



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 sur la surface
Au(001)*

Soutenue le 5 octobre 2011 devant le jury d'examen composé de :

O. Lamrous
M. Zemirli
A. Issolah

Professeur U.M.M.T.O
Professeur U.M.M.T.O
Professeur U.M.M.T.O

président
Rapporteur
Examineur

Promotion 2010 / 2011

REMERCIEMENTS

« Une science bien appliquée est un système bien fait »

Tout d'abord, je tiens à remercier le bon dieu de m'avoir donné le courage, la patience et le pouvoir d'achever ce travail ; dieu merci.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Physique et Chimie Quantique(LPCQ) de Tizi-Ouzou.

J'exprime mes profondes gratitude et mes sincères remerciements :

*A mon promoteur Monsieur **Mourad Zemirli** pour sa prise en charge, son suivi et son assistance pour la concrétisation de ce mémoire*

*J'adresse mes remerciements à **l'ensemble des enseignants** qui ont contribué à ma formation, que monsieur **le président** et **les membres de jury** trouvent ici l'expression de mon respect pour avoir fait l'honneur d'examiner ce modeste travail.*

*A mon camarade de classe **Mohamed. Z** qui est m'a idée.*

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail qui aurait pu aboutir et voir la lumière avec l'aide du dieu Le tout Puissant.

*A la personne la plus chère à mes yeux, à ma mère **Fatima** qui a tout sacrifié pour ses enfants, qui a veillé à notre éducation, qui nous a envelopper de tendresse et d'attention, qui ma soutenu dans mes peines et mes joies*

*A mon cher père **Omar**, qui m'a toujours soutenu, et m'a été l'ami et le conseiller, à qui je dois ma place maintenant pour ses sacrifices énormes et qui ma pousser à aller jusqu'au bout.*

*A ma très chère amie : **KARIMA***

*A ma petite sœur : **KINZA**, et sa mère*

*A mes très chers frères : **KARIM, RACHID, MOHAMED, MENOIR, HABIB***

*A mes camardes de class: **Amel, Amar, Kahina, Mohamed,***

A toute la famille

A tous ceux qui ont veillé à mon instruction

A tous ceux que j'aime et qui m'aiment



ZAHIA



Liste d'abréviation

Au: l'or

CO: Oxyde de carbone

PWscf : Plane- Wave Self-Consistent Field

Site d'ad : Site d'adsorption

Ea: Energie d'adsorption

d : Distance

Etot : Energie totale

dv : Distance de vide

L : Long bridge

S : Short bridge

T: Top

Eat: Energie de l'atome

E: Energie

Tc: Taux de courbure

E_{cut} : énergie de coupure

Sommaire

Introduction	1
--------------------	---

Première partie : Données bibliographiques

Chapitre I : Méthodologie

I.1. Bases théoriques	2
I.1.1. Equation de Schrödinger	2
I. 1. 2. Approximation de Born-Oppenheimer	3
I.1.3. Approximation de Hartree.....	3
I.1.4. Aapproximation de Hartree-Fock.....	4
I.1.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité	4
I.1.5.1. Théorie de Hohenberg-kohn	4
I.1.5.2. Equations de Kohn –Sham.....	5
I. 2.Les expressions de fonctionnelle LDA et GGA	6
I. 2.1. Approximation de la densité locale	6
I.2.2. Approximation du gradient généralisé.....	7
I.3. Le théorème de Bloch et les bases d'ondes planes.....	7
I.3.1. Le théorème de Bloch	7
I.3.2. La méthode d'onde plane	9
I.4.La méthode de pseudo potentiel	10
I.4.1.Comment diminuer le nombre d'ondes planes utilisées ?	12
I.4.2. Construction des pseudopotentiels	12

Sommaire

I.5.Pseudopotentiels ultrasoft(USPP).....	12
---	----

Chapitre II : Adhésion de CO sur Au(001)

II.1. Introduction	14
II.2. Le code PWscf.....	14
II.3. Paramètre de maille de l'or.....	14
II.4. Construction de la surface	16
II.4.1. Détermination du nombre de points k	16
II.4.2. Détermination de l'énergie de coupure correspondant aux nombre de points k choisis	17
II.5. Taille de la supercellule	18
II.5.1. Choix de l'espace de vide	18
II.5.2. Le slab de Au(001)	18
II.6. Construction de la molécule CO	19
II.7. Etude de la surface Au(001)	20
II.8. Adhésion d'oxyde de carbone(CO) sur la surface de l'or	21
II.8.1. Première partie	22
II.8.1.1. Les différents modes d'adsorption.....	22
II.8.1.2. Energie d'adsorption	23
II.8.2. La deuxième partie	24
II.8.2.1. Influence du taux de couverture.....	25
II.8.3. Remarques et Discussion des résultats	26
Conclusion	29
Bibliographie.....	31

Liste des Figures

Figure I.1. Tracé d'un pseudopotentiel et d'une pseudo-fonction d'onde, par rapport Au potentiel et à la fonction d'onde exacte.....	11.
Figure II.1. Energie totale(E en fonction de paramètre de maille.....	15.
Figure II.2. Influence du nombre de points k sur l'énergie totale de système.....	16.
Figure II.3. Energie totale (E_{tot}) en fonction de l'énergie de coupure.....	17.
Figure II.4. Slab de Au(001).....	19.
Figure II.5. Energie totale(E_{tot}) de la molecule en fonction de l'énergie de coupure.....	20.
Figure II.6. La molécule CO.....	20.
Figure II.7. Vue schématique d'une relaxation.....	21.
Figure II.8. La maille conventionnelle de Au(001).....	22.
Figure II.9. Représentation des sites d'adsorption T, Sb, Lb sur la maille conventionnelle...	23.
Figure II.10. la maille quadruple avec les sites d'adsorption T, L, S	24.
Figure II.11. Energie d'adsorption(E_a) en fonction de taux de couverture	26.
Figure II.12. Slab de système CO/Au(001).....	27.

Liste des tableaux

Tableau II.1. Comparaison entre notre paramètre calculé et plusieurs études théoriques_et experimentaux pour l'or(Au).....	15
Tableau II.2. Energie totale de système pour différents valeurs de l'énergie de coupure.....	17
Tableau II.3. Energie d'adsorption(E_a) en fonction des taux de couverture pour la_maille conventionnelle.	24
Tableau II.4. Energie d'adsorption(E_a) en fonction des taux de couverture pour la maille double.	25

Introduction

Introduction

Au cours de ce travail on a fait l'étude de l'adhésion de monoxyde de carbone (CO) sur la surface Au(001) dans le but de vérifier la stabilité de système CO/Au(001) par le calcul de l'énergie d'adsorption [1].

L'or dispose d'un réseau cubique à faces centrées (cfc) et les propriétés géométriques de la maille nous permettent d'exprimer facilement les différents paramètres nécessaires à la construction de la représentation du Au(001).

Le premier chapitre détaille la méthodologie où on a cité les fondements théoriques et quelques implémentations de la DFT (Density Functional theory), la présentation de la méthode du pseudopotentiel et comment diminuer avec ces pseudos le nombre d'ondes planes, on termine avec la présentation des pseudopotentiels ultrasoft que l'on va utiliser dans nos calculs.

Le deuxième chapitre expose, en premier lieu la présentation du métal de transition utilisé (l'or) et en second lieu, on présente un aperçu sur le code PWscf. Nous exposerons également quelques résultats de calculs (détails numériques), comme le calcul de paramètre de maille qui sera comparé avec les valeurs obtenus par d'autres études théoriques et expérimentales, et aussi les paramètres de simulations (même énergie de coupure, même nombre de points k) qui seront utilisés dans les calculs de l'énergie d'adsorption. On donnera aussi les résultats de la construction de la molécule CO (l'énergie totale, énergie de coupure, et la distance C-O). On termine avec l'exposition des résultats de calculs de l'énergie d'adsorption sur la surface de la maille conventionnelle puis en doublant le paramètre de maille afin de faire varier le taux de couverture. Dans tous les calculs on fera relaxer le système pour examiner la dilatation ou la compression de la distance entre les premiers couches atomiques de l'or ainsi que les distances C-O et C – Au. Ces résultats sont ensuite discutés.

Chapitre I

Méthodologie

I.1. Bases théoriques

A l'origine, on parle des méthodes ab initio (ab initio= depuis le début) puisqu'elles sont basées simplement sur les équations de mécanique quantique, et non sur des modèles empiriques et des constantes expérimentales. Elle consiste à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps [2]

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Avec H l'opérateur Hamiltonien, Ψ est la fonction d'onde du système et E son énergie. La solution de cette équation reste inconnue sauf pour les systèmes simples (atome d'hydrogène ou l'ion H_2^+) ce qui entraîne des approximations et des méthodes de résolution originales.

I.1.1. Equation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925, appelée équation de Schrödinger, et elle s'écrit :

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

Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs d'énergie cinétique des N électrons (indexés i) et des A noyaux atomiques (indexés I). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interactions électrons-noyaux, électrons-électrons et noyau-noyau. Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. De manière à simplifier la résolution de cette équation, Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé une approximation visant à 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 leur terme d'interaction entre noyaux considérés comme une constante. 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 :

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

De manière à alléger les notations, on représentera, par convention, l'opérateur énergie cinétique par T , le potentiel externe ressenti par les électrons par v_{ext} et le potentiel d'interaction électrons-électrons par U . L'équation à résoudre s'écrit alors :

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

Pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique, plusieurs approximations sont utilisées et sont développées au dessous. par exemple, l'approximation de Born-oppenheimer, l'approximation de Hartree et la fonction d'onde comme un déterminant de Slater ; c'est le cas de la méthode de Hartree-Fock[3].

I. 1.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approche dite 'adiabatique' d'Oppenheimer [4], revient à séparer les mouvements des électrons de ceux des noyaux. Le cristal est alors représenté par un gaz inhomogène d'électrons en interaction mutuelle.

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\nabla_i^2 + \sum_{i=1, j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V_{ext}(\vec{r}) \right) \quad (5)$$

Même à ce stade, la résolution de l'équation de Schrödinger reste très compliquée à cause du terme d'interaction (électron-électron) qui se présente toujours comme un problème à N corps. Ainsi plusieurs approximations ont été développées.

I.1.3. Approximation de Hartree

Dans cette approximation l'hamiltonien serait la somme d'hamiltoniens individuel à un électron et considère la fonction d'onde, le produit des fonctions d'onde mono- électronique

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (6)$$

Les N équations de Hartree [5,6] données par :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (7)$$

Avec

$$V_{eff}(\vec{r}) = -e \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - z \sum_{\vec{R}} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (8)$$

Dans cette procédure la résolution de l'équation de Schrödinger ne donne pas des solutions exactes, les calculs numériques sont très lourds et la fonction d'onde incompatible

Méthodologie

avec le principe de Puali. Et dans ce but Hatree et Fock ont développé une autre approximation.

I.1.4. Approximation de Hartree-Fock

On remplace dans cette approximation la fonction d'onde de Hartree par un déterminant de Slater (c'est une combinaison linéaire de la fonction d'onde de Hartree et les autres produits obtenus en permettant entre eux les $\vec{r}_i s_i$ affectés de signe + ou - de façon à respecter le principe de Pauli ce qui implique l'antisymétrie de la fonction d'onde).

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(r) \Psi_i(\vec{r}) - \sum_j \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}) \Psi_i^*(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (9)$$

Cette équation diffère de celle de Hartree par le dernier terme (négatif) à droite. Ce terme appelé terme d'échange, rend les calculs très délicats provient de mouvement corrélé des électrons dû à l'antisymétrie de la fonction d'onde.

Les approximations citées précédemment n'ont pas pris en considération tous les phénomènes d'interactions électroniques comme l'énergie d'échange corrélation qui contient toute l'information sur l'interaction multi-corps.

I.1.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité

L'objectif de la fonctionnelle de la densité (DFT) consiste à remplacer l'équation de Schrödinger par la densité électronique $\rho(\vec{r})$ [7,8] en introduisant un champ effectif qui prend en compte toutes les interactions.

I.1.5.1. Théorie de Hohenberg-Kohn

Thomas et Fermi ont donné une expression approchée de l'énergie totale en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ [9] après la formulation des lois de la mécanique quantique.

La DFT repose sur le théorème de Hohenberg et Kohn stipulant qu'à partir de la densité électronique d'une molécule, toutes ces propriétés électroniques peuvent être déterminées :

• L'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Cette fonctionnelle peut s'écrire donc :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (10)$$

• Pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N_e , le minimum d'énergie totale de système correspond à la densité exacte de l'état fondamental,

$$\left. \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0} = 0 \quad (11)$$

Méthodologie

Pour arriver à la résolution de l'équation de Schrödinger il faut chercher la minimisation de $E[\rho(\vec{r})]$ selon les deux théorèmes :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N_e \quad (12)$$

I.1.5.2. Equations de Kohn –Sham

Pour la mise en oeuvre de la théorie de Hohenberg-Kohn[10], Kohn-Sham [11] a proposé de remplacer le système d'électrons en interaction, par un ensemble de particules fictives indépendantes, qui se déplacent dans un potentiel effectif $V_s(r)$ de telle sorte que la densité d'électrons correspondante soit la même que celle de système réel d'électrons en interaction.

Kohn-Sham [11] ont écrit un tel système par l'hamiltonien :

$$H_s = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \sum_i^N V_s(r_i) \quad (13)$$

Kohn-Sham ont résolu le problème de façon à faire correspondre $T_s[\rho(\vec{r})]$ l'énergie cinétique exacte à l'énergie totale de système sous la forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) dr + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (14)$$

Où les quatre termes de droite de l'équation(14) signifient respectivement : l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons non-interagissant, l'énergie d'interaction avec le potentiel extérieur, l'énergie de répulsion électrostatique électron-électron et le terme lié à l'échange, la corrélation et l'auto-interaction.

On appliquant le principe variationnel à l'équation (14) on obtient

$$\frac{\delta E_{xc}[\vec{r}]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{ext}(\vec{r}) \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (15)$$

On fait la comparaison de cette dernière équation à l'équation similaire pour un système d'électrons non-interagissant, qui se déplace dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{eff}(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (16)$$

Les deux équations sont identiques si

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}) \quad (17)$$

avec

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad 18$$

Méthodologie

Ainsi on peut remplacer le système d'électrons en interaction par un système d'électrons sans interactions évoluant dans potentiel $V_{eff}(\vec{r})$. La fonction d'onde multiélectronique est simplement un produit anti-symétrisé des fonctions d'ondes mono-électroniques. La résolution des deux équations suivantes par Kohn et Sham permet de trouver la densité $\rho(\vec{r})$ qui minimise l'énergie de système

$$H_{ks}\Psi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2}\Delta_i + U_{eff}(\vec{r})\right] = \epsilon_i^{KS}\Psi_i(\vec{r}) \quad (19)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (20)$$

Où ϵ_i^{KS} et $\Psi_i(\vec{r})$ étant respectivement les valeurs propres et les fonctions d'onde propre mono-électronique et les quatre équations dernières appelées équations de Kohn-Sham.

En remplaçant l'équation (7), l'énergie cinétique, la densité électronique par celle trouvé en résolvant les équations (12,13), on trouve l'énergie totale de l'état fondamental de système :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s \left[\rho(\vec{r}) + \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \right] \quad (21)$$

La formulation de Kohn-Sham permet de résoudre de manière exacte le problème à N corps, sauf le terme d'échange corrélation qui n'est pas connus exactement même s'il apparaît comme un terme correctif. C'est pour cela que beaucoup d'approximations sont imposées pour traiter cette partie des équations de Kohn-Sham.

I. 2. Les expressions de fonctionnelle LDA et GGA

I. 2.1. Approximation de la densité locale

Dans l'approximation LDA (local density approximation) Kohn et Sham, ont proposé que la densité fluctue assez lentement à l'intérieure de système étudié, alors on suppose qu'il est localement uniforme, d'où le nom d'approximation locale de la densité. Pour un système non polarisé l'approximation local de la densité. Où l'échange de l'énergie de l'échange de corrélation s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad 22$$

$\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et corrélation d'un gaz homogène d'électrons.

Méthodologie

Il existe nombreuses paramétrisations pour l'énergie d'échange et de corrélation ϵ_{xc}^{hom} d'un gaz homogène d'électrons et chacune d'entre elles mène à des résultats très similaires. comme par exemple Vosko, Wilk et Nusair [12] ou encore Perdew et Zunger[13].

I.2.2. Approximation du gradient généralisé

La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité $\rho(r)$ à travers son gradient $\nabla\rho(r)$. A cet effet, la LDA a été réinterprétée comme le premier terme d'un développement en série de Taylor en fonction de ce gradient. Cette approche, appelée approximation de développement du gradient (GEA, Gradient Expansion Approximation), aurait dû améliorer les résultats obtenus par la LDA. En réalité la mise en œuvre de cette approximation a abouti à des résultats désastreux, souvent moins bons que la LDA elle-même, la raison étant que ce développement a fait perdre toute signification physique au trou d'échange corrélation.

Les règles de sommation n'étant plus vérifiées, le trou d'échange pouvait devenir positif [14,15]. Ces problèmes ont été contournés, d'une part en annulant tous les termes issus de la GEA qui ne permettaient pas au trou d'échange de rester partout négatif, et d'autre part en imposant aux trous d'échange et de corrélation le respect des règles de sommation exposées précédemment. Les fonctionnelles qui ont résulté ont été appelées **approximation du Gradient généralisé** (GGA, Generalized Gradient Approximation). En pratique, elle traite séparément la partie échange et la partie corrélation. Leur formulation est basée uniquement sur des principes mathématiques. On notera en particulier qu'elles ne peuvent apporter en elles-mêmes aucune aide à la compréhension des principes physiques sous-jacents. [16, 17, 18]

I.3. Le théorème de Bloch et les bases d'ondes planes

I.3.1. Le théorème de Bloch

La description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes adoptent leurs positions d'équilibre et forment une structure qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace et d'une façon infinie. En termes mathématiques, si l'on appelle $V(r)$ le potentiel externe agissant sur les électrons d'un tel système, cette définition d'un réseau cristallin impose :

$$V(\vec{R} + \vec{r}) = V(\vec{r}) \quad (23)$$

Où \vec{R} est un vecteur de translation du réseau direct correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace :

Méthodologie

$$\vec{R} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad (24)$$

En conséquence, l'hamiltonien électronique total et toutes les quantités physiques décrivant le système périodique sont également caractérisées par l'invariance translationnelle du réseau dans la mesure où l'opérateur hamiltonien commute avec les opérateurs qui génèrent des translations à travers les points du réseau.

Toute fonction propre peut de ce fait être écrite comme le produit d'une fonction $U_{\vec{g}}(\vec{r})$ qui possède la périodicité du réseau par une onde plane $e^{i\vec{g}\vec{r}}$ avec \vec{g} est tout vecteur dans l'espace réciproque.

$$\varphi(\vec{r}) = u_{\vec{g}}(\vec{r})e^{i\vec{g}\vec{r}} \quad (25)$$

Etant donné qu'il existe un nombre infini de vecteurs dans l'espace réciproque, l'hamiltonien d'un système par conséquent caractérisé par un nombre infini de vecteurs propres. Cette propriété d'invariance par symétrie de translation a été décrite d'une façon plus avantageuse dans le théorème de Bloch qui stipule que toute fonction mono-électronique d'un réseau cristallin $\varphi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ peut être exprimée comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ par une fonction de même périodicité que le potentiel périodique $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$:

$$\varphi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = e^{(i\vec{k}\vec{r})}u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) \quad (26)$$

Avec:

$$u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) \quad (27)$$

Où \vec{k} représente un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal et n correspond à l'indice de bande.

La base d'onde plane est complète est orthonormée, et de ce fait toute fonction continue normalisable peut être développée sur une base d'onde plane. La fonction périodique $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ peut par conséquent être décomposée sur une base discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde appartiennent au réseau réciproque :

$$u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (28)$$

Où \vec{k} et Ω représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et le volume de la cellule de simulation.

Le développement de $\varphi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ dans la même base est ainsi :

$$\varphi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (29)$$

A partir de cette équation, les seuls inconnus restant à déterminer sont les coefficients $c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}}$.

Méthodologie

Le théorème de Bloch permet ainsi de transformer le problème consistant à résoudre un nombre infini d'équations mono-électroniques en celui de la résolution d'un nombre fini d'équation mono-électronique, pour un nombre infini de points k dans un volume fini (zone de Brillouin).

Afin de réaliser une interpolation optimale, des méthodes permettant de réaliser l'échantillonnage discret de l'espace des points k ont été développées [19].

I.3.2. La méthode d'onde plane

Les bases d'ondes planes, associées à des conditions aux limites périodiques, sont relativement adaptées à l'étude des solides dans la mesure où le théorème de Bloch est satisfait par construction. Comme indiqué dans le paragraphe précédent, la décomposition en ondes planes des fonctions d'onde $\varphi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ consiste à exprimer ces fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier :

$$\varphi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{K}} e^{(\vec{K}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad (30)$$

Avec $n=1 \dots \dots \dots N_e$

Où \vec{K} et \vec{k} représente respectivement un vecteur de réseau réciproque et un vecteur d'onde de l'espace réciproque appartenant à la première zone de Brillouin.

En théorie la base d'onde plane employée devrait être infinie. Toutes fois, en pratique la base utilisée est fini. Le nombre d'onde plane, N_{pw} peut en principe être obtenue à partir du nombre du vecteur \vec{K} et \vec{k} . En pratique, il est définie à partir d'une énergie de coupure (ou cut-off), qui représente un critère d'arrêt correspondant à une minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique (les ondes planes étant des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique) :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{k}| < E_{cut} \quad (31)$$

Qui impose l'expression suivante pour le nombre d'ondes planes N_{pw} :

$$N_{pw} = N_k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (32)$$

Ou N_k est le nombre de vecteurs \vec{k} à l'aide de quel la zone de Brillouin est échantillonnée et Ω est le volume de la cellule de simulation. La base utilisée comportera ainsi d'autant plus d'ondes planes que l'énergie de coupure sera élevée. Le calcul sera alors d'autant plus précis mais le temps de calcul sera également d'autant plus important.

Une façon alternative de limiter le nombre d'ondes planes consiste à utiliser la valeur K_{max}

en imposant la condition $K < K_{max}$ à l'ensemble de jeu de vecteurs.

I.4. La méthode de pseudopotentiel

Les bases d'ondes planes utilisent la même résolution dans chaque région de l'espace de sorte que pour d'écrire à la fois les cœurs ioniques (i.e. le noyau entouré du nuage électronique le plus interne) et les états électroniques partiellement localisés autour d'eux, le nombre de vecteurs \vec{k} nécessaire serait relativement exagéré pour mener à bien la résolution des équations de Kohn –Sham.

Une façon de contourner cette difficulté consiste à utiliser la méthode des pseudopotentiels. Cette méthode repose sur l'hypothèse que les propriétés physiques et chimiques d'un système sont essentiellement gouvernées par les électrons de valence (i.e. les électrons plus externes) tandis que les cœurs ioniques peuvent être considérés comme étant «gelée» dans leurs configurations atomiques. La méthode des pseudopotentiels consiste ainsi à ne traiter explicitement que les électrons de valence, qui se déplacent alors dans un potentiel externe effectif produit par ces cœurs ioniques inertes appelés **pseudopotentiel**. Ce pseudopotentiel tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans les calculs des électrons de cœur. Les fonctions d'onde relativement oscillantes dans la région cœur (Figure I.1), résultante de la contrainte d'orthogonalité avec les états de cœur (principe de répulsion de Pauli) et qui serait relativement difficile à d'écrire à partir d'une base d'ondes planes (nombre de vecteurs \vec{k} très élevés), sont remplacés par les pseudo-fonctions d'onde dépourvues d'oscillations et par conséquent des nœuds dans la région de cœur (Figure I.1). Le pseudopotentiel est de ce fait construit de manière à ce que les caractéristiques de déphasage qu'il produit sur les pseudo-fonctions d'onde soient identiques à celles résultant de l'action du cœur ionique sur les vraies fonctions d'onde de valence, tout en générant des pseudo-fonctions d'onde dépourvues d'oscillations (et par conséquent de nœuds) dans la région du cœur ionique. Au-delà de cette région du cœur ionique, délimitée par r_c (Figure I.1), les pseudo-fonctions d'onde doivent être identiques aux fonctions d'onde de valence vraies, qui sont également appelées, par référence à ce modèle de pseudopotentiel, fonctions d'onde de valence « tous électrons ». Ces pseudo-fonctions d'onde sont plus lisses ou « douces » que les vraies fonctions d'onde et elles peuvent de ce fait être représentées correctement en utilisant un nombre de vecteurs \vec{k} très inférieur à celui nécessaire dans le traitement des vraies fonctions d'onde. On dit également que le potentiel très « dur » du cœur ionique est remplacé par un pseudopotentiel plus

« doux » (Figure I.1).

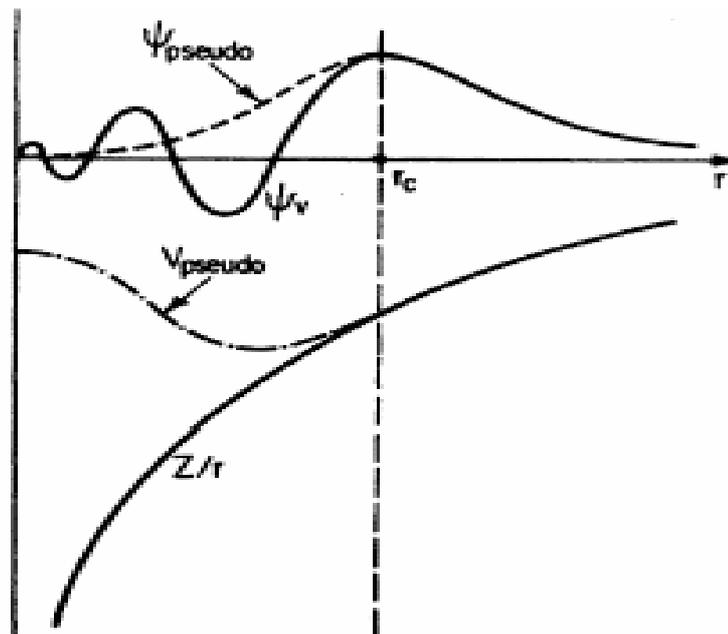


Figure I.1. Tracé d'un pseudopotentiel et d'une pseudo-fonction d'onde, par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.

Si le pseudopotentiel est ajusté de telle manière que la charge intégrée dans la région de cœur ionique correspondant à la pseudo-fonction d'onde soit égale à la charge intégrée associée à la vraie fonction d'onde, le pseudopotentiel est dit à norme conservée. Ainsi, bien que la méthode pseudopotentiel simplifie fortement la description des électrons de valence, l'utilisation de pseudopotentiel à norme conservée permet de garantir une considération correcte de cette couche électronique externe. De tels pseudopotentiels sont par ailleurs fortement transférables, c'est-à-dire qu'ils peuvent être utilisés pour prédire les propriétés chimiques d'un atome dans une large gamme de situations (*e.g.* « bulk », surface, adsorbat). Dans la mesure où les pseudopotentiels à norme conservée ne reposent pas sur la connaissance expérimentale préliminaire d'un élément chimique, on peut les construire pour n'importe quel élément du tableau périodique. Toute fois l'utilisation des pseudopotentiels à norme conservée est très coûteuse dans le cas des métaux de transition ou des terres rares. Ces atomes possèdent des orbitales localisés et nécessitent un nombre d'onde planes important. Il est alors nécessaire de faire appel à des pseudopotentiels ne conservant pas la norme.

Ces pseudopotentiels sont caractérisés par des pseudo-fonctions d'ondes arbitrairement lisses dans les régions du cœur (e.g. pseudopotentiel de Vanderbilt [20] également appelé pseudopotentiels «ultrasoft» (**USPP** : ultra soft pseudo potentiels) [21]. L'utilisation des pseudopotentiels permet de diminuer fortement le nombre d'ondes planes nécessaires pour traiter un système périodique.

I.4.1. Comment diminuer le nombre d'ondes planes utilisées ?

L'approximation des pseudopotentiels permet de développer les fonctions d'onde de valence sur un nombre réduit d'onde planes. On remplace le potentiel ionique $V_{\text{él-nu}}$ par un pseudopotentiel V_{ps} qui agit sur un ensemble de pseudo-fonctions d'onde Ψ_{ps} en lieu et place des vraies fonctions d'ondes Ψ , et ayant les mêmes états propres dans l'équation de Schrödinger atomique. Cette idée s'est développée depuis la fin des années 1950 et les travaux de Phillips, Kleinman et Antoncik[22,23].

Ce potentiel est construit de façon à reproduire les propriétés de diffusion pour les vraies fonctions d'onde de valence, faisant en sorte que la pseudo-fonction n'a pas de nœud dans la région de cœur, définie par un rayon de coupure r_c , qui est optimisé pour chaque orbitale. Au-delà de la région de cœur, le pseudopotentiel se réduit au potentiel ionique, de façon à ce que la pseudo-fonction d'onde soit égale au vrai d'onde, ce qui s'écrit par la condition :

$$\begin{aligned} V_{ps}(r) &= V_{\text{él-nu}}(r) \\ &\text{Pour } \|r\| > r_c \end{aligned} \quad 33$$
$$\Psi_{ps}(r) = \Psi(r)$$

I.4.2. Construction des pseudopotentiels

Les pseudopotentiels doivent être additifs (ils doivent être la somme des pseudopotentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence, ils doivent être transférable (pour les environnements chimiques différents on doit utiliser le même potentiel, et induire des variations de potentiels plus faibles que dans le cas de potentiel de cœur réel dans toutes les méthodes de construction du pseudopotentiel[22].

I.5. Pseudopotentiels ultrasoft(USPP)

Les pseudopotentiels construits sans respecté les règles de conservation de la norme, développé par vanderbilt [20], impliqués dans le processus auto-cohérent et s'adapte donc aux changements de configuration du potentiel environnement, permettent d'utilisation d'une faible base d'ondes planes [24].

Méthodologie

L'objectif de ces pseudopotentiels est de créer des pseudo-fonctions aussi douces que possible [25], les états électroniques sont orthonormaux et les fonctions d'ondes sont douces, mais la densité de charge ne l'est pas dans tous les cas.

Chapitre II

Adhésion de CO sur Au(001)

Adhésion de CO sur Au(001)

II.1. Introduction

L'or est un métal précieux, malléable et ductile de numéro Atomique $Z=79$. Les atomes de ce métal sont empilés selon une structure dite «cubique à faces centrées» (cfc). Cette structure présente beaucoup de plans cristallographiques denses.

III.2. Le code PWscf

Le code PWscf (Plane- Wave Self-Consistent Field) est un code ondes planes développé par le DEMOCRITOS National Simulation Center of INFM sous la coordination de S. Baroni et P. Giannozzi [26]. Il permet d'effectuer une très grande variété de simulation numérique, allant de la relaxation structurale à la dynamique moléculaire.

Au cours de notre travail, nous avons essayé d'étudier la relaxation de système, en appliquant le code PWscf.

II.3. Paramètre de maille de l'or

La valeur expérimentale, est égale à 4.080Å [27], cependant la valeur théorique que nous allons utiliser est obtenue par la minimisation de l'énergie totale d'une maille élémentaire du système. Afin d'obtenir ce paramètre de maille, une étude sur le système de l'or en volume pour la densité de points $k=(10*10*10)$ a été réalisée avec une énergie de coupure $E_{\text{cut}} = 40Ry$ comme limite maximale de la base d'onde plane utilisée. Le comportement de l'énergie totale de l'or (cfc) sans relaxation est illustré dans la figure (II.1) et cela en fonction du paramètre cristallin.

Le paramètre d'énergie minimale de système est égale à 4.173Å , ce qui fait la distance de séparation entre les plus proches voisins de la surface Au $d_{Au-Au} = 2.950\text{Å}$.

Adhésion de CO sur Au(001)

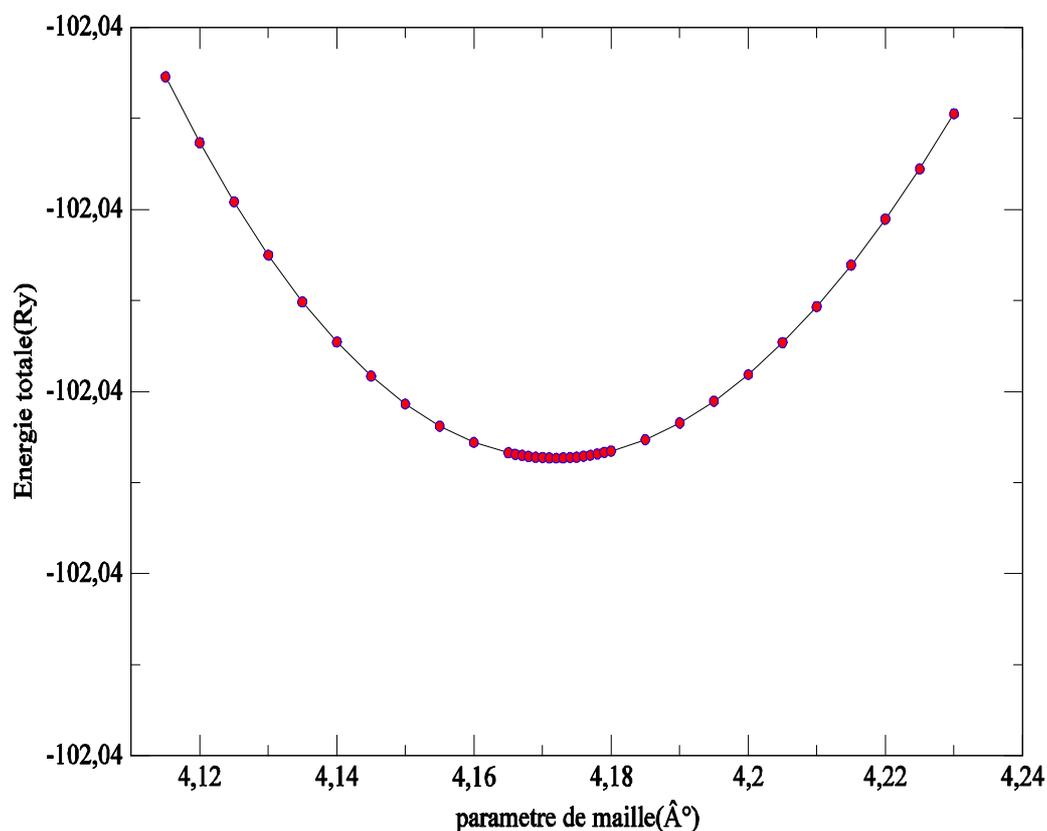


Figure II.1. Energie totale (E_{tot}) en fonction de paramètre de maille.

On constate que le paramètre cristallin a une valeur de 2.2% qui plus élevée par rapport à la valeur expérimentale. Notre résultat est en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentaux obtenus dans les autres travaux, surtout celles obtenus avec l'approximation de gradient généralisé (GGA), et ces résultats sont illustrés dans le tableau suivant :

	Au	Réf
a_0 (\AA)	4.173	Notre travail
	4.08	Exp[27]
	4.20	[28], [29], [30] (GGA)
	4.05	[31], [32], [33] (LDA)

Tableau II.1. Comparaison entre notre paramètre calculé et plusieurs études théoriques et expérimentaux pour l'or (Au).

Adhésion de CO sur Au(001)

II.4 Construction de la surface

II.4.1 Détermination du nombre de points k

Dans ce mémoire nous avons utilisé le code PWscf, dont le principe est basé sur la DFT, une base d'ondes planes et des pseudopotentiels, et qui travaille dans l'espace réciproque (k), sachant que ce dernier se réalise uniquement pour les systèmes invariants par translations (théorème de Bloch). Dans le but d'optimiser le nombre des points k et l'énergie de coupure, nous avons utilisé une surface de maille conventionnelle dans la direction [001], nous avons utilisé 5 couches comportant 10 atomes dont 4 sont relaxées, en faisant varier le nombre de points k , nous avons remarqué que pour des faibles valeurs de ce dernier l'énergie de système peut varier fortement. En revanche, la densité de points k et le temps de calcul augmentent d'une manière proportionnelle dans la recherche de l'auto cohérence. Nous avons trouvé une convergence raisonnable de l'énergie pour un nombre de points k ($8*8*1$).

La figure (II.2) montre la variation de l'énergie de système (slab¹) en fonction de nombre de points k ainsi qu'elle confirme toutes les démonstrations précédentes.

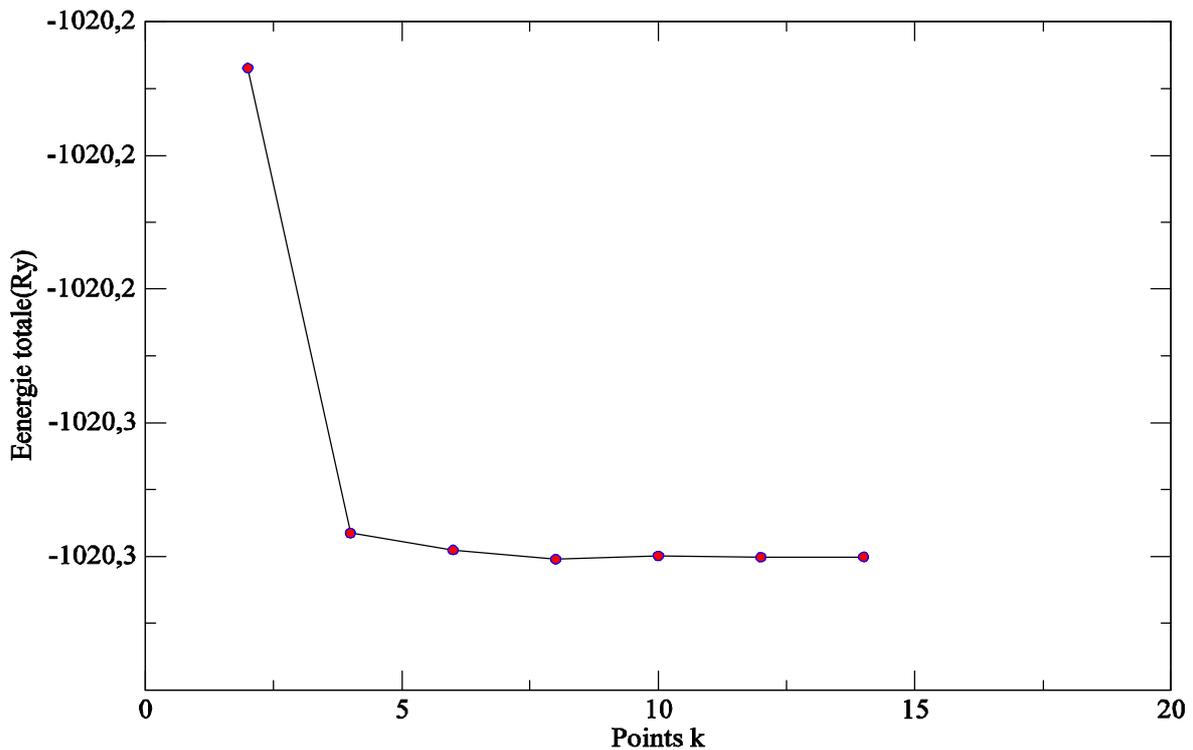


Figure II.2. Influence du nombre de points k sur l'énergie totale de système.

¹ **Slab** On utilise le mot anglais "slab" pour désigner un ensemble de plusieurs plans d'atomes de l'or correspondant à un agrégat englobant la première zone de Brillouin. On un slab, des slabs.

Adhésion de CO sur Au(001)

II.4.2. Détermination de l'énergie de coupure correspondant aux nombre de points k choisis

Pour déterminer l'énergie de coupure adéquate qui correspond au calcul que nous allons effectuer, il est nécessaire de varier l'énergie de coupure entre 20 et 40Ry après avoir choisi le nombre de points k égale à (8*8*1).

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau suivant (Tableau II.2), et schématisés dans la figure qui suit (Figure II.3).

$E_{cut}(Ry)$	20	25	30	35	40
$E_{tot}(Ry)$	-1019.756	-1020.260	-1020.26	-1020.277	-1020.280

Tableau II.2. Energie totale de système pour différentes valeurs de l'énergie de coupure.

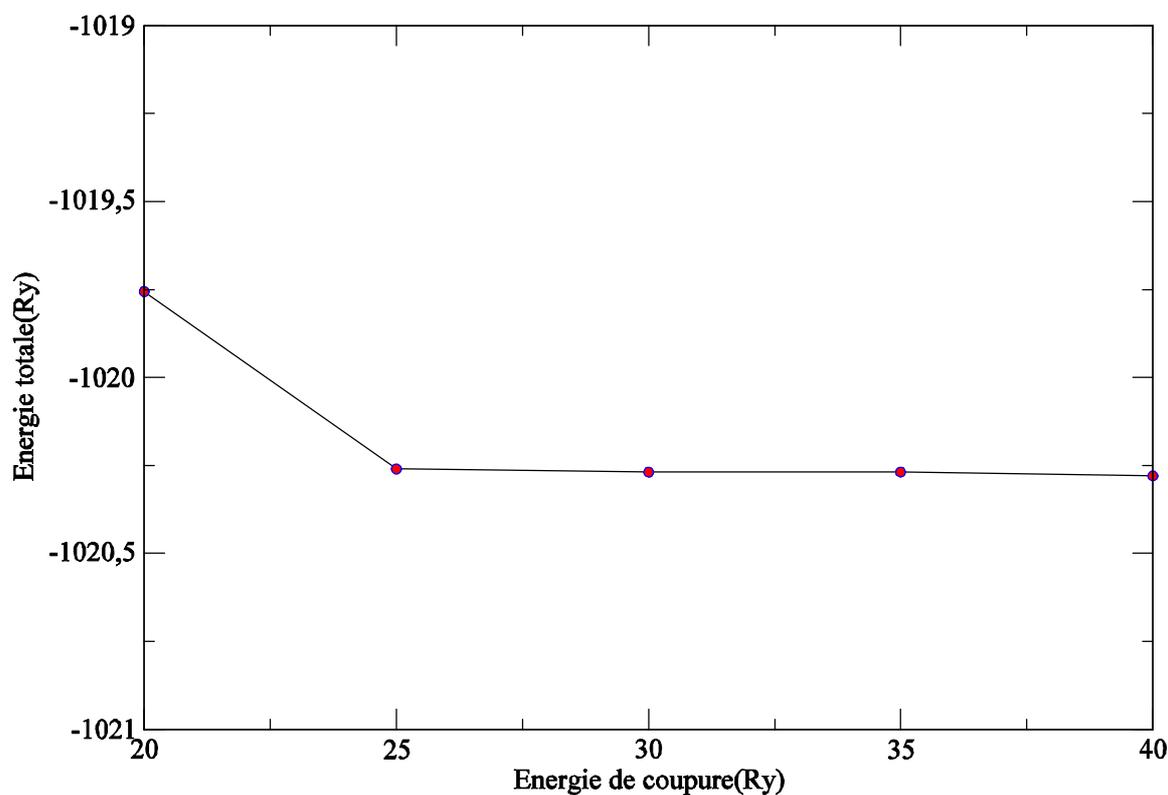


Figure II.3. Energie totale(E_{tot}) en fonction de l'énergie de coupure.

En fin nous avons choisi l'énergie $E_{cut} = 30Ry$ qui correspond à l'énergie minimale de système $E_{tot} = -1020.269Ry$.

Adhésion de CO sur Au(001)

II.5. Taille de la supercellule

Le code PWscf est basé sur la DFT+ondes planes+pseudopotentiels appliqué dans l'espace réciproque(K) valable uniquement pour les systèmes invariants par translation (théorème de Bloch). Cependant le fait de considérer une surface n'entraîne aucune périodicité dans la direction perpendiculaire à celle-ci. Il est donc nécessaire d'introduire une distance 'inter-slabs' selon cette direction de l'espace en l'occurrence Z. Le système étudié est alors représenté par la répétition d'une supercellule qui contient un nombre fini de plans métalliques (slab). Une illustration de ce concept est donnée à la figure (II.3). La cellule unité dans l'espace directe procède alors une grande longueur suivant l'axe Z, ce qui correspondrait à une zone de Brillouin écrasée dans l'espace réciproque moins de points k dans cette direction². La taille de l'espace vide est un critère très important pour bien représenter la surface : les liaisons inter-slabs doivent être coupées³; il faut également s'assurer que les quantités calculées ne dépendent pas de la taille du système.

II.5.1. Choix de l'espace de vide

Afin d'introduire l'adsorbat(CO) dans une surface de l'or qui sert à sa modélisation, il est indispensable de créer un espace, dans ce contexte on utilise le code PWscf qui fonctionne selon les trois directions x, y, z qui ont des conditions périodiques. Le travail consiste alors à utiliser la distance d_v qui représentera la distance entre deux slabs successifs selon la direction Z. Et on donne $d_v=12\text{Å}$.

II.5.2. Le slab de Au(001)

La construction du slab implique des contraintes dans les limitations de calcul et la technique de slab exige l'épaisseur réduite de ce dernier. On augmente l'épaisseur de slab afin de déterminer sa taille, toute fois l'espace du vide reste constant. Dans notre travail, la vérification de critère pour un slab de 5 couches de 10 atomes de l'or (figure II.4) (mémoires de SAAD Farida et MOUSSOUNDA qui ont pris le slab de 5 couches de 4 atomes, et 4 plans atomiques respectivement, afin d'étudier l'adsorption de l'activation du méthane et du méthanol sur la surface (100), sauf que ces études sont effectuées sur le platine).

² 1 point au lieu de 4 points et la densité de points k utilisé en surface Au(001) devient donc (4×4×1)

³ Les interactions entre deux slabs séparés par l'espace vide sont brisées.

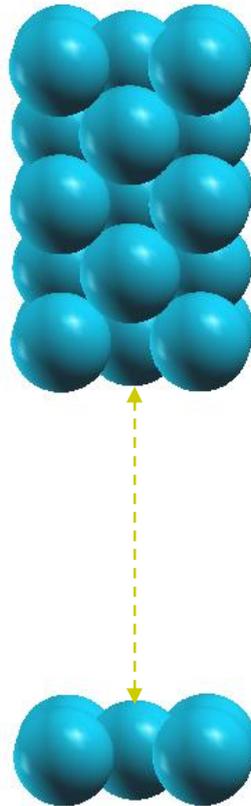


Figure II.4. Slab de Au(001).

II.6. Construction de la molécule CO

Dans le but de construire la molécule oxyde de carbone (CO), nous avons mené une série de simulation on utilisant le code PWscf avec toutes les modifications adéquates de précision (lorsque la différence d'énergie a cette valeur de précision, le calcul est terminé) et de l'énergie de coupure pour une boîte cubique de dimension 20u.a. Le résultat final est :

$$E_{cut} = 30Ry,$$

$$E_{tot} = -43.191Ry,$$

$d(C-O) = 1.140\text{\AA}$ qui est élevé de 1.05% par rapport à la valeur expérimentale qui est égale à 1.128\AA (112.8pm) [34].

Adhésion de CO sur Au(001)

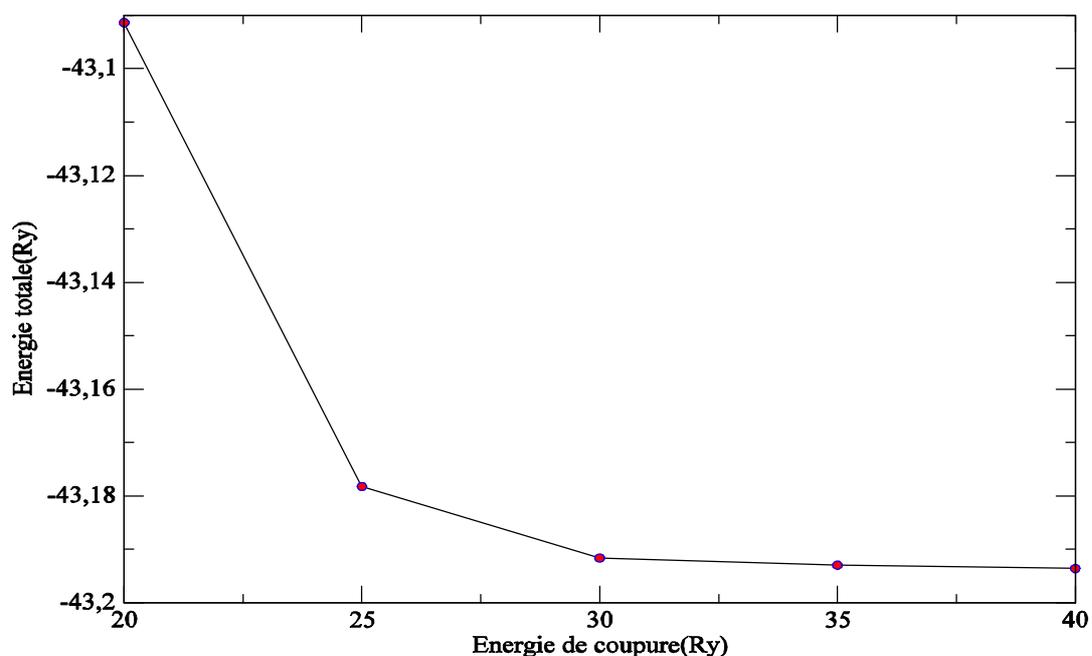
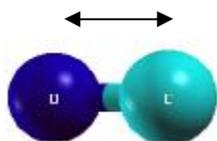


Figure II.5. Energie totale (E_{tot}) de la molécule en fonction de l'énergie de coupure.



$d(\text{C-O})$ \longleftrightarrow

Figure II.6. La molécule CO.

II.7. Etude de la surface Au(001)

La surface Au(001) est très peu étudiée par rapport aux deux autres surfaces de Au (110 et 111) ; pourtant son étude est intéressante pour pouvoir comprendre théoriquement sa réactivité lors de l'adsorption d'oxyde de carbone ou d'autres espèces atomiques. La surface représente un environnement très asymétrique où les atomes ont une coordinence et une

Adhésion de CO sur Au(001)

structure électronique modifiées par rapport aux atomes du volume. Il en résulte que la structure de la surface peut être radicalement différente d'une simple terminaison du cristal. Cette modification de structure peut représenter sous forme d'une relaxation, c'est-à-dire une dilatation ou une compression de la distance entre les premières couches atomiques de l'or. Dans notre cas on a considéré des relaxations perpendiculaires (suivant l'axe Z uniquement) : une compression de la distance entre les deux premières couches atomiques (figure II.7).

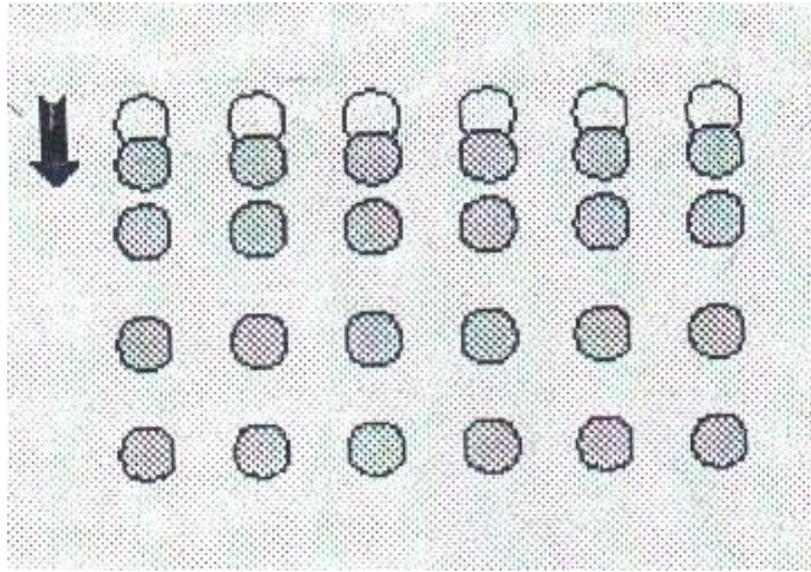


Figure II.7. Vue schématique d'une relaxation

Les études réalisées en physique de surface confirment plus la surface est ouverte, plus la relaxation augmente en profondeur. Par exemple, la surface compacte(111) du Nickel est une terminaison simple de cristal [35] tandis que parmi les surfaces ouvertes(210) des cubiques faces centrées (cfc), on trouve une contraction entre les deux premières couches de 23% pour le platine et de 16% pour l'aluminium [36]. Et la même chose pour la surface Pt(001) qui est étudié par SAAD. Pour la surface Au(001) on trouve une contraction entre les deux premières couches de 24%, ce qui correspond à une distance de $0.493 \times a$ au lieu de $0.500 \times a$ entre les deux premières couches.

II.8. Adhésion d'oxyde de carbone(CO) sur la surface de l'or

Les études expérimentales concernant l'adsorption des molécules sur les surfaces de métaux de transition remontent à une trentaine d'années. Cet intérêt pour les métaux de transition s'est accru avec le temps et l'amélioration des moyens expérimentaux, promus par

Adhésion de CO sur Au(001)

l'intérêt suscite par leurs propriétés magnétiques, chimiques, catalytiques et structurales. Concernant nos travail cette étape été réalisé en deux parties :

II.8.1. Première partie

Nous avons utilisé une surface d'une maille conventionnelle de 3 plans d'une couche relaxée (la maille conventionnelle est une maille double). La valeur de l'énergie de surface que nous avons calculée après avoir lancé une série de simulation en utilisant le code PWSCF.

$$E_{tot} = -612.101Ry = -8324.573eV,$$

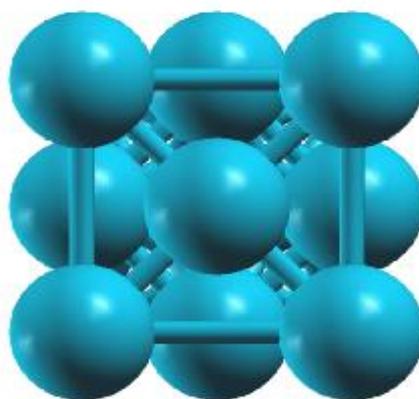


Figure II.8. La maille conventionnelle de Au(001).

Dans ce qui suit, on s'intéressera à la présentation des premiers calculs sur l'adsorption de CO sur Au(001) avec taux de couverture (nombre de molécules) de 25%, 50%, 75%, 100% pour pouvoir déterminer le site d'adsorption le plus stable. Il existe deux positions de dépôt de CO sur la surface de l'or, elles sont dites modes d'adsorption (site d'adsorption).

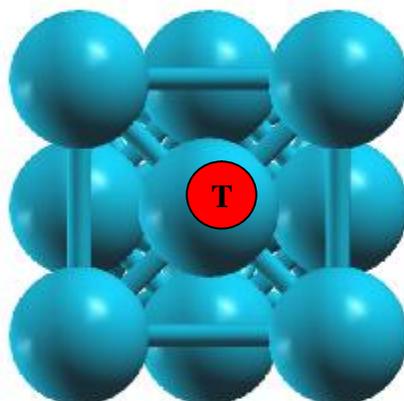
II.8.1.1. Les différents modes d'adsorption

L'adsorption de CO a été étudiée sur les deux sites de haute symétrie de la surface de l'or:

-Le Sites top : c'est l'emplacement au dessus de l'atome de Au de la couche de surface. C'est généralement un site représentant une forte répulsion et donc défavorable à une adsorption.

Adhésion de CO sur Au(001)

-Le site bridge : c'est l'emplacement entre deux atomes de face supérieure (long bridge, short bridge).



X Sites d'adsorptions :

Figure II.9. Représentation des sites d'adsorption sur la maille conventionnelle.

II.8.1.2. Energie d'adsorption

Les calculs d'énergie totale permettent d'accéder à l'énergie d'adsorption de l'atome définie par [1]

Où est l'énergie totale de système (atome+slab), l'énergie totale de l'atome libre et l'énergie totale du slab isolé. Après l'adsorption, on a remarqué que d'autant ce dernier est négatif, le système obtenu sera plus stable. On a calculé toutes les énergies totales avec les mêmes paramètres de simulation. Nous décrivons tous d'abord les résultats de cette étude en se focalisent sur les aspects structuraux, énergétiques trois jeux de données obtenues par les calculs seront discutés ; ils sont issus des paramètres suivants :

ü Energie d'adsorption,

ü Distance Au-C,

ü Distance C-O

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau (II.3)

Adhésion de CO sur Au(001)

Site d'ad			
		1.150	2.013
	-0.0165	1.520	2.029
	-0.0060	1.174	1.126
	0		

Tableau II.3. Energie d'adsorption () en fonction de taux de couverture pour la maille conventionnelle.

II.8.2. La deuxième partie

C'est les mêmes étapes que la première partie sauf cette fois on utilise la maille double de la maille conventionnelle de nombre de points k ($4*4*1$) qu'est représenté dans la figure (II.10).

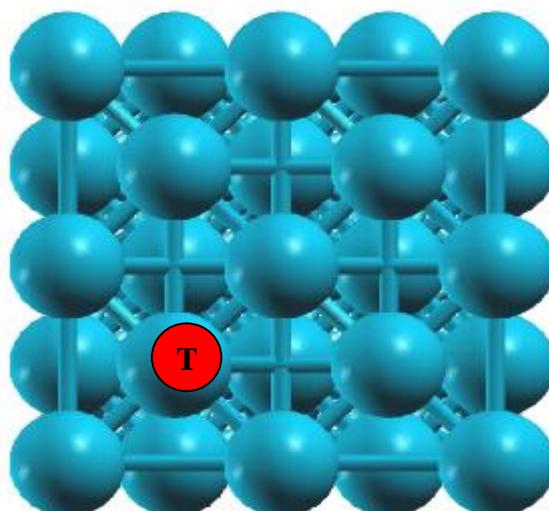


Figure II.10. La maille quadruple avec les sites d'adsorption T, L, S

Adhésion de CO sur Au(001)

II.8.2.1. Influence du taux de couverture

Dans cette partie nous avons étudié la variation d'énergie d'adsorption en fonction de différents taux de couverture qui varie entre **12.5%** et **62.5%** pour le top et pour le short bridge (les sites stables), les résultats obtenus représentés dans le tableau (II.3) et schématisés dans la figure(II.10) qui suit.

<i>Site d'ad</i>	<i>Top</i>		
	<i>Ea(Ry)</i>	<i>d(C – O)A°</i>	<i>d(C – Au)A°</i>
Tc			
12.5%	-0.0350	1.147	2.018
25.0%	-0.0345	1.148	2.015
37.5%	-0.0340	1.149	2.015
50.0%	-0.0337	1.150	2.013
62.5%	-0.0268	1.150	2.013
	<i>Short bridge</i>		
12.5%	-0.0410	1.166	0.923
25.0%	-0.0310	1.166	0.925
37.5%	-0.0213	1.166	1.035
50.5%	-0.0145	1.165	1.035
52.5%	-0.0118	1.165	1.035

Tableau II.4. Energie d'adsorption(E_a) en fonction de taux de couverture pour la maille quadruple.

Adhésion de CO sur Au(001)

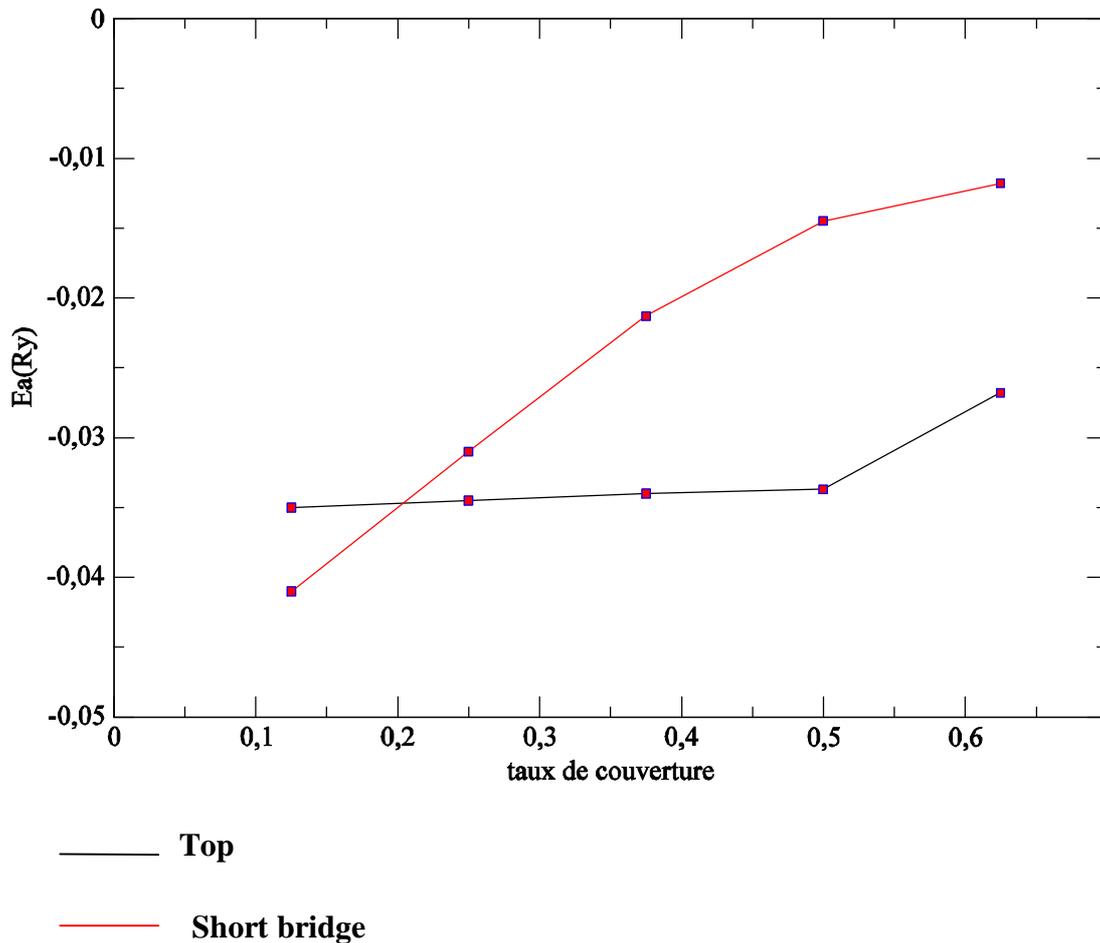


Figure II.11. Energie d'adsorption en fonction de taux de couverture.

II.8.3. Remarques et Discussion des résultats

Comme première remarque les valeurs d'énergie d'adsorption sont faibles dans les deux tableaux derniers pour tous les sites d'adsorption, ce qui est expliqué par la très faible interaction coulombienne attractive.

-L'énergie d'adsorption de la molécule augmente chaque fois qu'on augmente le taux de couverture (le nombre de molécules), et il varie rapidement pour le site Short bridge que le top.

-Nous observons que les valeurs d'énergie d'adsorption pour différents sites d'adsorption indiquent que l'interaction de CO avec la surface de l'or est assez remarquable. Les énergies d'adsorption calculées se situent entre $-0.041Ry$ et $-0.006Ry$.

Le site Short bridge est le plus stable que les autres.

- Toutes les valeurs d'énergie de liaison (adsorbat-substrat) sont inférieures à $0.5eV$ sauf pour le short bridge de taux de couverture (**12.5%**) qui est égale à $0.557eV$.

Adhésion de CO sur Au(001)

-Et comme dernière remarque on observe que les énergies d'adsorptions de **Lb(100%)** et **Sb(100%)** n'existent pas, ce qui implique la saturation du système, c'est à dire; le système n'est pas stable, car la surface ne peut pas attirer un tel nombre de molécules.

La discussion des résultats est développée à l'aide d'analyse de la structure électronique qui est effectué par un rappel des principaux critères évoqués :

-Le site Short bridge est plus stable que le site top car ce dernier représente généralement une forte répulsion ; donc défavorable à une adsorption

- L'énergie d'adsorption de liaison C-surface est essentiellement due à des interactions attractives coulombiennes.

-La faible énergie d'adsorption est expliquée par la très faible interaction coulombienne attractive.

-Le site Short bridge est le plus stable que le site top car ce dernier représente généralement une forte répulsion et donc défavorable à une adsorption. La figure suivante représente le slab de système CO/Au(001) obtenus comme résultat pour le site Short bridge de taux de couverture 12.5%.



Figure II.12. Slab de système CO/Au(001).

D'autre part, il s'avère que les énergies d'adsorptions obtenues suggèrent qu'il ya plus de Physisorption, que de Shimisorption.

Conclusion

Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié l'adhésion d'oxyde de carbone (CO) sur la surface Au(001), en utilisant le code PWscf qui effectue les calculs ab initio en utilisant les pseudopotentiels ultrasoft. Les calculs que nous avons réalisés traitent la partie électronique et l'interaction électronique entre les électrons de valence et les ions.

Au début, nous avons d'abord effectué le calcul de paramètre de maille de l'or (calcul en volume) que l'on utilise pour la suite des calculs. Nous avons utilisé quelques astuces pour améliorer la convergence et réduire le temps du calcul. En particulier pour la détermination de la densité de points k, nous avons utilisé la maille conventionnelle de 5 couches comportant 10 atomes dont 4 sont relaxés, nous avons trouvé une convergence raisonnable pour un nombre de points (8*8*1).

Ensuite nous avons procédé aux calculs de l'énergie totale de système pour différentes valeurs de l'énergie de coupure entre 20Ry et 40Ry pour un nombre de points (8*8*1). En effet, une rapide convergence du programme exige de prendre 30Ry pour la valeur de l'énergie de coupure (cut -off en anglais). Et pour la construction de la molécule CO, une série de simulation est effectuée pour une boîte cubique de dimension 20u.a et en fait la variation d'énergie de coupure de la même façon que le précédent dont on trouve une convergence raisonnable pour la même énergie de coupure (30Ry) qui correspond à l'énergie totale de la molécule égale à -43.191Ry, la longueur de liaison (C-O)=1.140Å, après ces résultats on a fixé l'énergie de coupure à 30Ry.

Après le choix des paramètres de simulation avec lesquels on a travaillé par la suite, nous avons abordé l'étude de l'adsorption de CO sur la surface de l'or pour la maille citée précédemment et en doublant la paramètre de maille, on s'est intéressé à la relaxation de système et à l'énergie d'adsorption pour différents taux de couverture vérifiant la stabilité de système, comme résultats : le site Short bridge est plus stable que les autres qui correspond à une énergie égale à -0.041Ry, les distances (C-O)=1.166Å et d(C - Au)=0.923Å et aussi nous avons trouvé la saturation du système pour un taux de couverture 100% (l'énergie d'adsorption n'existe pas) pour les sites Long bridge et Short bridge.

D'autre part, il s'avère que les énergies d'adsorptions obtenues suggèrent qu'il ya plus de **Physisorption**, que de Chimisorption (la plupart des valeurs de l'énergie d'adsorption obtenues sont supérieures où égalent à -0.5eV, à l'exception de la valeur de l'énergie d'adsorption de site short bridge de taux de couverture 12.5%).

Conclusion

Comme perspective de ce travail on cite:

- ü Etude de l'adsorption de CO sur les autres surfaces de l'or : Au (110) et Au(111),
- ü Etude de l'adsorption d'autres molécules comme l'hydrogène sur différentes surfaces de Au,
- ü Etude de la structure électronique de la molécule CO et de slab du l'or après l'adsorption.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] P.S. Moussounda, M.F. Haroun, B.M'Passi-Mabiala, P. Légaré, *Surf. Sci.* 594, 231 (2005).
- [2] E. Arras, thèse de doctorat, université de Grenoble-Joseph Fourier, 2010.
- [3] V. Fock : Näherungsmethode zur losung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 61(1):126–148, 1930.
- [4] M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- [5] W.D. R. Hartree : The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. i. theory and methods. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24:89–110, 1928.
- [6] P. Hohenberg et W. Khon. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B): B 864, 1964.
- [7] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(05) :542–548, 1927. [8] P. Blochl, *Phys. Rev.*, B50, 17953 (1994).
- [8] G.E. Fermi. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6 :602–607, 1927.
- [9] E. Mechtiche, Thèse de doctorat, Université de Toulouse III, France, 2007. Monkhorst et J. D. Pack, *Phys. Rev.*, B 13, 5188 (1976).
- [10] W. Kohn et L.J Sham, *Phys. Rev.* 140, A1113 (1965).
- [11] P. Hohenberg et W. Khon, *Phy. Rev.* 136, B864 (1964).
- [12] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, *Can. J. Phys* 58, 1200 (1980).
- [13] J. P. Perdew et A Zunger : Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10), 1981.
- [14] D.M. Ceperly, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, 45, pp 566-569, 1980.
- [15] S.J Vosco, L. Wilker, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58, pp 1200-1211, 1991.
- [16] S.G. Ortiz, P. Ballone, . *Phys. Rev. B* 43, 6376 (1991).
- [17] R.O. Jones, *J. Chem. Phys.*, 71, pp 1300-1308, 1979.

Bibliographie

- [18] P. Ballone, G. Galli, Phys. Rev. B 42, pp 1112-1123, 1990.
- [19] C. Frayrt, these doctorat, Université de Bordeaux, France, 2004
- [20] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892(1990)
- [21] E. Antoncik : Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 10:314, 1959.
- [22] J.C. Phillips et L. Kleinman : New method for calculating wave functions in crystals and molecules. Physical Review, 116(2), 1959.
- [23] S. Farida, these de magister, Université Mouloud Mammer de Tizi-ouzou, Algérie, 2009.
- [24] K. Ohno, K. Esfarjani, Y. Kawazoe, Computational Materials Science from *ab initio* to Monte Carlo Methods, Springer, 48
- [25] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. Physical Review B, 41(11) :7892, 1990.
- [26] S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi, C. Cavazzoni, G. Ballabio, S. Scandolo, G. Chiarotti, P. Focher, A. Pasquarello, K. Laasonen, A. Trave, R. Car, N. Marzari et A. Kokalj : Plane wave self consistent field www.pwscf.org.
- [27] C. Kittel. Introduction to solid State Physics. John Wiley & Sons. New York. 1986. 73
- [28] L. Szunyogh, B. Újfalussy, P. Weinberger, and J. J. Kollár. The self-consistent fully relativistic KKR Green & function method. Application to the (100), (110) and (111) surface of Au and Pt. J. Phys. : Condensed Matter, 6: 3301, 1994. 73
- [29] Q. Ge, W.A. Brown, R.K. Sharma, and D. A. King. No monomer and (NO)_x polymeric chain chemisorptions on Pt(110): Structure and energetics, J. Chem. Phys., 110: 12082, 1999. 73
- [30] S. Rôle des contraintes dans les reconstructions de surfaces métalliques. Thèse de doctorat, Spécialité : Science de Luminy, Marseille., 2004. 26, 58. 73
- [31] Bung Deok Yu and Matthias Scheffler. Physical origin of exchange diffusion on fcc (100) metal surface. Phys. Rev B., 56(24): R 15569-R15572, Dec 1997. 73
- [32] Alexander Kohn, D. J. and C.J. Umrigar. All-electron study of gradient corrections to the local-density functional in metallic systems. Phys. Rev. B, 51(7): 4105-4109, Feb 1995. 73

Bibliographie

[33] M. Dacorogna, J. Ashkenazi, and M. Peter. Ab initio calculation of the tetragonal shear moduli of the cubic transition metals. *Phy. Rev. B*, 26(4): 1527-1537, Aug 1982. 73

[34] www.Wikipedia.org/wiki/liaison chimique, 20/09/11

[35] K. Heinz, *Prog. Surf. Sci.* 27, 239(1988)

[36] X.-G. Zhang, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, P. J. Rous, D. Tobin, A.

Gonis, J. M. Mac Laren, K. Heinz, M. Michl, H. Lindner, K. Muler, M. Ehsasi, J. H. Block, *Phy. Lett.* 67, 1928(1991).

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude de l'adhésion de la molécule CO sur la surface Au(001). Nous avons effectué nos calculs avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant le code PWscf qui utilise les pseudopotentiels ultrasoft. Nous avons calculé l'énergie d'adsorption de la molécule CO pour les différents sites d'adsorption possibles en fonction du taux de couverture dans le but de vérifier la stabilité du système CO/Au(001). Les calculs ont été effectués après la détermination des paramètres de simulation (paramètre de maille, grille de zone de Brillouin et énergie de coupure).

MOTS CLES : DFT, CO, Au, adsorption.

Abstract

The aim of this work is the study of the adhesion of the CO molecule on the Au(001) surface. We carried out our calculations with the Density Functional theory (DFT), by using the PWscf code which uses ultrasoft pseudopotentials. We calculated the adsorption energy of the CO molecule for the various sites of adsorption and various coverage in order to check the stability of CO/Au(001) system. The calculations were carried out after the determination of the simulation parameters (cell parameter, grid of Brillouin zone and the cut-off energy).

Key Words: DFT, CO, Au, adsorption.