



Mémoire de fin d'études

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de master

Option : Physique de la matière de dimensionnalité réduite

Thème :

***Etude ab initio de l'adhésion de CO, H et
H₂ sur des agrégats de platine (Pt_n)***

Proposé et dirigé par :

ZEMIRLI MOURAD

Présenté par :

MISRAOUI SOUAD

Promotion 2012 / 2013

Remerciements

Au terme de ce travail, je voudrais, à toute la chaîne d'enseignants qui m'ont permis d'atteindre ce niveau, exprimer ici ma gratitude et ma reconnaissance et d'abord au premier d'entre eux mon promoteur Mr Zemirli pour m'avoir apporté toute l'aide dont j'avais besoin.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

- A mes parents qui m'ont toujours encouragé.
- A mes deux frères (Hadi et Mustapha).
- A mon grand père paternel.
- A La mémoire de mon grand père maternel.
- A mes deux grands-mères (paternelle et maternelle).
- A mon oncle Kamel et sa femme Lila.
- A mes oncles et mes tantes (paternelle et maternelle).
- A tout mes cousins et cousines.
- A mes meilleures amies (Lynda, Radia, Melissa, Nadia et Zakia)

Table des matières

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

Chapitre I : Bases théoriques.

I.1 Approche ab initio	2
I.1.1 Introduction	2
I.1.2 Equation de Schrödinger	2
I.1.3 Approximation de Born Oppenheimer	3
I.1.4 Approximation de Hartree.....	3
I.1.5 Approximation de Hartree Fock.....	4
I.1.6 Approximation de Thomas Fermi.....	5
I.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	6
I.2.1 Théorie de Hohenberg et Kohn.....	6
I.2.2 Théorie de Kohn et Sham.....	7
I.3 Les approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation	9
I.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)	10
I.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	10
I.4 Théorème de Bloch et les bases d'ondes planes.....	11
I.4.1 Théorème de Bloch.....	11
I.4.2 Méthode d'onde plane.....	11
I.4.3 Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	12
I.5 Méthode des pseudopotentiels.....	12
I.5.1 Pseudopotentiels ultrasoft (USPP).....	13
I.6 Le code PWscf.....	14

Chapitre II : Adhésion de la molécule CO sur des agrégats de platine (Pt)

II.1 Introduction	15
II.2 Optimisation des paramètres de calcul	15

II.2.1 Détermination de l'énergie de coupure (Ecut)	16
II.2.2 Détermination de l'arête de la boîte de simulation (L).....	17
II.3 Structures géométriques des agrégats de platine Pt_n(n=1,...4).....	18
II.3.1 L'agrégat Pt ₂	18
II.3.2 L'agrégat Pt ₃	19
II.3.3 L'agrégat Pt ₄	19
II.4 Energie de dissociation.....	20
II.5 Adhésion de la molécule CO sur des agrégats de platine Pt_n.....	21
II.5.1 Définition du monoxyde de carbone (CO)	21
II.5.2 Construction de la molécule CO.....	21
II.5.3 Sites d'adsorption de la molécule CO.....	22
II.6 Géométrie et site de préférence des agrégats Pt_nCO (n=1,...4)	23
II.6.1 Agrégat PtCO	23
II.6.2 Agrégat Pt ₂ CO	23
II.6.3 Agrégat Pt ₃ CO	24
II.6.4 Agrégat Pt ₄ CO	24
II.7 Adsorption.....	25
II.7.1 Energie d'adsorption.....	26

Chapitre III : Adhésion de H et H₂ sur l'agrégat du platine (Pt₃)

III.1 Introduction	28
III.2 Adhésion de l'hydrogène (H) sur l'agrégat de platine (Pt₃)	28
III.2.1 Construction de la molécule H ₂	28
III.2.2 L'agrégat PtH.....	29
III.2.3 L'agrégat Pt ₃ H.....	30
III.3 Adhésion de la molécule (H₂) sur l'agrégat de platine (Pt₃).....	31
III.3.1 Site de préférence et énergie d'adsorption des agrégats Pt ₃ H ₂	31
Conclusion générale	33
Bibliographie	

Abréviations

Pt: platine

CO : monoxyde de carbone

H : hydrogène atomique

H₂ : Hydrogène moléculaire

PWscf: Plane –Wave Self-consistent field

Site d'ad: site d'adsorption

E_d: Energie de dissociation

E_{ads}: Energie d'adsorption

E_{tot}: Energie totale

E_{cut}: Energie de coupure

d : distance

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Propriétés électroniques et atomique du platine.

Tableau II.2 : Energie totale en fonction de l'énergie de coupure pour l'agrégat Pt_2 .

Tableau II.3 : L'Energie totale en fonction de l'arête de la boîte de simulation.

Tableau II.4 : Comparaison de notre paramètre structural calculé avec d'autres études théoriques et expérimental pour le dimère de platine Pt_2 .

Tableau II.5 : Energie totale et de dissociation des agrégats Pt_n .

Tableau II.6 : Comparaison de notre paramètre structural calculé avec d'autres études théoriques et expérimental pour la molécule CO.

Tableau II.7 : Energie totales et d'adsorption des agrégats $COPt_n$ en fonction de leurs paramètres structuraux.

Tableau III.1 : Comparaison entre notre paramètre structural calculé et plusieurs études théoriques et expérimental pour H_2 libre.

Tableau III.2 : Energie totale et d'adsorption et paramètres structuraux de l'hydrogène atomique H adsorbé sur l'agrégat Pt_3

Tableau III.3 : Energie totale et d'adsorption et paramètres structuraux de l'hydrogène moléculaire H_2 adsorbé sur l'agrégat Pt_3

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma de résolution auto-cohérente du cycle de calcul électronique.

Figure I.2 : Illustrations schématique du potentiel et du pseudopotentiel et leurs fonctions d'ondes correspondantes

Figure I.3 : L'échelle de Jacob des fonctionnels illustrés par J.Perdew.

Figure II.1 : L'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure.

Figure II.2 : L'énergie totale en fonction de l'arête de la boîte de simulation.

Figure II.3 : Structure géométrique de l'agrégat Pt_2 .

Figure II.4 : Structures géométriques de l'agrégat Pt_3

Figure II.5 : Structures géométriques de l'agrégat Pt_4 .

Figure II.6 : Structure géométrique de la molécule CO.

Figure II.7 : Structure géométrique de l'agrégat PtCO.

Figure II.8: Structure géométrique de l'agrégat Pt_2CO .

Figure II.9: Structures géométriques de l'agrégat Pt_3CO .

Figure II.10: Structures géométriques de l'agrégat Pt_4CO .

Figure III.1 : Structure géométrique de la molécule H_2 .

Figure III.2 : Structure géométrique de l'agrégat PtH.

Figure III.3: Structures géométriques de l'agrégat Pt_3H .

Figure III.4 : Structures géométriques de l'agrégat Pt_3H_2

Introduction

Introduction générale

Les agrégats atomiques ou moléculaires plus souvent surnommés clusters sont des ensembles de quelques atomes à quelques dizaines de milliers d'atomes ou de molécules, la cherté et la difficulté de mise en œuvre des travaux expérimentaux ont encouragé l'utilisation des méthodes de simulation numérique dont l'intérêt réside dans l'exploration des nanomatériaux.

Les études expérimentales concernant l'adsorption des atomes et des molécules sur les métaux de transition remontent à une trentaine d'années. Cet intérêt pour les métaux de transition s'est approfondi avec l'amélioration des moyens expérimentaux. Quand on étudie l'adsorption d'un atome sur une surface, on s'intéresse à plusieurs détails : la géométrie, la longueur des liaisons chimiques avec les atomes de surface, le type de liaison chimique qui s'établit. Et la question qui se pose y a-t-il physisorption ou chimisorption ?

Au cours de ce travail nous avons étudié dans un premier temps les énergies totales et les structures géométriques des agrégats de platine Pt_n ($n=1, \dots, 4$) puis l'adsorption du monoxyde de carbone (CO), l'hydrogène atomique (H) et l'hydrogène moléculaire (H_2) pour vérifier la stabilité des systèmes CO/Pt_n , H/Pt_3 et H_2/Pt_3 par le phénomène de relaxation et par le calcul de l'énergie d'adsorption. On a utilisé le code de calcul PWscf qui est basée sur la méthode des pseudopotentiels et des ondes planes, ces calculs ont été fait dans l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Le premier chapitre nous informe sur les outils théoriques utilisés. Suite aux développements de l'outil informatique, les chimistes et les physiciens ont développé des méthodes basées sur la fonctionnelle de densité (DFT). Ces méthodes permettent de décrire les interactions entre l'adsorbat et la surface. Elles donnent aussi accès à l'énergie totale du système et à sa structure électronique. On donnera aussi un aperçu du code quantum ESPRESSO utilisé au cours de notre travail.

Le deuxième chapitre est composé de deux parties, la première partie sera consacrée à l'étude de la structure géométrique la plus stable des agrégats du platine Pt_n ($n=1, \dots, 4$) puis on a calculé l'énergie de dissociation en exposant quelques résultats de calcul pour fixer l'énergie de coupure (Ecut-off) et la dimension de la boîte de simulation. La deuxième partie est basée sur l'adsorption du monoxyde de carbone (CO) sur les agrégats du platine Pt_n ($n=1, \dots, 4$) après avoir construit la molécule (CO) afin de trouver les configurations les plus stables à l'aide de l'énergie d'adsorption.

Dans le troisième chapitre, on étudiera l'adsorption de l'hydrogène atomique (H) et moléculaire (H_2) sur l'agrégat du platine triangulaire le plus stable (Pt_3).

Chapitre I :

Bases théoriques

I.1) Approche ab initio :**I.1.1) Introduction :**

Pour connaître les états d'un atome, on doit résoudre l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{I.1})$$

En notant que H est l'opérateur Hamiltonien définissant la somme de toutes les contributions cinétiques et interactions coulombiennes, Ψ est la fonction d'onde du système et E son énergie.

Cependant cette équation ne peut être résolue de façon exacte que pour les atomes hydrogénoïdes (un seul électron). Pour les autres atomes, il faut utiliser des méthodes d'approximation. Il existe deux grandes familles de méthodes d'approximation.

- **Les méthodes du champ moyen :** Chaque électron se déplace dans le champ moyen créé par le noyau et les autres électrons. La fonction d'onde de l'atome est écrite comme un déterminant de Slater des fonctions individuelles. Cette méthode donne de bons résultats mais les calculs sont fastidieux particulièrement pour les atomes lourds.
- **Les méthodes de la fonctionnelle densité :** L'énergie du système est minimisée par rapport à la densité de charge. Les calculs sont moins fastidieux mais les détails des niveaux d'énergie et des fonctions d'ondes ne peuvent être connus.

I.1.2) Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons elle a été établie par Erwin Schrödinger en 1925, et s'écrit :

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi \quad (\text{I.2})$$

H est l'Hamiltonien moléculaire et Ψ la fonction d'onde. Les deux premiers termes sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons (indexés i) et des A noyaux atomiques (indexés I). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

I.1.3) Approximation de Born-Oppenheimer :

L'équation de Schrödinger (I.2) est difficile à résoudre et c'est pour cela que Max Born et Robert Oppenheimer [1] ont proposé une approximation afin de simplifier l'équation de Schrödinger. L'approximation de Born-Oppenheimer considère la position des noyaux atomiques comme fixes ; leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux considéré comme constante (que l'on notera E_{II}). Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives du noyau (protons et neutrons) et les électrons. L'équation à résoudre s'écrit alors :

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{II} \right] \Psi = E\Psi \quad (I.3)$$

Pour simplifier les notations, on représentera l'opérateur énergie cinétique par T, le potentiel externe ressenti par les électrons par V_{ext} et le potentiel d'interaction électron-électron par U. L'équation peut s'écrire sous la forme :

$$H\Psi = [T + V_{ext} + U] = E\Psi \quad (I.4)$$

De nombreuses méthodes ont été mise en œuvre pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater ; c'est le cas de la méthode de Hartree-Fock [2,3]

I.1.4) Approximation de Hartree :

On notera que l'équation de Schrödinger n'admet de solutions analytiques que pour des cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène. En 1928, Hartree [2] fut le premier à proposer l'hypothèse du champ moyen à particules indépendantes dans laquelle chaque électron évolue dans un potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons.

Hartree fait remplacer la fonction d'onde totale $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ par le produit direct de fonction d'onde à une particule.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (I.5)$$

Les N équations de Hartree sont données par :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.6})$$

Avec :

$$V_{eff}(\vec{r}) = -e \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' - z \sum_{\bar{R}} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{I.7})$$

On constate qu'avec cette approximation il est impossible d'obtenir des solutions exactes pour l'équation de Schrödinger car les calculs sont très complexe, c'est pour cela que Hartree et Fock ont développés une autre approximation.

I.1.5) Approximation de Hartree-Fock :

En 1930, Fock [3] a proposé de corriger le défaut de Hartree (principe d'exclusion de Pauli) en remplaçant le fonction d'onde monoélectronique $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ par un déterminant de Slater.

$$\Psi(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \dots & \Psi_N(r_1) \\ \Psi_1(r_N) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.8})$$

On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock

$$(-\nabla_i^2 + V_N(r) + V_H(r)) \Psi_i(r) + V_x \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{I.9})$$

Où V_x est le terme d'échange ajouté

$$V_x \Psi_i(r) = -\sum_{j \neq i} \int dr' \frac{\Psi_j(r') \Psi_i(r')}{|r-r'|} \Psi_j(r) \quad (\text{I.10})$$

La résolution du système d'équations (I.9) se fait d'une manière auto-cohérente car le potentiel dépend des fonctions d'ondes.

I.1.6) Approximation de Thomas-Fermi :

Thomas [4] et Fermi [5,6] ont utilisé la statistique de Fermi-Dirac pour déterminer la distribution électronique et le champ électrique autour des noyaux lourds : ils considèrent le gaz d'électrons comme un gaz de Fermi complètement dégénéré. Ce modèle étant statique, il donne une distribution électronique $\rho(\vec{r})$ qui est une fonction lisse, exempte des pics liés aux orbites des électrons. Néanmoins, il conduit à des valeurs convenables de l'énergie d'ionisation des atomes, de leurs rayons et de leur polarisation. Après modification, ce modèle a été appliqué avec succès aux molécules, aux solides et aux noyaux. Dans ce qui suit, nous nous intéressons à la méthode de base, appliquée aux atomes.

La majorité des électrons dans les atomes lourds sont dans des états à grands nombres quantiques. Dans ces circonstances, nous pouvons utiliser l'approximation statique classique (un état par volume h^3 de l'espace des phases).

$$E_{TF}[\rho, V] = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int dr \rho^{5/3}(r) + \int dr V(r)\rho(r) + \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (\text{I.11})$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction, de densité $\rho(r)$. Le second terme décrit l'énergie d'une densité électronique $\rho(r)$ dans un potentiel électrostatique externe $V(r)$. Le troisième terme est l'énergie de répulsion coulombienne d'une distribution $\rho(r)$. On constate que E_{TF} ne contient aucun terme d'échange et de corrélations. En considérant que le nombre total d'électrons reste constant, on obtient ainsi la densité de l'état fondamental en faisant varier $E_{TF}[\rho, V]$. Il suffit pour cela d'introduire un paramètre de Lagrange μ qui joue le rôle du potentiel chimique.

$$\delta \{E_{TF}[\rho, V] - \mu \int dr \rho(r)\} = 0 \quad (\text{I.12})$$

A partir de (I.11) on obtient l'équation de TF suivante :

$$V(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + (3\pi^2)^{(2/3)} \rho^{2/3}(r) - \mu = 0 \quad (\text{I.13})$$

Dans (I.11) E_{TF} ne contient aucun terme d'échange et de corrélations. Afin de corriger cela, Dirac [9] proposa en 1930 que les effets d'échange soient pris en considération en injectant un terme qui provient de la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons.

$$E_{TFD} = E_{TF} - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (\text{I.14})$$

I.2) Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT):

La théorie de la fonctionnelle de densité a été élaborée dans les années 1960 par Hohenberg et Kohn [10]. C'est une reformulation de l'équation de Schrödinger pour le problème de N fermions en interaction qui donne en principe exactement l'état fondamental solution de cette équation, moyennant la connaissance d'une certaine fonctionnelle de la densité électronique du système. Ce dernier restant inconnu, on doit recourir à diverses approximations, en particulier à des approximations locales (LDA) dont nous allons parler.

I.2.1) La théorie de Hohenberg-Kohn :

L'approche établit par Pierre Hohenberg et Walter Kohn [10] est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposé par Thomas [4] et Fermi [5,6] par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est valable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontré par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 [11].

Premier théorème : le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est à une constante près, une fonctionnelle de $\rho(r)$; par conséquent, comme $V_{ext}(r)$ définit l'Hamiltonien du système, l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de $\rho(r)$.

D'après le premier théorème, il existe une et une seule fonctionnelle de la densité donnant l'énergie de l'état fondamental d'un système à N électrons. Le second théorème assure que cette fonctionnelle obéit au principe variationnel.

Second théorème : la fonctionnelle de ρ qui donne l'énergie de l'état fondamental d'un système à N électrons n'atteint son minimum que pour la densité électronique exacte correspondant à cet état.

I.2.2) La théorie de Kohn –Sham :

Sachant que l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue, Walter Kohn et Sham [12] ont proposé en 1965 une approche qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction impossible à résoudre analytiquement par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe.

Kohn et Sham [13] ont décrit un tel système par l'hamiltonien :

$$H_s = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \sum_i^N V_s(r) \quad (\text{I.15})$$

La fonction d'onde de l'hamiltonien est formée de fonctions d'onde monoélectronique Ψ_i correspondant, à l'état fondamental, aux états propres définis par l'équation de Schrödinger

$$[-\nabla^2 + V_s(r)]\Psi_i = \mathcal{E}_i \Psi_i \quad (\text{I.16})$$

L'énergie cinétique et la densité électronique sont données par

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \Psi_i | -\nabla_i^2 | \Psi_i \rangle \quad (\text{I.17})$$

$$\rho(r) = \sum_i^N |\Psi_i(r)|^2, \quad (\text{I.18})$$

Alors que l'énergie totale est obtenue à partir de

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int V_s(r) \rho(r) dr. \quad (\text{I.19})$$

Kohn et Sham ont défini une fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ correspondant à l'échange-corrélation car $T_s[\rho]$ n'est pas la vraie fonctionnelle énergie cinétique.

L'énergie totale du système s'écrit sous la forme :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + \int \rho(r)V_{ext}(r) dr + E_{XC}[\rho] \quad (I.20)$$

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_s + W_{ee}[\rho] \quad (I.21)$$

En appliquant donc le principe variationnel, on obtient

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} = V_{ext}(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + V_{ext}(r) \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (I.22)$$

Si nous faisons la comparaison entre cette dernière équation et l'équation similaire pour un système d'électrons non interagissant, se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} = V_{eff}(r) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (I.23)$$

On constate que les deux équations sont identiques si

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + V_{xc}(r) \quad (I.24)$$

Avec

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (I.25)$$

La densité électronique de l'état fondamental est obtenue en résolvant les N équations mono-électroniques de Schrödinger

$$[-\nabla_i^2 + V_{eff}(r)]\Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (I.26)$$

Tel que

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (I.27)$$

Les équations (I.27),(I.26),(I.25),(I.24) sont les équations de Kohn-Sham et leur résolution doit se faire de façon auto-cohérente .l'énergie de l'état fondamental est alors donnée par

$$E[\rho]=T_s[\rho]+\int drdr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}+\int \rho(r)V_{ext}(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad (\text{I. 28})$$

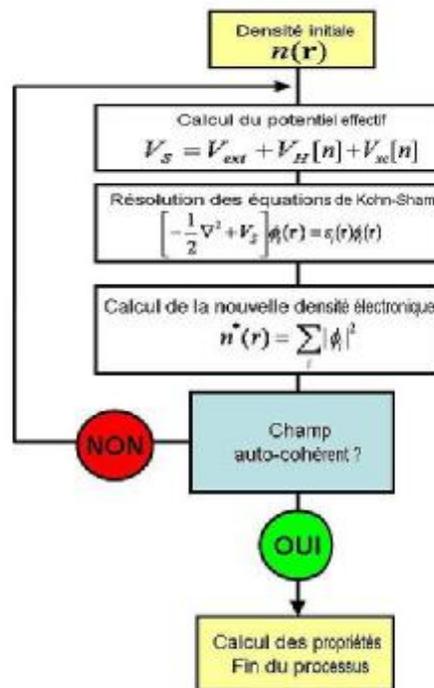


Figure I.1 : Schéma de résolution auto-cohérente du cycle de calcul électronique.

I.3) Les approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation :

En résumé pour résoudre les équations de Kohn et Sham [13], on a besoin de deux approximations. La première est numérique et nécessite un choix de la base des fonctions d'ondes, la deuxième approximation concerne la construction de l'expression inconnue de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ que nous allons discuter.

I.3.1) Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à supposer que le potentiel d'échange et de corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique locale. On considère que le système que l'on étudie se comporte localement comme un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$. L'énergie d'échange et de corrélation vaut donc :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{I.29})$$

Où $\varepsilon_{xc}(r)$ correspond à l'énergie d'échange et de corrélation par électron, pour un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(r)$.

Une telle approximation donne de meilleurs résultats dans le cas de systèmes pour lesquels la densité électronique varie lentement comme par exemple pour des métaux simples d'électrons quasi-libres.

I.3.2) Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'utilisation de l'approximation de la densité non locale revient à effectuer des calculs basés sur une fonctionnelle d'échange et de corrélation définie pour un gaz homogène d'électrons et transposée à des cas réels pour lesquels la densité électronique n'est pas uniforme.

L'approximation du gradient généralisé (GGA) définit une énergie d'échange-corrélation par particule qui dépend non seulement de la densité électronique locale mais aussi du gradient local de cette densité.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{I.30})$$

Avec

$$E_{xc}^{GGA}(\rho; \nabla\rho) = E_x^{GGA}(\rho; \nabla\rho) + E_c^{GGA}(\rho; \nabla\rho) \quad (\text{I.31})$$

I.4) Théorème de Bloch et les bases d'ondes planes :**I.4.1) Théorème de Bloch :**

Ce théorème a été initialement prouvé par Floquet dans le cas à une dimension, ou il est fréquemment appelé théorème de Floquet.

Les états propres Ψ de l'hamiltonien à un électron $\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \mathbf{V}(\mathbf{r})$ ou $\mathbf{V}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = \mathbf{V}(\mathbf{r})$ pour tout \mathbf{R} appartenant au réseau de Bravais, peuvent être choisis sous forme d'ondes planes que multiplie une fonction ayant la périodicité du réseau de Bravais :

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \cdot u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.32})$$

Avec

$$u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.33})$$

Le théorème de Bloch est parfois exprimé sous la forme alternative suivante :

Les états propres de \mathbf{H} sont choisis de telle manière qu'à chaque Ψ soit associé un vecteur d'onde \mathbf{k} tel que :

$$\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \cdot \Psi(\mathbf{r}) \quad (\text{I.34})$$

Pour tout \mathbf{R} appartenant au réseau de Bravais.

I.4.2) La méthode d'onde plane :

Les ondes planes permettent de décrire les fonctions d'onde périodiques comme dans le cas de solides ou de liquides. Contrairement aux orbitales localisées, elles ne sont pas centrées sur des atomes. Elles s'écrivent $\exp(i\vec{G}\cdot\vec{r})$ avec \vec{G} un vecteur de l'espace réciproque. La taille de la base est alors généralement définie par :

$$\frac{1}{2} |\vec{G}|^2 \leq E_{cut-off} \quad (\text{I.35})$$

$E_{cut-off}$ est appelée énergie de coupure et est donnée ici en unité atomique. Les ondes planes prises en compte dans la base ont une énergie cinétique inférieure à $E_{cut-off}$.

I.4.3) Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1973, Slater [7] proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (APW) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin.

Dans l'approximation de « Muffin-tin », les noyaux atomiques sont inclus dans des sphères non-chevauchantes, appelées sphères atomiques, à l'intérieur desquelles le potentiel est à symétrie sphériques. Dans la région entre les sphères atomiques, le potentiel est choisi constant si bien que le mouvement de l'électron est gouverné par l'équation de Schrödinger pour une particule libre dont les solutions sont bien connues.

Cette méthode nécessite des techniques numériques très puissantes contrairement à la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW).

I.5) Méthode des pseudopotentiels :

Utiliser un pseudopotentiel pour un atome donné, c'est remplacer le système {électrons de cœur + noyau} par un potentiel équivalent. Les pseudopotentiels sont donc caractérisés par le nombre d'électrons de cœur qu'ils remplacent et le moment angulaire maximal qu'ils prennent en compte.

On utilise des pseudopotentiels tout d'abord, pour augmenter la rapidité des calculs : le nombre d'électrons traités explicitement est diminué, ce qui permet l'utilisation d'une base plus petite. Ensuite, les pseudopotentiels permettent d'incorporer les effets relativistes dus aux électrons de cœur. Enfin, ils sont additifs et transférables, ils ne dépendent pas de l'environnement chimique de l'atome considéré.

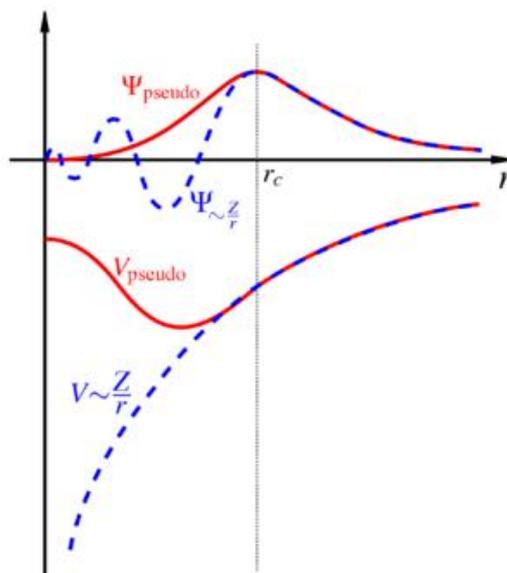


Figure I.2 : Illustrations schématic du potentiel et du pseudopotentiel et leurs fonctions d'ondes correspondantes

I.5.1) Pseudopotentiels ultrasoft (USPP)

La pertinence du pseudopotentiel utilisé est conditionné par deux facteurs la précision et la transférabilité d'un coté et la douceur de l'autre. Les pseudopotentiels à norme conservée assurent le rôle de la précision, mais au détriment de la douceur des pseudo-fonctions d'onde résultantes. L'efficacité des pseudopotentiels est compromise dans certains cas, surtout quand il s'agit de décrire des orbitales de valence très localisées comme les métaux de transition dans lequel un nombre très important de fonctions de base est nécessaire à leur développement. L'approche du pseudopotentiel ultra doux, garantit la précision des calculs en introduisant une transformation qui reformule le problème dans une base de fonctions lisses, augmentée par une fonction auxiliaire autour de chaque noyau, qui reproduit les variations abruptes de la densité. La transformation établie par Blochl [14] et Vanderbilt [15] exprime le potentiel non local sous une forme nécessitant des fonctions d'onde lisses qui ne vérifient pas la condition de la norme conservé.

I.6) Le code PWscf :

Quantum ESPRESSO est une suite intégrée de codes informatiques pour les calculs de structure électronique et la modélisation des matériaux à l'échelle nanométrique, il est développé par la DEMOCRITOS National Simulation Center of INFN sous la coordination de S. Baroni et P. Giannozzi [37]. Ce code est basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), des ondes planes et des pseudopotentiels (à la fois norme conservatrice et ultrasoft) d'où l'appellation **PWscf** (Plane-Wave Self-consistent Field). Les chercheurs actifs dans ce domaine de calculs de structure électronique sont encouragés à participer au projet en apportant leurs propres codes en mettant en œuvre leurs propres idées dans les codes existant.

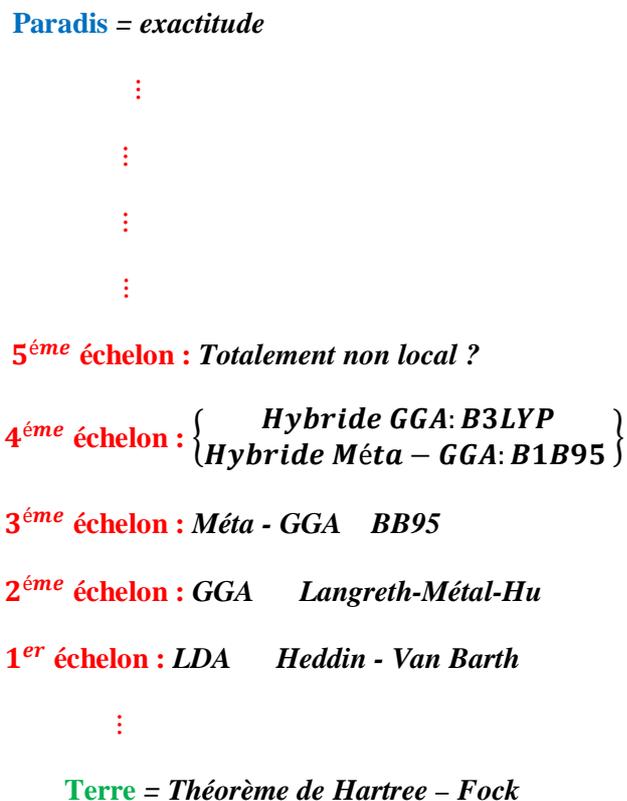


Figure I.3 : l'échelle de Jacob des fonctionnels illustrés par J.Perdew [38].

En montrant cette échelle, on a plus de flexibilité pour approximer la fonctionnelle d'échange et de corrélation et donc plus de possibilité d'améliorer l'accord expérience – théorie. Mais cette amélioration n'est pas assurée. Par contre les calculs deviennent systématiquement plus coûteux. Il est donc également important de pouvoir descendre l'échelle de Jacob.

Chapitre II :
Adhésion de CO sur des
agrégats de platine (Pt_n)

II.1) Introduction :

Les métaux de transitions, purs ou mélangés, sont très utilisés dans l'industrie pour les systèmes catalytiques. On les utilise sous forme de tamis métalliques ou finement divisés sur un support, afin d'augmenter la surface.

Au cours de notre travail on a utilisé le platine qui est un métal de transition dur, ductile et résistant à la corrosion. Le platine cristallise dans le système cubique à faces centrés (CFC) et il interagit avec de nombreuses molécules, ce qui en fait un catalyseur très recherché.

Symbole chimique	Numéro atomique	Masse atomique	Masse volumique	Structure cristalline	Température de fusion	Température d'ébullition
Pt	78	195,09 g.mol ⁻¹	21,4 g.cm ⁻³	CFC	1772 °C	3800 °C

Tableau II.1 : propriétés électroniques et atomique du platine

Dans ce chapitre, on s'est basé sur l'étude de la stabilité du système en calculant l'énergie minimale en utilisant le code de calcul ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation du gradient généralisé (GGA)

II.2) Optimisation des paramètres de calcul :

La détermination des paramètres de calcul est une étape indispensable qui doit être réalisée avant de se lancer dans les calculs. L'enjeu est d'avoir une précision acceptable en gagnant du temps lors du calcul. L'optimisation des paramètres se fait par la variation d'un des paramètres jusqu'à obtention d'une valeur de l'énergie quasi invariante. Ce procédé a été suivi pour les paramètres suivants : l'énergie de coupure (E_{cut}) et l'arête de la boîte de simulation (L). Les valeurs optimales utilisées pour ces deux variables sont les suivants : une énergie de coupure de **35Ry** et l'arête de la boîte de simulation à **25u.a**

II.2.1) Détermination de l'énergie de coupure E_{cut} :

L'énergie de coupure consiste à simplifier le nombre de fonctions d'ondes dans la base et pour fixer cette énergie qu'on utilisera tout le long de notre travail, on a étudié l'évolution de l'énergie totale sur l'agrégat du platine Pt_2 (dimère) en faisant varier l'énergie de coupure entre **20** à **45Ry**. Les résultats obtenus sont notés dans le **tableau II.2**

E_{cut} (Ry)	20	25	30	35	40	45
E_{tot} (Ry)	-176,9673	-177,0993	-177,0964	-177,0990	-177,1001	-177,1004

Tableau II.2 : Energie totale en fonction de l'énergie de coupure pour l'agrégat Pt_2

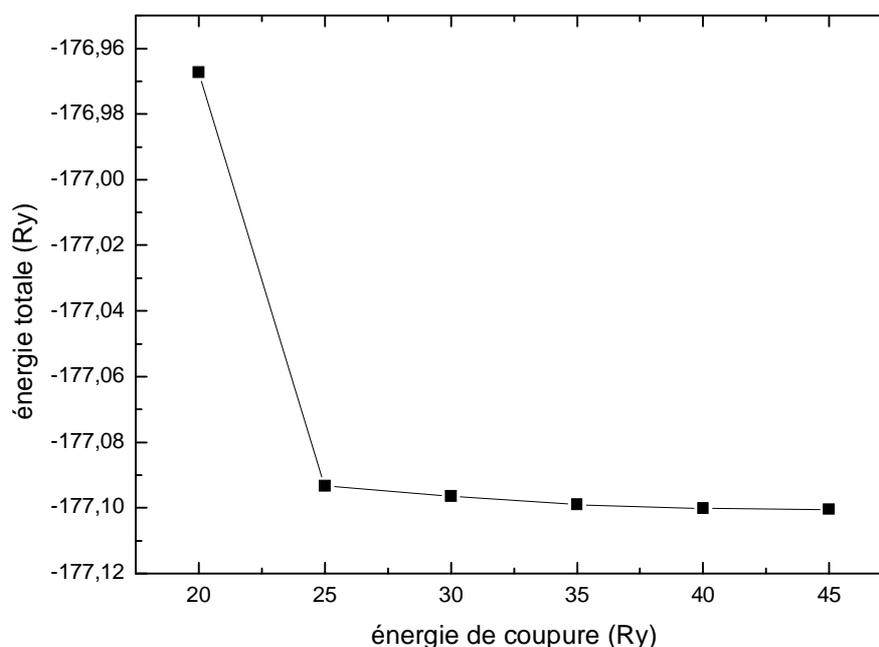


Figure II.1 : L'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure.

Cette figure nous montre que l'énergie totale du système commence à se stabiliser à partir de $E_{cut} = 25Ry$, nous considérons que cette énergie est stable à partir de $E_{cut} = 35Ry$ qui correspond à l'énergie minimale du système $E_{tot} = -177,0990Ry$. Ce résultat est en accord

avec les travaux publiés par O.Ghaleb [40] et Z.Mellah [41] qui ont effectués des travaux sur l'agrégat de l'or.

II.2.2) Détermination de l'arête de la boîte de simulation (L) :

Après avoir fixé l'énergie de coupure à $E_{cut}=35Ry$, on a fait une série de calculs sur la molécule CO pour fixer l'arête de la boîte de simulation (L) en faisant varier sa valeur de 10 à 35u.a et en relevant à chaque fois la valeur de l'énergie totale, les résultats obtenus sont notés dans le tableau II.2

L (u.a)	10	15	20	25	30	35
Etot (Ry)	-43,201029	-43,193050	-43,192966	-43,192972	-43,192965	-43,192974

Tableau II.3 : l'Énergie totale en fonction de l'arête de la boîte de simulation.

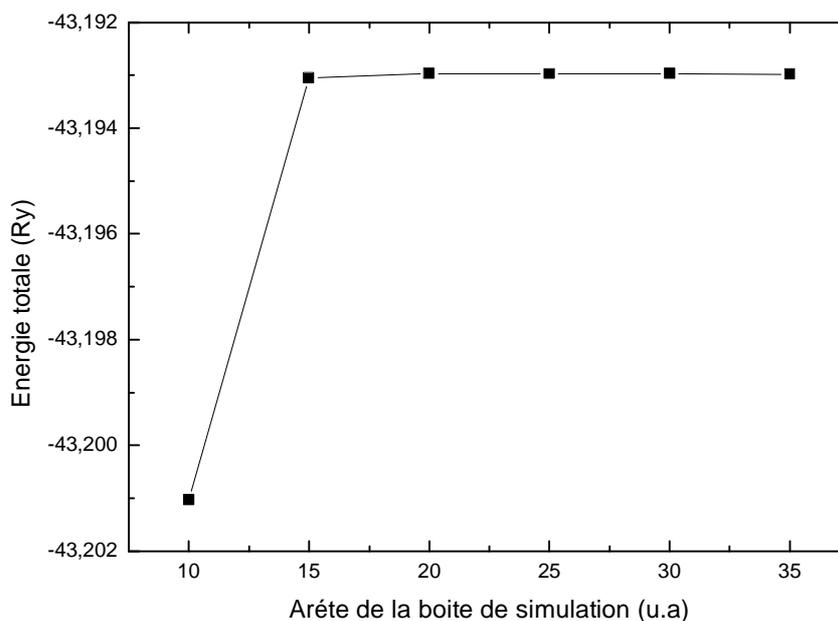


Figure II.2 : l'énergie totale en fonction de l'arête de la boîte de simulation.

Cette figure nous montre que l'énergie totale du système commence à se stabiliser à partir de $L=15u.a$, on décide de fixer L à $25u.a$ qui correspond à l'énergie $E_{tot}=-43,192972 Ry$

II.3) Structures géométriques des agrégats du platine Pt_n ($n=1, \dots, 4$) :

Après avoir fixé l'énergie de coupure à 35Ry et l'arête de la boîte de simulation à 25u.a, on a déterminé les structures géométriques et les énergies minimales correspondant à position d'équilibre des agrégats du platine Pt_n ($n=1, \dots, 4$). L'agrégat du platine Pt_1 lui correspond une énergie totale de : -1172,32 eV

II.3.1) L'agrégat Pt_2 :

On place deux atomes de platine à une distance interatomique de 1,43 Å l'un de l'autre et après relaxation, on obtient une structure stable définie par une énergie totale de -2348,58 eV et une longueur de liaison de 2,33 Å (**figure II.3**)

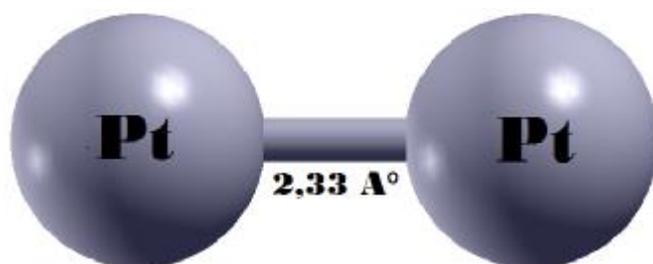


Figure II.3 : Structure géométrique de l'agrégat Pt_2

Notre travail	K.Boufala [42]	Yang et al [43]	J.Feng [44]
2,33 Å	2,40 Å	2,40 Å	2,76 Å

Tableau II.4 : comparaison de notre paramètre structural calculé avec d'autres études théoriques et expérimental pour le dimère de platine Pt_2 .

La valeur d_{Pt-Pt} que nous avons calculée est en accord raisonnable avec les calculs effectués par Mr. Khaled Boufala [42], Yang et al [43] et J.Feng [44]. Cette valeur est en très bon accord avec celle trouvée par K.Boufala [42] et Yang [43]

II.3.2) L'agrégat Pt_3 :

Cet agrégat peut présenter sous deux formes différentes :

- **Linéaire** : l'agrégat Pt_3 est caractérisé par une énergie totale de -3524,44 eV (a)
- **Triangulaire** : l'agrégat Pt_3 est caractérisé par une énergie totale de -3524,85 eV (b)

D'après les figures et les énergies totales obtenues pour les deux structures de l'agrégat Pt_3 , on constate que la structure triangulaire est la plus stable correspondant à une énergie minimale de -3524,85 eV et une énergie de dissociation de -7,62 eV

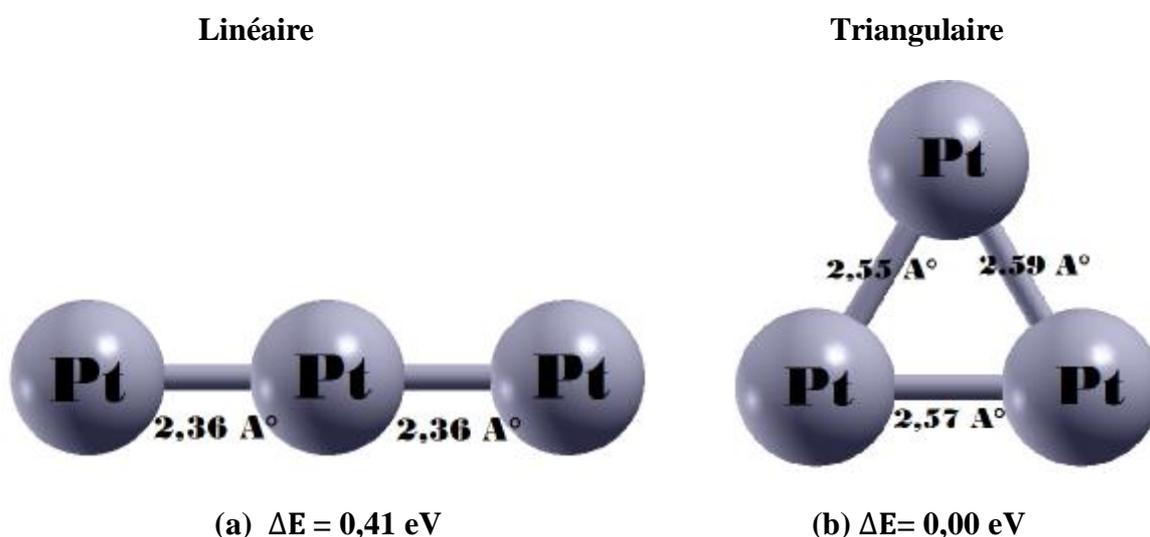


Figure II.4 : Structures géométriques de l'agrégat Pt_3

II.3.3) L'agrégat Pt_4 :

Cet agrégat se présente sous deux formes différentes :

- **Plane** : l'agrégat Pt_4 est caractérisé par une énergie totale de -4701,11 eV (a)
- **Tétraédrique** : l'agrégat Pt_4 est caractérisé par une énergie totale de -4700,97 eV (b)

D'après les figures et les énergies totales obtenues pour les deux structures de l'agrégat Pt_4 , on constate que la structure plane est la plus stable correspondant à une énergie minimale de -4701,11 eV et une énergie de dissociation de -11,83 eV

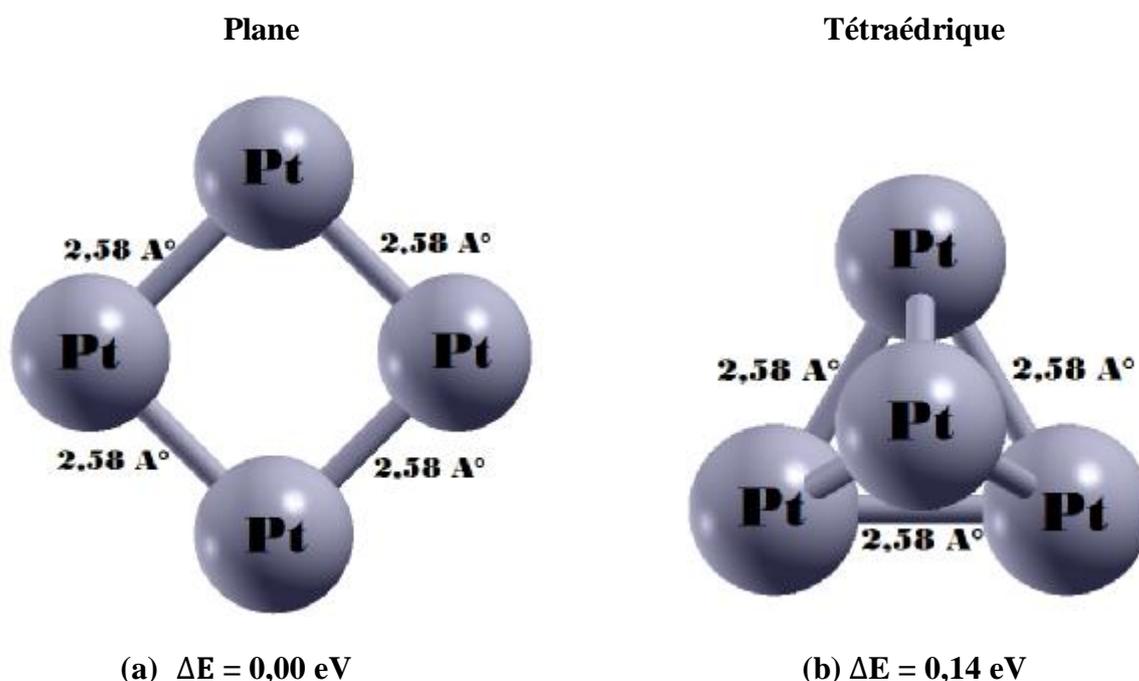


Figure II.5 : Structures géométriques de l'agrégat Pt_4 .

II.4) Energie de dissociation :

L'énergie de dissociation, ou plus précisément l'énergie de dissociation de liaison peut se définir lors de la dissociation d'une espèce par rupture d'une liaison. L'enthalpie de liaison reflète la stabilité des liaisons : plus une liaison est forte, plus son enthalpie est élevée. L'enthalpie de liaison augmente avec le nombre d'insaturations.

En utilisant le code **PWscf** pour une énergie de coupure de **35 Ry** et une valeur de l'arête de la boîte de simulation à **25u.a** et en tenant compte de l'énergie totale pour les différentes molécules du platine, on se propose de calculer l'énergie de liaison de ces dernières Pt_n ($n=2 ; \dots ; 4$) selon la formule suivante :

$$E_d = (E_{\text{Pt}_n} - nE_{\text{Pt}_1})/n \quad (\text{II.1})$$

E_d : énergie de dissociation.

E_{Pt_n} : énergie totale du système pour les agrégats du platine.

E_{Pt_1} : énergie totale d'un atome de platine.

n : nombre d'atomes de platine.

Les résultats obtenus sont illustrées dans le **tableau II.5**

Agrégats Pt_n	Etot (eV)	Ed (eV)
Pt_1	-1172,32	0,00
Pt_2	-2348,58	-1,90 eV
Pt_3 (linéaire)	-3524,44	-2,40 eV
Pt_3 (triangulaire)	-3524,85	-2,54 eV
Pt_4 (plane)	-4701,11	-2,96 eV
Pt_4 (tétraédrique)	-4700,97	-2,92 eV

Tableau II.5 : Energie totale et de dissociation des agrégats Pt_n .

II.5) Adhésion du monoxyde de carbone (CO) sur des agrégats du platine Pt_n :

L'adsorption du CO sur la surface des différents métaux de transition est le sujet le plus étudié théoriquement et expérimentalement et cela est dû à l'intérêt industriel que peut présenter cette molécule car elle est impliquée dans de nombreux procédés catalytiques hétérogènes important.

II.5.1) Définition du monoxyde de carbone (CO) :

Le monoxyde de carbone est le plus simple des oxydes du carbone, ce corps composé à l'état gazeux dans les conditions normales de pression et de température. Le monoxyde de carbone est un gaz incolore, inodore et très toxique pour les mammifères.

II.5.2) Construction de la molécule CO :

La construction de la molécule du monoxyde de carbone se fait par simulation en utilisant le code **PWscf** en tenant compte des modifications nécessaires des paramètres en fixant l'énergie de coupure à 35Ry et l'arête de la boîte de simulation à 25u.a, le résultat final : Etot = -587,38 eV avec une distance interatomique $d_{C-O} = 1,14 \text{ \AA}$ (**figureII.6**) cette valeur est élevé de **1.05 %** par rapport à la valeur expérimentale : **1,13 \AA** [16]

Notre résultat est en très bon accord avec ceux calculé par BPW91 [45], B3LYP [45], B3LYP5 [45], O.Ghaleb [41], Z.Mellah [40]

Notre travail	O.Ghaleb [41]	Z.Mellah [40]	BPW91 [45]	B3LYP [45]	B3LYP5 [45]	Expérience [16]
1,14 Å	1,14 Å	1,14 Å	1,16 Å	1,14 Å	1,15 Å	1,13 Å

Tableau II.6 : comparaison de notre paramètre structural calculé avec d'autres études théoriques et expérimental pour la molécule CO

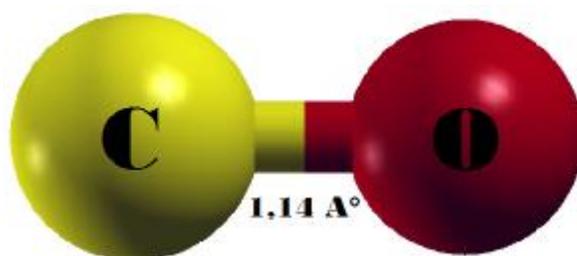


Figure II.6 : structure géométrique de la molécule CO.

II.5.3) Sites d'adsorption de la molécule CO:

Le positionnement de la molécule adsorbé dépend des caractéristiques géométriques des agrégats. Les sites de haute symétrie sont immédiatement retenus :

1. Le site « **top** » est l'emplacement au dessus de l'atome de platine de la couche de surface. C'est généralement un site représentant une forte répulsion et donc défavorable à une adsorption.
2. Le site « **hollow** » est au centre de la maille et au dessus de l'atome de platine. L'espace au centre de la cellule est suffisant pour un atome de platine donc, ce site est favorable à une adsorption.
3. Le site « **bridge** » est l'emplacement entre deux atomes de face supérieure.

II.6) Géométrie et site de préférence des agrégats Pt_nCO :

II.6.1) L'agrégat $PtCO$:

L'agrégat $PtCO$ représenté dans la **figure II.7** est caractérisé par une énergie totale de -1763,24 et une énergie d'adsorption de -3,54 eV avec une distance interatomique de 1,87 Å, cette valeur est en accord avec celle calculé par F.Palacio pour le système Pt/C qui est égale à 2,086 Å [46]

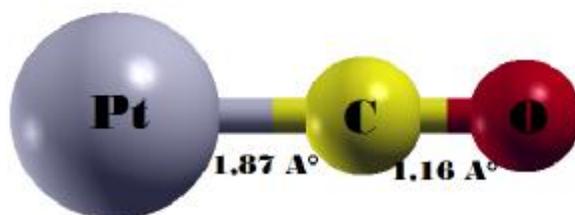


Figure II.7 : Structure géométrique de l'agrégat $PtCO$

II.6.2) L'agrégat Pt_2CO :

On étudie l'adhésion du CO sur le dimère Pt_2 selon les deux sites top et bridge. Une analyse des résultats obtenus pour l'énergie d'adsorption tableau II.7 montre que le site top caractérisé par une énergie d'adsorption de -2,31 eV est plus stable que le site bridge

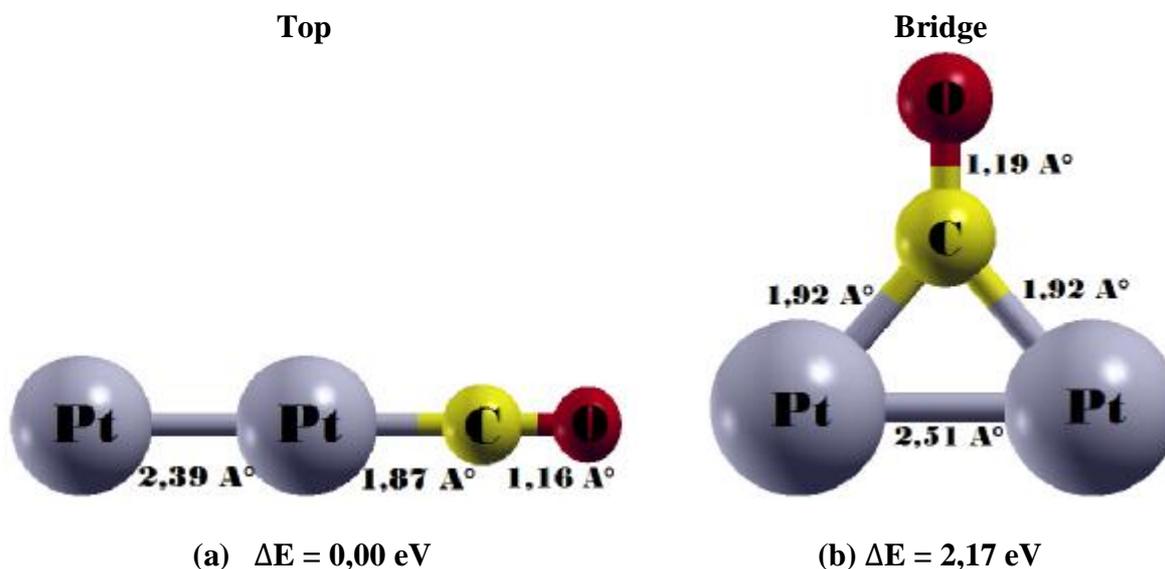


Figure II.8: Structure géométrique de l'agrégat Pt_2CO

II.6.3) L'agrégat Pt_3CO :

Les calculs effectués sur l'agrégat Pt_3 qui se présente sous deux formes : linéaire et triangulaire ont montré que la structure triangulaire est la plus stable correspondant à l'énergie la plus basse et c'est pour cela qu'on tiendra compte que de la structure triangulaire pour l'adhésion du CO sur l'agrégat Pt_3 selon les trois sites (top, bridge et hollow). Dans le tableau II.7, on note que le site top est le plus stable avec une énergie d'adsorption de : -2,72 eV.

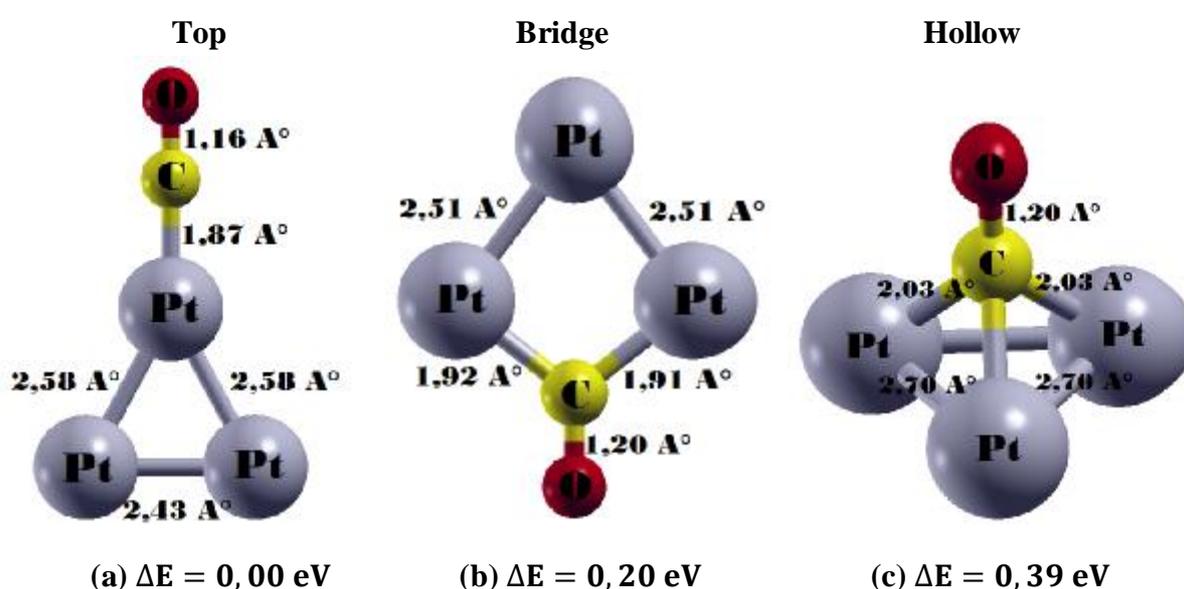


Figure II.9: Structures géométriques de l'agrégat Pt_3CO

II.6.4) L'agrégat Pt_4CO :

Les calculs effectués sur l'agrégat Pt_4 qui se présente sous deux formes : plan et tétraédrique montre que la structure plan est la plus stable correspondant à l'énergie la plus basse donc on va étudier l'adhésion du CO sur l'agrégat Pt_4 (plan) selon trois positions différentes (top, bridge et hollow), on constate que le site top est le plus stable avec une énergie d'adsorption de : -2,52 eV

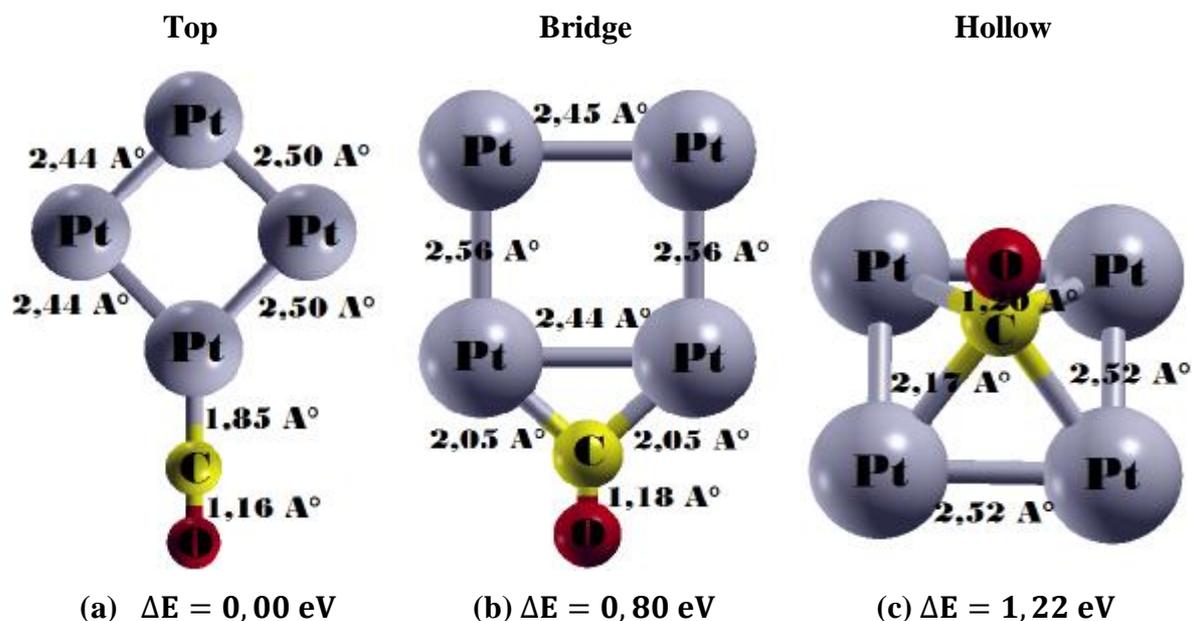


Figure II.10: structures géométriques de l'agrégat Pt_4CO

II.7) Adsorption:

Le terme d'adsorption a été proposé par **Kayser** au début du **20ème** siècle pour désigner une absorption qui ne se fait qu'en surface du solide, sans pénétration.

Au cours de l'adsorption atomique, l'atome est attiré par le potentiel de la surface et est adsorbé sur cette dernière en s'enfonçant dans un puits de potentiel jusqu'à atteindre une position stable, on parle alors de chimisorption car une liaison forte se crée entre et l'atome et la surface. Un deuxième cas est envisageable, la physisorption : l'atome est alors lié à la surface par l'intermédiaire des forces de Van der Waals.

II.7.1) Energie d'adsorption :

On définit l'énergie d'adsorption comme l'énergie à fournir pour faire passer l'agrégat de sa position adsorbée à sa forme gazeuse à l'infini. C'est cette énergie qui va juger de la stabilité de l'agrégat sur la surface, si elle est négative alors l'agrégat est stable.

Les calculs d'énergie totale permettent d'accéder à l'énergie d'adsorption de l'atome définie par [17].

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{COPt}_n} - (E_{\text{Pt}_n} + E_{\text{CO}}) \quad (\text{II.2})$$

E_{ads} : énergie d'adsorption.

E_{COPt_n} : énergie totale du système ($\text{Pt}_n + \text{CO}$)

E_{Pt_n} : énergie totale des agrégats de platine Pt_n ($n=1, \dots, 4$)

E_{CO} : énergie du monoxyde de carbone.

On constate que le système obtenu après adsorption est d'autant plus stable que l'énergie d'adsorption est négative, car telle qu'elle est défini ; l'énergie d'adsorption E_{ads} est toujours négative si la valeur absolue de E_{COPt_n} est supérieure à $(E_{\text{Pt}_n} + E_{\text{CO}})$ et c'est ce qui correspondra donc à une stable adsorption de **CO** sur les agrégats du platine Pt_n .

Il faut donc calculer toutes les énergies d'adsorption avec les mêmes paramètres de simulation : - $E_{cut}=35 \text{ Ry}$

$$-L=25 \text{ u.a}$$

$$-E_{co}= -587,38 \text{ eV}$$

Les résultats obtenus sont illustrées dans le **tableau II.7** :

Agrégats Pt_nCO	$E_{tot}(eV)$	$E_{ads}(eV)$	$d_{C-O}(\text{Å})$	$d_{C-Pt}(\text{Å})$
PtCO	-1763,24	-3,54	1,16	1,78
Pt ₂ CO (top)	-2938,28	-2,31	1,16	1,87
Pt ₂ CO (bridge)	-2936,10	-0,14	1,19	1,92
Pt ₃ CO (top)	-4114,95	-2,72	1,16	1,87
Pt ₃ CO (bridge)	-4114,75	-2,52	1,20	1,92
Pt ₃ CO (hollow)	-4114,56	-2,33	1,20	2,03
Pt ₄ CO (top)	-5291,01	-2,52	1,16	1,85
Pt ₄ CO (bridge)	-5290,21	-1,72	1,18	2,05
Pt ₄ CO (hollow)	-5289,79	-1,30	1,20	2,17

Tableau II.7 : énergie d'adsorption et énergie totale des agrégats $COPt_n$ en fonction de leurs paramètres structuraux.

Nous constatons que les valeurs d'énergie d'adsorption obtenues pour les différents sites d'adsorption (top, bridge et hollow) indiquent que l'interaction du CO sur les agrégats du platine est assez remarquable. Les énergies d'adsorption calculées se situent entre -3,54 eV et -0,14 eV. Au final, on peut dire que site top est plus stable pour tout les agrégats Pt_nCO ($n = 1, \dots, 4$) et les énergies de liaisons (ΔE) obtenues suggèrent qu'il y'a une adsorption chimique souvent appelé chimisorption.

Chapitre III :
Adhésion de H et H₂ sur
l'agrégat de platine (Pt₃)

III.1) Introduction :

Dans ce troisième chapitre, nous allons étudier l'adsorption de l'hydrogène atomique et moléculaire sur l'agrégat du platine Pt₃, l'atome d'hydrogène s'adsorbe par chimisorption sur l'ensemble des métaux de transitions, il a tendance à former des composés stables avec les atomes de ces surfaces dont les liaisons sont de types métalliques. Vu le rôle important du platine comme catalyseur dans les réactions d'hydrogénation, l'adsorption de H sur la surface de platine a été étudié expérimentalement par des techniques LEED [25,26], HREELS [27], LERS [28], UPS [29] et calorimétriques [30]

Du point de vue théorique, de nombreuses expériences ont été effectués sur l'adsorption de l'hydrogène sur les métaux de transition. Norlander et al [22] ont étudié l'adsorption de H sur les surfaces de Ni(111), Ni(100), W(100) et W(110), Greeley et Mavrikakis[23], et Kreese et Hafner[24] ont étudié l'adsorption de H sur Ni(111), Ni(110), Ni(100). En utilisant la méthode d'orbitales localisées combinée à la technique de slab, Bullet et Cohen [20] ont étudié l'adsorption de H sur Pt(001), et F.Saad [21] a étudié l'adsorption de H sur Pt(001), Pt(110), Pt(111).

III.2) Adhésion de l'hydrogène atomique H sur les agrégats Pt₃ :

III.2.1) Construction de la molécule H₂ :

Au cours de nos calculs sur l'adsorption de l'hydrogène, nous avons utilisé la même énergie de coupure **35 Ry** pour la base d'ondes car celle-ci est amplement suffisante pour la convergence des énergies totales du platine et des adsorbats (**H, H₂ et CO**).

Bien évidemment nous avons tenues à vérifier que les propriétés structurales de la molécule **H₂** sont bien reproduites, nous avons calculé l'énergie totale de cette dernière en phase gaz en la plaçant dans une boîte cubique de **25 u.a** et on a trouvé une valeur de **-31,68eV**



Figure III.1 : structure géométrique de la molécule H₂

Le **tableau II.7** compare les longueurs de liaison **H-H** (d_{H-H}) des différents études théoriques ([31], [32], [24]) et expérimentales [33].

Notre travail	F.Saad [21]	O.Ghaleb [41]	Moussounda [17]	Lai et al [31]	Jiang et Carter[32]	Kresse et al [24]	Expérience [33]
0,7523Å	0,7558Å	0,7518Å	0,7557Å	0,7488Å	0,7520Å	0,7500Å	0,7414Å

Tableau III.1 : Comparaison entre notre paramètre structural calculé et plusieurs études théoriques et expérimental pour H₂ libre.

La valeur d_{H-H} que nous avons calculée est en accord raisonnable avec les calculs PAW-GGA ([17], [31], [32], [24], [21]) et l'expérience [33]. Cette valeur est en très bon accord avec celle trouvé par Jiang et Carter [32] et O.Ghaleb [41].

III.2.2) L'agrégat PtH :

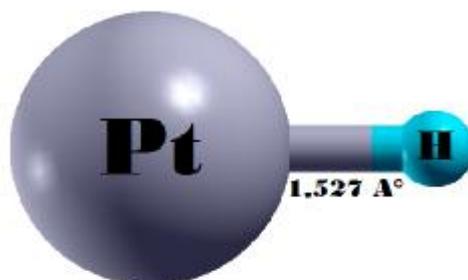


Figure III.2 : structure géométrique de l'agrégat PtH

La structure géométrique de l'agrégat PtH représentée dans la **figure II.12** est caractérisé par une énergie totale de -1189,59 eV, une énergie d'adsorption de -1,43 eV et une distance interatomique de 1,527 Å

III.2.3) L'agrégat Pt₃H :

Nous avons déterminé l'énergie totale, l'énergie d'adsorption et les paramètres structuraux de l'hydrogène, pour les trois sites de haute symétrie (**top**, **bridge**, **hollow**) sur l'agrégat du platine Pt₃ en remplaçant CO par H dans la figure II.9, on obtient ainsi les structures géométriques suivantes.

L'agrégat du platine Pt₃ en remplaçant CO par H dans la figure II.9, on obtient ainsi les structures géométriques suivantes.

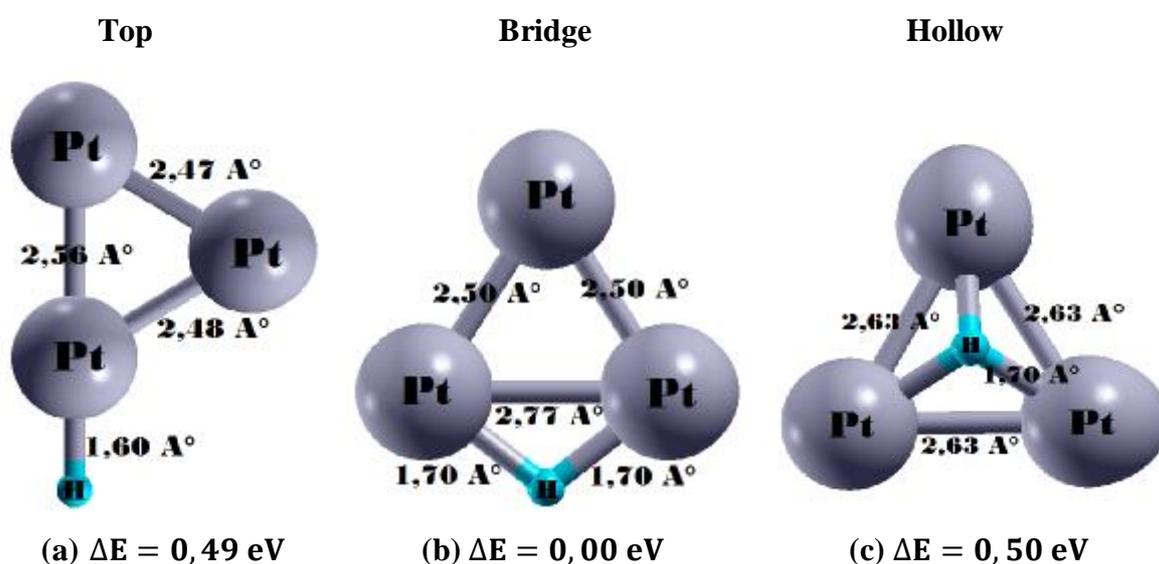


Figure III.3: structures géométriques de l'agrégat Pt₃H

Pour les différents sites, l'énergie d'adsorption (E_{ads}) de l'hydrogène se calcule à partir de la formule suivante ([34], [35]) :

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{H/Pt}_3} - (E_{\text{H}_2}/2 + E_{\text{Pt}_3}) \quad (\text{III.3})$$

$E_{\text{H/Pt}_3}$: énergie totale de l'agrégat Pt₃ après adsorption de l'atome d'hydrogène

E_{Pt_3} : énergie totale de l'agrégat Pt₃ libre

E_{H_2} : énergie totale de la molécule H₂ isolée

Dans les phases d'optimisation de l'hydrogène, nous avons trouvé que le site bridge est le plus stable comparé aux deux autres sites : top et hollow. Les énergies d'adsorption (E_{ads}) et les paramètres structuraux d_{H-Pt} calculés sont représentés dans le tableau II.8

Site d'ad	Top	Bridge	Hollow
$E_{tot}(eV)$	-3540,72	-3541,20	-3540,70
$E_{ads}(eV)$	-0,03	- 0,51	-0,01
$d_{H-Pt}(Å)$	1,60	1,70	1,70

Tableau III.2 : Energie totale et d'adsorption et les paramètres structuraux de l'hydrogène adsorbé sur l'agrégat Pt₃

Dans le tableau II.8, on note que le site bridge est plus stable que les deux autres sites top et hollow ce résultat est en accord avec celui trouvé par F.Saad [21] pour l'adsorption de l'H sur Pt(001). Pour le site top la distance d_{H-Pt} optimisée est d'environ 1,60 Å, Moussounda [17], Petersen et al [36] et Ford et al [47] , F.Saad[21] trouve une valeur approximative (1,57 Å) dans les calculs DFT-slab sur l'adsorption de H sur Pt(001), Pt(110) et Pt(111) et O.Ghaleb[41] a trouvé aussi une valeur similaire dans les calculs DFT-GGA sur l'adsorption de H sur l'agrégat d'or Au₃.

Dans le cas du site Bridge, nous obtenons une distance d_{H-Pt} de 1,70 Å, ce résultat est en accord avec celui trouvé par Moussounda[17], et Peterson et al[36] et F.Saad[21] qui trouve une valeur de 1,75 Å pour ce site

III.3) Adhésion de la molécule H₂ sur l'agrégat du platine (Pt₃) :

III.3.1) Géométrie, site de préférence et énergie d'adsorption des agrégats Pt₃H₂ :

Nous avons déterminé l'énergie totale, l'énergie d'adsorption et les paramètres structuraux de l'hydrogène moléculaire, pour les trois sites de haute symétrie (top, bridge et hollow) sur l'agrégat du platine Pt₃. Il suffira de remplacer H par H₂ dans la figure III.3 pour obtenir les structures géométriques suivantes figure III.4

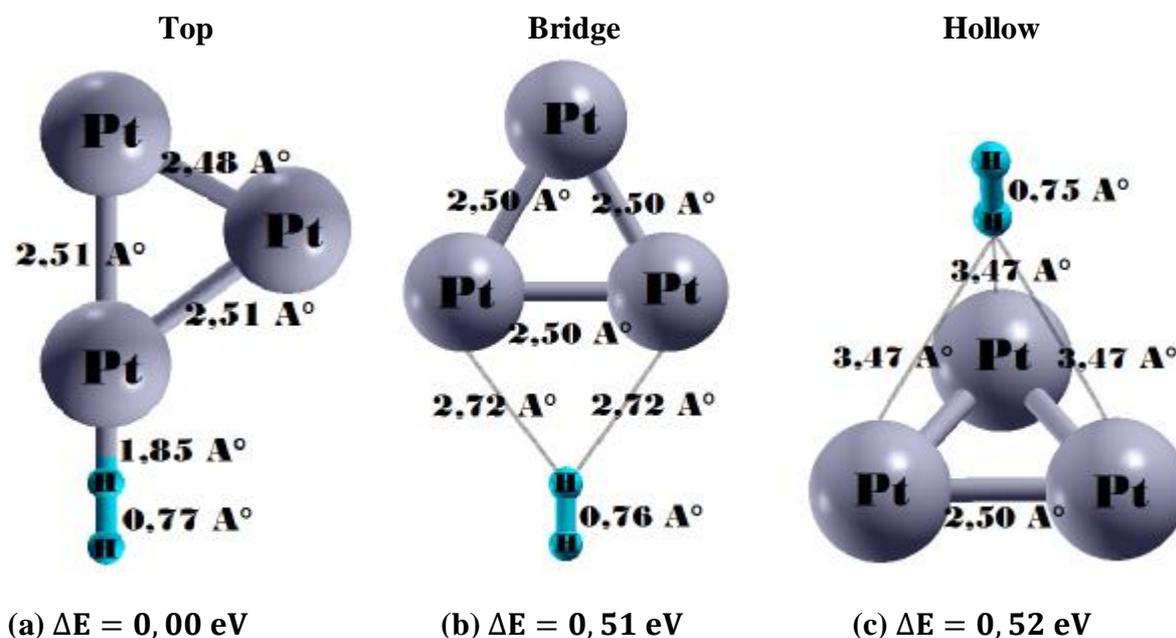


Figure III.4: Structures géométriques de l'agrégat Pt₃H₂.

Dans la phase d'optimisation de la molécule H₂, nous avons trouvé que le site top est plus stable comparé aux deux autres sites (bridge et hollow) avec une énergie totale de : 3556,81eV. Les énergies d'adsorption (E_{ads}) et les paramètres structuraux ($d_{\text{H-Pt}}$) calculés sont représentés dans le tableau III.3

Site d'ad	Top	Bridge	Hollow
E_{tot} (eV)	-3557,10	-3556,59	-3556,57
E_{ads} (eV)	-0,57	-0,06	-0,05
$d_{\text{H-Pt}}$ (Å)	1,84	2,72	3,47

Tableau III.3 : Energie totale et d'adsorption et les paramètres structuraux de l'hydrogène adsorbé sur l'agrégat Pt₃

Les énergies d'adsorption calculés pour les trois sites montrent qu'il y'a une forte interaction entre la molécule d'hydrogène H₂ et l'agrégat Pt₃ et que le site top est plus stable que les deux autres sites (bridge et hollow) avec une énergie totale de -3557,10 eV et une énergie d'adsorption de -0,57 eV. Les énergies de liaisons obtenues (ΔE) suggèrent qu'il chimisorption.

Conclusion

Conclusion générale

Au cours de ce travail, on a étudié l'adhésion du monoxyde de carbone (CO) sur les agrégats de platine Pt_nCO ($n = 1, \dots, 4$) ainsi que l'adhésion de l'hydrogène atomique (H) et moléculaire (H_2) sur l'agrégat de platine Pt_3 à l'aide du code PWscf qui effectue des calculs ab initio en utilisant des pseudopotentiels ultrasoft (USPP) dans l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Dans le premier chapitre, on a parlé de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), en résumé ce sont des approximations et chaque approximation vient corriger les défauts de la précédente, il n'y a pas de solution exacte on tend juste à améliorer les calculs avec des corrélations il ne faut surtout pas négliger les petits détails qui nous permettent d'obtenir de meilleurs résultats. Au final, on peut dire que la DFT introduit l'interaction avec elle-même d'une manière erronée.

Dans le deuxième chapitre, la première partie est consacrée aux calculs ab initio sur les agrégats de platine Pt_n ($n = 1, \dots, 3$) pour déterminer leurs structures géométriques d'équilibre et leurs énergies totales mais avant de se lancer dans les calculs on doit fixer les paramètres de simulation, les valeurs optimales obtenues pour l'énergie de coupure (E_{cut}) et l'arête de la boîte de simulation sont respectivement 35Ry et 25u.a. Le calcul effectué sur le dimère de platine Pt_2 montre que la distance interatomique obtenue $d_{Pt-Pt} = 2,33 \text{ \AA}$ est en accord avec la valeur expérimentale qui vaut $2,44 \text{ \AA}$. Les calculs effectués sur l'agrégat Pt_3 sous ses deux formes (linéaire et triangulaire) montre que la structure triangulaire est la plus stable avec une énergie totale de -3524,85 eV et une énergie de dissociation de -7,62 eV. Pour l'agrégat Pt_4 qui se présente sous forme plane ou tétraédrique, les énergies totales montrent que la structure plane est la plus stable avec une énergie de dissociation de -11,83 eV.

Dans la deuxième partie, on a construit la molécule de monoxyde de carbone CO et on a trouvé une distance interatomique $d_{C-O} = 1,14 \text{ \AA}$ cette valeur est en accord avec la valeur expérimentale qui est égale à $1,13 \text{ \AA}$ puis on a étudié l'adhésion du monoxyde de carbone CO sur les agrégats du platine Pt_n ($n=1, \dots, 4$) les plus stables, les résultats obtenus montrent que le site top est le plus stable pour les différents agrégats Pt_nCO ($n = 1, \dots, 4$) et les énergies de liaison (ΔE) obtenues qui sont supérieures ou égales à 0,5 eV suggèrent qu'il y'a chimisorption.

Dans le troisième chapitre, on a fait une étude sur l'adsorption de l'hydrogène atomique H et de l'hydrogène moléculaire H_2 sur l'agrégat de platine Pt_3 triangulaire car c'est la structure la plus stable mais avant tout on doit construire la molécule H_2 . L'adsorption de l'hydrogène sur l'agrégat Pt_3 pour les trois sites de haute symétrie (top, bridge et hollow) nous montre que le site bridge est le plus stable avec une énergie d'adsorption de -0,51 eV par

Conclusion générale

contre pour l'adsorption de la molécule H_2 , on constate d'après les résultats obtenues que le site le plus stable est le site top avec une énergie d'adsorption de $-0,57$ eV. Les énergies de liaison obtenues sont supérieures ou égales à $0,5$ eV donc il y'a adsorption chimique, ce résultat est en accord avec les études expérimentales qui montre que l'hydrogène s'adsorbe par chimisorption sur la plupart des métaux de transitions.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Physik. 84, 457 (1927).
- [2] D.R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 89 (1928).
- [3] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930).
- [4] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 542 (1927).
- [5] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei 6, 602 (1927).
- [6] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [7] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [8] A.Hadj-Larbi, propriétés électroniques et magnétiques des super-réseaux Fe/Ni, Thèse Doctorat, 2007.
- [9] P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. 26, 376 (1930).
- [10] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [11] P.Hohenberg et W.Kohn, « gaz d'électrons inhomogène », dans Phys. Rev, vol. 136, 1964, p .B8646-B871
- [12] W.Khon, et LJ Sham, « auto-cohérent équations y compris l'échange et les effets de corrélations », Dans Phys.Rev, vol. 140,1965, p. A1133A1138
- [13] W.Khon et LJ Sham, Phys. Rev .140, A1113
- [14] P. E. Blochl. Projector augmented-wave method. Phys. Rev. B, 50(24):17953-17979, 1994.
- [15] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [16] www.Wikipedia.org/wiki/liaison_chimique, 20/09/11
- [17] .P. S. Moussounda, M.F.Haroun, B. M.Passi-Nabiala, P.Légaré, surf.Sci. 594.231(2005).
- [18] « Quantum study of H atom trapping on a graphite surface », X. Sha, B. Jackson, D. Lemoine, B. Lepetit, J. Chem. Phys., **122** (2005) 014709.
- [19] « Sticking and desorption of hydrogen on graphite : a comparative study of different models », B. Lepetit, D. Lemoine, Z. Medina, B. Jackson, J. Chem. Phys., **134** (2011) 114705.
- [20] D. W Bullet, M. L. Cohen, J. Phys. C: Solid State. Phys. 10, 2101 (1997).

- [21] F.Saad, these de magistère, université de Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, Algérie (2009).
- [22] P. Nordlander, S. Holloway, J. K. Norskov, Surf. Sci. **136**, 59 (1984).
- [23] J. Greeley, Mavrikakis, Surf. Sci. **540**, 215 (2003).
- [24] G. Kreese, J. Hafner, Surf. Sci. 459, 287 (2000).
- [25] A. E. Morgan, G. A. Somorjai, Surf. Sci. 12, 405 (1968).
- [26] J. R. Engstrom, W. Tsai, W. H. Weinberg, J. Chem. Phys. 87, 3104 (1987).
- [27] L. J. Richter, W. Ho, Phys. Rev. B36, 9797 (1978).
- [28] B.J.J. Koelman, S. T. de Zwart, A. L. Boer, B. Polsman, L. K. Verheij, Phys. Rev. Lett. 56, 1152 (1986).
- [29] W. Di, K. E. Smith, Phys. B45, 3652 (1992).
- [30] B. E. Spiewak, R. D. Cotright, J. A. Dumesic, J. Catal. **176**, 405 (1998).
- [31] W. Lai, D.Xie, D. H. Zhang, Surf.Sci. 594, 83 (2005).
- [32] D. E. Jiang, E. A. Carter, Surf.Sci. 547, 85 (2003).
- [33] D. R. Lide, *Hand book of chemistry and physics*, **CRC Press, London** (1998).
- [34] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan et P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **82**, 2544 (1999).
- [35] D. W. Bulletin, M. L. Cohen, J. Phys. C: Solid State. Phys. **10**, 2101 (1977).
- [36] M. A. Peterson, S. J. Jenkins, D. A. King, J. Phys. Chem. B **108**, 5909 (2004).
- [37] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892(1990). [25] J. P. Perdew, A. Ruzsinsky, L. A. Constantin, J. Sun, G. I. Csonka, J. Chem. Theory Comput., 2009, 5, 902.
- [38] J. P. Perdew, A. Ruzsinsky, L. A. Constantin, J. Sun, G. I. Csonka, J. Chem. Theory Comput., 2009, 5, 902.
- [40] Z.Mellah, mémoire de master, Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie(2011).
- [41] O.Ghaleb, mémoire de master, Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie(2012).
- [42] K. Boufala, thèse de doctorat, Université de Ferhat Abbas de Sétif(2011).
- [43] S.H. Yang et al.J.Phys. : Condens.Matter 9(1997) 139.
- [44] R.J. Feng, X.H. Xu and H.S. Wu, Electronic structure and magnétism in $(CoPt)_n$ ($n \leq 5$), J.Mag.

[45] B.Liang, L.J. Andrews, Phys. Chem.A 104(2000) 9156.

[46] F. Palacio, unpublished results: K. Sunkel and C. A. Reed, unpolished results

[47] D. C. Ford, Y. Xu, M. Mavrikakis, Surf. Sci. 587, 159 (2005)