

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES**



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 ,H₂ et 2H sur
l'agrégat d'or (Au)***

**Proposé et dirigé par :
ZEMIRLI MOURAD**

**Présenté par :
GHALEB OURIDA épouse REKHOU**

Promotion 2011 / 2012

Remerciements

Au terme de ce modeste travail, je tiens à exprimer mes vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué de près et de loin à l'élaboration de ce mémoire.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou.

Mes remerciements vont tout particulièrement à mon promoteur Mourad ZEMIRLI pour sa prise en charge, son suivi et assistance pour la réussite de ce mémoire

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.

Je remercie des autres personnes, qui comptent beaucoup pour moi sont mon père, ma mère, mon mari Dahmane pour son soutien et sa famille, à mes adorables enfants (Amine et Sara), et toute ma famille qui m'ont toujours encouragé pour continuer dans cette voie, et les amis pour leurs soutient inconsiderables qui ma permis de garder le cap aux moments les plus difficiles.

Sommaire

Table des matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste d'abréviations	
Introduction générale	1
CHAPITRE 1	
I-1-Approche ab initio	3
I-1-1: introduction.....	3
I-1-2: Approximation de Born-Oppenheimer.....	4
I-1-3: Approximation de Hartree	4
I-1-4: Approximation de Hartree-Fock	5
I-2- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	6
I-2-1: Théorème de Hohenberg et Kohn	6
I-2-2: Equation de Kohn et Sham	7
1-3-Les approximations de la fonctionnelle d'échange – corrélation	9
1-3- 1: L'approximation de la densité locale (LDA)	9
1-3- 2: L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)	9
1.4 -Méthode des Ondes Planes	10
1.4 -1: Méthode des Ondes Planes augmentées (APW).....	10
1-5: Méthode des pseudopotentiels	11
1-5-1-Pseudopotentiels ultrasoft (USPP)	12
I-6: Le code PWscf	12

CHAPITRE II

II- 1: Introduction.....	14
II-2: Choix de l'énergie de coupure correspondant aux agrégats Au₂	14
II-3: Le choix de l'arrête de la boite correspondant aux agrégats Au₂.....	16
II- 4: Les agrégats (Au_n)	17
II-4-1: L'agrégat Au ₂	17
II-4-2: L'agrégat Au ₃	17
II-4-3: L'agrégat Au ₄	18
II-5-Energie de dissociation.....	19
II.6. Adhésion d'oxyde de carbone(CO) sur les agrégats d'or (Au_n)	20
II-6-1: Construction de la molécule CO.....	20
II-6-2: Sites d'adsorption de la molécule CO.....	21
II-7: Les amas de Au_nCO (n=1,...,4)	21
II-7-1: L'agregat AuCO	21
II-7-2: L'agrégat	22
II-7-3: L'agrégat Au ₃ CO	23
II-7-4: L'agrégat Au ₄ CO	23
II-8: L'énergie d'adsorption	24

CHAPITRE III

Introduction	25
III-1- Adhésion de l'atome d'hydrogène H sur l'agrégat d'or (Au₃)	25
III-1-1: L'agrégat AuH	25
III-1-2: L'agrégat Au ₃ H.....	26
III-2- Adhésion de la molécule d'hydrogène (H₂) sur l'agrégat d'or (Au₃)	27
III-2-1-Construction de la molécule H ₂	27

III-2-2- Adhésion de la molécule d'hydrogène (H_2) sur l'agrégat d'or (Au_3)	28
III-3- Adhésion de deux atomes d'hydrogène ($2H$) sur l'agrégat d'or (Au_3)	30
Conclusion générale	32
Bibliographie	

Abréviation

Au: l'or

CO: oxyde de carbone

H: hydrogène

H₂: molécule d'hydrogène

E_{cut} : énergie de coupure

E_{d} : énergie de dissociation

E_{T} : énergie total

E_{ads} : énergie d'adsorption

E_{A} : énergie total de l'atome, molécule ou agrégat A

E_{B} : énergie total de l'atome, molécule ou agrégat B

d : distance interatomique

PWscf: Plane- Wave Self-Consistent Field

Liste des tableaux

Tableau II-1: Propriétés électronique et atomique de l'or.

Tableau II-2: Energie total en fonction du l'énergie du coupure pour les agrégats Au₂.

Tableau II-3: L'énergie totale en fonction de l'arrête de la boite simulation.

Tableau II-4: Energie total et énergie de dissociation.

Tableau II-5: Comparaison entre notre paramètre calculé et plusieurs études théoriques et expérimentaux pour l'agregat AuCO.

Tableau II-6: Energie total et énergie d'adsorption.

Tableau III-1: Energie total et d'adsorption et paramètres structuraux de l'hydrogène adsorbé sur l'agrégat Au₃.

Tableau III-2: Energie total et d'adsorption et paramètres structuraux de l'hydrogène adsorbé sur l'agrégat Au₃.

Tableau III-3: Energie total et d'adsorption et paramètres structuraux de l'hydrogène adsorbé sur l'agrégat Au₃.

Tableau III-4: Energie total et d'adsorption et paramètres structuraux des atomes d'hydrogène adsorbé sur l'agrégat Au₃.

Liste des figures

Figure 1.1 : Tracé d'un pseudopotentiel et d'une pseudo-fonction d'onde, par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.

Figure II-1: Agrégat de dix atomes d'or.

Figure II-2: L'énergie totale en fonction de Ecut-Off .

Figure -II-3: l'énergie totale en fonction de l'arrête de la boîte de simulation.

Figure- II-4: Structure géométrique et de l'agrégat Au₂. La distance interatomique (A°) est représentée

Figure - II-5: Structure géométrique et de l'agrégat Au₃. La distance interatomique (°A) est représenté

Figure II-6: Structures géométrique de l'agrégat Au₄. La distance interatomique (°A) est représenté

Figure II-7: La structure géométrique de la molécule CO.

Figure- II-8: Structure géométrique du AuCO.

Figure II-9: Structure géométrique de l'agrégat Au₂CO. La distance interatomique (A°), l'énergie relative à la structure la plus stable y est représentée.

Figure -II-10: Structures géométriques de l'agrégat Au₃CO. La distance interatomique (A°) l'énergie relative à la structure la plus stable y est représentée.

Figure- II-11: Structures géométriques de l'agrégat Au₄CO. La distance interatomique (A°) l'énergie relative à la structure la plus stable y est représentée.

Figure- III-1: Structure géométrique du AuH.

Figure- III-2: Structures géométriques de l'agrégat Au₃H. La distance interatomique (A°) l'énergie relative à la structure la plus stable y est représentée

Figure- III-3: La structure géométrique de la molécule H₂.

Figure- III-4: Structures géométriques de l'agrégat Au₃H. La distance interatomique (A°) l'énergie relative à la structure la plus stable y est représentée.

Figure- III-5: Structures géométriques de l'agrégat Au₃2H. La distance interatomique (A°) est représentée.

Introduction

Introduction générale

Un agrégat est composé par un ensemble d'atomes qui peuvent être du même type ou non, les agrégats à base de métaux de transition ont un grand intérêt qui réside dans leurs applications technologique (catalyse, enregistrement magnétique, etc.). Cependant le coût élevé et les difficultés de mise en œuvre des manipulations expérimentales ont encouragé le recours aux méthodes théoriques de simulation qui constituent incontestablement un outil très puissant permettant d'explorer le domaine des nanomatériaux avec une très bonne précision et à moindre coût.

Dans ce présent mémoire, nous nous sommes intéressés aux calculs des énergies totales et des structures géométriques de petits agrégats d'or Au_n (avec $n = 1, \dots, 4$). Nous avons étudié CO absorbé sur Au_3 et Au_4 les plus stable et nous avons ensuite étudié H, H_2 et $2H$ absorbé sur Au_3 triangulaire. Pour réaliser ces calculs, nous avons utilisé le code de calcul ab initio espresso basé sur la méthode des pseudopotentiels et des ondes planes. Nous avons décrit les effets d'échange et corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA). Ce mémoire est composé de deux chapitres en plus d'une introduction et d'une conclusion générale.

Le premier chapitre présente les outils théoriques sur lesquels sont basées les méthodes théoriques de calculs des structures géométriques, nous avons commencé à discuter des différentes approximations ainsi que les points fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et nous terminerons par présenté un aperçu du code quantum espresso.

Le deuxième chapitre est divisée en deux parties, la première sera consacrée à l'étude de la structure géométrique la plus stable des agrégats d'or Au_n (avec $n=1, \dots, 4$), ensuite nous étudierons l'énergie de dissociation et nous exposons également quelque résultats de calcul comme le calcul de la dimension de la boîte de simulation et de l'énergie de coupure $E_{cut-off}$ qu'on fixera dans les calculs. La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'adsorption de la molécule monoxyde de carbone sur l'or (CO/Au_n) et on cherche les configurations les plus stable, calculant aussi l'énergie d'adsorption. Et le troisième chapitre est divisée en trois parties, la première partie sera consacrée à l'étude de l'adsorption de l'hydrogène atomique (H) sur la structure géométrique la plus stable d'or (Au_3), ensuite dans la

deuxième et la troisième partie on va étudier l'adsorption de la molécule d'hydrogène (H_2) et deux atomes d'hydrogène (2H) sur la structure géométrique la plus stable de l'or (Au_3), nous calculons aussi l'énergie d'adsorption de H, H_2 , 2H et cherchons les positions les plus stables.

Chapitre I

les outils theoriques

I-1-Approche ab initio :

I-1-1 : introduction : Les méthodes visent à prédire les propriétés des matériaux par la résolution des équations de la mécanique à N corps. D'une manière générale on cherche à modéliser un système quantique formé de N_n noyaux (situés en \vec{R}_n , de charge Z_n et de masse m_n) et de N_e électrons (situés en \vec{r}_i), en interaction coulombienne, on détermine l'état fondamental d'un système quantique en résolvant l'équation de Schrödinger sous la forme.

$$H\Psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n) = E_n\Psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n) \quad (1.1)$$

Où Ψ_n est la fonction d'onde associée au niveau d'énergie E_n , avec n est un nombre entier introduisant la quantification de l'énergie de système, H est l'opérateur du système (N_n noyaux + N_e électrons) est s'écrit d'une manière générale:

$$H = V_{n-n} + T_n + V_{e-n} + T_e + V_{e-e} \quad (1.2)$$

Avec:

T_n : terme d'énergie cinétique des noyaux.

T_e : terme d'énergie cinétique des électrons.

V_{n-n} : terme d'interaction noyau – noyau.

V_{e-e} : terme d'interaction électron – électron.

V_{e-n} : terme d'interaction noyau – noyau.

Le développement de l'hamiltonien H du système s'écrit:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{m_e} \right) - \frac{\hbar^2}{2} \left(\sum_{N=1}^{N_n} \frac{\nabla_N^2}{m_n} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{N=1}^{N_n} \sum_{\hat{N} < N} \frac{Z_N Z_{\hat{N}} e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{\hat{N}}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_n} \frac{e^2 Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \quad (1.3)$$

Où \hbar est la constante de Planck.

Il est plus qu'évident que l'on ne pourrait obtenir une solution de l'équation (1.3), car il s'agit d'un problème à N corps en interaction. Pour résoudre cette équation on fait appel à quelques approximations fondamentales.

I-1-2 : Approximation de Born-Oppenheimer

Le rapport entre la masse d'électron et celle de noyau est très faible ($\frac{m_e}{m_n} \ll 1$) il est raisonnable de décrire le mouvement des électrons, en considérant que le noyau est fixe. Si on considère l'approximation dite adiabatique de Born-Oppenheimer [1], il est possible d'écrire la fonction propre de H sous la forme :

$$\Psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n) = \chi(\vec{R}_n) \Phi(\vec{r}_i / \vec{R}_n) \quad (1.4)$$

Avec :

$\chi(\vec{R}_n)$ est la fonction d'onde nucléaire

$\Phi(\vec{r}_i / \vec{R}_n)$ est la fonction d'onde électronique correspondant aux positions \vec{R}_n des noyaux figés.

Dans notre Hamiltonien l'approximation revient à négliger le terme d'énergie cinétique du noyau, et considérer le troisième terme associé au noyau comme étant constant pour une géométrie fixe du noyau, d'où le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique.

$$H_{el} = H = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{m_e} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_n} \frac{e^2 Z_n}{|\vec{R}_n - \vec{r}_i|} \quad (1.5)$$

Cependant la présence d'un terme d'interaction électron – électron rend la résolution analytique de cette équation impossible, ainsi plusieurs approximations ont été établies.

I-1-3 : Approximation de Hartree :

La résolution de l'équation (1.5) est impossible à cause d'un grand nombre des particules mis en jeu. Dans cette approximation on considère que les électrons comme indépendante les uns des autres. En 1928 Hartree [2] fut le premier à proposer l'hypothèse de champ moyen, chaque électron évolue dans un potentiel effectif produit par les noyaux et les

autres électrons, Hartree fait remplacer la fonction d'onde total $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n)$ par le produit direct de fonction d'onde à une particule.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \Psi_3(\vec{r}_3) \dots \Psi_n(\vec{r}_n) \quad (1.6)$$

Chaque fonction d'onde à une particule est alors solution de l'équation de Schrödinger monoélectronique.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r)\right) \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \quad (1.7)$$

$$\text{Avec : } V_{eff}(r) = V_N(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (1.8)$$

$$\text{Ou : } V_N(\vec{r}) \text{ est le potentiel dû aux noyaux, } V_N(\vec{r}) = -Z \sum_{\vec{r}} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (1.9)$$

$V_H(\vec{r})$ est le potentiel électrostatique moyen provenant des électrons voisins

$$V_H(\vec{r}) = -e \int \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (1.9')$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.10)$$

Ainsi, le potentiel subi par chaque électron est le même, mais on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même [3], et la fonction d'onde de Hartree (1.7) exclue le principe de Pauli. On fait appel à une autre approximation

I-1-4-Approximation de Hartree-Fock

En 1930 Fock [4] a proposé de corriger le défaut de Hartree (exclusion du principe de Pauli), en remplaçant la fonction d'onde par monoélectronique $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n)$ par un déterminant de Slater, les équations de Hartree – Fock s'écrivent sous la forme suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r)\right) \Psi_i(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \quad (1.11)$$

Où $V_x(\vec{r})$ est le potentiel d'échange introduit par Fock.

Cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre électrons des spins antiparallèles.

Ces méthodes de Hartree et Hartree – Fock sont connues d’être très coûteuses en temps, elles ne sont applicables que sur des petits systèmes. On fait appel donc à d’autres méthodes.

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

Une autre manière d’aborder le problème à N corps est la DFT basée sur le postulat proposé par Thomas [5] et Fermi [6] qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelle de la densité électronique. Mais ce n’est qu’en 1964-1965, qu’elle était développée par Hohenberg, Kohn et Sham [7.8] fondateurs de la DFT.

I-2-1-Théorème de Hohenberg et Kohn :

La théorie de la densité fonctionnelle est basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn[7], qui stipulent que l’énergie totale E d’un système d’électrons en interaction sous l’influence d’un potentiel externe est donnée de manière exacte par une fonctionnelle de la densité électronique à l’état fondamental (*théorèmes 1 et 2*) :

Premier Théorème : Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, le potentiel $V_{ext}(r)$ est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité de la $n_0(r)$ particule dans son état fondamental.

Le schéma ci-dessous illustre l’apport que fournit le premier théorème de Hohenberg et Kohn.

$$\begin{array}{ccc} V_{ext}(r) & \Leftarrow & n_0(r) \\ \downarrow & & \uparrow \\ \Psi_i(r) & \rightarrow & \Psi_0(r) \end{array}$$

D’après ce schéma, on conclut que :

Si on connaît la densité électronique de l’état fondamentale, toutes les propriétés du système pourront être déterminées.

Second Théorème : Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$. Pour chaque $V_{ext}(r)$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité $n(r)$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(r)$ de l'état fondamental.

$$E = E[\rho] \quad (I-12)$$

Ils ont démontré que la véritable densité de l'état fondamental est celle qui minimise $E[\rho]$ et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi des fonctions de cette densité électronique de l'état fondamental.

La méthode DFT nous enseigne que si la forme de la fonctionnelle est connue, il est facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental (pour un potentiel externe donné). Le problème qui se pose est alors la formulation de la fonctionnelle $F[\rho]$ et en particulier l'expression de l'énergie cinétique $T[\rho]$. En effet, il n'est pas possible, pour un système de N électrons en interaction, de trouver une expression analytique à la fonctionnelle de l'énergie cinétique. Les différentes approximations ont été mises en œuvre dont la plus utilisée est celle de Kohn et Sham.

I-2-2-Equation de Kohn et Sham :

L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue, en 1965 Kohn et Sham ont proposé de remplacer le système d'électrons en interaction, qui est impossible à résoudre analytiquement, par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe [8].

Mathématiquement, cela revient à exprimer la fonctionnelle énergie totale de Hohenberg et Kohn décrite comme :

$$E_{HK}[\rho] = F[\rho] + \int V(r) \rho(r) dr \quad (1.13)$$

par l'expression suivante :

$$E_S[\rho] = T_S[\rho] + V_S \quad (1.14)$$

Où $T_S[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons sans interaction et V_S le potentiel dans lequel les électrons se déplacent.

L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant définir un hamiltonien monoélectronique et écrire les équations de Kohn-Sham monoélectroniques qui- contrairement à l'équation de Schrödinger définie plus haut- peuvent être résolues analytiquement.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_S(\vec{r}) \right] \Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (1.15)$$

Le potentiel effectif monoélectronique apparaissant dans l'équation peut être exprimé de manière plus détaillée comme :

$$V_S = V + \int \frac{\rho_s(\vec{r})\rho_s(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' + V_{XC}[\rho_s(\vec{r})] \quad (1.16)$$

Avec ;

$$V_{XC}[\rho_s(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho_s(\vec{r})]}{\delta \rho_s(\vec{r})} \quad (1.17)$$

Le premier terme de l'équation (1.16) est le potentiel externe créé par les noyaux, le deuxième exprime l'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons (également appelé potentiel Hartree). Le dernier terme est le potentiel d'échange-corrélation. Comme on peut l'observer dans l'équation, ce potentiel dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants. Cette approche conduit donc à un traitement dit *self-consistent field* (ou méthode du champ auto-cohérent).

Le terme d'échange corrélation est inconnus ce qui rend la résolution exacte du problème à N corps, tâche impossible jusqu'à maintenant. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange –corrélation .deux types d'approximation existent : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du radient généralisé (GGA).

1-3-Les approximations de la fonctionnelle d'échange – corrélation.

1-3- 1-L' approximations de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation LDA Kohn et Sham ont supposés que la densité est localement uniforme, de fait que l'énergie d'échange – corrélation s'écrit comme :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho] dr \quad (1.18)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho]$ désigne l'énergie d'échange –corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron. Cette fonction peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x[\rho]$ et de corrélation $\varepsilon_c[\rho]$.

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (1.19)$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [9]

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d^3r \quad (1.20)$$

La méthode LDA sous-estime l'énergie d'échange alors qu'elle surestime l'énergie de corrélation ce qui permet d'obtenir des valeurs assez bonnes pour l'énergie d'échange-corrélation. Pour l'énergie de corrélation, des valeurs numériques pour des gaz d'électrons homogènes ont été obtenues grâce à des simulations de type Monte-Carlo. Pour les calculs LDA, nous utiliserons l'équation analytique proposée par Perdew et Wang [Perdew 10] qui réalise l'interpolation des simulations Monte-Carlo de Ceperley et Alder [Ceperley 11].

1-3-2-L' approximations du Gradient Généralisé (GGA)

Pour résoudre certains problèmes rencontrés en LDA dans certaines applications, une première idée, consiste à tenir compte du terme en gradient dans le développement de la fonctionnelle d'échange et corrélation proposée par Kohn et Sham. Cette approximation est connue sous le nom de l'expansion du gradient (GEA) :

La GEA donne de très bons résultats pour les systèmes dont la densité électronique ne varie que lentement. Mais pour le système dont la densité électronique varie fortement (à l'exemple des systèmes chimiques), cette approximation s'avère moins bonne que la LDA.

Une nouvelle approximation dite GGA (Approximation du Gradient Généralisée), consiste à écrire la fonctionnelle d'échange et corrélation sous la même forme qu'en LDA,

mais avec une densité d'énergie d'échange et corrélation qui est fonction de la densité électronique et du module de son gradient :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d\vec{r} \quad (1.19)$$

La GGA permet de corriger les insuffisances de la LDA et s'avère plus efficace dans de nombreux cas, en effet la GGA donne de meilleurs résultats pour les énergies d'activations des réactions chimiques [12 – 13]. Elle est de plus, mieux appropriée que la LDA pour décrire les énergies de liaisons des molécules [14, 15] et des solides [16 – 17].

De nombreuses paramétrisations ont été proposées pour l'échange que pour la corrélation tel que : Langret et Perdew [18], Langret et Mehl [19], Huand et Langret [20], Perdew [21], Perdew et Wang [22], Becke [23], Perdew, Wang et Becke [24] et Perdew, Burk et Ernzerhof [25].

1.4 -Méthode des Ondes Planes :

Les électrons qui se déplacent dans ce potentiel périodique (l'utilisation de condition aux limites périodiques dans les calculs). Sont décrits par une onde de Bloch [26]. Une telle onde se décompose en deux termes, une onde plane, qui décrit la propagation, et une fonction périodique $U(\vec{r})$ avec la même périodicité que le réseau cristallin :

$$\Psi_K(\vec{r}) = U_K(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (1.20)$$

Les ondes planes possèdent une forme analytique simple et les simulations avec ces fonctions sont faciles à mettre en œuvre. La convergence peut être obtenue en augmentant l'énergie de coupure *E_{cut}*. Mais les ondes planes ne sont pas localisées et elles sont incapables de faire la différence entre les régions à forte densité électroniques et les régions à faible densité.

1.4 -1-Méthode des Ondes Planes augmentées (APW) :

L'idée de la méthode APW est de décrire une fonction d'onde typique dans un solide. L'approche APW consiste à utiliser deux sortes de fonctions de base : l'une utilise des fonctions d'onde atomiques partielles à l'intérieur des cœurs, et l'autre un ensemble de fonctions d'onde plane dans la région interstitielle. Il y a donc une séparation de l'espace en deux zones. La raison de cette séparation est le comportement du potentiel effectif vu par les électrons de valence : dans la région interstitielle, la densité électronique totale est faible. Par

Conséquent, quelques ondes planes suffiront à décrire les états de valence de manière Satisfaisante. A l'intérieur des cœurs, par contre, il y a beaucoup d'électrons dans un faible volume. Les fonctions d'ondes oscillent rapidement entraînant de fortes variations d'amplitude de la densité de charge électronique totale. A cause de ces variations, la décomposition de Fourier du potentiel créé par cette distribution de charge possède des composantes de grands vecteurs d'onde, ce qui défavorise le traitement en onde planes. On est donc amené à décrire de façon différente les fonctions d'onde des électrons de valence dans ces deux régions de l'espace :

Dans la région interstitielle, on utilise des ondes planes. A l'intérieur des cœurs, une décomposition en ondes partielles solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé qui sont nettement mieux adaptées au potentiel qui y règne.

1-5-Méthode des pseudopotentiels

Dans la majorité des cas, les électrons de valence qui contribuent seuls aux liaisons chimique et les électrons de cœur seront regroupés avec le noyau restent peu influencés par l'environnement extérieur. On peut ne pas traiter avec précisions les électrons de cœur et se placer dans l'approximation des cœurs gelés [27-28] , l'interaction entre les électrons de valences et les électrons de cœur sont décrits par un potentiel effectif appelé pseudopotentiel (fig 1). Un bon pseudopotentiel satisfait de la transférabilité c'est-à-dire qu'une fois générée dans un autre environnement chimique, comme agrégats, les molécules...et les solides, doit être correctes. Il existe trois grandes catégories de pseudopotentiels :

- Pseudopotentiels à norme conservée introduits par Hamann et al. [29].
- Pseudopotentiels "ultra-soft" introduits par Vanderbilt [30].
- Pseudopotentiels "dual-espace gaussian" introduits par Goedecker et al. [31-32].

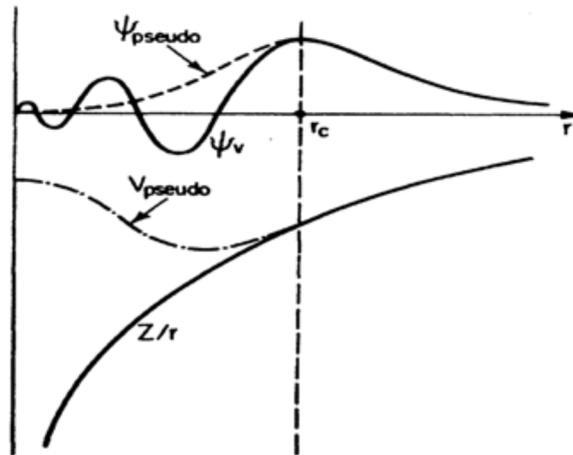


Figure 1.1 : Tracé d'un pseudopotentiel et d'une pseudo-fonction d'onde, par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.

Dans notre travail, nous avons choisi d'utiliser le pseudopotentiel ultra doux compatible avec le code de calcul (PWscf) utilisé dans ce mémoire.

1-5-2-Pseudopotentiels ultrasoft(USPP) :

En 1990, Vanderbilt [51] introduit une nouvelle approche dans laquelle les pseudo-fonctions d'ondes sont contraintes à être égales aux fonctions d'ondes tous-électrons au-delà de r_c , mais sont les plus douces possibles à l'intérieur. La conservation de la norme est abandonnée. Ce changement a pour effet de réduire l'énergie de coupure (E_{cut}) nécessaire pour décrire les orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour les pseudopotentiels à norme conservée. Néanmoins, ces fonctions d'onde ne permettent pas de retrouver toute la charge du système et il est nécessaire d'augmenter la densité électronique autour des atomes afin de récupérer la charge manquante. Le grand avantage des pseudopotentiels Ultrasoft (USPP) est leur convergence extrêmement rapide en fonction de l'énergie de coupure. Les temps de calcul et la mémoire nécessaire pour effectuer un calcul sont extrêmement réduits.

I-6- Le code PWscf :

Le Quantum Espresso, est le plus utilisée dans les simulations électroniques, il est développé par le DEMOCRITOS National Simulation Center of INFN sous la coordination de S. Baroniet P. Giannozzi [33]. Il a l'avantage de traiter des boites de simulation de

quelques dizaines d'atomes avec une bonne précision. Le code utilise la base d'ondes planes, d'où l'appellation PWscf (Plane- Wave Self-Consistent Field). Le logiciel calcule les forces agissant sur les atomes donnant ainsi l'accès au calcul des configurations relaxées. Afin d'optimiser les temps de calculs, PWscf utilise des pseudopotentiels pour décrire les électrons de cœur, il est nécessaire de considérer un pseudopotentiel par type d'atome.

Chapitre II

Adhésion de CO sur l'agrégat d'or (Au)

II- 1- Introduction :

L'or est un métal précieux qui trouve des applications industrielles en électronique, en raison de sa très bonne tenue face à la corrosion et son excellente conductivité électronique. On peut résumer ces propriétés électronique et atomique dans le tableau (II-1)

Symbole chimique	Numéro atomique	Masse atomique	Masse Volumique	Structure Cristalline	Température de fusion	Temps de vaporisation	Etat d'oxydation
Au	79	196,967 g /mole	19300kg/m ³	CFC	1062°C	2856°C	1,3

Tableau II-1- propriétés électronique et atomique de l'or

Dans ce chapitre, nous proposons de calculer l'énergie minimale du système (agrégats d'or) qui correspond à la position la plus stable, en utilisant le code de calcul ab initio – espresso basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, la fonction d'échange et de corrélation est décrite par l'approximation du gradient généralisé(GGA).

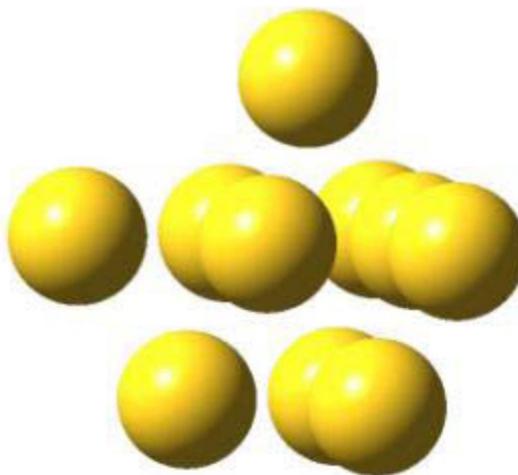


Figure II-1 : Agrégat de dix atomes d'or

II-2-Choix de l'énergie de coupure:

Dans cette section nous étudierons l'évolution de l'énergie totale du système en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} . Nous avons fait les calculs sur l'agrégat Au_2 , on fait varier E_{cut} de 20 à 40Ry. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau (II-1)

E_{cut}	20	25	30	35	40	45
Energie total(Ry)	-203,642	-203,744	-203,746	-203,748	-203,748	-203,749

Tableau II-2 : Energie total en fonction de l'énergie de coupure pour l'agrégat Au_2

Nous avons également représenté sur la figure II-2, l'évolution de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure pour les agrégats Au_2

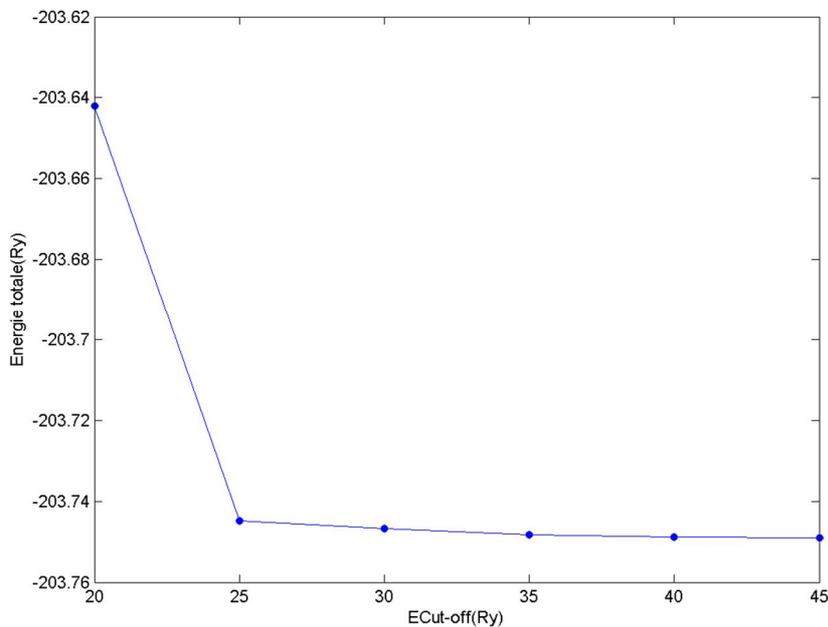


Fig II-2-L'énergie totale en fonction de Ecut-Off

Le choix de l'énergie de coupure E_{cut} désignée en anglais par le terme «Ecutoff », est très important, en fait, nous avons observé que l'énergie totale s'est stabilisée à partir d'une

Adhésion de la molécule CO sur l'agrégat Au

énergie Ecut égal à 25Ry (fig II-2). Nous avons choisi de fixer Ecut à 35Ry qui correspond à une énergie totale de système égal à -203,748Ry. Ce résultat il est en accord avec le travail publié par A.Dannenberg[35]

II-3: Le choix de l'arête de la boîte :

Pour choisir l'arête de la boîte de simulation (super-cellule), on a fait les calculs sur la molécule CO, nous avons fait varier L (l'arête de la boîte) de 10 à 35 u.a après avoir fixé Ecut=35Ry. Les résultats obtenue sont illustrés dans le tableau (II-2) et schématisée par la figure (II-3).

L (u.a)	10	15	20	25	30	35
E_T (Ry)	-43,379	-43,371	-43,371	-43,371	-43,371	-43,371

Tableau II-3 : l'énergie totale en fonction de l'arête de la boîte simulation

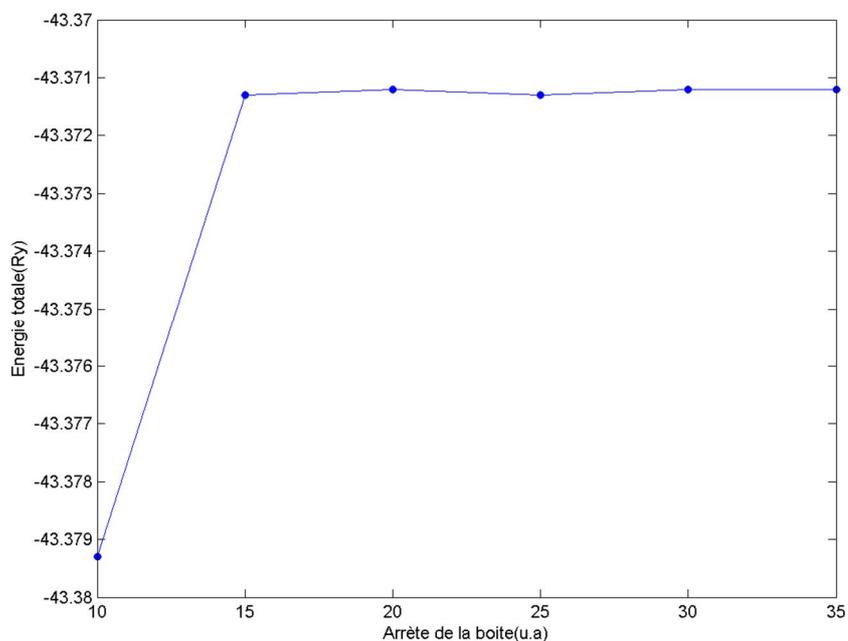


Figure -II-3 : l'énergie totale en fonction de l'arête de la boîte de simulation

Adhésion de la molécule CO sur l'agrégat Au

A partir de la courbe donnant l'énergie totale en fonction de l'arête de la boîte, nous avons observé que l'énergie totale s'est stabilisée à partir de $L=15$ u.a, Nous avons choisi de fixer L à 25 u.a qui correspond à $E_T = -590\text{eV}$.

II-4-Les agrégats (Au_n) :

Dans cette partie nous proposons de déterminer les structures géométriques et l'énergie minimale de système qui correspond à la position la plus stable des agrégats de l'or Au_n (avec n varie de 1 à 4). Dans la suite de notre travail nous fixerons l'arête de la boîte de simulation à 25 u.a et l'énergie de coupure à 35 Ry. On commence notre étude par Au_1 , on a trouvé que l'énergie totale est égale à -908.75eV .

II -4-1-L'agrégat Au_2 :

A partir d'une configuration initiale où deux atomes d'or sont placés à une distance de $1,8 \text{ \AA}$ l'un de l'autre et après relaxation, nous obtenons une structure stable caractérisée par une énergie totale de -2730.6eV et une distance de $2,44 \text{ \AA}$ (figure II-4).

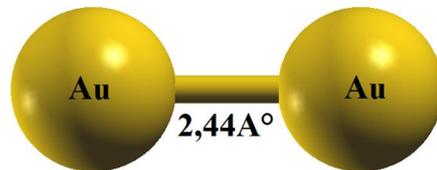


Fig II-4 – Structure géométrique de l'agrégat Au_2 . La distance interatomique (Å) est représentée

Les calculs DFT-GGA, donnent une description correcte des propriétés géométriques du dimère d'or en accord avec les résultats théoriques qui donnent une distance interatomique de 2.47 \AA qui a été trouvée par B.Simard [36].

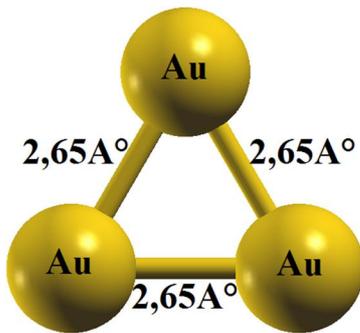
II-4-2- L'agrégat Au_3 :

Les seules structures géométriques possibles pour un arrangement à 3 atomes sont la chaîne linéaire et le triangle. La structure linéaire de Au_3 est caractérisée par une énergie totale de -2729.8eV et une distance interatomique est 2.46 \AA figure II-4-a, la structure triangulaire

Adhésion de la molécule CO sur l'agrégat Au

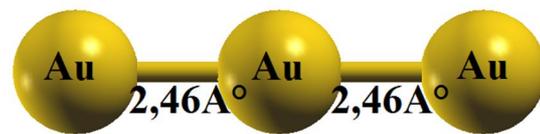
stable de Au_3 est caractérisée par une énergie de dissociation par atome est de -1.73eV . La distance interatomique du dimère à la base de cette structure se contracte et passe de 2.64Å à 2.65Å , le troisième atome se place à une distance de 2.65Å des deux atomes du dimère.

Figure II-5-b



$$\Delta E = 0\text{eV}$$

Figure II-5-a



$$\Delta E = 0,0541\text{eV}$$

Figure II-5-b

Fig II-5 – Structure géométrique et de l'agrégat Au_3 . La distance interatomique (Å) est représenté

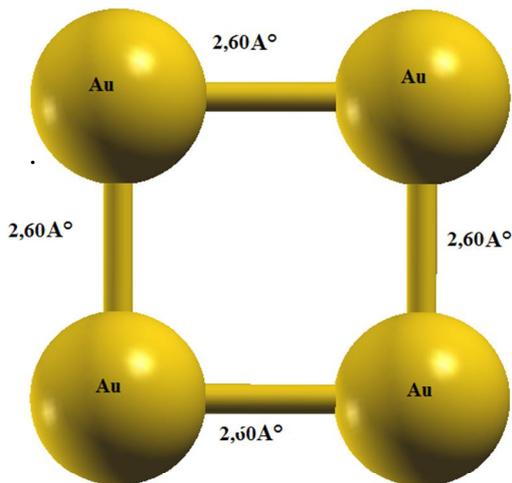
D'après les figures et les énergies totales des agrégats, on remarque que :

La structure géométrique la plus stable de Au_3 est le triangulaire.

II-4-3-L'agrégat Au_4 :

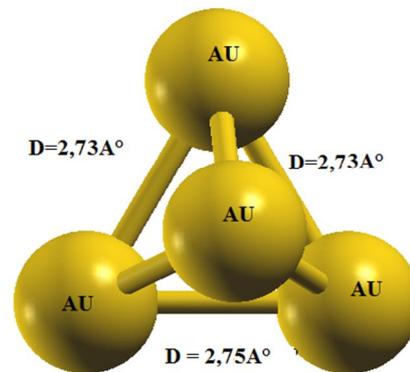
Dans le cas de Au_4 nous pouvons distinguer 3 types d'arrangements qui peuvent être pris comme structures de départ : *i*) structure ouverte (chaîne linéaire), qui est caractérisée par une énergie totale de -3640.31eV et une distance interatomique de $2,47\text{Å}$; *ii*) structure fermée bidimensionnelle (plane), qui est caractérisée par une énergie totale de -3641.26eV ; *iii*) structure fermée à trois dimension (tétraédrique) a une énergie total de -3641.12eV .

Dans la figure II-6, nous avons présenté toutes les structures vers les quelles ont convergé nos calculs.



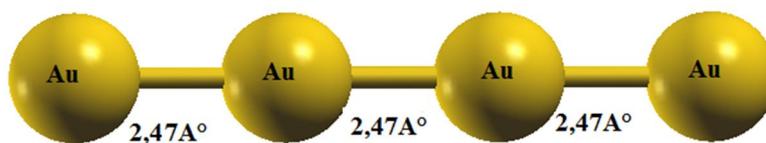
$$\Delta E = 0 \text{ eV}$$

Fig II-6-a



$$\Delta E = 0,1 \text{ eV}$$

Fig II-6-b



$$\Delta E = 1,73 \text{ eV}$$

Fig II-6-c

Figure II-6- Structures géométrique de l'agrégat Au_4 . La distance interatomique (°A)

D'après les figures et les énergies totales des agrégats, on remarque que :

La structure géométrique la plus stable de Au_4 est la structure plane avec une énergie de dissociation par atome est égal à $-1,78 \text{ eV}$.

II-5-Energie de dissociation :

L'énergie de dissociation E_d , est définie comme l'énergie libérée lors de la dissociation d'une espèce par rupture d'une liaison.

$$E_d = (E_{\text{molécule}} - nE_{\text{atome}})/N \quad (\text{II-1})$$

Adhésion de la molécule CO sur l'agrégat Au

Avec N est le nombre d'atome.

Les énergies totales et les énergies de dissociation pour des agrégats, Au_1 , Au_2 , Au_3 triangulaire, Au_4 tétraédrique sont illustrée dans le tableau (II-2)

Agrégats	Energie totale	Energie de dissociation par atome
Au_1	-897.6eV	0eV
Au_2	-1819.54eV	- 1.25 eV
(Au_3 Triangulaire)	-2729.52eV	- 1.73 eV
Au_4 (Plane)	-3641.26eV	- 1.78 eV

Tableau II-4- Energie totale et énergie de dissociation

II.6. Adhésion d'oxyde de carbone(CO) sur les agrégats d'or (Au_n) :

Bien que l'or ait longtemps été considéré comme peu intéressant en catalyse à cause de son inertie chimique, il a été démontré que dispersé sur un support d'oxyde de métal et sous forme de très petites particules il est un des catalyseurs les plus actifs dans l'oxydation du CO à basse température. Voici près de 20 ans que Ozin et al. ont réussi à synthétiser des composés de métaux nobles tels des mono- et dicarbonylés d'argent et d'or par codéposition d'atomes métalliques avec du CO.

II-6-1- 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 et de l'énergie de coupure pour une boite cubique de dimension 25u.a. Le résultat final est : $E_{cut} = 35Ry$, $E_{tot} = - 589.85eV$.

$d(C-O) = 1.144\text{\AA}$ (figure II-7) qui est élevé de 1.39% par rapport à la valeur expérimentale qui est égale à 1.128\AA (112.8pm) [37]. Nos résultats sont en très bon accord avec celle calculée par BPW91[38], B3LYP[38], B3LYP5[38] Mellah[39], les valeurs trouvés sont respectivement 1.157\AA ; 1.141\AA ; 1.148\AA ; 1.140\AA

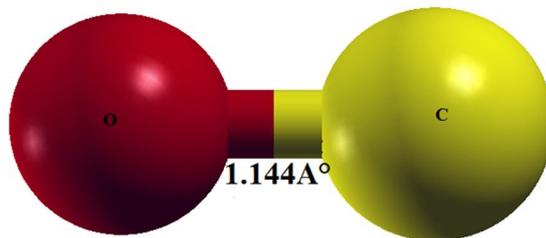


Figure II-7-La structure géométrique de la molécule CO

II-6-2-Sites d'adsorption de la molécule CO :

Le positionnement de la molécule adsorbée dépend des caractéristiques géométriques des agrégats considérés :

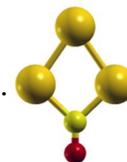
_ Le site top est l'emplacement au dessus de l'atome d'or.



_ Le site hollow est au centre des agrégats d'or.



_ Le site bridge CO situe entre deux atomes de la face supérieure.



II--7- Les amas de Au_nCO ($n=1, \dots, 4$) :

II-7-1-L'agrégat AuCO :

La structure de l'agrégat de AuCO représentée sur la figure II-8 est caractérisée par une énergie d'adhésion de -1.209 eV et une distance interatomique entre Au et C est de 2.44Å°. Les calculs DFT-GGA, donnent une description correcte des propriétés géométriques du monomère AuCO en accord avec les résultats expérimentaux qui donnent une distance interatomique entre Au et C et entre C et O, ces résultats sont illustrés dans le tableau suivant.

	d(Au-C)A°	d(C-O) A°	Réf
AuCO	2.44	1.152	Notre travail
	1.975	1.152	MP2 [40]
	1.998	1.160	MP4 [40]
	2.016	1.157	BPW91 [37]
	2.093	1.141	B3LYP [37]
	2.081	1.148	B3LYP

Tableau II-5 : Comparaison entre notre paramètre calculé et plusieurs études théoriques et expérimentaux pour l'agrégat.

Les calculs ont été menés par la méthode de perturbation Møller-Plesset (MP2 et MP4) et par DFT (BPW91 et B3LYP) tels que mentionnés par Liang et Andrews [37].

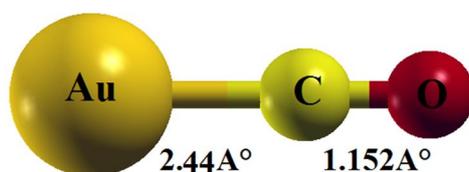


Fig. II-8 – Structure géométrique du AuCO

II-7-2- L'agrégat Au₂CO :

Les deux structures que nous avons obtenues après convergence des calculs sont représentées sur la figure II-9 :

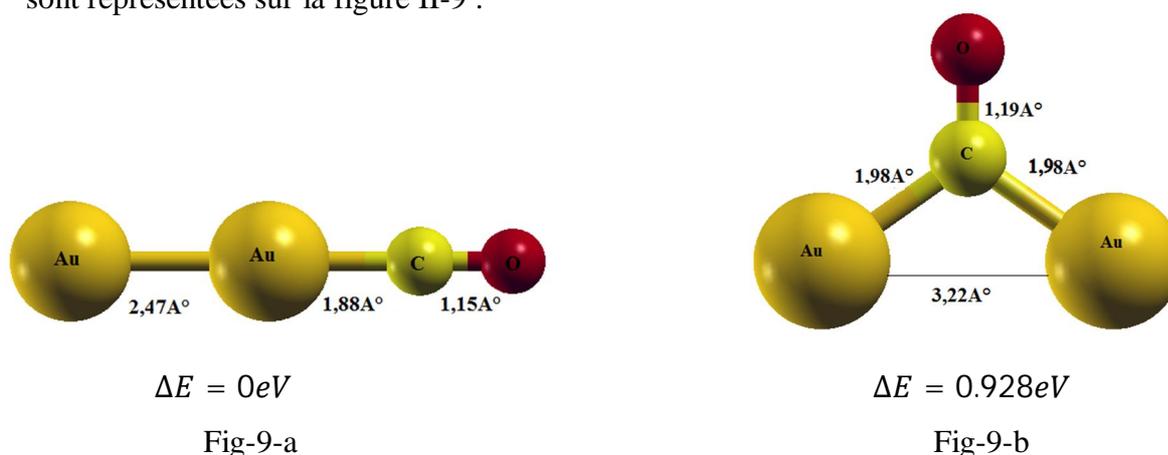


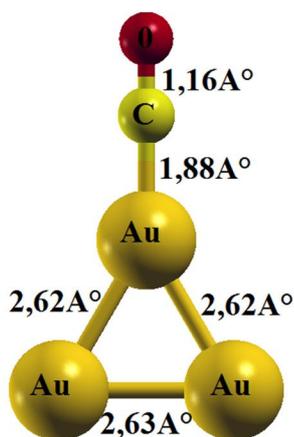
Fig II-9- Structure géométrique de l'agrégat Au₂CO. La distance interatomique (Å), l'énergie relative à la structure la plus stable y est représentée.

Adhésion de la molécule CO sur l'agrégat Au

La structure bridge représentée sur la figure II- 9-b est moins stable que la structure top de la figure II-9-a. L'agrégat de Au_2CO possède une structure géométrique triangulaire isocèle formée par un dimère d'or à la base et une molécule de CO au sommet. Cette structure est caractérisée par une énergie d'adsorption de -2.2317eV .

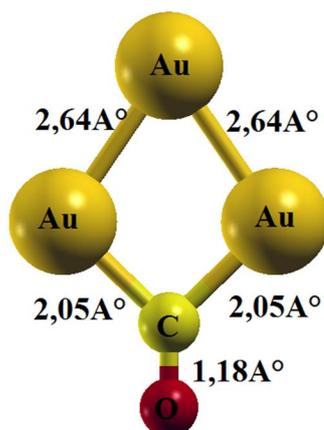
II-7-3- L'agrégat Au_3CO :

Sur les trois structures que nous avons calculées, c'est la structure de la figure II-10-a (site top) qui est la plus stable, son énergie d'adsorption est de -1.8591eV .



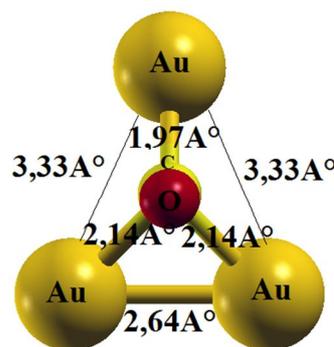
$$\Delta E = 0\text{eV}$$

Fig II-10-a



$$\Delta E = 1.193\text{eV}$$

FigII-10-b



$$\Delta E = 1.896\text{eV}$$

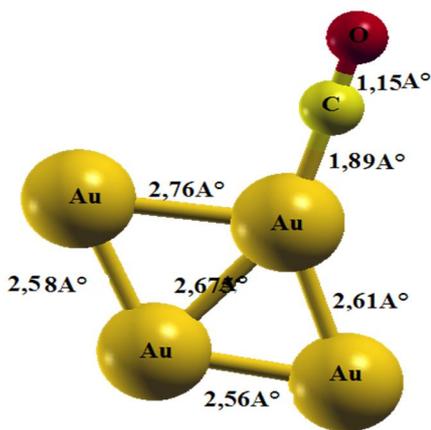
Fig II-10-c

Fig. II-10 – Structures géométriques de l'agrégat Au_3CO . La distance interatomique (Å) l'énergie relative à la structure la plus stable y est représentée.

II-7-4- L'agrégat Au_4CO :

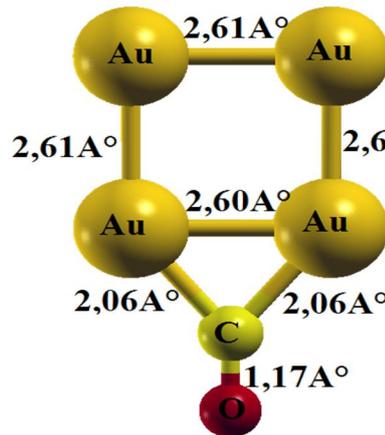
Dans la figure II-11, les quatre atomes d'or et la molécule de CO qui forment l'agrégat de Au_4CO se placent respectivement sur l'atome de Au_4 (site top) et au centre (site hollow) et au arête d'une structure plane. Cette structure est à base losange figure II-11-a(site top) qui correspond a une configuration la plus stable. L'énergie d'adsorption égale à -1.8591eV . Et le site bridge figure II-11-b et plus stable que le site hollow figure II-11-c, avec une énergie d'adsorption égale a -1.5327eV . Et pour le site hollow (fig II-11-c) est le moins stable avec une énergie d'adsorption est -0.185eV , ces deux derniers sites ont une structure a base carrée, l'ajout d'une molécule CO sur ces sites ne modifie pas la structure géométrique de Au_4 .

Adhésion de la molécule CO sur l'agrégat Au



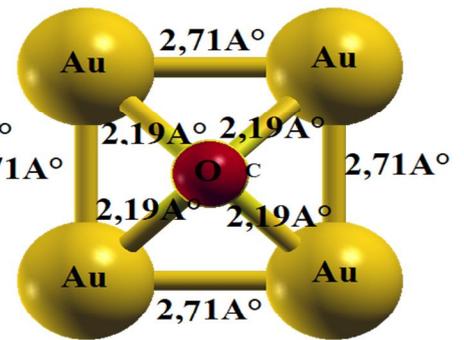
$$\Delta E = 0eV$$

Fig II-11-a



$$\Delta E = 0,54eV$$

Fig II-11-b



$$\Delta E = 1,874eV$$

Fig II-11

Fig. II-11 – Structures géométriques de l'agrégat Au_4CO . La distance interatomique (Å) l'énergie relative à la structure la plus stable y est représentée

II-8-L'énergie d'adsorption :

L'adsorption physique E_{ads} se fait par des forces d'interactions physiques. Elle se produit sans modification de la structure moléculaire, l'énergie d'adsorption s'écrit sur cette forme.

$$E_{ads} = E_{molecule(AB)} - (E_A + E_B) \quad (II-2)$$

$E_{molecule(AB)}$: énergie totale d'agrégats Au_nCO ($n = 1 \dots 4$).

E_A : énergie totale d'agrégat Au_n ($n = 1 \dots 4$).

E_B : énergie totale de la molécule CO.

Agrégats Au_nCO	Energie totale	Energie d'adsorption
Monomère (AuCO)	-1499,55eV	-1.2090eV
Dimère (Au_2CO) : _ Top :	-2411,57eV	-2.2317eV
_ Bridge :	-2410,64eV	-1.3028eV
Trimère (Au_3CO) : _ Top :	-3322,38eV	-1.8591eV
_ Bridge :	-3321,19eV	-0.6664 eV
_ hollow :	-3320,48eV	-0.0367 eV
Quadrimère(Au_4CO): _ Top:	-4233,11eV	-2.0726eV
_ Bridge:	-4232,57eV	-1.5327eV
_Hollow:	-4231,22eV	-0.185eV

Tableau II-6- Energie total et énergie d'adsorption

D'après les résultats du tableau II-6, nous observons que les énergies d'adsorption obtenues par les calculs indiquent que l'interaction du CO avec les agrégats du Au est assez remarquable. Les énergies d'adsorption calculées se situent entre -0.0367eV et -2.2317eV. Le site top est le plus stable que les autres sites pour tous les clusters.

Chapitre III

Adhésion de H, H₂ et 2H sur l'agrégat d'or (Au₃)

Introduction:

Dans cette partie, nous allons étudier l'adsorption de l'hydrogène sur l'agrégat de l'or Au_3 , dans nos calculs, nous avons utilisé le même code et en plaçant dans une boîte cubique de simulation de $25u.a$ et même énergie de coupure $35Ry$. Celle-ci est suffisante pour la convergence des énergies totales des clusters. L'adsorption de H sur les métaux de transition a fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques. Sur le plan théorique, de nombreux travaux ont été réalisés sur l'adsorption de l'hydrogène sur les métaux de transition. Nordlander et al [41] ont étudié l'adsorption de H sur la surface de Ni(111)

Ni(100), W(100) et W(110); Greeley et Mavrikakis [42]; et Kresse et Hafner [43] ont étudié l'adsorption de H sur la surface de Ni(100); Bullet et Cohen [44] ont étudié l'adsorption de H sur Pt(001), S. Farida [50] elle aussi a étudié l'adsorption de H sur Pt(001), Pt(110), Pt(111), pour notre travail l'énergie total de H est égal à $-0,9333Ry$.

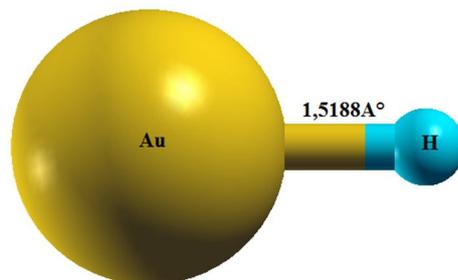
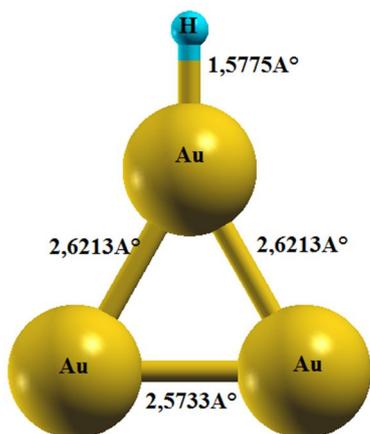
III-1- Adhésion d'un atome H sur l'agrégat d'or (Au_3):**III-1-1- L'agrégat AuH :**

Fig. III-1- Structure géométrique du AuH.

La structure de l'agrégat de AuH représentée sur la figure II-12 est caractérisée par une énergie total de $-68,0541Ry$ et une énergie d'adsorption de $-0,3198Ry$ ($-4,34928eV$) et une distance interatomique de $1,5188\text{Å}$.

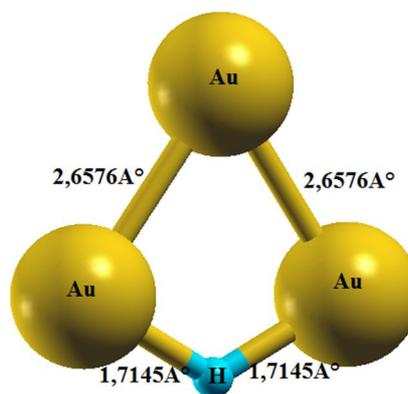
III-1-2-L'agrégat Au₃H

Nous avons déterminé l'énergie totale et l'énergie d'adsorption et les paramètres structuraux de l'hydrogène, pour les trois sites sur agrégat Au₃. Il suffira de remplacer CO par H dans la figure II-10 (chapitreII), et en obtient les structures géométriques suivantes.



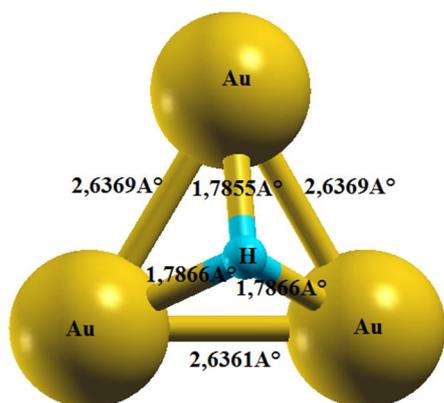
$$\Delta E = 0eV$$

Fig III-2-a

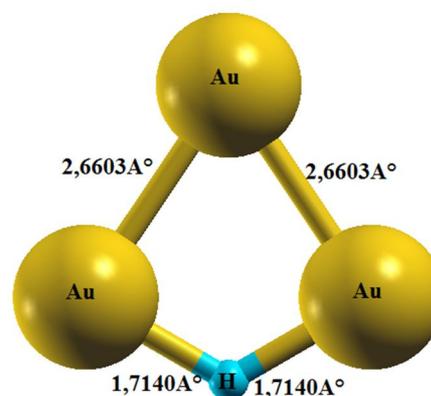


$$\Delta E = 0,0208Ry(0,2829eV)$$

Fig III-2-b



Position initial



position final

Fig III-2-c

Fig. III-2 – Structures géométriques de l'agrégat Au₃H. La distance interatomique (Å) l'énergie relative à la structure la plus stable y est représentée

Après l'adsorption, nous avons trouvé que le site top est le plus stable (FigIII-2-a) que le site bridge (Fig III-2-b) et que le site hollow, pour ce dernier on a trouvé que (H) est très instable. L'atome H sur ce site se dirige toujours vers le site bridge (FigIII-2-c). Les énergies d'adsorption (E_{ads}) et les paramètres structuraux d_{H-Au} calculés sont représentés dans le tableau III-1

Site d'adsorption	Top	Bridge	Hollow
E_{total}	-201,9595Ry	-201,9387Ry	-201,9387Ry
E_{ads}	-0,2403Ry (-3,2680eV)	-0,21954Ry -2,9857Ev	-0,21954Ry -2,9857eV
d_{H-Au}	1,5775A°	1,7145A°	1,7140A°

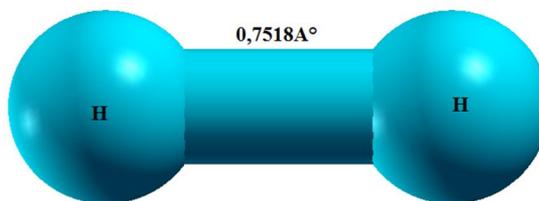
Tableau III-1 –Energie total et d'adsorption et paramètres structuraux de l'hydrogène adsorbé sur l'agrégat Au_3 .

Dans le tableau III-1, on note que le site top est plus stable que les deux autres sites : bridge et hollow, pour le site top la distance d_{H-Au} optimisée est d'environ 1,57A°. Moussounda [3], Peterson et al [45], Ford et al[46] et S. Farida [50] trouvé une valeur similaire (1,57A°) dans leurs calculs DFT-sab sur l'adsorption de H sur Pt(001), Pt(110) et Pt(111). Dans le cas de site bridge, nous obtenons une distance d_{H-Au} 1,714A° ce résultat bon accord a celle trouvé par Mousounda [3] qui est égal à 1,76A° et a celle trouvé par Petersen et al [45] qui égal à 1,75A°.

III-2- Adhésion de la molécule d'hydrogène (H_2) sur l'agrégat d'or (Au_3) :

III-2-1-Construction de la molécule H_2 :

Dans le but de construire la molécule d'hydrogène (Fig III-3), nous avons mené une série de simulation on utilisant le code PWscf avec toutes les modifications adéquates de précision et de l'énergie de coupure est de $E_{cut} = 35Ry$ pour une boîte cubique de dimension 25u.a.

Fig III-3- La structure géométrique de la molécule H_2

Nous avons vérifié que les propriétés structurales de la molécule H_2 ont bien reproduites. Nous avons calculés l'énergie totale de la molécule H_2 qui est égale - 2, 3301Ry. Le tableau III-2 compare les longueurs de liaison H-H (d_{H-H}) des différentes études théoriques ([47], [48], [43],[50]) et expérimentales[49].

Notre Travail	S.Farida [50]	Moussounda [3]	Lai et al [47]	Jiang et al [48]	Kresse et al [43]	Expérience [49]
0,7518Å°	0,7558Å°	0,7557Å°	0,7488Å°	0,7420Å°	0,7500Å°	0,7414Å°

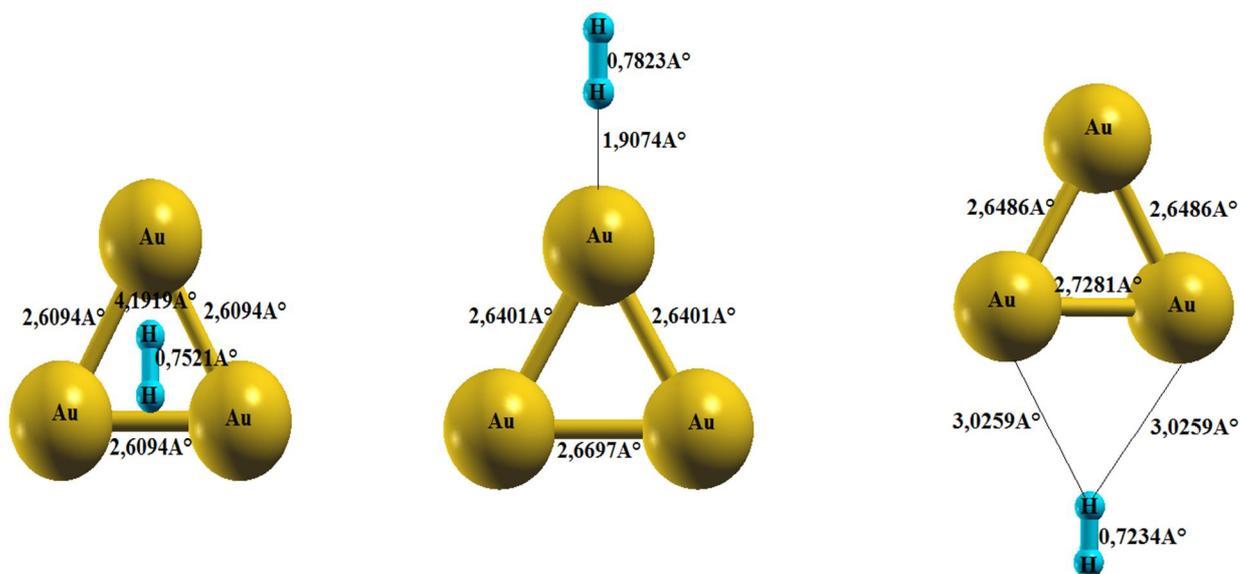
Tableau III-2-Comparaison entre notre paramètre structural calculé et plusieurs autres études théoriques et expérimental pour H_2 libre.

La valeur d_{H-H} que nous avons calculée est en accord raisonnable avec les calculs PAW-GGA ([43], [47], [48], [50]) et l'expérience [49]. Cette valeur est en très bon accord avec celle trouvée par Moussounda [3] et S.Farida [50].

III-2-2- Adhésion de la molécule d'hydrogène (H_2) sur l'agrégat d'or (Au_3) :

Nous avons déterminé l'énergie d'adsorption et les paramètres structuraux de la molécule d'hydrogène, pour les trois sites (top ; bridge ; hollow) sur l'agrégat Au_3 .

Il suffira de remplacer H par H_2 dans la figure III-2, nous obtenons les structures géométrique suivantes fig III-4.



- $\Delta E = 0eV$

Fig III-4-a

- $\Delta E = -0,0624Ry (0,84864eV)$

Fig III-4-b

- $\Delta E = 0,0720Ry(0,9792eV)$

Fig III-4-c

Fig- III-4– Structures géométriques de l'agrégat Au_3H_2 . La distance interatomique (Å) l'énergie relative à la structure la plus stable y est représentée

Dans la phase d'optimisation de la molécule d'hydrogène H_2 , nous avons trouvé que le site hollow est plus stable que les deux autres sites avec une énergie totale est de (-203,1888Ry). Les énergies d'adsorption (E_{ads}) et les paramètres structuraux (d_{H-Au}) calculés sont représentés dans le tableau III-3.

site d'adsorption	hollow	Top	Bridge
Energie totale	-203,1888Ry	-203,1264Ry	-203,1168Ry
(E_{ads})	-0,0728Ry (-0,990eV)	-0,0104Ry (-0,1414eV)	-0,0008Ry (-0,0108eV)
(d_{H-Au})	4,1919 Å	1,9074 Å	3,026 Å

Tableau II-9 –Energie total et d'adsorption et paramètres structuraux de l'hydrogène adsorbé sur l'agrégat Au_3 .

Dans les résultats de tableau précédent, nous observons que les énergies d'adsorption obtenues par les calculs révèlent qu'il y a une interaction importante entre la

molécule d'hydrogène H_2 et l'agrégat d'or Au_3 . Cependant nous ne constatons que la configuration Fig III-4-a (site hollow) est la plus stable avec une énergie d'adsorption de -990 meV. Contrairement à l'adhésion de H où on a trouvé que le site top est plus stable que le site bridge et le site hollow est très instable, l'atome H sur ce site se dirige toujours vers le site bridge. Dans les trois sites, les distances d_{H-Au} optimisées sont très différentes.

III-3- Adhésion de deux atomes d'hydrogène (2H) sur l'agrégat d'or (Au_3) :

Dans nos calculs sur l'adsorption de deux atomes d'hydrogène, nous avons utilisé la même énergie de coupure de 35Ry, celle -ci est suffisante pour la convergence des énergies totales des agrégats Au et des adsorbats. Nous avons calculé l'énergie totale de l'agrégat $2HAu_3$, en plaçant dans une boîte cubique de simulation de 25 u.a et on obtient la structure géométrique suivante :

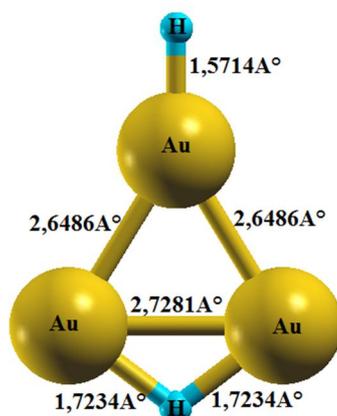


Fig III-5- Structures géométriques de l'agrégat Au_32H . La distance interatomique (Å) est représentée

Nous avons étudiés l'adsorption de 2H sur Au_3 avec des mêmes critères de convergence des calculs précédents, on a trouvé qu'un atome s'adsorbe sur le site top et l'autre s'adsorbe sur le site bridge. Ces deux sites sont les sites d'adsorption de l'hydrogène les plus stable. L'énergie d'adsorption calculée est représentée dans le tableau III-4

Site d'adsorption	1 ^{er} atome (site top)	2 ^{eme} atome (site bridge)
Energie totale du système	-203,1557Ry	
Energie d'adsorption (E_{ads})	-0,5032Ry (-6,8435eV)	
(d_{H-Au})	1,7234A°	1,5714A°

Tableau III-4 –Energie total et d'adsorption et paramètres structuraux des atomes d'hydrogène adsorbé sur l'agrégat Au_3 .

D'après les résultats de tableau III-4 nous observons que l'énergie d'adsorption obtenue par les calculs révèlent qu'il y a une interaction importante entre les deux atomes d'hydrogène et l'agrégat Au_3 , l'énergie d'adsorption du système est de

-0,5032Ry (-6,8435eV).

Conclusion

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur le calcul par simulation *ab initio* des structures géométriques et les énergies totales des agrégats d'or (Au_n) et des agrégats binaires de Au_nCO , Au_nH , Au_nH_2 , Au_n2H pour n allant de 1 à 4. Nous avons utilisé pour cette étude le code Quantum Espresso qui utilise la base d'ondes planes, d'où l'appellation PWSCF qui est très adapté pour ce type de calculs. Ce code réalise les calculs de la partie électronique dans l'approximation GGA, l'interaction électronique entre les électrons de valence et les ions est décrite par un pseudo potentiel de type ultrasoft (USPP).

Après avoir exposé dans le premier chapitre les éléments de la théorie quantique sur lesquels sont fondées les méthodes de calculs *ab initio*. Nous avons consacré la première partie du deuxième chapitre aux calculs des structures électroniques des petits agrégats d'or, dont la taille varie de un à quatre atomes et ceci dans le but de déterminer leurs structures géométriques d'équilibre, de calculer leurs énergies d'adhésion. Nous avons commencé nos calculs par le dimère Au_2 . Nos résultats montrent que la distance interatomique de dimère calculée est de $2,44\text{\AA}$ en bon accord avec la valeur expérimentale. Nous avons montré aussi que les petits agrégats d'or Au_3 se forment base de dimères (triangulaire) présente une structure très stable comparée à la structure géométrique linéaire avec une E_{tot} de $-200,7847$ Ry et une énergie de dissociation de $0,3817$ Ry ($5,1911$ eV). Nous avons fait aussi nos calculs sur l'agrégat d'or Au_4 et on a trouvé que la structure géométrique la plus stable et la structure plane avec une E_{tot} de $-267,7343$ Ry.

Dans la deuxième partie, nous nous sommes investis dans le calcul des structures électroniques des agrégats binaires de or-oxyde de carbone Au_nCO (avec $n=1, \dots, 4$). Nous avons fait nos calculs sur les structures les plus stable (Au_3 et Au_4). Nos calculs montrent que les nouveaux agrégats se forment à base d'un agrégat d'or auquel se superpose une molécule CO. Cet ajout entraîne une dilatation des distances entre les dimères et apporte un effet de stabilisation car il conduit à une augmentation de l'énergie d'adsorption. Nous constatons aussi que la molécule CO préfère toujours se placer sur le site top pour les trois types d'agrégats (Au_2CO , Au_3CO , Au_4CO).

Dans le troisième chapitre, nous avons fait une étude systématique de l'adhésion du l'hydrogène H et du la molécule d'hydrogène H_2 , $2H$ sur l'agrégat d'or Au_3 , les sont faite sur la structure la plus stable (triangulaire). En considérant plusieurs configurations géométriques d'adsorption du H, H_2 , $2H$ sur les sites de haute symétrie de l'agrégat Au_3 . Les résultats ont montré que pour l'atome H les énergies d'adsorption étaient importantes, surtout pour le site top et pour la molécule H_2 , les énergies d'adsorption étaient très importantes sur le site hollow contrairement à ce qu'on avait observé pour l'adsorption du H où le site hollow est très instable se dirige toujours vers le site bridge.

Concernant l'adsorption de deux atomes d'hydrogène sur l'agrégat Au_3 , nous avons observé qu'un atome de H s'adsorbe sur le site top et le deuxième atome s'adsorbe sur le site bridge, les résultats de tableau III-4 montrent que l'énergie d'adsorption obtenue par les calculs révèlent qu'il y a eu une interaction importante entre les deux atomes de H et l'agrégat Au_3 .

Bibliographie

Bibliographie

- [1] M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927)
- [2] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24:89–110(1928)
- [3] P.S.Moussounda.these de doctorat 21(2006),Université Strasbourg.
- [4] V. Fock, *Z. phys.* 61,126 (1930).
- [5] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* .23, 542(1927).
- [6] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6 :602–607 (1927).
- [7] P. Hohenberg et W. Khon, *Physical Review*, 136, B 864 (1964).
- [8] W.Kohn et L.J Sham, *Phys. Rev.* 140, A1113(1965).
- [9] Dirac, Richard L. Martin, op. cit. p120
- [10] J. P. Perdew et Y. Wang. *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [11] D. M. Ceperley et B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [12] D. Porezag and M.R. Perderson, *J. Chem. Phys.* 102, 9345(1995).
- [13] L. Fan and T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10890(1992).
- [14] B. G. Johnson, P. M. W. Gill and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 98,5612 (1993).
- [15] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 97, 9173 (1992).
- [16] P. H. T. Philipsen and E. J. Baerends. *Phys. Rev.* B54, 5326 (1996).
- [17] M. K ôrling and J. Hâglund, *Phus. Rev.* B45, 13293 (1992).
- [18] D. C. Langreth and J. P. Perdew. *Phys. Rev.* B21, 5469 (1980).
- [19] D. C. Langreth and M. J. Mehl, *Phys. Rev. Lett.* 47, 446 (1981).
- [20] C. D. Huand , D. C. Langreth. *Phys. Scr.* 32, 391 (1985).
- [21] J. P.Perdew, *Phys. Rev.* B33, 8822 (1986).
- [22] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev.* B33, 8800 (1986).
- [23] A. D. Becke, *Phys. Rev.* A 38, 3098 (1988).
- [24] J. P. Perdew, Y. Wang and K. Burke, *Phys. Rev.* B57, 16533 (1996).
- [25] J. P. Perdew, K. Burke and M. Emzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 78, 1396 (1997).
- [26] A. Bechiche, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, Algérie, 2006

- [27] V. Heine, The pseudopotential concept, in H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull, eds., solid state physics vol. 24 (Academic press, New York) 1-36 (1970).
- [28] W. E. Pickett. pseudopotential methods in condensed matter applications, computer physics report 9, 115-198(1989).
- [29] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979).
- [30] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [31] S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter. phys. rev. B 54, 1703 (1996).
- [32] C. Hatwigsen, S. Goedecker and J. Hutter. Phys. Rev. B 58, 3641 (1998).
- [33] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892(1990).
- [34] 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.
- [35] A. Dannenberg, Markus E. Gruner, A. Hucht, P. arxiv: 0909.0420v2 [cond-mat.mtrl-sci], (2009)
- [36] B. Simard and P.A Hackett, J.Mol.Spectrosc. 142, 310 (1990).
- [37] www.Wikipedia.org/wiki/liaison chimique, 20/09/11
- [38] B. Liang, L.J. Andrews, Phys. Chem. A 104 (2000) 9156.
- [39] Z. Mellah, Mémoire de master, Université Mouloud Mammer de Tizi-ouzou Algerie (2011).
- [40] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics (Wiley, New York, 1985).
- [41] P. Nordlander, S. Holloway, J.K. Norskov, Surf. Sci. 136, 59(1984).
- [42] J. Greeley, Mavrikakis, Surf. Sci. 540, 215(2003).
- [43] G. Kresse, J. Hafner, Surf. Sci. 459, 287(2000).
- [44] D.W. Bullet, M. L. Cohen, J. Phys. C :Solid State. Phys. 10, 2101(1977).
- [45] M. A. Peterson, S. J. Jenkins, D. A. King, J. Phys. Chem. B 108(2004).
- [46] D. C. Ford, Y. Xu, M. Mavrikakis, Surf. Sci. 587, 159(2005).
- [47] W. Lai. D. H. Zhang. Surf. Sci. 594, 83(2005).
- [48] D. E. Jenkins, E. A. Carter, Surf. Sci. 547, 85(2003).
- [49] D. R. Lide, Handbook of chemistry and physics, CRC press, London 1998
- [50] S. Farida, these de magister, Université Mouloud Mammer de Tizi-ouzou, Algerie, 2009