

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE DE MASTER
SPECIALITE : PHYSIQUE
OPTION :PHYSIQUE DES MATERIAUX

Présenté par :
Mohamed ZIANE

ETUDE *ab initio* DE L'ADHESION DE LA MOLECULE
CO SUR LA SURFACE Pt(001)

Soutenue le 31/05/2012 devant le jury d'examen composé de :

Omar	Lamrous	Professeur	U.M.M.T.O	Président
Mourad	Zemirli	Professeur	U.M.M.T.O	Rapporteur
Aziz	El Kechai	M.Conférence	U.M.M.T.O	Examineur

Table des matières

Introduction générale	3
1 Rappels théoriques des calculs <i>ab initio</i>	
. 1.1 L'équation de Schrödinger	4
. 1.2 Approximation de Born-Oppenheimer	5
. 1.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité	5
. 1.3.1 Notions fondamentales	5
. 1.3.2 Méthode de Kohn et Sham	6
. 1.3.3 Analyse du potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(r)$	7
. 1.3.4 Approximation physique pour le calcul de $V_{xc}(r)$	7
. 1.3.5 Application de la DFT au cas des solides cristallins	8
. 1.3.6 Résolution itérative des équations de Kohn-Sham	10
. 1.3.7 Succès et limites de la DFT	10
. 1.3.8 Résumé	11
. 1.3.9 Les pseudopotentiels	12
. 1.3.9.1 Introduction	12
. 1.3.9.2 Les pseudopotentiels Ultra soft	13
2 Le code Espresso(PWscf)	13
. 2.1 Introduction	13
. 2.2 Calcul dans le solide avec les ondes planes	13
3 Adhésion de CO sur la surface(001)du platine	15
. 3.1 Le platine en volume	15
. 3.1.1 Détermination du paramètre de maille	16
. 3.2 La grille de points-k	16
. 3.2.1 Détermination du nombre de points-k	17
. 3.2.1 Détermination de l'énergie de coupure	18
. 3.3 Étude de la molécule de CO	19
. 3.4 Le platine en surface	20
. 3.4.1 Distance de vide	20
. 3.5 Modélisation de la surface Pt(001)	20
. 3.5.1 Détermination de la distance du vide	20
. 3.6 Adsorption du CO sur la surface Pt(001)	21
. 3.6.1 Sites d'adsorption du CO	22
. 3.6.2 Énergie d'adsorption	22
. 3.6.3 Adsorption sur un modèle de trois couches	23
. 3.6.4 Adsorption de CO en fonction de taux de couverture	24
. 3.7 Conclusion générale	27
. 3.8 Annexe	28
. 3.8.1 Utilisation du code PWSCF	28
. 3.8.1.1 Fichier input et output	30
. 3.9 Bibliographie	31

Introduction générale :

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules de gaz ou liquide (adsorbat) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses (l'atome adsorbé et aussi appelé ad-atome). Ce phénomène a une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques. En mécanique industrielle il joue un rôle fondamental dans les processus de lubrification et dans les procédés de brasage.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est considéré comme la méthode de départ pour étudier l'interaction des molécules, atomes avec des surfaces métalliques, ce qui nous permet de calculer la structure d'équilibre, l'énergie d'adsorption, les chemins de réaction etc.

L'adsorption de CO sur la surface des métaux de transition a été le cas le plus étudié à la fois théoriquement et expérimentalement dans le domaine des réactions catalytiques en raison de son intérêt industriel important parce que le CO est impliqué dans de nombreux procédés catalytiques hétérogènes importants.

L'un des problèmes notoires des électro-catalyseurs est la pollution causée par la molécule de CO. De nombreux efforts ont été développés pour améliorer les électro catalyseurs en utilisant un alliage à base de Pt pour éliminer le CO à partir des sites de Pt.

Principes physiques de l'adsorption moléculaire :

L'adsorption résulte des forces qui existent entre une molécule et la surface solide. Une molécule va plus ou moins bien s'adsorber sur un solide donné selon :

- 1) La nature chimique de la molécule et du solide. Est-ce que la molécule et le solide s'attirent ?
- 2) L'étendue de la surface du solide. Y a-t-il suffisamment de place pour adsorber beaucoup de molécules ? (taux de couverture).

Plan de mémoire :

Ce mémoire comporte trois chapitres qui seront consacrés à l'étude de l'adhésion du monoxyde de carbone sur la surface du platine Pt(001) nue.

Le premier chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité, nous détaillerons le support technique sur lequel est fondé cette théorie ainsi les approximations utilisées pour décrire l'échange de corrélation. Le deuxième chapitre est consacré à la description du code Quantum Espresso utilisé pour la modélisation des interactions entre l'adsorbat et la surface Pt(001). Le troisième chapitre est divisé en deux parties, la première sera consacré à une étude préliminaire (paramètre de maille, le maillage de la zone de Brillouin, l'énergie de coupure ..etc). Dans la deuxième partie, nous étudierons l'adsorption du CO sur les différentes sites de la surface Pt(001) et avec différents taux de couverture.

1 Rappels Théoriques :

La théorie de la fonctionnelle de la densité, (DFT pour Density Functional Theory), fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [1], et Kohn et Sham [2]. La contribution de Walter KOHN à la compréhension des propriétés électroniques, en particulier en physique de la matière condensée, a été récompensée par le prix Nobel de chimie en 1998. Cette théorie permet en effet une application efficace des principes de base de la mécanique quantique dans des codes de calculs numériques dits *ab initio* pour déterminer les propriétés électroniques de groupements atomiques. L'étude de la structure électronique est fondamentale car elle détermine directement ou indirectement l'ensemble des propriétés d'un groupement d'atomes, en particulier l'énergie de son état fondamental. Le but de ce chapitre est d'introduire le plus simplement possible une méthode de calcul de l'énergie de l'état fondamental d'un solide cristallin par application de la DFT. Nous allons donc rapporter brièvement les principales approximations sur lesquelles repose la théorie que nous allons utiliser pour notre étude.

1.1 L'équation de Schrödinger :

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires :

$$H\psi(r_j, R_I) = E\psi(r_j, R_I) \quad (1)$$

avec H l'opérateur hamiltonien, $\psi(r_j, R_I)$ une fonction d'onde multiparticules décrivant l'état du système (r_j le vecteur position de l'électron j et R_I celui de l'ion I) et E son énergie totale. Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$H = T_e(r) + T_{ions}(R) + V_{int}(r) + V_{ions}(R) + V_{ext}(r, R) \quad (2)$$

avec T_e et T_{ions} les opérateurs énergie cinétique des électrons et des ions, V_{int} et V_{ions} désignant les potentiels d'interaction entre électrons et entre ions, V_{ext} le potentiel externe subi par les électrons qui contient les champs externes imposés par les ions. Ces quantités peuvent s'écrire :

$$T_e(r) = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_j \nabla_{r_j}^2 \quad T_{ions}(R) = \frac{-\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_{R_I}^2 \quad (3)$$

$$V_{int}(r) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \frac{e^2}{|r_j - r_k|} \quad V_{ions}(R) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq I} \frac{z_I z_j e^2}{|R_I - R_j|} \quad (4)$$

$$V_{ext}(r, R) = \sum_{I \neq j} \frac{z_I e^2}{|R_I - r_j|} \quad (5)$$

avec $\hbar = h/2\pi$ et h la constante de Planck, m_e la masse de l'électron, M_I la masse de l'ion I et Z_I sa charge. Sous cette forme, le calcul de l'énergie de l'état fondamental du système, c'est à dire le minimum global de E est irréalisable pour la plupart des

systèmes. En effet, hormis pour des atomes isolés, les calculs numériques sont souvent incommensurables à cause du trop grand nombre de particules à prendre en compte et de la complexité des interactions qui en résultent. C'est le cas en particulier des effets d'échange et de corrélation électroniques, implicitement contenus dans $V_{int}(r)$ qui agissent à courte distance au sein du cortège d'électrons. Dans les prochaines sections, nous allons présenter différentes approximations permettant de s'affranchir de cette difficulté.

1.2 L'Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation dite aussi "adiabatique", elle se base sur la grande différence entre la masse des électrons (particules très légères) et celle des noyaux (particules lourdes). Elle consiste à négliger le mouvement des noyaux (très lents) devant celui des électrons. Le cristal est alors représentée par un gaz inhomogène d'électrons en interaction mutuelle en mouvement dans le potentiel extérieur créé par le réseau périodique des noyaux. Cette simplification revient à découpler le mouvement des ions de celui des électrons et on s'intéresse à un gaz électronique, à priori inhomogène, de densité $n(r)$ pour un ensemble de positions ioniques R_I fixé. La fonction d'onde multiparticules s'écrit donc $\psi(r_j)$ et l'hamiltonien devient :

$$H = T_e(r) + V_{int}(r) + V_{ions}(R) + V_{ext}(r, R) \quad (6)$$

L'opérateur $T_{ions}(R)$ étant négligé puisque les ions sont fixes. L'approximation de Born-Oppenheimer permet la recherche de l'état fondamental du système en deux étapes :

- *Calcul de l'énergie de l'état fondamental du cortège électronique pour un ensemble de positions ioniques fixé, l'hamiltonien est réduit à $T_e(r)$, $V_{int}(r)$ et $V_{ext}(r, R)$.*
- *Modification des positions ioniques vers une diminution des forces résultantes. Cette méthode de calcul est répétée jusqu'à ce que l'ensemble des forces subies par les ions soit suffisamment faible (le critère choisi dépend bien entendu du problème considéré).*

Nous allons à présent introduire la (DFT) et son application au cas des solides cristallins pour la relaxation des degrés de liberté électroniques.

1.3 La théorie fonctionnelle de la densité :

1.3.1 Notions fondamentales :

Bien que les degrés de liberté des ions et des électrons soient à présent découplés par l'approximation de Born-Oppenheimer, la fonction d'onde $\psi(r_j)$ dépend encore de la position de chaque électron dans le système ce qui ne permet pas une résolution numérique simple du problème. Une méthode astucieuse fut proposée au milieu des années soixante par Kohn et Sham [2] suite aux travaux de Hohenberg et

Kohn[1]. Cette méthode (DFT) résoud le problème en terme de densité électronique plutôt qu'en terme de fonction d'onde. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux énoncés par Hohenberg et Kohn.

- **Théorème 1** : *Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est déterminé de façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $n_0(r)$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique à l'état fondamental $n_0(r)$.*
- **Théorème 2** : *L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique $E = E[n]$, et l'énergie de l'état fondamental est égale au minimum global de cette fonctionnelle pour lequel $n(r) = n_0(r)$.*

1.3.3 Méthode de Kohn et Sham :

L'approche proposée par Kohn et Sham en 1965 suite aux travaux de Hohenberg et Kohn peut être résumée par l'idée suivante :

- Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions représentées par des fonctions d'ondes monoparticules, $\phi_j(r)$, telles que le gaz de particules fictives présente, à l'état fondamental, la même densité électronique donc la même énergie $E[n]$ que le gaz électronique réel.

Cette idée constitue la base des calculs *ab initio* par DFT. Pour un gaz de N électrons, représenté par N particules fictives, les fonctions d'ondes $\phi_j(r)$ sont solutions des équations de Kohn et Sham [4] :

$$\forall j \in [1; N], [T'_e(r) + V_{eff}(r)]\phi_j(r) = \varepsilon_j\phi_j(r) \quad (7)$$

$T'_e(r)$ est l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ε_j est l'énergie de l'état $\phi_j(r)$. Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff}(r)$, somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (8)$$

avec $V_H(r)$ le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombien classique entre les particules de gaz électronique et $V_{XC}(r)$ le potentiel d'échange-correlation. Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique [3, 4] :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{n(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad (9)$$

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(r)} \quad (10)$$

A ce stade, la résolution des équations de Kohn et Sham est impossible puisque le potentiel $V_{XC}(r)$ ne représente pas de formulation explicite. Dans les deux prochaines sections, nous allons préciser le sens physique de ce potentiel et présenter deux méthodes approximatives de calcul de cette grandeur.

1.3.4 Analyse du potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(r)$:

Ce potentiel est la clé de voûte de la DFT puisqu'il permet de compenser la perte d'information sur les propriétés d'échange et de corrélation du gaz électronique induite par le passage d'une fonction d'onde réelle multiparticules à des fonctions d'onde fictives monoparticules sans interactions par la méthode de Kohn-Sham. Dans un gaz électronique réel les électrons présentant des spins parallèles subissent une répulsion liée au principe d'exclusion de Pauli. La réduction d'énergie du gaz électronique réel vis à vis d'un gaz électronique qui ne présenterait que des interactions coulombiennes est appelée énergie d'échange. L'énergie du système peut encore être modifiée en augmentant la distance de séparation des électrons présentant des spins antiparallèles. Cependant, la diminution des interactions coulombiennes s'accompagne d'une augmentation de l'énergie cinétique du gaz électronique. La différence d'énergie entre cet ensemble de particules réelles et le gaz de particules diminué seulement de l'énergie d'échange (gaz de Hartree-Fock) est appelée énergie de corrélation. A partir des équations (6), (7) et (8) on peut exprimer simplement $V_{XC}(r)$:

$$V_{XC}(r) = [T_e(r) - T'_e(r)] + [V_{int}(r) - V_H(r)] \quad (11)$$

$V_{XC}(r)$ est donc la différence d'énergie cinétique et d'énergie interne entre le gaz électronique réel et le gaz fictif pour lequel les interactions entre électrons sont limitées au terme classique de Hartree. Les interactions coulombiennes étant à longue portée, $V_{XC}(r)$ est une grandeur physique locale. L'efficacité de l'approche de Kohn-Sham dépend entièrement de la capacité du physicien à calculer aussi précisément que possible $V_{XC}(r)$ dont l'expression analytique est inconnue dans le cas général.

1.3.5 Approximations physiques pour le calcul de $V_{XC}(r)$:

La formulation approchée la plus simple du potentiel $V_{XC}(r)$ est obtenue dans le cadre de l'approximation de la densité électronique locale, (LDA pour 'Local Density Approximation), initialement proposée par Kohn et Sham [2]. En supposant que l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz réel (à priori inhomogène) $\epsilon_{XC}^{hom}([n], r)$, soit égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité $n(r)$, $\epsilon_{XC}^{hom}([n], r)$ alors l'énergie totale d'échange-corrélation du gaz réel peut s'écrire [3, 4] :

$$E_{XC}[n] = \int \epsilon_{XC}([n], r)n(r)dr \quad (12)$$

En combinant les équations (10) et (12) l'expression du potentiel $V_{XC}(r)$ dans le cadre de LDA est [3, 4]

$$V_{XC}(r) = \epsilon_{XC}([n], r) + n(r) \frac{\delta \epsilon_{XC}[n]}{\delta n(r)} \quad (13)$$

L'approximation LDA sous entend que les fluctuations spatiales de la densité électronique dans le gaz réel ne soient pas trop rapides. Pour tenir compte des variations de $n(r)$ au delà du premier ordre proposé par la LDA, on peut calculer $V_{XC}(r)$ dans

l'approximation de gradient généralisé GGA pour (Generalized Gradient Approximation), qui tient compte du gradient de la densité électronique pour étendre le terme purement local pris en compte par la LDA. Cette approche permet à priori d'obtenir des résultats physiquement plus satisfaisants. Dans nos calculs, nous avons utilisé la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [6] dans le cas de l'approximation GGA. Ainsi, lorsqu'une formulation explicite de $V_{XC}(r)$ est obtenue, il est possible de résoudre les équations de Kohn-Sham pour obtenir l'énergie E_0 de l'état fondamental. Nous introduisons maintenant la formulation particulière des équations de Kohn-Sham et la représentation de l'ensemble des états fictifs $\phi_j(r)$ sur des bases d'ondes planes dans le cas des solides cristallins.

1.3.6 Application de la DFT au cas des solides cristallins :

Dans toute notre étude, nous avons calculer l'énergie de l'état fondamental de phases condensées cristallines, c'est à dire périodiques dans l'espace. Nous allons introduire dans ce paragraphe une formulation particulière des équations de Kohn-Sham en représentant l'ensemble des fonctions d'onde fictives $\phi_j(r)$ sur des bases d'ondes planes. Dans un modèle de cristal parfait, une maille primitive est reproduite indéfiniment dans les trois directions de l'espace pour générer la structure cristalline. La maille contient un noeud de réseau (réseau de Bravais) auquel est associé à un motif moléculaire. Qualitativement on peut voir que la forme des fonctions d'ondes $\phi_j(r)$ dépend de la nature périodique des positions ioniques dans le réseau. Le potentiel externe est nécessairement périodique car il est lié à la position des ions. Donc pour un déplacement d'un vecteur de translation du réseau R :

$$V_{ext}(r + R) = V_{ext}(r) \quad (14)$$

$$V_{eff}(r + R) = V_{eff}(r) \quad (15)$$

Les équations de Kohn-Sham étant vérifiées dans tout l'espace, une fonction d'onde $\phi_j(r)$ doit dépendre de cette périodicité. La formulation rigoureuse de cette idée est le théoème de Bloch [7]. Lorsque le potentiel possède la périodicité de translation du réseau cristallin, alors la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi_{j,k}(r) = e^{ik \cdot r} u_{j,k}(r) \quad (16)$$

$$u_{j,k}(r + R) = u_{j,k}(r) \quad (17)$$

Cette formulation est intéressante puisqu'elle exprime chaque fonction d'onde comme le produit d'une onde plane $e^{ik \cdot r}$ par une fonction $u_{j,k}$ ayant la périodicité du réseau cristallin pour chaque vecteur d'onde k appartenant à l'espace réciproque. Chaque fonction $u_{j,k}(r)$ peut s'écrire de manière explicite sous forme d'une série de Fourier :

$$u_{j,k}(r) = \sum_{G \in [-\infty, +\infty]} C_{j,k,G} e^{iGr} \quad (18)$$

avec G un vecteur de translation du réseau réciproque tel que $G \cdot R = 2\pi p$ avec p entier, on vérifie alors immédiatement que $u_{j,k}(r + R) = u_{j,k}(r)$. En combinant les

équations (16) et (18) on exprime chaque fonction d'onde $\phi_j(r)$ comme une série de Fourier :

$$\phi_{j,k}(r) = \sum_{G \in [-\infty, +\infty]} C_{j,k,G} e^{i(k+G)r} \quad (19)$$

ce qui signifie que chaque fonction d'onde $\phi_j(r)$ s'exprime comme une somme infinie d'ondes planes sur un ensemble infini de vecteurs k dans l'espace réciproque. En pratique il est nécessaire de choisir un ensemble discret de vecteurs k pertinents pour représenter correctement les états fictifs dans l'espace réciproque. Dans l'ensemble de ce travail nous avons choisi l'approche de Monkhorst-Pack qui produit un ensemble discret et régulier de vecteurs k spéciaux dans la première zone de Brillouin, k_{MP} [8], pour résoudre ce problème. L'ensemble des vecteurs k_{MP} constitue un maillage plus ou moins dense de la zone de Brillouin. En pratique la densité du maillage doit être optimisée à l'aide de tests de convergence sur l'énergie totale de la structure cristalline pour que l'erreur introduite par cet ensemble discret de valeurs soit négligeable sur le calcul de l'énergie totale. Notons que plus la taille de la maille cristalline est importante et plus la zone de Brillouin est petite donc moins le nombre de vecteurs k à prendre en compte est élevé ; en particulier pour des groupements atomiques de très grande dimension (ce qui correspond en pratique plus de 100 atomes en *ab initio*) on peut le plus souvent se contenter du vecteur nul c'est à dire le point Γ origine de l'espace réciproque. Bien que l'ensemble des vecteurs k soit maintenant discret et fini, le calcul numérique des $\phi_{j,k}(r)$ est irréalisable puisque l'équation (19) implique que la base d'ondes planes soit infinie pour chaque vecteur k . D'un point de vue physique les coefficients $c_{j,k,G}$ prennent des valeurs négligeables lorsque $|G| \rightarrow \infty$. Il est donc possible de borner l'ensemble des vecteurs de translation du réseau réciproque en considérant que les valeurs des $c_{j,k,G}$ sont nulles lorsque $|G| > |G_c|$ avec $|G_c|$ le module de coupure. On associe à cette valeur une énergie cinétique de coupure E_c définie par :

$$E_c = \frac{\hbar^2}{2m_e} |k + G_c|^2 \quad (20)$$

ce qui revient à dire que les fonctions d'onde ayant de faibles énergies cinétiques sont plus importantes que celles présentant des énergies cinétiques élevées. De la même façon que pour la densité du maillage de la zone de Brillouin, l'énergie cinétique de coupure doit être optimisée de telle sorte que la restriction du nombre d'ondes planes dans les bases nécessaires à la représentation des états fictifs ne constitue pas une erreur importante sur l'évaluation de l'énergie totale. Cette simplification impose une limite à la taille de la base d'ondes planes à prendre en compte pour chaque $\phi_{j,k}(r)$ en chaque vecteur k :

$$\forall j \in [1; N], \forall k \in k_{MP} \phi_{j,k}(r) = \sum_{|G| < |G_c} C_{j,k,G} e^{i(k+G)r} \quad (21)$$

En substituant les équations (21) dans les équations (7) puis en intégrant sur l'espace réel pour chaque particule fictive j en chaque vecteur k , les équations de Kohn-Sham s'écrivent [3] :

$$\forall G \sum_{|G'| < |G_c|} \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} |k + G_c|^2 \delta_{GG'} + V_{eff}(G - G') \right] c_{j,k,G} = \varepsilon_{j,k} c_{j,k,G} \quad (22)$$

avec δ le symbole de Kronecker. Dans ce paragraphe nous avons rappelé que pour un solide cristallin chaque fonction d'onde fictive $\phi_j(r)$ est représentée en chaque vecteur $\forall k \in k_{MP}$ dans la zone de Brillouin par une série de Fourier. Dans la section suivante nous décrivons la méthode de résolution itérative des équations de Kohn-Sham.

Résolution itérative des équations de Kohn-Sham :

La recherche du minimum global de $E[n]$ consiste à chercher les N plus petites valeurs propres ε_j des équations (7). Les équations de Kohn et Sham sont résolubles d'une manière itérative[2,3]. On impose une densité électronique d'entrée au pas numéro i $n_i^{ent}(r)$ dont on déduit un potentiel effectif d'entrée $V_{eff}^{ent}(r)$. La résolution des équations de Kohn et Sham produit un ensemble de N énergie associées à fonction d'onde fictives. Dans le cas particulier d'un solide cristallin, les équations de Kohn et Sham peuvent être résolues pour chaque particule fictive j en chaque point $k \in \{k\}_{MP}$ par une opération de diagonalisation, les $\varepsilon_{j,k}$ étant les valeurs propres et les $c_{j,k,G}$ les composantes des vecteurs propres associés. On déduit de ce calcul une densité électronique de sortie au pas i :

$$n_i^{sor}(r) = \sum_{k \in \{k\}_{MP}} \left[\sum_j |\Phi_{j,k,i}(r)|^2 \right] \quad (23)$$

Ce qui permet de calculer un potentiel effectif de sortie $V_i^{sor} eff(r)$ donc l'hamiltonien de Kohn et Sham (terme entre crochets dans l'équation (7)). On construit ensuite une densité électronique d'entrée pour le pas de calcul $i + 1$: $n_{i+1}^{ent}(r)$. Dans le cas le plus général c'est une fonction des densités d'entrée et de sortie au pas de i :

$$n_{i+1}^{ent}(r) = f(n_i^{ent}(r) + n_i^{sor}(r)) \quad (24)$$

Plusieurs formes explicites de f pour la résolution d'équation de façon auto-cohérente existe dans la bibliographie, nous précisons ici la plus simple qui consiste à écrire $n_{i+1}^{ent}(r)$ comme une combinaison linéaire de $n_i^{ent}(r)$ et $n_i^{sor}(r)$.

$$n_{i+1}^{ent}(r) = \alpha n_i^{ent}(r) + (1 - \alpha) n_i^{sor}(r) \quad (25)$$

avec α paramètre de constant a chaque itération. Les itérations aboutissent lorsque les densité électronique d'entrées et de sortie sont assez proches l'une de l'autre ce qui correspond a un ensemble d'états propres $\{\phi_j\}$.

La densité électronique $n(r)$ est celle de l'état fondamental n_0 et $E(\{\phi_j\}, \{R_I\}) = E[n_0]$

1.3.7 Succès et limites de la DFT :

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci

explique que la DFT soit aujourd’hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques [9]. Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques, ...) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d’ionisation, ...), nous citons ici à titre d’exemple l’article de H. Chermette pour plus de détails [10]. Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. On ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n’existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu’une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d’améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l’utilisation de la DFT délicate. De plus, les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé. Cependant, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps pour une description des états excités ont été fait [11].

1.3.8 Résumé :

L’approche DFT développée par Hohenberg et Kohn permet, par l’intermédiaire de la méthode de Kohn-Sham, de transformer un gaz électronique réel en interaction en un gaz électronique fictif sans interaction. La justification physique de cette démarche réside dans l’introduction d’un potentiel d’échange-corrélation $V_{XC}(r)$ subi par le gaz électronique fictif qui permet de compenser les effets purement quantiques d’échange et de corrélation qui ne sont pas pris en compte par les fonctions d’onde monoélectroniques $\phi_j(r)$ contrairement à la fonction d’onde multiélectroniques $\psi(r_j)$. La résolution itérative des équations de Kohn-Sham permet de calculer la densité électronique du gaz fictif qui doit être égale, dans l’état fondamental, à la densité électronique du gaz réel $n_0(r)$. D’après le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn, les propriétés physiques du gaz réel à l’état fondamental, en particulier $E[n_0]$, sont alors parfaitement connues. Il faut cependant toujours garder à l’esprit que les résultats obtenus par cette méthode sont en toute rigueur approchés puisqu’il n’existe à l’heure actuelle aucun moyen de déterminer $V_{XC}(r)$ de façon exacte. La DFT peut être appliquée a priori à n’importe quel atome ou groupement d’atomes, en particulier les réseaux cristallins. En principe la méthode de Kohn-Sham permet de calculer l’énergie de l’état fondamental du cortège électronique associé à un ou plusieurs atomes en tenant compte de l’ensemble des électrons du système ; ce type de calcul est dit ”tout électrons” En pratique, on cherche souvent à limiter le nombre de fonctions d’onde $\phi_j(r)$ (donc d’électrons) à prendre en compte pour diminuer les temps de calcul tout en gardant une description physique acceptable du gaz électronique. Dans la suite de cet exposé nous allons introduire la notion de pseudopotentiel qui permet d’une part de limiter le nombre d’électrons de chaque type d’atome qui seront pris en compte explicitement pour construire le gaz des particules fictives et d’autre part de réduire la taille des bases d’ondes planes nécessaires à la représentation de ces états fictifs.

1.3.9 Les pseudopotentiels :

1.3.9.1 Introduction :

L'utilisation de la fonctionnelle de la densité par les équations de Kohn et Sham fait intervenir pour chaque système chimique tous les électrons de chaque atome, ce qui a un impact sur le temps de calcul. Le principe des pseudopotentiels repose sur la séparation des électrons en deux parties : les électrons de valence et les électrons de coeur. En terme de fonction d'onde, cela revient à supposer que la probabilité de trouver un électron de coeur loin du noyau est quasiment nulle. La création d'un nouveau potentiel correspondant aux électrons de coeur supposés gelés dans une configuration atomique de référence augmente la vitesse de calcul de $V_s(r)$ dans les équations de Kohn et Sham. Ce potentiel dépend peu de l'environnement qui entoure l'atome, il peut donc être calculé une fois pour toute. En appliquant cette idée aux équations de Kohn et Sham.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(r_1)\right)\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i \rightarrow \left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_s(r_1) + v_R(r_1)\right)\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (26)$$

où ψ_i représente les fonctions d'onde de valence et v_R et le potentiel ajouté à V_s qui donne le pseudopotentiel :

$$v_{pseudo} = V_s + v_R \quad (27)$$

Outre le fait que les valeurs propres des fonctions d'onde de valence ε_i doivent être identiques à celles des fonctions d'onde du système total, un certain nombre de règles concernant les fonctions d'onde doivent être vérifiées :

- Les pseudo fonctions de valence sont sans noeuds et ne sont donc plus orthogonales aux fonctions de coeur.
- Les pseudo fonctions sont identiques aux fonctions du système total au delà d'un rayon de coupure r_c .
- La continuité des fonctions d'onde est valide en tout point.
- La continuité des dérivées des fonctions d'onde existe en tout point.
- La conservation de la norme est de mise :

$$\int \psi^*(r)\psi(r)r^2 dr = \int \Psi^*(r)\Psi(r)r^2 dr. \quad (28)$$

Cette dernière condition trop restrictive en pratique sur la forme des pseudofonctions pour $r < r_c$ peut être levée en introduisant des corrections a posteriori.

De nombreux travaux ont contribué à l'élaboration de pseudopotentiels qui amènent des fonctions d'onde de plus en plus proches de celles obtenues dans le cas où tous les électrons sont pris en compte (calcul tous-électrons). Trois grandes familles de pseudopotentiels ont ainsi été créées : les pseudopotentiels dits à norme conservé. Les pseudopotentiels de Vanderbilt appelés ultra-mous ou US [12] et les pseudopotentiels projetés PAW (Projector Augmented Waves) qui ne conservent pas la norme [13]. La non conservation de la norme dans les deux cas précédents est compensée a posteriori par l'ajout d'un terme d'augmentation (correction) à la densité électronique.

1.3.9.2 Les pseudopotentiels ultra-soft :

Vanderbilt a développé en 1990 des pseudo-potentiels dits "ultrasoft"). Ces pseudo-potentiels sont construits sans que soit respectée la règle de conservation de la norme. De cette manière, le rayon de coupure peut être élargi afin de pouvoir optimiser la forme du pseudo-potentiel (partie oscillante moins marquée, ce qui permet une réduction de la taille des bases d'ondes planes). En outre, les pseudo-potentiels ultrasoft sont impliqués dans le processus auto-cohérent et s'adaptent donc aux changements de configuration du potentiel environnant. Ainsi, l'élargissement du rayon de coupure ne nuit pas à la transférabilité de ces pseudo-potentiels. La conservation de la norme n'étant pas respectée, il faut corriger la densité électronique, désormais déficitaire dans la région du coeur. Pour cela, on ajoute au carré de l'amplitude de l'orbitale un terme correctif qui permet de retrouver la densité électronique exacte. Ces pseudopotentiels de Vanderbilt sont présents dans le code PWSCF que nous allons décrire ci-après. Ils conduisent à de très bons résultats, tant sur le plan de l'efficacité des calculs que sur le plan de la prédiction des propriétés géométriques et énergétiques.

2 Le code espresso :

2.1 Introduction :

Nous allons utiliser le paquet Quantum-Espresso comme principale code de base. Quantum-Espresso est un paquet complet *ab initio* de structure électronique et de mise en œuvre des calculs de l'énergie totale, il est le résultat de l'initiative DEMOCRISTOS, collaboration entre plusieurs institution (université de Princeton, Paris VI, Oxford, ..), ce code contient également deux codes de dynamique moléculaire, CPMD (Car-Parrinello Molecular Dynamics) et FPMD (premiers principes Molecular Dynamics) [14]. A l'intérieur de ce paquet, **PWSCF** est le code que nous allons utiliser pour effectuer des calculs d'énergie totale. PWSCF utilise à la fois pseudo-potentiels norme conservatrice (PP) et de pseudopotentiels ultradoux (US-PP), et une base d'ondes planes. Il est basé sur la DFT.

2.3 Calcul dans le solide avec les ondes planes :

PWSCF utilise comme base les ondes planes pour décrire l'ensemble des fonctions d'ondes de l'état fondamental du système. Le nombre d'ondes planes que nous utilisons pour décrire le système est déterminé par une énergie, à chaque énergie est associée l'énergie cinétique d'une onde plane. C'est une base mathématiquement complète : théoriquement, une infinité d'ondes planes reproduit l'état fondamental de n'importe quel système. Une énergie de coupure E_{cut} est définie. Elle correspond à l'énergie cinétique maximum des ondes planes à considérer. Plus que nous utilisons les ondes planes, plus que le calcul est précis. Cependant, cela augmente aussi le temps de calcul. Nous avons donc maintenant une approximation nous permettant

de calculer l'énergie totale d'un système grâce à l'approche de Kohn et Sham de la DFT. Pour résoudre les équations de Kohn et Sham, on utilise le développement des fonctions d'onde sur une base d'ondes planes $e^{i(k+G)r}$. La manière standard de choisir la base d'ondes planes est de considérer toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine limite, l'énergie de coupure : $k_2 + G_2 \leq E_{cut}$. Ainsi pour obtenir une base plus complète il suffit d'augmenter E_{cut} . C'est une des grandes forces des méthodes en ondes planes, car cela permet de ramener l'étude de la convergence de la base à la variation d'un seul paramètre.

3 Adhésion de CO sur la surface de Pt(001) :

Avant d'exposer nos résultats de l'adsorption du monoxyde de carbone sur la surface du platine Pt(001), nous allons faire une étude qui consiste à optimiser les différents paramètres utilisés dans ce travail. Ces paramètres concernent toutes les simulations *ab initio* dans le formalisme (DFT+ Ondes planes + Pseudopotentiels) et doivent bien donner les minima d'énergie pour le système considéré. Une procédure de minimisation de l'énergie totale du système est donc mise en place pour la détermination de chaque paramètre. Pour ce faire, nous réalisons les calculs pour la maille du platine cubique faces centrées afin de déterminer la maille numérique du système et d'en déduire les valeurs qui en découlent. Parmi les paramètres qui influent sur les résultats : le paramètre de maille, l'énergie de coupure, nombre de point-k, et la distance du vide dans le cas de l'étude des surfaces. A l'exception du paramètre de réseau a_0 qui est optimisé à partir de l'étude du platine massif "bulk", les autres paramètres sont déduits à travers une étude du platine en surface Pt(001). Bien que l'énergie de coupure E_{cut} , peut aussi être optimisée par un calcul sur le système en volume, nous avons préféré étudier ce paramètre par un calcul de surface.

3.1 Le platine en volume :

Le Platine massif possède une structure de type cubique à face centrée cfc (représentée à la Figure 1) de paramètre de maille a expérimentale $a_{exp} = 3,924 \text{ \AA}$. La distance entre premiers voisins est $d = a/\sqrt{2}$ et la distance entre deux plans de platine dans la direction [001] est de $h = a/2$. D'un point de vue technique, la structure cristallographique infinie du platine Pt en volume est générée à l'aide d'un système de trois vecteurs de translations (\vec{a} , \vec{b} , \vec{c}) dont les composantes dépendent du nombre d'atomes par maille. Pour une maille simple (un atome par maille) par exemple les vecteurs de translations sont : $\vec{a} = a(0.5, 0.5, 0.0)$, $\vec{b} = a(0.5, 0.0, 0.5)$ et $\vec{c} = a(0.0, 0.5, 0.5)$.

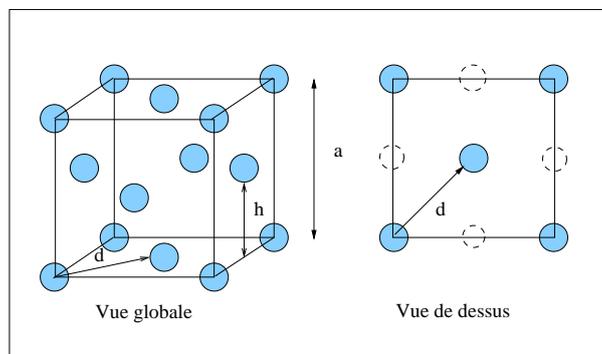


FIG. 1 – Représentation de la maille conventionnelle du platine.

3.1.1 Détermination du paramètre de maille :

La détermination du paramètre d'équilibre a_0 est obtenue à partir du calcul d'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre de maille a . Comme dans tout le reste de ce travail nous avons utilisé la méthode DFT-PP-PW dans le cadre de l'approximation GGA. Nous avons utilisé un maillage de (8X8X8) de la zone de Brillouin. Nous avons aussi fait les calculs pour trois différentes valeurs de l'énergie de coupure, E_{cut} (30, 35 et 40 Ry). Dans la figure Fig. 2 nous représentons la variation de l'énergie totale E du platine cfc en fonction du paramètre de maille a pour les trois valeurs de E_{cut} citées ci-dessus. Nos résultats montrent que bien que l'énergie totale dépend de E_{cut} , mais les trois valeurs de E_{cut} conduisent au même paramètre d'équilibre a_0 correspondant à 4.003 Å.

Nous obtenons alors comme distance de séparation entre les plus proches atomes voisins de platine, $d_{Pt-Pt} = 2.83$ Å. Cette valeur calculée du paramètre cristallin est de 2.01 % plus grand que la valeur expérimentale mais elle est en très bon accord avec les valeurs 4.005Å, 4.00Å calculées respectivement par MOUSSOUNDA et al ([18], [19], [20]) et Cryljen et al [21].

Nous pouvons conclure aussi à partir de la figure Fig. 2 que les deux paramètres E_{cut} et a peuvent être optimisés indépendamment l'un de l'autre. Car en effet quelque soit la valeur de E_{cut} prise dans nos calculs le minimum de la courbe d'énergie totale est toujours situé à la même valeur de a_0 .

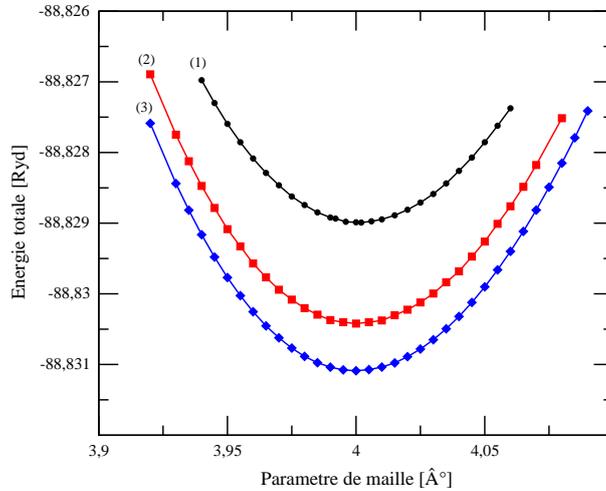


FIG. 2 – Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille en (Å) pour des valeurs de E_{cut} 30 Ry, 35 Ry et 40 Ry respectivement avec un maillage de (8x8x8).

3.2 Grille de points-K et énergie de coupure :

Lors des calculs de la structure électronique, l'intégration dans la Zone de Brillouin se fait dans des petits volumes. La précision des calculs dépend de la taille des ces

petits domaines qui est à son tour étroitement liée au nombre de subdivisions suivant les trois directions k_x , k_y et k_z . Pour augmenter la précision des calculs il faut diminuer le volume unitaire d'intégration donc augmenter le nombre de ces petits volumes c'est à dire le nombre de points k . Mais comme l'augmentation du nombre de points K améliore la qualité des résultats, elle augmente aussi le temps de calcul. Il faut donc trouver un compromis entre le nombre de points k et la durée des calculs, afin d'éviter des précisions insignifiantes pour des temps de calcul très longs. Donc comme on vient de le mentionner, la première source d'imprécision sur les résultats est la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin (grille de points k) utilisée dans le calcul. Pour une petite cellule il est raisonnable de prendre un nombre de points k suffisant (correspondant en général à une grille de (8x8x8) suivant les directions des trois translations primitives). Au fur et à mesure que l'on augmente la taille des supercellules on peut réduire la distribution des points k dans la zone de Brillouin. Même dans le cas extrême d'une très grande supercellule il est indiquée de prendre un minimum de 8 points k dans la zone de Brillouin [15]. Cette diminution du nombre de points k avec l'accroissement du volume de la boîte (cellule unité) fait que le temps de calcul à convergence comparable croît comme le carré plutôt que comme le cube du nombre d'atomes dans la boîte [16]. Un autre paramètre qui peut aussi influencer sur la qualité des résultats est la taille de la base dans laquelle sont exprimées les fonctions d'ondes. Comme nous utilisons les ondes planes comme bases, il est clair que une description complète de la fonction d'onde nécessite un nombre infini d'ondes planes. Mais souvent, seules les ondes planes correspondant à un vecteur d'onde \vec{k} inférieur à une certaine valeur donnée \vec{k}_{cut} contribuent de manière significative au calcul des différentes grandeurs physiques. Nous nous limitons donc dans nos calculs aux ondes planes dont l'énergie est inférieure à une valeur limite appelée énergie de coupure E_{cut} correspondant au vecteur d'onde \vec{k}_{cut} . Comme dans le cas du nombre de points k , cette valeur doit être aussi optimisée pour chaque système. Signalons qu' à ces deux paramètres optimisables, s'ajoute une autre source d'imprécision qui provient des pseudo-potentiels utilisés qui sont optimisés dans le code de calcul. On note parfois des changements non négligeables (variation d'énergie de quelques dixièmes d'eV) selon la nature des pseudo-potentiels employés. Ainsi des écarts importants entre les pseudos potentiels locaux et non locaux ont été enregistrés [17].

3.2.1 Détermination de la densité des points-K :

Afin d'améliorer la convergence et réduire le temps de calcul nous allons procéder à l'optimisation de l'échantillonnage de la zone de Brillouin. En particulier, pour déterminer la densité des points- k , nous avons étudié la convergence de l'énergie totale sur une maille conventionnelle comportant 5 plans du Pt(001) avec 2 plan de surface relaxés selon l'axe Z, en faisant varier le nombre de points k de 2 à 10. La figure 3 représente l'influence du nombre de k -points sur l'énergie totale du système Pt(001). Nous étudions la convergence énergétique selon le nombre de points k : Lorsque les valeurs de E diffèrent de 5.10^{-3} meV/atome, la convergence en points k pour la description de la zone de Brillouin est atteinte. Nous avons trouvé une convergence raisonnable de l'énergie pour un nombre de points k égale à (8x8x1). Cette conver-

gence de l'énergie a été ensuite vérifiée pour une maille conventionnelle double (2x2) avec un nombre de points k de (4x4x1). La figure 1 montre qu'à partir d'un nombre de points k de (8x8x1) l'énergie du système converge pour ne plus subir que de très faibles variations de l'ordre de 0.1 eV.

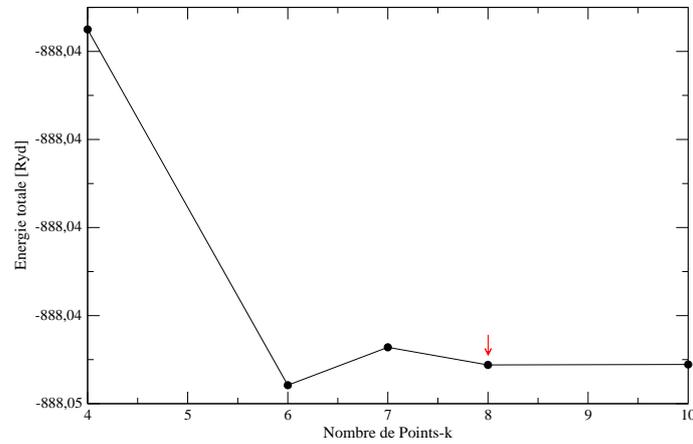


FIG. 3 – L'influence du nombre de points k sur l'énergie totale du système Pt(001).

3.2.2 Détermination de l'énergie de coupure :

Pour l'énergie de coupure on fixe le nombre de points k à (8x8x1) et on calcule l'énergie total du système en faisant varier E_{cut} de 20 à 45 Ryd par pas de 5 Ryd, la figure 4 représente l'évolution de l'énergie totale en fonction du E_{cut} . La convergence de l'énergie totale et de la géométrie selon le nombre de points k a été obtenue pour un modèle simple. Notre modèle correspond à une maille conventionnelle comportant 5 couches donc 10 atomes dont deux relaxé. L'influence du nombre de points k sur la valeur de l'énergie totale et la géométrie à l'équilibre indique que la zone irréductible de Brillouin est bien décrite avec un nombre de points k (8x8x1) pour un critère énergétique fixé à 40 Ryd et un critère géométrique fixé à 4.003Å. Ces critères seront utilisés pour l'ensemble de cette étude.

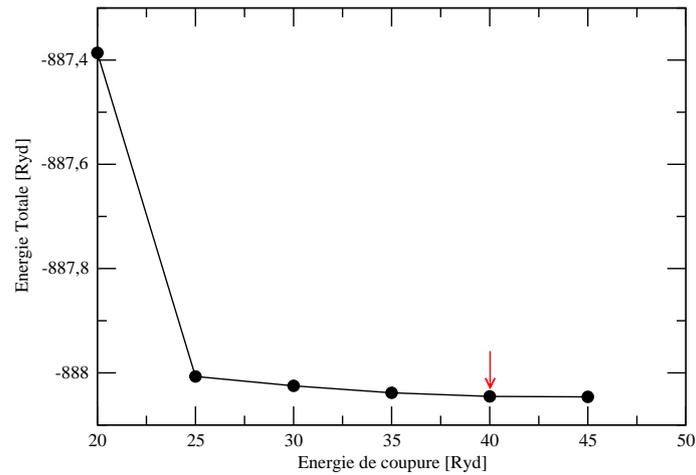


FIG. 4 – L'évolution de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure.

3.3 Etude de la molécule de CO :

Afin de construire la molécule CO et de calculer son énergie totale, nous avons mené une série de simulations en utilisant le code PWSCF avec toutes les modifications adéquates de précision qui concernent l'énergie de coupure qui est de 40 Ryd et la dimension de la boîte (on a utilisé une boîte de 20 uma). Après on a étudié le comportement de l'énergie totale du système CO en fonction de l'énergie de coupure (figure 5) et on remarque qu'à partir d'une énergie E_{cut} l'énergie totale du système CO converge pour ne plus subir de forte variation. Les résultats obtenus sont : $E_{tot} = -587.38$ eV, $d_{co} = 1.193 \text{ \AA}$ qui est élevé de 5.7% par rapport à la valeur expérimentale qui est de 1.128 \AA .

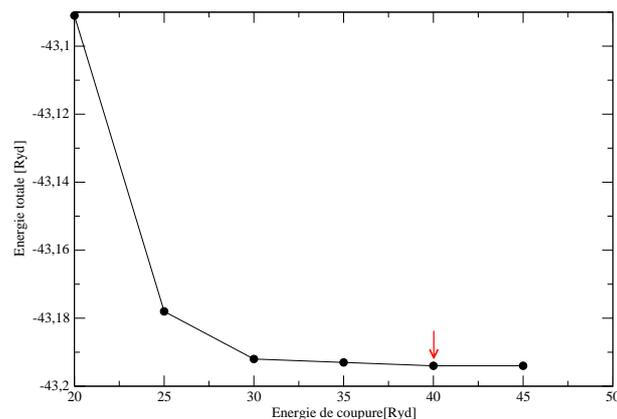


FIG. 5 – Influence de l'énergie de coupure sur l'énergie totale du système CO.

3.4 Le platine en surface :

3.4.1 Distance du vide :

La surface du platine est obtenue en imposant des conditions périodiques selon les 3 directions de l'espace. Afin d'obtenir une surface, il faut introduire une distance de vide ou distance inter-slab selon l'une des directions de l'espace en l'occurrence Z (Figure 6). La cellule unité ou la supercellule, dans l'espace direct, a alors une grande longueur selon cet axe, ce qui implique que dans l'espace réciproque cela correspond à une zone de Brillouin écrasée. On pourra donc utiliser beaucoup moins de k-points dans cette direction. Les couches supérieures et inférieures sont symétriques par rapport à la couche du milieu et situées à une distance d_v de cette dernière. L'étalonnage du système se fait de la manière suivante :

- Vérification de la relaxation des couches d'atomes en l'absence de la molécule de CO .
- Vérification de non-influence entre les slabs successifs selon la direction Z.

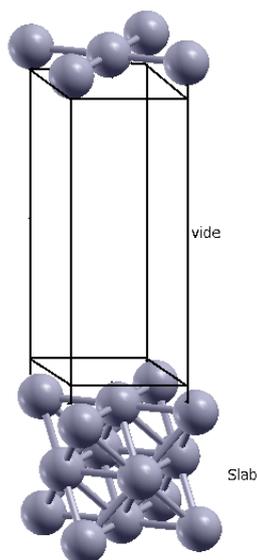


FIG. 6 – représentations des supercellules utilisées dans les calculs périodiques

3.5 Modélisation de la surface Pt(001) :

3.5.1 Détermination de la distance du vide :

Afin de modéliser une surface, il est nécessaire de ménager un espace où, il est possible de placer une molécule de CO pour mener à bien les calculs d'adsorption moléculaire. Or, la structure du calcul au sein du logiciel PWSCF implique des conditions périodiques selon les trois directions de l'espace X, Y, et Z. Cette zone

s'obtient en altérant la périodicité du système : au lieu de donner comme paramètre de répétition, la distance $2xd$ calculée précédemment selon l'axe Z , nous introduisons la distance d_v qui représentera la distance entre deux slabs successifs selon la direction concernée. Il faut alors vérifier que l'énergie du système ne dépend plus de la distance imposée. En effet, s'il y a dépendance, c'est qu'il y a interaction entre les deux slabs et par conséquent le calcul d'adsorption serait erroné. Les résultats obtenus (figure 7) montrent, qu'à partir d'une distance d'environ 10 \AA , l'énergie du système ne varie plus lorsque la distance augmente. Nous avons choisi pour la distance inter-slab une valeur correspondant à 3 fois le paramètre de réseau a , soit une valeur de 12.01 \AA . Cela correspond à une séparation entre la couche supérieure du slab 1 et la couche inférieure du slab 2 de 12.01 \AA .

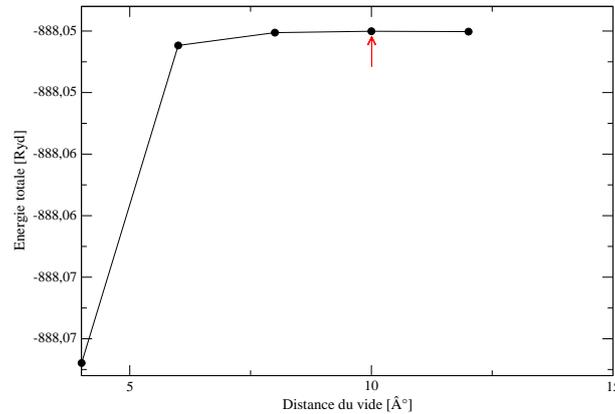


FIG. 7 – Variation de l'énergie totale du système en fonction de la distance d_v

3.6 Adsorption du CO sur la surface du Pt(001) :

Dans cette partie nous présentons des calculs en DFT de l'adsorption de la molécule du monoxyde de carbone (CO) sur la surface du platine Pt(001). Les calculs ont été fait pour un taux de couverture en CO de 50 % sur une supercellule d'une maille conventionnelle de trois plans. Lorsque le CO est adsorbé sur la surface du métal il se lie à la surface par l'atome de carbone, cela impliquerait que la molécule est orienté soit parallèlement ou perpendiculairement par rapport à la surface Pt(001). Des études spectroscopiques montrent que le CO adopte une gamme de géométries dans lequel il est préférentiellement coordonné à un, deux ou trois atomes métalliques. Ceci indique que la position latérale de la molécule doit être favorable à une adsorption et selon la surface du métal. Le monoxyde de carbone peut s'adsorber soit dans une forme moléculaire ou de façon dissociative, dans certains cas les deux états coexistent sur des plans de surface particulier à des gammes de temperature bien spécifiées. En revanche, sur les surfaces des métaux à partir du coté droit du bloc d (Pt, Au, ...) du tableau périodique l'interaction (CO-Métal) est principalement moléculaires, la force de l'interaction entre la molécule de CO et le métal est également beaucoup plus faible, donc le lien de M-CO peut être facilement

rompu et le CO désorbés de la surface en augmentant la température de surface sans induire la dissociation de la molécule[22].

3.6.1 sites d'adsorption du CO :

L'adsorption du monoxyde de carbone a été simulée à partir de plusieurs géométries initiales pour plusieurs sites possibles d'adsorption, la (Figure 8) représente une vue de dessus de l'ensemble des positions de la molécule CO dans la cellule unitée. Après minimisation, seuls trois types de géométries finales ont été observés sur notre surface de trois plans :

***Le site Top(T)** : est le positionnement au dessus de l'atome du platine de la couche supérieur , il présente généralement une forte répulsion et donc défavorable à une adsorption.

***Le site grand bridge(GB)** : Se situe entre deux atomes de la face supérieure. La distance le séparant des atomes de coin étant plus grande que pour le site en Top, il est moins attractif que le site petit bridge pour l'adsorption.

* **Le site petit bridge(PB)** : se situe entre deux atomes du platine diagonale de la face supérieure, l'espace au centre de ces deux atomes est suffisant pour un atome du carbone. A première vue, ce site semble favorable à une adsorption.

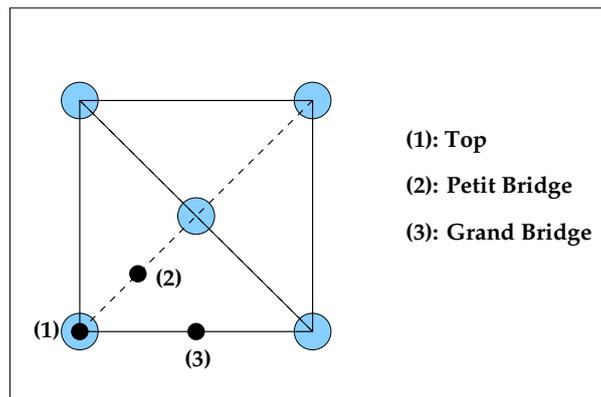


FIG. 8 – Représentation de la maille conventionnelle de Pt(001) avec les trois sites d'adsorption

3.6.2 Énergie d'adsorption :

Au niveau énergétique, les surfaces carbonées peuvent être caractérisées par l'énergie d'adsorption d'un atome de carbone. La valeur de cette énergie est donnée par la formule suivante :

$$E_{ads} = \frac{1}{N_c} (E_{co/pt} - E_{pt} - N_c E_{co})$$

avec :

E_{ads} :L'énergie d'adsorption.

N_c : Le nombre d'atomes de carbone de surface.

$E_{Pt/co}$: L'énergie totale du système (surface carburée optimisée).

E_{Pt} : L'énergie de la surface nue optimisée par la relaxation des plans.

E_{co} : L'énergie totale de CO.

ce qui implique l'importance de faire toutes les calculs de l'énergie totale en prenant les mêmes paramètres de de simulation (énergie de coupure 40 Ryd et le nombre de points-k). Dans nos calculs on prend une seule molécule de CO par maille $N_c = 1$ pour un taux de couverture de 50%.

3.6.3 Adsorption sur un Modèle de trois plans :

Pour calculer l'énergie de surface nue du platine Pt(001), nous utilisons un processus de minimisation de l'énergie du système lié au déplacement vertical (Relaxation) des atomes des couches inférieures et supérieures entre -1 et 1 Å. Nous représentons sur la (Figure 9) les déplacements perpendiculaires d_{ij} de la surface de trois couches avec un paln relaxé. Le minimum de l'énergie a été observé pour un déplacement de la première couche de la surface égale à 0.07Å par rapport à la deuxième couche, ce qui correspond à une relaxation de 3.89%.

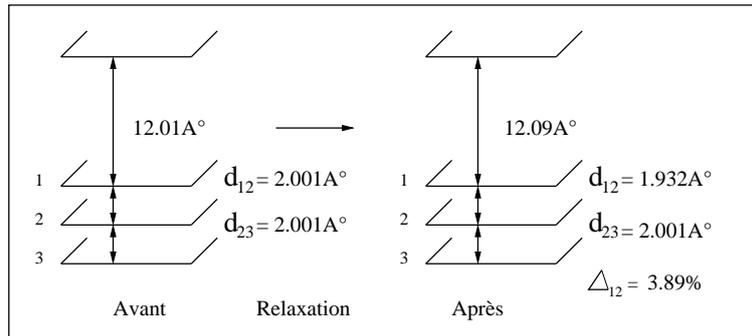


FIG. 9 – Détail des déplacements perpendiculaire d_{ij} de la surface de 3 plans

après avoir calculé l'énergie totale du monoxyde du carbone CO libre et celle du platine Pt(001) nue, nous avons mené les calculs en laissant relaxer le plan de surface de CO sur la subsurface (Pt) ensuite on relaxe les deux surfaces en même temps et l'énergie qui découle sera l'énergie totale du système Pt/CO, nous avons trouvé une énergie de -7834, 2 eV. Pour chaque site nous avons déterminé l'énergie totale correspondant aux interactions entre la molécule de CO et ce point précis de la surface. Le calcul se fait d'une manière itérative en déplaçant à chaque fois la molécule de CO afin de résoudre l'équation de schrödinger. Dès que l'éloignement de la molécule par rapport au plan de surface est suffisant l'énergie de système tend vers celle du slab de platine seul et celle de la molécule seul. En revanche, lorsque la distance d_{Pt-C} diminue, différentes fortes d'interactions apparaissent selon le site considéré, le tableau suivant résume tous les résultats qui ont été obtenues :

Paramètres	Top	Petit bridge	Grand bridge
E_{ads} [eV]	-1.76	-1.90	-1.36
$d_{Pt/C}$ [Å]	1.86	2.03	2.32
d_{CO} [Å]	1.15	1.17	1.18

Tableau 01 :Energie d'adsorption du CO adsorbé en sites Top,P.bridge et G.bridge sur Pt(001) et les distances Pt-C,C-O.

D'après les résultats du tableau nous remarquons que les énergies d'adsorption obtenue par les calculs indiquent que l'interaction du CO avec la surface Pt(001) est assez remarquable. Les énergies d'adsorption calculées sont comprises entre -1.36 eV et -1.90 eV. Le site ponté (petit bridge) est plus stable que les autres. En revanche le dépôt de la molécule sur la surface entraîne une diminution de la distance d_{CO} de 0.02Å. Les différentes positions obtenues du CO/Pt(001) sont illustrés par la figure 10.

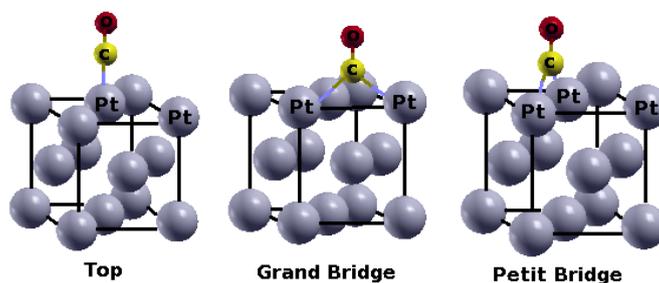


FIG. 10 – les différentes positions obtenues de CO sur le Pt(001).

3.6.4 L'adsorption de CO en fonction du taux de couverture :

Nous avons étudié l'adsorption des molécules de monoxyde de carbone CO sur une surface de platine Pt(001) d'une maille conventionnelle double (figure 11) avec plusieurs taux de couverture (12.5%, 25 %, 50%, 62.5%) où les molécules de CO

occupent un seul type de site d'adsorption, la figure 12 montre les différentes positions symétriques sur les deux types stable d'adsorption (Top, petit bridge) d'une surface non polluée par d'autres molécules, les énergies d'adsorptions et les longueurs des liaisons C-O et Pt-CO sont inscrites dans le tableau ci-dessous.

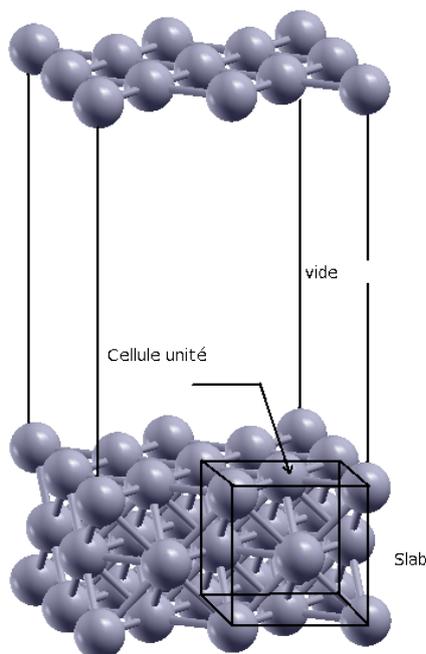


FIG. 11 – Schéma de la maille conventionnelle double utilisée dans les calculs d'adsorption en fonction du taux de couverture.

D'après la figure 13 on remarque que l'énergie d'adsorption est proportionnelle au taux de couverture en CO est le système tend vers un état instable car la valeur l'énergie d'adsorption augmente en fonction du taux de couverture. Ceci peut être expliqué par l'existence d'une forte répulsion entre la molécule latérale adsorbée et les autres molécules adjacentes. Cette constatation est valable pour les deux types de sites d'adsorption, sauf que nos résultats montrent que l'adsorption sur des sites petit bridge (PB) est plus favorable à l'adhésion sur un site top. Cette stabilité relative peut être expliquée par le nombre de liaisons. En effet dans le cas du site PB le cortège électronique de l'atome de carbone peut interagir avec ceux des 2 atomes de platine proches voisins. On remarque aussi d'après le tableau 2, que la molécule du monoxyde de carbone se comporte comme une seule entité car les distances C-O ne changent pas (1.15 Å pour TOP et 1.17 Å pour PB). On peut aussi voir que l'influence de l'adhésion du CO sur la structure du platine est négligeable, car les distances inter-atomiques restent pratiquement inchangées.

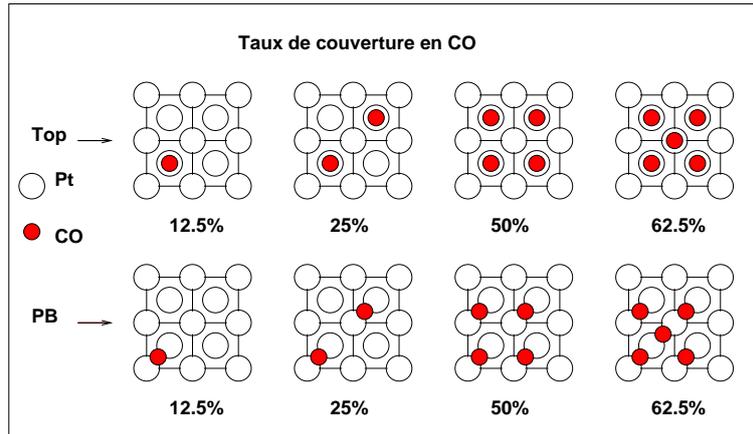


FIG. 12 – Taux de couverture en CO sur le Platine Pt(001)

Taux %	Sites D'adsorp	E_{ads}	Pt-C (Å)	C-O (Å)
12.5	Top	-1.77	1.85	1.15
	P Bridge	-2.04	2.03	1.17
25	Top	-1.70	1.86	1.154
	P Bridge	-1.96	2.03	1.17
50	Top	-1.59	1.86	1.15
	P Bridge	-1.85	2.03	1.17
62.5	Top	-1.42	1.86	1.15
	P Bridge	-1.63	2.03	1.17

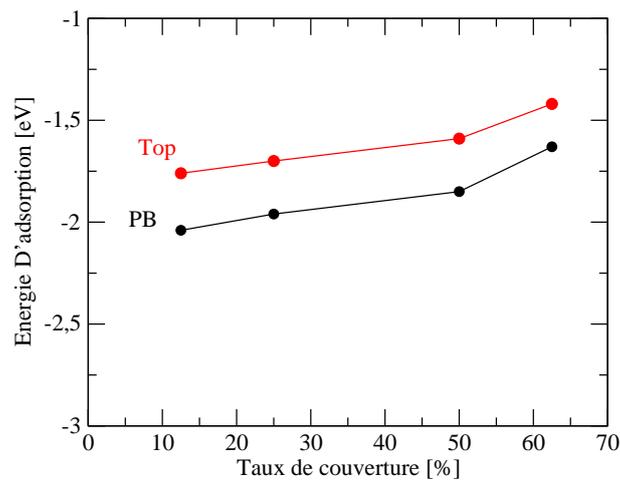
Tableau 02 :Energie d'adsorption du CO adsorbé en sites Top,P.bridge et G.bridge sur Pt(001) et les distances Pt/C,C/O en fonction du taux de couverture.

FIG. 13 – Représentation de l'énergie d'adsorption sur les sites Top et PBridge en fonction du taux de couverture.

3.7 CONCLUSION GÉNÉRALE :

L'objectif de ce travail consistait à étudier l'adsorption de la molécule du monoxyde de carbone sur la surface du Pt(001), cette molécule toxique est abondante dans la nature . Il est donc nécessaire d'étudier cette surface du métal et les sites d'adsorption susceptibles à adsorbé de CO en vue d'une réaction catalytique. Pour les simulations, nous avons utilisé la méthode de la structure électronique basée sur les premiers principes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory), les fonctions d'ondes projetées sur la base dondes planes, et les pseudo potentiels de Vanderbilt. Ces simulations ont été faites à l'aide du code quantum Espresso dans l'approximation GGA.

En première étape nous avons commencé nos calculs par une étude préliminaire pour optimiser les différentes paramètres du code pouvant donner une meilleure description du système, comme le paramètre de maille, l'énergie de coupure des fonction d'ondes et la densité de points k. En effet, notre procédure d'optimisation est basé sur le critère de minimisation de l'énergie totale. Nous avons trouvé que la molécule de CO est adsorbée sur trois sites possible petit bridge, top et grand bridge de la surface Pt(001) avec des énergies d'adsorption de -1.90 eV,-1.76 eV, -1.36 eV respectivement, ce qui implique que la position la plus stable est celle du petit bridge qui correspond a la plus basse énergie (-1.90 eV). Ces résultats est obtenus avec une maille conventionnelle de 3 plans et d'un taux de couverture de 50 %.

En deuxième étape, nous avons procéder aux calculs de l'adsorption de CO/Pt pour des taux de couverture 12.5, 25, 50, 62.5 %. nous avons trouvé que le site d'adsorption ponté (petit bridge) est plus stable que le site en top. Pour ce site ponté l'énergie d'adsorption décroît lorsque le taux de couverture augmente ce qui exprime l'existence des forces de repulsions entre les molécules . Ces énergies d'adsorption faibles peuvent s'interpréter dans le cadre de la physisorption, car la plupart des valeurs de l'énergie d'adsorption obtenues sont inférieures à 0.5 eV.

En fin comme perspective de ce travail on cite :

- Etude de l'adsorption du CO sur d'autres surfaces du platine :Pt(110) et Pt(111).
- Etude de l'adsorption du CO_2 , H_2 , N_2 ... etc sur les différentes surfaces du platine : Pt(001),Pt(110) et Pt(111).
- Etude de la structure électronique de la molécule de CO et du platine après l'adsorption

ANNEXE

L'UTILISATION DU CODE DE PWSCF :

Fichiers d'entrée :

Nous allons examiner le fichier d'entrée Pt.scf.in, qui est contenue dans le script que nous avons utilisé pour faire nos calculs .Il s'agit d'un fichier d'entrée pour le platine dans sa forme cubique à face centrée (les numéros de ligne sont ajoutés à titre de référence) :

```

(1)  Control
(2)      calculation = 'scf'
(3)      restart-mode='from-scratch'
(4)      prefix='Ptbulk'
(5)      tstress = .true.
(6)      tprnfor = .true.
(7)      pseudo-dir = '/usr/local/espresso-4.0/pseudo'
(8)      outdir = './'
(9)  //
(10) System
(11)      ibrav= 6, celldm(1) =7.566, nat= 2, ntyp= 1
(12)      ecutwfc =40 , ecutrho = 400 , nbnd=94,
(13) //
(14) Electrons
(15)      diagonalization='david'
(16)      mixing-mode = 'plain'
(17)      mixing-beta = 0.7
(18)      conv-thr = 1.0d-8
(19) //
(20) ATOMIC-SPECIES
(21)      Pt 195.080 Pt.pbe-van.UPF
(22) ATOMIC-POSITIONS
(23)      Pt 0.00 0.50 1.50          0 0 1
.       Pt 0.50 0.00 1.50          0 0 1
.       Pt 0.50 0.50 1.00          0 0 0
.       Pt 0.00 0.00 1.00          0 0 0
.       Pt 0.00 0.50 0.50          0 0 0
.       Pt 0.50 0.00 0.50          0 0 0
.       Pt 0.50 0.50 0.00          0 0 0
(24)      Pt 0.00 0.00 0.00          0 0 0
(25) K-POINTS automatic
(26)      8 8 1 0 0 0

```

Ligne 1-8 : le bloc de contrôle.

Ligne 2 : calcul = 'scf' raconte que ce sera un calcul de champ auto-cohérent.

Ligne 3 : `restart-mode = 'from-scratch` , déclare que nous allons générer une nouvelle structure.

Ligne 4 : `prefix = Ptbulk`, déclare le nom du fichier préfixe à utiliser pour les fichiers temporaires.

Ligne 5 : `tstress = true`..est un drapeau pour calculer les contraintes.

Ligne 6 : `tprnfor = true`..est un drapeau pour calculer les forces.

Ligne 7 : `pseudo-dir` définit l'emplacement du répertoire où vous stockez les pseudo-potentiels.

Ligne 8 : `= './'` outdir définit l'emplacement des fichiers temporaires. Cela devrait toujours être un disque

Ligne 9 : `/` indique la fin d'un bloc.

Les lignes 10-13 : le bloc système

`Ibrav#` - donne le système cristallin.`ibrav = 2` est une structure cubique face centrée. Il est utilisé parce que la symétrie de la structure permet de réduire le nombre de calculs que vous devez faire. Si vous avez besoin d'autres systèmes cristallins, consultez le manuel PWSCF.

`celldm` - définit les dimensions de la cellule. Vous serez modifier ce paramètre. `Celldm` est en unités atomiques, ou Bohrs. La valeur dépendra du réseau de Bravais de la structure . Pour FCC, `celldm (1) = a`. Dans les systèmes des cubes, $a = b = c$.

`nat` - nombre d'atomes .

`.Ntyp #` - nombre de types d'atomes

`ecutwfc` - l'énergie de coupure pour les pseudo-potentiels. Celui-ci est important, nous allons changer ce paramètre.

Lignes 14-19 : Le bloc électrons

`diagonalisation` - diagonalisation méthode. On utilise la valeur par défaut pour le moment.

`mixing-beta` - facteur de mélange.

`Mixing-mode *` - Méthode de mélange.

`Conv-thr *` - seuil de convergence. On utilise la valeur par défaut pour le moment.

Lignes 20-21 : déclaration des espèces d'atomes. Après le mot-clé `ATOMIC-SPECIES`, pour chaque `ntyp` entrer : symbole atomique poids atomique pseudo-potentiel"

Lignes 22-24 : positions atomique. Après le mot-clé `ATOMIC-POSITIONS`, pour chaque `nat` entrer "xyz symbole atomique" où x,y,z sont donnés à titre fractionnée coordonnées de la cellule classique.

Lignes 25-26 : sélection k-point. Après la `K-POINTS`, "automatique" PWSCF générer automatiquement une grille de k-point. Le format de la ligne suivante est `Nkx offz nky offx NKZ offy` où * `nk` est le nombre d'intervalles dans une direction et à l'extérieur * est le décalage de l'origine de la grille.

fichier output :

Le début sera simplement récapituler la configuration qui est calculé. Ensuite, il ya quelques informations sur les pseudo-potentiels que PWSCF viens de lire, la partie suivante nous indique sur les énergies intermédiaires et les nouvelles positions des atomes (relaxation) que PWSCF calcule, avant le calcul est en convergence. Vers

la fin, il y aura quelque chose comme par exemple :

```
! total energy          = 22.51880584 Ryd
```

Commandes utilisés :

Pour afficher les energies :**grep ! fichier out.**

Pour lancer le calcul :**pw.x < fichier input> fichier output**

Pour visualiser la structure sur xcrysden :**xcrysden --pwi nom du fichier.in**

Pour visualiser la structure sur xcrysden :**xcrysden --pwo nom du fichier.out**

Conversions :

1 bohr = 1 a.u. (atomic unit) = 0.529177249Å.

1 Rydberg (Ryd) = 13.6056981 eV

1 eV = 1.60217733 x 10⁻¹⁹ Joules

Bibliographie :

- [01] P. Hohenberg and W. Kohn Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rev.136 :B, 864 (1964).
- [02] W. Kohn and L.J. Sham Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects Phys. Rev. 140 :A, 1133 (1965).
- [03] M.C. Payne, M.P. Teter and D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos Iterative minimisation techniques for iterative *ab initio* total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients Rev. Mod. Phys. 64, 1045 (1992).
- [04] R.M. Martin Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods Cambridge University Press (2004).
- [05] J.P. Perdew, Y.Wang Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy Phys.Rev.B 45, 13244 (1992).
- [06] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof Generalized Gradient Approximation Made Simple Phys.Rev.Lett.77, 3865 (1996).
- [07] C. Kittel Introduction à la physique de l'état solide John Wiley et Sons, 8 ed.(2005).
- [08] H.J. Monkhorst, J.D. Pack Special points for Brillouin-zone integrations Phys. Rev.B 13, 5188 (1976).
- [09] H. Chermette , Coordination Chemistry Reviews 178-180 ,(1998), 699.
- [10] Franck Rabilloud, thèse de doctorat, Etude théorique et expérimentale des agrégats de bromure d'argent, Université de Paul Sabatier Toulouse III, (2000).
- [11] M. van Faassen, K. Burke, Chemical Physics Letters 431, (2006), 410.
- [12] D.Vanderbilt, Phys.Rev.B, 41 7892 (1990)
- [13] G.Kresse, D.Joubert, Phys.Rev.B, 59 1758-1775 (1999)
- [14] wikipedia
- [15] Alemany M M G, Gallego L J and Gonzalez D J 2004 Phys.Rev.B 70 134206
- [16] Crocombette J P 2005, habilitation, Universit de Marne la Vall
- [17] Knider F, Hugel J and Postnikov A V 2007 J. Phys : Condens. Matter 19 196105
- [18] P.S.Moussounda, M.F.Haroun, B.M'Passi-Mabiala, P.Légaré, Surf.Sci.594, 231(2005)
- [19] P.Légaré, P.S.Moussounda, M.F.Haroun, Surf.Sci.600, 2938(2006)
- [20] P.S.Moussounda, M.F.Haroun, G.Rakotoveloa, P.Légaré, Surf.Sci.(2007)
- [21] ž.Crljen, P.Lazič, Šokčević, R.Brako, Phys.Rev.B 68, 195411(2003)
- [22] www.nanomat-master.eu/pdf/CO-ads.pdf

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude de l'adhésion de la molécule CO sur la surface Pt(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/Pt(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, Pt, adsorption.

Abstract

The aim of this work is the study of the adhesion of the CO molecule on the Pt(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/Pt(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, Pt, adsorption.