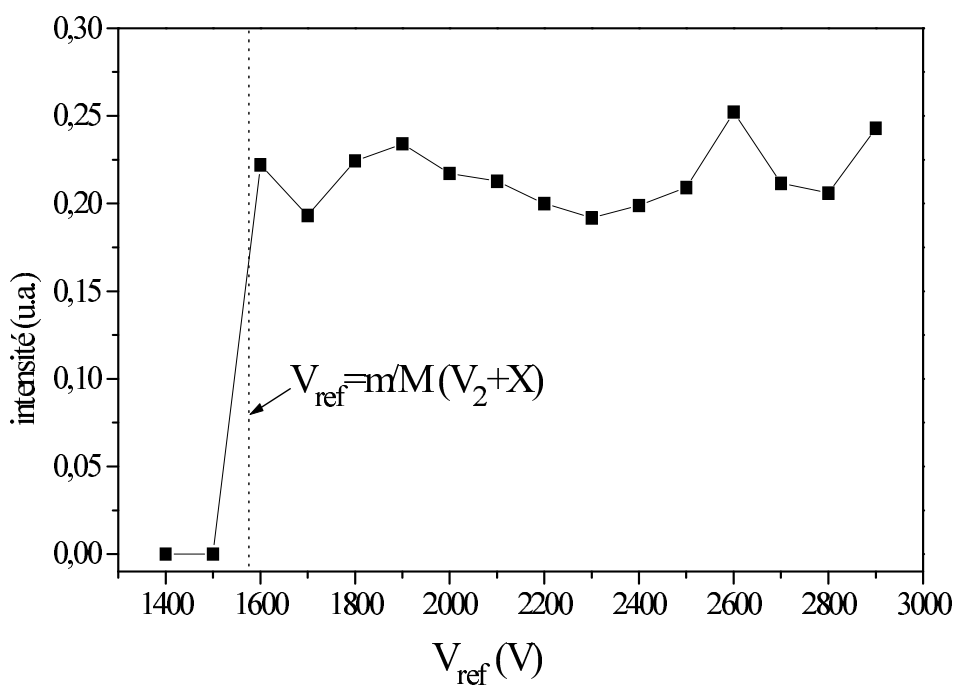


FIG. 3.3 – Évolution de l'intensité d'un pic de fragmentation (correspondant à la réaction $(SF_5H_2OSF_6)^+ \rightarrow (SF_5H_2O)^+$) en fonction de la tension du réflectron V_{ref} . L'intensité est à peu près constante tant que V_{ref} est supérieure à la tension d'accélération $((V_2 + X)m/M)$, et le signal est nul pour une tension inférieure.

3.4 Mise au point et applications aux agrégats $(\text{Ag}_n(\text{H}_2\text{O})_p\text{SF}_q)^+$

Notre méthode de fragmentation a été testée sur les agrégats $(\text{Ag}_n(\text{H}_2\text{O})_p\text{SF}_q)^+$. Ces derniers étaient produits en vaporisant un barreau d'argent et en mélangeant au gaz porteur (l'hélium) une fraction de SF_6 et de H_2O . Nous donnons ici un article paru dans la revue "Review of Scientific Instruments" (Volume 71, pages 2033-2037, mai 2000) qui présente la mise au point du dispositif expérimental et qui précise la résolution obtenue sur la fragmentation de ces agrégats.

A new method to study metastable fragmentation of clusters using a reflectron time-of-flight mass spectrometer

J.-M. L'Hermite,^{a)} L. Marcou, F. Rabilloud, and P. Labastie

Laboratoire CAR/IRSAMC (CNRS UMR 5589), Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F31062 Toulouse cedex, France

(Received 22 November 1999; accepted for publication 1 February 2000)

We propose a new method to study metastable fragmentation of clusters in a reflectron time-of-flight mass spectrometer. This method does not require any modification of the standard apparatus. No preselection of parents is needed: all fragmentation reactions can be analyzed by recording a few numbers of spectra obtained by changing only the repelling voltage of the reflectron V_{ref} . The evolution of a peak as a function of $1/V_{\text{ref}}$ is a straight line. The extrapolation of this line at $1/V_{\text{ref}}=0$ gives the mass of the parent M and its slope gives the mass of the fragment m : the whole decay channel set for all parents can be determined unambiguously. The intensity of a peak is stable when scanning V_{ref} : rather accurate branching ratios can be determined. Application to the fragmentation of clusters containing Ag, H_2O , and SF_6 is presented. Masses are measured to an accuracy of about 0.5%, allowing for example to study independently the dissociation channels involving the two natural isotopes of silver, ^{107}Ag and ^{109}Ag . © 2000 American Institute of Physics.

[S0034-6748(00)04405-1]

I. INTRODUCTION

Much can be learned from free cluster fragmentation, and a lot of experiments still use this tool to investigate clusters properties. The aim is to measure decay channels, decay times, and branching ratios, for dissociation occurring either spontaneously or after photo- or collision-induced excitation. From these measurements, it is possible to derive dissociation energies via statistical decay models (for a review, see Ref. 1). Another important application was given by Schmidt *et al.*, who measured the heat capacity of free sodium clusters through the temperature dependence of their photofragmentation mass spectra.² All these experiments concern metastable fragmentation whose time constant ranges from microsecond to a hundred of microseconds. But decay processes with characteristic time of several milliseconds can also be investigated using ion traps.³ In all cases, fragments are identified in a mass spectrometer. Several techniques have been used. Early measurements used a double focusing deflection mass spectrometer [mass-analyzed ion kinetic energy spectra (MIKES) technique⁴] which provides higher resolution, but is expensive and for which the identification of all decay channels is sequential, i.e., it requires a double scan over both parent and fragment masses.

More widely used are time-of-flight (TOF) techniques. All these techniques can be applied to charged species only, although neutral fragments can be detected in the second method we will describe here.

Both linear TOF(LTOF) and reflectron TOF(RETOF) mass spectrometers have been used. In a TOF clusters are accelerated to a given energy, and their time-of-flight in a free-field region is proportional to the square root of their

mass. If dissociation occurs in the accelerating region, the fragment arrives at a random time, and is lost. Only fragmentation occurring in the free-field region can be analyzed. Let us first recall the basic LTOF methods. In normal operation mode, undissociated clusters and clusters which undergo dissociation in the free-field region arrive at the same time on the detector (neglecting the recoil energy).

The most simple device consists in eliminating fragments by positioning just before the detector a plate set to a electric potential very close to (just below) the accelerating voltage.⁵ This plate acts as a potential barrier. In this configuration, only the undissociated clusters have enough energy to overcome the barrier, and the comparison of the two spectra with and without the barrier yields a "survival rate," and then the dissociation rate of parent ions. No fragments are identified.

A more efficient selectivity is reached by using two colinear LTOF in tandem: the first one selects the parents, and the second one identifies the fragments. Depletion spectroscopy can be achieved by irradiating the cluster beam with a laser in the second TOF.⁶ A major advantage of this method is that both neutral and ionic fragments can be detected. This method is powerful but is sequential and requires a specific apparatus.

The use of a reflectron offers more flexibility. It has mainly been used in two ways up to now:

The first one is similar to the first LTOF method described above. The reflectron generates a potential barrier and the spectrometer is actually used as a LTOF. In this method, called kinetic energy analysis (KEA),⁷ the time shift of the fragments with respect to their parents is measured. The advantage of this method lies in its simplicity and the simultaneous recording of all decay channels for all clusters. Unfortunately, ambiguities may occur in rich spectra.

^{a)}Electronic mail: jmarc@yosemite.ups-tlse.fr

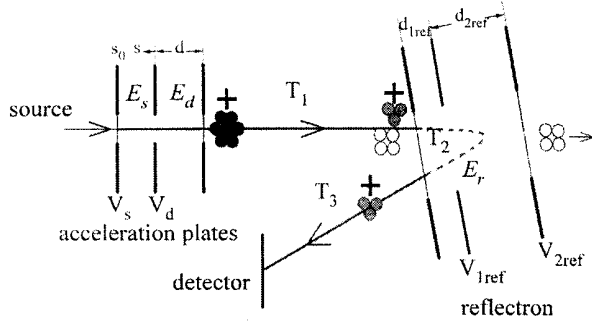


FIG. 1. Schematic view of the fragmentation method.

In the second one, the mass spectrometer is really used as a two-field RETOF mass spectrometer. The time-of-flight of a cluster of a given mass m arriving on the detector depends on whether it comes from the dissociation of a larger cluster of mass M in the free-field drift region or not, and in the case it results from fragmentation, depends on the ratio m/M . However, two given reflecting voltage, say V_1 and V_2 , are able to focus only a small "ratio window" around a nominal ratio m_0/M_0 which varies linearly with V_1/V_2 . The observation of all possible fragments then requires to scan the two voltages V_1 and V_2 , keeping constant the ratio V_1/V_2 . Masses are determined from time-of-flight calculation. The ratio m_0/M_0 can also be determined from the value of V_1 for which the signal vanishes.⁸

We propose a new method which determines (parent, daughter) couples using a single-field reflectron. This method has the advantage of being global (no preselection of parent or scan over parents or fragment is needed), requires a reduced number of recording, and provides an unambiguous determination of decay channel with a good mass resolution.

II. PRINCIPLE OF THE METHOD

The experimental setup is shown in Fig. 1. The basic idea is the following: when scanning the voltage of the reflectron V_{ref} , the time-of-flight T of a fragment of mass m evaporated from a parent of mass M can be written $T = T_1 + T_2 + T_3$ (see Fig. 1). In the zero field region, all clusters move at the speed of the parent, so that T_1 and T_3 are proportional to $M^{1/2}$. Reflecting time T_2 is proportional to v/a , where v is the entering speed (proportional to $1/M^{1/2}$), and a is the acceleration which is proportional to V_{ref}/m . V_{ref} is set lower than the accelerating voltage in order to avoid reflecting the parents, so that only fragments are detected at the time

$$T = AM^{1/2} + B(m/M^{1/2}) \times 1/V_{\text{ref}}, \quad (1)$$

where A and B are constant depending on the geometry and the other voltages. By measuring T as a function of V_{ref} for a given peak, one can deduce both M and m . T vs $1/V_{\text{ref}}$ is a straight line. It is straightforward to deduce M by extrapolating the line at $1/V_{\text{ref}} = 0$, and then m from relation (1).

III. EXPERIMENTAL SETUP

The experimental setup (Fig. 1) was reported in previous work.⁹ In normal conditions, clusters are produced in a laser

vaporization source in a first chamber, enter the second chamber through a skimmer, and are mass selected in a RETOF mass spectrometer with a two-field reflectron. In this article, we will present results on positive ions produced in the source. In order to accelerate positive ions, the two accelerating voltages V_s and V_d (see Fig. 1) are pulsed with the help of two fast high voltage switches (Behlke HTS 31 and HTS 51) controlled by two TTL signals generated by a computer via a National Instrument TIO10 device using the LABVIEW package. The two voltages are turned on at the same time. Let us point out that the temporal width of the mass peaks can be much lower than the turn-on rise time of the switches, as easily shown by computer simulation: with a rise time of 70 ns, the width of our peaks at about 1000 amu is less than 20 ns in normal mode. Ions are detected on two microchannel plates in tandem and the corresponding signal is sent to a 300 MHz digital averaging oscilloscope (Lecroy 9450 A).

For studying metastable fragmentation in the free-field drift region, the two voltages of the reflectron $V_{1\text{ref}}$ and $V_{2\text{ref}}$ are set so that $V_{1\text{ref}}/d_{1\text{ref}} = (V_{2\text{ref}} - V_{1\text{ref}})/d_{2\text{ref}}$, in order to have a homogeneous electric field E_r in the whole reflectron which then acts as a single-field reflectron. In the following V_{ref} refers to $V_{2\text{ref}}$.

The time-of-flight can be written

$$T = T_1 + T_2 + T_3 = [2(1/E_s - 1/E_d)X^{1/2} + 1/E_d(X + V_d)^{1/2} + D(X + V_d)^{-1/2}](M/q)^{1/2} + [2\sqrt{2}(X + V_d)^{1/2}] \times (m/q)/(M/q)^{1/2} \times 1/E_r. \quad (2)$$

$X = s/s_0 V_s$ where s is the initial position of the cluster ion when accelerating voltages V_s and V_d are turned on and s_0 its maximal value (see Fig. 1). s is assumed to be constant. Its exact value will be discussed later.

D is the total free-field drift length.

The parameters V_s and V_d are chosen so that time focusing is achieved at the distance D . If the length of the reflectron is not too large (i.e., the ratio E_d/E_r is not too large), the focusing condition is almost that of Wiley and McLaren, ignoring the reflectron, $\partial(T_1 + T_3)/\partial s = 0$.¹⁰ Equation (2) shows that only T_2 , the time spent in the reflectron, depends on m . At the limit $E_r = \infty$, it is clear that the cluster spends no more time in the reflectron, and then the corresponding time of flight depends only on M . On a practical point of view, we proceed as follows:

- (1) We record a series of spectra for different values of V_{ref} . V_{ref} is always kept smaller than V_d (see Figs. 2 and 3), in order to avoid pollution with parents contribution whose peaks are very intense and make difficult the identification of small peaks due to fragmented clusters.
- (2) We plot the evolution of the time-of-flight for each peak as a function of $1/V_{\text{ref}}$ (Fig. 2).
- (3) We perform a linear regression $f(1/V_{\text{ref}}) = \alpha + \beta(1/V_{\text{ref}})$ by least square fit on the corresponding points (Fig. 3).
- (4) M is derived from α through the relation (we will assume in the following $q = 1$)

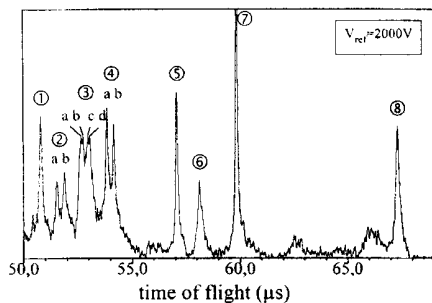


FIG. 2. Fragmentation spectrum for $V_{\text{ref}}=2000$ V (averaged over 500 sweeps).

$$M = [\alpha / [2(1/E_s - 1/E_d)X^{1/2} + 1/E_d(X + V_d)^{1/2} + D(X + V_d)^{-1/2}]]^2. \quad (3)$$

m is derived from β through the relation

$$m = \beta [2 \sqrt{2(X + V_d)^{1/2}}] (M)^{1/2}. \quad (4)$$

With this method, each straight line corresponds to a fragmentation reaction $M \rightarrow m$, not to a parent or a fragment. For this reason, there is no ambiguity on the determination of M and m .

The problem of determining exactly the value of s/s_0 in Eq. (2) is raised especially when studying ions produced in the source. When initially neutral clusters are ionized in the acceleration region with a laser, s is taken as the position of the laser beam. Things become more complicated when ions are formed in the source, so that all ions between the first two plates of the accelerating region are accelerated and may be detected. The time-of-flight at the center of the peak is then determined by the condition $(\partial T / \partial s)_{s_1} = 0$ which depends on E_r . However, in the Wiley–McLaren focusing conditions, it can be shown that the error due to the variation of s_f with E_r is negligible. Parameters which satisfy the Wiley–McLaren conditions are so that $(V_s - V_d)/V_d \ll 1$. A first order expansion in $(V_s - V_d)/V_d$ leads to (assuming $q = 1$):

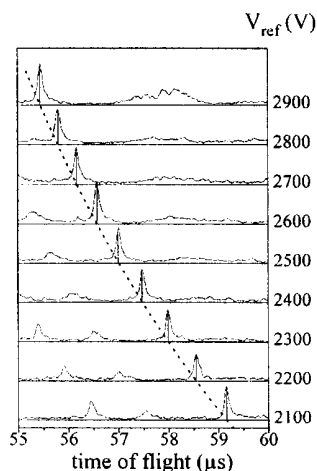


FIG. 3. Peak ⑦ (see Fig. 4 and Table I) as a function of V_{ref} . The dotted line is the $1/V_{\text{ref}}$ evolution of the center of the peak [see Eq. (1)].

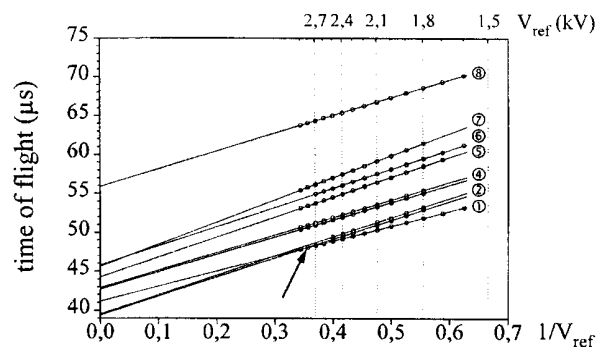


FIG. 4. Least square linear fits of the reactions of Table I. The arrow shows the crossing of the lines corresponding to reactions ① and ②. At this voltage (2800 V), it would be impossible to identify independently reactions ① and ②.

$$\begin{aligned} \partial T / \partial s = (2M)^{1/2} [1/E_s - 1/E_d + V_d^{-1/2} [(1 - D/d)1/E_d \\ + 2m/M \cdot 1/E_r] X - 1/2 V_d^{-3/2} [(1 - 3D/d)1/E_d \\ + 2m/M \cdot 1/E_r] X^3] = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

The value of s which verifies Eq. (5) do not depend significantly on E_r as far as $dE_d/(DE_r) \ll 1$, a condition which is easily satisfied since in the Wiley–McLaren conditions one has $d/D \ll 1$. The error increases as E_r decreases (i.e., the length of the reflectron increases). However, even for a 20 cm length, it remains negligible. For this reason, for a given set of V_{ref} , it is better to apply V_{ref} to the end plate of the two-field reflectron ($V_{2\text{ref}} = V_{\text{ref}}$ in Fig. 1) rather than to the intermediate plate. In this case, the electric field E_r is lower and the time-of-flight shift when scanning V_{ref} is larger with respect to the width of a peak, thus increasing the resolution of the method.

IV. IMPLEMENTATION AND RESULTS

We applied the method to clusters containing Ag, H_2O , and SF_6 . A silver rod is vaporized with the beam of a Nd:yttrium–aluminum–garnet (YAG) laser (Continuum) doubled at 532 nm focused by a 25 cm focal length lens. The carrier gas (helium) contains SF_6 ($\approx 10\%$) and is slightly contaminated with water. In these conditions, mass spectra reveals the formation of species such as $(\text{Ag}_n\text{F}_{n-1})^+$, better described as $(\text{Ag}^+\text{F}^-)_{n-1}\text{Ag}^+$, known to be very stable.¹¹ More interesting to us are species containing H_2O and/or SF_6 , such as $[\text{SF}_5\text{H}_2\text{O}(\text{SF}_6)_2]^+$, involving van der Waals forces and ion-(induced dipole) interaction, much less stable than the previous ones.^{12–14} These clusters easily undergo spontaneous dissociation in the mass spectrometer and are thus good candidates to test our method. Moreover, the silver atom has two natural isotopes almost equally abundant, ^{107}Ag and ^{109}Ag . The ability to separate reactions involving one or the other isotope is a good test for its resolution. Figure 4 shows a representative part of a typical fragmentation spectrum. The identification of the corresponding reactions is given in Table I.

We recorded a series of 19 spectra, varying V_{ref} , by steps $\Delta V_{\text{ref}} = 100$ V, from 1000 to 2900 V, each of them

TABLE I. Identification of the fragmentation reactions of Fig. 2.

	Parent	Daughter
①	$(\text{SF}_3\text{SF}_6)^+$	SF_3^+
②	a $(^{107}\text{Ag SF}_4)^+$	$^{107}\text{Ag}^+$
	b $(^{109}\text{Ag SF}_4)^+$	$^{109}\text{Ag}^+$
③	a $(^{107,107}\text{Ag}_2\text{X})^+$	$^{107}\text{Ag}^+$
	b $(^{107,109}\text{Ag}_2\text{X})^+$	$^{107}\text{Ag}^+$
	c $(^{107,109}\text{Ag}_2\text{X})^+$	$^{109}\text{Ag}^+$
	d $(^{109,109}\text{Ag}_2\text{X})^+$	$^{109}\text{Ag}^+$
	X = H ₂ O or F	
④	a $(^{107}\text{Ag SF}_6)^+$	$^{107}\text{Ag}^+$
	b $(^{109}\text{Ag SF}_6)^+$	$^{109}\text{Ag}^+$
⑤	$(\text{SF}_5\text{SF}_6)^+$	SF_5^+
⑥	$(\text{SF}_5\text{H}_2\text{O SF}_6)^+$	SF_5^+
⑦	$(\text{SF}_5\text{H}_2\text{O SF}_6)^+$	$(\text{SF}_5\text{H}_2\text{O})^+$
⑧	$[\text{SF}_5\text{H}_2\text{O}(\text{SF}_6)_2]^+$	$(\text{SF}_5\text{H}_2\text{O})^+$

averaged over 500 sweeps. The experimental parameters are the following:

(helium+SF₆) pressure: 2 bar, working frequency: 5 Hz, s_0 : 1.0 cm, d : 1.5 cm, D : 200 cm, $d_{1\text{ref}}$: 5 cm, $d_{2\text{ref}}$: 15 cm, V_s : 3200 V, V_d : 3000 V.

Under these conditions, the complete recording of all spectra took about half an hour (19 spectra $\times$ 500 sweeps $\times$ 0.2 s). Let us recall here that all the other methods mentioned in the introducing section implies either a mass-gate preselection of parents (this implies to record one spectrum for each parent) or a scan over the reflectron voltages (it was needed in the last reflectron-based method we described), or both: our method is not more time consuming than the preceding ones. Moreover, let us point out once again that it is the only one which leads to an unambiguous determination of the (parent-daughter ion) couples without preselection of parents.

Figure 2 plotted the evolution of the peak corresponding to reaction ⑦ when varying V_{ref} . The full width at half maximum (FWHM) of the peaks, of less than 100 ns, does not vary significantly from one voltage to another. The height of the peak is also roughly constant over a voltage scan. These features are interesting since they make possible to compare the relative intensity of the peaks corresponding to different decay channels, leading to reliable relative branching ratios. As mentioned above, the voltages V_{ref} we used here to identify the reactions do not exceed the lower limit of the accelerating voltage V_d in order to avoid contamination of the spectra with ions which did not dissociate. Although we did not do it, it would be possible to follow an identified peak above V_d in order to measure the signal of the parent ion which appears for $V_{\text{ref}} > V_d$, thus determining the absolute fragmentation rate, i.e., the fraction of the various parent ions which undergo fragmentation.

V. CALIBRATION

The set of (M, m) values calculated in a first stage using relations (3) and (4) may differ slightly from expected values (by $\approx 2\%$). Two features are mainly responsible for this. First, the measured time-of-flight T_{exp} is not exactly the time T of relation (1). Actually, $T_{\text{exp}} = t_0 + T$, where t_0 is a small

offset due to electronics delay between the time the TTL signal is sent to the high voltage switches and the time high voltages are actually established. It depends also slightly on the trigger level of the oscilloscope. Second, although a good estimated value for s/s_0 can be chosen with the help of computer simulation, a better value can be found. It is possible to improve the accuracy with a suitable calibration. We proceed as follows: first, the calibration of a high resolution mass spectrum recorded in “normal” mode (a two-field RETOF spectrum) determines t_0 . The value of t_0 is of course unchanged from normal to “fragmentation” mode. Second, selecting the “best” peaks (i.e., peaks whose assignation is known for obvious chemical reasons) for which M and m are known, the value of s/s_0 which minimizes the mean error is calculated. Once calibrated in this way, t_0 and s/s_0 are fully determined for any experiment with the same values of V_s and V_d . The values for our experimental apparatus are $t_0 = 0.5 \mu\text{s}$ and $s/s_0 = 0.65$. The value of s/s_0 determines the initial kinetic energy of parents $U_0 = q[V_d + (V_s - V_d) \times 0.65] = 3130 \text{ eV}$.

When V_{ref} is decreased, the peak corresponding to a reaction $M \rightarrow m$ disappears as V_{ref} becomes lower than $m/M \times U_0$ since the fragment is no more reflected in this case. However, even for $V_{\text{ref}} < m/M \times U_0$, some fragments with an initial kinetic energy lower than the nominal value $m/M \times U_0$ may be reflected, corresponding to parents accelerated from an initial position s between 0 and $0.65 \times s_0$. In this case, the shape of the peak is modified, and its center corresponds to a slightly modified value of s/s_0 . The value of s/s_0 calibrated in the way described above is no more valid for the corresponding points which slightly depart from the straight line defined by Eq. (1). We thus eliminated these points. In our case, since V_{ref} is stepped by 100 V units and $V_s - V_d = 200 \text{ V}$, eliminating the two points corresponding to the two lowest values of V_{ref} for which the peak still appears ensures that all fragments from parents accelerated from $s = 0$ to $s = s_0$ are able to be reflected. In all the results presented here, these last two points were removed.

VI. RESOLUTION

Although the resolution of the fragmentation mass spectra is not as good as in normal two-field RETOF mode (in this mode, the resolution of our apparatus is better than 3000 at 1000 amu), the reactions ② and ④, involving one silver atom, are clearly split into two components **a** and **b**, corresponding respectively to the ^{107}Ag and ^{109}Ag isotopes (see Fig. 4). The reaction ③ involves two silver atoms, leading to a four-component peak. Fragments containing ^{107}Ag (**a, b**) are well distinguished from fragments containing ^{109}Ag (**c, d**), but the parents they come from, although well separated in Fig. 4, are sometimes more difficult to determine. For this reaction, we measured the position of the larger peaks constituted respectively of (**a** and **b**) and (**c** and **d**). This leads only to approximate mean values of m and M , the uncertainty on the measure being of course larger in this case than for the other peaks. It is why we were not able to decide whether the parents were $(\text{Ag}_2\text{H}_2\text{O})^+$ or $(\text{Ag}_2\text{F})^+$, whose masses differ only by 1 amu. However, the binding energy of

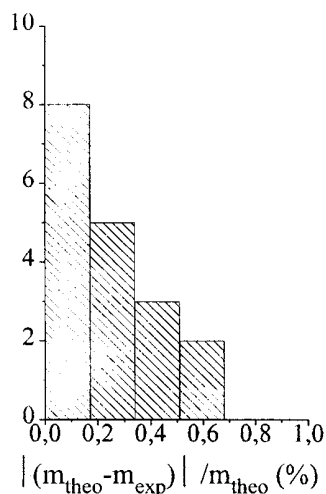


FIG. 5. Histogram of the relative error $\Delta m/m$ including the masses of parents and fragments. 18 masses are taken into account: All reactions of Table I are considered, except reaction ③.

the ionic stoichiometric cluster $(\text{Ag}_2\text{F})^+$ being probably much larger than the one of $(\text{Ag}_2\text{H}_2\text{O})^+$, we believe that the reaction with $X=\text{H}_2\text{O}$ is more likely to occur. This example shows the limit of resolution of the method.

Figure 5 is a histogram of the relative experimental errors $|(m_{\text{theo}} - m_{\text{exp}})/m_{\text{theo}}|$ where m_{exp} is the measured value and m_{theo} the expected value. The histogram includes parents and fragments masses: The uncertainty is less than 0.7% in

our experimental conditions. The resolution depends of course on the number of recorded spectra. The maximum number of points taken into account (limited by the condition $V_{\text{ref}} < m/M \times U_0$ and removing the two last points) in Fig. 3 is 14. This number decreases as m/M decreases. For a given ΔV_{ref} from one spectrum to another, the number of points and then the resolution decreases: the method is more accurate for “small” fragments.

¹Walt A. de Heer, Rev. Mod. Phys. **65**, 611 (1993).

²M. Schmidt, R. Kusche, W. Kronmüller, B. von Issendorf, and H. Haberland, Phys. Rev. Lett. **79**, 99 (1997).

³U. Hild, G. Dietrich, S. Krückeberg, M. Lindinger, K. Lützenkirchen, L. Schweikhard, C. Walther, and J. Ziegler, Phys. Rev. A **57**, 2786 (1998).

⁴P. G. Lethbridge and J. Stace, J. Chem. Phys. **89**, 4062 (1988).

⁵O. Echt, D. Kreisle, M. Knapp, and E. Recknagel, Chem. Phys. Lett. **108**, 401 (1984).

⁶C. Brechignac, P. Cahuzac, F. Carlier, and J. Leygnier, Chem. Phys. Lett. **164**, 433 (1989).

⁷C. Guillaume, J. Le Calvé, I. Dimicoli, and M. Mons, Z. Phys. D: At., Mol. Clusters **32**, 103 (1994).

⁸H. Kühlewind, H. J. Neusser, and E. W. Schlag, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **51**, 255 (1983).

⁹P. Labastie, J.-M. L'Hermite, Ph. Poncharal, and M. Sence, J. Chem. Phys. **103**, 6362 (1995).

¹⁰W. C. Wiley and I. H. McLaren, Rev. Sci. Instrum. **26**, 1150 (1955).

¹¹I. Rabin, C. Jackschath, W. Schulze, and F. W. Froben, Z. Phys. D: At., Mol. Clusters **19**, 401 (1991).

¹²D. Feller, E. D. Glendening, and W. A. de Jong, J. Chem. Phys. **110**, 1475 (1999).

¹³T. A. Beu, Y. Okada, and K. Takeuchi, Eur. J. Phys. **6**, 99 (1999).

¹⁴J. F. Winkel, A. B. Jones, C. A. Woodward, D. A. Kirkwood, and A. J. Stace, J. Chem. Phys. **101**, 9436 (1994).

3.5 Fragmentation d'agrégats Ag_nBr_p^+

La figure 3.5 répertorie les réactions de fragmentation observées pour les ions Ag_nBr_p^+ . Chaque réaction est associée à un pic différent repéré sur le spectre de la figure 3.4 à l'aide de deux numéros : le premier est le numéro de la série, il se réfère à la déficience en brome puisqu'il est égale à $n - p$, le second est le numéro du pic. Les pics intenses non repérés sur le spectre correspondent à des agrégats accélérés par le champ appliqué entre la deuxième et la troisième plaques du "Wiley Mac-Laren". Comme nous l'avons vu dans la paragraphe 3.1 ces pics sont facilement identifiables et ne sont pas étudiés. Pour les petits agrégats, nous pouvons séparer les différents isotopes et étudier la fragmentation pour chacun d'eux. Pour les gros, la résolution du spectromètre et la relative faiblesse du signal ne le permettent pas. Dans ce cas, on utilise l'intensité maximale du pic central et au besoin on lisse une fois le spectre. Le spectre de la figure 3.4 a été lissé une fois.

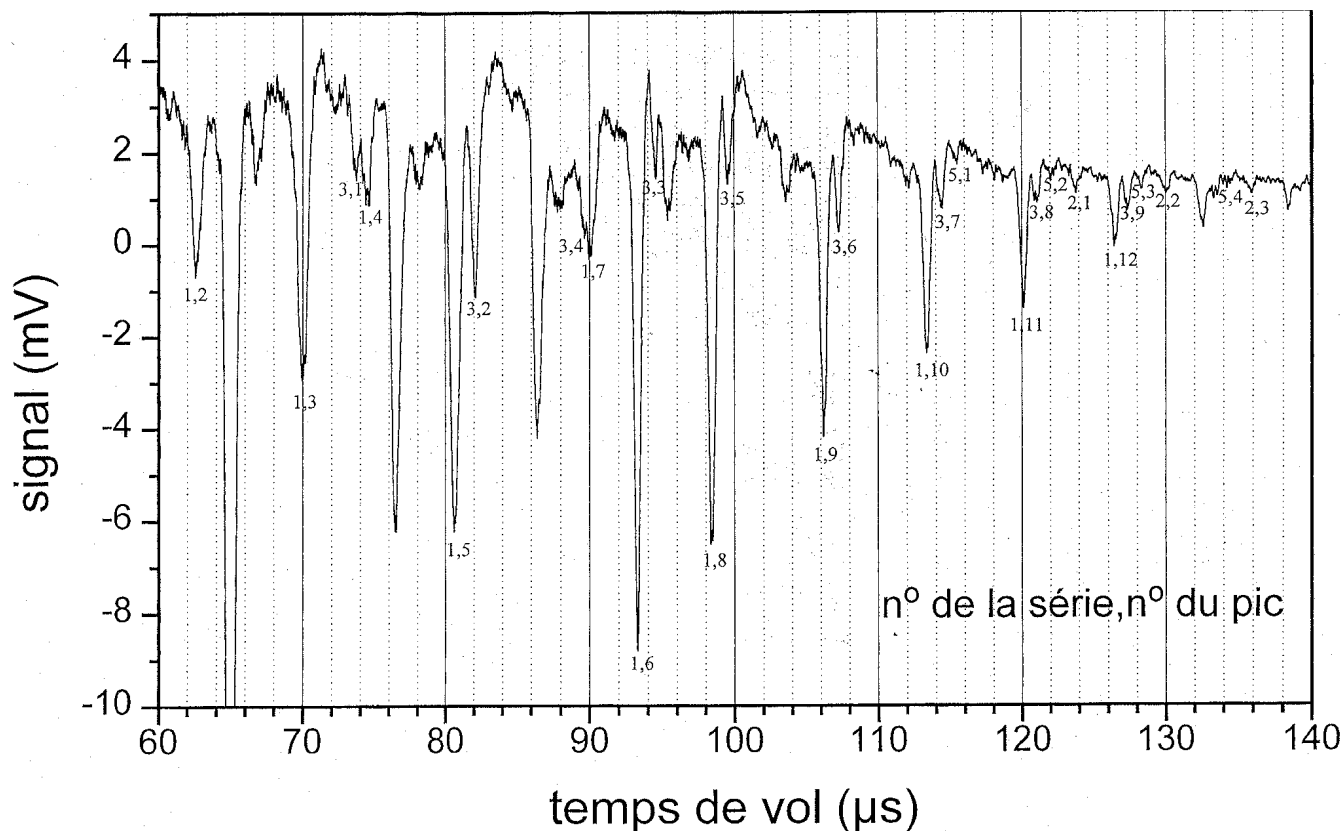


FIG. 3.4 – Spectre de fragmentation des agrégats Ag_nBr_p^+ obtenu avec les tensions $V_1=3200$ V, $V_2=3000$ V, $V_{ref}=2900$ V. Les valeurs (n,p) repérant les pics correspondent à (numéro de série, numéro du pic) dans la classification de la figure 3.5.

SERIE 1			SERIE 2		
PICS			PICS		
1	2, 1	-> 1, 0	1	11, 9	-> 8, 6
2	3, 2	-> 2, 1	2	12, 10	-> 9, 7
3	4, 3	-> 1, 0	3	13, 11	-> 10, 8
4	4, 3	-> 3, 2	4	14, 12	-> 11, 8
5	5, 4	-> 2, 1			
6	6, 5	-> 5, 4			
7	6, 5	-> 3, 2			
8	7, 6	-> 4, 3			
9	8, 7	-> 5, 4			
10	9, 8	-> 6, 5			
11	10, 9	-> 7, 6			
12	11, 10	-> 8, 7			
SERIE 3			SERIE 5		
PICS			PICS		
1	5, 2	-> 3, 0	1	11, 6	-> 8, 3
2	6, 3	-> 3, 0	2	12, 7	-> 9, 4
3	7, 4	-> 6, 3	3	13, 8	-> 10, 5
4	7, 4	-> 2, 1	4	14, 9	-> 9, 8
5	8, 5	-> 5, 2			
6	9, 6	-> 6, 3			
7	10, 7	-> 7, 4			
8	11, 8	-> 8, 5			

FIG. 3.5 – Classification des réactions de fragmentation des agrégats $Ag_n Br_p^+ \rightarrow Ag_m Br_q^+$. La série 1 correspond à $p=n-1$, la série 2 à $p=n-2$, la série 3 à $p=n-3$ et la série 5 à $p=n-5$. Les pics associés à chaque réaction $n, p \rightarrow m, q$ sont visibles sur le spectre de la figure 3.4.

Les figures 3.6 et 3.7 donne l'évolution des temps de vol en fonction de la tension du réflectron pour quelques réactions de dissociation. Les points expérimentaux s'alignent bien sur une droite suivant la formule 3.8. La figure 3.6 donne l'évolution des pics associés à la fragmentation de Ag_7Br_4^+ en deux fragments Ag_2Br^+ et Ag_6Br_3^+ . Ces deux réactions donnent des droites ayant la même origine t_0 et des pentes différentes prouvant que le même parent donne deux fragments différents de charge positive. La figure 3.7 montre l'évolution du temps de vol de deux pics associés au même fragment Ag_8Br_7^+ , dans un cas le parent est $\text{Ag}_{12}\text{Br}_9^+$, et dans l'autre cas $\text{Ag}_{11}\text{Br}_{10}^+$.

Les schémas de la figure 3.8 récapitulent toutes les voies de fragmentation que nous avons observées à partir des agrégats parents $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$, $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-2}^+$, $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-3}^+$ et $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-5}^+$. Le fait marquant est que tous les agrégats suffisamment gros, à trois exceptions près, évacuent trois atomes d'argent et trois atomes de brome. De plus à quelques exceptions près c'est même la seule voie de dissociation observée. Ces réactions sont représentées sur les schémas en traits continus noirs. Il est impossible, à ce stade, de savoir s'il s'agit d'un agrégat Ag_3Br_3 ou bien d'entités plus petites issues éventuellement de processus multiples puisque seul le fragment ionique est détecté. Nous verrons à la fin du chapitre qu'une comparaison avec les calculs théoriques d'énergie de dissociation montrent qu'il s'agit bien d'un agrégat Ag_3Br_3 . Nous allons maintenant détailler les voies de dissociation obtenues pour les différents types d'agrégats étudiés puis nous discuterons les taux de fragmentation, et enfin nous comparerons les résultats aux calculs théoriques d'énergie de dissociation.

Les agrégats $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$ suffisamment gros évacuent tous trois atomes d'argent et trois atomes de brome. Toutefois pour les agrégats Ag_4Br_3^+ et Ag_6Br_5^+ on détecte deux fragments positifs. Ag_4Br_3^+ donne les fragments Ag^+ et Ag_3Br_2^+ . Pour que ces deux fragments apparaissent à l'issus d'une même réaction il faut que celle-ci produisent aussi un atome d'argent et deux électrons. Quant à Ag_6Br_5^+ , il est évacue des ions Ag_3Br_2^+ et Ag_5Br_4^+ . Ces deux voies sont forcément exclusives par conservation du nombre d'atomes. Les agrégats plus petits, Ag_2Br^+ et Ag_3Br_2^+ , évacuent quant à eux un atome d'argent et un atome de brome.

Concernant les agrégats $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-2}^+$, quatre réactions ont été observées. Pour $n=11, 12$ et 13 les agrégats évacuent trois atomes d'argent et trois atomes de brome. Pour $n=14$, l'agrégat évacue trois atomes d'argent et quatre atomes de brome.

Les agrégats $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-3}^+$, pour $n=6, 8, 9, 10$ et 11 évacuent trois atomes d'argent et trois atomes de brome. L'agrégat Ag_5Br_2^+ évacue deux atomes d'argent et deux atomes de brome pour donner un fragment Ag_3^+ . Quant à l'agrégat Ag_7Br_4^+ , il se dissocie soit en Ag_2Br^+ soit en Ag_6Br_3^+ .

Enfin, nous avons observé des fragmentations d'agrégats $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-5}^+$. Les agrégats $\text{Ag}_{11}\text{Br}_6^+$, $\text{Ag}_{12}\text{Br}_7^+$ et $\text{Ag}_{13}\text{Br}_8^+$ évacuent trois atomes d'argent et trois atomes de brome. L'agrégat $\text{Ag}_{14}\text{Br}_9^+$ évacuent quant à lui 5 atomes d'argent et un atome de brome pour se dissocier en Ag_9Br_8^+ .

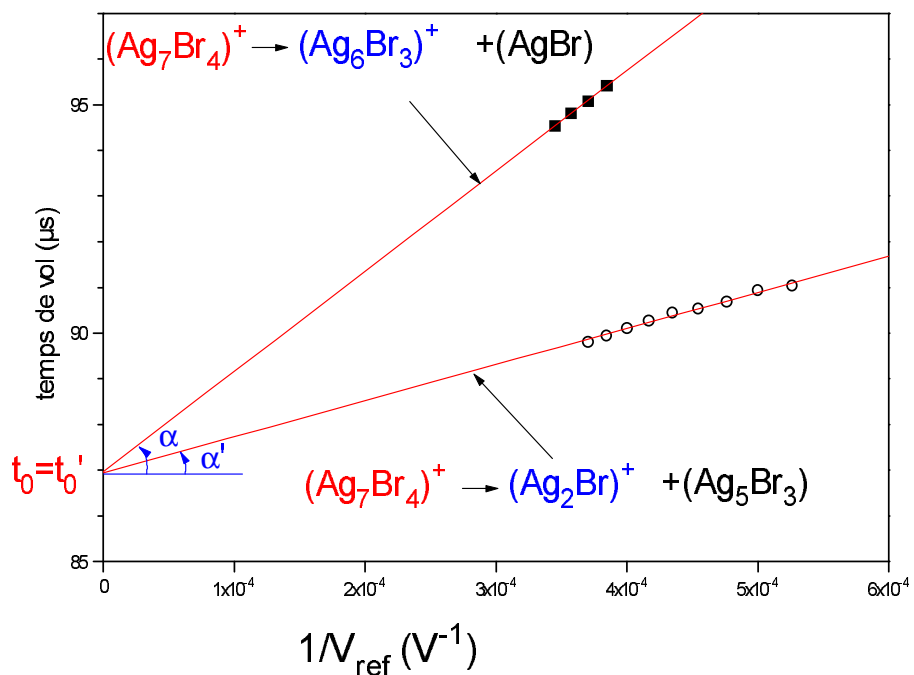


FIG. 3.6 – Évolution des temps de vol en fonction de la tension du réflectron associés à la fragmentation de $Ag_7Br_4^+$ en Ag_2Br^+ et en $Ag_6Br_3^+$.

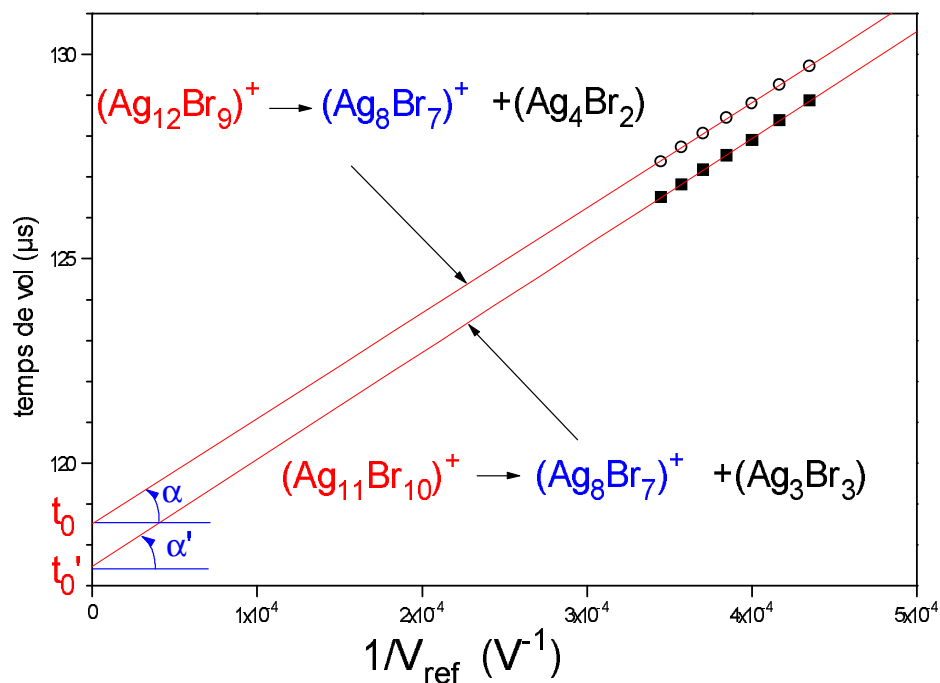


FIG. 3.7 – Évolution des temps de vol en fonction de la tension du réflectron de deux pics associés à des réactions donnant le même fragment.

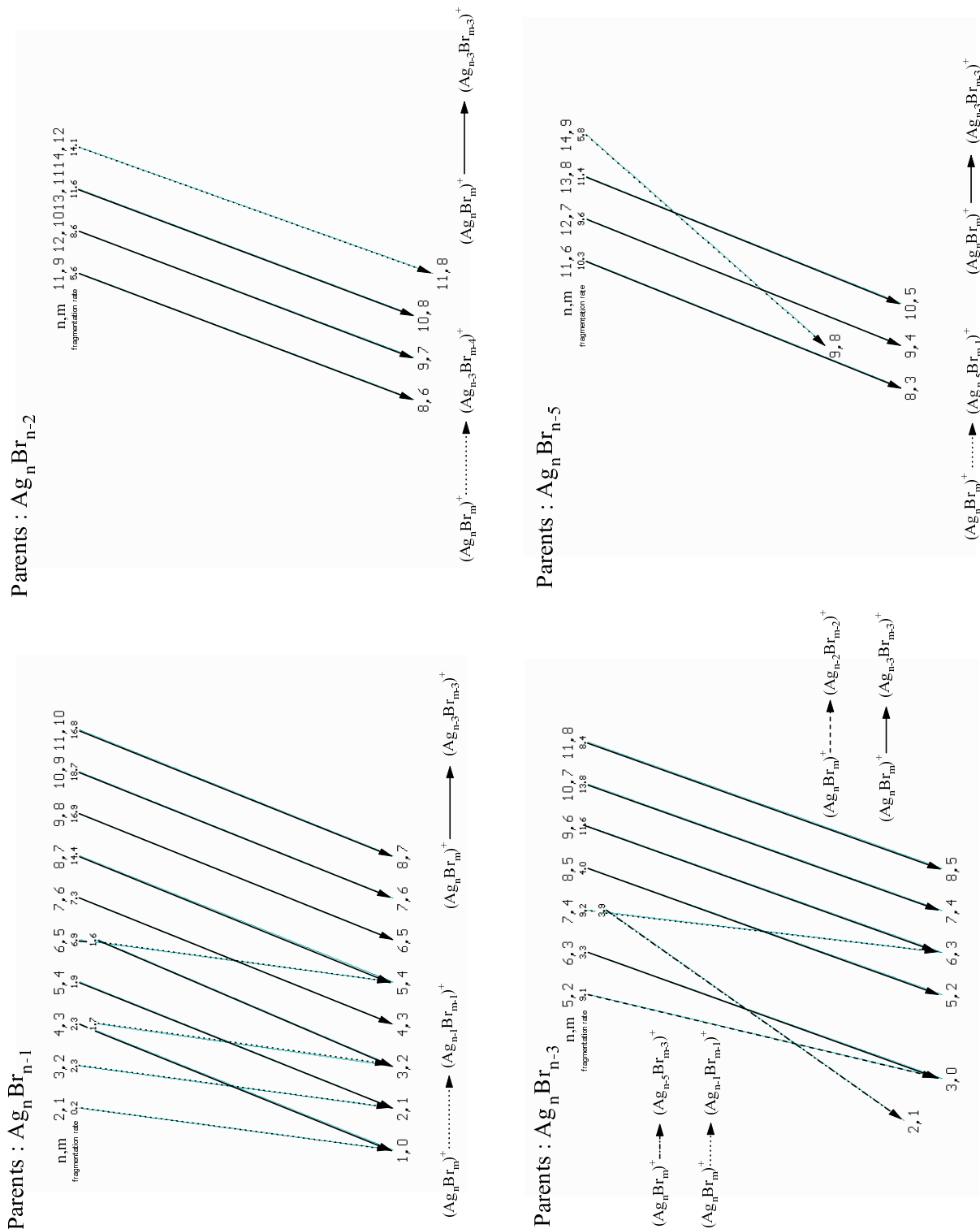


FIG. 3.8 – Réactions et taux de fragmentation des agrégats $Ag_n Br_{n-1}^+$, $Ag_n Br_{n-2}^+$, $Ag_n Br_{n-3}^+$ et $Ag_n Br_{n-5}^+$. Les flèches en trait continu symbolisent l'évacuation de trois atomes d'argent et trois atomes de brome.

Sur la figure 3.8, on donne également les taux de fragmentation associés à chaque réaction. Ces taux ont été obtenus en divisant l'intensité maximale des pics des fragments par l'intensité maximale des pics des parents en tenant compte de la présence des isotopes puisque nous avons utilisé le signal corrigé par la formule 2.5. Pour obtenir l'abondance des fragments, on a vu sur la figure 3.3 qu'elle ne varie pas avec la tension du réflectron V_{ref} si bien qu'on peut la déterminer à partir de n'importe quelle tension V_{ref} . Pour mesurer la population des parents il convient de différencier deux protocoles expérimentaux. Si on se place dans les conditions de focalisation maximale du montage Wiley Mac-Laren + réflectron on obtient l'abondance à l'entrée du réflectron. Si au contraire on focalise uniquement avec le dispositif Wiley Mac-Laren en utilisant le réflectron comme un simple réflecteur on obtient alors l'abondance des parents à la sortie du dispositif Wiley Mac-Laren. Pour avoir l'abondance initiale en parent dans nos réactions de fragmentation, il faut donc se placer dans le deuxième cas. Toutefois, les valeurs données sur la figure 3.8 ont été calculées avec la population des parents mesurée avec le réflectron car dans ce cas la résolution est meilleure. Pour obtenir les taux de fragmentation correct, il convient donc de corriger ces valeurs en tenant compte de la fragmentation des agrégats parent durant le temps de vol libre. Les taux de fragmentation présentés dans le tableau 3.1 tiennent compte de cette correction.

Pour tous les agrégats étudiés, les taux de fragmentation se situent dans une fourchette de 0.15% à 12.8%. De plus, le taux augmente avec la taille de l'agrégat, en accord avec le fait que l'énergie thermique des agrégats augmente avec le nombre de composants. Notons que bien que le taux de fragmentation soit très faible pour les petits agrégats, on peut tout de même analyser sans difficulté les réactions de fragmentation car le signal des parents est très intense.

Les énergies de fragmentation des agrégats $Ag_nBr_{n-1}^+$, pour $n \leq 6$, ont été calculées théoriquement par des méthodes *ab initio* (théorie de la fonctionnelle de la densité) sans tenir compte d'éventuelles barrières d'énergie. Ces calculs seront présentés dans le paragraphe 5.3, ils indiquent que l'agrégat Ag_3Br_3 est particulièrement stable. Nous avons reportés les résultats dans le tableau 3.1 pour les comparer aux taux de fragmentation expérimentaux. Les voies détectées expérimentalement correspondent dans tous les cas aux voies les plus basses énergétiquement. Par ailleurs, ces calculs montrent que les agrégats qui évacuent trois atomes d'argent et trois atomes de brome évacuent probablement un agrégat Ag_3Br_3 .

parent	fragments	taux de fragmentation (%)	pic n° (Fig. 3.4)	D _n (eV)
Ag ₂ Br ⁺	Ag ⁺ + AgBr	0.15		2.10
	AgBr ⁺ + Ag			3.70
Ag ₃ Br ₂ ⁺	Ag ₂ Br ⁺ + AgBr	1.92	1,2	1.65
	Ag ⁺ + Ag ₂ Br ₂			2.18
	Ag ₂ Br ₂ ⁺ + Ag			3.19
Ag ₄ Br ₃ ⁺	Ag ⁺ + Ag ₃ Br ₃	1.21	1,3	1.66
	Ag ₃ Br ₂ ⁺ + AgBr	1.50	1,5	1.78
	Ag ₂ Br ⁺ + Ag ₂ Br ₂			1.87
	Ag ₃ Br ₃ ⁺ + Ag			3.18
Ag ₅ Br ₄ ⁺	Ag ₂ Br ⁺ + Ag ₃ Br ₃	1.22	1,5	1.66
	Ag ⁺ + Ag ₄ Br ₄			2.21
	Ag ₄ Br ₃ ⁺ + AgBr			2.25
	Ag ₃ Br ₂ ⁺ + Ag ₂ Br ₂			2.32
	Ag ₄ Br ₄ ⁺ + Ag			3.37
Ag ₆ Br ₅ ⁺	Ag ₅ Br ₄ ⁺ + AgBr	6.32	1,6	Δ
	Ag ₃ Br ₂ ⁺ + Ag ₃ Br ₃	1.19	1,7	Δ + 0.02
	Ag ₂ Br ⁺ + Ag ₄ Br ₄			Δ + 0.11
	Ag ₄ Br ₃ ⁺ + Ag ₂ Br ₂			Δ + 0.53
	Ag ⁺ + Ag ₅ Br ₅			Δ + 0.84
Ag ₇ Br ₆ ⁺	Ag ₄ Br ₃ ⁺ + Ag ₃ Br ₃	5.80	1,8	
Ag ₈ Br ₇ ⁺	Ag ₅ Br ₄ ⁺ + Ag ₃ Br ₃	9.84	1,9	
Ag ₉ Br ₈ ⁺	Ag ₆ Br ₅ ⁺ + Ag ₃ Br ₃	11.51	1,10	
Ag ₁₀ Br ₉ ⁺	Ag ₇ Br ₆ ⁺ + Ag ₃ Br ₃	12.80	1,11	
Ag ₁₁ Br ₁₀ ⁺	Ag ₈ Br ₇ ⁺ + Ag ₃ Br ₃	12.00	1,12	

TAB. 3.1 – Voies de fragmentation des agrégats Ag_nBr_{n-1}⁺. D_n est l'énergie de dissociation théorique calculée dans le paragraphe 5.3. Nous ne connaissons pas l'énergie de l'agrégat Ag₆Br₅⁺ mais nous connaissons l'énergie des fragments de sorte qu'on peut calculer l'énergie de dissociation à une constante près Δ.

La figure 3.9 donne l'évolution du taux de fragmentation F_n des agrégats $X_n = Ag_n Br_{n-1}^+$ en agrégats $X'_n = X_n - Ag_3 Br_3$ avec la taille de l'agrégat parent n . Nous avons essayé d'interpréter ce taux dans le cadre d'un modèle simple basé sur la théorie d'un ensemble en évaporation de C. E. Klotz [45], qui suppose que les agrégats présents dans le jet proviennent de la fragmentation d'agrégats plus gros, et en utilisant les taux de fragmentation RRK (Rice, Ramsperger, Kassel) [46, 47]. On suppose que les seules voies de fragmentation sont celles observées expérimentalement. Les rapports de branchement quand il y a plusieurs voies possibles sont celles de l'expérience. Le taux d'évaporation $K(n, E_n^*)$ de l'agrégat X_n est donné par la formule de Kassel :

$$K(n, E_n^*) = \nu_0 \left[\frac{E_n^* - D_n}{E_n^*} \right]^{(3n-7)}, \quad (3.11)$$

où E_n^* est l'énergie interne de l'agrégat X_n , D_n est l'énergie de dissociation pour la voie considérée et ν_0 est une fréquence moyenne de vibration. Nous ne considérons pas le facteur de dégénérescence habituellement utilisé pour tenir du compte de la proportion du nombre d'atomes en surface, puisque dans nos agrégats tous les atomes sont en surface. ν_0 est seulement un paramètre que nous ajustons pour obtenir des taux absolus, il est pris égale à $1.8 \cdot 10^{12}$. L'énergie de dissociation D_n est tirée des calculs *ab initio* (voir tableau 3.1). Pour les petits agrégats, $n=3, 4$ et 5 , cette énergie est constante à 1.66 eV, de sorte que pour les agrégats plus gros, pour lesquels nous ne disposons pas de calcul, nous avons également pris $D_n=1.66$ eV.

L'énergie interne initiale E_n^* de l'agrégat X_n est déduit d'un modèle d'un ensemble en évaporation depuis la source jusqu'à la zone d'accélération. On peut aisément calculer une valeur maximale et une valeur minimale qui entoure E_n^* . En supposant que l'agrégat X_n met un temps t pour aller de la source jusqu'aux plaques d'accélération sans se fragmenter, d'après la formule 3.11, son énergie est inférieure à

$$E_{max} = \frac{D_n^*}{1 - (\nu_0 t)^{1/(3n-7)}}. \quad (3.12)$$

En faisant le même raisonnement sur le parent X_m de X_n , on trouve une énergie minimale :

$$E_{min} = E_{max} - D_m. \quad (3.13)$$

Dans nos simulations nous avons pris :

$$E_n^* = \frac{E_{max} - E_{min}}{2}. \quad (3.14)$$

Les taux de dissociation en $Ag_3 Br_3$ ainsi calculés sont en très bon accord avec les taux expérimentaux comme on peut le voir sur la figure 3.9. Le taux est de quelques pourcents jusqu'à $n=6$, puis augmente rapidement de $n=7$ jusqu'à $n=10$. La valeur pour $Ag_4 Br_3^+$ est plus

faible que celle attendue, ceci est peut être dû à la grande similitude des géométries de Ag_4Br_3^+ et de Ag_3Br_3 (voir paragraphe 5.3), et aussi à l'omission du facteur géométrique qui favorise l'évacuation de petits fragments. Le faible taux de dissociation de l'agrégat Ag_6Br_5^+ s'explique par le fait qu'il préfère évacuer un monomère AgBr plutôt qu'un agrégat Ag_3Br_3 .

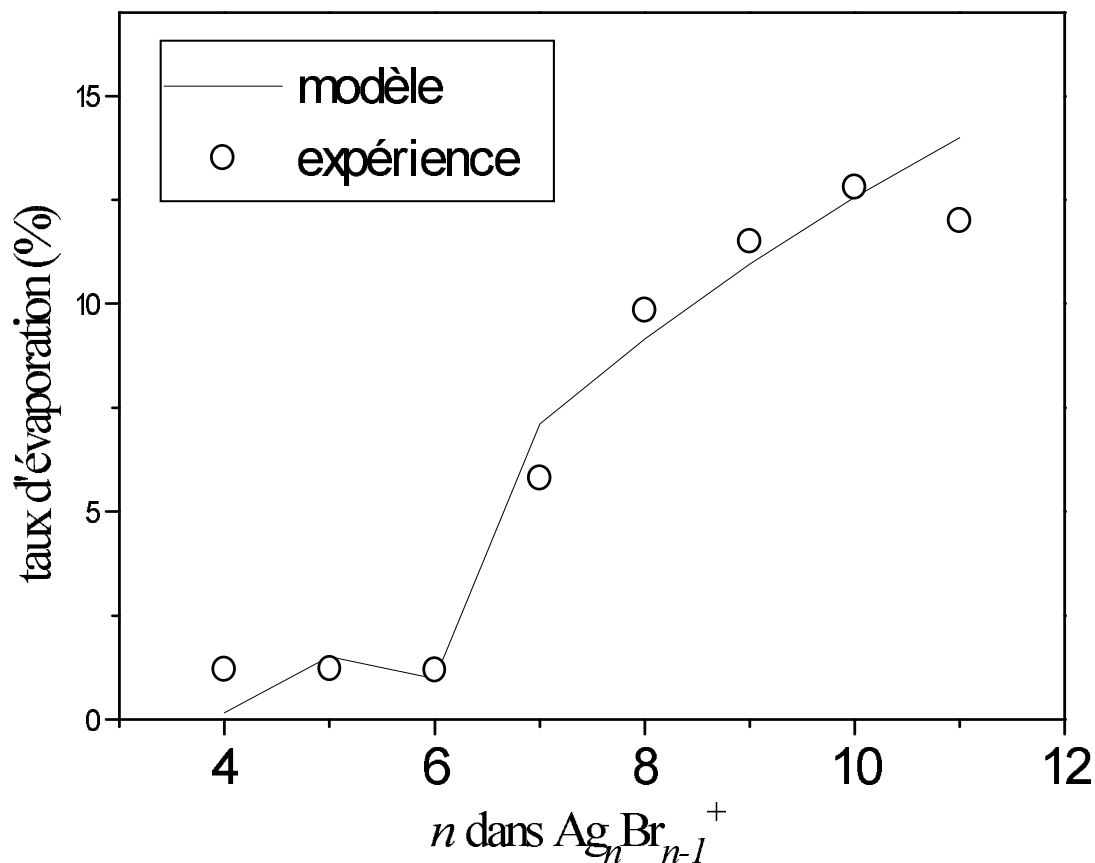


FIG. 3.9 – Taux de fragmentation des agrégats $\text{Ag}_n \text{Br}_{n-1}^+$ en agrégats $\text{Ag}_{n-3} \text{Br}_{n-4}^+$.

Enfin, signalons que ces résultats de fragmentation peuvent expliquer la forte abondance de l'agrégat $\text{Ag}_5 \text{Br}_4^+$ dans les spectres de masse (figures 2.2 et 2.4). Cet agrégat est en effet le seul à provenir de deux parents différents, $\text{Ag}_6 \text{Br}_5^+$ et $\text{Ag}_9 \text{Br}_8^+$, alors que les autres agrégats ne proviennent que d'un seul parent. Par ailleurs son taux de fragmentation est assez faible.

Chapitre 4

Méthodes *ab initio*

Les agrégats sont des systèmes à plusieurs particules dont on souhaite souvent étudier les propriétés dans une gamme de taille importante (de l'ordre de l'unité à plusieurs milliers de constituants). Les outils théoriques utilisés sont inspirés de méthodes initialement développées en physique moléculaire, en physique du solide ou en physique nucléaire. Une bonne théorie devrait *a priori* satisfaire certaines conditions : elle doit être conventionnelle, c'est à dire ne pas être uniquement applicable à un seul système. Il doit avoir le bon comportement avec le nombre de particules. Le temps de calcul et la mémoire nécessaires ne doivent pas être excessifs ni augmentés trop rapidement avec la taille du système. La dissociation d'un système doit être correctement décrite. Cependant, aucune théorie simple ne vérifie tous ces critères. Suivant la taille du système et la propriété à étudier, on utilisera soit des méthodes *ab initio* pour les petits systèmes, soit des modèles appropriés lorsque le nombre d'atomes dépasse la dizaine.

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord des généralités sur le traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules. Puis nous aborderons les deux grandes familles de calculs quantiques : d'une part, l'approximation Hartree-Fock et le traitement de la corrélation électronique, et d'autre part, la théorie de la fonctionnelle de la densité. Enfin, nous présenterons succinctement la méthode des pseudo-potentiels.

4.1 Généralités

L'état d'un système à N noyaux et n électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde Φ satisfaisant l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Phi = i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t}.$$

Dans un grand nombre de cas, le hamiltonien $\hat{H}$ n'a pas de dépendance explicite en temps et la fonction d'onde peut alors s'écrire comme le produit de deux fonctions, l'une dépendant des

coordonnées $\vec{R}$ des noyaux et $\vec{r}$ des électrons, l'autre dépendant uniquement du temps :

$$\Phi = \Psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \Theta(t).$$

Dans ce cas, on est amené à résoudre une équation stationnaire :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi,$$

et l'évolution temporelle de la fonction d'onde du système introduit uniquement une phase :

$$\Theta(t) = e^{\frac{-iEt}{\hbar}}.$$

Ce terme ne joue aucun rôle dans les calculs des quantités physiques et n'est en général pas considéré.

Le hamiltonien non relativiste d'un agrégat isolé s'écrit en unités atomiques ($\hbar^2 = e^2 = m_e = 1$) :

$$\hat{H} = - \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{r=1}^n \frac{\nabla_r^2}{2} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_{A=1}^N \sum_{r=1}^n \frac{Z_A}{r_{Ar}} + \sum_{r=1}^n \sum_{s>r}^n \frac{1}{r_{rs}},$$

où les lettres majuscules $A, B, \dots$, désignent les noyaux et les minuscules $r, s, \dots$, désignent les électrons. Les deux premiers termes sont les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux et des électrons, les autres termes sont les opérateurs d'interaction de Coulomb. L'équation de Schrödinger est d'une telle complexité avec ce hamiltonien, à cause des interactions entre électrons, qu'elle ne peut être résolue exactement que dans de rares cas, par exemple l'atome d'hydrogène ou les ions hydrogénéïdes (He^+ , Li^{2+} ...). Cette complexité oblige à chercher des approximations.

M. Born et R. Oppenheimer [48] ont proposé une approche qui est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière. Partant du constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux, on peut dire classiquement que leur mouvement est beaucoup plus rapide. Par conséquent, on peut considérer que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes. On écrit la fonction d'onde sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_N(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}),$$

où $\vec{R}$ et $\vec{r}$ désignent respectivement les coordonnées ($\vec{R}_A, \vec{R}_B, \dots, \vec{R}_N$) des noyaux et ($\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n$) des électrons. La fonction d'onde électronique $\Psi_e(\vec{r}; \vec{R})$ dépend explicitement des coordonnées

$\vec{r}$ et paramétriquement des $\vec{R}$. L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$(T_N + V_{NN} + T_e + V_{Ne} + V_e)(\Psi_N \Psi_e) = E(\Psi_N \Psi_e),$$

où

$$\begin{aligned} T_N &= - \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{2M_A}, \\ V_{NN} &= \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}, \\ T_e &= - \sum_{r=1}^n \frac{\nabla_r^2}{2}, \\ V_{Ne} &= - \sum_{A=1}^N \sum_{r=1}^n \frac{Z_A}{r_{Ar}}, \\ V_{ee} &= \sum_{r=1}^n \sum_{s>r}^n \frac{1}{r_{rs}}. \end{aligned}$$

On suppose :

$$T_N(\Psi_N \Psi_e) = \Psi_e T_N \Psi_N.$$

Cette approximation (dite adiabatique) est valable lorsque la fonction d'onde électronique Ψ_e s'adapte instantanément aux changements de positions des noyaux. On a alors :

$$H(\Psi_N \Psi_e) = \Psi_e (T_N + V_{NN}) \Psi_N + \Psi_N (T_e + V_{Ne} + V_{ee}) \Psi_e = E \Psi_N \Psi_e.$$

Cette équation est résolue en deux étapes ; tout d'abord, on résout l'équation électronique en supposant les noyaux fixes :

$$(T_e + V_{Ne} + V_{ee}) \Psi_e = E_e \Psi_e.$$

Puis, on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons :

$$(T_N + V_{NN} + E_e) \Psi_N = E \Psi_N.$$

L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables, c'est à dire lorsque la fonction d'onde

Ψ_e ne subit pas de variations brusques lorsque les positions des noyaux varient. Elle atteint ses limites lorsqu'on traite par exemple des problèmes de collisions ou bien des problèmes de croisements de surface d'énergie potentielle. Dans ces cas, on fait un développement multi-états de la fonction d'onde et on considère les couplages non adiabatiques du hamiltonien pour résoudre l'équation de Schrödinger. Néanmoins, une grande partie des études des agrégats se font dans le cadre de cette approximation. Dans la suite de ce manuscrit, nous nous placerons toujours dans cette situation.

4.2 Approximation Hartree Fock

L'énergie est une grandeur qui joue un rôle central dans l'étude des systèmes physico-chimiques puisque beaucoup de propriétés (stabilité, spectre d'absorption, réactivité, ...) en découlent directement. Nous allons maintenant nous intéresser à la résolution de l'équation électronique de Schrödinger en supposant les atomes fixes :

$$H\Psi = E\Psi, \quad (4.1)$$

où le hamiltonien électronique H s'écrit en termes d'opérateurs mono-électroniques $h(r)$ et bi-électroniques $\frac{1}{r_{rs}}$:

$$H = \sum_{r=1}^n h(r) + \sum_{r=1}^n \sum_{s>r}^n \frac{1}{r_{rs}}, \quad (4.2)$$

avec

$$h(r) = -\frac{\vec{\nabla}_r^2}{2} - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ar}}. \quad (4.3)$$

La solution est une fonction d'onde poly-électronique dont la forme la plus simple est un déterminant de Slater que nous noterons :

$$\Psi_0 = |\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_n(n)\rangle,$$

où les ϕ_i sont les spin-orbitales mono-électroniques occupées quand le système est dans l'état Ψ_0 .

En fait, d'une manière générale l'état exact du système n'est pas correctement décrit par un unique déterminant de Slater, mais doit être développé sur tous les déterminants résultant des différentes combinaisons possibles des n électrons dans toutes les spin-orbitales occupées ou virtuelles. La fonction d'onde exacte peut s'écrire de la façon suivante :

$$\Psi_{exacte} = C_0\Psi_0 + \sum_{i,\mu} C_i^\mu \Psi_i^\mu + \sum_{i,j>i} \sum_{\mu,\nu>\mu} C_{ij}^{\mu\nu} \Psi_{ij}^{\mu\nu} + \dots, \quad (4.4)$$

où Ψ_i^μ désigne le déterminant dans lequel, à partir de Ψ_0 , l'orbitale mono-électronique ϕ_i a été remplacée par l'orbitale ϕ_μ .

L'approximation Hartree-Fock consiste à écrire la fonction d'onde du système sous la forme d'un seul déterminant de Slater. On cherche les spin-orbitales mono-électroniques ϕ_i , que l'on choisira ici orthonomées pour simplifier les expressions, qui minimisent l'énergie :

$$E_0 = \min_{\{\phi_i\}} \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \quad \text{avec} \quad \Psi_0 = | \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_n(n) \rangle,$$

$$\text{et} \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}.$$

Ces équations peuvent être réécrites avec des multiplicateurs de Lagrange λ_{ij} :

$$\frac{\partial}{\partial \phi_i} \left(\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle - \sum_{i,j} \lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \right) = 0. \quad (4.5)$$

L'énergie a pour expression :

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \langle \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_n(n) | \sum_{r=1}^n h(r) + \sum_{r,s < r}^n \frac{1}{r_{rs}} | \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_n(n) \rangle, \quad (4.6)$$

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \sum_{i=1}^n I_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n (J_{ij} - K_{ij}), \quad (4.7)$$

avec

$$I_i = \langle \phi_i(r) | h(r) | \phi_i(r) \rangle,$$

$$J_{ij} = \langle \phi_i(r) \phi_j(s) | \frac{1}{r_{rs}} | \phi_i(r) \phi_j(s) \rangle,$$

$$K_{ij} = \langle \phi_i(r) \phi_j(s) | \frac{1}{r_{rs}} | \phi_j(r) \phi_i(s) \rangle.$$

Introduisons les opérateurs purement mono-électroniques qui seront utilisés par la suite, l'opérateur de Coulomb J_i et l'opérateur d'échange K_i définits comme suit :

$$J_i(s) | \phi_j(s) \rangle = \langle \phi_i(r) | \frac{1}{r_{rs}} | \phi_i(r) \rangle | \phi_j(s) \rangle = \left(\int \frac{\phi_i^*(r) \phi_i(r)}{r_{rs}} dr \right) | \phi_j(s) \rangle,$$

$$K_i(s) | \phi_j(s) \rangle = \langle \phi_i(r) | \frac{1}{r_{rs}} | \phi_j(r) \rangle | \phi_i(s) \rangle = \left(\int \frac{\phi_i^*(r) \phi_j(r)}{r_{rs}} dr \right) | \phi_i(s) \rangle.$$

J_i est un opérateur local qui représente un potentiel moyen créé par la spin-orbitale ϕ_i . K_i est un opérateur non local qui provient de l'antisymétrisation de la fonction d'onde ; en l'appliquant sur l'orbitale ϕ_j on obtient une autre orbitale ϕ_i .

La minimisation (4.5) aboutit à l'équation suivante :

$$F(r) | \phi_i(r) \rangle = \sum_{i,j}^{occ} \lambda_{ij} \phi_j(r), \quad (4.8)$$

où F est l'opérateur de Fock :

$$F(r) = h(r) + \sum_i^{occ} J_i - K_i. \quad (4.9)$$

La fonction d'onde $|\Psi_0\rangle$ étant invariante par transformation unitaire des spin-orbitales, on peut obtenir un jeu de base $\{\phi'_i\}$ par combinaisons linéaires des orbitales ϕ_i , qui soit composé de fonctions propres de l'opérateur de Fock F :

$$F | \phi'_i \rangle = \varepsilon'_i | \phi'_i \rangle. \quad (4.10)$$

Les ε'_i sont les énergies Hartree-Fock des spin-orbitales. Ces équations aux valeurs propres sont appelées équations canoniques. Pour mieux comprendre ce qu'elles contiennent réécrivons les explicitement :

$$\left[\left(-\frac{\nabla_r^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ar}} \right) + \sum_{j \neq i} \int \frac{|\phi'_j(s)|^2}{r_{rs}} d\tau_s - \sum_{j \neq i} \int \frac{\phi'_j(s) \phi_i'^*(r)}{r_{rs}} d\tau_s \right] | \phi'_i(r) \rangle = \varepsilon'_i | \phi'_i(r) \rangle. \quad (4.11)$$

Les équations Hartree-Fock sont des équations auto-cohérentes et sont résolues par des méthodes itératives (souvent appelées SCF pour Self Consistent Field en anglais) : un premier choix arbitraire de fonctions ϕ'_i donne un opérateur de Fock, qui une fois diagonalisé, donne un nouveau jeu d'orbitales. On itère ainsi le processus jusqu'à une convergence satisfaisante. En pratique, le premier jeu d'orbitales est souvent obtenu en diagonalisant le hamiltonien mono-électronique h ou en diagonalisant un hamiltonien modèle (par exemple de type Hückel).

L'énergie du système, obtenue après convergence, n'est pas la somme des ε'_i mais vaut :

$$E_0 = \sum_{i=1}^n \varepsilon'_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}). \quad (4.12)$$

La résolution de l'équation (4.11) est relativement difficile et coûteuse en temps de calcul. Pour accélérer le calcul, les fonctions d'onde mono-électroniques ϕ'_i sont développées sur une base de fonctions auxiliaires χ_k :

$$\phi'_i = \sum_{k=1}^K c_{ki} \chi_k.$$

La recherche des ϕ'_i se ramène alors au calcul des coefficients c_{ki} . Généralement, les χ_k sont des fonctions gaussiennes centrées sur les atomes. En coordonnées cartésiennes ces fonctions s'écrivent de la façon suivante :

$$\chi_k(\vec{r} - \vec{R}_A) = C x^l y^m z^n e^{-a(\vec{r} - \vec{R}_A)^2}.$$

Une orbitale ϕ'_i sera d'autant mieux décrites que les coefficients A, l, m, n, a auront été préalablement bien choisis, et que la base des χ_k sera suffisante pour assurer un bon pavage de l'espace. Le nombre d'orbitales χ_k pour une description satisfaisante est fonction du système considéré et des propriétés étudiées. Toutefois, il y a un seuil supérieur au-delà duquel les calculs sont trop coûteux en temps et en mémoire CPU. Dans ce cas, les limites informatiques nous obligent à réduire le nombre de fonction χ_k .

Pour résoudre l'équation de Hartree-Fock (4.10) on utilise une méthode due à Roothaan [49] qui consiste à projeter l'équation sur les fonctions de base χ_k et ainsi à résoudre les équations suivantes :

$$\sum_{l=1}^K F_{kl} c_{li} = \varepsilon_i \sum_{l=1}^K S_{kl} c_{li} \quad i = 1, 2, \dots, K, \quad (4.13)$$

où F_{kl} est la matrice de l'opérateur de Fock :

$$F_{kl} = \langle \chi_k | F | \chi_l \rangle,$$

et S_{kl} est la matrice de recouvrement :

$$S_{kl} = \langle \chi_k | \chi_l \rangle.$$

On obtient ainsi K orbitales ; celles ayant les énergies les plus basses seront occupées, et les autres seront virtuelles.

D'un point de vue moins formel, l'approximation Hartree-Fock remplace un problème à n électrons par un problème mono-électronique dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel moyen (recalculé à chaque itération de la résolution de l'équation (4.11)) engendré par les $n - 1$ autres électrons. Dans cette description, deux électrons de même spin ne peuvent

pas être simultanément au même endroit (trou de Fermi). En revanche, le trou de Coulomb localisé autour de chaque électron n'est pas pris en compte correctement : deux électrons de spins opposés sont ici autorisés à se trouver au même endroit.

La fonction d'onde Hartree-Fock est seulement une approximation de la fonction exacte du système. Toutefois, elle donne souvent une bonne approximation de la densité de probabilité pour des configurations proches de l'équilibre. Ainsi, les propriétés mettant en jeu simplement les opérateurs mono-électroniques peuvent être en première approximation traitées au niveau Hartree-Fock. Une déficience majeure de la méthode est un mauvais comportement loin des positions d'équilibre, et par conséquent les courbes d'énergie potentielle ne peuvent être décrites correctement à ce niveau.

Cette méthode a deux variantes : l'une contraint les spin-orbitales appariées de spin différent à avoir la même partie spatiale : c'est la méthode Restricted Hartree-Fock (RHF). L'autre, introduite par Pople et Nesbet [50] et appelée Unrestricted Hartree-Fock (UHF), traite indépendamment les orbitales de spin α et de spin β . Cette méthode est plus coûteuse car elle double le nombre d'intégrales à calculer. Elle a un meilleur comportement à longue distance, mais a l'inconvénient de ne pas donner des fonctions propres de spin.

Très souvent, la fonction d'onde Hartree-Fock ne permet pas une description satisfaisante des phénomènes physiques ; on doit alors tenir compte des termes qui ont été négligés. Malgré tout, les orbitales mono-électroniques ϕ_i' obtenues dans l'approximation Hartree-Fock sont souvent utilisées comme point de départ pour des calculs plus sophistiqués.

La différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie Hartree-Fock dans une base complète est appelée énergie de corrélation. Son estimation est un des enjeux majeurs de la chimie quantique. Dans le chapitre suivant, nous présenterons plusieurs méthodes d'approximation de cette énergie.

4.3 Traitement de la corrélation électronique

La connaissance de l'énergie d'un système est très importante puisque beaucoup de propriétés physiques en dépendent. Toutefois, les courbes d'énergie d'un système mettent en évidence des différences d'énergie plutôt que des énergies totales exactes. De ce fait, une méthode de calcul sera intéressante lorsqu'elle permettra d'estimer correctement des différences d'énergie même si l'énergie totale à une géométrie fixée est un peu erronée. En d'autres termes, il est plus important que l'erreur soit constante lorsque la géométrie change plutôt qu'elle soit petite. Pour définir la qualité d'une méthode on utilise les propriétés suivante :

- Une méthode est dite **séparable** si la fonction d'onde de M fragments, lorsque ceux-ci sont à l'infini, est le produit (éventuellement symétrisé) des M fonctions d'onde de chaque fragment pris séparément. L'énergie correspondante est alors la somme des

énergies des fragments.

- Une méthode est dite **size-consistente** si l'énergie de corrélation croît linéairement avec le nombre de particules.
- Un méthode est dite **size-extensive** si elle est à la fois séparable et size-consistent.

Nous allons maintenant présenter quelques méthodes couramment utilisées en physique moléculaire pour traiter le problème de la corrélation. Nous aborderons successivement la méthode perturbative Møller-Plesset, quelques méthodes d'interaction de configurations puis des méthodes mixtes combinant un traitement variationnel et un traitement perturbatif. Enfin, nous présenterons des éléments de la théorie Coupled-Cluster.

4.3.1 Méthode perturbative Møller-Plesset

La théorie des perturbations Møller-Plesset [51] s'exprime dans le cadre du développement de type Rayleigh-Schrödinger, souvent appelée "Many Body Perturbation Theory". Cette théorie s'applique lorsque le hamiltonien H du système peut se décomposer en deux termes : un hamiltonien d'ordre zéro H_0 dont les fonctions propres sont connues et dont les valeurs propres ne sont pas trop éloignées des valeurs propres cherchées de H , et d'un terme perturbatif V supposé petit devant H_0

$$H = H_0 + V.$$

La perturbation de type Møller-Plesset consiste à prendre l'opérateur de Fock F comme hamiltonien d'ordre zéro :

$$H_0 = \sum_r F(r).$$

Dans ce cas, les déterminants mono-excités n'interagissent pas avec la fonction d'onde d'ordre zéro $|0\rangle$ (propriété connue sous le nom de théorème de Brillouin). La somme des énergies à l'ordre 0 et à l'ordre 1 est égale à l'énergie Hartree-Fock :

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle 0 | H_0 | 0 \rangle + \langle 0 | V | 0 \rangle = E_{HF}.$$

Les corrections à l'énergie de corrélation sont données par les termes des ordres supérieurs si bien que l'énergie Møller-Plesset à l'ordre n s'écrit :

$$E_{MPn} = E_{HF} + \sum_{p=2}^n E_0^{(p)}.$$

En notant α les états propres de H_0 avec les valeurs propres $E_\alpha^{(0)}$, l'ordre 2 s'écrit :

$$E_0^{(2)} = \sum_{\alpha \neq 0} \frac{|\langle 0 | V | \alpha \rangle|^2}{(E_0^{(0)} - E_\alpha^{(0)})},$$

où seuls les déterminants α correspondant aux doubles excitations par rapport à l'état de référence Hartree-Fock $|0\rangle$ apportent une contribution non nulle. Les expressions des termes d'ordre 3 et d'ordre 4 sont :

$$E_0^{(3)} = \sum_{\alpha \neq 0} \sum_{\gamma \neq 0} \frac{\langle 0 | V | \alpha \rangle \langle \alpha | V | \gamma \rangle \langle \gamma | V | 0 \rangle}{(E_0^{(0)} - E_\alpha^{(0)})(E_0^{(0)} - E_\gamma^{(0)})} - \sum_{\alpha \neq 0} \frac{|\langle 0 | V | \alpha \rangle|^2 \langle 0 | V | 0 \rangle}{(E_0^{(0)} - E_\alpha^{(0)})^2},$$

$$E_0^{(4)} = \sum_{\alpha \neq 0} \sum_{\gamma \neq 0} \sum_{\beta \neq 0} \left(\frac{\langle 0 | V' | \alpha \rangle \langle \alpha | V' | \gamma \rangle \langle \gamma | V' | \beta \rangle \langle \beta | V' | 0 \rangle}{(E_0^{(0)} - E_\alpha^{(0)})(E_0^{(0)} - E_\gamma^{(0)})(E_0^{(0)} - E_\beta^{(0)})} \right) \\ - E_0^{(2)} \langle \Psi_0^{(1)} | \Psi_0^{(1)} \rangle,$$

où on a introduit :

$$V' = V - E_0^{(1)},$$

et la norme de la fonction d'onde à l'ordre 1 :

$$\langle \Psi_0^{(1)} | \Psi_0^{(1)} \rangle = \sum_{\alpha \neq 0} \frac{|\langle 0 | V | \alpha \rangle|^2}{(E_0^{(0)} - E_\alpha^{(0)})^2}.$$

Puisque le hamiltonien d'ordre zéro est l'opérateur de Fock, la différence des valeurs propres de H_0 apparaissant aux dénominateurs est égale à la somme des énergies des orbitales vidées par rapport au déterminant $|0\rangle$ moins celles des orbitales virtuelles occupées.

La théorie des perturbations est l'une des méthodes les plus répandues pour traiter la corrélation électronique. Son succès en chimie quantique est en grande partie dû à ses propriétés de "size-consistence" vérifiées à tous les ordres du développement. De plus, les temps de calculs sont relativement courts ; pour le développement au deuxième ordre (MP2), qui donne déjà l'essentiel de la corrélation électronique, les calculs sont en n^4 , où n est le nombre d'orbitales. Les calculs MP3 sont en n^6 , et les calculs MP4 en n^8 (n^7 avec certaines factorisations).

Toutefois, la théorie souffre de deux inconvénients : la convergence dans le développement

perturbatif n'est pas toujours évidente, notamment lorsque les dénominateurs tendent vers zéro, et la méthode n'est pas variationnelle.

Notons qu'une autre partition du hamiltonien total H est parfois utilisée. Au lieu de prendre l'opérateur Hartree-Fock comme hamiltonien d'ordre zéro, on perturbe les éléments diagonaux de H par les éléments extra-diagonaux. Cette partition est due à P. S. Epstein [52] et R. K. Nesbet [53]. Elle a l'inconvénient de ne pas être size-extensive.

4.3.2 Méthodes d'interaction de configurations

Interaction de Configurations tronquée

Nous avons vu que l'état d'un système peut-être décrit exactement par une somme de tous les déterminants de Slater construits sur une base infinie d'orbitales (expression 4.4) :

$$\Psi_{exacte} = C_0 \Psi_0 + \sum_{i,\mu} C_i^\mu \Psi_i^\mu + \sum_{i,j>i} \sum_{\mu,\nu>\mu} C_{ij}^{\mu\nu} \Psi_{ij}^{\mu\nu} + \dots$$

L'énergie exacte du système est en principe obtenue par diagonalisation du hamiltonien dans cette base. En pratique, la base est nécessairement finie et on parle alors de l'énergie Full CI (pour Interaction de Configuration Complète en français) que nous noterons E_{FCI} . Cette énergie est la meilleure approximation de l'énergie exacte que l'on puisse obtenir dans la base choisie. Remarquons que la matrice du hamiltonien a beaucoup de termes nuls. En effet, le hamiltonien ne comprend que des termes mono et bi-électroniques, et par conséquent le couplage entre deux déterminants qui diffèrent par plus de deux spin-orbitales est nul. De plus, lorsque Ψ_0 est la fonction Hartree-Fock, les couplages entre Ψ_0 et les mono-excités sont nuls (théorème de Brillouin). Malgré tout, la diagonalisation complète est très coûteuse et n'est possible que pour des systèmes contenant un tout petit nombre d'électrons. Toutefois, des simplifications conduisant à ne garder que les configurations dominantes permettent d'approcher l'énergie E_{FCI} . Les déterminants peuvent par exemple être sélectionnés suivant un poids obtenu par un calcul perturbatif.

La méthode la plus courante pour tronquer la matrice est de ne considérer que les excitations d'ordre inférieur à un certain seuil. Les méthodes CI tronquées les plus utilisées sont celles dans lesquelles on ne garde que les simples et les doubles excitations (SDCI). Le coût d'un tel calcul est beaucoup plus important que celui d'un calcul perturbatif car la matrice représentative du hamiltonien doit être diagonalisée. Un calcul SDCI donne en général une bonne approximation de l'énergie de corrélation. Les troncatures avec l'inclusion des triples ou des quadruples excitations conduisent à des calculs trop lourds pour être utilisables de façon standard.

Les calculs CI tronquée sont toujours variationnels mais ont l'inconvénient majeur de ne

pas être size-extensifs. Par exemple, un calcul SDCI sur deux systèmes A et B inclut les mono et les di-excitées à la fois de A et de B, tandis que le calcul SDCI du système AB ne prend pas en compte les combinaisons mono sur A - di sur B, mono sur B - di sur A, di sur A - di sur B, qui correspondraient à des triples ou des quadri-excitations. Ceci conduit à une mauvaise séparabilité et aussi à un défaut de size-consistence puisque ce phénomène ne fait qu'empirer avec le nombre d'électrons. Pour restaurer la size-extensivité, de nombreuses méthodes ont été développées avec plus ou moins de succès. Elles sont souvent inspirées de la théorie Coupled-Cluster (voir paragraphe 4.3.4). Notamment Daudey et coll. [54] ont proposé une méthode basée sur l'habillage de la diagonale de la matrice CI qui élimine les termes responsable de la non-extensivité. Cette méthode appelée (SC)² pour "size-consistent self-consistent" est développée dans la référence [55].

Méthode CAS

Dans cette méthode, on diagonalise le hamiltonien dans un espace de déterminants couramment appelé CAS pour Complete Active Space. Cet espace contient toutes les configurations, qui respectent la symétrie et le spin de l'état cherché, issues de la partition suivante des orbitales moléculaires :

- les orbitales inactives : ces orbitales sont toujours doublement occupées.
- les orbitales actives : leur occupation varie d'une configuration à une autre (0, 1 ou 2 électrons par orbitale).
- les orbitales virtuelles : ces orbitales ne contiennent jamais d'électron.

Cette méthode de construction de l'espace variationnel a l'avantage d'être size-extensive. Le prix à payer pour cela est l'inclusion dans le calcul d'un grand nombre de déterminants n'apportant qu'une toute petite contribution à l'énergie. En effet, dans cette construction lorsqu'on génère les contributions dominantes, on génère aussi d'autres configurations dont le poids énergétique n'est pas forcément important. Les calculs CAS se font donc en général sur de très grands espaces actifs, contenant jusqu'à quelques millions de configurations.

Méthode MCSCF

Dans les méthodes MCSCF (Multiconfiguration Self-Consistent-Field), la fonction d'onde du système est une combinaison de déterminants Ψ_I construits à partir d'un ensemble d'orbitales $(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m)$, avec $m > n$:

$$|\Psi_{MCSCF}\rangle = \sum_I C_I |\Psi_I\rangle.$$

L'énergie est optimisée à la fois sur les coefficients C_I et sur les fonctions mono-électroniques ϕ_i :

$$E = \frac{\langle \Psi_{MCSCF} | H | \Psi_{MCSCF} \rangle}{\langle \Psi_{MCSCF} | \Psi_{MCSCF} \rangle} \quad \text{avec} \quad \frac{\delta E}{\delta C_I} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\delta \phi_i}{\delta C_I} = 0.$$

Cette méthode, qui est une généralisation multi-référence de l'approximation Hartree-Fock, est particulièrement pertinente lorsque l'état du système implique fortement plusieurs déterminants de Slater. La résolution des équations est beaucoup plus compliquée que celles des équations de Roothaan utilisées pour résoudre les équations Hartree-Fock. Pour plus de détails on pourra consulter les références [56, 57].

L'espace des Ψ_I est souvent un CAS pour ses propriétés de size-extensivité. On parle alors de calculs CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent-Field) [58]. Ces calculs sont généralement un bon point de départ pour décrire les états excités.

4.3.3 Méthodes mixtes

Devant l'impossibilité de traiter variationnellement tout l'espace des configurations, et au vu des résultats relativement bons des méthodes perturbatives, qui sont rappelons le moins coûteuses en temps et en mémoire CPU que les méthodes variationnelles, plusieurs méthodes mixtes alliant ces deux types de traitements sont couramment utilisées. Dans ces techniques, les configurations supposées les plus importantes sont traitées variationnellement, et les configurations de moindre importance sont traitées par un calcul perturbatif. Nous allons maintenant présenter brièvement deux types de méthodes mixtes : CIPSI et CASPT2.

CIPSI [59, 60]

Dans l'algorithme CIPSI (Configuration Interaction and Perturbation through Selected Iteration), la diagonalisation du hamiltonien est effectuée tout d'abord dans un espace restreint S de déterminants choisis arbitrairement, par exemple un CAS. On obtient ainsi une fonction d'onde $|\Psi_m^0\rangle$ pour l'état m considéré et une énergie E_m^0 . Cette fonction d'onde est perturbée au deuxième ordre par les déterminants $|\alpha\rangle$ n'appartenant pas à S (en pratique on se restreint aux mono et di-excités des éléments de S). La contribution à la fonction d'onde à l'ordre 1 est :

$$|\Psi_m^{(1)}\rangle = \sum_{\alpha \notin S} \frac{\langle \alpha | H | \Psi_m^0 \rangle}{E_m^0 - E_\alpha^0} |\alpha\rangle.$$

A cette étape, on ajoute à l'espace S les déterminants $|\alpha\rangle$ qui, dans $|\Psi_m^{(1)}\rangle$, ont un poids supérieur à un seuil choisi préalablement. Puis, on diagonalise le hamiltonien dans le nouvel ensemble S et on calcule la nouvelle fonction $|\Psi_m^{(1)}\rangle$. On itère ainsi le processus jusqu'à la convergence souhaitée. Le calcul perturbatif peut se faire avec n'importe quels types de partition du ha-

miltonien, généralement on utilise des partitions multi-références de type Møller-Plesset ou Epstein-Nesbet.

La méthode CIPSI est limitée par le calcul de la perturbation. Lorsque l'espace variationnel S atteint quelques milliers de déterminants, le nombre de déterminants perturbatifs dépasse le million et devient difficilement traitable numériquement. Pour rendre l'algorithme plus efficace, C. Cimiraglia [61] a mis au point une méthode diagrammatique du calcul des perturbations qui permet de traiter des espaces variationnels 10 fois plus grands. Dans cet algorithme, les déterminants $|\alpha\rangle$ n'apparaissent pas explicitement, seules leurs contributions à l'énergie sont calculées.

L'algorithme CIPSI n'est pas size-consistent à cause du traitement variationnel. Toutefois, la perturbation Møller-Plesset corrige en partie ce défaut.

CASPT2 [62, 63]

La fonction d'ordre zéro est obtenue par un calcul CASSCF et est perturbée au second ordre par une méthode de type Møller-Plesset. L'espace actif du CAS doit contenir les déterminants prédominants pour la physique du problème, de sorte que la perturbation ne sert qu'à estimer la corrélation manquante. De plus, on est parfois amené à inclure dans le CAS des états intrus qui peuvent être à l'origine de dénominateurs proches de zéro et donc causer des problèmes de convergence dans la perturbation. Le choix d'une fonction CASSCF pour l'ordre zéro présente deux avantages : sur le plan technique on peut tirer profits des propriétés de la fonction CASSCF pour écrire un algorithme de perturbation très efficace. En outre, la méthode CASSCF étant size-extensive, la méthode CASPT2 peut être considérée comme quasiment size-extensive.

4.3.4 Théorie Coupled-Cluster

La théorie Coupled-Cluster (CC) a été développée en physique atomique et moléculaire à partir des années 60 suite aux travaux de O. Sinanoğlu [64, 65] et de J. Čížek et J. Paldus [66, 67, 68]. Dans cette théorie, la fonction d'onde est écrite sous une forme exponentielle à partir d'un état de référence $|0\rangle$:

$$|\Psi_{CC}\rangle = \exp(T) |0\rangle.$$

Le déterminant de référence $|0\rangle$ est choisi suivant le contexte physique ; dans les calculs de chimie quantique on prend souvent l'état Hartree-Fock. T est un opérateur d'excitation qui s'exprime ainsi :

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots,$$

où les T_i sont les opérateurs d'excitations d'ordre i :

$$T_1 = \sum_{i,\mu} t_i^\mu a_\mu^+ a_i, \quad T_2 = \sum_{i,j>i} \sum_{\mu\nu>\mu} t_{ij}^{\mu\nu} a_\mu^+ a_j a_\mu^+ a_i, \quad \dots,$$

en notation trous particules avec les opérateurs de création a_μ^+ d'un électron dans l'orbitale μ et de destruction a_i d'un électron d'une orbitale i .

L'exponentielle peut être développée en puissance :

$$\exp(T) = 1 + T + \frac{T^2}{2!} + \frac{T^3}{3!} + \dots,$$

de sorte que la fonction d'onde Coupled-Cluster a pour expression :

$$\begin{aligned} |\Psi_{CC}\rangle &= \{1 + (T_1 + T_2 + T_3 + \dots) + \frac{1}{2!}(T_1 + T_2 + T_3 + \dots)^2 + \dots\} |0\rangle \\ &= \{1 + (T_1) + (T_2 + \frac{1}{2!}T_1^2) + (T_3 + T_2T_1 + \frac{1}{3!}T_1^3) \\ &\quad + (T_4 + T_3T_1 + \frac{1}{2!}T_2^2 + \frac{1}{2!}T_2T_1^2 + \frac{1}{4!}T_1^4) + \dots\} |0\rangle. \end{aligned}$$

Les différents termes peuvent être identifiés avec ceux de la fonction d'onde issue d'un calcul "Full CI", écrite en normalisation intermédiaire :

$$\Psi_{FCI} = \Psi_0 + \sum_{i,\mu} d_i^\mu \Psi_i^\mu + \sum_{i,j>i} \sum_{\mu,\nu>\mu} d_{ij}^{\mu\nu} \Psi_{ij}^{\mu\nu} + \dots,$$

$$|\Psi_{FCI}\rangle = |0\rangle + (D_1 + D_2 + D_3 + \dots) |0\rangle,$$

où D_I est l'opérateur d'excitation d'ordre I . Notons qu'en normalisation intermédiaire la fonction $|\Psi_{FCI}\rangle$ n'est pas normée. En revanche

$$\langle \Psi_{FCI} | 0 \rangle = 1.$$

Les termes correspondant au même ordre d'excitation sont égaux :

$$\begin{aligned}
 D_1 &= T_1, \\
 D_2 &= T_2 + \frac{1}{2!}T_1^2, \\
 D_3 &= T_3 + T_2T_1 + \frac{1}{3!}T_1^3, \\
 D_4 &= T_4 + T_3T_1 + \frac{1}{2!}T_2^2 + \frac{1}{2!}T_2T_1^2 + \frac{1}{4!}T_1^4, \\
 &\text{etc ...}
 \end{aligned}$$

Une IC donne la probabilité d'obtenir une configuration donnée, tandis que CC donne en plus le chemin suivi pour arriver à cette configuration.

Les méthodes CC ont l'avantage par rapport aux méthodes d'IC d'être size-extensives, et ce quelque soit la troncature sur l'opérateur T . En revanche, l'énergie ne peut pas être obtenues par un principe variationnel. En pratique, elle est calculée en projetant l'équation de Schrödinger

$$(H - E_{CC}) | \Psi_{CC} \rangle = 0 \quad (4.14)$$

sur tous les déterminants générés dans le calcul [69]. On obtient ainsi des équations couplées non linéaires où les inconnues sont les amplitudes $t_i^\mu, t_{ij}^{\mu\nu}, \dots$, et l'énergie E_{CC} .

Considérons le cas où l'opérateur T est tronqué aux opérateurs de simples et doubles excitations (méthode CCSD). La fonction d'onde s'écrit :

$$| \Psi_{CCSD} \rangle = \exp(T_1 + T_2) | 0 \rangle.$$

L'équation (4.14) est projetée sur l'état de référence $\langle 0 |$, sur toutes les mono-excitations $\langle \Psi_i^\mu |$ et sur toutes les di-excitations $\langle \Psi_{ij}^{\mu\nu} |$. On obtient ainsi les équations couplées suivantes :

$$\begin{aligned}
 \langle 0 | (H - E_{CCSD}) | \Psi_{CCSD} \rangle &= 0, \\
 \langle \Psi_i^\mu | (H - E_{CCSD}) | \Psi_{CCSD} \rangle &= 0 \quad \forall i, \mu, \\
 \langle \Psi_{ij}^{\mu\nu} | (H - E_{CCSD}) | \Psi_{CCSD} \rangle &= 0 \quad \forall i, j, \mu, \nu.
 \end{aligned}$$

Du fait que H ne contient que des opérateurs mono et bi-électroniques, ces équations deviennent :

$$\langle 0 | (H - E_{CCSD})(1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2}T_1^2) | 0 \rangle = 0,$$

$$\langle \Psi_i^\mu | (H - E_{CCSD}) | (1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 + T_1T_2 + \frac{1}{3!}T_1^3) | 0 \rangle = 0 \quad \forall i, \mu,$$

$$\langle \Psi_{ij}^{\mu\nu} | (H - E_{CCSD})(1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 + T_1T_2 + \frac{1}{2}T_2^2 + \frac{1}{2}T_1^2T_2 + \frac{1}{3!}T_1^3 + \frac{1}{4!}T_1^4) | 0 \rangle = 0 \quad \forall i, j, \mu, \nu.$$

Remarquons que les équations font intervenir non seulement des mono et des di-excitations mais aussi des tri et quadri-excitations pouvant s'écrire comme un produit de mono ou de di-excitations. C'est cette particularité, due à la forme exponentielle de la fonction d'onde, qui permet à la méthode CC d'être size-extensive. Les équations sont résolues de manière itérative à partir d'un jeu initial de coefficients $\{t_i^\mu, t_{ij}^{\mu\nu}, \dots\}$. Elles sont en n^6 par itération où n est le nombre d'orbitales.

L'inclusion des termes d'excitations d'ordre supérieur, T_3, T_4 , etc., est un des grands challenges de la physique moléculaire [70, 71], mais reste aujourd'hui trop coûteuse en temps et en mémoire CPU pour une utilisation standard et n'est pour le moment envisageable que sur de tous petits systèmes. En effet, la prise en compte du terme T_3 implique des équations en n^8 et celle du terme T_4 des équations en n^{10} . Toutefois, des méthodes incluant de manière approchée les triples excitations sont parfois utilisées. Les plus courantes sont CCSD(T) et CCSDT-n [72, 73, 74]. Dans la méthode CCSD(T), on fait tout d'abord un calcul CCSD ($T = T_1 + T_2$), puis le terme T_3 est pris en compte par un traitement perturbatif MP4. Le temps de calcul des coefficients des tri-excités est en n^7 . Dans les autres méthodes, comme CCSDT-1, CCSDT-2 ou CCSDT-3, les équations couplées sont résolues en négligeant certains termes sans affecter la size-extensivité. Les temps de calcul sont alors en n^7 par itération.

La méthode Coupled-Cluster, même limitée à CCSD(T), donne généralement des résultats plus satisfaisants que les méthodes abordées précédemment, mais elle souffre tout de même de quelques défauts. Tout d'abord, les calculs sont très coûteux en temps, et par conséquent la méthode est difficilement utilisable sur de grands systèmes. D'autre part, la méthode est basée sur un développement mono-référenciel de la fonction d'onde. Par conséquent, les états construits à partir de plusieurs références ne sont pas correctement traités. Pour pallier à cette lacune, plusieurs approches multi-références (MRCC) ont été développées ces dernières années [75, 76]. Dans ces méthodes, on écrit la fonction d'onde sous la forme suivante :

$$| \Psi_{MRCC} \rangle = \exp(T) | \Phi_{MR}^0 \rangle,$$

où Φ_{MR}^0 est une fonction multi-référence construite à partir d'un espace $\{| \Phi_I \rangle\}$ supposé contenir les états prédominants :

$$| \Phi_{MR}^0 \rangle = \sum_I C_I | \Phi_I \rangle.$$

Les coefficients C_I contiennent une partie de la corrélation. Ils peuvent être obtenus variationnellement, par exemple à l'aide d'un calcul MCSCF.

Les méthodes MRCC peuvent traiter des problèmes d'états excités ou de dissociation mettant en jeu des croisements de surfaces d'énergie potentielle, contrairement à la méthode monoréférentielle. Les états intervenant dans les croisements sont traités variationnellement dans l'espace $\{|\Phi_I\rangle\}$. La définition de T est ici délicate car il ne faut pas engendrer des classes de déterminants redondantes à partir des différentes configurations $|\Phi_I\rangle$. Plusieurs approches ont été récemment proposées [77, 78, 79]. Ce problème est un sujet très actuel qui n'est pas encore résolu et nous ne le détaillerons pas davantage.

4.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Toutes les méthodes vues précédemment décrivent un système à n électrons en recherchant une approximation de la fonction d'onde exacte qui contient toutes les informations accessibles du système. Toutefois, ces calculs sont très coûteux en temps et en mémoire CPU, notamment lorsqu'on souhaite étudier des systèmes relativement grands, par exemple les agrégats. Par conséquent, il est légitime d'essayer de développer des théories moins coûteuses même au risque de perdre une partie de l'information. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT d'après les initiales en anglais) a pour objet de décrire un système en considérant la densité $\rho(\vec{r})$ comme variable de base. Ainsi, le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(\vec{r})$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension $3n$ de la fonction d'onde $|\Psi\rangle$.

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent L. H. Thomas [80] et E. Fermi [81] en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle, même amélioré par P. A. Dirac [82] avec un terme d'échange, ne permet pas de rendre compte de la stabilité des molécules vis à vis des dissociations. Un peu plus tard, J. C. Slater [83] proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme améliorée avec un potentiel local. Cette méthode, appelée Hartree-Fock-Slater ou $X\alpha$, fut essentiellement utilisée en physique du solide. Mais la DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [84] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

Dans cette partie, nous présenterons brièvement les principes de la DFT et son application en physique moléculaire en nous appuyant sur le livre de R. G. Parr et W. Yang [85]. Puis nous discuterons différentes fonctionnelles couramment utilisées et leurs propriétés. Enfin, nous évoquerons succinctement les succès et les limites de la DFT.

4.4.1 Principe de la théorie

La densité électronique d'un système à n électrons associée à une fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ est donnée par l'expression suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n, \quad (4.15)$$

où ρ est normée à n . La DFT repose sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [84], initialement démontrés pour un état fondamental non dégénéré. Le premier établit l'existence d'une fonctionnelle de la densité ρ et le deuxième énonce un principe variationnel par rapport à ρ .

Théorème 1 : Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel externe $v(\vec{r})$ (par exemple le champ créé par les noyaux ou encore un champ appliqué, etc.) ne dépendent que de la densité électronique totale en chaque point $\rho(\vec{r})$. En d'autres termes, il existe une fonctionnelle universelle de la densité (indépendante de v) $F[\rho]$ telle que l'énergie du système puisse s'écrire sous la forme suivante :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}$$

Théorème 2 : L'énergie de l'état fondamental est le minimum de la fonctionnelle $E[\rho]$:

$$E = \min_{\rho(\vec{r})} E[\rho(\vec{r})]$$

Notons que ces théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental et si celui-ci est non dégénéré. En effet, ils ne s'appliquent que pour les densités qui peuvent être associées, par la relation (4.15), à des fonctions d'onde qui sont elles-mêmes l'état fondamental non dégénéré d'un hamiltonien avec un potentiel externe $v(\vec{r})$. Ce problème, connu sous le nom de v -représentabilité [85, 86], limite l'utilisation de la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. M. Levy [87], puis Lieb [88], ont étendu la validité de ces théorèmes aux états dégénérés et aux densités n -représentables (densités qui peuvent être associées à une fonction d'onde à n particules). Malheureusement, la définition de leur fonctionnelle est purement formelle et n'est pas applicable aux calculs, de sorte qu'on travaille toujours dans le formalisme de Hohenberg et Kohn.

Dans les équations moléculaires qui nous intéressent, et sans tenir compte du spin, la fonc-

tionnelle énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}, \quad (4.16)$$

où le potentiel externe $v(\vec{r})$ est le potentiel créé par les noyaux, $T[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique et $V_{ee}[\rho]$ la fonctionnelle d'énergie d'interaction électronique. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent l'existence de la fonctionnelle $E[\rho]$ mais n'en donnent pas une expression analytique. En pratique on travaille avec des fonctionnelles approchées.

La fonctionnelle $E[\rho]$ est souvent écrite sous une forme qui fait intervenir la contribution cinétique T_0 d'un système d'électrons sans interaction et la contribution coulombienne d'un système classique :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho]. \quad (4.17)$$

La fonctionnelle E_{xc} est appelée fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle contient les effets d'échange et de corrélation, mais aussi les contributions cinétiques et coulombiennes liées à l'interaction entre les électrons.

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'. \quad (4.18)$$

Le principe variationnel s'exprime, avec le multiplicateur de Lagrange μ pour imposer la conservation du nombre de particules, sous la forme suivante :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_0}{\delta \rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \mu. \quad (4.19)$$

Cette équation est généralement résolue avec la méthode de W. Kohn et L. J. Sham [89] qui consiste à mettre en parallèle l'équation (4.19) avec l'équation régissant un système d'électrons sans interaction dans un potentiel externe $v^*(\vec{r})$:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_0}{\delta \rho(\vec{r})} + v^*(\vec{r}) = \mu. \quad (4.20)$$

Ces deux équations sont équivalentes en posant :

$$v^*(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}.$$

Or la solution de (4.20) est connue. Elle correspond à la densité calculée avec les orbitales régies

par l'équation suivante :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v^*(\vec{r})\right)\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}). \quad (4.21)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\phi_i(\vec{r})|^2.$$

Ainsi, l'équation (4.19) est résolue en considérant un système fictif d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif à une particule $v^*(\vec{r})$. On obtient de cette manière des équations auto-cohérentes semblables aux équations Hartree-Fock où la densité du système est obtenue par la recherche d'un déterminant de Slater construit avec les orbitales ϕ_i . La fonction d'onde ainsi obtenue ne peut pas être assimilée à la fonction d'onde réelle : les ϕ_i et les ϵ_i ne sont en principe qu'un support pour déterminer la densité $\rho(\vec{r})$ [90].

Les formules données ci-dessus sans tenir compte du spin sont généralisables aux cas spin-polarisés. On considère alors deux systèmes fictifs, un pour chaque valeur de spin $\sigma = \alpha, \beta$, avec des densités ρ_α et ρ_β . L'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités ρ_α et ρ_β : $E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$, et l'équation de Kohn-Sham (4.21) est remplacée par deux équations, l'une avec un potentiel v_α^* , l'autre avec un potentiel v_β^* .

4.4.2 Conditions sur la fonctionnelle d'échange-corrélation

La principale difficulté de la DFT réside dans la détermination de la fonctionnelle échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ (équation 4.18) dont l'expression analytique exacte n'est pas connue. On cherche donc des approximations qui permettent de décrire convenablement les propriétés étudiées. Pour ce faire, on utilise, outre "le sens physique", un certain nombre de propriétés que doit satisfaire la fonctionnelle E_{xc} . Nous ne donnerons pas une description détaillée de ces relations mathématiques, mais disons simplement qu'elles peuvent être regroupées en plusieurs catégories [91] :

- **Les conditions de signes** : les énergies d'échange et de corrélation doivent toujours être négatives.
- **les relations d'échelle** : les fonctionnelles doivent conserver l'énergie dans un changement d'unité de longueur.
- **les comportements asymptotiques** : lorsque la distance entre l'électron et le noyau tend vers l'infini, l'énergie d'échange et de corrélation doit respecter certains comportement. Il en est de même aux courtes distances.
- **les règles de somme** : la fonctionnelle E_{xc} peut s'exprimer de façon exacte comme :

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int \int \frac{\rho_\sigma(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} h_{xc}^{\sigma\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'$$

où $h_{xc}^{\sigma\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}')$ est la fonction de trou d'échange-corrélation. Cette quantité est très utile dans la recherche de fonctionnelle approchées. Elle représente le changement dans la probabilité de trouver un électron de spin σ' en $\vec{r}'$ si un électron de spin σ est en $\vec{r}$ entre la situation sans échange et non corrélée, et la situation incluant l'échange et la corrélation. On peut montrer que $h_{xc}^{\sigma\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}')$ doit satisfaire des relations de conservation de charge en tenant compte des répulsions de Fermi et de Coulomb. Ces relations sont appelées les règles de somme. Nous ne détaillerons pas les propriétés de $h_{xc}^{\sigma\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}')$ ici, pour plus de précisions on peut consulter par exemple les références [85, 92].

- **la limite de densité homogène** : lorsque la densité est homogène on doit retrouver la fonctionnelle LDA (définie dans le paragraphe suivant).

4.4.3 Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} ont été développées. On peut les regrouper essentiellement en trois générations, en notant toutefois que de nouveaux développements sont en cours.

La première génération est celle de l'approximation de la densité locale (LDA, d'après son acronyme anglais). Elle consiste à supposer que la densité $\rho(\vec{r})$ est localement uniforme, si bien que E_{xc} s'écrit :

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r},$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho]$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation par électron. Dans ce modèle, on néglige les fluctuations locales de la densité de particules. En pratique, on divise $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$ en deux termes, la densité d'énergie d'échange $\varepsilon_x(\vec{r})$ et la densité d'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\vec{r})$, bien que cette décomposition ne soit clairement validée. $\varepsilon_x(\vec{r})$ est donnée par l'expression de Dirac [82] $\varepsilon_x(\vec{r}) = c_x \rho^{1/3}$. Pour l'énergie de corrélation, plusieurs paramétrisations ont été proposées depuis le début des années 1970. Les plus élaborées sont celles de J. P. Perdew et A. Zunger [93], de J. P. Perdew et Y. Wang [94] et de S. H. Vosko et collaborateurs [95]. Dans cette dernière, qui est la plus couramment utilisée aujourd'hui, l'énergie de corrélation est obtenue par interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons issues de calculs de type Monte Carlo quantique effectués par D. M. Ceperley et B. J. Alder [96].

La plupart des calculs tiennent compte de la polarisation de spin, et l'approximation locale s'appelle dans ce cas LSDA pour Local Spin Density Approximation.

L'approximation de la densité locale se justifie dans deux cas limites : lorsque la densité électronique varie lentement et lorsque la densité est très grande [89]. Toutefois, cette approximation donne des résultats relativement convenables pour de nombreux systèmes, y

compris dans des cas présentant d'importantes variations de la densité électronique comme les molécules. Ceci est probablement dû, au moins en partie, à une compensation des erreurs. Les résultats sont, pour un coût égal, généralement meilleurs que ceux obtenus par un calcul Hartree-Fock. En particulier, les structures géométriques et les fréquences de vibration sont souvent correctes même si les distances inter-atomiques sont généralement sous-estimées. Par contre, les énergies absolues ne sont pas satisfaisantes, et souvent les énergies de liaison sont surestimées. Cela vient du fait que ces fonctionnelles ne traitent pas de la même façon les différents types de corrélation. On distingue généralement la corrélation dynamique, qui est la corrélation présente dans les atomes, de la corrélation non-dynamique (souvent appelée corrélation gauche-droite) qui est présente dans les molécules et qui provient à la fois d'interaction entre électrons à courte distance et aussi d'interaction à plus longue distance, et qui permet une bonne description de la liaison chimique. L'approximation de gaz homogène traite bien la corrélation dynamique mais ne peut pas prendre en compte correctement la corrélation gauche-droite.

Les fonctionnelles de la deuxième génération dépendent à la fois de la densité $\rho(\vec{r})$ et de ses dérivées. L'idée est de faire un développement en gradient de la densité (appelé GEA pour Gradient Expansion Approximation) :

$$E_{xc}^{GEA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} + \int B_{xc}(\rho(\vec{r})) |\nabla \rho(\vec{r})|^2 d\vec{r} + \dots$$

Les premiers résultats obtenus avec ces méthodes se sont avérés nettement moins bons que ceux de LSDA. Les raisons sont notamment reliées au fait qu'une fonctionnelle quelconque de type GEA ne vérifie pas les règles de somme, contrairement à la fonctionnelle LSDA [97]. Des fonctionnelles de gradient corrigé vérifiant ces règles ont été proposées à partir de 1986. On les appelle GGA pour Generalized Gradient Approximation. Les plus répandues sont celles de A. D. Becke [98] pour l'échange, et celle de J. P. Perdew [99, 100] ou de Lee-Yang-Parr [101] pour la corrélation, ainsi que celles de Perdew et Wang [102, 103]. Avec ces méthodes, les résultats sont meilleurs qu'avec LSDA, notamment la surestimation des énergies de liaisons est fortement réduite.

La troisième génération des fonctionnelles est celle des fonctionnelles hybrides basées sur la méthode de la connexion adiabatique [104, 105]. Ces fonctionnelles prennent mieux en compte l'énergie d'échange. Les fonctionnelles hybrides contiennent à la fois un terme d'échange calculé en DFT (comme précédemment) et un terme d'échange exact (c'est à dire avec l'opérateur d'échange exact appliqué sur les orbitales Kohn Sham). Ainsi, Becke a développé des fonctionnelles de la forme [105] :

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

où les paramètres a, b, c sont optimisés sur un jeu de valeurs connues. L'une des fonctionnelles les plus couramment utilisées aujourd'hui est B3LYP, elle s'écrit sous la forme :

$$E_x^{B3LYP} = 0.2E_x^{exact} + 0.8E_x^{LDA} + 0.72E_x^{Becke} + E_c^{VWN} + 0.81E_c^{LYP} \quad (4.22)$$

où E_x^{Becke} est la fonctionnelle d'échange de Becke [98], E_c^{VWN} est la fonctionnelle de corrélation de Vosko et collaborateurs [95], et E_c^{LYP} est la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr [101].

Ces fonctionnelles fournissent généralement de meilleurs résultats que les fonctionnelles GGA. En particulier, les énergies de dissociation ne sont plus, ou très peu, surestimées.

Enfin, notons que d'autres fonctionnelles sont en développement, parmi lesquelles les fonctionnelles dépendant de la densité, de son gradient et de son laplacien [106, 107, 108]. Une telle approche permet une meilleure description du système électronique mais avec un calcul nettement plus coûteux que les méthodes GGA.

4.4.4 Succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques, parfois en combinaison avec des méthodes classiques.

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organo-métalliques, ...) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, ...). On pourra par exemple consulter l'article de H. Chermette pour une revue plus détaillée [109].

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ne sont pas traitées correctement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. De plus, les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé ci-dessus. Cependant, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire fournissent une description des états excités [110, 111].

4.5 Utilisation de pseudo-potentiels

Lorsque le nombre d'électrons à traiter augmente, la résolution de l'équation de Schrödinger devient difficile à résoudre et les temps de calculs augmentent très vite. Par ailleurs, les propriétés physico-chimiques les plus étudiées dans les systèmes moléculaires ne font intervenir que les électrons de valence. Il est donc raisonnable de ne pas traiter explicitement les électrons de cœur et de remplacer leurs effets sur les électrons de valence par un potentiel fictif, appelé couramment pseudo-potentiel [112].

En pratique, on cherche un opérateur qui reproduise les résultats (forme et énergie des orbitales) d'un calcul précis dans lequel tous les électrons sont traités explicitement. Le hamiltonien total d'un système moléculaire est remplacé par un hamiltonien de valence :

$$\tilde{H} = \sum_i^{valence} \left(-\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_a \left(-\frac{z_a}{r_{ai}} + W_{ps}^a(i) \right) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{valence} \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.23)$$

où z_a est la charge effective de l'atome a , W_{ps}^a est l'opérateur pseudo-potentiel qui prend en compte les effets des électrons de cœur de l'atome a sur les électrons de valence. Généralement, W_{ps}^a est extrait au niveau Hartree-Fock sur un calcul atomique. Dans ce cas, W_{ps}^a est déterminé de façon que les fonctions propres de $\tilde{H}$ reproduisent correctement la partie jugée utile des vraies orbitales atomiques Hartree-Fock et/ou leurs énergies, la corrélation étant traitée dans des calculs postérieurs. Nous n'expliquerons pas ici les méthodes d'optimisation de pseudo-potentiels, disons simplement qu'ils existent plusieurs grandes familles [113, 114] :

- les pseudo-potentiels locaux qui ne dépendent que de la distance entre l'électron et le noyau :

$$W_{ps}^a = w^a(r_{ai}).$$

- les pseudo-potentiels semi-locaux qui dépendent de la distance entre l'électron et le noyau et qui sont projetés dans les sous-espaces de moment cinétique l :

$$W_{ps}^a = \sum_l w_l^a(r_{ai}) \sum_m |lm\rangle \langle lm|$$

- les pseudo-potentiels non locaux qui sont exprimés par une combinaison linéaire de gaussiennes :

$$W_{ps}^a = \sum_{p,q} C_{p,q} |g_p\rangle \langle g_q|.$$

Par ailleurs, pour les éléments relativement lourds, les effets relativistes sur les couches électroniques internes sont très importants et doivent être pris en compte par les pseudo-potentiels [112]. Ces derniers sont alors extraits à partir de calculs relativistes à une, deux ou quatre composantes.

Chapitre 5

Étude *ab initio*

Nous présentons dans ce chapitre une étude *ab initio* des propriétés énergétiques, structurales et électroniques des agrégats de bromure d'argent. L'objectif est d'analyser la nature des interactions qui prédominent dans les liaisons inter-atomiques. En particulier, nous souhaitons analyser le transfert de charge dans la liaison Ag-Br. Si ce dernier est total, les liaisons seront essentiellement gouvernées par les forces électrostatiques, sinon on peut s'attendre à des interactions métalliques entre atomes d'argent. Par ailleurs, nous souhaitons étudier le rôle joué par les électrons de la couche 4d de l'argent dans les liaisons moléculaires et leurs conséquences éventuelles sur les structures des agrégats. Ces résultats serviront ensuite de référence pour développer des modèles dans le but d'étudier les agrégats plus gros qui ne pourront être traités par des méthodes *ab initio*.

Ce travail a été réalisé en deux étapes. Tout d'abord, nous avons entrepris une étude *ab initio*, avec des calculs de type interaction de configurations (CI avec les initiales anglaises), sur des petits agrégats, neutres ou chargés, contenant jusqu'à 4 atomes. Cette étude a permis d'obtenir les premières données théoriques disponibles sur ces systèmes et notamment sur les dimères. Dans une seconde étape, nous avons étudié les plus gros agrégats dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Tous les calculs ont été réalisés en traitant explicitement les électrons de la couche 4d de l'argent. Nous avons comparé les résultats obtenues en traitant explicitement soit 19 électrons, soit 11 électrons sur l'argent, les électrons plus internes étant traités par un pseudo-potentiel. Par ailleurs, le couplage spin-orbite, qui est supposé petit, a été négligé.

Nous présenterons tout d'abord des courbes d'énergie potentielle du dimère AgBr obtenues avec différents types de calculs. Puis, nous présentons nos premiers résultats obtenus par des méthodes de type CI sur les petits agrégats, et ensuite les résultats sur les agrégats plus gros avec des calculs de type DFT.

5.1 Étude du dimère AgBr

Très peu de données sont disponibles sur le dimère AgBr. Au niveau expérimental, on connaît l'énergie de dissociation, 3.1 eV [4], la distance d'équilibre $r_e=4.52$ Bohr [5] et la fréquence de vibration $w_e=247.7$ ua de l'état fondamental. Au niveau théorique, les courbes que nous présentons ici sont à notre connaissance les premières disponibles.

Dans la symétrie de l'état fondamental les deux premiers états adiabatiques présentent un croisement évité entre un état de type ionique Ag^+-Br^- et un état neutre Ag-Br. Nous avons étudié ces états avec des calculs de type AQCC (Average Quadratic Coupled Cluster) [115, 116, 117, 118], c'est une méthode qui prend en compte une partie des termes manquant dans les fonctions d'onde issues de calculs MRSDCI de manière à corriger les erreurs dans la size-extensivité. Ces calculs ont été faits en utilisant un pseudo-potentiel à 19 électrons sur l'argent [119] et un pseudo-potentiel à 7 électrons sur le brome [120]. Ils ont été réalisés avec le logiciel MOLCAS [121]. Les orbitales de départ sont issues d'un calcul CASSCF dans lequel l'espace actif est généré par les orbitales 4d et 5s de l'argent et 4s et 4p du brome. Les orbitales 4s et 4p de l'argent sont inactives dans le calcul CASSCF et sont gelées dans le calcul AQCC. L'optimisation CASSCF est faite sur la somme des énergies des deux états pour éviter de privilégier un état par rapport à l'autre. Nous avons utilisé une base 8s7p6d1f/6s5p3d1f sur l'argent et 7s7p3d1f/6s6p3d1f sur le brome. Les courbes obtenues sont données sur la figure 5.1. Le niveau fondamental dissocie vers un état neutre $\text{Ag} + \text{Br}$, tandis que le deuxième état dissocie vers l'état ionique $\text{Ag}^+ + \text{Br}^-$. Par conséquent, à longue distance l'écart entre les deux courbes est égale à la différence entre le potentiel d'ionisation de l'argent et l'électro-affinité du brome. Nous avons calculé cet écart à une distance de 10^7 Bohr, la valeur CASSCF est de 3.80 eV et la valeur AQCC est de 4.25 eV. Cette dernière est en très bon accord avec les données expérimentales qui fournissent un écart de 4.21 eV avec un PI de Ag de 7.57 eV [41] et une EA de Br de 3.36 eV [122]. Pour le niveau fondamental l'énergie de dissociation est de 2.80 eV au niveau AQCC avec une distance d'équilibre de 4.80 Bohr, et de seulement 2.44 eV au niveau CASSCF avec une distance d'équilibre de 4.75 Bohr. Le croisement évité avec le deuxième état se produit à une distance d'environ 8 Bohr, et donc relativement proche de la distance d'équilibre du fondamental. Par conséquent, il est probable que la liaison dans l'état fondamental ne soit pas purement ionique mais fasse intervenir des termes covalents ainsi que d'ailleurs des termes de dispersion. De plus, l'analyse de population de Mulliken à la distance d'équilibre dans l'état fondamental fournit des charges de ± 0.57 pour chaque composant ; ce transfert de charge incomplet va aussi dans le sens d'une liaison partiellement ionique. Toutefois, l'analyse de Mulliken est à utiliser avec précaution car elle dépend de la base utilisée et elle partage arbitrairement la charge de liaison de manière équitable entre les deux atomes [123], ce qui n'est pas très bon lorsque les orbitales sont très diffuses, comme ici celles du brome.

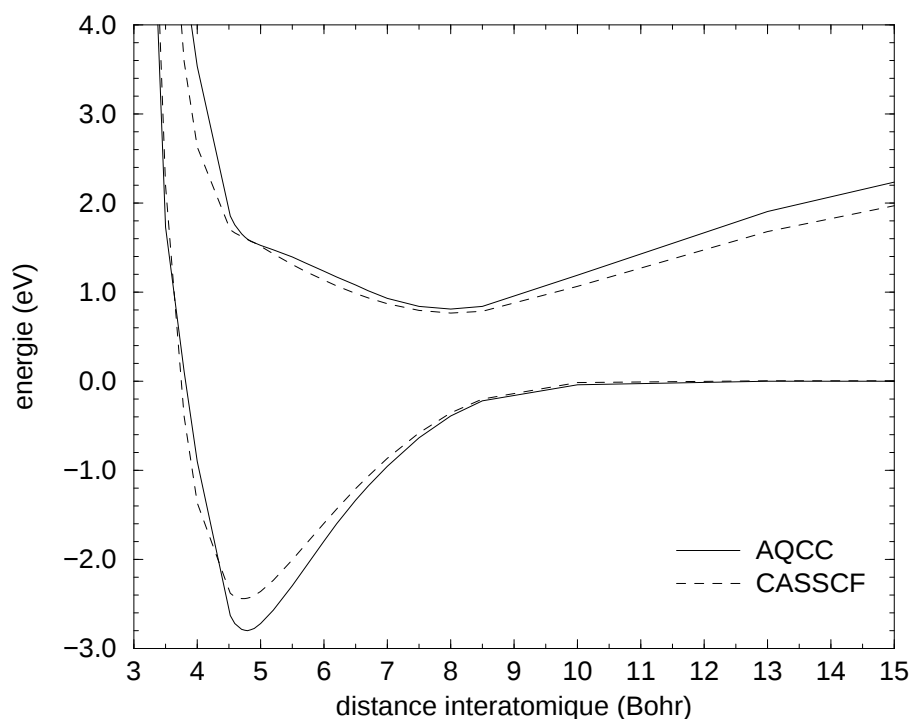


FIG. 5.1 – Courbes d'énergie potentielle de AgBr avec des calculs CASSCF et AQCC.

L'irrégularité à courtes distances dans la courbe du deuxième état s'explique probablement par un couplage avec des états correspondant à une configuration de type $4d^95s^2$ ou $4d^{10}5p$ sur l'argent, ces états étant les premiers états excités de l'atome à environ 30000 cm^{-1} (3.72 eV).

Notons que le couplage spin orbite n'est pas pris en compte dans ces calculs car il affecte peu les états considérés, le plus gros effet étant un abaissement de l'énergie du niveau fondamental de l'atome de brome de 0.15 eV.

Nous avons également effectué des calculs Coupled Cluster CCSD(T) sur l'état fondamental en utilisant dans un premier cas un pseudo-potentiel à 19 électrons [119] avec une base $8s7p6d1f/6s5p3d1f$ sur l'argent, et dans un second cas un pseudo-potentiel à 11 électrons [124] et une base $5s3p5d1f/3s2p3d1f$. Dans tous les cas le brome est traité avec un pseudo-potentiel à 7 électrons avec une base $5s6p1d/3s3p1d$. Les courbes obtenues sont données sur les figures 5.2 et 5.3. Les équations Coupled Cluster ne convergent pas à longue distance mais on peut obtenir les énergies de dissociation avec des calculs sur les atomes ou les ions isolés (la méthode CCSD(T) peut être considérée comme size-extensive car la méthode CCSD est size-extensive, voir chapitre 4). Les énergies de dissociation sont respectivement de 2.70 eV et de 6.91 eV vers les asymptotes neutres et ioniques en utilisant le pseudo-potentiel à 19 électrons. Elles sont un peu plus faibles, 2.63 eV et 6.19 eV, avec le pseudo-potentiel à 11 électrons. Par ailleurs, nos bases ne sont pas excessivement grandes pour ce genre de calculs ; en étendant les bases à davantage de fonctions de polarisation on doit s'approcher des valeurs expérimentales (3.1

eV et 7.31 eV). Notons que les courbes SCF des 2 calculs sont presque identiques mais par contre l'énergie de corrélation est nettement plus grande avec le pseudo-potentiel à 19 électrons qu'avec celui à 11 électrons, respectivement 1 eV et 0.4 eV à la distance d'équilibre (respectivement 4.58 Bohr et de 4.73 Bohr avec le pseudo-potentiel à 19 électrons et le pseudo-potentiel à 11 électrons). Enfin remarquons que les courbes issues de calculs MP2 dans les mêmes conditions sont presque superposables aux courbes CCSD(T).

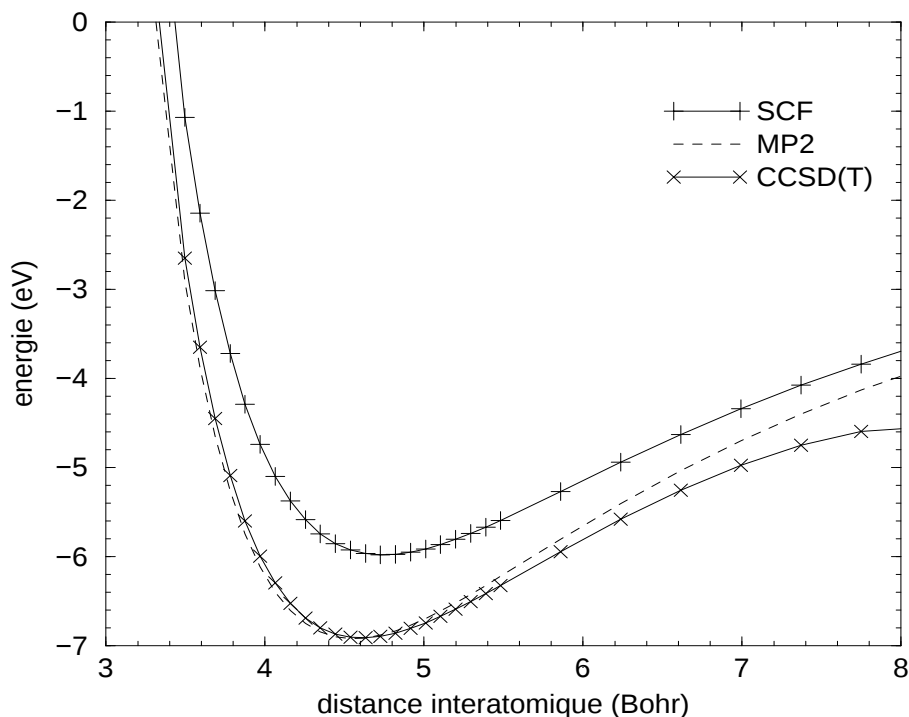


FIG. 5.2 – Courbes d'énergie potentielle de AgBr en utilisant un pseudo-potentiel à 19 électrons sur l'argent. L'origine correspond aux ions Ag^+ et Br^- .

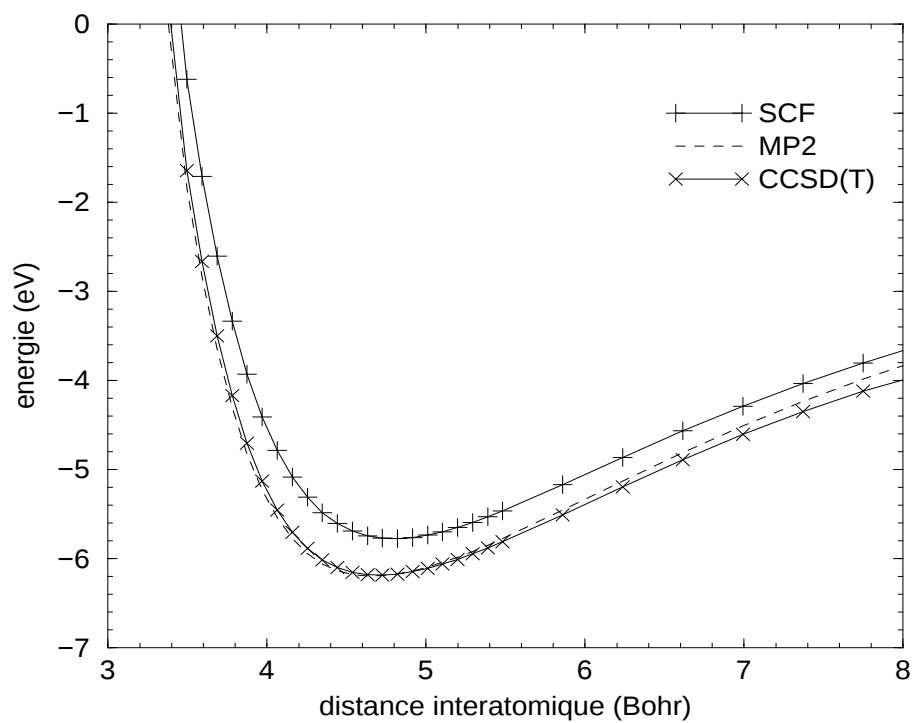


FIG. 5.3 – Courbes d'énergie potentielle de AgBr en utilisant un pseudo-potential à 11 électrons sur l'argent. L'origine correspond aux ions Ag^+ et Br^- .

5.2 Étude des petits agrégats par une méthode de type CI

5.2.1 Introduction

Nous présentons ici nos premiers résultats sur les petits agrégats de bromure d'argent $\text{Ag}_n\text{Br}_p^{(\pm)}$ avec $n, p \leq 2$. Nous avons choisi de traiter explicitement tous les électrons susceptibles de prendre part aux liaisons inter-atomiques, c'est-à-dire les 19 électrons des couches 4s, 4p, 4d, et 5s de l'argent, et les 7 électrons des couches 4s et 4p du brome. Ainsi, les pseudo-potentiels de l'argent et du brome ne contiennent que les électrons très internes des atomes supposés ne pas intervenir dans les liaisons moléculaires. Nous avons étudié la structure géométrique de ces petits agrégats, ainsi que les déformations des fonctions d'onde électroniques par rapport aux situations atomiques.

5.2.2 Méthodologie

L'énergie des agrégats a été calculée en deux étapes : un calcul CASSCF fournit des orbitales de départ pour un calcul de corrélation plus complexe. Dans le CAS du premier calcul, toutes les orbitales moléculaires construites à partir des orbitales 4d et 5s de l'argent et des orbitales 4p du brome sont actives. Les orbitales 4s, 4p de l'argent et 4s du brome sont inactives mais peuvent relaxer dans le processus SCF. Les orbitales moléculaires ainsi obtenues servent de point de départ pour un calcul de perturbation de type Møller-Plesset au second ordre dans un espace multi-références (calcul appelé MRPT2). Dans ce calcul, les déterminants sont divisés en 3 classes. Les états supposés prédominants sont traités de façon variationnelle et génèrent les déterminants perturbatifs, les déterminants d'importance "moyenne" sont également traités variationnellement mais sont non générateurs, enfin ceux de moindre importance sont uniquement perturbatifs. Dans notre cas, les 3 classes de déterminants sont les suivants :

- **La classe 1** regroupe les déterminants d'un sous-espace CAS construit à partir des orbitales moléculaires générées par les orbitales 5s de l'argent et 4p du brome.
- **La classe 2** regroupe les simples excitations de la couche 4d vers un déterminant de la classe 1, et les simples et doubles excitations des déterminants de la classe 1 vers les orbitales moléculaires virtuelles construites avec les orbitales 5p de l'argent.
- **La classe 3** regroupe les simples et doubles excitations des états de la classe 1.

Les états des classes 1 et 2 sont traités variationnellement et fournissent un état d'ordre zéro qui est traité au second ordre des perturbations par les états de la classe 3 dans une partition Møller-Plesset Barycentrique [59, 60].

La courbe d'énergie potentielle du dimère AgBr obtenue au niveau MRPT2 (figure 5.4) est très proche de celle obtenue par le calcul CCSD(T) du paragraphe précédent. En effet, la dis-

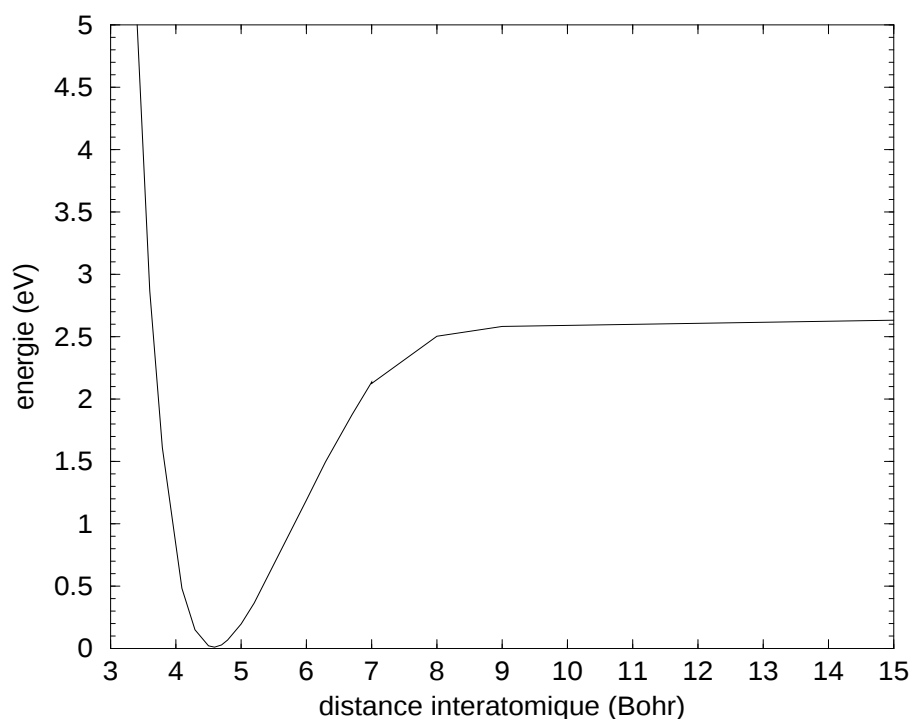


FIG. 5.4 – Courbes d'énergie potentielle de AgBr au niveau de calcul MRPT2.

tance d'équilibre est identique (4.58 Bohr) et l'énergie de dissociation est de 2.67 eV au niveau MRPT2 et de 2.70 eV au niveau CCSD(T).

La méthode décrite ci-dessus est extrêmement coûteuse en temps et en mémoire CPU, par conséquent elle n'a pas pu être appliquée pour des agrégats de plus de quatre atomes.

Nous présentons maintenant un article, paru dans la revue Journal of Chemical Physics (volume 111 pages 8925-8933, 15 novembre 1999), qui détaille les principaux résultats obtenus avec ces calculs.

5.2.3 Article

Ab initio calculations of structural and electronic properties of small silver bromide clusters

F. Rabilloud

Laboratoire CAR (UMR 5589 CNRS-UPS), IRSAMC, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, F31062 Toulouse cedex 4, France

F. Spiegelmann and J. L. Heully

Laboratoire de physique quantique (UMR 5626 CNRS), IRSAMC, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, F31062 Toulouse cedex, France

(Received 4 June 1999; accepted 25 August 1999)

Ab initio configuration interaction (CI) calculations are performed to study the ground state of small neutral and singly charged silver bromide clusters $\text{Ag}_n\text{Br}_p^{(\pm)}$ ($n, p \leq 2$). The results are obtained at complete active space self-consistent field and also at variational plus second order perturbational multireference CI (MRPT2) levels of approximation. We discuss more particularly the structural properties and the stability of the lowest isomers. Adiabatic and vertical ionization potentials and electron affinities have also been determined. © 1999 American Institute of Physics.
[S0021-9606(99)30843-6]

I. INTRODUCTION

After the study of homogeneous atomic clusters, mixed clusters have been the object of recent interest. Among them, metal halide and metal oxide systems have been particularly considered since they are good candidates to study the building of ionic or ionic-covalent bonding in clusters. Stoichiometric alkali halides are known to be characterized by almost complete charge transfer and have been widely modeled via Coulomb plus polarization force fields added to Born-Mayer repulsive contributions.¹⁻⁴ Non-stoichiometric clusters are also of appealing interest since they can be considered as prototype clusters to study insulator-to-metal transitions. By varying the stoichiometry (n versus p) in a cluster M_nX_p , one can change from purely ionic ($p=n$) to metallic ($p=0$) situation and examine changes in structural and electronic properties.^{5,6} Pseudopotential models for dealing with excess electrons have been successfully developed.⁷⁻¹⁰ Other metal halide clusters are of significant interest, such as halides of noble metals, which are however more tedious to study theoretically because of the possible role of d electrons. Silver bromide has been highly used in imaging sciences for its known optical properties. Experimentally, the understanding of the elemental processes at the molecular scale has been undertaken in studying either the growth of small silver clusters in liquid phase¹¹ or the adsorption of small silver clusters onto binder-free AgBr microcrystals.¹²

From the theoretical point of view, various works until now have investigated AgBr lattice properties¹³⁻¹⁵. A few studies were concerned with the calculation of properties concerning Ag_n clusters on AgBr surfaces¹⁶⁻¹⁸ and the interactions of halogen atoms with silver clusters.¹⁹ Almost no theoretical study is available to our knowledge on free moleculelike or small Ag_nBr_p clusters.

In any case, electronic structure calculations are not easy due to the difficulty of correlating properly the d shell of silver

and the necessity to describe the relativistic effects. The influence of d electrons on stability and spectroscopic patterns of homogeneous small silver clusters has already been discussed by Santamaria *et al.* in Ref. 20 and also by Bonačić-Koutecký *et al.* in Ref. 21. Studies concerned with silver oxides were also recently published by the latter authors²² and studies about magnesium and calcium oxides or alkali oxides were performed by Malliavin²³ and Finocchi.^{24,25} We present here an *ab initio* configuration interaction (CI) study of the ground state of small neutral and singly charged (positively and negatively) silver bromide clusters. The optimization of the geometrical structure is performed at two levels of approximation for the electronic structure, respectively, Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF) and variational plus second-order perturbational multireference CI, hereafter labeled as MRPT2. We will discuss more particularly the structural properties, the stabilities of the low energy isomers and the character of the electronic wave functions with respect to charge transfer and localization in excess electron species. Moreover, the adiabatic and vertical ionization potentials and electron affinities are determined. The present work reports results for trimers and tetramers but in order to check the accuracy and reliability of the used calculation scheme, results on dimers are also given since partial experimental data and previous calculations are available. The interest is also to provide dimer dissociation energies with compatible accuracy for further calculations of fragmentation energetics on trimers and tetramers.

II. METHOD

Both Ag and Br atoms were represented through relativistic effective core pseudopotential (RECP). Silver was considered as an $[\text{Ag}^{19+}]$ core with $4s$, $4p$, $4d$, and $5s$ active electrons²⁶ whereas bromine was described with a $[\text{Br}^{7+}]$ core and $4s$, $4p$ active electrons.²⁷ Calculations were achieved in the linear combination of atomic orbitals (LCAO) scheme. The gaussian type basis set was $8s7p6d1f$

TABLE I. Gaussian atomic basis set for Ag and Br.

Atom	Orbital symmetry	No.	Exponent	Contraction coefficient
Ag	<i>s</i>	1	9.088 442	-1.964 813
			7.540 731	2.733 219
			2.794 005	0.199 115
		2	1.480 158	1.0
		3	0.653 851	1.0
		4	0.124 488	1.0
		5	0.049 264	1.0
		6	0.016	1.0
	<i>p</i>	1	4.451 240	-6.083 378
			3.675 263	6.416 854
		2	1.291 288	0.753 974
			0.652 578	0.273 060
		3	0.367 036	1.0
		4	0.075 694	1.0
		5	0.023 723	1.0
	<i>d</i>	1	7.994 730	-0.016 388
			2.784 773	0.281 411
			1.209 744	0.486 326
			0.505 393	0.386 726
		2	0.198 851	1.0
		3	0.066	1.0
	<i>f</i>	1	1.13	1.0
Br	<i>s</i>	1	4.721 881	0.108 20
			2.257 555	-0.4373
			0.75	-0.0088
		2	0.42	1.0
	<i>p</i>	3	0.2	1.0
		4	0.1	1.0
		1	8.01	0.002 70
			1.896 942	-0.1798
			0.910 899	0.2431
		2	0.36	1.0
	<i>d</i>	3	0.15	1.0
		4	0.055	1.0
		1	0.389	1.0

contracted into $6s5p3d1f$ on silver and $6s6p1d$ contracted into $4s4p1d$ on bromine (Table I). The atomic basis set for Ag was that of Andrae *et al.*²⁶ in which coefficients of the *p* orbitals were uncontracted, and one *f*-symmetry function taken from²⁸ was added to account for correlation of the $4d$ shell. Moreover, two others *f* functions (optimized exponents of 3.8 and 0.55) and one *g* function (optimized exponent of 1.6) were tested on dimers but they occurred to yield very small improvement and they were discarded.

In a first calculation, a gradient-driven optimization of geometry was performed at the CASSCF method with the MOLCAS4 package.²⁹ The complete active space included all molecular orbitals built from $4d, 5s, 5p$ on silver and $4p$ on bromine. The $4s, 4p$ orbitals of silver and the $4s$ orbital of bromine were kept inactive in the CAS but were allowed to relax in the SCF process. It was checked on trimers that inclusion of $4d$ orbitals in the CAS was not essential in the structural optimization and they were kept inactive on tetramers. As an indication, the dimensions of the CASSCF spaces were 7312 and 6968 configurations for Ag_2Br and AgBr_2 , respectively, in C_{2v} symmetry group. In the case of tetramers, this dimension increases very quickly, up to more than 5×10^5 in D_{2h} symmetry and 10^6 in C_{2v} symmetry even

without including the *d* orbitals in the active space.

Geometry optimization was further performed with a variational and second-order perturbational multireference CI calculation: following the above-mentioned CASSCF calculation, electronic correlation was introduced at a higher level with the three-class multireference perturbative CIPSI package.³⁰ Namely, a variational calculation was achieved including the CAS subspace determinants built with molecular orbitals generated from the $5s$ functions of silver and $4p$ functions of bromine (class 1), augmented by all single excitations from the $4d$ shell of silver towards these active orbitals and the single and double excitations from active orbitals to the virtual molecular orbitals built from $5p$ functions of silver (class 2). CI in the so-defined multireference subspace generated a zeroth order wave function, the energy of which was perturbed up to second order of perturbation theory (MRPT2) using a Barycentric Møller–Plesset zeroth order Hamiltonian.³¹ All single and double excitations from that multireference CAS subspace were generated in the perturbation (class 3).

The calculations for trimers were carried out in the C_{2v} symmetry group at all levels of energy calculation and those for tetramers involved C_{2v} constraint at the CASSCF level and D_{2h} at the MRPT2 level of approximation. For each symmetry point group, CASSCF calculations (involving geometry optimization) were performed for electronic states belonging to various irreducible representations in order to check the symmetry of the ground state. Møller–Plesset (MP2) and local density (LDA) calculations were simultaneously achieved without symmetry constraint (C_1) which confirmed the symmetry of the structures investigated in the present work.

In most cases, the equilibrium shapes obtained with the CASSCF and the MRPT2 scheme were found similar, except for the Ag_2Br_2^+ and Ag_2Br_2^- tetramers. (See discussion in Sec. IV.)

In all calculations, spin–orbit coupling was neglected. It is not expected to play a crucial role at equilibrium for the ground state of clusters except in the case of dimers where a shift is expected for the dissociation energy, essentially due to the fine structure splitting on Br and Br^+ atoms. Our large basis for the silver atom, with some *s*, *p*, and *d* diffuse functions, was tested on its electron affinity: we found 0.72 eV in the CASSCF calculation and 1.37 eV in the MRPT2 Møller–Plesset calculation, to be compared with the experimental value of 1.302 eV.³² Therefore, this basis set can describe both the neutral and negatively charged species. The values of the ionization potential are 6.37 and 7.16 eV in the CASSCF and MRPT2 calculations respectively, to be compared with the experimental value of 7.57 eV.³³

The electron affinity of Br was found to be 2.53 eV in the CASSCF calculation and 3.02 eV in the MRPT2 calculation. The last value is in decent agreement with the experimental data of 3.36 eV.³⁴ The ionization potential was found to be 10.72 eV and 11.19 eV in the CASSCF and MRPT2 calculations respectively, to be compared with the experimental value of 11.81 eV.³⁵

TABLE II. Spectroscopic constants (r_e , D_e , ω_e) for the neutral and singly charged (positively and negatively) dimers.

Species	Method/Ref.	r_e (a_0)	D_e (eV)	ω_e (cm^{-1})
Ag_2 ($^1\Sigma_g^+$)	CASSCF this work	5.16	1.11	
	MRPT2 this work	4.78	1.96	199.9
	CI(SD) Ref. 38	4.90	1.00	176
	CI(SD)+Q Ref. 38	4.87	1.20	180
	CEPA1 Ref. 38	4.88	1.36	176
	LMRCI Ref. 28	4.88	1.43	198
	MP4(SDQ) Ref. 41	4.82	1.48	179
	CPF Ref. 42	4.89	1.48	178
	MCPF Ref. 39	5.02	1.34	162
	Expt.	4.78 ^a	1.66 ^b	192.4 ^c
Ag_2^- ($^2\Sigma_u^+$)	CASSCF this work	5.52	1.09	
	MRPT2 this work	5.00	1.43	153.7
	CI(SD) Ref. 38	5.18	0.93	123
	CI(SD)+Q Ref. 38	5.14	1.06	128
	CEPA1 Ref. 38	5.14	1.16	127
	MCPF Ref. 39	5.32	1.12	118
	Expt.		1.39 ^c	
	CASSCF this work	5.70	1.24	
	MRPT2 this work	5.15	1.69	135.3
	CI(SD) Ref. 38	5.36	1.33	108
Ag_2^+ ($^2\Sigma_g^+$)	CI(SD)+Q Ref. 38	5.30	1.39	114
	CEPA1 Ref. 38	5.27	1.41	116
	Expt.		1.66 ^d	
	CASSCF this work	4.45	1.36	
	MRPT2 this work	4.42	2.01	300.9
	MRD CI Ref. 44	4.39	2.31	309
	CASSCF/FOCI Ref. 45	4.42	1.88	319
	CASSCF/SOCI Ref. 45	4.40	1.87	321
	Expt.	4.31 ^e	1.99 ^c	325.3 ^c
	CASSCF this work	5.46	1.19	
Br_2 ($^1\Sigma_g^+$)	MRPT2 this work	5.42	1.10	155.0
	MRD CI Ref. 44	5.31	1.34	178
	Expt.		1.15 ^c	
	CASSCF this work	4.26	2.70	
	MRPT2 this work	4.25	2.61	342.5
	CASSCF/FOCI Ref. 45	4.35	2.7	343
	Expt.		3.28 ^c	376.0 ^c
	CASSCF this work	4.73	3.13	
	MRPT2 this work	4.58	2.67	243.8
	Expt.	4.52 ^f	3.1 ^g	247.7 ^c
AgBr ($^1\Sigma^+$)	CASSCF this work	5.15	0.79	
	MRPT2 this work	4.92	1.03	157.6
	Expt.			
	CASSCF this work	5.34	0.82	
	MRPT2 this work	5.02	0.89	140.9
	Expt.		1.41 ^h	
	CASSCF this work			
	MRPT2 this work			
	Expt.			
	CASSCF this work			

^aReference 35.^bReference 43.^cReference 4 in Ref. 39.^dValue of D_0^0 ; Ref. 26 in Ref. 40.^eReference 36.^fReference 37.^gValue of D_0^0 ; Ref. 36.^hEstimation of D_0^0 ; Ref. 46.

III. RESULTS ON DIMERS

Results on silver and bromine dimers, for which partial theoretical and experimental data are available, allow us to check the accuracy of the present calculations. The calculated spectroscopic constants are shown in Table II at both CASSCF and MRPT2 levels of approximation.

The experimental dimer equilibrium distances are only

TABLE III. Adiabatic/vertical ionization potentials (in eV).

Species	CASSCF	IP (eV)	
		MRPT2	Expt.
Ag_2	6.29/6.38	7.58/7.68	7.56 ^a
Br_2	9.87/9.94	10.20/10.25	10.52 ^b
AgBr	8.39/8.57	8.84/9.00	9.26 ^c
Ag_2Br	4.75/5.58	5.88/6.46	
AgBr_2	6.78/7.87	8.02/8.83	
Ag_2Br_2	7.67/9.49	8.78/9.15	

^aReference 26 in Ref. 40.^bReference 47.^cEstimate value in Ref. 46.

known for Ag_2 , Br_2 , and AgBr . The present CASSCF optimized distances (respectively, 5.16, 4.45, and 4.73 a_0) are overestimated with respect to the experimental values (respectively 4.78 a_0 ,³⁵ 4.31 a_0 ,³⁶ and 4.52 a_0 ,³⁷) which is probably due to the lack of electron correlation and may provide a scaling error for the geometries of larger clusters optimized at the same level of accuracy. The MRPT2 calculations provide a significant improvement, yielding values (4.78, 4.42, and 4.58 a_0 , respectively) in much closer agreement with the experimental data. One may remark that the CASSCF error is much larger on Ag_2 than on AgBr or Br_2 . The MRPT2 optimized equilibrium distances for the charged dimers are 5.00, 5.15, 5.42, 4.25, 4.92, and 5.02 a_0 for Ag_2^- , Ag_2^+ , Br_2^- , Br_2^+ , AgBr^- , and AgBr^+ , respectively. The CASSCF values on bromide dimers are very close to the MRPT2 values. It appears that the r_e values of ions are longer than those of neutral dimers except for Br_2^+ (0.19 a_0 shorter than that of Br_2). The CASSCF dissociation energies are generally underestimated with respect to experimental values. Again, the MRPT2 calculations are very close to the experimental data with however the exceptions of Br_2^+ , AgBr , and AgBr^+ . The present dissociation energies for Ag_2^+ and Ag_2^- are of comparable or usually better accuracy than those of previous sophisticated calculations dealing explicitly with dimers³⁸⁻⁴⁰. In the case of Ag_2 the perturbation contribution exaggerates the dissociation energy. When the CASSCF space is increased, the results improve. However, we have kept here the results obtained by a method consistent with those presented below on larger clusters. The values for Br_2 , Br_2^+ , and Br_2^- are also in good agreement with previous theoretical determinations.^{44,45}

In MRPT2 calculations, the spectroscopic constant ω_e are found to be in good agreement with the experimental data when available. The relative errors vary from 2% for AgBr to 9% for Br_2^+ . The ω_e value on silver dimers are slightly larger than those of previous calculations and slightly smaller on bromide dimers.

The adiabatic and vertical ionization potentials and electron affinities for the neutral dimers are shown in Tables III and IV. The CASSCF values are about 1 eV smaller than those of the MRPT2 calculations. The MRPT2 adiabatic ionization potentials for the dimers Ag_2 , Br_2 , and AgBr (respectively, 7.58, 10.20, and 8.84 eV) agree within 5% with the experimental ionization potentials (respectively, 7.56, 10.52, and 9.26 eV). The calculated adiabatic electron affinities for

TABLE IV. Adiabatic/vertical electron affinities (in eV).

Species	CASSCF	EA (eV)		Expt.
		CASSCF	MRPT2	
Ag ₂	0.48/0.44	0.84/0.81	1.02 ^a	
Br ₂	1.75/0.72	2.55/1.56	2.55 ^b	
AgBr	0.59/0.48	1.50/1.41		
Ag ₂ Br	1.17/1.11	1.77/1.63		
AgBr ₂	4.44/1.77	4.85/2.23		
Ag ₂ Br ₂	1.45/0.37	0.79/0.78		

^aReference 48.^bReference 47.

Ag₂, Br₂, and AgBr are 0.84, 2.55, and 1.50 eV, respectively, experimental data are only available for Ag₂ and Br₂ (respectively, 1.02 and 2.55 eV). The vertical electron affinities, which correspond to the geometries of the neutral species are close to the adiabatic values except for Br₂ due to a 0.8 *a*₀ equilibrium distance shift between Br₂ and Br₂[−].

IV. TRIMERS AND TETRAMERS

Now, we will discuss the structural (Fig. 1) and electronic properties of stable trimers. We will be interested in the stability of the lowest isomers. A CASSCF electronic density study (density contour plot) enables us to discuss the ionic character of the bonding. A few but characteristic orbital density contour plots are shown below. The CASSCF optimized geometries will be compared to those of the MRPT2 calculations (Table V). The nature of the states and

TABLE V. CASSCF and MRPT2 optimized geometries and dissociation channels of trimers *X*₂*Y* in the ground state. *d* is the *X*–*Y* bonding distance in *a*₀, *α* is the *XYX* angle in degrees.

Species	CASSCF		MRPT2	
	<i>d</i>	<i>α</i>	<i>d</i>	<i>α</i>
Ag ₂ Br	5.2	64	5.0	61
Ag ₂ Br [−]	5.5	63	5.6	53
Ag ₂ Br ⁺	5.0	127	4.8	111
AgBr ₂	5.1	66	5.1	67
AgBr ₂ [−]	4.9	180	4.7	180
AgBr ₂ ⁺	5.8	45	5.6	47

the energies of all systems studied are given in Table VI. The conformations of the lowest neutral and charged trimers show that isosceles triangular shapes (*C*_{2v} symmetry group) were found in all cases except for AgBr₂[−] in which the equilibrium geometry is a *D*_{∞h} linear structure. The *D*_{∞h} linear structure is found as a saddle point for AgBr₂, Ag₂Br, Ag₂Br[−], and Ag₂Br⁺.

The shape of Ag₂Br is an isosceles triangle with an angle AgBrAg of 61 degrees. The electron density analysis can be compared with that of an alkali halide trimer Na₂F for which the Na–F bondings are ionic and where the excess electron is localized at the apex of a rhombus, replacing the missing fluorine atom with respect to Na₂F₂.⁹ The Na₂F cluster can thus be described symbolically as Na⁺F[−]Na⁺ plus one electron. In the Ag₂Br trimer, the situation is slightly different in

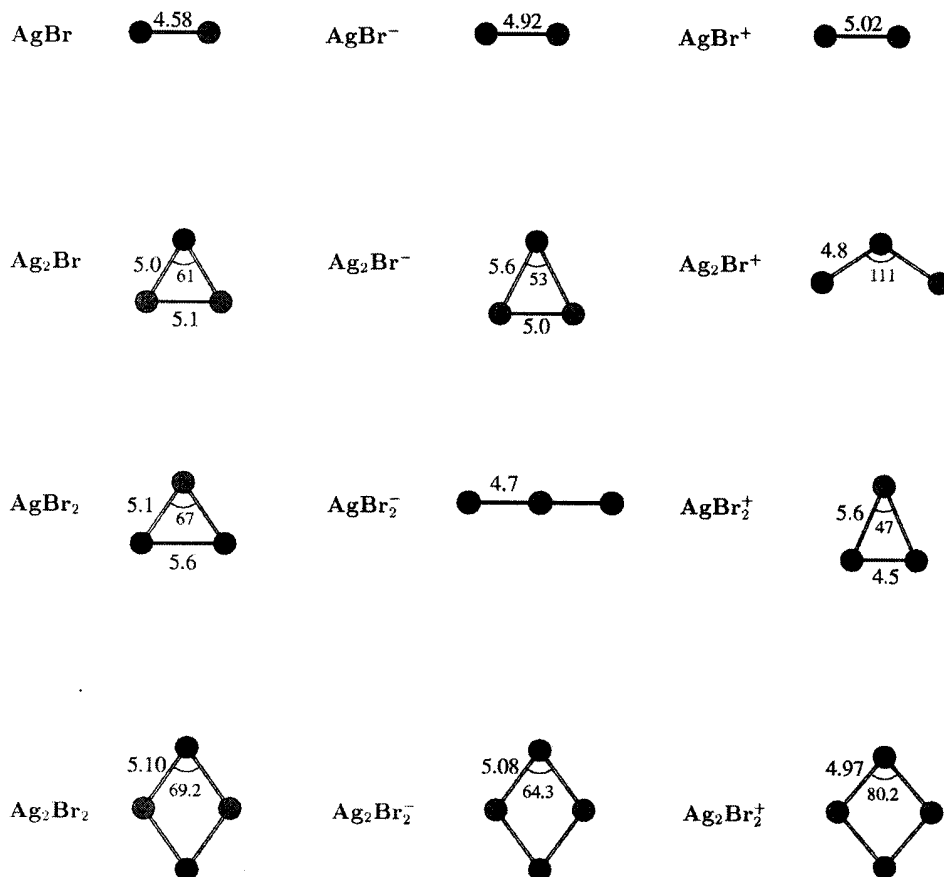
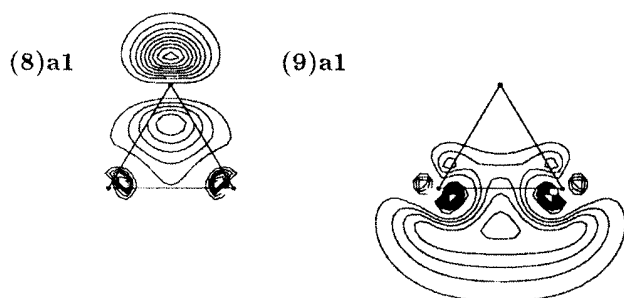
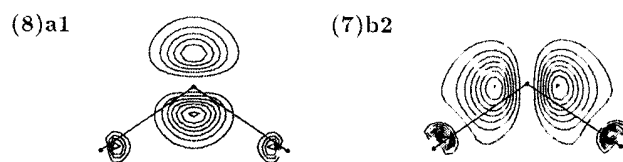
FIG. 1. Optimized geometrical structure of Ag_nBr_p^(±) clusters. Distances are in Bohr, angles in degrees.

TABLE VI. MRPT2 energy of the ground state (in Hartree).

Species	Symmetry	State	MRPT2 energy
Ag		2S	-146.333 042
Ag ⁻		1S	-146.383 317
Ag ⁺		1S	-146.069 875
Br		2P	-13.230 192
Br ⁻		1S	-13.341 128
Br ⁺		3P	-12.819 098
Ag ₂		$^1\Sigma^+$	-292.742 642
Ag ₂ ⁻		$^2\Sigma^+$	-292.773 604
Ag ₂ ⁺		$^2\Sigma^+$	-292.463 981
Br ₂		$^1\Sigma^+$	-26.522 914
Br ₂ ⁻		$^2\Sigma^+$	-26.616 724
Br ₂ ⁺		$^2\Pi_g$	-26.148 242
AgBr		$^1\Sigma^+$	-159.660 534
AgBr ⁻		$^2\Sigma^+$	-159.715 777
AgBr ⁺		$^2\Pi$	-159.335 623
Ag ₂ Br	C_{2v}	2A_1	-306.028 115
Ag ₂ Br ⁻	C_{2v}	1A_1	-306.092 991
Ag ₂ Br ⁺	C_{2v}	1A_1	-305.811 939
AgBr ₂	C_{2v}	2B_2	-172.926 962
AgBr ₂ ⁻	C_{2v}	1A_1	-173.105 200
AgBr ₂ ⁺	C_{2v}	1A_1	-172.632 370
Ag ₂ Br ₂	D_{2h}	1A_g	-319.394 415
Ag ₂ Br ₂ ⁻	D_{2h}	2A_g	-319.423 409
Ag ₂ Br ₂ ⁺	D_{2h}	$^2B_{2u}$	-319.071 660

so far that the electron density is intermediate between the former case and an Ag₂⁺Br⁻ configuration. The single electron is localized closer to the Ag–Ag bond as shown in Fig. 2 where the HOMO (9)*a*₁ is plotted. This can be due to the scaling of the AgBr and Ag₂⁺/Ag₂ distances resulting in an almost equilateral triangle, while in Na₂F the Na–Na bond length is longer than that of NaF resulting in an obtuse Na F Na angle (105.7 degrees⁹) and a four-center charge electrostatic stabilization. The others molecular orbitals resemble very much those of isolated Ag⁺ or Br⁻ with perhaps a weak delocalization of the *p_z* orbital (8)*a*₁ of bromine (Fig. 2).

Interestingly in Ag₂Br⁺, the Ag⁺–Ag⁺ repulsion is no longer screened by the excess electron, yielding an open triangle with an apex angle of 111 degrees. The electron density analysis shows that the structure is ionic, namely close to Ag⁺Br⁻Ag⁺. The orbital plots of the in-plane orbitals (8)*a*₁ and (7)*b*₂ (Fig. 3) show that some significant delocalization however subsists along the AgBr bonds in the latter orbital. The others electrons do not participate significantly in the

FIG. 2. Density contour plots of representative orbitals of Ag₂Br.FIG. 3. Density contour plots of representative orbitals of Ag₂Br⁺.

bonding, except for electrostatic contributions. The bond length between silver and bromine atoms is smaller than that in AgBr⁺ (4.8 versus 5.02 *a*₀).

The CASSCF optimization of the negatively charged cluster Ag₂Br⁻ yields two isosceles triangles with a relative energy of 0.01 eV belonging to the same electronic representation 1A_1 . The conformation of the lowest one is an acute isosceles triangle in which the AgBrAg angle is 63 degrees and the bonding distance between Ag and Br is 5.5 *a*₀. The second one is an obtuse isosceles triangle with a AgBrAg angle of 110 degrees and an Ag–Br distance of 5.3 *a*₀. In the MRPT2 calculation, the obtuse isomer disappears while the apex angle of the remaining acute isomer is reduced by 10 degrees. The shape is close to that of Ag₂Br with increased AgBr distances. The electronic charge density allows to analyze it as Br⁻Ag₂. The two electrons in the (9)*a*₁ orbital (similar to that of Ag₂Br), essentially spanned by Ag₂, yield a further screening and a correlative increase of the AgBr bond length.

The shape of AgBr₂ is again an acute isosceles triangle. The electron density analysis reveals it as Ag⁺Br₂⁻. The occupied orbitals are close to those of Br₂⁻, slightly distorted. The transferred electron occupies molecular orbital (5)*b*₂ correlated with the σ_u valence orbital of Br₂⁻. This is consistent with a Br–Br distance of 5.6 *a*₀ as compared with the equilibrium distance of Br₂⁻ (5.5 *a*₀).

AgBr₂⁺ can be analyzed as Ag⁺Br₂ with a Br–Br distance close to that of the dimer Br₂ and an apex angle of 47 degrees. This electronic configuration is not unexpected since the ionization potential of Ag is lower than that of Br₂ (The MRPT2 values are 7.16 eV and 10.20 eV, respectively.) A *D_{∞h}* linear isomer is also found with an AgBr bond of 4.8 *a*₀, and a relative CASSCF energy of 0.73 eV with respect to the ground state. This structure can be analyzed as BrAg⁺Br.

Finally, the negative AgBr₂⁻ trimer has a *D_{∞h}* linear geometry and corresponds to an electronic configuration Br⁻Ag⁺Br⁻ and an almost complete localization of the electrons on bromine and a clear charge transfer. The Ag–Br distance is close to that of the neutral dimer (4.7 versus 4.6 *a*₀).

We now discuss the tetramer case. The rhombus is the most stable geometry of Ag₂Br₂, both at the CASSCF and at the MRPT2 optimization level. Comparing CASSCF versus MRPT2 calculations, the AgBr distances remain about the same (5.1 *a*₀), while the AgBrAg is reduced from 72.7 to 69.2 degrees. From the orbital density plots of Fig. 4, it appears that the cluster can be considered as essentially ionic. The main deviations from this situation should appear for the in-plane orbitals without nodal perpendicular plane containing the Ag–Ag axis, namely (6)*a_g*, (3)*b_{3g}*, and

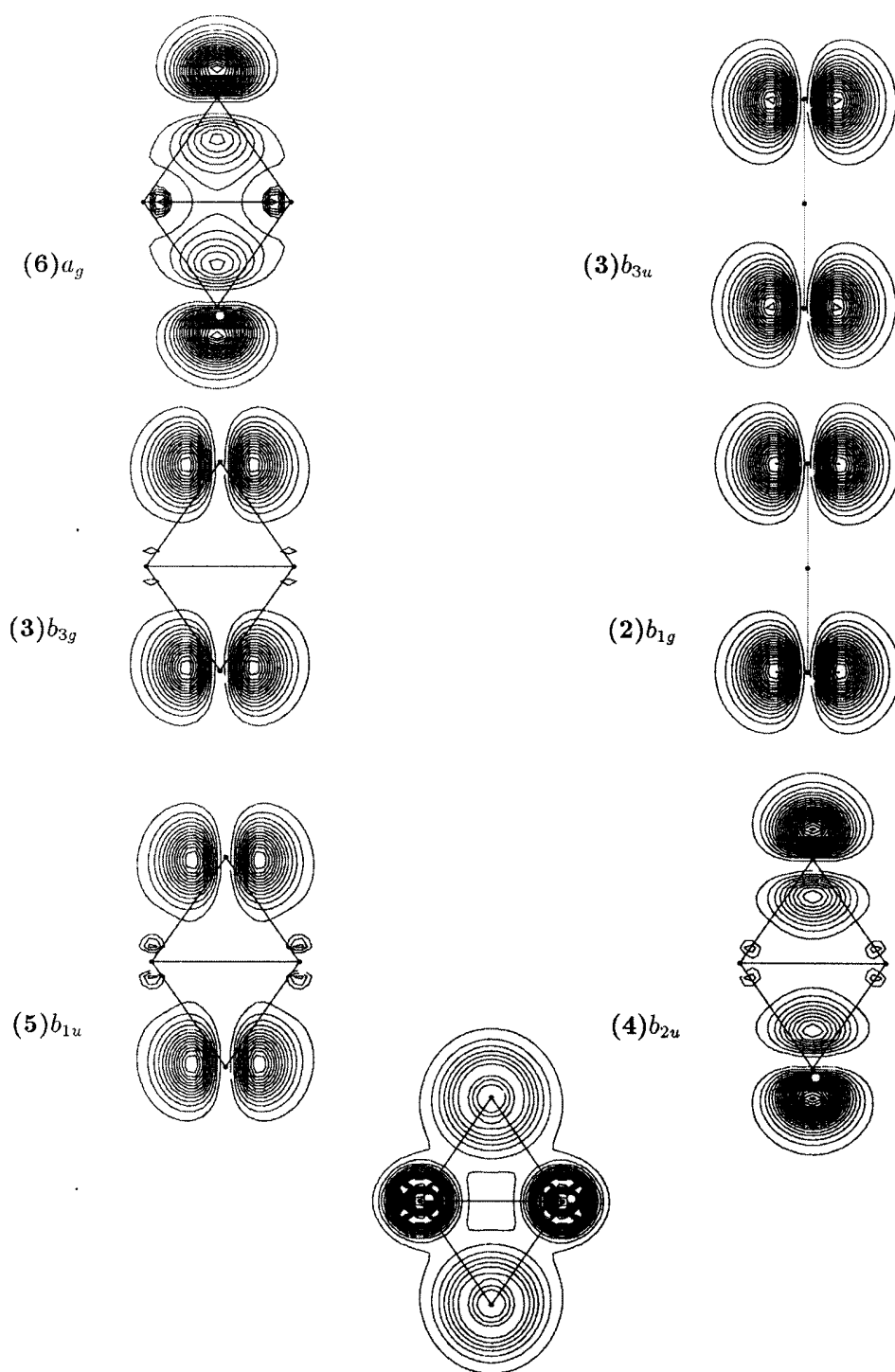


FIG. 4. Density contour plots of representative orbitals and total density contour plot (bottom) of Ag_2Br_2 .

$(5)b_{1u}$. As a matter of fact in the inner orbital $(6)a_g$ the lobes of the p orbitals of bromine which point inwards restore some electronic density around and between the two Ag^+ cations.

The situation is more contrasted in the case of ions. At the CASSCF level, the lowest isomer of Ag_2Br_2^+ has a linear $C_{\infty v}$ symmetry corresponding to an $\text{Ag}^+\text{Br}^-\text{Ag}^+\text{Br}$ configuration (with respective interatomic distances 4.99, 4.97, and 5.32 Bohr). The second isomer has a rhombus shape and lies 1.40 eV higher. Interestingly the Br–Br distance ($5.90 a_0$) is

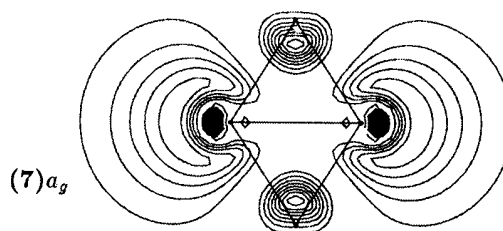


FIG. 5. Density contour plot of the excess electron orbital in Ag_2Br_2^- .

smaller than the Ag–Ag distance and close to that of Br_2^- ($5.46 a_0$). This is consistent with the fact that the electron is removed from the $(4)b_{2u}$ orbital (correlated with the σ_u molecular orbital of Br_2), yielding an electronic configuration close to $\text{Ag}^+\text{Br}_2^-\text{Ag}^+$. However, the situation is strongly changed in the MRPT2 calculation. At the CASSCF geometry, the MRPT2 calculation yields the rhombus 1.69 eV below the linear structure. The geometry was further optimized at the MRPT2 level with D_{2h} symmetry constraint. This results into a considerable decrease of the Ag–Ag distance which now becomes the shortest diagonal of the rhombus and a AgBrAg angle of 80.2 degrees. The AgBr distances are reduced from $5.34 a_0$ to $4.97 a_0$. One should however be aware that the rhombus MRPT2 energy change between the rhombus CASSCF optimal geometry and the latter one is only $\Delta E = 0.25$ eV. We have performed DFT type calculations which yield the opposite result with $\Delta E = -0.54$ eV (B3LYP functional).⁴⁹

Again in the case of Ag_2Br_2^- , the linear shape in the CASSCF approximation is lower by 1.62 eV with respect to a rhombus isomer. The linear geometry corresponds to configuration $\text{Br}^-\text{Ag}^+\text{Br}^-\text{Ag}$. The Ag^+Br^- interionic distances in this cluster (4.84 and $4.92 a_0$) are close to that in AgBr_2^- ($4.89 a_0$), whereas the Br^-Ag distance is $5.66 a_0$ to be compared with that of the AgBr^- dimer ($5.15 a_0$). The geometry of the rhombus is close to that of the neutral tetramer and corresponds to the addition of an electron in orbital $(7)a_g$, essentially extending away from the cluster on each side of the silver atoms (Fig. 5). When MRPT2 calculations are considered for the same CASSCF structures, the order is reversed and the D_{2h} rhombus appears as strongly stabilized lying now 2.64 eV below the linear chain. MRPT2 further optimization slightly shortens the AgBr distance from 5.26 to $5.08 a_0$ and the AgBrAg angle from 74.9 to 64.3 degrees.

Up to now, we have essentially discussed qualitatively charge transfer and delocalization of the electronic cloud involving components on the $5s$ orbitals of silver and $4p$ orbitals of bromine. For atoms with significant overlaps of atomic orbitals at equilibrium and when extended basis sets are used, one should be cautious when examining the Mulliken populations. Nevertheless as an indicative feature, we discuss the populations of the species without excess electrons at the CASSCF approximation. In all cases, the Mulliken population indicates only a partial charge transfer. In AgBr , the charge on Ag remains 0.50. In Ag_2Br^+ , the charge on each silver atom remains 0.64, that on bromine is -0.28 . We have already mentioned that orbitals $(7)b_2$ and $(8)a_1$ (Fig. 3) extend somewhat towards the silver atoms, but still keep the aspect of essentially Br^- center p orbitals. The Mulliken criterion thus seems to understate charge transfer. Due to the large Ag–Ag distance ($d = 8.0$ Bohr), an Ag_2^+Br type description does not actually seem to be adequate, despite the Mulliken population results. In AgBr_2^- , the charge on silver is 0.44 and -0.72 on each bromine atom. In the rhombus isomer of Ag_2Br_2 , the charge transfer is equal to 0.54 on each AgBr bond. According to the Mulliken criterion, the bonding cannot be analyzed as totally ionic. Besides of a possible exaggeration of this departure from ionic character in

the Mulliken analysis, such an incomplete charge transfer is to be attributed to non vanishing overlaps. Starting from the separated ionized fragments this would appear as resulting from non orthogonality in a nonorthogonal valence-bond scheme, or alternatively from orthogonalization of the atomic orbitals in a orthogonal valence-bond scheme. This aspect is closely connected to the limit of the Mulliken analysis. Such a valence-bond analysis would be interesting in further work. It may be more pertinent to analyze the Mulliken population in the $4d$ orbitals of silver, since the latter are more localized. Actually, for most clusters, the variation of the population of the CASSCF d orbitals with respect to the isolated atom situation (two electrons per d orbital) is extremely weak, usually less than one percent, with two exceptions. The first one is AgBr_2^- in which orbital d_{σ} has 1.96 electrons, and the second case is Ag_2Br_2^+ in which the population of orbital d contributing to the b_{2u} representation is 1.95.

We now discuss the ionization potentials and electron affinities of clusters. The CASSCF ionization potentials and electron-affinities calculated for trimers are systematically smaller than the MRPT2 values (Tables III and IV) because of lack of correlation. The MRPT2 adiabatic ionization potentials of Ag_2Br and AgBr_2 are, respectively, 5.88 and 8.02 eV, illustrating the reorganization of the geometry of ions versus neutrals. Still more striking is the different behavior of the electron affinities between Ag_2Br and AgBr_2 . For the former, the vertical and adiabatic electron affinities, are almost identical (1.77 and 1.63 eV, respectively). For the latter, they are significantly different, respectively, 4.85 eV and 2.23 eV. This illustrates further the geometrical similarity between Ag_2Br and Ag_2Br^- , the added electron completing the last occupied Ag_2 orbital, and oppositely the strong reorganization occurring between AgBr_2 and AgBr_2^- (change from almost equilateral to linear geometry). In the case of tetramers the vertical and adiabatic ionization potentials are 8.78 and 9.15 eV, respectively, whereas the vertical and adiabatic electron affinities are almost identical (0.79 eV) due to the very similar geometries of Ag_2Br_2 and Ag_2Br_2^- .

V. DISCUSSION

The above results have shown that species such as AgBr_2^- , Ag_2Br^+ , and Ag_2Br_2 can be characterized as ionic clusters with a stability dominated by charge transfer, despite of a non-negligible overlap. However, if one considers the electrostatic interactions as resulting from purely localized and equivalent positive (Ag^+) and negative (Br^-) point charges, one would expect Ag_2Br^+ to be linear and Ag_2Br_2 to be a square. The actual clusters are significantly distorted with respect to those ideal shapes.

In addition to the non identical $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+$ and $\text{Br}^- - \text{Br}^-$ repulsion potentials which certainly play a role, an important contribution to the distortion is due to the polarization contribution which exhibits a trend to maximize the electrostatic field on the atoms with larger polarization, namely negatively charged bromine. Thus in Ag_2Br^+ , the cluster distorts from linearity in order to depart from an otherwise vanishing electric field on the medium bromine atom. Similarly in

TABLE VII. Fragmentation energies (eV) for dissociation channels of neutral and singly charged (positively and negatively) clusters.

	Neutral		Anion		Cation	
Ag ₂ Br	AgBr+Ag	0.94	Ag ₂ +Br ⁻	0.25	AgBr+Ag ⁺	2.22
	Ag ₂ +Br	1.50	AgBr ⁻ +Ag	1.20	Ag ₂ ⁺ +Br	3.20
	2Ag+Br	3.59	AgBr+Ag ⁻	1.34	AgBr ⁺ +Ag	3.90
			2Ag+Br ⁻	2.33	Ag ₂ +Br ⁺	6.81
			Ag ₂ ⁻ +Br	2.43		
AgBr ₂	AgBr+Br	0.99	AgBr+Br ⁻	2.82	Ag ⁺ +Br ₂	1.08
	Ag+Br ₂	1.93	Ag+Br ₂ ⁻	4.23	AgBr ⁺ +Br	1.81
	Ag+2Br	3.63	AgBr ⁻ +Br	4.33	Ag ⁺ +2Br	2.78
			Ag ⁻ +Br ₂	5.41	Ag+Br ₂ ⁺	4.11
					AgBr+Br ⁺	4.16
Ag ₂ Br ₂	2AgBr	2.00	AgBr ₂ ⁻ +Ag	-0.40	Ag ₂ Br ⁺ +Br	0.80
	Ag ₂ +Br ₂	3.51	AgBr+AgBr ⁻	1.28	AgBr ₂ +Ag ⁺	2.04
	AgBr ₂ +Ag	3.66	Ag ₂ Br+Br ⁻	1.47	AgBr+AgBr ⁺	2.05
	Ag ₂ Br+Br	3.70	Ag ₂ Br ⁻ +Br	2.73	AgBr ₂ ⁺ +Ag	2.89
			AgBr ₂ +Ag ⁻	3.08	Ag ₂ Br+Br ⁺	6.11

Ag₂Br₂, the shortening of the Ag–Ag distance with respect to the Br–Br one enhances the field on the two bromine atoms. In order to check this interpretation, and despite the conclusions of the Mulliken analysis, we have implemented an electrostatic model involving repulsion forces, Coulomb interactions between point charges located on Ag⁺ and Br⁻ and damped polarization contributions. The parameters are taken from *ab initio* potential energy curves on the AgBr, Ag⁺Ag⁺, and Br⁻Br⁻ dimers. One problem arises with polarization contributions due to the magnitude of the polarizability of Br⁻ ($\alpha(\text{Ag}^+) = 8.273 \text{ bohr}^3$,¹⁶ $\alpha(\text{Br}^-) = 37.16 \text{ bohr}^3$ ⁵⁰) and the fact that neither Ag⁺ nor Br⁻ should actually be considered as actual point charges. Thus there is a difficulty at distances smaller than 5.5 Bohr due to a possible divergency of the polarization term with power R^{-4} . We have circumvented this problem by damping the R^{-2} electric field with a factor of the type $(1 - \exp(-\delta r^2))$, in analogy with the suggestion of Flad *et al.*¹⁶ The geometries obtained with this simple model are consistent with those of the *ab initio* calculations, namely a linear $D_{\infty h}$ geometry for AgBr₂⁻ ($d = 4.9 \text{ bohr}$), a bent C_{2v} geometry for Ag₂Br⁺ ($d = 4.45 \text{ bohr}$, $\theta = 110 \text{ degrees}$), and a rhombus geometry for Ag₂Br₂ (with $d(\text{AgBr}) = 4.9 \text{ bohr}$ and $\widehat{\text{AgBrAg}} = 70 \text{ degrees}$). One should mention that such distortions due to differences in the polarizabilities of the constituent atoms have already been evidenced on other ionic clusters and on surfaces, in particular oxides.^{23–25}

It is also interesting to comment the dissociation energies of the small clusters which are listed in Table VII with respect to the various accessible channels. One can first notice that the most stable clusters are the simply ionic Ag₂Br⁺ and AgBr₂⁻ species just discussed above, with dissociation energies towards the lowest energy channels larger than 2 eV, AgBr₂⁻ being the most stable of all (2.82 eV). The other clusters have dissociation energies of the order of 1 eV with two exceptions. One is the Ag₂Br⁻ anion which is only stable by 0.25 eV. The second exception is more significant; indeed as already mentioned the Ag₂Br₂⁻ anion is stable with

respect to the Ag₂Br₂ cluster (positive electron affinity) but is found here only metastable with respect to the dissociation into AgBr₂⁻+Ag, feature which is clearly related to the large stability of the trimer. Another remark concerns the fragmentation channels themselves; it is seen that in some cases the lowest energy products involve an ionized atom and a neutral dimer and that the charge is obviously not always localized on the largest fragment. This stems from the fact that the IP's of Br₂ and AgBr are larger than that of Ag and that the EA of Ag₂ and AgBr are smaller than that of Br.

VI. CONCLUSION

We have presented *ab initio* determinations of the structural and electronic properties of small silver halide clusters. Even for some dimers AgBr^(±), the present results are the first theoretically available. The stability of the clusters can mainly be associated with the prevalence of electrostatic interactions and their ionic character, although the Mulliken population (not necessarily significant) seems to indicate only partial charge transfer. The most stable species are AgBr₂⁻, Ag₂Br⁺, and Ag₂Br₂ which would have no excess electrons with respect to total charge transfer. The orbitals of excess electrons with respect to the saturated charge transfer configuration turn out to be rather delocalised. This delocalisation is correlated with the similarities of the bond length of the constitutive dimers together with the diffuse character of the 5s orbital of silver atoms by which the excess electron is spanned. The population analysis shows that the *d* shell undergoes only a marginal participation in the bonding, except perhaps for the AgBr₂⁻ and Ag₂Br₂⁺. The unequivalent polarizabilities on silver cation and bromine anion and the particularly large polarizability of bromine anion induce an important influence of the polarization contributions on the equilibrium geometries of clusters. We have determined the stabilities, the electron affinities and the ionization potentials

of those small clusters and those theoretical data should allow to help for the interpretation of current experimental investigations which are underway.

- ¹E. S. Rittner, J. Chem. Phys. **19**, 1030 (1951).
- ²D. O. Welch, O. W. Lazareth, and G. J. Dienes, J. Chem. Phys. **64**, 835 (1976); D. O. Welch, O. W. Lazareth, G. J. Dienes, and R. D. Hatcher *ibid.* **68**, 2159 (1978).
- ³J. Diefenbach and T. P. Martin, J. Chem. Phys. **83**, 4585 (1985).
- ⁴N. G. Phillips, C. W. S. Conover, and L. A. Bloomfield, J. Chem. Phys. **94**, 4980 (1991).
- ⁵R. N. Barnett, H.-P. Cheng, H. Hakkinen, and U. Landman, J. Phys. Chem. **99**, 7731 (1995).
- ⁶V. Bonačić-Koutecký, J. Pittner, and J. Koutecký, Chem. Phys. **210**, 313 (1996).
- ⁷U. Landman, D. Scharf, and J. Jortner, Phys. Rev. Lett. **54**, 1860 (1985).
- ⁸J. Rajagopal, R. N. Barnett, A. Nitzan, U. Landman, E. C. Honea, P. Labastie, M. L. Homer, and R. L. Whetten, Phys. Rev. Lett. **64**, 2933 (1990).
- ⁹G. Durand, J. Giraud-Girard, D. Maynau, F. Spiegelmann, and F. Calvo, J. Chem. Phys. **110**, 7871 (1999).
- ¹⁰G. Durand, F. Spiegelmann, Ph. Poncharal, P. Labastie, J. M. L'Hermite, and M. Sence, J. Chem. Phys. **110**, 7884 (1999).
- ¹¹M. Mostafavi, J. L. Marignier, J. Amblard, and J. Belloni, Z. Phys. D **12**, 31 (1989).
- ¹²P. Fayet, F. Granzer, G. Hegenbart, E. Moisar, B. Pischel, and L. Woste, Z. Phys. D **3**, 299 (1986).
- ¹³M. Bucher, Phys. Rev. B **30**, 947 (1984).
- ¹⁴C.-H. Kiang and W. A. Goddard, J. Phys. Chem. **99**, 14334 (1995).
- ¹⁵R. K. Hailstone and D. E. Erdtmann, J. Appl. Phys. **76**, 4184 (1994).
- ¹⁶J. Flad, H. Stoll, and H. Preuß, Z. Phys. D **6**, 193 (1987); **6**, 287 (1987).
- ¹⁷J. Flad, H. Stoll, A. Nicklass, and H. Preuß, Z. Phys. D **15**, 79 (1990).
- ¹⁸R. C. Baetzold, J. Phys. Chem. **101**, 8180 (1997).
- ¹⁹G. Pacchioni, P. S. Bagus, and M. R. Philpott, Z. Phys. D **12**, 543 (1989).
- ²⁰R. Santamaria, I. G. Kaplan, and O. Novaro, Chem. Phys. Lett. **218**, 395 (1994).
- ²¹V. Bonačić-Koutecký, J. Pittner, M. Boiron, and P. Fantucci, J. Chem. Phys. **110**, 3876 (1999).
- ²²V. Bonačić-Koutecký, M. Boiron, J. Pittner, P. Fantucci, and J. Koutecký, Europ. Phys. J. D, ISSPIC 9 Proceeding (in press).
- ²³M. J. Malliavin, Ph.D. Thesis, Ecole Polytechnique, Palaiseau France, 1999; M. J. Malliavin and C. Coudray, J. Chem. Phys. **106**, 2323 (1997).
- ²⁴F. Finocchi and C. Noguera, Phys. Rev. B **53**, 4989 (1996).
- ²⁵F. Finocchi and C. Noguera, Phys. Rev. B **57**, 14646 (1998).
- ²⁶D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuß, Theor. Chim. Acta **77**, 123 (1990).
- ²⁷A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, and H. Preuß, Mol. Phys. **80**, 1431 (1993).
- ²⁸A. Ramirez-Solis, J. P. Daudey, O. Novaro, and M. E. Ruiz, Z. Phys. D **15**, 71 (1990).
- ²⁹MOLCAS Version 4, K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M. P. Fülscher, G. Karlström, R. Lindh, P. A. Malmqvist, P. Neogrády, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, and P. O. Widmark, Lund University, Sweden, 1997.
- ³⁰S. Evangelisti, J. P. Daudey, and J. P. Malrieu, Chem. Phys. **75**, 91 (1983).
- ³¹C. Moller and M. S. Plesset, Phys. Rev. **46**, 618 (1934).
- ³²H. Hotop and W. C. Lineberger, J. Phys. Chem. Ref. Data **14**, 731 (1985).
- ³³E. R. Cohen and B. N. Taylor, J. Phys. Chem. Ref. Data **17**, 1795 (1988).
- ³⁴C. Blondel, P. Cacciani, C. Delsart, and R. Trainlam, Phys. Rev. A **40**, 3698 (1989).
- ³⁵V. Beutel, H.-G. Krämer, G. L. Bhale, M. Kuhn, K. Weyers, and W. Demtröder, J. Chem. Phys. **98**, 2699 (1993).
- ³⁶K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 4, *Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).
- ³⁷K. P. R. Nair and J. Hoefl, Phys. Rev. A **35**, 668 (1987).
- ³⁸D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuß, Theor. Chim. Acta **78**, 247 (1991).
- ³⁹C. W. Bauschlicher, S. R. Langhoff, and H. Partridge, J. Chem. Phys. **91**, 2412 (1989).
- ⁴⁰K. Balasubramanian and Ping Yi Feng, Chem. Phys. Lett. **159**, 452 (1989).
- ⁴¹R. L. Martin, J. Chem. Phys. **86**, 5027 (1987).
- ⁴²S. P. Walch, C. W. Bauschlicher, and S. R. Langhoff, J. Chem. Phys. **85**, 5900 (1986).
- ⁴³M. D. Morse, Chem. Rev. **86**, 1049 (1986).
- ⁴⁴A. B. Sannigrahi and S. D. Peyerimhoff, Chem. Phys. Lett. **148**, 197 (1988).
- ⁴⁵K. Balasubramanian, Chem. Phys. **119**, 41 (1988).
- ⁴⁶J. Berkowitz, C. H. Batson, and G. L. Goodman, J. Chem. Phys. **11**, 5829 (1980).
- ⁴⁷P. S. Drzaic, J. Marks, and J. I. Brauman, *Gas Phase Ion Chemistry*, edited by M. T. Bowers (Academic, Orlando, 1984), Vol. 3.
- ⁴⁸J. Ho, K. M. Ervin, and C. Linberger, J. Chem. Phys. **93**, 6987 (1990).
- ⁴⁹F. Rabilloud and F. Spiegelmann (unpublished).
- ⁵⁰P. C. Schmidt, A. Weiss, and T. P. Das, Phys. Rev. B **19**, 5525 (1979).

5.3 Étude des agrégats par la fonctionnelle de la densité

5.3.1 Introduction

Nous présentons maintenant une étude des propriétés électroniques et structurales des agrégats $\text{Ag}_n\text{Br}_p^{(+)}$ ($n \leq 6$, $p=n, n-1$) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité. Pour les petits agrégats les résultats DFT sont en parfait accord avec les calculs du paragraphe précédent et aussi avec des calculs de type Coupled Cluster présentés ci-après. Pour chaque méthode (de type CI et DFT), nous comparons les résultats obtenus en utilisant un pseudo-potentiel à 11 électrons et un potentiel à 19 électrons sur l'argent, le brome étant toujours traité avec un pseudo-potentiel à 7 électrons. Les calculs avec le pseudo-potentiel à 11 électrons sur l'argent seront désignés ci-après par LCP pour large core pseudopotential, et ceux à 19 électrons par SCP pour small core pseudopotential. Nous avons trouvé que les résultats LCP sont très différents des résultats SCP. En particulier les isomères les plus stables dans les calculs SCP sont des arrangements cycliques, tandis que ceux des calculs LCP sont de type cubique. Ce désaccord ne semble pas dû à une mauvaise adaptation de la DFT au pseudo-potentiel car il est également visible dans les calculs Coupled Cluster. De plus nous avons testé deux pseudo-potentiels à 11 électrons qui ont fourni des résultats similaires. Le premier était optimisé pour reproduire les états $d^{10}s^1$ et d^9s^2 au niveau Hartree-Fock [124], et l'autre était optimisé sur des valeurs expérimentales (énergies de transition et potentiel d'ionisation) [125].

Nous présentons maintenant un article à paraître en janvier 2001 dans la revue *Journal of Chemical Physics* qui détaille les principaux résultats.

5.3.2 article

***Ab initio* study of silver bromide $\text{Ag}_n\text{Br}_p^{(+)}$ clusters ($n \leq 6$,
 $p=n, n-1$)**

F. Rabilloud[†], F. Spiegelman[‡], J. M. L'Hermite[†] and P. Labastie[†]

[†]*Laboratoire CAR (UMR 5589 CNRS-UPS)*

IRSAMC, Université Paul Sabatier

118 Route de Narbonne

F31062 Toulouse cedex 4, FRANCE

[‡]*Laboratoire de physique quantique (UMR 5626 CNRS)*

IRSAMC, Université Paul Sabatier

118 Route de Narbonne

F31062 Toulouse cedex 4, FRANCE

Abstract

Ab initio calculations in the framework of the Density Functional Theory (DFT) with 19-electron pseudopotential on silver atoms are performed to study the lowest-energy isomers of silver bromide clusters $\text{Ag}_n\text{Br}_p^{(+)}$ ($n \leq 6$, $p=n, n-1$). The stability, the structural and electronic properties of neutral and positively charged systems are examined. The B3LYP functional has been used. For the smallest species, the DFT/B3LYP results are very close to those obtained with Multireference Configuration Interaction or Coupled Cluster methods. In $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}$ clusters, the excess electron density shows a picture intermediate between that observed in alkali halide clusters (F-center or localization on a pending alkali atom) and that suggesting partial delocalization on a dimer or trimer silver subunit. Isomer stabilities, fragmentation energies, electric dipole moments, adiabatic and vertical ionization potentials are calculated. The use of 11-electron pseudopotential on silver is discussed.

I. INTRODUCTION

Small clusters often present significant physical and chemical differences with respect to both the molecule and the bulk phase. The evolution of the properties with cluster size is a major challenge which has become a field of intensive research both for experimentalists and theoreticians.

Mixed clusters have been the object of a recent interest. Among them, alkali halides have received substantial experimental and theoretical attention. Their ionic bonding character has allowed the development of simple models to study the interaction between ions. In particular, the structural and electronic properties of the stoichiometric M_nX_n systems as well as the non stoichiometric M_nX_{n-1} have been investigated. It has been observed that the excess electron in M_nX_{n-1} may either be localized (in an anion defect location, also known as F-center, or on an extra alkali atom), or semi-localised (in various defects such as corners, edges, steps or irregular vacancies) or even widely delocalized [1–4].

The *ab initio* study of ionic clusters involving noble metal atoms is less simple because of the presence of *d* electrons, but it is also of significant interest. In particular, silver bromide has been highly used for its optical properties in photography. Experimental investigations have shown that the growth of small silver clusters on *AgBr* microcrystals has a crucial role in the photosensitization process [5]. The electronic properties occurring with small silver microclusters have also been studied in solutions [6]. Various theoretical works [7–11] have been concerned with the energetics and electronic properties of small silver or mixed gold/silver clusters adsorbed on surfaces and have discussed the role of size.

Until very recently, no theoretical study was available to our knowledge on small free silver bromide clusters. In a previous paper [12], we have reported an *ab initio* Configuration Interaction (CI) study for small $Ag_nBr_p^{(\pm)}$ clusters ($n, p \leq 2$) in which we analyzed the structural and electronic properties of neutral and ionic clusters treating explicitly 19 electrons on silver and 7 electrons on bromine. Unfortunately, computations of geometries or others properties via *ab initio* CI quantum chemical methods are hardly extensible to larger systems, because of their power dependance with the number of electrons. To investigate larger clusters, one can try to develop empirical models to describe the interactions between the constituting atoms. Model potentials were early developed to study solid state properties and surface defects. The range of validity and the limitations of additive pairwise potentials combined with the shell model were discussed [13]. Further works examined the improvements brought by the inclusion of three-body potentials. [14–16].

We have shown in our previous *ab initio* work that although the stability of those small clusters could mainly be associated with electrostatic interactions, distortions were found from the geometries that could be expected with the simplest pair-additive coulomb ionic model. For instance Ag_2Br_2 was calculated to be a rhombus and not a square. Ag_2Br^+ turned out to be bent and not linear. Such distortions are attributable to several, sometimes convergent causes. The most straightforward contribution is that induced by polarization forces. In the case of silver bromide, one may expect significant distortions due to the inequivalent polarizabilities of the silver cation and of the bromine anion. Thus the polarization forces tend to maximize the local electrostatic fields on the more polarizable ions, namely the bromine anions. This is a possible interpretation of the trend to bending observed in Ag_2Br_2 and Ag_2Br^+ . However, other contributions can also be invoked. One is the extra short-distance repulsion forces between the ions due to the Pauli principle which usually scale according to the sizes of the ions. Finally, another important contribution involves the amount of charge transfer, namely the balance between purely ionic and ionic-covalent character. This latter balance is clearly related with the significant overlaps between the $4p$ atomic orbitals of bromine and the $4d$ of silver. The results obtained for $\text{Ag}_n\text{Br}_p^{(\pm)}$ clusters with $n, p \leq 2$ should be extended to larger sizes in order to provide more thorough insight in the bonding.

The development of Density Functional Theory (DFT) calculations over the last few years has proved that DFT methods may provide satisfactory results for a reasonable computational cost. They allow to calculate some properties, particularly the geometrical structures of large systems for which CI calculations are still too heavy. Very recently, this approach was used to study stoichiometric silver halide clusters. Zhang et al. [17] investigated neutral stoichiometric silver halide clusters with $n \leq 9$ in the framework of all-electron calculations and the B3P86 functional. While the final energy of the proposed isomers was carried out with extended basis sets, the search of the geometries only involved rather small basis sets such as 3-21G on silver and 3-21G* on bromine. Moreover no account of relativistic effects was mentioned. In a review paper, Srinivas et al. [18] published DFT/B3LYP calculations on neutrals and singly ionized stoichiometric clusters ($n \leq 4$) using the 19-electron pseudopotential of Hay and Wadt [19] and a $3s3p2d$ basis set on silver.

In the present paper, we present a DFT study of the lowest-energy isomers of silver bromide clusters involving both stoichiometric Ag_nBr_n and non stoichiometric $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}$ clusters with an excess metal atom. Both neutral and singly ionized clusters are investi-

gated. We have considered sizes up to $n = 6$. In order to derive reliable reference results we have performed DFT calculations with pseudopotentials involving 19 explicit electrons on silver and 7 electrons on bromine as in our previous CI study. Those pseudopotentials include averaged relativistic effects which are relevant for bromine and silver. We also use large basis sets than in the previous investigations. The details of the calculations are introduced in section II. In section III, we first compare on dimers, trimers and tetramers the ability of B3LYP/DFT calculations to reproduce CI type calculations, namely the MRPT2 results published previously and also new Coupled Cluster type calculations which we provide in the present work. We then perform DFT/B3LYP studies of properties for the larger clusters including structures, stabilities, dissociation energies, adiabatic and vertical ionization potentials, and static electric dipole moments. We also examine the validity of using pseudopotentials involving 11 explicit electrons only, the $4s$ and $4p$ electrons being kept in the core. Such approach was indeed used recently on small pure silver clusters and silver oxide clusters where the relationship between shape and electronic spectra was discussed [20,21].

We summarize the results in section IV and emphasize the geometrical and bonding features of the lowest isomers of neutral and singly charged species. We examine the relationship with the electronic structure and the nature of the orbitals, with a particular attention to electron localization in clusters with one excess electron. The stabilities and fragmentation patterns are commented in the light of recent experimental results. A comparison with the theoretical investigations of the above mentioned authors is also given.

II. CALCULATIONS

Both Ag and Br atoms were represented through relativistic effective core pseudopotential (RECP). In the small core pseudopotential (SCP) version, silver was considered as an $[\text{Ag}^{19+}]$ core with $4s$, $4p$, $4d$ and $5s$ active electrons [22] as in our previous work [12]. In the large core pseudopotential (LCP) version, an $[\text{Ag}^{11+}]$ pseudopotential [23] determined from both $d^{10}s^1$ and d^9s^2 situations was used. Bromine was described with a $[\text{Br}^{7+}]$ core with $4s$ and $4p$ active electrons [24]. Calculations were achieved in the Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO) scheme. For the small core pseudopotential calculation, the gaussian basis set on silver was $8s7p6d$ contracted into $6s5p3d$. The influence of an extra f function, with exponent 1.3 from [25], was checked. For the large-core pseudopotential calculation, a $5s3p5d$ set contracted into $3s2p3d$ was used. In both cases a $5s6p1d$ contracted into $3s3p1d$ was used on bromine.

For all clusters the electronic calculations performed in the framework of the Density Functional Theory used the the GAUSSIAN98 package [26] and the hybrid B3LYP functional which involves Becke's 3-parameter exchange functional [27].

In order to complement the CI data corresponding to our previous work and to allow for small core versus large core comparison within this framework, we have achieved for dimers large-core and small-core Coupled Cluster calculations using the version involving single and double substitutions (CCSD) and also the CCSD(T) approximation taking into account the effect of triple substitutions. On trimers and tetramers we could only perform large-core Coupled Cluster calculations involving double excitations uniquely (CCD). Those large core calculations can be compared with small core calculations using a Multi-Reference CI plus second order Moller Plesset perturbation scheme hereafter labelled MRPT2 [12] instead of the Coupled Cluster scheme, too heavy to be achieved with 19 electrons per silver atom.

In all cases, the optimization process was carried out using gradient algorithms starting in each case with sets of guessed isomer structures predetermined with an empirical electronic + polarization model and also with structures already known for alkali halide systems [3,28–30] or other silver complexes [31]. Moreover systematic crossed searches were carried out starting either from LCP or SCP geometries and also starting from geometries obtained for various charges and stoichiometries. All optimizations were carried on without symmetry constraints (C_1 symmetry group). In the discussion, we report the lowest isomers obtained using 19 or 11-electron pseudopotentials.

The use of f type functions to polarize the d shell of Ag^+ is in principle suitable although it consequently burdens the calculation. The role of polarization functions is known to be extremely important in Hartree-Fock plus CI calculations. The omission of the f function yields an overestimation of the CCSD(T) calculated equilibrium distances by 0.3 Bohr on Ag_2 , 0.1 Bohr on AgBr and AgBr^+ respectively. The corresponding dissociation energies are underestimated by 0.23 eV and 0.08 eV for Ag_2 and AgBr^+ respectively while that of AgBr is overestimated by 0.05 eV. We present in table I the CCSD(T) results for dimers involving the f function. It can be noticed that the use of an f function yields very small changes in the DFT/B3LYP scheme, either using small core or large core pseudopotentials (discrepancies less than 0.02 Bohr for the equilibrium distances and 0.02 eV on the binding energies).

We have further checked for $\text{Ag}_n\text{Br}_n^{(+)}$ and $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^{(+)}$ with $n \leq 4$ the influence of using f functions on Ag atoms. The detailed comparison of geometries is shown in table II for trimers and tetramers. Even for the largest clusters ($n=4$), no significant change was

found as concerns the geometries (less than 0.02 bohr for the interatomic distances and almost no modification of the angles), changes less than 0.05 eV for the total energies. For $n > 4$, the calculations were carried on without f functions.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Comparison between DFT and CI calculations

Table I lists the spectroscopic constants of dimers calculated in the CCSD(T) approximation and in the DFT/B3LYP scheme either using large core or small core pseudopotentials on *Ag*, as well as our previous MRPT2 results obtained with small core pseudopotentials. The B3LYP calculations are in satisfactory agreement with the CCSD(T) or MRPT2 results, whatever the pseudopotential used, except for the equilibrium distance of Ag_2 using large core pseudopotential for which the discrepancy is 0.4 bohr. The main effects of small core pseudopotential are to generally reduce the equilibrium distance (systematic with B3LYP, an exception for Ag_2 with CCSD(T)), and to increase the dissociation energy, except for AgBr . The effect is particularly large on the AgBr^+ cation since the dissociation energy goes from about 0.55 eV using large core pseudopotential to about 1 eV with small core pseudopotential, significantly improving the poor agreement of the former with the experimental value of 1.41 eV. For the other diatomics involving silver, the B3LYP 19-electron results are in satisfactory agreement with the experimental values. A good agreement is also obtained on Br_2 .

The same consistency between B3LYP and CCD or MRPT2 results for a given pseudopotential can be also observed on the structural ground state of trimers and tetramers, as illustrated in table II where the geometrical data are detailed. Ag_2Br and Ag_2Br^+ both have isosceles geometry in all the calculations and Ag_2Br_2 is a planar rhombus. The use of small core versus large core pseudopotentials does not yield strong morphological change, mainly a shortening of the bond distances, and a significant decrease of the apex angle for Ag_2Br^+ . In contrast, an important difference is observed in the case of Ag_2Br_2^+ . Indeed the large core pseudopotential calculations all yield a bent rhombus with the *Ag* – *Ag* diagonal longer than the *Br* – *Br* one (5.39 bohr with B3LYP, 5.84 bohr with CCD) and a deviation from planar situation resulting into a dihedral angle around *Br* – *Br* of 17.7 degree with B3LYP, 17.9 degree with CCD. Oppositely, the calculations with small core pseudopotentials yield a *Br* – *Br* distance (7.36 bohr with B3LYP, 7.60 bohr with MRPT2) larger than the *Ag* – *Ag* one (6.47 bohr with B3LYP, 6.40 bohr with MRPT2).

In the LCP case, the electron is removed from a σ_u like molecular orbital localized on the bromine dimer. This results into a quasi Br_2^- unit stabilized by the Ag^+ cations, i.e. $\text{Ag}^+\text{Br}_2^-\text{Ag}^+$ (The B3LYP equilibrium distance of isolated Br_2^- is 5.61 bohr). In the SCP calculation, the electron is still removed from the bromine atoms, but which cannot any longer be considered as forming a dimer unit because of their separation. The situation can rather be analysed as $\text{Ag}^+\text{Br}^{-1/2}\text{Br}^{-1/2}\text{Ag}^+$. In this latter case, the $4p$ orbitals of bromine preferably interact with the $4d$ shell of silver, rather than forming a bromine dimer anion. The Ag_2Br trimer has a $D_{\infty h}$ low lying isomer in the B3LYP calculations, 0.32 eV and 0.21 eV above the isosceles structure in SCP and LCP calculations respectively. The AgBr distances in this isomer are 4.91 bohr (SCP) and 5.14 bohr (LCP) respectively.

Table III shows that the adiabatic ionization potentials calculated with the B3LYP/DFT scheme are generally larger than the CI values. The SCP IPs are systematically larger than the LCP ones, the differences ranging from 0.3 eV for Ag_2Br_2 up to 0.8 eV for Ag_2Br and 1 eV on the atomic silver. In the SCP case, the MRPT2 and B3LYP values frame the experimental IPs available on Ag and AgBr.

B. Lowest-energy structures and isomers

Structures of larger clusters were only obtained within the DFT framework. Unless explicitly stated, we always start in the following by the structures obtained with SCP calculations. However we will also compare them to results obtained using LCP.

All the lowest SCP isomers of stoichiometric Ag_nBr_n clusters up to $n=6$ are planar or non-planar cycles (Fig. 1). The lowest energy structure of Ag_3Br_3 is quasi-triangular (D_{3h} symmetry) with the bromine at the apexes. The deviation from the hexagonal arrangement, which are expected in pure ionic systems, is large since the $\widehat{\text{BrAgBr}}$ angles are 165 degree. The AgBr bonds lengths are 4.81 bohr intermediate between that in the diatomic molecule (4.62 bohr) and those in Ag_2Br_2 (5.01 bohr). A similar lowest energy structure was found using LCP with slightly different angles ($\widehat{\text{BrAgBr}}$ angle of 152 degree) longer AgBr distances (5.08 bohr). A second LCP isomer (labelled (b) in Fig 1 and table IV) lying 0.55 eV above the former was obtained. It was however not found stable using SCP. We have tried to start the optimisation with cubiclike geometries such as the bent or planar ladder, linear or quasi-linear geometries but those higher energy starting guess structures always converged to the same lowest quasi-triangular one, whatever the pseudopotential used.

Three stable isomers were obtained for Ag_4Br_4 . The lowest one (a) has a squarelike shape with here also the bromine at the apexes. It is significantly bent around a Br-Br diagonal with an diedral angle of 148 degree (C_{2v} symmetry). The BrAgBr side atoms are almost aligned and the AgBr bond lengths are 4.78 bohr, very close to those found in Ag_3Br_3 . The Ag-Ag distances are 6.65 bohr and the $\widehat{\text{AgBrAg}}$ angles are 88 degree. A second isomer (b) with C_s symmetry lies at 0.85 eV above the squarelike structure. It consists of an AgBr tail folded above an Ag_3Br_3 (a) cluster and connected to one of the Br apexes. The Ag_3Br_3 basis is slightly deformed with respect to the free cluster. The bond length of the terminal AgBr tail fragment is 4.60 bohr, significantly shorter than the AgBr distances in the Ag_3Br_3 basis plane (in the range 4.80-4.98 bohr). This BrAgBr tail is quasi-linear. The folding angle (72 degree) is such that the closest neighbor Ag-Ag distances are almost all equal (5.87 bohr). Finally a T_d symmetry isomer (c) was obtained at 1.07 eV above isomer (a). It can be considered as a distorted cube with the bromine atoms pointing outwards. The AgBr distances are 5.26 bohr. The Ag-Ag and Br-Br distances are 5.94 bohr and 8.43 bohr repectively. As for Ag_3Br_3 , no linear nor quasi-linear structure was found to be stable. Isomers (a) and (c) were also found stable using LCPs. The important difference is that with LCPs isomer (c) is lower than isomer (a) by 0.31 eV. The AgBr distances are systematically longer (5.05 for isomer (a) and 5.42 bohr for isomer (c)) with LCPs than when using SCs.

The trend that favours cyclic arrangements still applies for the larger sizes. The lowest isomer (a) for Ag_5Br_5 is a non-planar distorted pentagon with Br apexes and BrAgBr sides having different $\widehat{\text{AgBrAg}}$ angles (respectively 89, 95, 99, 98 and 92 degree around the cycle). All the AgBr bond distances were found strictly equal (4.77 bohr). Similarly, Ag_6Br_6 is a non planar distorted hexagon with BrAgBr sides. It can be considered as a trans-deformed complex of the hexagon retaining the C_{3v} symmetry. All the $\widehat{\text{AgBrAg}}$ angles are identical (94 degree) and such are the AgBr bond lengths (4.77 bohr). For both $n=5$ and $n=6$, the higher isomers can be viewed as grown around intricate building triangular Ag_3Br_3 and square Ag_4Br_4 units, actually deformed but retaining the basic units connectivity. One characteristic example is Ag_5Br_5 (b) which is located 0.52 eV above structure (a) and includes two deformed square cycle and one deformed triangle. Other remarkable examples are Ag_5Br_5 (d) with an AgBr dimer deposited on a square basis (C_{4v} symmetry) and Ag_6Br_6 (b), 0.21 eV above isomer (a), which consists of two superimposed twisted Ag_3Br_3 subunits with global D_{3d} symmetry. For $n=5$, only isomers (a), (b) and (c) exist as stable minima when using LCPs, the one with lowest energy being isomer (c), below isomer (a) and (b) by 0.44 and 0.68 ev repectively. For $n=6$, only isomers (a) and (b) are found to be stable, and the LCP order is again reversed ((b) < (a) by 0.14 eV). An

extra deformed parallelepipedic stable structure is found (which does not exist with SCP) and is degenerate with isomer (a).

From a practical point of view, computations of Ag_nBr_n^+ ionic clusters optimizations turned out to be more difficult than those on neutral stoichiometric species. The chemical bonding is no longer totally ionic and the presence of an open shell seems to make convergence of both SCF and geometrical optimizations more tedious. Thus we have limited our search for size $n \leq 4$.

Up to that size, the removal of one electron essentially yields lowest structures which resemble those of the neutrals with various generally small deformations (Fig. 2 and Table V). The Ag_2Br_2^+ case was already analysed in our previous paper at the MRPT2 level [12]. As quantitatively illustrated higher, the present B3LYP/DFT result is consistent with the former. The cluster remains a rhombus with a lengthening of the Ag-Ag distance (6.37 bohr) with respect to the neutral cluster (5.41 bohr), the electron being removed from the b_{2u} HOMO which is essentially an antibonding combination of the $4p$ atomic orbitals of the bromine atoms along the Br-Br axis. This simulatenously reduces the antibonding character between the bromine atoms as well as their electrostatic repulsion. It also reduces the screening due to the HOMO between the silver atoms. Consequently, the $\widehat{\text{AgBrAg}}$ angle opens from 65 to 83 degree. The AgBr bond lengths are slightly reduced from 5.00 bohr to 4.90 bohr. A second chain-like isomer is found lying 0.13 eV above the former. It is not linear (C_s symmetry), the terminal BrAg segment having an $\widehat{\text{AgBrAg}}$ angle of 109 degree. The electron spin density is 0.83 on the terminal bromine showing that this cluster can be mainly described as $(\text{AgBrAg})^+\text{Br}$. The geometry of $(\text{AgBrAg})^+$, with AgBr distances of 4.80 and 4.75, is very close to that of free Ag_2Br^+ (112 degree for the angle and 4.79 bohr for the AgBr bond length). Both isomers exist when using LCPs. However the geometry of isomer (a) is significantly changed since the Br atoms become as close as 5.40 bohr whereas the Ag-Ag distance is 8.60 bohr, inverting the short and long diagonal of the rhombus with respect to the SCP result.

The HOMO level of Ag_3Br_3 is doubly degenerate and corresponds to an out of plane orbital with e'' symmetry. However, another level (associated with two in-plane e' orbitals) is quasi degenerate with the HOMO level (degeneracy within 10^{-4} hartree). As a consequence, the removal of the electron induces a Jahn-Teller effect. The lowest energy isomer (a) corresponds to a $D_{3h} \rightarrow C_{2v}$ symmetry lowering, stabilizing state 2B_2 . The relayed geometrical configuration is associated with a shortening of one Ag-Ag distance (5.40 bohr) and a increase of the others (6.98 bohr). The AgBr lengths remain close to

their value in the neutral cluster. There is a second isomer 0.43 eV above the former with a quite different topology. A peculiar feature is that it exhibits a short Br-Br distance (5.72 bohr) comparable to that of Br_2^- (5.61 bohr). This latter structure is the lowest one when using LCPs.

Whereas Ag_4Br_4 was moderately deformed from a square structure, $Ag_4Br_4^+$ is planar and has D_{4h} symmetry. The HOMO of the neutral cluster is non-degenerate and the removal of the electron increases the repulsion between the edge silver atoms which rationalizes the flattening of the cluster. The electronic state has $^2B_{2u}$ symmetry. The next isomer(b) is 0.47 eV higher and has $^2A''$ symmetry. It is clearly related to neutral isomer (b). The missing electron is removed from the terminal bromine atom of the tail. This results into a larger angle between the tail segment and the plane (109 degree). Finally, isomer (c) results from a distortion of neutral isomer (c) due to a Jahn-Teller effect since the HOMO of the latter is three-fold degenerate. The electron is removed from two bromine atoms, and the corresponding rhomboidal face almost transforms into a slightly bent square. The symmetry is lowered from T_d to C_{2v} and the electronic state is 2B_2 . This evolution is very similar to the situation in $Ag_2Br_2^+$ where due to the unscreening, the Br-Br distance is shortened. Again the LCP calculation in which isomer (c) is the lowest fails to reproduce the correct isomer order.

We discuss now the singly charged non stoichiometric clusters $Ag_nBr_{n-1}^+$ (Fig. 3 and Table V). Comparison can be made with previous calculations concerned with some alkali halides clusters, namely $Na_nF_{n-1}^+$ [28], $Na_nI_{n-1}^+$ or $Cs_nI_{n-1}^+$ [30].

Ag_2Br^+ is an obtuse triangle with an apex angle of 112 degree. As in our previous study [12], this structure differs from that of the M_2X^+ alkali halide trimer which has a linear $D_{\infty h}$ symmetry. The larger polarizability of Br^- versus that of Ag^+ tends to bend the cluster in order to maximize the electrostatic field on bromine. However, the analysis of the two highest a_1 orbitals shows a propensity for three-body bonding mixing involving the 4p orbitals of Br and the 4d orbitals of Ag, mixing which is clearly favored by bending. Simultaneously the 4p orbitals pointing along the C_2 axis screens the positive charges on the silver atoms.

Isomer (a) of $Ag_3Br_2^+$ is an alternant extension of the previous unit. We have checked the fully linear geometry and a W-shape chain where both terminal silver atoms are on the same side. None of them were found stable, converging towards geometry (a). The linear chain is a stable minimum only with LCPs. Two others isomers were obtained, one (b) is a triangular bipyramid (symmetry C_{3v}), the next one (c) consists of a Ag^+ atom appended to Ag_2Br_2 . It is not planar, the BrAg tail having an angle of 49 degree with

the rhombus plane. Isomer (b) is the lowest one when using LCPs. We can here notice a difference with the geometry of alkali halide ions which often occur to be C_∞ linear chains. In the case of Cs_3I_2^+ , the bi-pyramid structure (b) is however degenerate with the linear chain [30].

The lowest isomer of Ag_4Br_3^+ has C_{2v} symmetry and can be obtained from cyclic Ag_3Br_3 (D_{3h}) by substituting one edge by a slightly folded rhombus bridge. The $\widehat{\text{AgBrAg}}$ angle opposite to the bridge is 75 degree, the AgBrM angles (where M is the middle of the AgAg bridge) are 76 degree. Hence, the replacement of a single atom by a pair does not strongly distort the cycle and the AgBr distances (4.79, 4.92 and 5.13 starting from the Br atom opposite to the bridge) are close to those in the D_{3h} Ag_3Br_3 structure. The geometry of the bridging rhombus ($d_{\text{AgAg}}=5.67$ bohr, $\widehat{\text{AgBrAg}}=72$ degree) is similar to that of Ag_2Br_2 (5.41 bohr and 65 degree respectively). Isomer (b) results from parent Ag_4Br_4 (b) in which the tail Br^- ion was removed. It is actually geometrically extremely similar to structure (b) of Ag_4Br_4^+ (the angle of the Ag^+ tail with the Ag_3Br_3 plane is 114 degree). The similarity of the two clusters is understandable since the tail bromine in the latter is essentially neutral and does not play a strong role in the bonding. Isomer (c) results from another parent cluster, Ag_4Br_4 (c) in which one bromine ion was removed on one of the C_{3v} axis. The AgBr distance linking the axis Ag atom to the three equivalent bromine is 5.58 bohr whereas the peripheric ones are 4.95 bohr. The peripheral $\widehat{\text{BrAgBr}}$ angle is 111 degree instead of 107 in the parent cluster. It is interesting to remark that the distance between the three Ag atoms around the defect is large (7.52 bohr), which can be correlated with the absence of the stabilizing bromine anion. Finally isomer (d) is the next member in the serie including Ag_2Br^+ and Ag_3Br_2^+ (a). It is again alternant, and the $\widehat{\text{AgBrAg}}$ angles are further decreased (99 degree for the center angle, 103 degree for the other angles) with respect to the smaller species. It is interesting to notice that this structure is also a constituent linearized piece of cyclic Ag_6Br_6 (a) (the equivalent angles are 94 degree). The Ag-Ag distances tend to decrease with size for the chains (7.93 bohr in Ag_2Br^+ , 7.62 bohr in Ag_3Br_2^+ , 5.73 for the central one and 6.65 bohr for the two others in Ag_4Br_3^+). This reflects a collective effect along the axis containing the silver atoms, enhanced by the participation of $4p$ orbitals of bromine as discussed above for Ag_3Br_2^+ (a). The Ag-Ag distance is 6.96 bohr in the hexamer cycle. All these isomers for Ag_4Br_3^+ do exist in the LCP calculations, the lowest one corresponds to structure (c).

Only isomers (a), (b) and (c) were found stable in the SCP calculations for Ag_5Br_4^+ . The lowest one is an open diedral structure consisting of two Ag_3Br_3 subunits sharing an edge. The bond distances and the angles are very close to those of the isolated constituent ($d_{\text{AgBr}}=4.77, 4.95$ and 4.97 starting from the apex bromine and going to the

central silver). The diedral angle is 100 degree which yields a separation of 7.41 bohr for the opposite silver atoms of the triangular units. The in-plane Ag-Ag distances are 5.92 bohr and 6.11 bohr (the latter involving the axis atom). Two isomers are located at 0.72 eV and 1.30 eV above (a). Isomer (b) has C_s symmetry and results from the addition of an Ag^+ ion to the Ag_4Br_4 square which is distorted into a rhombus with the Br-Br distances of 13.33 bohr in the C_s plane versus 9.83 bohr for the tranverse one. The angle of the Ag^+ tail with the BrBr diagonal of the square is 121 degree. Structure (c) has C_{3v} symmetry and results from the addition of a silver ion to T_d neutral cluster Ag_4Br_4 (c). In the LCP calculations, four isomers ((a),(c)-(e)) are almost degenerate within 0.3 eV, the lowest one being isomer (d).

$\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}$ clusters were found to exhibit an electronic behaviour essentially similar to that observed for alkali halide clusters with one excess metal atom, in the sense that all external electron of the metallic site are mainly transferred to the halogens except that of the extra silver atom. One is thus left with a so-called excess electron which occupies the HOMO orbital. The localization of this excess electron in various clusters, whose density contour plots are shown in Figs. 5 and 6, will be discussed hereafter. Before examining this point, one should mention that the actual geometries (see Fig. 4 and Table IV) should turn out to differ significantly since the basic structures of stoichiometric Ag_nBr_n and $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$ are very different from those of the equivalent alkali halide systems [3,29].

The lowest energy isomer of Ag_3Br_2 is a planar pentagon (a) in which the excess electron localization is intermediate between two situations : (i) the first one where the electron would replace the missing bromine with respect to Ag_3Br_3 , (ii) the second one where it would localize between the two connected Ag atoms, forming an Ag_2^+ like bond. Thus one can only partially consider it as an F-center localization. This is certainly due to the rather large strength of the Ag_2^+ bond and its balance in the cluster with purely electrostatic stability. One can notice that the Ag-Ag distance is significantly shorter than the second neighbor Ag-Ag distances in regular cluster Ag_3Br_3 for instance (5.20 a_0 instead of 5.86 a_0). The presence of the excess electron in Ag_3Br_2 occurs to screen the Ag^+-Ag^+ repulsion, accordingly shortening the inter-silver distances. A second isomer (b) is found with a relative energy above structure (a) of 0.72 eV. It has C_s symmetry and consists of a silver atom non-symmetrically capping an Ag_2Br_2 rhombus. This is one rare case where SCPs and LCPs yield the same geometries and energetical order. The structural LCP excitation energy is however half (0.30 eV) that obtained with SCPs.

The Ag_4Br_3 isomers exhibit two variations for an extra silver atom added to Ag_3Br_3 (a). In isomer (a) with C_{3v} symmetry the extra silver atom lies on the axis above the triangular

basis unit. The excess electron is essentially localized on the capping atom with very small tails on neighboring silver atoms of the triangular basis. In isomer (b), 0.31 eV above the former, the extra atom is appended to a bromine apex and is the equivalent of the so-called alkali atom-tail demonstrated in studies for alkali halide clusters [3,29]. The excess electron is completely localized on the Ag tail atom. This is similar to what has been described elsewhere for Na-tail electronic localization in $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$ either in cubic-like or hexagonal-like patterns [3]. Due to the screening, the AgBr tail occurs to be significantly longer (5.97 bohr) than the AgBr lengths in the slightly C_{2v} distorted Ag_3Br_3 subunit (respectively 4.85, 4.83 and 4.83 bohr starting from the tail bromine atom). This distance can also be compared to the equivalent length (4.85 bohr) in Ag_4Br_3^+ (b). Finally a third isomer (c) is found 0.73 eV above structure (a), which is obviously related to the T_d stoichiometric species Ag_4Br_4 (c) or to the ionic species Ag_4Br_3^+ (c). Here again, the excess electron localization is intermediate, between that of a metallic three-center bond and that of an F-center situation where the electron would replace the missing bromine. The inter-silver distance of the three Ag atom neighboring the electron is 5.42 bohr, much smaller than the equivalent distance (7.52 bohr) in Ag_4Br_3^+ (c), clearly illustrating the screening role of the added electron. When LCPs are used, isomer (c) is the lowest, whereas the next one energetically is isomer (a), 0.05 eV higher and the highest one is isomer (b) at 0.27 eV.

The lowest isomer of Ag_5Br_4 (a) can be viewed as the addition of a silver atom on the axis of Ag_4Br_4 (a) and has therefore C_{4v} symmetry. Its distance with the four neighboring silver atoms is 5.55 bohr. The Ag_4Br_4 basis of this pyramid is now almost planar. The AgBr distances in the square are 4.83 bohr, instead of 4.78 bohr in the parent stoichiometric cluster. The $\widehat{\text{AgAgAg}}$ angle in the median plane is 111 degree. The extra electron essentially localizes on the top silver atom. As for Ag_4Br_3 , a second isomer (b) with the same parent is found with a side-appended silver atom. The AgBr distance is rather long, 6.19 bohr, instead of 4.86 bohr in the similar ionic cluster Ag_5Br_4^+ (b). The cluster is however not planar. The angle labelling the deviation from planar shape is 29 degree. The AgBr distances in the almost square unit, starting from the bromine tail atom are 4.79 and 4.77 bohr respectively. The electron, as in the Ag_4Br_3 (b) cluster localizes completely on the silver tail. Isomer (c) of Ag_5Br_4 has C_{2v} symmetry. It lies 1.26 eV above isomer (a) and consists of a silver atom capping one face of a distorted Ag_4Br_4 cube. The excess electron is localized essentially on this extra Ag atom. The distances of the latter with the two silver atoms of the face are 5.38 bohr, close to those between the three Ag atoms around the defect in Ag_4Br_3 (c). Finally a fourth structure (d) was found with C_{3v} symmetry formed by an Ag tail attached to a distorted Ag_4Br_4 T_d like unit. This

configuration, similar to the structural ground state of the fluorine sodium cluster Na_5F_4 [3], lies here at rather high energy (1.57 eV) above isomer (a). The length of the AgBr tail is 5.61 bohr. When LCPs are used, the energetical ordering is completely changed and occurs to be (c),(a) and (d) 0.15 eV higher, and finally (b) at 0.46 eV above (c).

C. Stabilities

The binding energy of stoichiometric Ag_nBr_n clusters can be defined with respect to the free Ag^+ and Br^- ions, namely

$$\Delta_1(n) = \frac{1}{n}[-E(\text{Ag}_n\text{Br}_n) + nE(\text{Ag}^+) + nE(\text{Br}^-)].$$

This binding energy is reported in Fig. 7 together with the previous MRPT2 results [12]. At all levels of approximation, the binding energy increases rather quickly up to $n = 3$ and seems to show a slower increase as a function of size for $n > 3$. No size appears to be particularly stable with respect to the neighboring ones, except $n = 3$ which would be favored considering the second difference $\Delta_1(n+1) - 2\Delta_1(n) + \Delta_1(n-1)$. This is much more pronounced with SCPs. The stability is larger with SCPs, apparently reaching 8.4 eV for $n=6$ whereas the LCPs value is only 7.5 eV. One should note that in each case, the curve has been determined using the respective structural ground state isomers. The experimental bulk value is 9.32 eV [38].

We now discuss the stability properties of $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}$ clusters. The binding energy per atom is hereafter defined as

$$\Delta_2(n) = \frac{1}{2n-1}[-E(\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}) + nE(\text{Ag}) + (n-1)E(\text{Br})]$$

and is shown in Fig. 8. Both SCP and LCP results present a continuous increase as a function of the size between 1.0 and 1.8 eV. Although the structural isomers are strongly different, both curves show a similar quantitative behaviour.

From the present calculated data, one can consider fragmentation into a number of channels implying smaller stoichiometric or non-stoichiometric clusters with one excess silver atom. The corresponding fragmentation energies for Ag_nBr_n or $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}$ and Ag_nBr_n^+ or $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$ are given in tables VI and VII respectively.

For neutral stoichiometric Ag_nBr_n clusters, fragmentation into AgBr is often one of the lowest channels (in the range 1.3-1.6 eV). Nevertheless channels implying larger fragment units such as Ag_2Br_2 or even Ag_3Br_3 also lie at rather low energy. For instance in Ag_6Br_6 , the two channels yielding AgBr and Ag_2Br_2 are close, with respective fragmentation energies of 1.37 and 1.17 eV. Moreover, the remarkable point is that symmetric dissociation

into two Ag_3Br_3 units occurs to be the lowest channel with a weak fragmentation energy of 0.42 eV. One can furthermore stress the particular stability of the Ag_3Br_3 cluster ($D_e=2.30$ eV), almost as stable with respect to $\text{Ag}_2\text{Br}_2+\text{AgBr}$ than the dimer itself with respect to $\text{Ag}+\text{Br}$. For this family of clusters, the use of LCPs yields a qualitatively equivalent ordering of the fragmentation channels with however an important quantitative difference for the stability of Ag_3Br_3 , only of 1.66 eV in the latter, result correlated with a higher fragmentation energy of Ag_6Br_6 into two trimer units.

The situation is much simpler in the case of neutral $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}$ clusters for which evaporation of a single Ag atom always turns out to be the lowest channel (in the range 0.3-1.1 eV). The next fragmentation channels lie about 1 eV higher. The lowest dissociation energy is reached for Ag_4Br_3 (silver tail case), the largest one for Ag_3Br_2 . The LCP calculations provide a very similar picture, even quantitatively.

Singly charged Ag_nBr_n^+ clusters also display a rather simple fragmentation scheme in which this time the evaporation of Br is energetically more favorable (fragmentation energies in the range 1.-1.5 eV). The ordering of the channels is the same using LCPs. One may however recall that the SCP fragmentation energy (1 eV) of AgBr^+ is about twice the LCP value (0.55 eV).

The fragmentation of $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$ clusters appears to be more contrasted. For Ag_2Br^+ and Ag_3Br_2^+ fragmentation into neutral AgBr is the lowest channel. However for the largest sizes investigated here, fragmentation into neutral Ag_3Br_3 appears to be favored, by 0.1 eV in the case of Ag_4Br_3^+ and 0.6 eV in the case of Ag_5Br_4^+ . This is certainly correlated with the particular stability of Ag_3Br_3 . Although we have not investigated larger clusters of this family, the present results provide the ordering of the channels involved for Ag_6Br_5^+ . Two of those channels are quasi degenerates within 0.02 eV, namely $\text{Ag}_5\text{Br}_4^+ + \text{AgBr}$ and $\text{Ag}_3\text{Br}_2^+ + \text{Ag}_3\text{Br}_3$ slightly higher. It is to be noted that the LCP ordering is significantly different for $n>3$.

D. Ionization potentials

We now discuss the ionization potentials. We provide both the vertical (when the ion is at the geometry of the neutral) and the adiabatic (including the relaxation of the ion geometry) ionization potentials, hereafter labelled IP_v and IP_a respectively, for Ag_nBr_n and $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}$ clusters (see Table III and Figs. 9 and 10).

We start with stoichiometric Ag_nBr_n clusters (Fig. 9). The IP_v values obtained with SCPs decrease from 10.40 eV for $n=1$ to 9.09 eV for $n=6$, with a strong increase for $n=3$. Although naturally lower, the adiabatic values IP_a show the same trend almost merging

with the vertical values at $n=4$. This is in line with the fact that the global geometries are not strongly affected by the change in the number of electrons, presenting only small quantitative interatomic reorganisation. The LCP IPv's values show a general identical behaviour except for the enhancement at $n=3$ which is less marked. Thus the special stability of the Ag_3Br_3 cluster is correlative of a large ionization potential. One may remark the enhanced one-electron level stability of the one-electron HOMO when using SCPs, 0.22 eV below the LCP value.

Those values (table III) can be compared with the previous MRPT2 calculations (table III), yielding namely IPv/IPa values of 9.00/8.84 eV for $n=1$ and 9.15/8.78 eV for $n=2$. An experimental estimate of 9.26 eV [36] is also available for AgBr, this latter is between the SCP and LCP adiabatic DFT values.

The IPs of non stoichiometric $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}$ (Fig. 10) are about 2-3 eV lower than those of stoichiometric Ag_nBr_n clusters. This reflects, whatever its detailed localization, the lower binding energy of the excess electron with respect to the case where the electron is involved in an ionic bonding. In both DFT calculations, IPv shows maxima for $n = 3$ illustrating a stronger electronic localization on the Ag-Ag bond for this species. The maximum at $n=3$ is significantly smoothed in the adiabatic IP curve due to a complete geometry reorganisation in the charged cluster with respect to the neutral species.

E. dipole moments

The dipole moments are interesting observables, since they could in principle make possible discrimination between different isomers. For neutrals, the dipole moments corresponding to the low-lying isomers are given in table VIII. The clusters not reported in the table, namely Ag_2Br_2 (a), Ag_3Br_3 (a), Ag_4Br_4 (a and c), Ag_6Br_6 (a-d), Ag_2Br (b) have a zero dipole moment due to symmetry.

The most important dipole moment is that of the AgBr dimer (5.34 Debye) with the exception of Ag_4Br_4 (b) and Ag_5Br_5 (d). The dimer value can be compared with the determination obtained using CCSD(T) calculations in large basis namely 7.13 Debye. We were unable to find any experimental value. Experimental data are however available for AgF and AgCl, respectively 6.2 Debye and 5.73 Debye. Using the B3LYP dipole moment and the equilibrium internuclear distance $4.62 a_0$ to compute the net charge of ions, one obtains a charge of 0.45, which is to be compared with corresponding Mulliken charge (0.39). Almost all the lowest energy stoichiometric a clusters (a) have a vanishing dipole moment with the exception of Ag_5Br_5 (a) where it is induced by the out of plane distortion and anyway remains extremely small. It is interesting to analyse the influence on the

dipole moment of the excess electron in $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}$ clusters. We have already discussed that the electron localization in Ag_2Br (a), Ag_3Br_2 (a) and Ag_4Br_3 (c) was intermediate between that of an F-center type localization and a partial two-center or three-center metallic bond. Those clusters result from a defect in an initially perfectly symmetric stoichiometric structure. The significant dipole moments for those three clusters (2.75, 2.82 and 2.23 Debye respectively) confirm that, from the electrostatic point of view, the electron does not fully replace the missing bromine atom. Of course the extension of the electronic cloud with respect to a point charge might also be used as an argument in the same direction. Another effect influencing the dipole moment is the residual distortion of the remaining ions with respect to the perfectly symmetric structure. The dipole moments of clusters Ag_4Br_3 (a and b), Ag_5Br_4 (a-d), are noticeably smaller illustrating the important screening of the excess Ag^+ ion by the electron. It lies in the range 1-1.6 Debye when the extra atom caps a face, whereas it is even smaller (0.2-0.6 Debye) when one has a silver tail appended to an apex.

IV. CONCLUSION

The present calculations show that on the smaller clusters Ag_nBr_p ($n, p \leq 2$), neutral or singly charged, the DFT-B3LYP calculations provide results comparable to more sophisticated methods belonging to the Configuration Interaction class, such as multi-reference CI plus second order Moller Plesset Perturbation scheme or the Coupled Cluster method. This conclusion occurs to be true whatever the pseudopotential used on silver, SCP with 19 explicit electrons or LCP with 11 explicit electrons only.

On those small clusters, only minor geometrical differences were found when using LCP or SCP, except in the case of Ag_2Br_2^+ . With LCP, this cluster occurs to be rhombus with longer AgAg diagonal, whereas the SCP calculation yields a rhombus with larger BrBr diagonal, close to a BrAg_2^+Br configuration in agreement with the MRPT2 SCP finding in our previous work. An important effect of using SCP is to yield a dissociation energy of the AgBr^+ ion (1 eV) much closer to the experimental value 1.41 eV than the LCP value (0.55 eV). Therefore, it is expected that the SCPs will provide more accurate values of the fragmentation energies, in particular for ions. SCPs also yield shorter AgBr distances, in average by 0.2 bohr with respect to LCP calculations. This SCP shrinking of the AgBr bond length is general for most clusters investigated here.

Ag_3Br_3 appears of particular significance in the present study. The shapes obtained

with SCPs or LCPs are rather close, namely a deformed triangle. The silver atoms form an inner triangle with 5.86 bohr side whereas the bromine atoms point outwards. One could assign this effect to polarization forces due to the large polarisability ratio of Br^- versus Ag^+ . However, the SCP calculation shows an interaction and mixing between the $4d$ orbitals of silver and the $4p$ orbitals of bromine much larger than when LCPs are used.

Fig.11 illustrates such interactions. In the case of Ag_2Br^+ , molecular orbital $(4)b_2$ shows the bond overlap of the $4p_{\text{Br}}$ and $4d_{\text{Ag}}$ between Ag and Br. Orbital $(5)a_1$ is a three-center molecular orbital with bonding interaction of two silver d orbitals and one of the p orbital of bromine. Those two molecular orbital situations can also be observed on Ag_3Br_3 (see molecular orbitals $(9)a'_2$ and $(4)a'_1$). It can be noticed that the interaction $4p_{\text{Br}}4d_{\text{Ag}}4p_{\text{Br}}$ yielding molecular orbital $(9)a'_2$ tends to favour BrAgBr alignment and thus has a geometric influence in this case similar to that of polarization contribution. The interaction yielding molecular orbital $(4)a'_1$ tends to restaure some density between pairs of silver atoms. Even three-center cooperative bonding can be obtained such as for instance in orbital $(5)a'_1$.

Clearly, this important mixing is mediated by the presence of the inner semi-core $4s$ and $4p$ electrons of silver, explicit in the SCP scheme, which play here a quantitative role, although the intervention of those semi-core orbitals is not directly visible in the orbital pictures. Actually the SCP calculation yields a stability for Ag_3Br_3 much larger than that obtained with LCPs (dissociation energy of 2.30 eV versus 1.66 eV). Therefore, the stronger $4p/4d$ mixing enhances the strength of the bonding character of the MOs and decreases that of the antibonding ones, resulting in an increase of the total stability of the cluster.

For larger stoichiometric clusters Ag_nBr_n ($n \leq 6$), the ordering of the geometries obtained with 19-electron pseudopotentials are very different from those obtained with 11-electron pseudopotentials. It appears that cyclic arrangements are favoured. However, except for $n=3$, those cycles are not planar and the silver atom tend to shorten their interatomic separations (6.65 bohr in Ag_4Br_4 , 6.82-7.25 bohr in Ag_5Br_5 , 6.96 bohr in Ag_6Br_6) with respect to what it would be in planar cycles. Oppositely the bromine atoms generally point outwards. There is a strong BrAgBr alignment which is due to the same $4p_{\text{Br}}4d_{\text{Ag}}4p_{\text{Br}}$ interaction whereas the $\widehat{\text{AgBrAg}}$ angle are always in the range 90-110 degree. The same features can be found in the next stoichiometric isomers with geometries in which the previous Ag_3Br_3 and Ag_4Br_4 can often be identified as building units. Thus the stoichiometric clusters found here exhibit very different geometric and electronic properties than those reported in alkali halide clusters (generally exhibiting cublike or hexagonal arrangements). As an example, isomer $\text{Ag}_4\text{Br}_4(\text{c})$ which corresponds to a T_d

distorted a cube, and which is energetically the lowest one with LCPs is only the third one with SCPs at 1.07 eV above isomer (a).

The global shapes of the lowest stoichiometric clusters is only poorly affected by the removal of one electron. The result is generally to increase the AgAg separation (from 5.41 to 6.47 bohr for $n=2$, from 6.65 bohr to 7.04 bohr for $n=4$). In the case $n=3$, the situation is complicated by a Jahn-Teller effect.

The $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}$ clusters with an excess electron show essentially geometries corresponding to the addition of the extra silver atom to one of the existing stoichiometric Ag_nBr_n isomers. In the lowest energy isomers, again Ag_3Br_3 and Ag_4Br_4 are important basic supports for such addition. Although one often observes an apparent innercluster segregation of the silver atoms, the excess electron essentially localizes on the extra silver atom. Some isomers exhibit situations closer to those observed in alkali halide clusters with one excess alkali atom, such as silver tails (Ag_4Br_3 (b), Ag_5Br_4 (b and d)), appended however here on a different supporting subcluster. Finally F-center type defects where the electron replaces a missing bromine atom also exist such as in Ag_3Br_2 (a) and Ag_4Br_3 (c). However the situation is somewhat more complex in silver bromide since the extra electron tends to be closer to the two or three neighbouring silver atoms, thus presenting an intermediate case between a pure F-center (electrostatic stability) and a two-center or three-center metallic bond.

$\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$ exhibit a systematic and important relaxation with respect to the neutral species. Triangular subunits still play an important role. A peculiar geometry is obtained for Ag_5Br_4^+ (a) consisting of two connected Ag_3Br_3 units. However, the originality lies in the obtention of open zig-zag chains with rigid linear BrAgBr units (Ag_3Br_2^+ (a), Ag_4Br_3^+ (d)), extending the Ag_2Br^+ structure.

The fragmentation energies of the clusters appears to be dominated by essentially one channel in two cases : Ag_nBr_n^+ clusters almost always evaporate a neutral bromine atom, $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}$ clusters evaporate a silver atom. The situation is more complex for stoichiometric clusters where several channels may be in competition from an energetical point of view. Dissociation into AgBr is the lowest for $n \leq 4$, that into Ag_3Br_3 is lower for $n > 3$. Such competition is also observed for $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$ clusters. It must be emphasized that in the latter case, SCP calculations provide for $n > 3$ the lowest dissociation channel as that corresponding to Ag_3Br_3 , contrarily to the LCP calculations. Interestingly, fragmentation of $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$ clusters has been investigated very recently by some of us in mass-selective supersonic beam experiments. Those investigations will be the object of

a specific publication [39]. However, the fragmentation rates obtained are listed in table VII, together with the calculated fragmentation energies. Ag_2Br^+ and Ag_3Br_2^+ yield a unique fragmentation channel, respectively Ag^+ and Ag_2Br^+ (only the fragment ions are detected in experiment). For the former fragmentation, both SCP and LCP favour a single channel around 2 eV. In the latter case, the LCP calculations predict two channels to be very close (1.60 and 1.78 eV respectively), whereas the SCP calculation find the observed experimental channel $\text{Ag}_2\text{Br}^+ + \text{AgBr}$ to lie 0.53 eV below $\text{Ag}_2\text{Br}_2 + \text{Ag}^+$. In the case of Ag_4Br_3^+ , two channels are actually observed, with rates around 45/55. This agrees better to the energetical ordering predicted by the SCP calculation. In Ag_5Br_4^+ , the SCP calculation predicts the $\text{Ag}_2\text{Br}^+ + \text{Ag}_3\text{Br}_3$ as the lowest channel, 0.5 eV below the next higher ones, whereas in the LCP calculation, three and even four channels are close-lying. The experiment only exhibits one channel corresponding to the lowest SCP one. In the case of Ag_6Br_5^+ , two channels are observed with rates around 84/16. Again, this agrees better to the energetical ordering predicted by the SCP calculation. Thus it seems that as already shown on AgBr^+ , the fragmentation energetics is better obtained in the SCP calculation. One should however remain aware that the present analysis neglects possible kinetic effects in the fragmentation processes.

The present work has illustrated that the conformations and stability patterns of silver halide clusters is not reducible to those found for simpler ionic systems such as the alkali halide clusters. For the smallest neutral stoichiometric species up to $n = 3$, the present results agree fairly well with those of Srinivas et al. [18] and Zhang et al. [17]. In the case of Ag_2Br_2^+ , Srinivas et al. mention a reversal of the Ag-Ag distance versus the Br-Br one with respect to the neutral cluster. Our SCP calculation does not provide such a change in agreement with our previous MRPT2 calculation but conversely to the present LCP result. For the larger clusters ($n \geq 4$) the structures proposed by the other authors correspond to structurally excited isomers $\text{Ag}_4\text{Br}_4(\text{c})$, $\text{Ag}_5\text{Br}_5(\text{c})$ and $\text{Ag}_6\text{Br}_6(\text{c})$. However the cyclic structures appear in the present work to be lower in the energy than the former isomers.

In order to check the reliability of the present results and in particular that no artifact was induced by the pseudopotentials, we have achieved for Ag_4Br_4 cluster all-electron B3LYP gradient calculations. We have tested small basis sets such as those used by Zhang et al. [17] comparing the cyclic C_{2v} isomer and the T_d one. Both were found as stable structure and the latter was energetically lower. We then repeated the calculations using larger basis sets, up to a final completely uncontracted set including $17s13p8d1f$ on silver and $12s11p4d$ on bromine. With this extensive basis, we found that the cyclic C_{2v} isomer is below the T_d structure by 0.35 eV. The crucial factor is not the f function

and the actual final ordering is already obtained when decontracting the valence functions and adding some diffuse s and p functions on bromine and silver atoms. This corresponds to the quality of the basis set used in our SCP calculations. As in the calculation of Zhang et al., the present all-electron calculation is non-relativistic, which as previously mentioned, might be questioned for atoms such as bromine or silver. It nevertheless emphasizes the crucial necessity of sufficiently flexible and extended basis sets, especially in the valence and semi-valence region. It is also possible that the cyclic structures were not reached by the local search gradient procedures of Zhang et al. [17] and Srinivas et al. [18]. Interestingly, for some of the species investigated here, the results are very similar to those obtained by Bertolus et al. [31] on $\text{Ag}_n(\text{OH})_n$ and $\text{Ag}_n(\text{OH})_{n-1}^+$ clusters ($n \leq 4$) who also found a cyclic structure for $\text{Ag}_4(\text{OH})_4$. Moreover this cyclic pattern is consistent with early infrared absorption spectra of matrix-isolated noble metal halides [40] assigned by the authors as originating from eight-atom rings for $(\text{CuCl})_4$ and planar geometries for $(\text{CuBr})_{6,7,8}$.

We hope to stimulate experimental investigations on those systems, such as the observation of ionization potentials which have not yet been measured, probably because they lie in the UV region, not easily accessible. The theoretical investigations should also be completed by the extension to larger clusters to understand the geometry transition to the cubic regime. Also, the partitioning of the chemical contributions to the energy in such small clusters should be investigated quantitatively in order to design adequate models to describe the forces and to be used in extensive dynamical or thermodynamical simulations.

REFERENCES

- [1] U. Landman, D. Scharf, and J. Jortner, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1860 (1985).
- [2] J. Rajagopal, R. N. Barnett, A. Nitzan, U. Landman, E. C. Honea, P. Labastie, M. L. Homer, and R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 2933 (1990).
- [3] G. Durand, J. Giraud-Girard, D. Maynau, F. Spiegelmann, F. Calvo, *J. Chem. Phys.*, **110**, 7871 (1999).
- [4] G. Durand, F. Spiegelmann, Ph. Poncharal, P. Labastie, J. M. L'Hermite, M. Sence *J. Chem. Phys.*, **110**, 7884 (1999).
- [5] P. Fayet, F. Granzer, G. Hegenbart, E. Moisar, B. Pischel, and L. Woste, *Z. Phys. D* **3**, 299 (1986).
- [6] M. Mostafavi, J.L. Marignier, J. Amblard, and J. Belloni, *Z. Phys. D* **12**, 31 (1989).
- [7] R.K. Hailstone, D.E. Erdtmann, *J. Appl. Phys.* **76**, 4184 (1994).
- [8] J. Flad, H. Stoll and H. Preuß, *Z. Phys. D* **6**, 193, 287 (1987).
- [9] J. Flad, H. Stoll, A. Nicklass and H. Preuß, *Z. Phys. D* **15**, 79 (1990).
- [10] R.C Baetzold, *J. Phys. Chem.* **101**, 8180 (1997).
- [11] R. Pou-Amérigo, V. Bonačić-Koutecký and P. Fantucci, poster at the TAMC3 conference, Berlin, october 5-9 1999.
- [12] F. Rabilloud, F. Spiegelmann, J. L. Heully, *J. Chem. Phys.* **111**, 8925 (1999).
- [13] C. R. A. Catlow, J. Corish and J. H. Harding and P. W. M. Jacobs, *Phil. Mag. A* **55**, 481 (1987).
- [14] L. Jansen and E. Lombardi, *Phys. Rev. Lett* **12**, 11 (1964).
- [15] N. T. Wilson, M. Wilson, P. A. Madden and C. Pyper, *J. Chem. Phys.* **105**, 11209 (1996).
- [16] C.-H. Kiang, W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **99**, 14334 (1995).
- [17] H. Zang, Z.A. Schelly and D. S. Marynick, *J. Phys. Chem. A* **104**, 6287 (2000).
- [18] S. Srinivas, U.A. Salian and J. Jellinek, in *Metal-Ligand Interactions in Chemistry, Physics and Biology*, 295-324 (2000), N. Russo and D.R. Salahub (eds), U.S. Government. Printed in the Netherlands.

- [19] P.J. Hay, W.R. Wadt *J. Chem. Phys.* **82**, 270 (1985).
- [20] V. Bonačić-Koutecký, J. Pittner, M. Boiron and P. Fantucci *J. Chem. Phys.* **100**, 3876 (1999).
- [21] V. Bonačić-Koutecký, M. Boiron, J. Pittner, P. Fantucci and J. Koutecký, *Eur. Phys. J. D* **9**, 183 (1999).
- [22] D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll and H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **77**, 123 (1990).
- [23] L. Mahé, Ph. D thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse France (1997).
- [24] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuchle, H. Stoll, H. Preuss, *Molecular Physics* **80**, 1431 (1993).
- [25] A. Ramirez-Solis, J. P. Daudey, O. Novaro and M. E. Ruiz, *Z. Phys. D* **15**, 71 (1990).
- [26] Gaussian 98, Revision A.6, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [27] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [28] F. Calvo, Ph. D thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse France (1998).
- [29] V. Bonačić-Koutecký, J. Pittner, J. Koutecký, *Chem. Phys.* **210**, 313 (1996).
- [30] A. Aguado, A. Ayuela, J. M. López and J. A. Alonso, *Phys. Rev B* **58**, 9972 (1998).
- [31] M. Bertolus, V. Brenner and P. Millie, *Eur. Phys. J. D* **11**, 387 (2000).
- [32] V. Beutel, H.-G. Krämer, G.L. Bhale, M. Kuhn, K. Weyers, and W. Demtröder, *J. Chem. Phys.* **98**, 2669 (1993).
- [33] M.D. Morse, *Chem. Rev* **86**, 1049 (1986).

- [34] K.P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and molecular structure*, Vol.4 Constants of diatomic molecules, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1979).
- [35] K.P.R. Nair and J. Hoefft, *Phys. Rev A* **35**, 668 (1987).
- [36] J. Berkowitz, C.H. Batson, G.L. Goodman, *J. Chem. Phys.* **11**, 5829 (1980).
- [37] E. R. Cohen and B. N. Taylor, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, 1795 (1988).
- [38] C. D. Thurmond, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3928 (1953).
- [39] J. M. L'Hermite, F. Rabilloud, L. Marcou, P. Labastie, to be published.
- [40] T.P. Martin and H. Schaber, *J. Chem. Phys.* **73**, 3541 (1980).

TABLES

TABLE I. Equilibrium distances (r_e in a_0) and dissociation energies (D_e in eV) of dimers. Two pseudopotentials on silver are compared. The gaussian atomic basis set includes one f function on silver, except in B3LYP* calculations.

Species		[Ag ¹⁹⁺] core				[Ag ¹¹⁺] core			expt.
		MRPT2	CCSD(T)	B3LYP	B3LYP*	CCSD(T)	B3LYP	B3LYP*	
Ag ₂	r_e	4.78	4.84	4.90	4.91	4.77	5.16	5.16	4.78 ^a
	D_e	1.96	1.64	1.54	1.52	1.50	1.25	1.23	1.66 ^b
AgBr	r_e	4.58	4.58	4.61	4.62	4.70	4.83	4.84	4.52 ^d
	D_e	2.67	2.72	2.63	2.61	2.77	2.74	2.71	3.1 ^e
AgBr ⁺	r_e	5.02	4.95	4.87	4.89	5.35	5.39	5.40	-
	D_e	0.89	0.87	1.01	1.00	0.55	0.56	0.55	1.41 ^f
Br ₂	r_e	4.42	4.38	4.40	4.40				4.31 ^c
	D_e	2.01	1.71	1.92	1.92				1.99 ^c

^aRef. [32]

^bRef. [33]

^cRef. [34]

^dRef. [35]

^eValue of D_0^0 : Ref. [34]

^fEstimation of D_0^0 : Ref. [36]

TABLE II. C_{2v} (or D_{2h}) symmetry optimized geometries of trimers and tetramers clusters. d is the Ag-Br bonding distance (in bohr), α is the $\widehat{AgBrAg}$ angle (in degrees). Two pseudopotentials on silver are compared. The gaussian atomic set includes one f function on silver, except in B3LYP* and CCD* calculations.

Species	[Ag ¹⁹⁺] core						[Ag ¹¹⁺] core							
	MRPT2		B3LYP		B3LYP*		CCD		CCD*		B3LYP		B3LYP*	
	<i>d</i>	<i>α</i>	<i>d</i>	<i>α</i>	<i>d</i>	<i>α</i>	<i>d</i>	<i>α</i>	<i>d</i>	<i>α</i>	<i>d</i>	<i>α</i>	<i>d</i>	<i>α</i>
Ag ₂ Br	5.00	61.0	5.07	61.7	5.07	61.4	5.12	57.8	5.20	62.1	5.27	63.5	5.28	63.4
Ag ₂ Br ⁺	4.80	111.0	4.79	111.6	4.79	111.6	4.87	121.6	4.98	129.6	5.04	127.9	5.04	128.0
Ag ₂ Br ₂	5.10	69.2	5.00	65.6	5.01	65.4	5.05	69.2	5.14	71.1	5.20	71.6	5.20	71.3
Ag ₂ Br ₂ ⁺	4.97	80.2	4.89	82.6	4.90	82.7	5.24	104.4	5.36	110.7	5.38	107.3	5.39	105.9

TABLE III. Adiabatic ionization potential in eV of Ag, AgBr, Ag₂Br and Ag₂Br₂. Two pseudopotentials on silver are compared. The gaussian atomic set include one f function on silver, except in B3LYP* and CCD* calculations.

Species	[Ag ¹⁹⁺] core			[Ag ¹¹⁺] core				expt.
	MRPT2	B3LYP	B3LYP*	CCD	CCD*	B3LYP	B3LYP*	
Ag	7.16	7.97	7.97	6.67	6.40	6.92	6.92	7.58 ^a
AgBr	8.84	9.60	9.58	8.75	8.59	9.10	9.08	9.26 ^b
Ag ₂ Br	5.88	6.61	6.63	5.61	5.32	5.80	5.80	
Ag ₂ Br ₂	8.78	8.98	8.98	8.78	8.60	8.66	8.66	

^aRef. [37]

^bEstimation, Ref. [36].

TABLE IV. Symmetry and relative energies (in eV) for neutral clusters B3LYP optimized structures using two core pseudopotential on silver. A dash means that the structure is not a minimum.

Cluster		Symmetry	[Ag ¹⁹⁺]	[Ag ¹¹⁺]
Ag ₂ Br ₂	a	D_{2h}	0.00	0.00
Ag ₃ Br ₃	a	D_{3h}	0.00	0.00
	b	C_{2v}	-	0.55
Ag ₄ Br ₄	a	C_{2v}	0.00	0.31
	b	C_s	0.85	-
	c	T_d	1.07	0.00
Ag ₅ Br ₅	a	C_1	0.00	0.44
	b	C_s	0.52	0.68
	c	C_s	0.75	0.00
	d	C_{4v}	0.93	-
Ag ₆ Br ₆	a	C_{3v}	0.00	0.14
	b	D_{3d}	0.21	0.00
	c	C_{2v}	0.28	-
	d	D_{2h}	-	0.14
Ag ₂ Br	a	C_{2v}	0.00	0.00
	b	$D_{\infty h}$	0.31	0.21
Ag ₃ Br ₂	a	C_{2v}	0.00	0.00
	b	C_s	0.72	0.30
Ag ₄ Br ₃	a	$C_{3v}-C_s^*$	0.00	0.05
	b	C_{2v}	0.31	0.27
	c	C_{3v}	0.73	0.00
Ag ₅ Br ₄	a	C_{4v}	0.00	0.15
	b	$C_s-C_{2v}^{**}$	0.54	0.46
	c	C_{2v}	1.26	0.00
	d	C_{3v}	1.57	0.15

*The structure of Ag₄Br₃ (a) has C_{3v} symmetry using the [Ag¹⁹⁺] core pseudopotential. With the [Ag¹¹⁺] core pseudopotential, the symmetry is C_s .

**The structure of Ag₅Br₄ (b) is planar using the [Ag¹¹⁺] core pseudopotential (C_{2v} symmetry). With the [Ag¹⁹⁺] core pseudopotential, the geometry is not planar and the symmetry is C_s .

TABLE V. Symmetry and relative energies (in eV) for positively charged clusters B3LYP optimized structures using two core pseudopotential on silver. A dash means that the structure is not a minimum.

Cluster		Symmetry	[Ag ¹⁹⁺]	[Ag ¹¹⁺]
Ag ₂ Br ₂ ⁺	a	$D_{2h}^* C_{2v}^*$	0.00	0.00
	b	C_s	0.13	0.38
Ag ₃ Br ₃ ⁺	a	C_{2v}	0.00	0.18
	b	C_s	0.43	0.00
Ag ₄ Br ₄ ⁺	a	D_{4h}	0.00	0.74
	b	C_s	0.47	0.83
	c	C_{2v}	0.74	0.00
Ag ₂ Br ⁺	a	C_{2v}	0.00	0.00
Ag ₃ Br ₂ ⁺	a	C_{2h}	0.00	-
	b	C_{3v}	0.20	0.00
	c	C_s	0.33	0.21
	d	$D_{\infty h}$	-	0.32
Ag ₄ Br ₃ ⁺	a	C_{2v}	0.00	0.20
	b	C_s	0.15	0.63
	c	C_{3v}	0.15	0.00
	d	C_{2v}	0.29	0.72
Ag ₅ Br ₄ ⁺	a	C_{2v}	0.00	0.19
	b	C_s	0.72	-
	c	C_{3v}	1.30	0.28
	d	C_s	-	0.00
	e	C_{4v}	-	0.13

*The structure of Ag₂Br₂⁺ is a planar rhombus using the [Ag¹⁹⁺] core pseudopotential (D_{2h} symmetry). With the [Ag¹¹⁺] core pseudopotential, the geometry is not planar and the symmetry is C_{2v} .

TABLE VI. B3LYP fragmentation energies (in eV) for the energetically lowest dissociation channels of neutral Ag_nBr_n and $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}$ clusters. Calculations have been performed using two pseudopotential on silver.

parent	fragments	$[\text{Ag}^{19+}]$	$[\text{Ag}^{11+}]$
AgBr	$\text{Ag} + \text{Br}$	2.61	2.71
	$\text{Ag}^+ + \text{Br}^-$	7.06	6.12
Ag_2Br_2	$2 \times \text{AgBr}$	1.56	1.68
	$\text{Ag}_2\text{Br} + \text{Br}$	3.42	3.65
Ag_3Br_3	$\text{Ag}_2\text{Br}_2 + \text{AgBr}$	2.30	1.66
	$\text{Ag}_3\text{Br}_2 + \text{Br}$	3.80	3.72
Ag_4Br_4	$\text{Ag}_3\text{Br}_3 + \text{AgBr}$	1.55	1.62
	$2 \times \text{Ag}_2\text{Br}_2$	2.29	1.61
	$\text{Ag}_4\text{Br}_3 + \text{Br}$	4.43	3.94
Ag_5Br_5	$\text{Ag}_3\text{Br}_3 + \text{Ag}_2\text{Br}_2$	1.35	1.29
	$\text{Ag}_4\text{Br}_4 + \text{AgBr}$	1.36	1.34
	$\text{Ag}_5\text{Br}_4 + \text{Br}$	3.40	3.78
Ag_6Br_6	$2 \times \text{Ag}_3\text{Br}_3$	0.42	1.45
	$\text{Ag}_4\text{Br}_4 + \text{Ag}_2\text{Br}_2$	1.17	1.49
	$\text{Ag}_5\text{Br}_5 + \text{AgBr}$	1.37	1.83
	$\text{Ag}_6\text{Br}_5 + \text{Br}$		3.81
Ag_2Br	$\text{AgBr} + \text{Ag}$	0.75	0.73
	$\text{Ag}_2 + \text{Br}$	1.84	2.21
Ag_3Br_2	$\text{Ag}_2\text{Br}_2 + \text{Ag}$	1.11	0.65
	$\text{Ag}_2\text{Br} + \text{AgBr}$	1.92	1.59
Ag_4Br_3	$\text{Ag}_3\text{Br}_3 + \text{Ag}$	0.35	0.39
	$\text{Ag}_3\text{Br}_2 + \text{AgBr}$	1.54	1.40
	$\text{Ag}_2\text{Br}_2 + \text{Ag}_2\text{Br}$	1.90	1.32
Ag_5Br_4	$\text{Ag}_4\text{Br}_4 + \text{Ag}$	0.57	0.27
	$\text{Ag}_3\text{Br}_3 + \text{Ag}_2\text{Br}$	1.37	1.16
	$\text{Ag}_3\text{Br}_2 + \text{Ag}_2\text{Br}_2$	1.75	1.23
	$\text{Ag}_4\text{Br}_3 + \text{AgBr}$	2.39	1.50

TABLE VII. B3LYP fragmentation energies (in eV) for the energetically lowest dissociation channels of Ag_nBr_n^+ and $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$ clusters. Calculations have been performed using two pseudopotential on silver. We also report the fragmentation rates, when available, observed in recent experiment (Ref. [39]).

parent	fragments	$[\text{Ag}^{19+}]$	$[\text{Ag}^{11+}]$	expt.
AgBr^+	$\text{Ag}^+ + \text{Br}$	1.00	0.55	
Ag_2Br_2^+	$\text{Ag}_2\text{Br}^+ + \text{Br}$	1.07	0.81	
	$\text{AgBr}^+ + \text{AgBr}$	2.16	2.10	
Ag_3Br_3^+	$\text{Ag}_3\text{Br}_2^+ + \text{Br}$	1.21	0.79	
	$\text{Ag}_2\text{Br}_2^+ + \text{AgBr}$	1.79	1.59	
	$\text{Ag}_2\text{Br}_2 + \text{AgBr}^+$	2.39	2.01	
Ag_4Br_4^+	$\text{Ag}_4\text{Br}_3^+ + \text{Br}$	1.48	0.76	
	$\text{Ag}_3\text{Br}_3^+ + \text{AgBr}$	1.91	1.77	
	$\text{Ag}_3\text{Br}_3 + \text{AgBr}^+$	1.99	2.13	
	$\text{Ag}_2\text{Br}_2 + \text{Ag}_2\text{Br}_2^+$	2.14	1.69	
Ag_2Br^+	$\text{AgBr} + \text{Ag}^+$	2.10	1.85	100%
	$\text{AgBr}^+ + \text{Ag}$	3.70	4.01	
Ag_3Br_2^+	$\text{Ag}_2\text{Br}^+ + \text{AgBr}$	1.65	1.60	100%
	$\text{Ag}_2\text{Br}_2 + \text{Ag}^+$	2.18	1.78	
	$\text{Ag}_2\text{Br}_2^+ + \text{Ag}$	3.19	3.51	
Ag_4Br_3^+	$\text{Ag}_3\text{Br}_3 + \text{Ag}^+$	1.66	1.92	45%
	$\text{Ag}_3\text{Br}_2^+ + \text{AgBr}$	1.78	1.81	55%
	$\text{Ag}_2\text{Br}_2 + \text{Ag}_2\text{Br}^+$	1.87	1.74	
	$\text{Ag}_3\text{Br}_3^+ + \text{Ag}$	3.18	3.73	
Ag_5Br_4^+	$\text{Ag}_3\text{Br}_3 + \text{Ag}_2\text{Br}^+$	1.66	1.59	100%
	$\text{Ag}_4\text{Br}_4 + \text{Ag}^+$	2.21	1.81	
	$\text{Ag}_4\text{Br}_3^+ + \text{AgBr}$	2.25	1.51	
	$\text{Ag}_3\text{Br}_2^+ + \text{Ag}_2\text{Br}_2$	2.32	1.65	
	$\text{Ag}_4\text{Br}_4^+ + \text{Ag}$	3.37	3.47	
Ag_6Br_5^+	$\text{Ag}_5\text{Br}_4^+ + \text{AgBr}$	Δ^*	$\Delta'^* + 0.16$	84%
	$\text{Ag}_3\text{Br}_2^+ + \text{Ag}_3\text{Br}_3$	$\Delta + 0.02$	$\Delta' + 0.15$	16%
	$\text{Ag}_2\text{Br}^+ + \text{Ag}_4\text{Br}_4$	$\Delta + 0.11$	$\Delta' + 0.13$	
	$\text{Ag}_4\text{Br}_3^+ + \text{Ag}_2\text{Br}_2$	$\Delta + 0.53$	Δ'	
	$\text{Ag}^+ + \text{Ag}_5\text{Br}_5$	$\Delta + 0.84$	$\Delta' + 0.64$	

* The energy of Ag_6Br_5^+ is not known, nevertheless we can calculate the dissociation energy to a constant Δ in SCP and Δ' in LCP calculations respectively.

TABLE VIII. B3LYP dipole moment μ of neutral silver bromide clusters in Debye. Calculations have been performed using two pseudopotential on silver. The clusters not reported in the table, namely $\text{Ag}_2\text{Br}_2(\text{a})$, $\text{Ag}_3\text{Br}_3(\text{a})$, $\text{Ag}_4\text{Br}_4(\text{a and c})$, Ag_6Br_6 (a-d) and $\text{Ag}_2\text{Br}(\text{b})$ have a zero dipole moment due to symmetry. A dash means that the structure is not a minimum.

Cluster		μ (Debye)	
		B3LYP $[\text{Ag}^{19+}]$ core	B3LYP $[\text{Ag}^{11+}]$ core
AgBr	a	5.34	7.10
Ag_3Br_3	b	-	6.46
Ag_4Br_4	b	6.32	-
Ag_5Br_5	a	0.16	0.27
	b	6.52	8.76
	c	1.23	2.18
	d	5.62	-
Ag_2Br	a	2.75	4.02
Ag_3Br_2	a	2.82	3.60
	b	2.11	2.47
Ag_4Br_3	a	1.57	2.27
	b	0.22	0.38
	c	2.23	3.11
Ag_5Br_4	a	1.06	0.95
	b	0.45	0.26
	c	1.27	0.79
	d	0.61	0.59

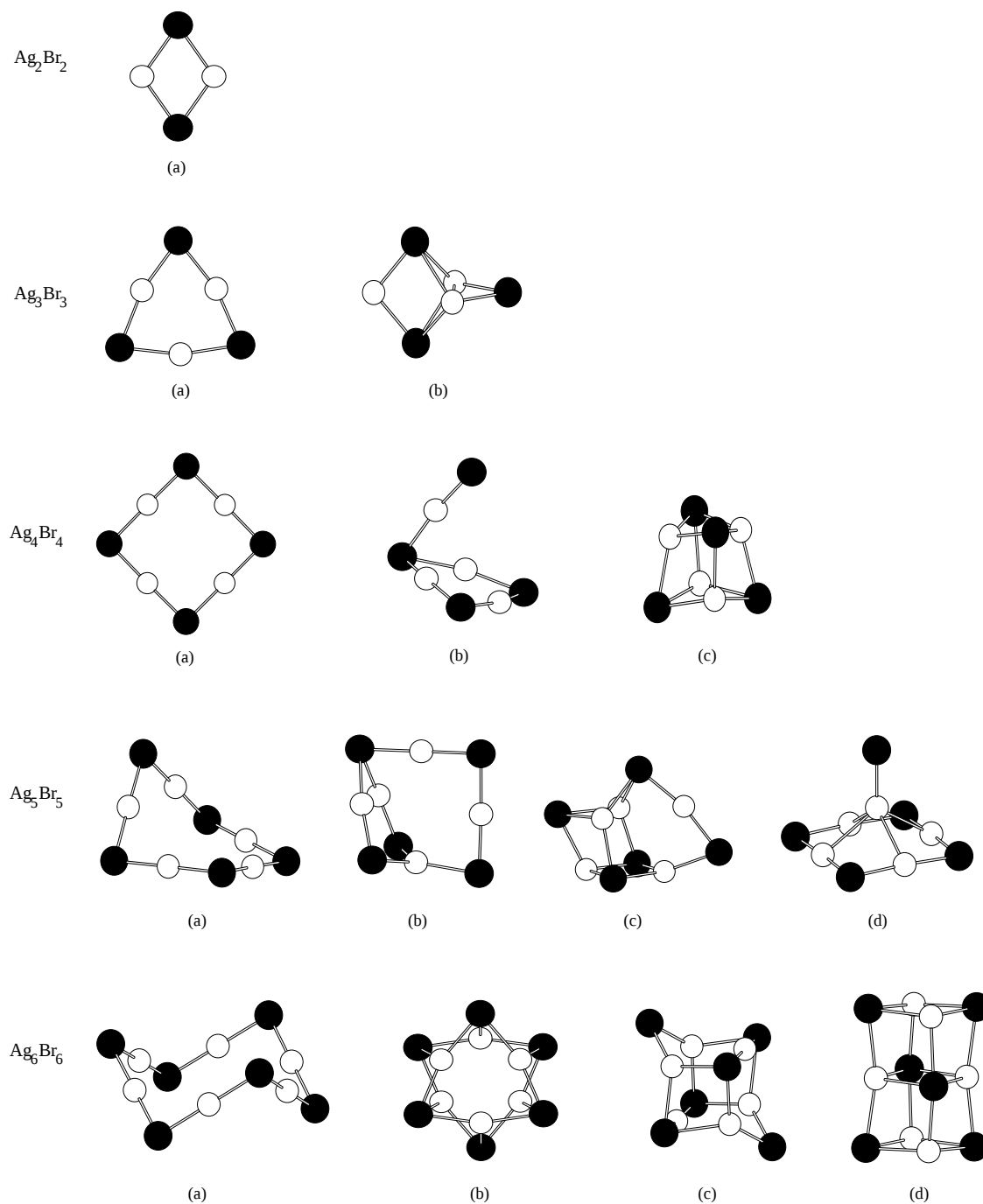


FIG. 1. Optimal geometries of neutral Ag_nBr_n clusters. The small white spheres represent silver atoms, the dark large spheres represent bromine atoms.

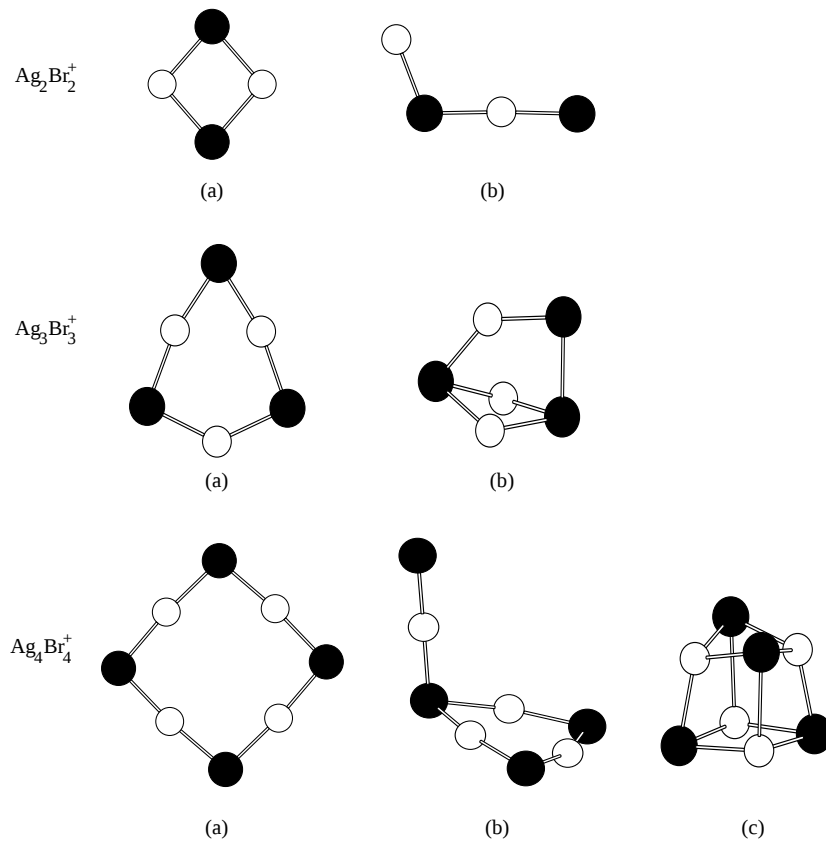
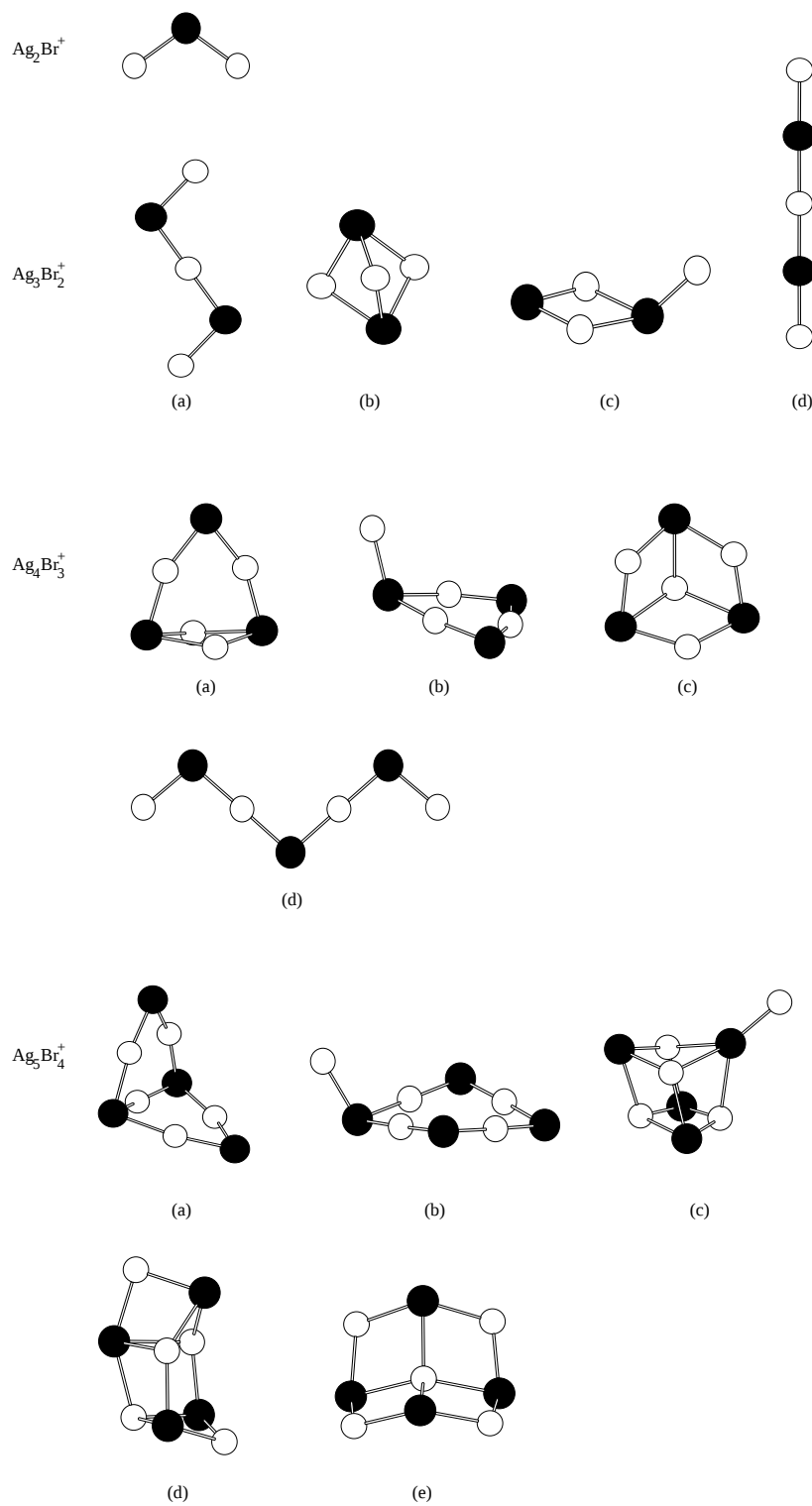


FIG. 2. Optimal geometries of neutral Ag_nBr_n^+ clusters. The small white spheres represent silver atoms, the dark large spheres represent bromine atoms.

FIG. 3. Optimal geometries of neutral $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$ clusters.

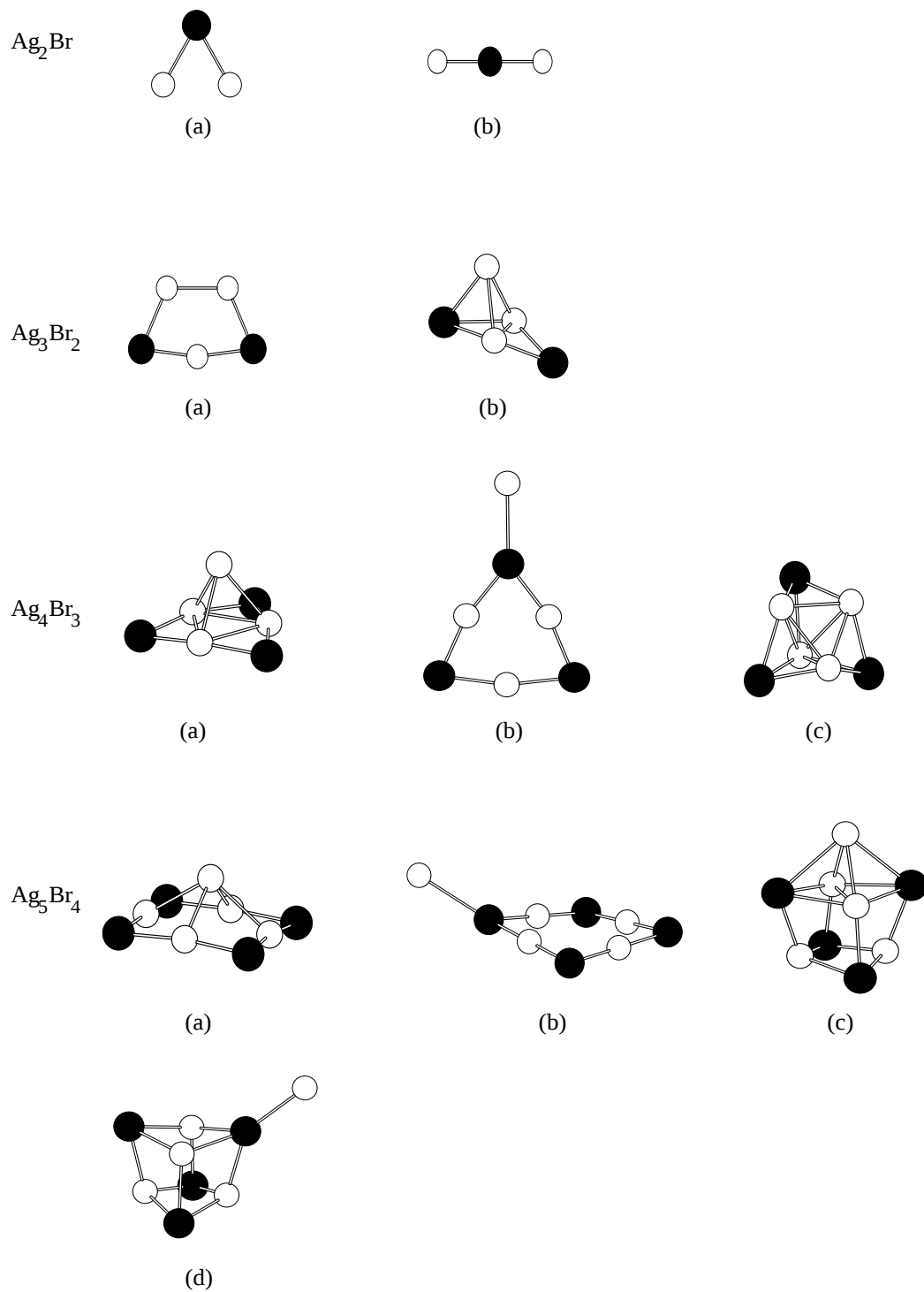
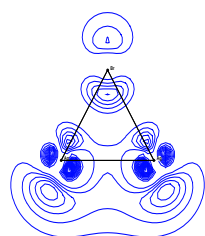
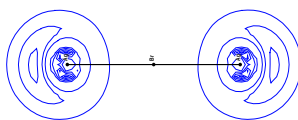
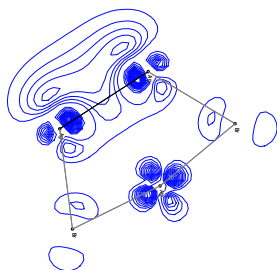
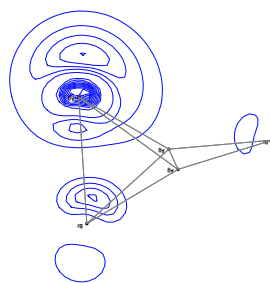
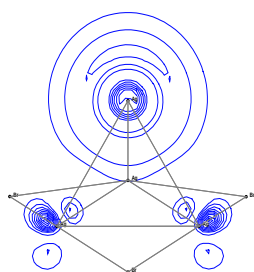
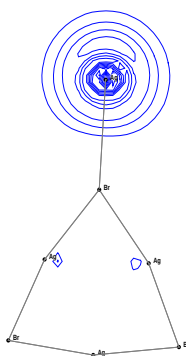
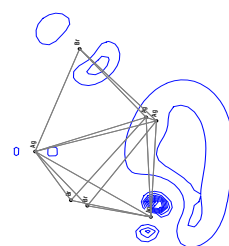
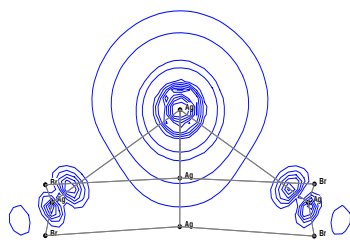
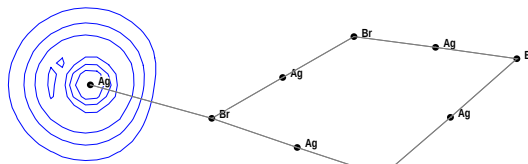
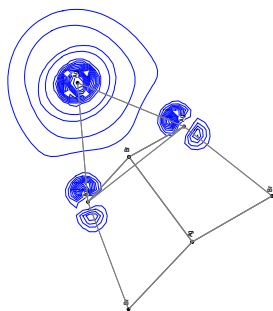
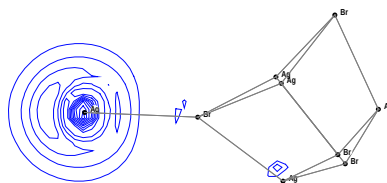


FIG. 4. Optimal geometries of neutral $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$ clusters.

 Ag_2Br (a) Ag_2Br (b) Ag_3Br_2 (a) Ag_3Br_2 (b) Ag_4Br_3 (a) Ag_4Br_3 (b) Ag_4Br_3 (c)FIG. 5. Density contour plot of the excess electron orbital in $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}$ clusters for $n=2,3$

and 4.

 Ag_5Br_4 (a) Ag_5Br_4 (b) Ag_5Br_4 (c) Ag_5Br_4 (d)FIG. 6. Density contour plot of the excess electron orbital in Ag_5Br_4 isomers.

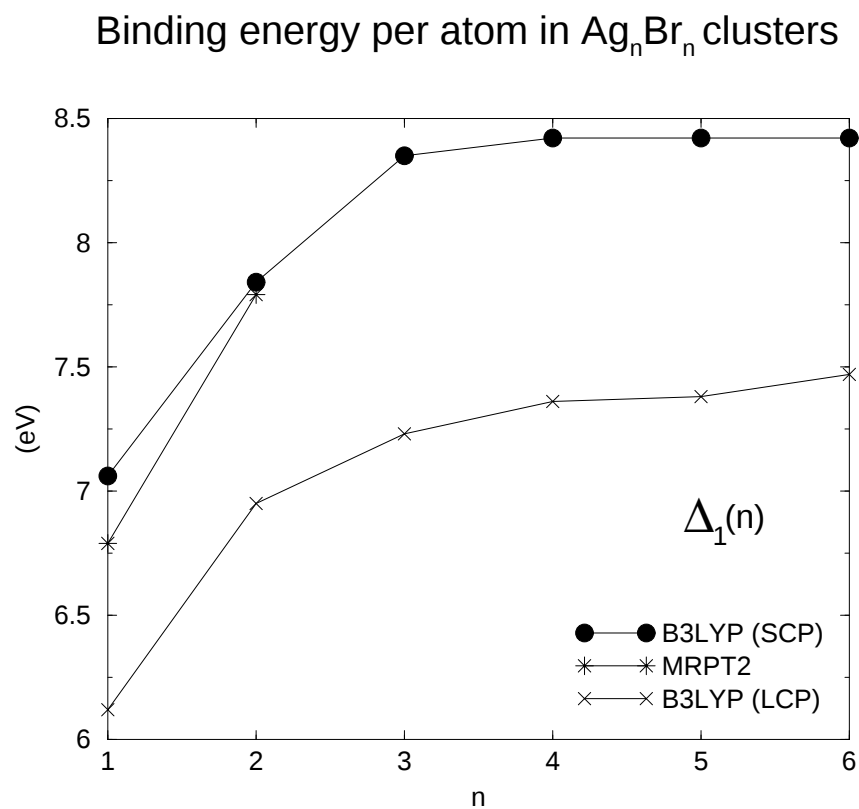


FIG. 7. Binding energy per atom in Ag_nBr_n clusters Δ_1 as a function of size. B3LYP (SCP): filled circle; B3LYP (LCP): cross; MRPT2 (from Ref. [12]): star.

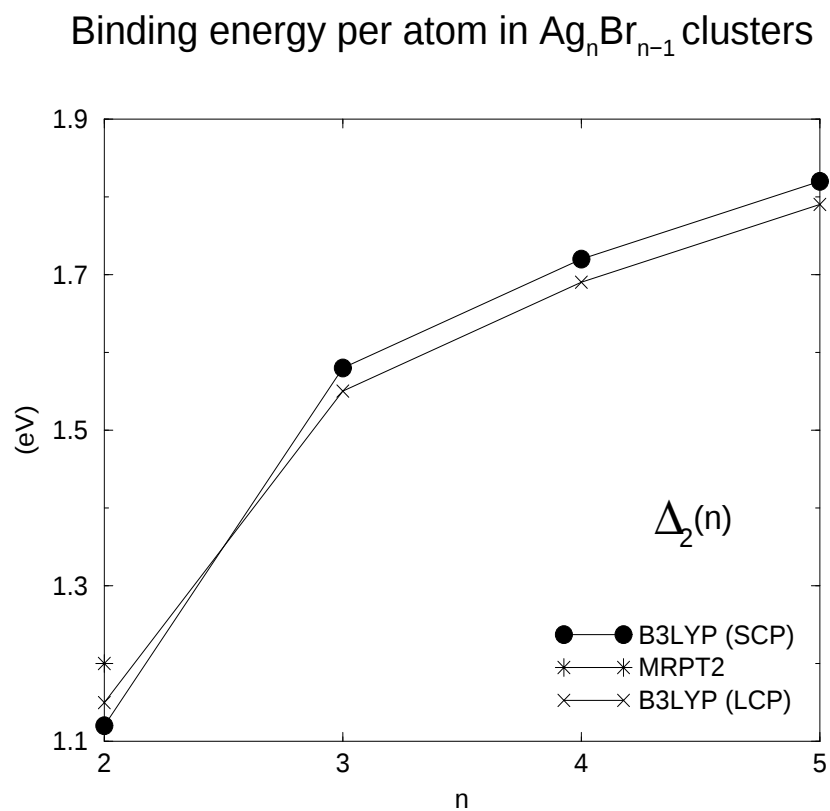


FIG. 8. Binding energy per atom in $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}$ clusters Δ_2 as a function of size. B3LYP (SCP): filled circle; B3LYP (LCP): cross; MRPT2 (from Ref. [12]): star.

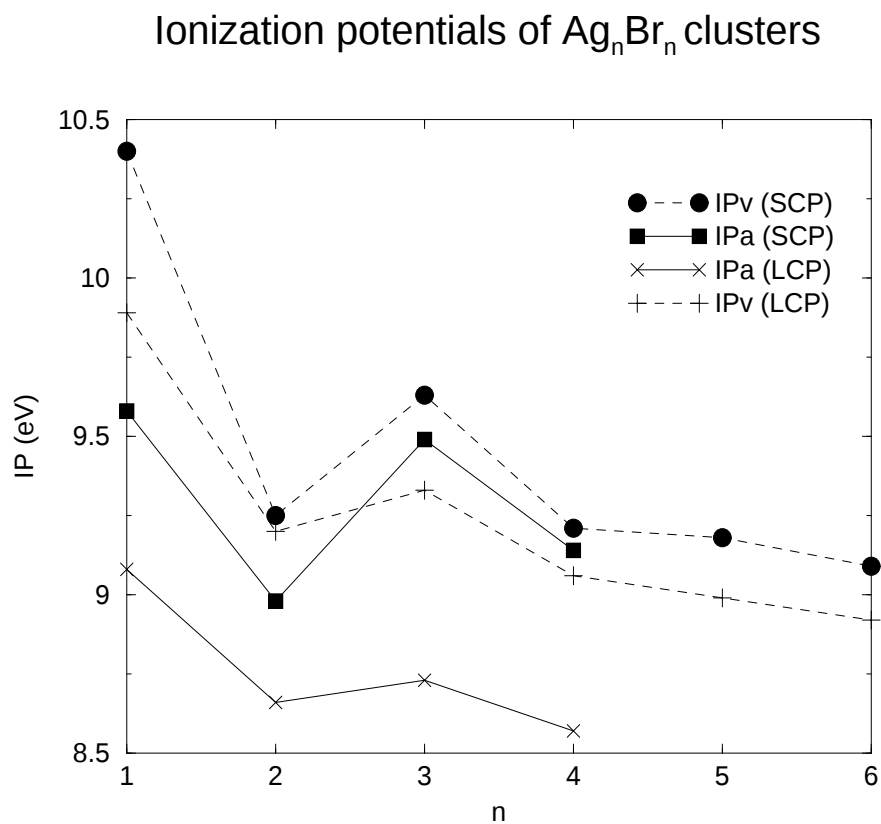


FIG. 9. B3LYP adiabatic (IPa) and vertical (IPv) ionization potential of Ag_nBr_n clusters. Dashed lines refer to IPv (filled circle: SCP calculation; cross: LCP calculation). Continuous lines refer to IPa (filled square: SCP calculation; cross: LCP calculation).

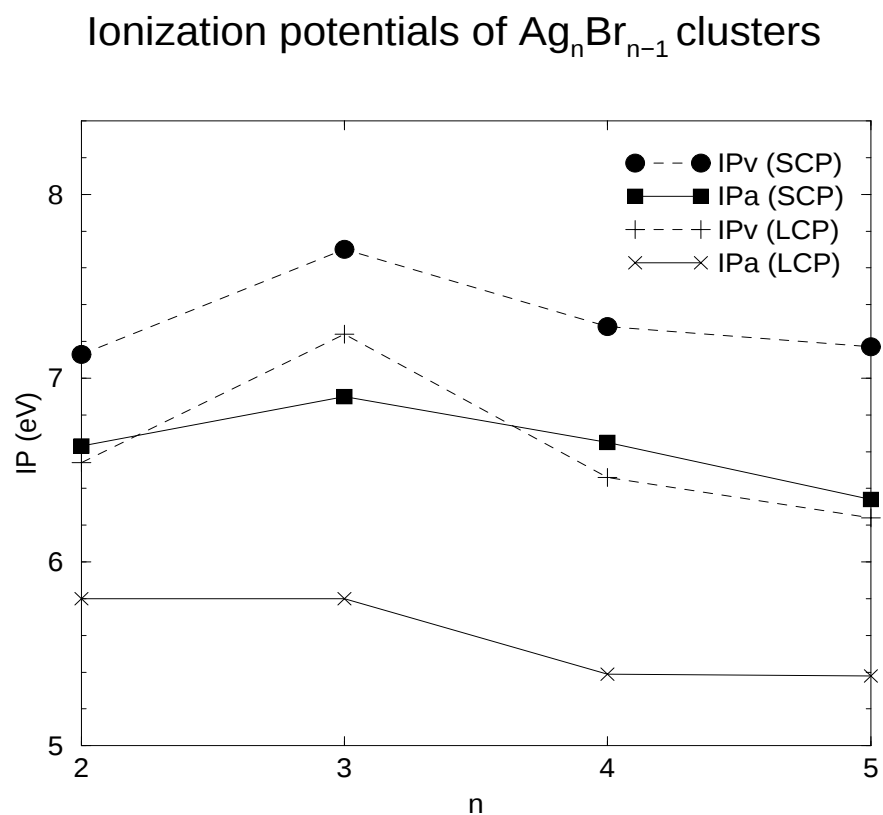
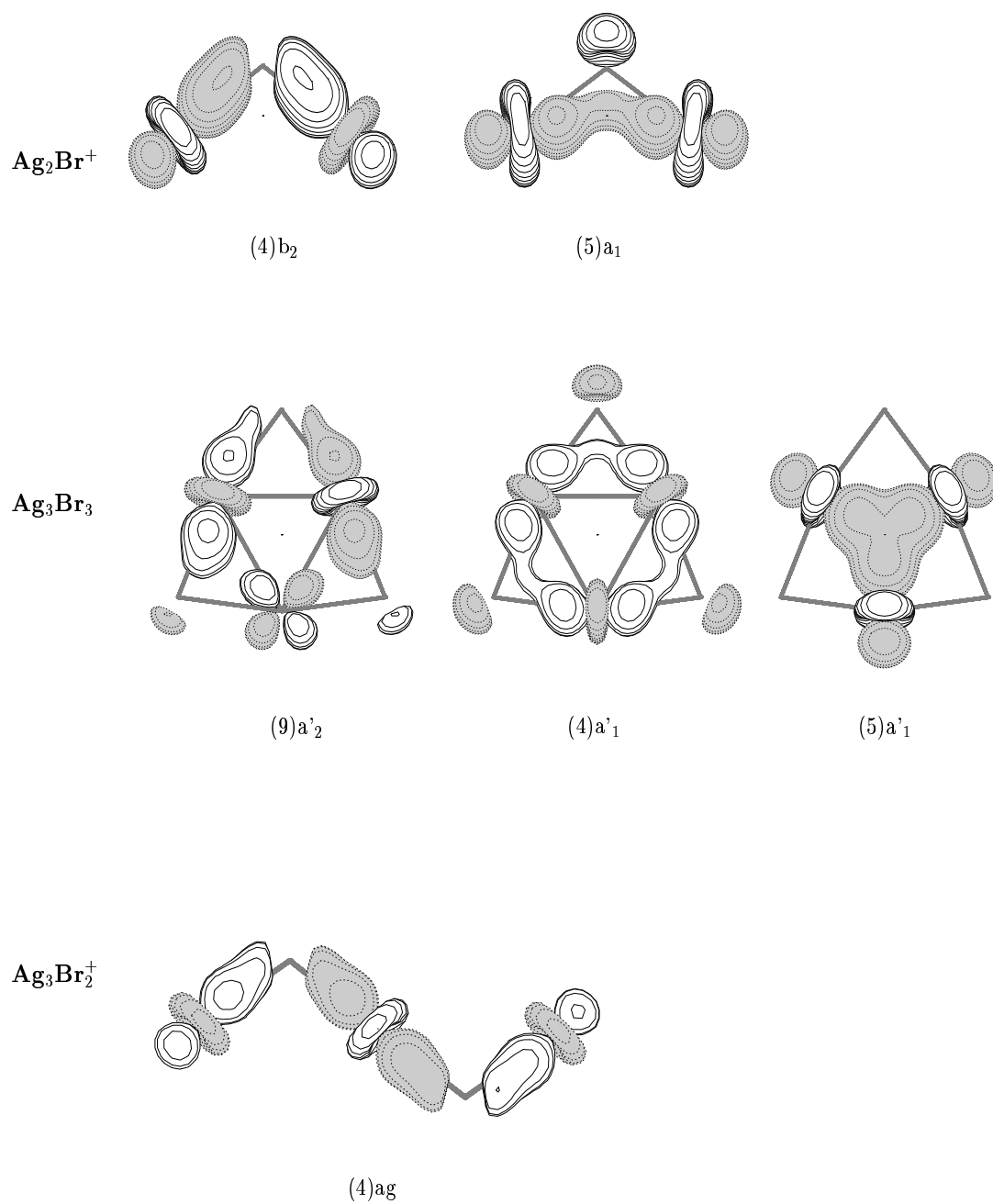


FIG. 10. B3LYP adiabatic (IPa) and vertical (IPv) ionization potential of $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}$ clusters. Dashed lines refer to IPv (filled circle: SCP calculation; cross: LCP calculation). Continuous lines refer to IPa (filled square: SCP calculation; cross: LCP calculation).

FIG. 11. Molecular orbitals contour plots of Ag_2Br^+ , Ag_3Br_3 and Ag_3Br_2^+ .

5.3.3 Comparaison théorie expérience

Dans le paragraphe précédent, nous avons présenté une étude des propriétés électroniques et structurales des agrégats $\text{Ag}_n\text{Br}_p^{(+)}$ ($n \leq 6, p = n, n - 1$) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les résultats sont très différents pour $n > 3$ selon que l'argent est traité avec un pseudo-potentiel à 19 électrons (calculs désignés par SCP pour small core pseudopotential) ou avec un pseudo-potentiel à 11 électrons (calculs désignés par LCP pour large core pseudopotential).

Les isomères les plus stables ont des structures bi-dimensionnelles dans les calculs SCP alors qu'ils ont des structures tri-dimensionnelles dans les calculs LCP. Les structures des agrégats Ag_nBr_n et Ag_nBr_n^+ sont cycliques dans les calculs SCP alors qu'elles sont de type cubique dans les calculs LCP. Les structures des agrégats avec un atome d'argent en excédent sont formées à partir de cycles Ag_3Br_3 ou Ag_4Br_4 dans les calculs SCP alors qu'elles sont très compactes avec une base de type cubique dans les calculs LCP.

Au niveau expérimental, nous disposons des voies de fragmentation des agrégats $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$ en agrégats positifs. Dans tous les cas étudiés, les fragmentations observées expérimentalement correspondent aux voies de dissociation les plus basses des calculs SCP, et ne correspondent pas aux voies les plus basses des calculs LCP pour $n > 3$. Notons que les calculs ne tiennent pas compte d'éventuelles barrières d'énergie. Toutefois les résultats expérimentaux sont en très bon accord avec les calculs SCP et peuvent valider la fiabilité de ces derniers au détriment des calculs LCP.

Par conséquent les calculs SCP semblent plus fiables que les calculs LCP et peuvent servir de référence pour développer des potentiels modèles (chapitre 6).

5.4 Analyse orbitalaire

Nous présentons ici les orbitales moléculaires de la molécule diatomique AgBr et de quelques petits agrégats dans le but de mieux comprendre la nature des liaisons moléculaires. Ces orbitales sont les orbitales Kohn-Sham issus des calculs DFT, par conséquent il convient d'être prudent quant à leur signification même si elles peuvent être utilisées pour des descriptions qualitatives [90]. Toutefois, nous avons constaté que ces orbitales sont semblables à celles issues des calculs CASSCF présentés dans le paragraphe 2.2. Nous donnerons à la fois les orbitales issues des calculs utilisant un pseudo-potentiel à 19 électrons sur l'argent et un pseudo-potentiel à 11 électrons. Par ailleurs, nous reprendrons la notation du paragraphe 2.3 pour désigner ces calculs, à savoir SCP (pour small core pseudopotential) pour les calculs à 19 électrons sur l'argent, et LCP (pour large core pseudopotential) pour les calculs à 11 électrons.

Les orbitales de la molécule diatomique AgBr issues du calcul SCP sont données sur la figure 5.5. Les treize orbitales occupées par les 26 électrons (19 pour l'argent, 7 pour le brome) traités explicitement dans le calcul sont représentées. Les orbitales moléculaires restent assez proches des orbitales atomiques exceptées dans quelques cas. Appelons z l'axe de la molécule. Les orbitales 4σ et 5σ font apparaître un couplage entre l'orbitale d_{z^2} de l'argent et l'orbitale p_z du brome favorisé par un fort recouvrement. En analysant les composantes des fonctions d'onde, on constate qu'une partie non négligeable de ces orbitales provient de gaussiennes de type s sur l'argent. Ceci signifie qu'il y a un dépeuplement de l'orbitale $4d_{z^2}$ en faveur de l'orbitale $5s$. Par conséquent, la configuration $4d^9 5s^1$ de Ag^+ joue un rôle dans la liaison bien qu'elle soit très au dessus de la configuration fondamentale $4d^{10} 5s^0$ (environ 5 eV). L'analyse de population indique qu'une densité de 0.04 électron est ainsi transféré de l'orbitale $4d_{z^2}$ vers l'orbitale $5s$. Une partie de la densité électronique sur l'orbitale $5s$ provient donc du dépeuplement de l'orbitale $4d$, toutefois ce dépeuplement reste très faible devant la population totale de l'orbitale $5s$ (0.4 électron). La liaison Ag-Br est donc essentiellement ionique mais nettement moins que dans les systèmes d'halogénures d'alcalins. Notons que la fraction de l'électron $5s$ restant sur l'argent pourrait entraîner dans les agrégats un début de liaison entre les atomes d'argent, ce qui se traduirait alors sur les structures par un rapprochement des atomes d'argent. Toutefois cet effet ne semble pas jouer un rôle prédominant excepté peut-être pour quelques agrégats dans lesquels les distances Ag-Ag sont particulièrement petites, comme par exemple Ag_2Br_2 où les atomes d'argent sont distants de 5.41 ua. Enfin notons que le phénomène de dépeuplement des orbitales d observé ici a déjà été mis en évidence dans les liaisons Ag-OH [126] et aussi dans des composés de cuivre [127]. Les auteurs ont indiqué que ce phénomène permet une diminution de la répulsion entre les orbitales d pleines et les orbitales non liantes de l'oxygène.

Dans les calculs LCP, les deux dernières orbitales σ occupées ne mettent pas en évidence de couplage entre l'orbitale $4d_{z^2}$ de l'argent et l'orbitale $4p_z$ du brome (figure 5.6). Par ailleurs, il n'y a pas de dépeuplement de l'orbitale d vers l'orbitale $5s$.

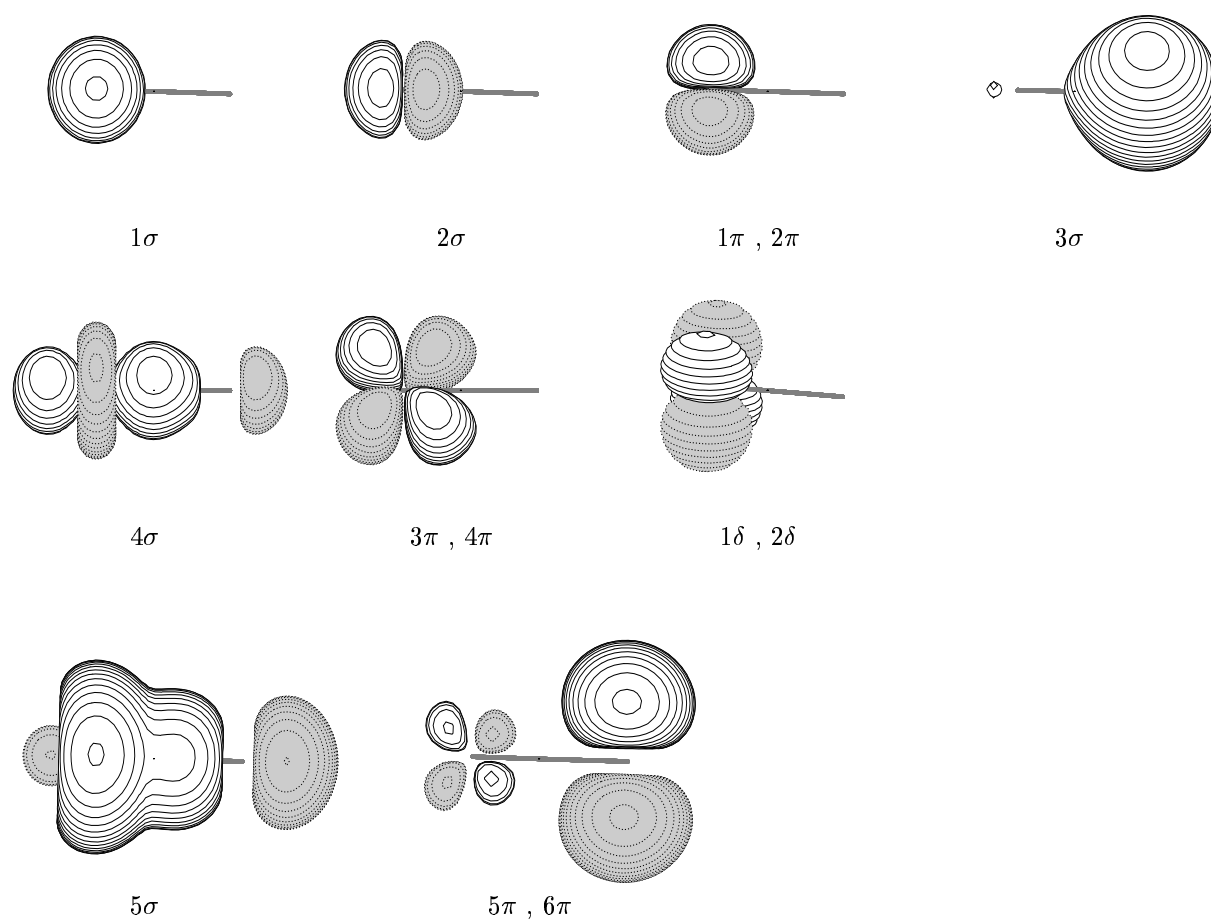


FIG. 5.5 – Orbitales de AgBr avec un calcul B3LYP et en utilisant un pseudo-potentiel à 19 électrons sur l'argent. Sur chaque dessin l'argent est à gauche, le brome est à droite.



FIG. 5.6 – Les deux orbitales dans la symétrie σ les plus hautes occupées en utilisant un pseudo-potentiel à 11 électrons sur l'argent. Sur chaque dessin l'argent est à gauche, le brome est à droite.

Les orbitales σ de AgBr_2^- issus du calcul SCP font apparaître des couplages entre l'orbitale d_{z^2} de l'argent et les orbitales p_z du brome semblables à ceux rencontrés sur AgBr (figure 5.7). Par contre, dans le calcul LCP ce couplage est très faible (figure 5.8).

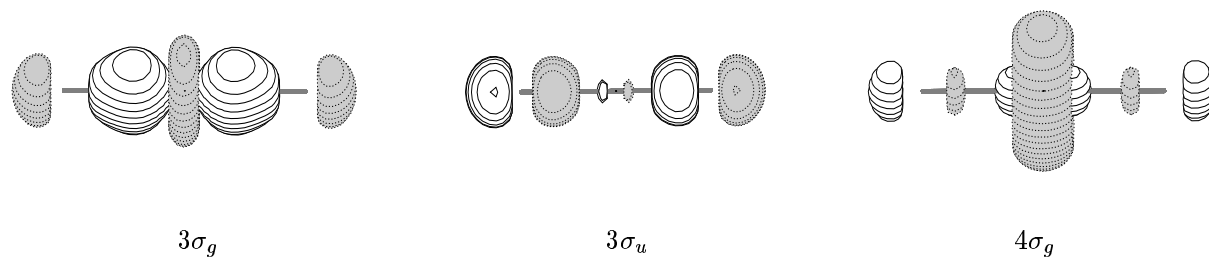


FIG. 5.7 – Orbitales σ de AgBr_2^- en utilisant le pseudo-potential à 19 électrons sur l'argent.

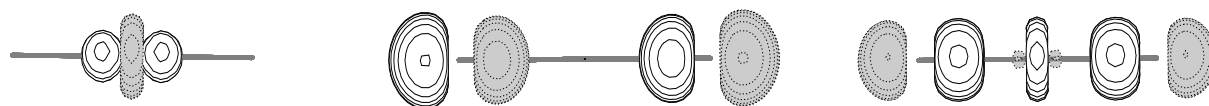


FIG. 5.8 – Orbitales σ de AgBr_2^- en utilisant le pseudo-potential à 11 électrons sur l'argent.

Quelques orbitales représentatives de Ag_2Br^+ issues d'un calcul SCP sont données sur la figure 5.9. On constate la encore des couplages à trois corps entre les orbitales de type d_σ de l'argent et les orbitales p du brome. Les deux orbitales p du plan de la molécule participent cette fois-ci aux couplages avec les orbitales d_σ (voir les orbitales $4b_2$ et $5a_1$). Ces couplages sont inexistantes dans les calculs LCP. Par ailleurs, l'angle $\widehat{\text{AgBrAg}}$ est plus grand dans les calculs LCP que dans les calculs SCP, respectivement 128 et 112 degrés, ce qui se traduit par une distance Ag-Ag nettement plus grande dans les calculs LCP, respectivement 9.1 ua contre 7.9 ua. Ceci est en accord avec le fait que le couplage vu sur l'orbitale $5a_1$ est moins fort dans les calculs LCP que dans les calculs SCP.

Les structures des orbitales moléculaires des agrégats plus gros font apparaître les mêmes couplages de symétrie σ que ceux que nous venons de voir sur les petits agrégats. En particulier, les couplages sur l'axe moléculaire dans AgBr_2^- sont visibles dans tous les agrégats contenant des sous-structures linéaires BrAgBr , par exemple les agrégats cycliques Ag_nBr_n $n \geq 3$ ou encore l'isomères (a) de Ag_3Br_2^+ et l'isomère (d) de Ag_4Br_3^+ . Par ailleurs tous ces isomères

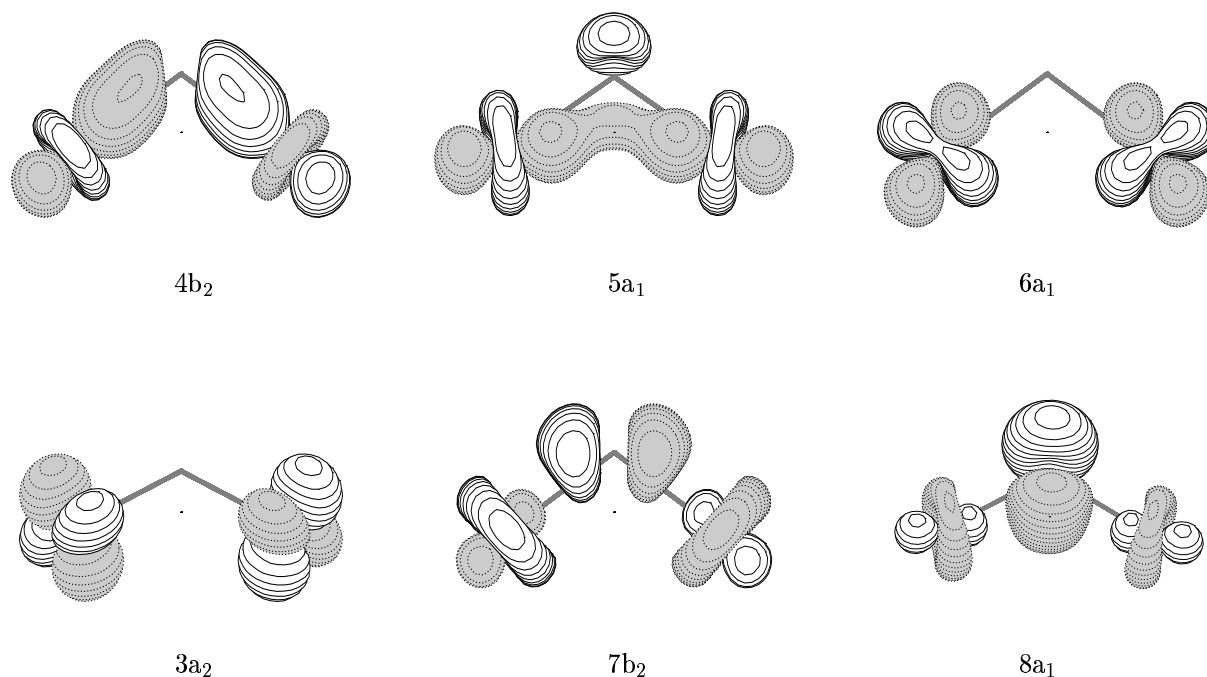


FIG. 5.9 – Quelques orbitales moléculaires de Ag_2Br^+ obtenues en utilisant le pseudo-potential à 19 électrons sur l'argent.

sont également composés de sous structures AgBrAg pliées avec un angle proche de 110 degrés similaire à la structure de Ag_2Br^+ .

5.5 Transition vers le solide

Le bromure d'argent cristallise dans un réseau cubique de type NaCl où chaque anion (ou cation) est entouré de six cations (anions) avec une distance Ag^+-Br^- de 5.42 ua [128]. Pour les agrégats que nous avons étudiés jusqu'à Ag_6Br_6 les isomères de type cubique sont stables mais ne sont pas les plus stables au détriment de structures cycliques (résultats avec le pseudo-potential à 19 électrons sur l'argent). Il serait intéressant d'étudier les agrégats un peu plus gros pour caractériser cette transition structurale. Les calculs *ab initio* que nous avons effectués sont trop coûteux pour étudier des agrégats de plus d'une dizaine d'atomes. Par conséquent, il faut utiliser une autre méthode pour étudier les agrégats de grande taille, par exemple développer un potentiel modèle simple. Ceci est l'objet du chapitre suivant.

Parmi les agrégats de grande taille, on peut noter que l'un d'entre eux joue un rôle particulier. Il s'agit de $\text{Ag}_{14}\text{Br}_{13}^+$. En effet, les spectres de masses expérimentaux montrent que cet agrégat est particulièrement stable (voir chapitre 2). Or, on sait que dans les systèmes très ioniques comme les halogénures d'alcalins $\text{M}_n\text{X}_{n-1}^+$, $n=14$ est un nombre magique caractéristique associé à une structure cubique $3 \times 3 \times 3$ qui maximise l'énergie coulombienne. Nous avons

testé cette structure cubique avec un calcul DFT/B3LYP dans une base réduite (5s5p5d/3s3p2d sur Ag et 4s5p/2s2p sur Br) en symétrie c1. La structure est trouvée stable avec une énergie de cohésion par rapport aux ions Ag^+ et Br^- de 4.03 eV (figure 5.10). On note quelques déformations par rapport à un cube parfait puisque les distances Ag-Br centrales sont plus grandes que celles sur les arêtes (5.55 ua contre 5.18 ua). Nous ne pouvons donc pas affirmer que cette structure est la plus stable car nous n'avons pas testé d'autres isomères.

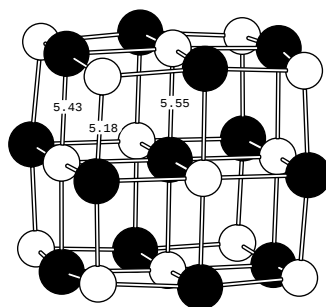


FIG. 5.10 – $\text{Ag}_{14}\text{Br}_{13}^+$ sous forme cubique. Les distances sont données en Bohr. Les argent sont en blanc, les brome sont en noir.

Chapitre 6

Modélisation

Un des problèmes des théoriciens est de trouver un compromis entre le temps de calcul et la précision du résultat obtenu par ce calcul. Lorsqu'on souhaite réaliser une étude théorique plusieurs approches sont possibles. La première consiste à utiliser des méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock ou des méthodes de la fonctionnelle de la densité. Dans ces approches *ab initio*, aucune hypothèse concernant les propriétés physiques ou chimiques du système étudié n'est à faire. Les limitations de la précision des calculs seront la qualité de la description des orbitales (Hartree-Fock, MCSCF ou Kohn-Sham) et le traitement de la corrélation électronique. Malheureusement, ces méthodes sont très coûteuses en temps et en mémoire CPU. Les méthodes post-Hartree-Fock ne sont applicables avec une bonne précision que sur de petits systèmes (quelques atomes et jusqu'à environ 20 ou 30 électrons). Les méthodes de la DFT permettent quant à elle d'étudier des systèmes de taille intermédiaire (quelques dizaines d'atomes et une centaine d'électrons). Par conséquent, ces méthodes ne sont pas utilisables pour étudier de gros agrégats. Par ailleurs, les agrégats ont un grand nombre de degrés de liberté et souvent un grand nombre d'isomères, qui augmente très vite avec la taille, multipliant encore les calculs. Une alternative aux méthodes *ab initio* consiste à modéliser le système étudié ; pour cela on a besoin de connaître la nature des interactions entre les différents composants et leurs importances relatives. Chaque interaction est modélisée par une expression analytique approchée dont les paramètres peuvent être optimisés à partir de résultats expérimentaux ou de calculs *ab initio*.

Nous avons essayé de modéliser les interactions inter-atomiques par des potentiels à la fois simples et suffisamment réalistes pour optimiser les structures de gros agrégats. Ces optimisations ont été réalisées avec la méthode "sauts de bassins" de D. Wales [129] qui utilise des optimisations locales couplées à un algorithme Monte Carlo. Cette étude a été menée en parallèle avec les calculs *ab initio* du chapitre 5, et en partie avant de disposer de tous les calculs *ab initio* traitant explicitement 19 électrons sur l'argent.

En première approximation, le bromure d'argent est un système relativement proche d'un halogénure d'alcalin, dans lequel l'alcalin M donne son électron de la couche s la plus externe

à l'halogénure X. On obtient ainsi un système ionique composé des éléments M^+ et X^- dont la stabilité est essentiellement régie par des forces électrostatiques, et est facile à modéliser. Dans les agrégats de bromure d'argent, on pourrait supposer que l'argent se comporte grossièrement comme un alcalin et donne son électron 5s au brome, le système serait alors formé d'ions Ag^+ et Br^- . Les spectres de masse montrés dans le chapitre 2 comportent d'ailleurs des signatures typiques des systèmes ioniques. Toutefois, comme indiqué dans le chapitre précédent, l'analyse des charges de Mulliken indique que le transfert de charge n'est pas complet et que la liaison Ag-Br est partiellement covalente. Dans les calculs DFT/B3LYP, l'analyse de Mulliken donne un transfert de charge de 0.39 pour le dimère AgBr et de 0.31 pour Ag_3Br_3 . Notons que les charges de Mulliken doivent être utilisées avec précaution à cause du recouvrement des orbitales du brome avec celles de l'argent qui peuvent biaiser l'analyse. Nous avons commencé notre étude de modélisation en utilisant des potentiels de type électrostatique + polarisation. Ces derniers se sont révélés incapables de reproduire les structures *ab initio*. Ce qui indique que des forces de nature non électrostatique jouent un rôle primordial dans l'obtention des structures. En particulier, la participation des électrons de la couche 4d de l'argent et leur couplage avec les électrons 4p du brome, mis en évidence dans les calculs *ab initio*, ne sont pas pris en compte dans ces modèles.

Dans ce chapitre, nous rappellerons tout d'abord les expressions des potentiels couramment utilisés pour étudier les systèmes ioniques et nous décrirons qualitativement les structures associées. Puis, nous appliquerons un potentiel de type électrostatique + polarisation sur les agrégats de bromure d'argent. Ce dernier reproduit grossièrement les résultats *ab initio* obtenus avec le pseudo-potentiel à 11 électrons sur l'argent, mais ne reproduit pas les résultats obtenus avec le pseudo-potentiel à 19 électrons. Pour reproduire ces derniers, nous avons développé un autre modèle qui décrit de manière très empirique et globale les interactions en jeu. Ce modèle sera présenté à la fin du chapitre.

6.1 Modélisation des interactions ioniques

Nous discutons ici de manière très qualitative les potentiels couramment utilisés pour étudier les systèmes ioniques tels que les halogénures d'alcalins. Les halogénures d'alcalins stœchiométriques $(MX)_n$, $(MX)_nM^+$ et $(MX)_nX^-$, sont caractérisés par un transfert de charge presque total et peuvent donc être considérés comme constitués des ions M^+ et X^- , ces derniers présentant la particularité d'avoir la structure électronique d'un gaz rare.

L'énergie d'interaction entre les ions peut être divisée en contributions classiques électrostatiques et en contributions quantiques à courte distances :

$$V(\{\vec{r}_i\}) = \sum_{i,j < i} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i,j < i} A_{ij} e^{-\beta_{ij} r_{ij}} - \sum_i \frac{1}{2} \alpha_i \vec{E}_i^2 - \sum_{i,j < i} \left\{ \frac{3}{r_{ij}^5} (\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij}) - \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} \right\}, \quad (6.1)$$

où $\vec{r}_i$ est la position de l'ion i de charge $q_i = \pm 1$. Le premier terme représente les interactions de Coulomb entre les ions de charge q_i et q_j séparés par la distance r_{ij} . Le deuxième terme, de type Born-Mayer, est la répulsion à courte distance due au principe d'exclusion de Pauli. Le troisième terme représente la polarisation de l'ion i sous l'effet du champ électrostatique $\vec{E}_i$ créé par l'ensemble des autres ions en $\vec{r}_i$. Enfin, les derniers termes représentent l'interaction dipole-dipole, les dipôles étant déterminés par la relation $\vec{\mu}_i = \alpha_i \vec{E}_i$ où α_i est la polarisabilité de l'ion i .

En ne considérant que les deux premiers termes du potentiel (6.1), on obtient déjà une bonne description des liaisons ioniques pour les systèmes peu polarisables. Dans ce cas, le potentiel est donc réduit à :

$$V(\{\vec{r}_i\}) = \sum_{i,j < i} \left(\frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} e^{-\beta_{ij} r_{ij}} \right). \quad (6.2)$$

Les valeurs des paramètres A_{ij} et β_{ij} sont généralement issues de courbes *ab initio* des dimères ou des petits agrégats, ou bien choisies de manière à reproduire des données expérimentales (énergie de dissociation, géométrie d'équilibre). Il est connu que si les répulsions anion-anion et cation-cation sont similaires, le potentiel V de l'équation (6.2) fournira, pour les petits agrégats, des structures régulières de type cubique, hexagonal ou linéaire avec des alternances M^+ et X^- comme on peut le voir sur la figure 6.1. Notons que ces systèmes sont caractérisés expérimentalement par la très grande stabilité de l'agrégat $M_{14}X_{13}^+$ qui est associée à une structure cubique $3 \times 3 \times 3$ qui favorise l'énergie coulombienne.

Dans le cas d'ions polarisables, la déformation des nuages électroniques est prise en compte en ajoutant un terme de polarisation pour chaque ion i :

$$-\frac{1}{2} \alpha_i \vec{E}_i^2,$$

où $\vec{E}_i$ est le champ électrostatique créé par les autres charges en $\vec{r}_i$ et α_i est sa polarisabilité. Ce terme représente l'interaction entre un dipôle induit sur l'ion i et le champ inducteur $\vec{E}_i$. Tant que α_i est petit, l'énergie de polarisation ne joue qu'un rôle secondaire et n'apporte que de petites variations géométriques. Dans le cas du fluorure de sodium, les polarisabilités des ions Na^+ et de F^- sont assez faibles, respectivement 1.01 et 4.65 a_0^3 [8], de sorte que l'énergie de polarisation ne joue pas un rôle majeur, et par conséquent les structures des petits agrégats sont quasiment identiques à celles de la figure 6.1 : Na_2F_2 est pratiquement carré, l'angle en Na étant de 89.5 degrés, Na_3F_3 est un hexagone presque parfait avec un angle de 118 degrés sur les ions sodium, les agrégats Na_2F^+ , $Na_3F_2^+$, NaF_2^- , $Na_2F_3^-$ sont linéaires [130].

Au contraire, lorsque la polarisabilité de l'anion (ou du cation) est grande et est d'un ordre de grandeur plus grande que celle du cation (ou de l'anion), les forces de polarisation peuvent entraîner des modifications structurales importantes puisque le système privilégiera alors les structures qui maximisent la norme du champ électrostatique sur les ions de plus grande po-

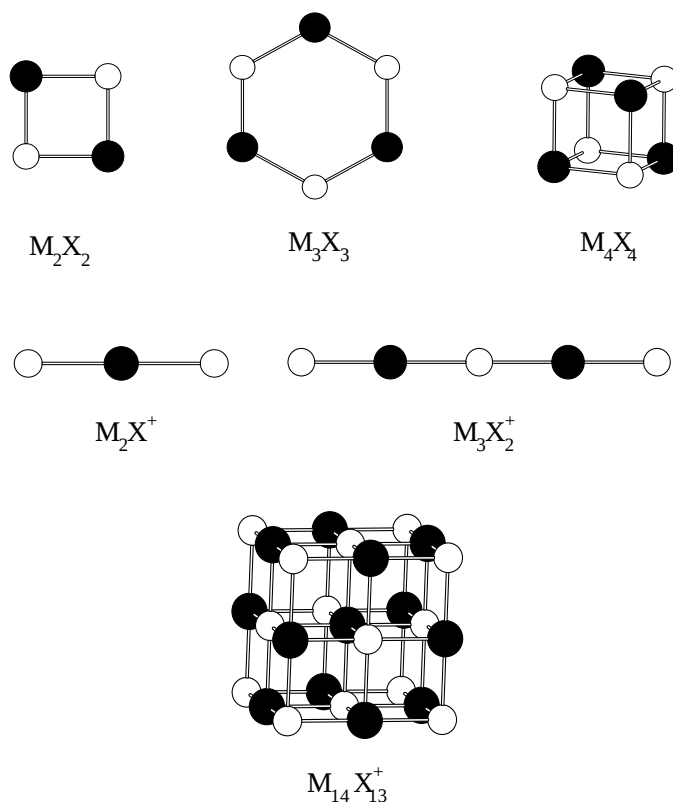


FIG. 6.1 – Structures de petits agrégats obtenues avec le potentiel V de l'équation (6.2). Les ions M^+ sont en blanc, les ions X^- sont en noir.

larisabilité. La figure 6.2 représente les structures de petits agrégats dont les anions X^- sont fortement polarisables. La structure de M_2X^+ n'est pas linéaire mais pliée, de manière à ne pas avoir un champ nul sur l'anion central. M_2X_2 est losange car cette structure augmente la norme du champ sur les anions par rapport à la structure carré. De même, M_3X_3 se triangularise au lieu d'être un hexagone parfaitement régulier, et M_4X_4 n'a plus des faces carrée mais préfère éloigner les anions du centre de l'agrégat pour augmenter l'énergie de polarisation. Ce type de déformation a notamment été observé sur les oxydes de magnésium [131]. Par ailleurs, ces effets de polarisation sont également responsables des effets d'ondulation observés à la surface d'un cristal ionique où les anions et les cations ne sont pas situés dans un même plan : les ions de plus grande polarisabilité, en général les anions, se trouvent situés plus à l'extérieur que les autres ions [132].

Notons que de telles déformations angulaires peuvent aussi être causées par des effets d'encombrements stériques (encombrement lié au volume apparent des ions) qui se traduisent par une répulsion à courte distance X^-X^- plus grande que la répulsion M^+M^+ . Les deux conditions, d'une part le grand rapport des polarisabilités, et d'autre part la différence significative des répulsions, se traduisent par des structures dans lesquelles les anions sont toujours plus à l'extérieur de l'agrégat que les cations.

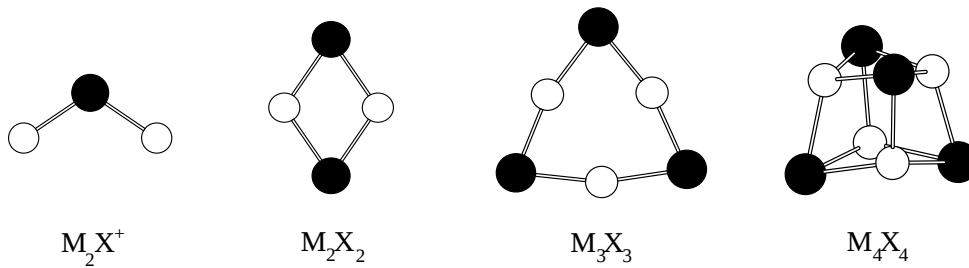


FIG. 6.2 – Effet de la polarisation sur les structures de petits agrégats ioniques. Les ions M^+ sont en blanc, les ions X^- sont en noir.

L'interaction dipole-dipole de l'expression (6.1) est un terme moins important que les autres qui apporte essentiellement un complément énergétique et qui n'est généralement considéré que dans le cas d'ions très polarisables.

6.2 Potentiel modèle ionique + polarisation appliqué aux agrégats AgBr

Parallèlement à nos premiers calculs *ab initio* sur les petits agrégats, nous avons appliqué un potentiel modèle de type ionique + polarisation aux agrégats de bromure d'argent. La comparaison des résultats avec ceux des calculs *ab initio* permettra de confirmer ou non l'hypothèse de liaisons gouvernées essentiellement par des interactions ioniques.

Nous avons développé un potentiel semblable à celui de l'expression (6.1) auquel on a ajouté un terme de dispersion ; ce type de potentiel est d'ailleurs couramment employé pour étudier les propriétés énergétiques du solide [133, 134] :

$$\begin{aligned}
 V(\{\vec{r}_i\}) = & \sum_{i,j < i} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i,j < i} A_{ij} e^{-\beta_{ij} r_{ij}} + \sum_i -\frac{1}{2} \alpha_i \vec{E}_i^2 \\
 & - \sum_{i,j < i} \left\{ \frac{3}{r_{ij}^5} (\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij}) - \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} \right\} + \sum_{i,j < i} -\frac{C_{ij}}{r_{ij}^6},
 \end{aligned}$$

que l'on peut écrire :

$$V = V_{Coulomb} + V_{répulsion} + V_{polar} + V_{dipdip} + V_{disp}. \quad (6.3)$$

La paramétrisation a été effectuée de la manière suivante : les deux premiers termes $V_{Coulomb} + V_{répulsion}$ correspondent à l'énergie de l'itération zéro d'un calcul SCF avec des orbitales de départ identiques à celles des ions isolés. Les paramètres A_{ij} et β_{ij} sont donc déterminés de façon à reproduire cette énergie. Les paramètres donnés dans le tableau 6.1 reproduisent parfai-

tement les courbes des molécules diatomiques Ag^+-Br^- , Ag^+-Ag^+ et Br^--Br^- .

Les deux termes suivants, $V_{\text{polar}} + V_{\text{dipdip}}$, sont déterminés en utilisant les courbes Hartree-Fock des molécules diatomiques, l'énergie à ce niveau de calcul correspondant à $V_{\text{Coulomb}} + V_{\text{répulsion}} + V_{\text{polar}} + V_{\text{dipdip}}$. A longue distance le champ électrostatique $\vec{E}$ a un comportement en $1/r^2$, l'énergie de polarisation est donc en $-1/r^4$. Par contre, à courte distance le champ est écranté et l'énergie n'est plus en $-1/r^4$ mais est fortement diminuée. Ceci doit-être pris en compte par un terme de coupure qui limite l'énergie de polarisation à courte distance. Ils existent plusieurs manières d'introduire une coupure. Flad et collaborateurs ont utilisé une coupure qui limite le champ électrostatique créé par un ion j sur un ion i à l'aide d'un paramètre δ_i tel que [133] :

$$\vec{E}_i = \sum_{j \neq i} q_j \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} (1 - e^{-\delta_i r_{ij}^2}). \quad (6.4)$$

Nous avons choisi d'utiliser une coupure plus brusque qui agit sur le champ total $\vec{E}_i$. Soit $\vec{e}_i$ le champ ressenti par l'ion i sans coupure, c'est à dire :

$$\vec{e}_i = \sum_{j \neq i} q_j \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3}. \quad (6.5)$$

Le champ effectif ressenti par l'ion i est écrit de la manière suivante :

$$\vec{E}_i = \vec{e}_i (1 - e^{-\delta_i/e_i}). \quad (6.6)$$

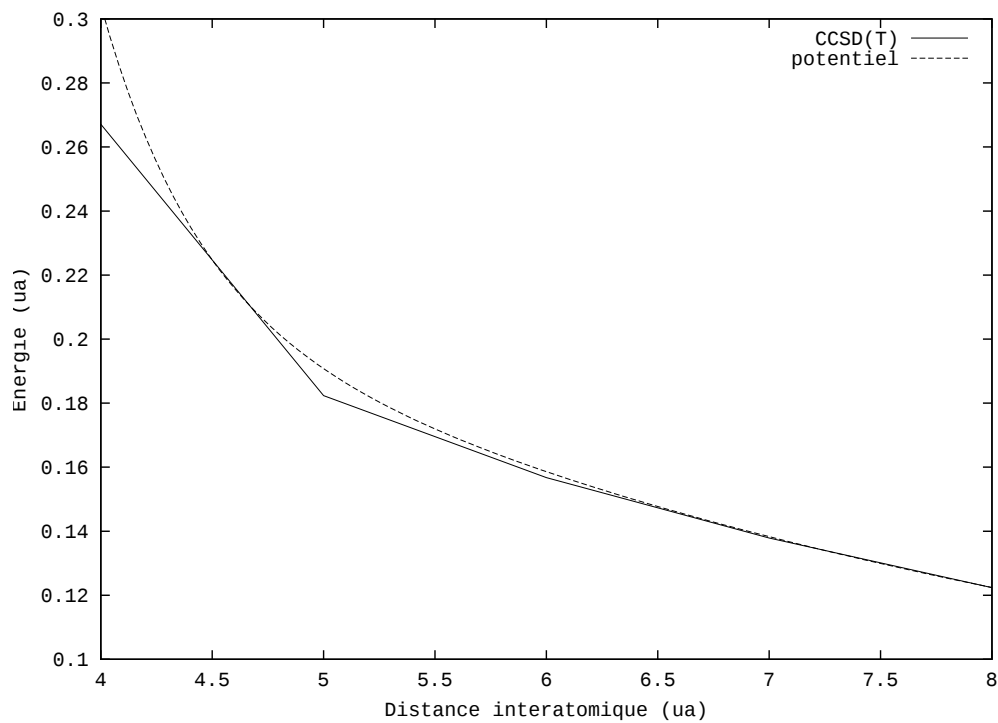
Les paramètres δ_i sont optimisés de manière à reproduire les courbes Hartree-Fock de Ag^+-Ag^+ et Br^--Br^- . Un grand avantage de la coupure (6.6) est sa faible dépendance avec le paramètre δ_i , nous avons trouvé qu'une même valeur pour Ag^+ et Br^- , à savoir 0.1 ua, convenait très bien. Enfin, nous avons utilisé les polarisabilités déjà disponibles, $\alpha_{\text{Ag}^+}=8.273 \text{ bohr}^3$ [133] et $\alpha_{\text{Br}^-}=37.16 \text{ Bohr}^3$ [135].

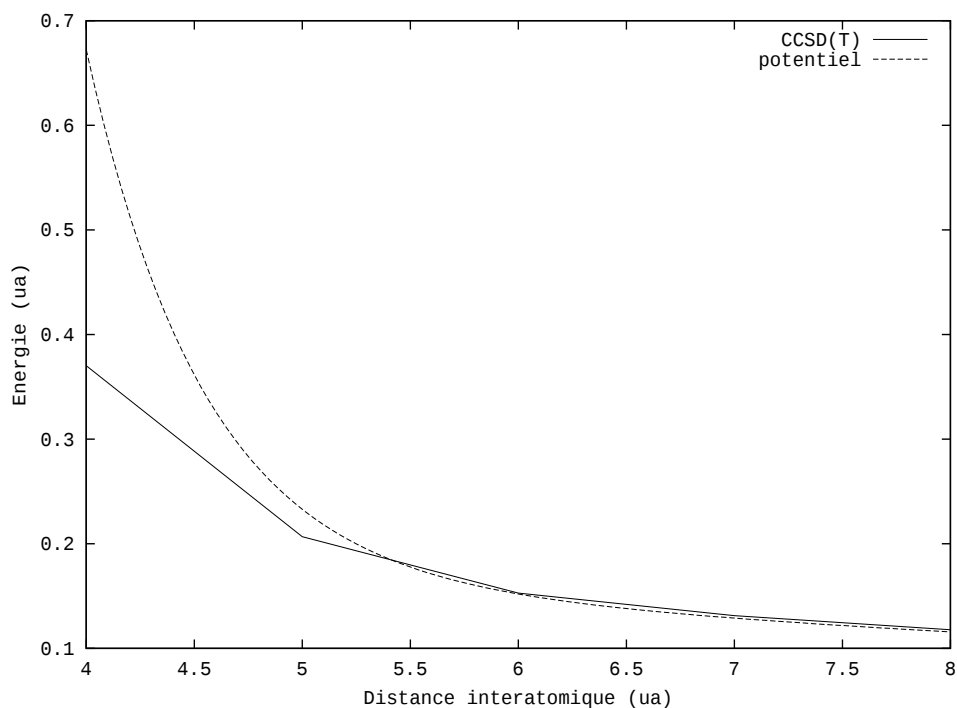
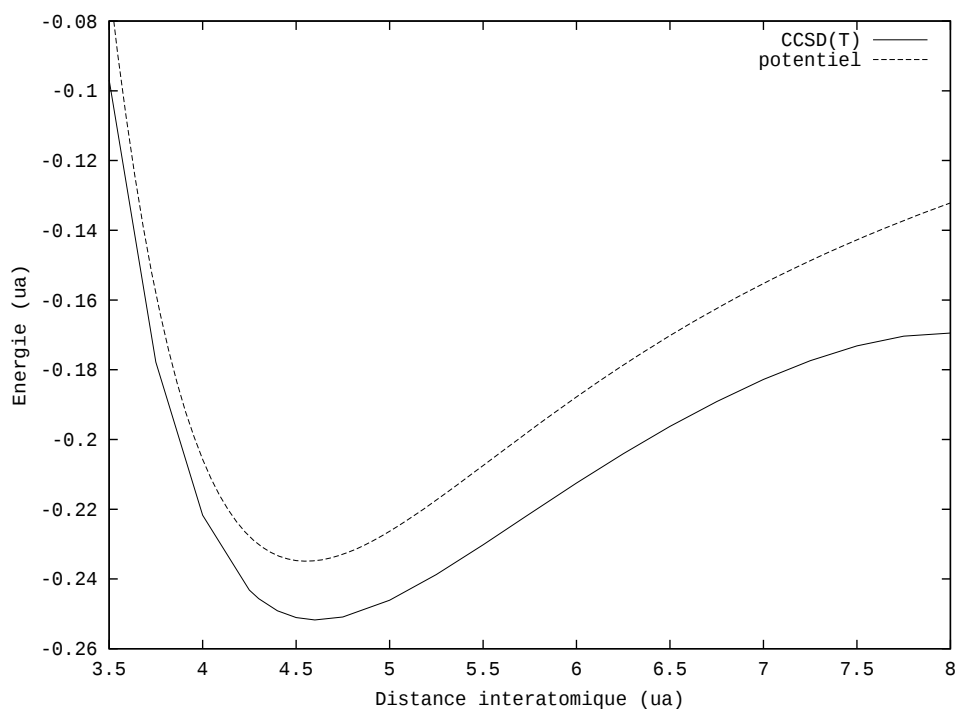
La différence d'énergie entre un calcul CCSD(T) et un calcul Hartree-Fock est ici prise en compte par un terme de dispersion, V_{disp} , appelé aussi van der Waals. Les paramètres sont donnés dans le tableau 6.1.

Les courbes de potentiel ainsi obtenues sont données sur les figures (6.3) et (6.4) pour les courbes Ag^+-Ag^+ et Br^--Br^- . Pour les distances inférieures à 5 ua, nos potentiels sont plus répulsifs que les courbes CCSD(T). Par contre pour les distances plus grandes, qui sont celles qui interviennent dans les agrégats, l'accord est bon. Pour la courbe Ag^+-Br^- (figure 6.5), nous avons choisi une valeur du paramètre C qui donnent la bonne distance d'équilibre (valeur CCSD(T) 4.58 ua, valeur expérimentale 4.52 ua [5], valeur avec notre potentiel 4.55 ua) au détriment de l'énergie de liaison que l'on sous-estime d'environ 0.4 eV par rapport à la courbe CCSD(T), tout en sachant que la liaison n'est pas purement ionique.

	$\text{Ag}^+ - \text{Br}^-$	$\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+$	$\text{Br}^- - \text{Br}^-$
A	205.0	950.0	650.0
β	1.75	2.30	1.80
C	400.0	170.0	500.0

TAB. 6.1 – Paramètres optimisés pour les interactions entre les ions.

FIG. 6.3 – Courbe de potentiel $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+$.

FIG. 6.4 – Courbe de potentiel $\text{Br}^- - \text{Br}^-$.FIG. 6.5 – Courbe de potentiel $\text{Ag}^+ - \text{Br}^-$. Notons que dans le calcul CCSD(T) la molécule ne dissocie pas vers l'état ionique.

Les structures des isomères les plus stables trouvées avec ce potentiel sont données sur les figures 6.6 et 6.7. Ces isomères sont pour la plupart semblables à ceux déjà connus sur les halogénures d'alcalin avec des structures basées sur des formes cubiques, linéaires, hexagonales ou en échelle. Notamment l'isomère le plus stable de $\text{Ag}_{14}\text{Br}_{13}^+$ a une structure cubique $3 \times 3 \times 3$. Toutefois on constate des inversions dans l'ordre énergétique par rapport aux isomères d'halogénures d'alcalins dues à la grande polarisabilité de l'ion bromure qui privilégie les structures avec une grande énergie de polarisation. Par exemple pour Ag_3Br_2^+ l'isomère en forme de bi-pyramide, qui maximise le champ électrostatique sur les ions Br^- , est plus stable que la structure linéaire, contrairement à ce qui se passe pour le fluorure de sodium.

Notre potentiel ne reproduit convenablement les résultats *ab initio* à 19 électrons que pour Ag_2Br^+ et Ag_2Br_2 . Ag_2Br^+ a un angle $\widehat{\text{AgBrAg}}$ de 125 degrés contre 112 degrés avec les calculs DFT, la distance AgBr étant de 4.86 ua contre 4.79 ua en DFT. Ag_2Br_2 a un angle $\widehat{\text{AgBrAg}}$ de 82 degrés contre 66 degrés avec les calculs DFT, la distance AgBr étant de 4.93 ua contre 5.01 ua en DFT. Pour les plus gros agrégats le potentiel ne reproduit pas les structures DFT trouvées avec le pseudo-potentiel à 19 électrons sur l'argent. Les structures cycliques ne sont pas stables, excepté pour Ag_3Br_3 mais dans ce cas l'isomère n'est pas le plus bas. De plus, cette structure est presque hexagonale, l'angle $\widehat{\text{AgBrAg}}$ vaut 110 degrés, alors que la structure *ab initio* est nettement plus triangulaire avec un angle $\widehat{\text{AgBrAg}}$ de 75 degrés.

Par contre ces calculs reproduisent partiellement les résultats DFT obtenus avec le pseudo-potentiel à 11 électrons. On retrouve les mêmes isomères et dans le même ordre pour Ag_3Br_2^+ , on a la même structure fondamentale pour Ag_4Br_3^+ et Ag_4Br_4 , et on retrouve les mêmes isomères pour Ag_5Br_4^+ et Ag_6Br_6 mais dans un ordre différent.

Nous avons aussi développé un autre potentiel plus complexe dans lequel on calcule de façon auto-cohérente le champ électrostatique, et où on utilise des répulsions effectives entre les ions en tenant compte de la déformation des nuages électroniques. Ce potentiel, bien que plus élaboré, fournit des structures similaires à celles trouvées avec le potentiel présenté ici.

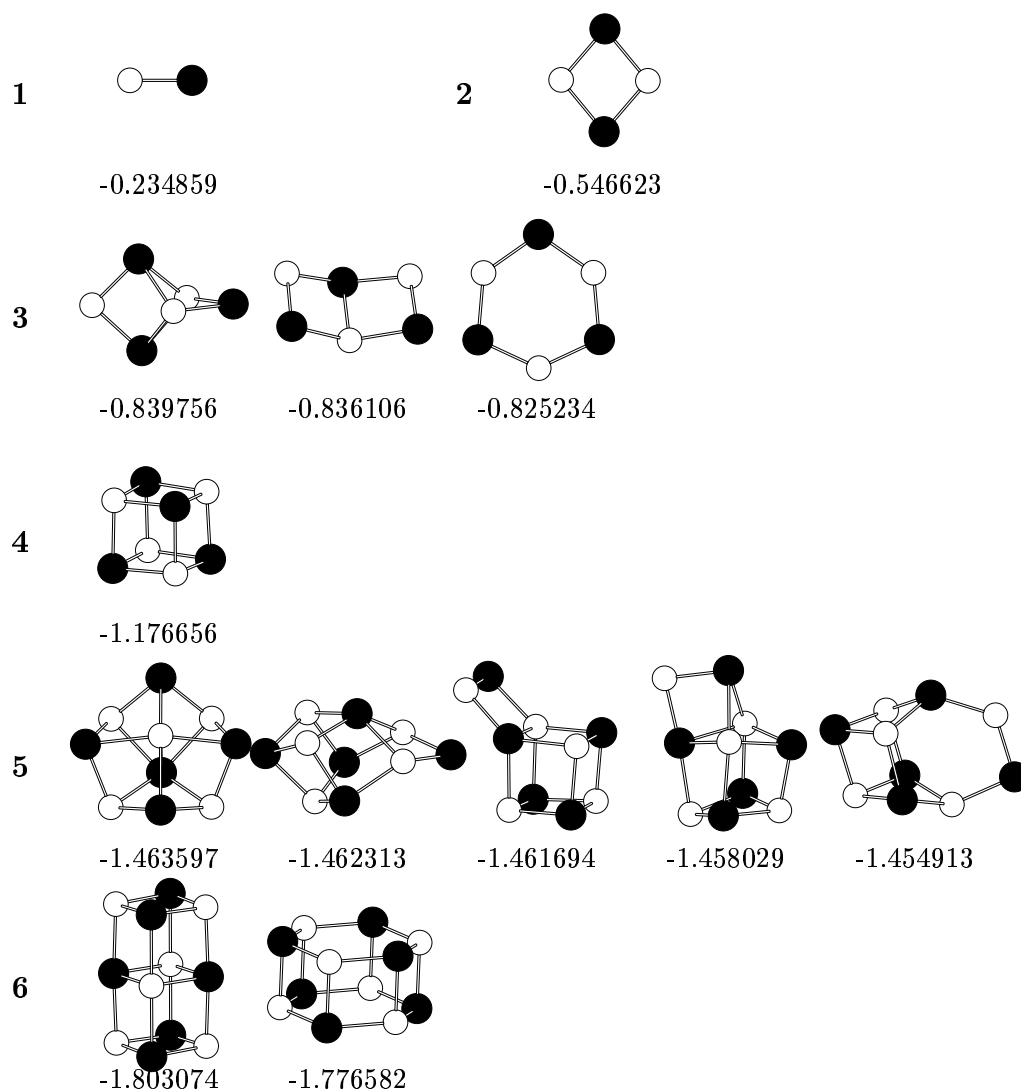


FIG. 6.6 – Structures des agrégats Ag_nBr_n obtenues avec le potentiel (6.3). Les énergies sont en Hartree. Les ions argent sont en blanc, les ions bromure sont en noir.

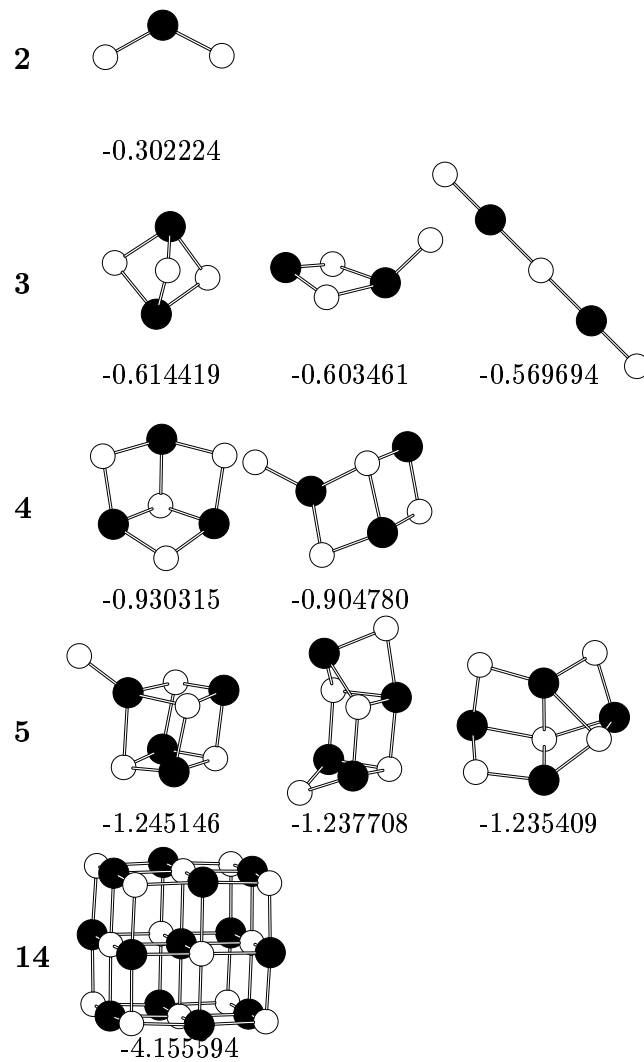


FIG. 6.7 – Structures des agrégats $\text{Ag}_n \text{Br}_{n-1}^+$ obtenues avec le potentiel (6.3). Les énergies sont en Hartree. Les ions argent sont en blanc, les ions bromure sont en noir.

6.3 Potentiel modèle avec une paramétrisation globale

Nous venons de voir que les modèles de type ionique + polarisation ne reproduisent pas les structures des calculs *ab initio* (avec un pseudo-potentiel à 19 électrons sur l'argent). Essayons de comprendre pourquoi en analysant plus particulièrement l'agrégat Ag_3Br_3 . Les calculs *ab initio* donnent une structure quasi triangulaire avec des côtés BrAgBr presque linéaires (figure (6.8)). Avec le potentiel précédent on ne retrouve pas cette quasi-linéarité, puisque l'angle BrAgBr vaut 130 degrés (la distance Br-Br est tout de même plus grande que la distance Ag-Ag). Par conséquent, l'addition des forces stériques et de polarisation, prises en compte dans nos modèles, ne suffisent pas pour expliquer cette quasi-linéarisation. L'analyse des orbitales moléculaires des calculs *ab initio* (chapitre 5) a montré qu'il existe un couplage entre l'orbitale d_σ de l'argent et les orbitales p du brome dans les structures BrAgBr qui est maximal lorsque l'angle $\widehat{\text{BrAgBr}}$ vaut 180 degrés. Il semble donc nécessaire de tenir compte de ce couplage pour obtenir des sous structures BrAgBr linéaires. Cet effet de linéarisation est crucial puisqu'on le retrouve dans tous les isomères les plus stables pour les agrégats plus gros.

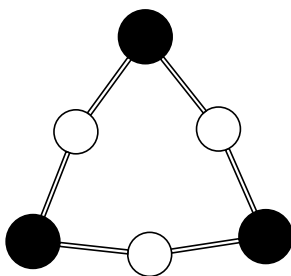


FIG. 6.8 – Structure de Ag_3Br_3 trouvée avec les calculs *ab initio*.

Par ailleurs, on constate que tous les agrégats Ag_nBr_n pour $n > 3$ ont des angles $\widehat{\text{AgBrAg}}$ de l'ordre de 110 degrés. On retrouve aussi ce même angle dans les isomères Ag_2Br^+ , Ag_3Br_2^+ (a,b), Ag_4Br_3^+ (b,d) et Ag_3Br_2^+ (a,b). Là encore, la prise en compte de la polarisation de l'ion bromure ne suffit pas pour reproduire ces structures sauf dans le cas de Ag_2Br^+ . Il semble la aussi nécessaire de prendre en compte les effets des couplages entre les orbitales d de l'argent et les orbitales p du brome mis en évidence dans le paragraphe 5.4.

Malheureusement nous ne savons pas mesurer quantitativement les contributions de toutes les interactions en jeu dans les liaisons moléculaires (forces de polarisation, couplages entre les orbitales). Devant cette difficulté, nous avons développé un potentiel très simple prenant en compte de façon globale tous les effets responsables de la linéarisation de BrAgBr et du pliage à environ 110 degrés des AgBrAg .

Notre potentiel est composé de quatre termes :

$$V = V_{\text{Coulomb}} + V_{\text{repulsion}} + V_l + V_a. \quad (6.7)$$

Les deux premiers termes sont respectivement l'énergie de Coulomb et la répulsion à courte distance (de type Born-Mayer $A_{ij}e^{-\beta_{ij}r_{ij}}$). V_l et V_a sont des termes à trois corps dont les rôles sont respectivement de rendre linéaire les sous-structures BrAgBr et de donner une valeur proche de 110 degrés aux angles $\widehat{AgBrAg}$. Ces termes doivent représenter de manière globale les effets de la polarisation, du couplage entre les orbitales d de l'argent et les orbitales p du brome et aussi les tendances éventuelles à une contribution covalente entre les atomes d'argent.

V_l est fonction des distances Ag-Br et de l'angle $\widehat{BrAgBr}$. Nous avons utilisé une fonction de la forme suivante :

$$V_l(\{\vec{r}_{ij}\}) = \sum_{i \in Ag} \sum_{j, k \in Br} \left(\frac{C_6^l}{r_{ij}^3 r_{ik}^3} + \frac{C_{12}^l}{r_{ij}^6 r_{ik}^6} \right) C^l (\cos \theta_{jik})^{A^l}, \quad (6.8)$$

où les θ_{jik} sont les angles $\widehat{BrAgBr}$. Les paramètres sont calculés à partir des courbes *ab initio* de AgBr_2^- . C_6^l et C_{12}^l reproduisent la courbe de AgBr_2^- linéaire. Les paramètres C^l et A^l sont obtenus à partir d'une courbe où on fait varier l'angle $\widehat{BrAgBr}$, la distance AgBr étant fixée à sa valeur dans la structure d'équilibre de AgBr_2^- . La fonction angulaire que l'on obtient avec la forme simple de notre potentiel est correcte pour les grands angles (supérieurs à 140 degrés) et elle trop répulsive pour les angles plus petits.

Nous utilisons une forme similaire pour V_a :

$$V_a(\{\vec{r}_{ij}\}) = \sum_{i \in Br} \sum_{j, k \in Ag} \left(\frac{C_6^a}{r_{ij}^3 r_{ik}^3} + \frac{C_{12}^a}{r_{ij}^6 r_{ik}^6} \right) C^a (\sin(\theta_{jik} - \theta_0))^{A^a}, \quad (6.9)$$

les θ_{jik} étant les angles $\widehat{AgBrAg}$. Les paramètres sont calculés pour reproduire les courbes *ab initio* de Ag_2Br^+ . C_6^a et C_{12}^a reproduisent la courbe de Ag_2Br^+ linéaire. Les paramètres C^a et A^a sont obtenus à partir d'une courbe où l'on fait varier l'angle $\widehat{AgBrAg}$, la distance AgBr étant fixée à sa valeur dans la structure d'équilibre de Ag_2Br^+ . On obtient la aussi une courbe trop répulsive pour les petits angles.

Les paramètres sont ensuite légèrement ajustés pour tenir compte des termes à trois corps non pris en compte et des termes à plus de trois corps de façon à reproduire aussi bien que possible la structure de Ag_2Br_2 , pour laquelle le terme V_a est prédominant, et la structure de Ag_3Br_3 pour laquelle le terme V_l prédomine. On obtient ainsi les paramètres suivants (en unités atomiques) : $C_6^l = -650.0$, $C_{12}^l = 10^6$, $C^l = -0.5$, $A^l = 3.4$, $C_6^a = -1000.0$, $C_{12}^a = 10^6$, $C^a = 0.4$, $A^a = 1.0$ et $\theta_0 = 140$ degrés. Les géométries de Ag_2Br^+ , Ag_2Br_2 et Ag_3Br_3 obtenues avec le potentiel sont comparées à celles des calculs DFT/B3LYP dans le tableau 6.2. On constate que les distances AgBr sont légèrement surestimées (de 0.2 à 0.3 ua) et que les angles $\widehat{AgBrAg}$ sont un peu trop grands.

Les isomères les plus stables sont donnés sur les figures 6.9 et 6.10. Les structures cycliques

	B3LYP		potentiel	
	d	α	d	α
Ag_2Br^+	4.79	112	5.14	140
Ag_2Br_2	5.01	65	5.33	82
Ag_3Br_3	4.81	75	5.03	104

TAB. 6.2 – Géométries de Ag_2Br^+ , Ag_2Br_2 et Ag_3Br_3 optimisées avec les calculs DFT/B3LYP et avec le potentiel de l'équation (6.7). d est la distance AgBr entre premiers voisins, α est l'angle $\widehat{\text{AgBrAg}}$.

des agrégats Ag_nBr_n trouvées dans les calculs *ab initio* sont stables. Toutefois, elles ne sont pas toujours les plus basses énergétiquement. Si pour $n=4$ la structure "carrée" n'est pas très loin de l'isomère le plus bas (0.2 eV), pour $n=5$ et 6 les structures cycliques se retrouvent très hautes par rapport à l'isomère le plus stable (1.36 eV pour $n=5$ et 4.07 eV pour $n=6$). Notons que les isomères les plus stables avec notre potentiel sont des isomères qui existent aussi avec les calculs DFT/B3LYP.

Par contre les structures les plus stables pour les agrégats $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$ sont semblables à celles trouvées avec les calculs DFT/B3LYP. Pour $n=3$, on a les mêmes isomères avec toutefois une inversion des deux derniers dans l'ordre énergétique. Pour $n=4$, on a également les mêmes isomères ; le plus stable en DFT est ici en deuxième position, 0.07 eV au dessus du plus stable. Pour $n=5$, l'isomère le plus stable est identique à celui des calculs DFT/B3LYP. Enfin, L'isomère le plus stable trouvé pour $\text{Ag}_{14}\text{Br}_{13}^+$ est de forme cubique avec des atomes de brome plus éloignés du centre de l'agrégat que les atomes d'argent, similaire à la structure obtenue avec le calcul DFT (figure 5.10).

Le potentiel fournit donc de bons résultats pour les agrégats $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$ bien qu'il ne soit pas satisfaisant pour les agrégats Ag_nBr_n . Notons par ailleurs qu'un tel potentiel basé uniquement sur des considérations géométriques n'est certainement pas adapté pour étudier des propriétés telle que la fragmentation qui implique des ruptures de liaisons.

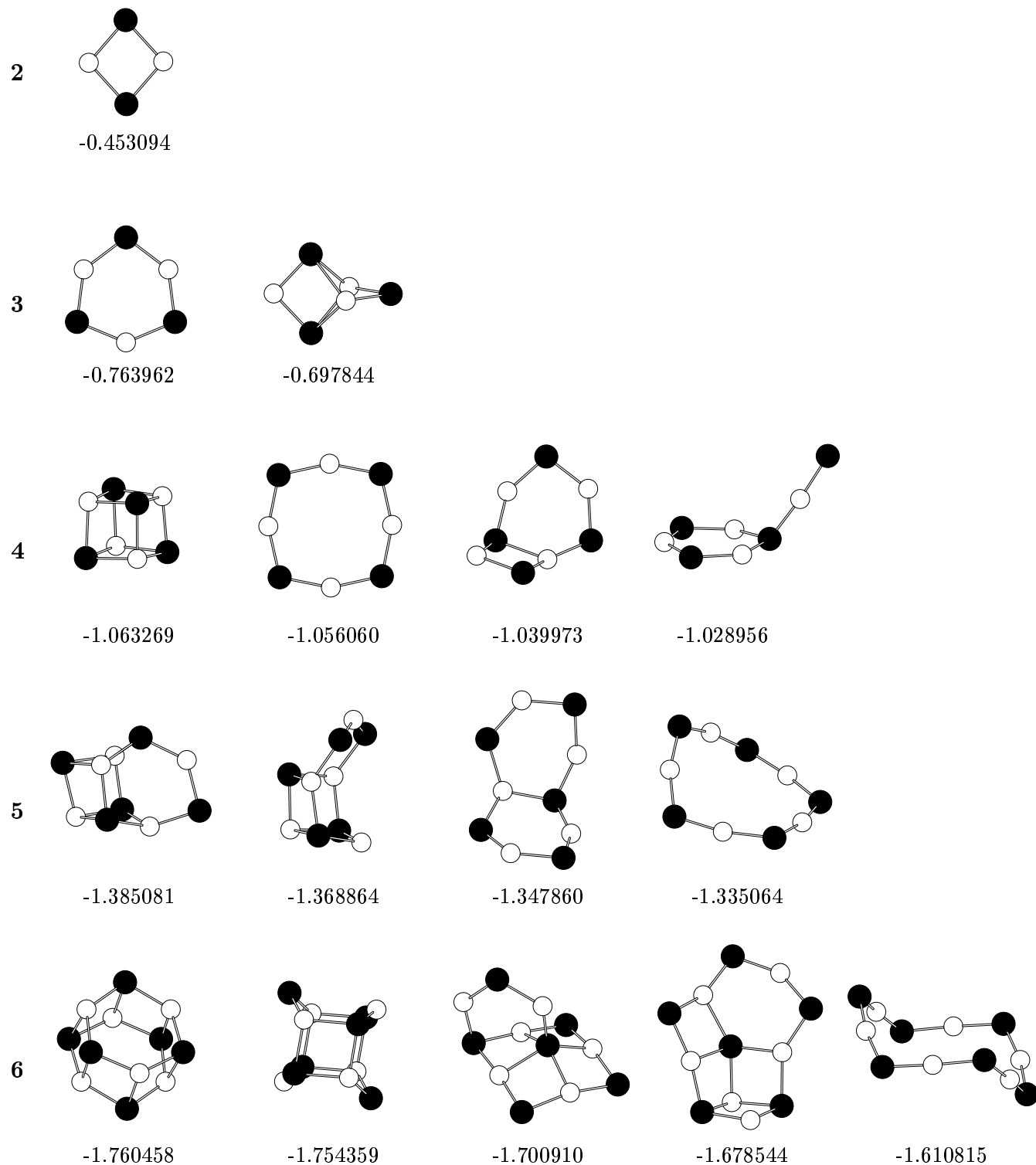


FIG. 6.9 – Structures des agrégats Ag_nBr_n obtenues avec le potentiel (6.7). Les énergies sont en Hartree. Les ions argent sont en blanc, les ions bromure sont en noir.

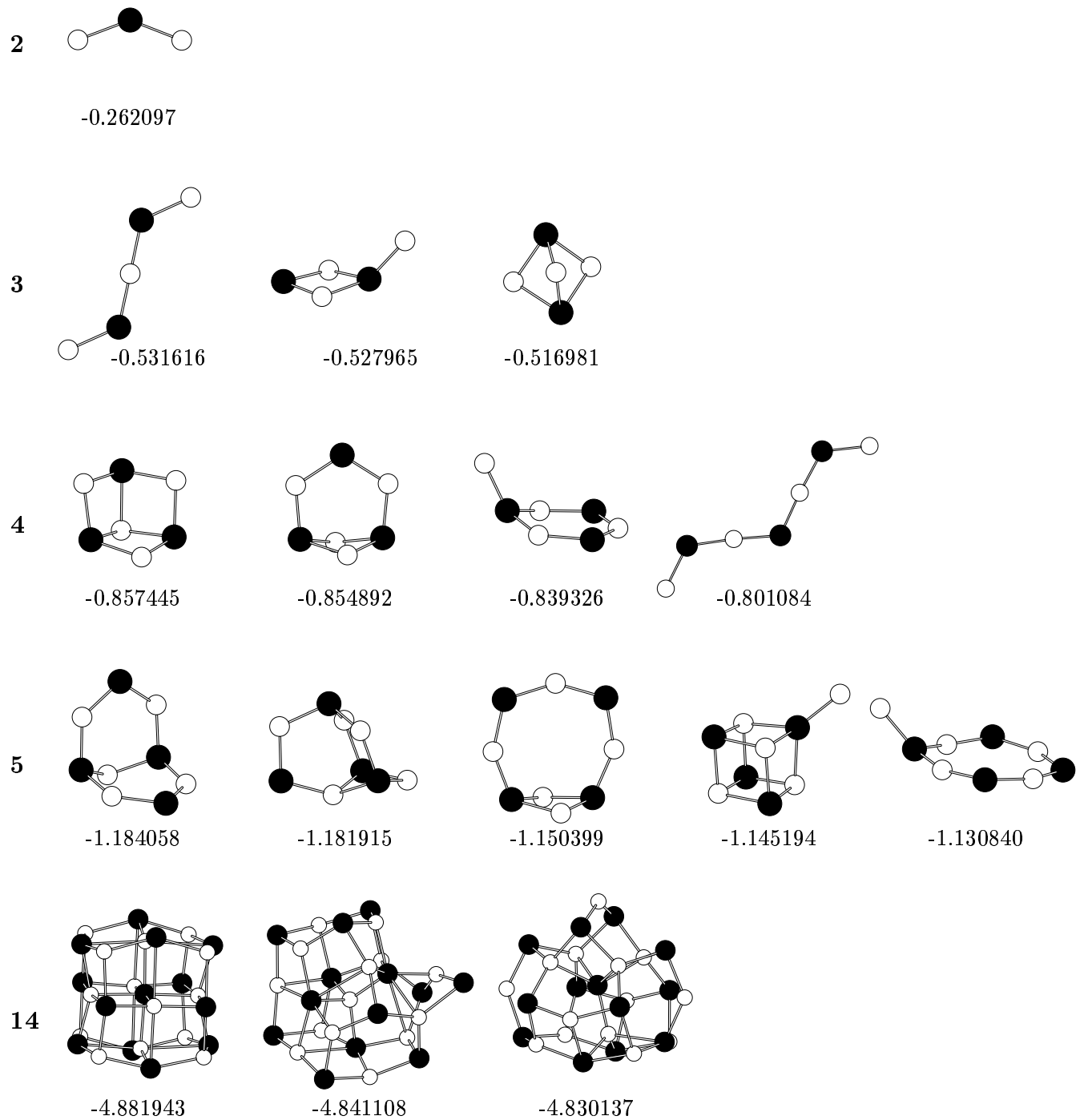


FIG. 6.10 – Structures des agrégats $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$ obtenues avec le potentiel (6.7). Les énergies sont en Hartree. Les ions argent sont en blanc, les ions bromure sont en noir.

6.4 Conclusion

Nous avons montré que les structures des petits agrégats de bromure d'argent ne peuvent pas être reproduites par un potentiel de type ionique + polarisation. Ceci confirme que les interactions ne sont pas uniquement de nature électrostatique mais que d'autres forces ont un rôle important. En particulier, la repolarisation des couches 4d de l'argent et leurs couplages avec les électrons 4p du brome selon des liaisons de type sigma jouent un rôle déterminant dans les structures et entraînent des changements importants par rapport aux structures d'équilibre connues pour les halogénures d'alcalins.

Nous avons développé un modèle basé uniquement sur des considérations géométriques pour prendre en compte de manière globale toutes les interactions en jeu : les effets liés aux électrons 4d de l'argent, les effets de polarisation, et aussi la tendance aux liaisons entre atomes d'argent. Le potentiel simple utilisé ne reproduit que partiellement les résultats *ab initio*. Par ailleurs il apparaît que l'extraction des paramètres sur les propriétés des tous petits agrégats ne permet pas de reproduire les structures des agrégats plus gros. S'il est aisé de reproduire les structures des agrégats tri-atomiques ou quadri-atomiques avec les bonnes énergies de cohésion, l'extrapolation aux agrégats plus gros est plus que délicate.

Pour mieux analyser la nature des interactions en jeu dans les liaisons il conviendrait d'utiliser des méthodes d'analyse de charges plus pertinentes que l'analyse de Mulliken, par exemple l'analyse de Bader [136, 137] qui s'affranchit des problèmes liées à l'extension de la base, ou encore l'analyse Electron Localisation Function (ELF) [138, 139]. Il pourrait également être intéressant de procéder à la décomposition de l'énergie d'interaction en termes de configurations "valence bond" en base non orthogonale, ce qui permettrait de chiffrer plus quantitativement les différentes contributions.

Chapitre 7

Résultats sur d'autres composés d'argent

Dans un but de mise au point expérimentale et de comparaison avec le bromure d'argent nous avons étudié expérimentalement d'autres composés d'argent. Nous présentons ici tout d'abord quelques résultats concernant les agrégats de fluorure d'argent. Nous montrons des spectres de masse d'ions positifs et d'ions négatifs que nous comparons aux spectres de bromure d'argent, puis nous présentons des résultats de photodétachement sur des agrégats de type Ag_nF_n^- . Dans une seconde partie nous présentons des spectres d'agrégats d'hydroxydes d'argent. Enfin, nous donnons quelques caractères généraux des halogénures et des hydroxydes de l'argent et du cuivre qui mettent en évidence le rôle particulier du trimère dans tous ces composés.

7.1 Agrégats de fluorure d'argent

7.1.1 Introduction

Le fluor a des propriétés électroniques communes avec le brome car tous deux sont des halogènes. Entre autre, ils ont une grande électro-affinité, 3.36 ua pour le brome [122] et 3.40 ua pour le fluor. Toutefois, le fluor a un nuage électronique relativement concentré autour du noyau tandis que le brome a des orbitales électroniques très diffuses et une grande polarisabilité ($\alpha_{\text{F}^-} = 4.65$ ua [8], $\alpha_{\text{Br}^-} = 37.16$ ua [135]). Peu de données sont disponibles sur les dimères AgBr et AgF, nous en donnons quelques unes dans le tableau 7.1. L'énergie de liaison de AgF est plus

	r_e (ua)	D_e (eV)	PI (eV)
AgBr	4.52 [5]	3.1 [4]	9.26 [6]
AgF	3.75 [41]	3.64 [4]	11.0 [41]

TAB. 7.1 – Distance d'équilibre (r_e), énergie de dissociation (D_e) et potentiel d'ionisation (PI) des dimères AgBr et AgF. Ces données sont des valeurs expérimentales.

élevée que celle de AgBr (3.64 eV contre 3.1 eV). Dans les dimères, les liaisons semblent être, au moins en première approximation, de même type avec un électron de l'argent transféré, au moins partiellement, sur l'halogène. Il est donc intéressant de comparer les résultats sur ces deux systèmes.

7.1.2 Spectres de masse

Pour former les agrégats de fluorure d'argent, on vaporise un barreau d'argent et on ajoute au gaz porteur de l'hexafluorure de soufre (SF_6) dans des proportions allant de 1 à 10%. Le fluor atomique est obtenu par collision et par réaction avec le laser dans la chambre de vaporisation. Le spectre d'ions positifs de la figure 7.1 a été obtenu en utilisant 10% de SF_6 dans le gaz d'hélium. Il fait apparaître des agrégats ayant jusqu'à une vingtaine d'atomes. Les pics les plus intenses correspondent aux agrégats de type Ag_nF_p^+ avec $p=n-1$, $n-2$ et $n-3$. Des espèces plus excédentaires en argent ou en brome sont également visibles. On trouve des pics intenses pour les espèces Ag_nF_n^+ , et plus étonnant on voit des agrégats $\text{Ag}_n\text{F}_{n+1}^+$, $\text{Ag}_n\text{F}_{n+2}^+$ et même $\text{Ag}_n\text{F}_{n+3}^+$. Ceci est surprenant car si on suppose que les liaisons sont essentiellement ioniques, les agrégats Ag_nF_p^+ sont assez proches de $n \text{ Ag}^+ + (n-1) \text{ F}^- + (p-n+1) \text{ F}$, et donc déficitaires en électron lorsque $p > n-1$ pour être liés uniquement par des interactions ioniques.

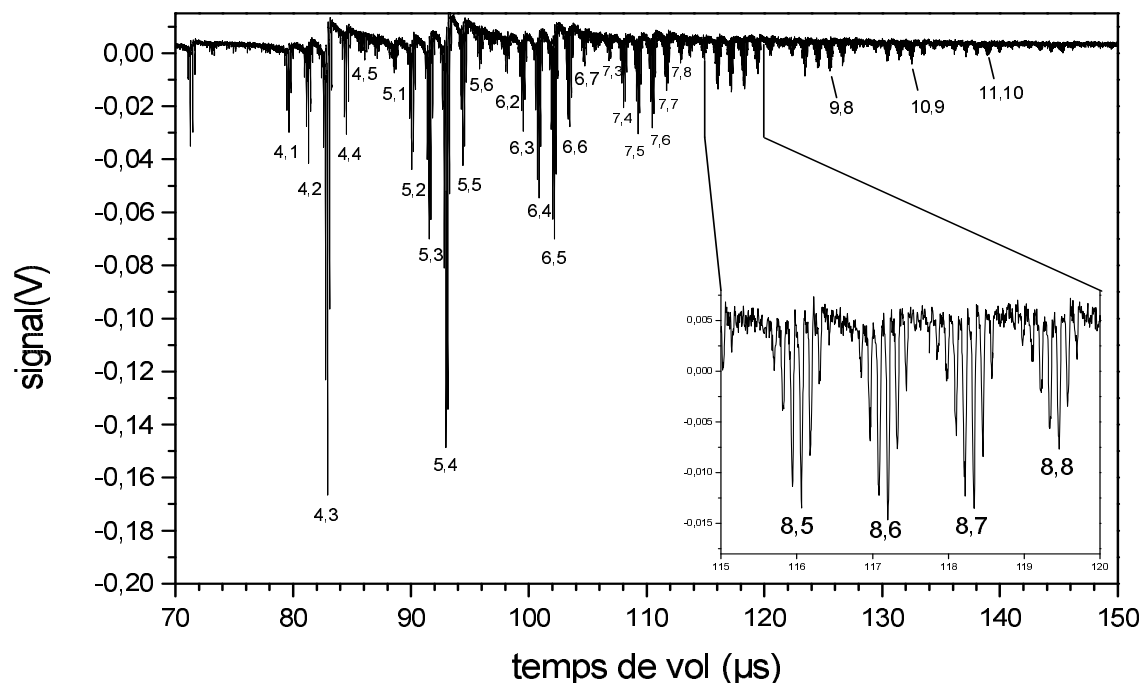


FIG. 7.1 – Spectre de masse d'ions positifs de fluorure d'argent. Les nombres repérant les pics sont les valeurs (n,p) des agrégats Ag_nF_p^+ . L'encadré donne un grossissement des pics Ag_8F_p^+ avec $p=5,6,7,8$; les pics multiples pour un même agrégat correspondent à différentes proportions des deux isotopes de l'argent.

Rabin et collaborateurs ont produit des agrégats de fluorure d'argent en mélangeant de l'argent en évaporation avec du gaz SF_6 [37]. Leurs spectres ne montrent que des agrégats excédentaires en argent, mais leur signal est relativement faible, de sorte qu'on peut difficilement comparer leurs spectres aux nôtres.

Une comparaison des spectres de fluorure d'argent et de bromure d'argent (figure 2.2 et 2.4) montrent des similitudes, comme la prédominance des agrégats de type $\text{Ag}_n\text{X}_{n-1}^+$, où X désigne l'halogène, et la présence de pics excédentaires en argent. Toutefois, les espèces $\text{Ag}_n\text{X}_{n-3}^+$ sont plus intenses que les espèces $\text{Ag}_n\text{X}_{n-2}^+$ pour $\text{X}=\text{Br}$, contrairement au cas $\text{X}=\text{F}$ pour lequel la stabilité décroît de façon monotone avec la déficience en fluor. Par ailleurs, les agrégats excédentaires en halogènes apparaissent clairement dans le cas du fluor mais ne sont pas visibles pour le brome. Notons que le mode de production des agrégats de fluorure d'argent est légèrement différent de celui du bromure d'argent puisque le fluor est injecté sous forme de SF_6 dans le gaz porteur alors que le brome provient de la vaporisation du barreau de AgBr . Il est difficile de dire si cela peut avoir une influence sur les spectres de masse.

La figure 7.2 montre un spectre d'ions négatifs de fluorure d'argent. Les pics les plus intenses correspondent aux agrégats de type $\text{Ag}_n\text{F}_{n-1}^-$. Les autres pics correspondent à des agrégats plus excédentaires en fluor. On remarque la grande stabilité des agrégats AgF_4^- , Ag_2F_5^- et Ag_3F_6^- . Le pic de AgF_4^- est nettement plus intense que ceux de AgF_2^- et AgF_3^- , Ag_2F_5^- apparaît plus stable que Ag_2F_4^- , et Ag_3F_6^- est presque aussi stable que Ag_3F_5^- . Ce spectre ressemble à celui du bromure d'argent (figure 2.8) mais a tout de même quelques différences. Les agrégats de type Ag_nX_n^- et $\text{Ag}_n\text{X}_{n+1}^-$ sont visibles pour $\text{X}=\text{Br}$ mais pas pour $\text{X}=\text{F}$. Par contre, on trouve des espèces très excédentaires en halogène pour $\text{X}=\text{F}$, ce qui n'est pas le cas pour $\text{X}=\text{Br}$.

Les spectres de masse du fluorure d'argent présentent des caractéristiques des systèmes ioniques, comme la prédominance des agrégats $\text{Ag}_n\text{F}_{n-1}^+$ dans les spectres d'ions positifs et des agrégats $\text{Ag}_n\text{F}_{n+1}^-$ dans les spectres d'ions négatifs. On peut donc supposer que les liaisons sont essentiellement gouvernées par des interactions de type ionique.

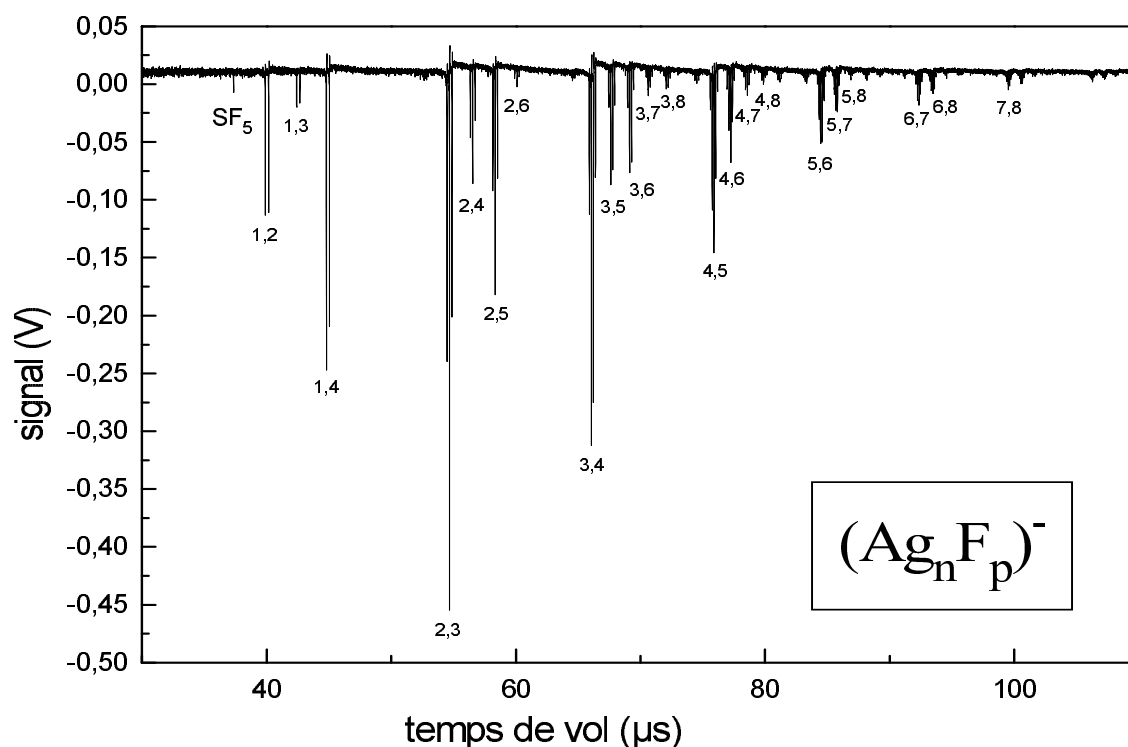


FIG. 7.2 – Spectre de masse d'ions négatifs de fluorure d'argent. Les nombres repérant les pics sont les valeurs (n,p) des agrégats $Ag_n F_p^-$.

7.1.3 Photodétachement des agrégats $Ag_n F_n^-$

Nous avons déterminé l'énergie de photodétachement des agrégats $Ag_n F_n^-$ avec $2 \leq n \leq 6$ avec le dispositif expérimental décrit dans le paragraphe 1.7.4. Pour $n > 6$, le signal est trop faible pour permettre une telle étude. La puissance du laser est suffisamment faible pour éviter les absorptions à deux photons. Le délai entre le laser et le pulse des tensions d'accélération est réglé de manière à optimiser le signal de dépopulation. Le point optimum est obtenu lorsqu'on ne détecte que des agrégats qui ont croisé le jet. Or, notre spectromètre de masse compense des dispersions spatiales de l'ordre de 5 mm. Par conséquent, le faisceau du laser doit avoir un diamètre d'au moins 5 mm pour éliminer les agrégats qui ne croisent pas le jet. En pratique, faute de place, on utilise un faisceau de 4 ou 5 mm de diamètre.

La figure 7.4 donne la section efficace du signal de dépopulation pour chaque agrégat. On remarque une courbe très abrupte pour $Ag_2 F_2^-$, tandis que les autres courbes ont une variation plus lente. Toutefois, ces signaux sont suffisamment abruptes pour être sûrs que les processus sont résonants. En outre, les énergies mises en jeu sont de l'ordre de 2 eV, ce qui paraît un peu grand pour correspondre à des énergies résonantes d'excitation. On pense qu'il s'agit plutôt de l'énergie de détachement de l'électron, bien qu'on ne soit pas en mesure de trancher. Le signal

pour Ag_5F_5^- montre une baisse de la dépopulation après une valeur crête ; cette diminution ne peut pas être interprétée ici car elle met en jeu des différences qui sont du même ordre de grandeur que le bruit. Les énergies seuil de ces courbes sont données sur la figure 7.3. Elles sont comprises dans une gamme de 1.87 à 2.45 eV, avec une valeur minimale pour Ag_4F_4^- .

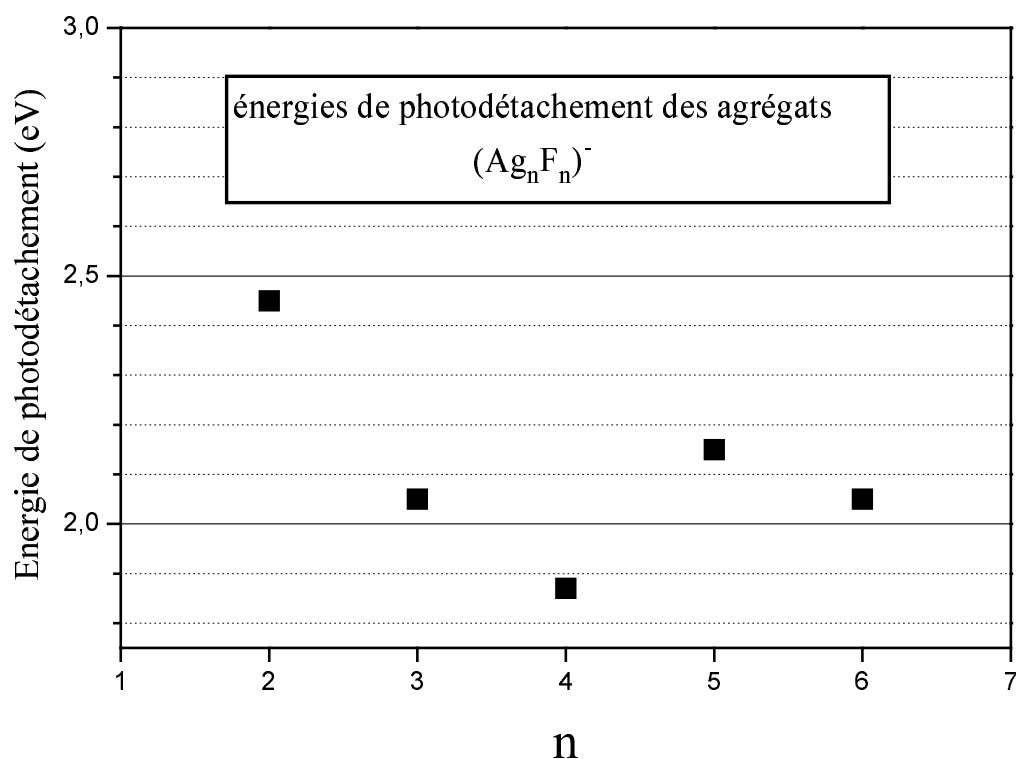


FIG. 7.3 – Énergie de photodétachement des agrégats Ag_nF_n^- , $2 \leq n \leq 6$.

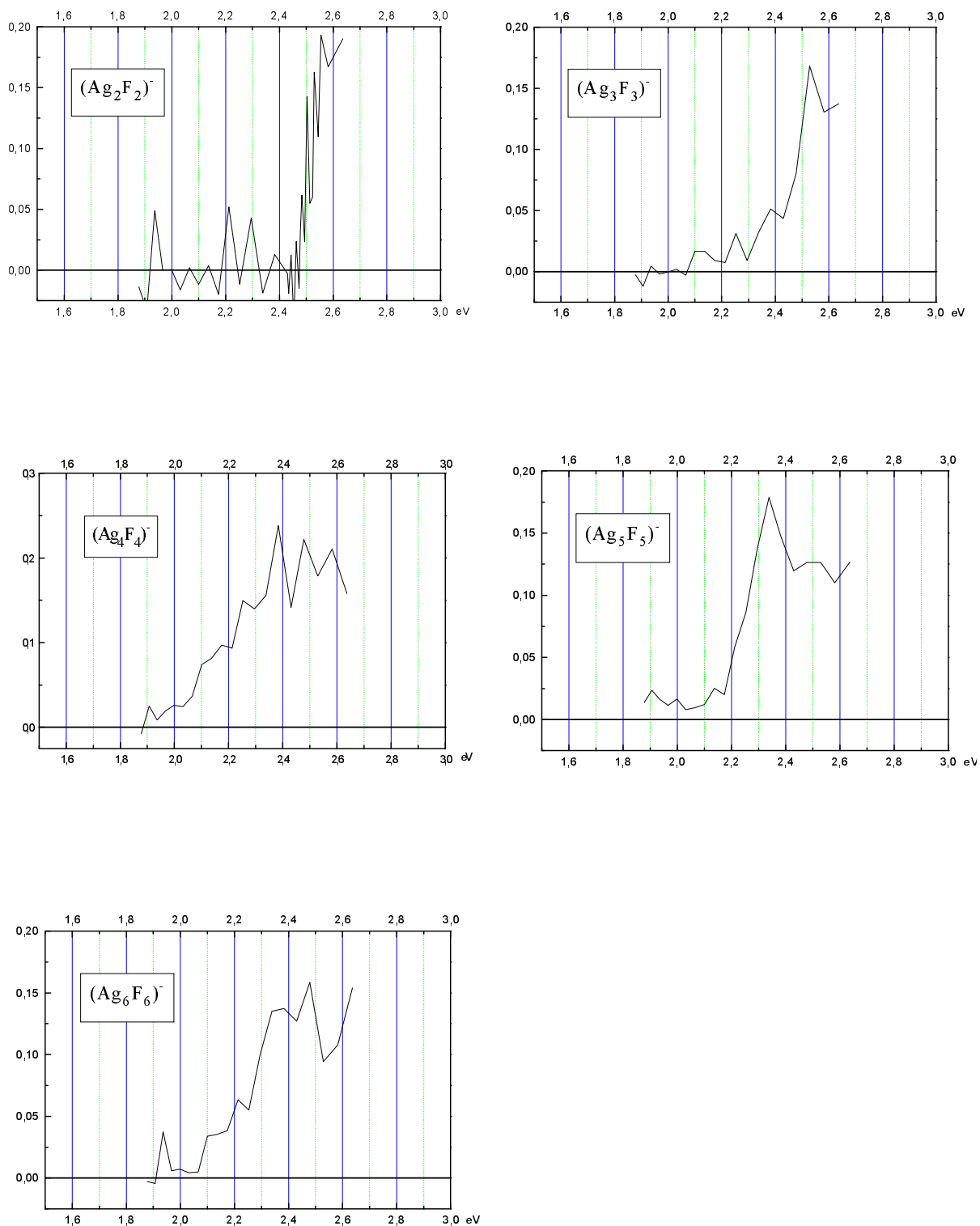


FIG. 7.4 – Sections efficaces de déplétion des agrégats $Ag_nF_n^-$ pour $2 \leq n \leq 6$.

7.2 Agrégats d'hydroxydes d'argent

Nous avons produit des agrégats $(\text{Ag}_n(\text{H}_2\text{O})_p)^+$. La figure 7.5 donne deux spectres de masse obtenus en mélangeant de l'air à l'hélium. On détecte uniquement des agrégats de type $(\text{Ag}_n(\text{H}_2\text{O})_p)^+$, il n'y a pas d'agrégat contenant de l'oxygène ou de l'hydrogène sous une autre forme que H_2O . Le spectre du bas montrent davantage d'agrégats excédentaires en eau car la concentration en air était plus grande. Les pics correspondent à des agrégats formés à partir d'argent pur Ag_n auxquels se rajoutent des molécules H_2O . On constate qu'il est possible de fixer au moins six molécules d'eau avec un ion Ag^+ .

C. Bréchnac et collaborateurs [140, 141] ont étudié expérimentalement les hydroxydes d'argent en mélangeant de la vapeur d'eau avec de la vapeur d'argent. Ils n'ont vu de nucléation des agrégats d'argent avec l'eau qu'en rajoutant de la vapeur de dioxygène, auquel cas ils observent des agrégats de type $\text{Ag}_n\text{H}_p\text{O}_q$ mais pas d'agrégats $\text{Ag}_n(\text{H}_2\text{O})_p$. Par ailleurs, leurs spectres de masse mettent en évidence un rôle particulier pour l'agrégat $(\text{AgOH})_3$, puisque les pics les plus intenses correspondent à deux séries $(\text{YX}_n)^+$ et $(\text{ZX}_n)^+$ avec $\text{Y}^+ = (\text{Ag}_4\text{O}_3\text{H}_y)^+$, $\text{Z}^+ = (\text{Ag}_5\text{O}_5\text{H}_z)^+$ et $\text{X} = \text{Ag}_3\text{O}_3\text{H}_y$, leur résolution ne permettant pas de déterminer y et z très précisément. Ces résultats qui semblent indiquer une stabilité remarquable du trimère $(\text{AgOH})_3$ sont à mettre en parallèle avec nos résultats qui ont eux aussi montré une stabilité remarquable pour le trimère $(\text{AgBr})_3$.

Notons aussi que M. Bertolus et Collaborateurs [126] ont calculé les structures des agrégats $\text{Ag}_n(\text{OH})_n$ et $\text{Ag}_n(\text{OH})_{n-1}^+$ pour $n \leq 4$. Les structures qu'ils ont trouvées pour les agrégats $\text{Ag}_n(\text{OH})_n$ sont identiques aux structures que nous avons trouvées pour les agrégats Ag_nBr_n , et les structures des isomères les bas des agrégats $\text{Ag}_n(\text{OH})_{n-1}^+$ sont les mêmes que celles des espèces $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$ avec deux inversions dans l'ordre énergétique.

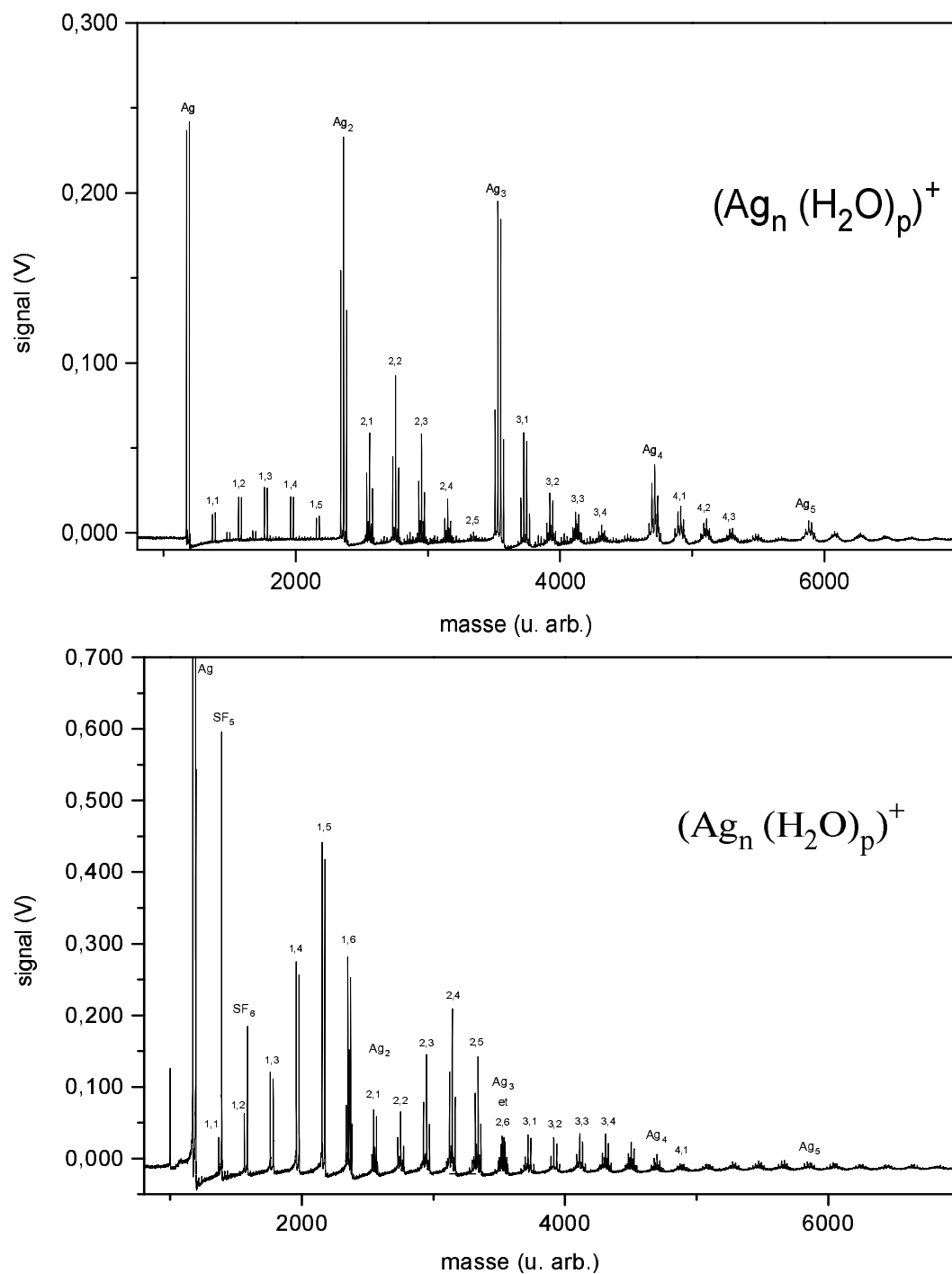


FIG. 7.5 – Spectre de masse d'agrégats $(Ag_n(H_2O)_p)^+$. Les nombres repérant les pics sont les valeurs (n,p) des agrégats $(Ag_n(H_2O)_p)^+$. La concentration en H_2O dans le gaz porteur est plus grande dans le spectre du bas.

7.3 Quelques caractères généraux des halogénures et des hydroxydes de l'argent et du cuivre

Les composés monovalents du cuivre sont souvent décrits comme "covalent à caractère légèrement ionique", alors que les mêmes composés de l'argent sont considérés comme "ioniques à caractère légèrement covalent". Cependant, de par la structure électronique semblable du cuivre ($3d^{10}4s$) et de l'argent ($4d^{10}5s$), leurs composés halogénés (auxquels, comme nous le verrons, nous pouvons associer l'hydroxyde d'argent $\text{Ag}(\text{OH})$) sont susceptibles de présenter un certain nombre de propriétés communes.

Solide

Les composés du cuivre ont une structure cristalline du type "blende", généralement associée à des composés covalents [142]. AgI cristallise également dans cette structure (qui coexiste naturellement avec la forme wurzite). AgF , AgCl et AgBr possèdent dans des conditions standards une structure de type NaCl , mais existent également sous la forme "CsCl" lorsqu'ils sont formés à haute pression. Comme le mentionne T.P. Martin [142], les composés du cuivre ont la "plus grande ionicité compatible avec la structure de la blende", alors que les composés de l'argent ont la "plus basse ionicité compatible avec la structure NaCl ".

Gaz

En ce qui concerne la phase gazeuse, la vapeur de tous les composés précités contiennent, chose peu courante, des trimères $(\text{MX})_3$ (M est le métal, X est l'halogène) [142, 143, 144]. Le trimère est l'espèce la plus abondante dans le cas des composés du cuivre en équilibre avec la phase solide [142]. C'est également le cas pour l'iodure d'argent à 750 K où le monomère et le trimère sont présents en quantité à peu près égales [144]. La vapeur d' AgCl à 820 K en équilibre avec le liquide contient des monomères AgCl ($\sim 78\%$) et des trimères $(\text{AgCl})_3$ ($\sim 22\%$) [143]. Nous ne disposons pas de données quantitatives aussi précises concernant le bromure d'argent mais nous savons que le trimère est également présent en proportion importante dans la vapeur en équilibre avec la phase liquide [142]. Ces résultats peuvent de façon évidente être mis en parallèle avec notre observation de la dissociation préférentielle des agrégats de bromure d'argent en $(\text{AgBr})_3$.

Agrégats

De petits agrégats $(\text{M}=\text{Cu},\text{Ag})(\text{X}=\text{Cl},\text{Br})$ piégés dans une matrice d'argon ont été étudiés par spectroscopie infrarouge au début des années 1980 [142]. Cette technique d'analyse donne accès aux modes propres de vibration des espèces et permet de remonter de façon indirecte à leur géométrie. Les structures des agrégats $(\text{MX})_n$ compatibles avec les bandes vibrationnelles ob-

servées ne présentent pas de surprise jusqu'à $n=3$. Pour $(\text{CuCl})_4$, par contre, le spectre observé est absolument incompatible avec la structure cubique supposée à l'époque. Les auteurs proposent une structure cyclique très semblable à celle que nous avons déterminée pour $(\text{AgBr})_4$. Bien que dans leurs calculs cette structure, bien que stable, est énergétiquement peu compétitive (plus de 1.1 eV au-dessus de leur structure fondamentale cubique) les auteurs invoquent un effet d'entropie vibrationnelle pour expliquer sa présence. Il nous semble aujourd'hui, à la lumière de ce que nous savons sur le bromure d'argent, qu'il n'est nul besoin d'invoquer de telles raisons, et que la structure cyclique de $(\text{CuCl})_4$ est probablement la plus stable. Pour les agrégats plus gros $(\text{CuBr})_{6,7,8}$, les spectres infrarouge révèlent des liaisons de faible coordinence incompatibles avec des structures tridimensionnelles. Les auteurs suggèrent que seules des structures planes seraient en accord avec leurs observations. Encore une fois, ce que nous savons des agrégats de bromure d'argent vient étayer cette hypothèse, si on suppose que les agrégats de chlorure de cuivre sont semblables à ceux de bromure d'argent, puisque les structures fondamentales des agrégats stœchiométriques $(\text{AgBr})_{n \leq 6}$ sont quasiment bidimensionnelles. On peut ajouter au faisceau de similitudes que nous venons d'évoquer les caractères communs déjà présentés entre les agrégats d'hydroxyde d'argent $\text{Ag}_n(\text{OH})_p$ [140, 141, 126] : le caractère privilégié du trimère $(\text{AgOH})_3$ a été observé expérimentalement, tandis que les structures calculées pour les petits agrégats sont similaires à celles que nous avons déterminées pour les agrégats de bromure d'argent.

Conclusion

De grandes similitudes semblent exister entre les composés halogénés de l'argent et du cuivre. Le trimère y joue un rôle particulier, et la structure des agrégats stœchiométriques $(\text{MX})_n$ reste presque bidimensionnelle jusqu'à $n=6$, contrairement à ce qui se passe pour les agrégats purement ioniques (halogénures d'alcalins) qui deviennent tridimensionnels dès $n=4$. Le caractère partiellement covalent des liaisons M-X explique partiellement ces singularités. Cependant, les effets des orbitales d du métal sur l'énergétique et la structure des petits agrégats, qui pouvaient sembler spécifique au système que nous avons étudié, sont peut-être de portée plus générale et peuvent être étendus aux halogènes autres que le brome (et même au radical $(\text{OH})^-$), et aux composés halogénés du cuivre.

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons étudié les propriétés énergétiques, électroniques et structurales des agrégats de bromure d'argent. Nous avons mené en parallèle une étude expérimentale consacrée essentiellement à la spectrométrie de masse et à la fragmentation, et une étude théorique relative à la structure géométrique et aux comportements électroniques. Nous avons en particulier étudié la nature des liaisons en comparant nos résultats à ceux déjà connus sur les systèmes ioniques d'halogénures d'alcalins.

Nous avons montré que les spectres de masse d'ions, positifs ou négatifs, de bromure d'argent ont de fortes similitudes avec ceux de fluorure de sodium. En effet, les agrégats les plus stables sont de type $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$ pour les ions positifs avec une stabilité particulière pour $n = 14$, et sont de type $\text{Ag}_n\text{Br}_{n+1}^-$ pour les ions négatifs. Ceci laisse supposer que les liaisons moléculaires dans les agrégats de bromure d'argent sont dominées par des interactions de type ionique comme dans les systèmes d'halogénures d'alcalins. Toutefois, des différences apparaissent concernant les ions positifs déficitaires en halogènes : ils sont très abondants dans les spectres de bromure d'argent alors qu'ils n'apparaissent pas dans les spectres de fluorure de sodium.

Nous avons développé une nouvelle méthode pour étudier la fragmentation d'agrégats chargés métastables. Cette méthode associe à un pic d'un spectre expérimental une réaction de dissociation en fournissant sans ambiguïté à la fois la masse du parent et celle d'un fragment. Elle a tout d'abord été appliquée à l'étude de la fragmentation d'agrégats $(\text{Ag}_n(\text{H}_2\text{O})_p\text{SF}_q)^+$ puis aux agrégats de bromure d'argent Ag_nBr_p^+ avec $p = n - 1, n - 2, n - 3, n - 5$. Le fait marquant dans cette dernière étude est que tous les agrégats, à quelques exceptions près, évacuent trois atomes d'argent et trois atomes de brome. Les calculs théoriques ont permis d'expliquer la prédominance de cette voie de dissociation en montrant que l'agrégat Ag_3Br_3 est particulièrement stable et en fournissant des calculs de fragmentation en parfait accord avec les résultats expérimentaux.

L'étude théorique des agrégats de bromure d'argent s'est déroulée en plusieurs étapes. Dans un premier temps, nous avons déterminé des courbes de potentiel du dimère AgBr avec différentes méthodes de calcul *ab initio*. Puis nous avons étudié les agrégats avec des méthodes de calculs de type interaction de configurations pour les petits agrégats contenant jusqu'à quatre

atomes, et avec des méthodes de la fonctionnelle de la densité pour les agrégats plus gros. Ces calculs montrent que les propriétés énergétiques et géométriques des agrégats de bromure d'argent diffèrent notablement de celles des systèmes ioniques d'halogénures d'alcalins. En effet, les structures les plus stables des agrégats stoechiométriques Ag_nBr_n (pour $n \leq 6$) sont des arrangements cycliques composés de sous-structures BrAgBr linéaires et avec des angles $\widehat{\text{AgBrAg}}$ proches de 110 degrés (pour $n > 3$), tandis que les structures des agrégats d'halogénures d'alcalins sont des arrangements de type cubique ou hexagonal. Les agrégats $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-1}^+$ sont eux-aussi formés d'éléments BrAgBr linéaires et AgBrAg pliés. Nous avons montré que la linéarisation des éléments BrAgBr et le pliage à 110 degrés des angles $\widehat{\text{AgBrAg}}$ sont dus aux couplages entre les orbitales 4d de l'argent et les orbitales 4p du brome suivant des liaisons de type sigma. Par ailleurs ces couplages n'apparaissent que si on traite explicitement dans les calculs les électrons des couches 4s et 4p de l'argent, ces derniers jouent donc au moins un rôle quantitatif dans les liaisons même si leur intervention n'est pas directement visible sur les images orbitales.

Par ailleurs, nous avons appliqué sur les agrégats de bromure d'argent des potentiels modèles de type électrostatique semblables à ceux utilisés pour décrire les halogénures d'alcalins. Ils se sont révélés incapables de reproduire les structures trouvées par les calculs *ab initio* confirmant ainsi que les interactions covalentes jouent un rôle primordial. Nous avons également développé un potentiel basé sur des considérations purement géométriques pour prendre en compte de manière globale toutes les interactions iono-covalentes. Le potentiel simple utilisé ne reproduit que partiellement les résultats *ab initio*.

Ce travail ne comble que très partiellement le manque d'informations connues jusqu'à ce jour sur le bromure d'argent à l'état moléculaire. Il devrait être complété par une extension aux agrégats plus gros de façon à caractériser la transition structurale du régime cyclique des petits agrégats au régime cubique de l'état solide. Par ailleurs, il apparaît nécessaire de mener une analyse plus quantitative des différentes contributions chimiques à l'énergie de manière à développer des potentiels modèles adéquates en vue d'études sur les propriétés dynamiques ou thermodynamiques. Ces potentiels pourraient en outre être utilisés dans l'étude de la stabilité des agrégats d'argent sur des défauts cristallins dont on a vu l'importance en photographie.

Les résultats expérimentaux ont mis en évidence la grande stabilité des agrégats positifs excédentaires en argent. Il serait intéressant d'approfondir l'étude de ces agrégats pour voir s'ils présentent ou non une ségrégation en une partie métallique et une partie isolante.

Enfin, une étude spectroscopique serait évidemment très intéressante, toutefois elle paraît difficile à mener aussi bien du point de vue expérimental que théorique. Les premiers états excités sont probablement dans l'ultra-violet et sont difficiles à détecter expérimentalement notamment à cause des potentiels d'ionisation relativement grands. D'un point de vue théorique, il apparaît très difficile de traiter convenablement les électrons des couches 4s, 4p et 4d de l'argent.

Les méthodes d'interaction de configuration sont difficilement utilisables sur des systèmes plus gros que le monomère. Par ailleurs les méthodes de type "Time Dependant DFT" paraissent mal appropriées pour traiter correctement les états comportant des configurations $4d^9$ sur l'argent.

Dans ce manuscrit, nous avons également présenté des travaux expérimentaux portant sur d'autres composés d'argent. Nous avons notamment comparé les spectres de masse d'agrégats de fluorure d'argent aux spectres d'agrégats de bromure d'argent. Nous avons mis en évidence la très grande stabilité des agrégats AgF_4^- , $Ag_2F_5^-$ et $Ag_3F_6^-$ qu'il conviendrait maintenant d'étudier théoriquement. Nous avons également déterminé l'énergie de photodétachement des agrégats $(Ag_nF_n)^-$. D'autre part, nous avons présenté des spectres de masse d'agrégats de type $(Ag_n(H_2O)_p)^+$.

Enfin, nous avons présenté quelques caractères communs des halogénures et des hydroxydes d'argent et de cuivre, concernant la structure des agrégats et la stabilité remarquable du trimère, qui peuvent laisser entrevoir une extension de nos résultats sur le bromure d'argent à d'autres composés de métaux nobles.

Bibliographie

- [1] Vogel, D ; Krügel, P ; Pollmann, J, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 3865.
- [2] Matsunaga, K ; Tanaka, I ; Adachi, H, *J. Phys. Soc. Jap*, **1998**, 67, 2027.
- [3] Fu, C.-R ; Song, K. S, *Phys. Rev. B*, **1999**, 59, 2529.
- [4] Huber, K. P ; Herzberg, G, *Molecular spectra and molecular structure, Vol. 4 Constant of diatomic molecules* ; Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979.
- [5] Nair, K. P. R ; Hoeft, J, *Phys. Rev A*, **1987**, 35, 668.
- [6] Berkowitz, J ; Batson, C ; Goodman, G, *J.Chem.Phys.*, **1980**, 72, 5829.
- [7] Durand, G ; Spiegelmann, F ; Labastie, P ; L'Hermite, J. M ; Poncharal, P, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 79, 633.
- [8] Durand, G ; Giraud-Girard, J ; Maynau, D ; Spiegelmann, F ; Calvo, F, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 7871.
- [9] Durand, G ; Spiegelmann, F ; Poncharal, P ; Labastie, P ; L'Hermite, J. M ; Sence, M, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 7884.
- [10] Honea, E. C ; Horner, M. L ; Labastie, P ; Whetten, R. L, *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, 63, 394.
- [11] Poncharal, P, *thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse*, **1996**.
- [12] *Materials Research Soc. Bulletin* 14 n°5, **1989**.
- [13] *Physics Today* 42 n°9, **1989**.
- [14] Belloni-Coffler, J ; Amblard, J ; Marignier, J.-L ; Mostafavi, M, *La Recherche* page 48, **janvier 1990**.
- [15] Gurney, R. W ; Mott, N. F, *Proc. Roy. Soc. London*, **1938**, 164A, 485.
- [16] Gurney, R. W ; Mott, N. F, *Electronic Processes in Ionic Crystals* ; Oxford, New York, 1938.
- [17] Mitchell, J. W, *Rept. Prog. Phys.*, **1957**, 20, 433.
- [18] Mitchell, J. W ; Mott, N. F, *Proc. Roy. Soc. London*, **1957**, 2, 1149.
- [19] Hamilton, J. F, *Adv. Phys.*, **1988**, 37, 359.

- [20] Mostafavi, M ; Marignier, J.-L ; Amblard, J ; Belloni, J, *Z. Phys. D*, **1989**, 12, 31.
- [21] Fayet, P ; Granzer, F ; Hegenbart, G ; Moisar, E ; Pischel, B ; Wöste, L, *Z. Phys. D*, **1986**, 3, 299.
- [22] Flad, J ; Stoll, H ; Preuß, H, *Z. Phys. D*, **1987**, 6, 193.
- [23] Flad, J ; Stoll, H ; Preuß, H, *Z. Phys. D*, **1987**, 6, 287.
- [24] Flad, J ; Stoll, H ; Nicklass, A ; Preuß, H, *Z. Phys. D*, **1990**, 15, 79.
- [25] Baetzold, R. C, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 8180.
- [26] Pou-Amerigo, R ; Bonačić-Koutecký, V ; Fantucci, P, *Conférence TAMC3, Berlin, octobre 1999*.
- [27] Belloni, J ; Treguer, M ; Remita, H ; de Keyzer, R, *Nature*, **1999**, 402, 865.
- [28] Rakotoarisoa, L, *thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse*, **1995**.
- [29] Labastie, P ; L'Hermite, J.-M ; Poncharal, P ; Sence, M, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 103, 6362.
- [30] Smalley, R. E, *Laser Chem.*, **1983**, 2, 167.
- [31] Wiley, W. C ; Laren, I. H. M, *The Review of Scientific Instruments*, **1955**, 36, 1150.
- [32] Mamyrin, B. A ; Karataev, V. I ; Shmikk, D. V ; Zagulin, V. A, *Sov. Phys.-JETP*, **1973**, 37, 45.
- [33] Knight, W. D ; Clemenger, K ; Heer, W. A. D ; Saunders, W. A, *Phys. Rev. Lett*, **1984**, 52, 2141.
- [34] Kappes, M. M ; Schär, M ; Radi, P ; Schumacher, E, *J. Chem. Phys.*, **1986**, 84, 1863.
- [35] Bréchnignac, C ; Cahuzac, P ; Roux, J. P, *J. Chem. Phys.*, **1987**, 87, 229.
- [36] Martin, T. P ; Bergmann, T ; hlich, H. G ; Lange, T, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, 173, 209.
- [37] Rabin, I ; Jackschath, C ; Schulze, W ; Froben, F. W, *Z. Phys. D At., Mol and Cl.*, **1991**, 19, 401.
- [38] Sharpe, P ; Cassady, C. J, *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 111, 191.
- [39] Rayane, D ; Antoine, R ; Dugourd, P ; Broyer, M, *J. Chem. Phys. to be published*.
- [40] Martin, T. P, *Physics Reports (Review Section of Physics Letters)*, **1983**, 95, 167.
- [41] Cohen, E. R ; Taylor, B. N, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1988**, 17, 1795.
- [42] Bonačić-Koutecký, V ; Pittner, J ; Boiron, M ; Fantucci, P, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 3876.
- [43] Ekardt, W, *Phys. Rev. B*, **1984**, 29, 1558.
- [44] Kusche, R ; Hippler, T ; Schmidt, M ; von Issendorff, B ; Haberland, H, *Eur. Phys. J. D*, **1999**, 9, 1.

- [45] Klotz, C. E, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 83, 5854.
- [46] Rice, O. K ; Ramsperger, H. C, *J. Am. Chem. Soc.*, **1927**, 49, 1617.
- [47] Kassel, L. S, *J. Phys. Chem.*, **1928**, 32, 1065.
- [48] Born, M ; Oppenheimer, R, *Ann. Physik*, **1927**, 84, 457.
- [49] Roothaan, C. C. J, *Rev. Mod. Phys.*, **1951**, 23, 69.
- [50] Pople, J. A ; Nesbet, P. K, *J. Chem. Phys.*, **1954**, 22, 571.
- [51] Møller, C ; Plesset, M. S, *Phys. Rev.*, **1934**, 46, 618.
- [52] Epstein, P. S, *Phys. Rev.*, **1926**, 28, 695.
- [53] Nesbet, R. K, *Proc. Roy. Soc.*, **1955**, A230, 312.
- [54] Daudey, J. P ; Heully, J. L ; Malrieu, J. P, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 99, 1240.
- [55] Amor, N. B, *thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse*, **1997**.
- [56] Wahl, A. C ; Das, G, *Methods of Electronic Structure Theory* ; H. F. Schaefer III (Ed.), New York, 1977.
- [57] Shepard, R, *Adv. Chem. Phys.*, **1987**, 69, 63.
- [58] Malmqvist, P.-A ; Rendell, A ; Roos, B. O, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 5477.
- [59] Huron, B ; Rancurel, P ; Malrieu, J. P, *J. Chem. Phys.*, **1973**, 58, 5745.
- [60] Evangelisti, S ; Daudey, J. P ; Malrieu, J. P, *Chem. Phys.*, **1983**, 75, 91.
- [61] Cimiraglia, R, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 83, 1746.
- [62] Anderson, K ; Malmqvist, P.-Å ; Roos, B. O ; Sadley, A. J ; Wolinski, K, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 5483.
- [63] Anderson, K ; Malmqvist, P.-Å ; Roos, B. O, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96, 1218.
- [64] Sinanoğlu, O, *J. Chem. Phys.*, **1962**, 36, 706.
- [65] Sinanoğlu, O, *Adv. Chem. Phys.*, **1964**, 6, 315.
- [66] Čížek, J, *J. Chem. Phys.*, **1966**, 45, 4256.
- [67] Čížek, J, *Adv. Chem. Phys.*, **1969**, 14, 35.
- [68] Paldus, J ; Čížek, J ; Shavitt, I, *Phys. Rev. A*, **1972**, 5, 50.
- [69] Purvis, G. D ; Bartlett, R. J, *J. Chem. Phys.*, **1982**, 76, 1910.
- [70] Kucharski, S. A ; Bartlett, R. J, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 5255.
- [71] Piecuch, P ; Kucharski, S. A ; Bartlett, R. J, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 6103.
- [72] Raghavachari, K ; Trucks, G. W ; Pople, J. A ; Head-Gorden, M, *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 157, 479.

- [73] Bartlett, R. J ; Watts, J. D ; Kucharski, S. A ; Noga, J, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, 165, 513.
- [74] Bartlett, R. J ; Watts, J. D ; Kucharski, S. A ; Noga, J, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, 167, 609.
- [75] Laidig, W. D ; Saxe, P ; Bartlett, R. J, *J. Chem. Phys.*, **1987**, 86, 887.
- [76] Bartlett, R. J, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 1697.
- [77] Meller, J ; Malrieu, J. P ; Caballol, R, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 104, 4068.
- [78] Mahapatra, U. S ; Datta, B ; Mukherjee, D, *Mol. Phys.*, **1998**, 94, 157.
- [79] Mach, P ; Masik, J ; Urban, J ; Hubač, I, *Mol. Phys.*, **1998**, 94, 173.
- [80] Thomas, L. H, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **1927**, 23, 542.
- [81] Fermi, E, *Rend. Accad. Lincei*, **1927**, 6, 602.
- [82] Dirac, P. A, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **1930**, 26, 376.
- [83] Slater, J. C, *Phys. Rev.*, **1951**, 81, 385.
- [84] Hohenberg, P ; Kohn, W, *Phys. Rev. B*, **1964**, 136, 864.
- [85] Parr, R. G ; Yang, W, *The Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* ; Oxford University Press, 1994.
- [86] Dreizler, R. M ; Gross, E. K. U, *Density Functional Theory* ; Springer, Berlin, 1990.
- [87] Levy, M, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **1979**, 76, 6062.
- [88] Lieb, E. H, *Int. J. Quantum Chem.*, **1983**, 24, 243.
- [89] Kohn, W ; Sham, L. J, *Phys. Rev. A*, **1965**, 140, 1133.
- [90] Baerends, E. J ; Gritsenko, O. V, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 5383.
- [91] Filippi, C ; Gonze, X ; Umrigar, C. J, in *Recent Developments and Applications of Density Functional Theory* ; Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [92] Becke, A. D, in *Modern Electronic Structure Theory* ; Vol. II ; Editor : D. R. Yarkony, World Scientific, Singapore, 1995.
- [93] Perdew, J. P ; Zunger, A, *Phys. Rev. B*, **1981**, 23, 5048.
- [94] Perdew, J. P ; Wang, Y, *Phys. Rev. B*, **1992**, 45, 13244.
- [95] Vosko, S. H ; Wilk, L ; Nusair, M, *Can. J. Phys.*, **1980**, 58, 1200.
- [96] Ceperley, D. M ; Alder, B. J, *Phys. Rev. Lett*, **1980**, 45, 566.
- [97] Perdew, J, *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, 55, 1665.
- [98] Becke, A. D, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098.
- [99] Perdew, J. P, *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 8822.
- [100] Perdew, J. P, *Phys. Rev. B*, **1986**, 38, 7406.

- [101] Lee, C ; Yang, W ; Parr, R. G, *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785.
- [102] Perdew, J. P, *Electronic Structure of Solids '91* ; Ed. P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin), 1991.
- [103] Perdew, J. P ; Burke, K ; Wang, Y, *Phys. rev. B*, **1996**, 54, 16533.
- [104] Langreth, D. C ; Perdew, J. P, *Phys. Rev. B*, **1977**, 15, 2884.
- [105] Becke, A. D, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648.
- [106] Proynov, E. I ; Vela, A ; Salahub, D. R, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 230, 419.
- [107] Proynov, E. I ; Vela, A ; Salahub, D. R, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 234, 462.
- [108] Proynov, E. I ; Sirois, S ; Salahub, D. R, *Int. J. Quant. Chem.*, **1997**, 64, 427.
- [109] Chermette, H, *Coordination Chemistry Reviews*, **1998**, 178-180, 699.
- [110] Casida, M. E ; Jamorski, C ; Casida, K. C ; Salahub, D. R, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 4439.
- [111] Casida, M. E, in *Recent Advances in Density Functional Methods. Part I*, p. 155 ; D.P. Chong Ed. (Singapore, World Scientific), 1995.
- [112] Grotendorst, J, *Effective core potentials by M. Dolg in Modern methods and algorithms of quantum chemistry, Vol.1* ; John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC series, 2000.
- [113] Durand, P ; Barthelat, J. C, *Theor. Chim. Acta*, **1975**, 38, 283.
- [114] Pélissier, M ; Komih, N ; Daudey, J. P, *J. Comp. Chem.*, **1988**, 9, 298.
- [115] Ruttink, P. J. A ; Lenthe, J. H. V ; Zwaans, R ; Groenenboom, G, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 7212.
- [116] Szalay, P. G ; Bartlett, R. J, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 214, 481.
- [117] Szalay, P. G ; Bartlett, R. J, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 103, 3600.
- [118] Füsti-Molnár, L ; Szalay, P. G, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 100, 6288.
- [119] Andrae, D ; Häußermann, U ; Dolg, M ; Stoll, H ; Preuß, H, *Theor. Chim. Acta*, **1990**, 77, 123.
- [120] Bergner, A ; Dolg, M ; Kuechle, W ; Stoll, H ; Preuß, H, *Mol. Phys.*, **1993**, 80, 1431.
- [121] Andersson, K ; Blomberg, M. R. A ; Fülscher, M. P ; Karlström, G ; Lindh, R ; Malmqvist, P. A ; Neogrády, P ; Olsen, J ; Roos, B. O ; Sadlej, A. J ; Schütz, M ; Seijo, L ; Serrano-Andrés, L ; Siegbahn, P. E. M ; Widmark, P. O, *MOLCAS Version 4.* ; Lund University, Sweden, 1997.
- [122] Blondel, C ; Cacciani, P ; Delsart, C ; Trainlam, R, *Phys. Rev. A*, **1989**, 40, 3698.

- [123] Szabo, A ; Ostlund, N. S, *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* ; Dover Publications, Inc. (Mineola, New York), 1996.
- [124] Mahé, L, *thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse*, **1997**.
- [125] Bonačić-Koutecký, V ; Pittner, J ; Boiron, M ; Fantucci, P, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 100, 3876.
- [126] Bertolus, M ; Brenner, V ; Millié, P, *Eur. Phys. J. D*, **2000**, 11, 387.
- [127] Bauschlicher, C. W ; Langhoff, S. R ; Partridge, H, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 2068.
- [128] Bücher, M, *Phys. Rev. B*, **1984**, 30, 947.
- [129] Wales, D. J ; Doye, J. P. K, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 5111.
- [130] Giraud-Girard, J ; Maynau, D, *Z. Phys. D - At. Mol. and Cl.*, **1992**, 23, 91.
- [131] Malliavin, M.-J ; Coudray, C, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 106, 2323.
- [132] Malliavin, M.-J, *thèse de doctorat*, **1999**.
- [133] Flad, J ; Stoll, H ; Preuß, H, *Z. Phys. D*, **1987**, 6, 193.
- [134] Kiang, C ; GoddardIII, W. A, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 14334.
- [135] Schmidt, P. C ; Weiss, A ; Das, T. P, *Phys. Rev. B*, **1979**, 19, 5525.
- [136] Srebrenik, S ; Bader, R. F. W ; Tung-Nguyen-Dang, T, *J. Chem. Phys.*, **1978**, 68, 3667.
- [137] Bader, R. F. W, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 893.
- [138] Becke, A. D ; Edgecombe, K. E, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92, 5397.
- [139] Savin, A ; Nesper, R ; Wengert, S ; Fässler, T, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1808.
- [140] Bréchnignac, C ; Cahuzac, P ; Leygnier, J ; Tignières, I, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 303, 304.
- [141] Bréchnignac, C ; Cahuzac, P ; Leygnier, J ; Tignières, I, *Eur. Phys. J. D*, **1999**, 9, 421.
- [142] Martin, T ; Shaber, H, *J. Chem. Phys.*, **1980**, 73, 3541.
- [143] Binnewies, M ; Rinke, K ; Schäfer, H, *Z. anorg. Chem.*, **1972**, 395, 51.
- [144] Binnewies, M ; Schäfer, H, *Z. anorg. Chem.*, **1972**, 395, 63.