

## Résumé

Les simulations quantiques avec le programme VASP permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques et dynamiques de la matière. En parallèle avec les avancées des expériences en science des surfaces. L'étude de l'adsorption de CO/Pt(111) a été effectuée en vue de réaliser des applications catalytiques, les études théoriques à base de la théorie de fonctionnelle de densité (DFT, dites aussi méthodes ab-initio) connaissent un développement considérable dans le but de reproduire et comprendre la formation des structures compliquées de la matière à une échelle atomique.

Dans ce travail, nous exposerons les différents résultats entrepris par calculs DFT, dans une version pseudopotentiel PAW sur les surfaces avec et sans défauts. Notre travail consiste à simuler une surface de Pt(111) puis étudier l'adsorption de la molécule de CO en donnant une importance particulière aux différentes propriétés structurales et électroniques.

**MOTS CLÉS :** VASP, DFT, CATALYSE, CO, DÉFAUT, Pt(111), ADSORPTION.

# Remerciements

*J'adresse mes remerciements à l'ensemble du personnel du laboratoire de physique et chimie quantique, pour l'environnement de travail qu'ils m'ont offert tout au long de mon stage.*

*Je tiens à remercier Madame F.SAAD, maitre de conférences à l'UMMTO mon encadreur pour ses conseils avisés, sa disponibilité et surtout pour la confiance qu'elle m'a accordée, Sa grande culture scientifique et ses suggestions toujours très précieuses et pertinentes qui mon beaucoup apportées au cours de ces 4 mois d'initiation à la recherche.*

*Je remercie mes compagnons de tous les jours notamment Ahcène pour son soutiens et ses encouragements, son grand sens de l'humour qui m'ont motivé à aller de l'avant et un grand merci au frère Marzouk pour les longues heures de discussion scientifique, les critiques, les encouragements, son grand humanisme et son impact sur ma vie, merci pour cette agréable compagnie et surtout d'avoir supporté mes humeurs au quotidien.*

*Je tiens à exprimer ma vif reconnaissance à Monsieur S.BOUARAB, professeur à l'UMMTO pour les connaissances qu'il m'a légué que ce soit en programmation ou en simulation qui m'ont permis d'affronté le thème et réaliser mes calculs avec une facilité inouïe, sans parler de son sérieux et abnégation pendant les cours qui laisseront sans doute un impact positif dans ma carrière de physicien.*

*Toute ma gratitude à madame F.BOUARAB enseignante au département de physique pour les encouragements, les discussions scientifiques bénéfiques et conseils riches le long de mon séjour au laboratoire.*

*Je tiens à remercier Monsieur M.BENAKKI, professeur à l'UMMTO d'avoir accepté d'être président du jury.*

*Je remercie mon professeur de physique du secondaire Ramdane SAADOUD pour ses encouragements, mes proffands respects vont également à mes camarades de classe et de parcours pour les moments de joies que j'ai partagé en leurs compagnie.*

*Un immense merci à tous mes amis qui m'ont soutenu pendant les périodes défficles, sans eux je serai sans doute pas la aujourd'hui merci à vous tous Yaniss, Karim, Nassim, Salim ,Mourad et sans parler des encouragements de Noureddine, je ne vous oublierai jamais.*

*Je conclurai ces remerciements avec une pensée pour ma famille, mes parents, mes frères, qui m'ont beaucoup aidé pour mener à bien mes études, particulièrement ma chère et magnifique mère que j'aime plus que tout dans ce monde, merci pour ta compréhension de toutes les décisions difficiles que j'ai dû prendre et ton soutiens inconditionnels pendant les périodes de détresses que j'ai enduré, que dieu te bénisse maman.*

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Théorie de la fonctionnelle de la densité et application</b>	<b>4</b>
1.1	Introduction . . . . .	4
1.2	Problème à N-corps . . . . .	4
1.3	L'approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	5
1.4	Approximation de Hartree . . . . .	5
1.5	Approximation de Hartree-Fock . . . . .	6
1.6	Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	6
1.6.1	Bases de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité . . . . .	6
1.6.2	Théorèmes de Hohenberg et Kohn . . . . .	6
1.6.3	Les équations de Kohn-Sham . . . . .	7
1.6.4	La fonctionnelle d'échange-corrélation . . . . .	8
1.6.5	Résolution des équations de Kohn-Sham . . . . .	8
1.7	Les pseudopotentiels . . . . .	9
1.7.1	Pseudopotentiel à norme conservée . . . . .	9
1.7.2	Pseudopotentiel ultra-doux . . . . .	9
1.8	Code de calcul VASP . . . . .	9
1.8.1	Description . . . . .	9
1.8.2	Mode d'utilisation . . . . .	10
1.9	Conclusion . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Étude théorique de l'adsorption de la molécule CO sur la surface platine(111)</b>	<b>12</b>
2.1	Introduction . . . . .	12
2.2	Études préliminaires . . . . .	12
2.2.1	Cristallographie de la surface Pt(111) . . . . .	12
2.2.2	Calcul en volume : détermination du paramètre de maille . . . . .	14
2.2.3	Calcul en surface . . . . .	15
2.3	Modélisation de la supercellule . . . . .	15
2.3.1	L'épaisseur du film (slab) . . . . .	15
2.3.2	Influence du vide . . . . .	16
2.3.3	Maillage de l'espace réciproque en point k . . . . .	16
2.3.4	Énergie de coupure . . . . .	17

2.4	Étude de la surface Pt(111) . . . . .	18
2.4.1	Relaxation et reconstruction de la surface Pt(111) . . . . .	19
2.4.2	Structure électronique . . . . .	19
2.5	Adsorption de la molécule CO . . . . .	20
2.5.1	Rappels et applications . . . . .	20
2.5.2	Paramètres structuraux . . . . .	22
2.5.3	Structure électronique . . . . .	22
2.6	Conclusion . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Étude de l'adsorption de la molécule CO sur la surface Pt(111) avec défauts</b>	<b>25</b>
3.1	Introduction . . . . .	25
3.2	Détails des calculs . . . . .	25
3.3	Coadsorption du système CO/Au sur la surface propre Pt(111) . . . . .	26
3.3.1	Structure électronique . . . . .	26
3.4	Adsorption de la molécule CO sur la surface Pt(111) avec défaut de substitution	27
3.4.1	Structure électronique . . . . .	28
3.5	Adsorption de la molécule CO sur la surface de Pt(111) avec monolacune . . .	29
3.5.1	Structure électronique . . . . .	30
3.5.2	Conclusion . . . . .	31

# Liste des tableaux

2.1	Propriétés physiques du platine à l'état massif. . . . .	13
2.2	Propriétés physiques de l'or à l'état massif. . . . .	13
2.3	Distances inter-plans pour la surface Pt(111) après relaxation. . . . .	19
2.4	Énergies d'adsorption en (eV) de la molécule CO sur la surface de Pt(111) pour les différents sites de haute symétrie, comparés à d'autres calculs. . . . .	21
2.5	Comparaison entre les distances inter-atomiques en (Å) après adsorption de la molécule CO sur la surface Pt(111). . . . .	22
3.1	Énergies d'adsorption en (eV) de l'atome Au sur la surface Pt(111). . . . .	26
3.2	Énergies de coadsorption en (eV) du système CO/Au en hollow cfc sur la surface Pt(111). . . . .	26
3.3	Distances inter-atomiques en (Å) après coadsorption de la molécule CO en hollow cfc sur le système Au/Pt(111). . . . .	26
3.4	Énergies d'adsorption en (eV) de la molécule CO sur les différents sites de la surface Pt(111) avec défaut de substitution d'un atome Pt par Au. . . . .	28
3.5	Distances inter-atomiques en (Å) après adsorption de la molécule CO en hollow hcp sur la surface Pt(111) avec défaut de substitution d'un atome d'or. . . . .	28
3.6	Énergies d'adsorption en (eV) de la molécule CO sur la surface de Pt(111) avec monolacune. . . . .	30
3.7	Distances inter-atomiques en (Å) après adsorption de la molécule CO sur la surface Pt(111) avec monolacune. . . . .	30

# Table des figures

2.1	Énergie totale en fonction du paramètre de maille de Pt pour différents pseudo-potentiels. . . . .	14
2.2	Erreur relative en fonction des plans du slab. . . . .	15
2.3	Énergie totale du système en fonction du nombre des plans du vide. . . . .	16
2.4	Énergie totale du système en fonction du maillage en points k. . . . .	17
2.5	Énergie totale du système en fonction de l'énergie de coupure. . . . .	18
2.6	Densité d'états projetée (d-PDOS) du Platine en volume et surface. . . . .	20
2.7	Densité d'états projetée (d-PDOS) du Pt en surface avant et après adsorption de la molécule CO en hcp. . . . .	23
3.1	Densités d'états projetée (d-PDOS) du Pt avant et après coadsorption de la molécule CO en hollow cfc sur le système Au/Pt(111). . . . .	27
3.2	Densité d'états projetée (d-PDOS) du Pt après adsorption de la molécule CO en hollow hcp sur le système Pt(111) avec un défaut d'atome d'or. . . . .	29
3.3	Densités d'états projetée (d-PDOS) du Pt après adsorption de la molécule CO en bridge 1 sur la surface Pt(111) avec monolacune. . . . .	31
4	Modélisation de la supercellule avec le code VASP. . . . .	33
5	Sites d'adsorption de haute symétrie sur une surface Pt(111) propre. . . . .	34
6	Adsorption de la molécule CO en hcp sur la surface Pt(111). . . . .	35
7	Adsorption de la molécule CO en cfc sur le système Au/Pt(111). . . . .	36
8	Adsorption de la molécule CO en hollow hcp sur la surface Pt(111) avec défaut de substitution d'un atome d'or. . . . .	37
9	Adsorption de la molécule CO sur la surface Pt(111) avec monolacune. . . . .	38

# Introduction générale

Le modèle du solide infini néglige la surface, mais décrit généralement très bien les propriétés globales du matériau, car elles sont le résultat des contributions individuelles de chacun des atomes du solide. Par conséquent, les propriétés de surface n'apparaissent généralement qu'en utilisant des techniques expérimentales particulièrement sensibles aux atomes de surface, ou en considérant des processus qui dépendent spécifiquement de ces atomes, comme la croissance cristalline, l'adsorption, l'oxydation, la corrosion, la friction ou la catalyse hétérogène, qui ne peuvent être décrits par le modèle du cristal infini. C'est la raison pour laquelle la physique des surfaces possède une importance particulière car tout corps interagit avec le milieu extérieur à travers la surface qui le délimite. Or les atomes se trouvant à la surface présentent une coordinance moins importante que ceux situés au cœur de ce système (bulk), donc ces atomes vont conférer à la surface des propriétés tout à fait spécifiques. Ce qui a pour conséquences, entre autres, que les systèmes condensés ont tendance, pour minimiser leur énergie libre de surface, à diminuer l'étendue de cette surface, à réagir avec les molécules pour former une couche d'adsorption.

Comme les atomes de surface ayant moins de voisins que leurs homologues du volume, les électrons proches de la surface ne ressentent pas le même potentiel que dans le volume. La densité électronique locale, la structure électronique et les propriétés physico-chimiques du volume sont modifiées à la surface à cause des brusques variations du potentiel que subit les électrons au voisinage d'une surface, des états électroniques spécifiquement localisés dans cette région peuvent apparaître et la valeur de la bande interdite ne sera pas celle du volume. Il s'avère donc essentiel de décrire, comprendre et modéliser le comportement des électrons en surface. En effet, dans tout assemblage d'atomes (molécules, surfaces), les électrons assurent la cohésion de l'édifice atomique et détermine l'essentiel de ses propriétés physiques. Donc la connaissance détaillée de sa structure électronique est primordiale.

Ces propriétés que procure la surface jouent un rôle important dans divers domaines, allant de la chimie à la géologie. Ainsi, certaines réactions chimiques, sont accélérées, ou favorisées, grâce à la surface de certains solides, ce phénomène, la catalyse hétérogène, revêt une importance cruciale notamment dans la technologie de tous les jours.



# Motivations

Plus de 80% de la production industrielle en chimie comprend au moins une étape catalytique, que ce soit en pétrochimie, cosmétique ou production de médicaments. La quasi-totalité de ces procédés utilisent un catalyseur hétérogène.

Le platine est l'un des métaux les plus utilisés dans différentes applications en catalyse hétérogène. La catalyse des gaz toxiques (CO, NO) d'origine automobile est d'une grande importance car ils sont responsables des pluies acides et provoque des problèmes respiratoires. Le contrôle et la diminution de leur émission sont un enjeu crucial, Alors une application a vu le jour, c'est les pots catalytiques automobiles qui sont un exemple démonstratif de ce qu'il est possible de faire dans ce domaine. Le procédé catalyseur permet d'abaisser les teneurs des trois polluants majeurs (CO, HC, NO) au-dessous des teneurs fixées par les normes des Nations Unies.

Nous avons donc affaire à un secteur en plein développement qui rassemble des scientifiques d'horizons très divers (des métallurgistes, physico-chimistes, physiciens du solide, électroniciens, électrochimistes, etc.) et qui trouve des applications dans ces différents domaines.

Le travail réalisé dans ce manuscrit s'inscrit dans une logique de compréhension et d'amélioration des propriétés catalytiques du platine.

# Méthodologie

Pour comprendre les processus catalytiques, à l'échelle atomique nous avons fait appel aux calculs numériques (dit ab-initio) en utilisant le code VASP, ce dernier est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité qui sera détaillée dans la suite de ce manuscrit.

Notre travail sera scindé en 3 chapitres : le premier chapitre comprendra une première partie exclusivement dédiée aux principes fondamentaux de la DFT et une seconde partie décrira le code VASP utilisé pour les simulations. Le deuxième chapitre sera divisé en deux parties, la première partie comprendra des rappels cristallographiques sur la surface Pt(111) et les choix des paramètres de calculs, notamment le paramètre de maille, le pseudopotentiel, la grille de points  $k$ , le slab, vide et l'énergie de coupure.

Ce deuxième chapitre est aussi consacré à la modélisation et à l'étude de la surface Pt(111) avec les différents phénomènes engendrés, comme la relaxation, la reconstruction de surface. Nous clôturerons avec l'adsorption de la molécule CO sur la surface de Pt(111).

Le troisième chapitre, comportera trois parties : coadsorption de CO-Au sur le Pt(111), adsorption de la molécule CO sur la surface de Pt(111) avec défaut de substitution. Nous terminerons par l'adsorption de la molécule CO sur la surface de Pt(111) en présence d'une lacune. Enfin, nous terminerons notre travail avec une conclusion générale en énumérant les perspectives et leurs impacts sur des applications technologiques.

# Chapitre 1

## Théorie de la fonctionnelle de la densité et application

### 1.1 Introduction

Parmi les méthodes ab initio disponibles, la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) formulée à la base par Thomas et Fermi[1], permet la résolution de l'équation de Schrödinger polyélectronique en la simplifiant en un système d'équations mono-électroniques, d'ailleurs elle s'est imposée comme une méthode quantique adaptée pour la détermination des propriétés électroniques des métaux de transition.

### 1.2 Problème à N-corps

La compréhension des propriétés structurales des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger, [2] pour un tel système est difficile voire impossible analytiquement.

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

H est l'opérateur hamiltonien,  $\Psi$  est la fonction d'onde et E est l'énergie totale du système.

Un solide est une collection de particules lourdes chargées positivement (noyaux) et de particules légères chargées négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de (N+ZN) particules en interaction. C'est un problème à plusieurs corps [3], l'hamiltonien exact pour ce système est :

$$H_T = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (1.2)$$

$T_n$  et  $T_e$  sont les énergies cinétiques des électrons et des noyaux,  $V_{nn}$  l'énergie potentielle d'interaction noyaux-noyaux,  $V_{ne}$  l'énergie potentielle d'interaction électrons noyaux et  $V_{ee}$

l'énergie potentielle d'interaction électron-électron.

Les valeurs propres de l'équation 1.1 ne peuvent être calculées de façon exacte, à cause des interactions électroniques, ce qui nous amène à faire des approximations.

### 1.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

Comme il y a une grande différence de masse entre les noyaux et les électrons, une différence d'échelle de temps entre les mouvements électroniques et nucléaires est enregistrée. Il est possible de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons [4] et d'écrire la fonction d'onde comme le produit de deux fonctions d'onde, l'une nucléaire et l'autre électronique :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi(\vec{R})_{nucl} \Psi(\vec{r})_{elec} \quad (1.3)$$

$\Psi(\vec{R})_{nucl}$  est la fonction d'onde associée aux noyaux et  $\Psi(\vec{r})_{elec}$  est la fonction d'onde associée aux électrons avec les noyaux fixés dans la position  $\vec{R}$ . L'énergie totale s'écrit :

$$E = E_{nucl}(\vec{R}) + E_{elec}(\vec{r}) \quad (1.4)$$

Cette approximation est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.

### 1.4 Approximation de Hartree

Dans cette approximation [5] chaque électron est indépendant de l'autre. La fonction d'onde totale  $\Psi$  est le produit de fonctions d'ondes mono-électronique  $\psi_i$ . On obtient une équation de Schrödinger pour chaque fonction d'onde  $\psi_i$  connue sous le nom d'équation de Hartree.

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_i(\vec{r}) + V_{eff} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.5)$$

Le premier terme de cette équation est l'énergie cinétique de l'électron, le deuxième exprime le potentiel effectif que subit l'électron sous l'influence du noyau et les autres électrons. Ce dernier doit prendre en compte l'interaction électron-noyau décrite par l'équation :

$$V_N(\vec{r}) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} \quad (1.6)$$

ainsi que l'interaction électron-électron qui considère que l'électron se déplace dans un potentiel  $V_H$  qui s'exprime par :

$$V_H(\vec{r}) = -e \int d^3 r' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.7)$$

Ce potentiel 1.7 décrit l'interaction d'un électron soumis aux autres électrons représentés par une densité de charge  $\rho(\vec{r})$  (méthode de champ moyen). Les fonctions propres permettent de calculer la nouvelle densité électronique :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^{occ} \psi_i(\vec{r})^* \psi_i(\vec{r}) \quad (1.8)$$

C'est un processus auto-cohérent puisque la fonction d'onde, la densité électronique et le potentiel sont interdépendants.

## 1.5 Approximation de Hartree-Fock

Ici on prend en compte le principe d'exclusion de Pauli qui considère l'antisymétrie de la fonction d'onde d'un système électronique quantique. Pour décrire une nouvelle fonction d'onde, on fait intervenir le déterminant de Slater [6].

L'équation de Schrödinger pour un électron devient :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_i(\vec{r}) + V_{eff} \psi_i(\vec{r}) - \sum_j d^3 r' \rho(r') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(r')^* \psi_i(r') \psi_j(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.9)$$

Pour l'ensemble des électrons, ces équations sont connues sous le nom d'équations de Hartree-Fock [7], La présence du troisième terme est une correction par rapport à l'approche de Hartree, c'est le potentiel d'échange non-local [8], qui provient de l'anti-symétrie de la fonction d'onde.

## 1.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité

### 1.6.1 Bases de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La DFT est une des méthodes quantiques dite de premier principe employées pour la détermination des grandeurs physiques d'un système contenant un grand nombre d'électrons. Son principe consiste à reformuler un problème quantique à N corps, en un problème monocorps avec la densité électronique comme unique variable.

### 1.6.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Ces auteurs ont démontré [9] qu'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur, son état fondamental non dégénéré est complètement déterminé par sa densité électronique au lieu de sa fonction d'onde.

**Théorème 1.** *La densité électronique  $\rho_0(\vec{r})$  associée au niveau fondamental d'un système de  $N$  électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{EXT}(\vec{r})$  détermine de façon unique ce potentiel et toutes les propriétés du système sont déterminées à partir de  $\rho_0(\vec{r})$ .*

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{EXT}(\vec{r})d\vec{r} \quad (1.10)$$

$\int \rho(\vec{r})V_{EXT}(\vec{r})d\vec{r}$  représente l'interaction noyaux-électrons,  $F[\rho(\vec{r})]$  est une fonctionnelle de la densité indépendante du potentiel externe  $V_{EXT}(\vec{r})$ , elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie.

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (1.11)$$

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (1.12)$$

$T[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique du système électronique et  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$  le terme d'interaction électrons-électrons.

**Théorème 2.** *Pour un potentiel extérieur donné, l'énergie de l'état fondamental est la valeur qui minimise la fonctionnelle  $E[\rho(\vec{r})]$ . La densité  $\rho(\vec{r})$  qui lui est associée correspond à la densité exacte  $\rho_0(\vec{r})$  de l'état fondamental.*

### 1.6.3 Les équations de Kohn-Sham

La théorie de Kohn-Sham [10] est basée sur l'hypothèse qu'un système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif.

Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E[\rho(\vec{r})]$ .

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (1.13)$$

$T_0[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique du système sans interaction,  $V_H$  désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),  $V_{xc}$  est le terme qui comprend les effets de l'échange et corrélation et  $V_{ext}$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.14)$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière autocohérente l'ensemble des équations 1.14 sont appelées équations de Kohn-Sham.

### 1.6.4 La fonctionnelle d'échange-corrélation

L'expression de l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  reste à ce jour inconnue. Pour pouvoir utiliser concrètement le formalisme (rigoureusement exact) ci-dessus, des approximations s'imposent pour approcher le terme  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . Parmi les différentes fonctionnelles développées on a :

#### L'approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale [11] (LDA : Local Density Approximation) repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace et par conséquent les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(\vec{r})$ , elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

La fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est ainsi remplacée par un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$  :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.15)$$

$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  représente l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$ .

#### L'approximation du gradient généralisé

L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation)[12] apporte une amélioration par rapport à la LDA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale et de son gradient.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\rho(\vec{r}) \quad (1.16)$$

$f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$  est la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

### 1.6.5 Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham [13] se fait d'une manière itérative via un cycle d'itérations auto cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation :

$$H - \epsilon_i S = 0 \quad (1.17)$$

H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ce calcul est numérique et suit un diagramme dit autocohérent pour avoir un calcul convergent.

## 1.7 Les pseudopotentiels

Dans les simulations ab-initio l'utilisation de pseudo-potentiels permet de séparer les contributions des couches électroniques de coeur, très localisées, de celles des couches de valence [14], cette technique a été développée pour réduire les temps de calcul.

Il existe deux grandes familles de pseudopotentiels qui diffèrent de par la conservation [15, 16] ou non de la charge dans la région de coeur.

### 1.7.1 Pseudopotentiel à norme conservée

La construction d'un pseudopotentiel à norme conservée a été proposée par Hamann [17], Il doit satisfaire quatre propriétés :

- Les valeurs propres de valence calculée avec tous les électrons et avec le pseudopotentiel correspondent à la même valeur propre de la configuration atomique de référence.
- La fonction d'onde exacte et la pseudo-fonction d'onde doivent être identiques au-delà du rayon de coupure  $r_c$ .
- Les dérivées logarithmiques au rayon  $r_c$  des deux types de fonctions d'onde exacte et pseudisée doivent être identiques.
- La propriété de la conservation de la norme, c'est-à-dire l'intégrale de la densité électronique dans la sphère de rayon  $r_c$  pour les deux fonctions d'onde est la même.

### 1.7.2 Pseudopotentiel ultra-doux

Introduit par Vanderbilt [18], celui-ci diffère du pseudopotentiel à norme conservé par la suppression de la contrainte de conservation de la charge dans la région de coeur, l'intérêt principal réside dans une convergence rapide.

## 1.8 Code de calcul VASP

### 1.8.1 Description

Le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) est un logiciel permettant d'effectuer des calculs basés sur DFT en utilisant une approche périodique [19].



Le système est défini par une supercellule répliquée à l'infini dans les trois directions de l'espace, cette approche est adaptée entre autres pour les surfaces car elle permet de reproduire ces systèmes et résout, par la même occasion le problème des effets de bords. De même, les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes. Dans ce travail nous utiliserons le pseudopotentiel PAW (Projected Augmented Waves) [20] implémentés dans le code VASP.

## 1.8.2 Mode d'utilisation

### Fichiers d'entrée

- **INCAR** : C'est le fichier maître, on y trouve des paramètres importants tels que l'énergie de coupure, le degré de liberté, polarisation de spin etc...
- **POSCAR** : c'est le fichier où l'on injecte le paramètre de maille, les vecteurs translations, la position et la coordinance des atomes, avec la possibilité d'effectuer un calcul statique ou dynamique en mettant vrai (True) ou faux (False).
- **KPOINTS** : contient le nombre de point k utilisé dans la grille de calcul, il doit être bien adapté au système à étudier.
- **POTCAR** : il contient le pseudopotentiel des atomes déclarés dans le POSCAR.

Après exécution, on aura automatiquement des fichiers de sortie comme suit, cette liste n'est pas exhaustive, on exposera juste les plus pertinents.

### Fichiers de sortie

- **OUTCAR** : c'est le fichier qui contient toutes les informations relatives aux simulations : l'énergie du système, les forces, le moment dipolaire etc...
- **CONTCAR** : procure les positions finales des atomes et des plans atomiques avec ou sans relaxation.
- **OSZICAR** : contient l'énergie minimale finale du système après convergence des calculs.

## 1.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les aspects théoriques de la DFT, les différentes approximations effectuées pour résoudre les équations de Kohn et Sham dans le but d'extraire de l'information du système, les avantages du code VASP qui repose sur les ondes planes avec des pseudopotentiels PAW qui sont efficaces pour l'étude des métaux de transition.

# Chapitre 2

## Étude théorique de l'adsorption de la molécule CO sur la surface platine(111)

### 2.1 Introduction

Dans cette partie de notre travail nous allons faire appel à un outil puissant qu'est la modélisation numérique. Il s'agit de techniques permettant d'étudier les problèmes physiques numériquement sans faire appel à des manipulations expérimentales. Grâce à cette approche, nous sommes amené à extraire de l'information sur le système platine(111), accessible ou non par voie expérimentale, allant du calcul de l'énergie du slab, de l'adatome et de la molécule CO à la détermination du site d'adsorption le plus stable de cette dernière.

En outre, la concordance entre les résultats de simulations et expérimentales nous permet d'accéder à la compréhension des phénomènes à l'échelle microscopique. Ce qui fait la force des simulations numériques réalisées est le fait qu'elles soient utilisés pour prédire certains comportements, explorer certaines pistes de recherches qui sont jusqu'ici inconnues et qui pourraient être exploitées en vue de réaliser des applications technologiques très sollicitées dans l'industrie.

### 2.2 Études préliminaires

Dans le cas du présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption de la molécule CO sur la surface Pt(111) pure et avec défauts. Il est donc nécessaire de présenter les propriétés atomiques des éléments utilisés le long des simulations. Ces dernières sont portés sur les tableaux 2.1 et 2.2.

#### 2.2.1 Cristallographie de la surface Pt(111)

La surface Pt(111) est la plus compacte des surfaces à faibles indices de Miller. À l'état massif, le platine a une structure cristallographique cfc (cubique à faces centrées) (voir le

symbole	<i>Pt</i>
numéro atomique	78
configuration électronique	$[Xe]6s^14f^{14}5d^9$
masse atomique	$195.08g.mol^{-1}$
structure cristalline	cubique à faces centrées
rayon atomique	$135pm$
électronégativité	2.28
énergie de la 1 <sup>ère</sup> ionisation	8.96 eV

Tableau 2.1 – Propriétés physiques du platine à l'état massif.

symbole	<i>Au</i>
numéro atomique	79
configuration électronique	$[Xe]6s^14f^{14}5d^{10}$
masse atomique	$196.97g.mol^{-1}$
structure cristalline	cubique à faces centrées
rayon atomique	$135pm$
électronégativité	2.54
énergie de la 1 <sup>ère</sup> ionisation	9.23 eV

Tableau 2.2 – Propriétés physiques de l'or à l'état massif.

tableau 2.1), mais une fois le clivage réalisé suivant la direction (111) pour créer la surface, deux empilements peuvent subsister :

- Un empilement dit ABABABABAB... qui conduit à une symétrie hexagonale compacte (hcp).
- Un empilement dit ABCABCABCABC... qui a une symétrie cubique à faces centrées (fcc).

Suivant la direction (111) la distance entre deux plans atomiques consécutives est  $d_0 = \frac{a_0}{\sqrt{3}}$ , ou  $a_0$  est le paramètre de maille.

## 2.2.2 Calcul en volume : détermination du paramètre de maille

Pour déterminer le paramètre de maille du platine, nous avons effectué des calculs de minimisation de l'énergie avec trois pseudopotentiels : PAW-GGA, PAW-PBE et US-GGA. on a utilisée une grille de  $(12 \times 12 \times 12)$  en points k et une énergie de coupure de 420 eV.

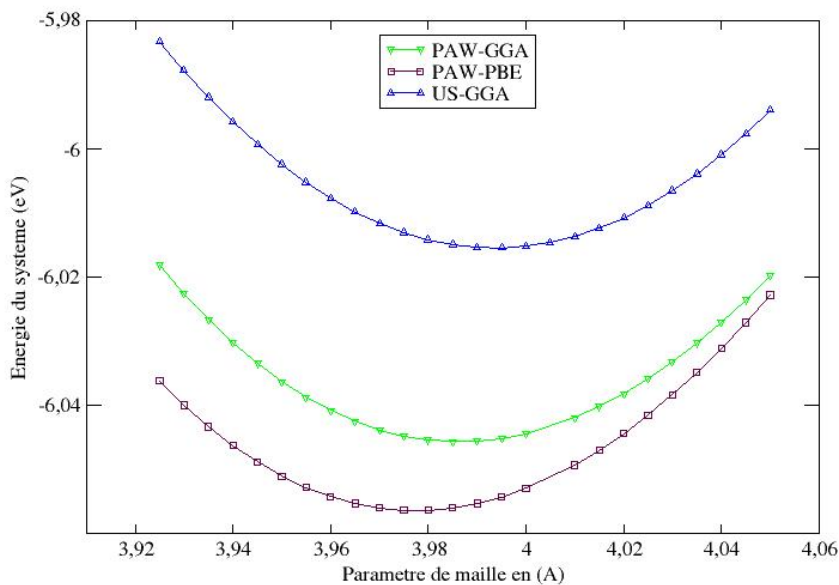


FIGURE 2.1 – Énergie totale en fonction du paramètre de maille de Pt pour différents pseudopotentiels.

La figure 2.1 montre que le potentiel US-GGA donne une valeur de  $a_0 = 3.997\text{Å}$  avec une erreur 1.85% par rapport à la valeur expérimentale, quant au potentiel PAW-GGA donne

un paramètre  $a_0 = 3.990\text{\AA}$  avec une erreur de 1.68%. Cependant le paramètre de maille minimisant l'énergie est de  $a_0 = 3.979\text{\AA}$  obtenu pour le potentiel PAW-PBE avec 1.39% plus grande que la valeur expérimentale  $a_{exp} = 3.924\text{\AA}$ , ce qui concorde bien avec des travaux antérieurs [21, 22, 23, 24, 25, 26].

### 2.2.3 Calcul en surface

Afin de calculer les propriétés en surface, il est nécessaire de modéliser cette dernière, pour qu'elle soit le plus proche du système réel.

## 2.3 Modélisation de la supercellule

### 2.3.1 L'épaisseur du film (slab)

L'enjeu est de trouver un compromis entre le temps de calcul et une surface représentative de la réalité physique, car on doit optimiser le nombre de plans pour ne pas alourdir les calculs, cependant le slab soit suffisamment épais afin de retrouver les propriétés du cristal infini au centre. La figure 2.2 montre qu'à partir de 3 plans on retrouve la surface. Dans la suite nous prendrons 5 plans pour mener nos simulations.

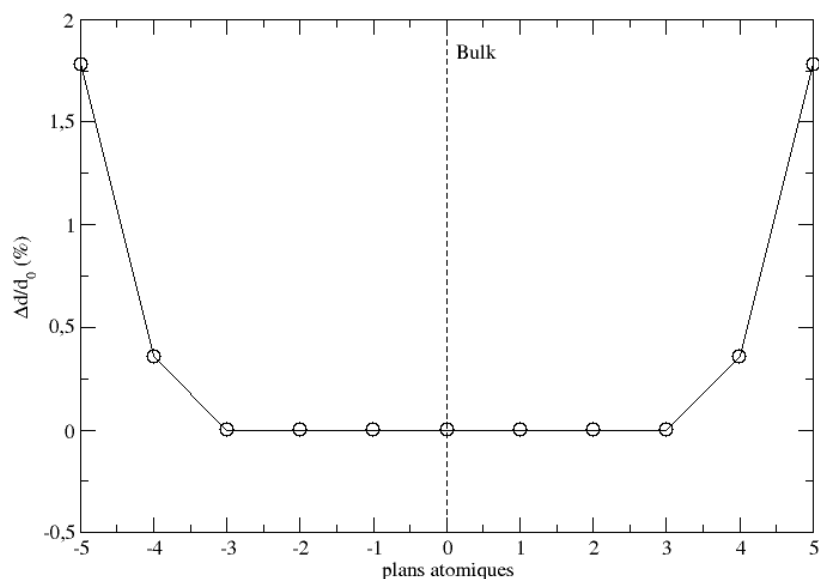


FIGURE 2.2 – Erreur relative en fonction des plans du slab.

### 2.3.2 Influence du vide

L'énergie de surface oscille avec le nombre de couches du vide. Néanmoins l'amplitude de ces oscillations diminue au fur et à mesure que le nombre de couches augmente. L'approche consiste à fixer le slab à 5 plans en ajoutant des plans du vide, on arrête lorsque l'énergie ne varie pas sensiblement, ce qui voudrait dire que le système est stable (pas d'interaction intra slab).

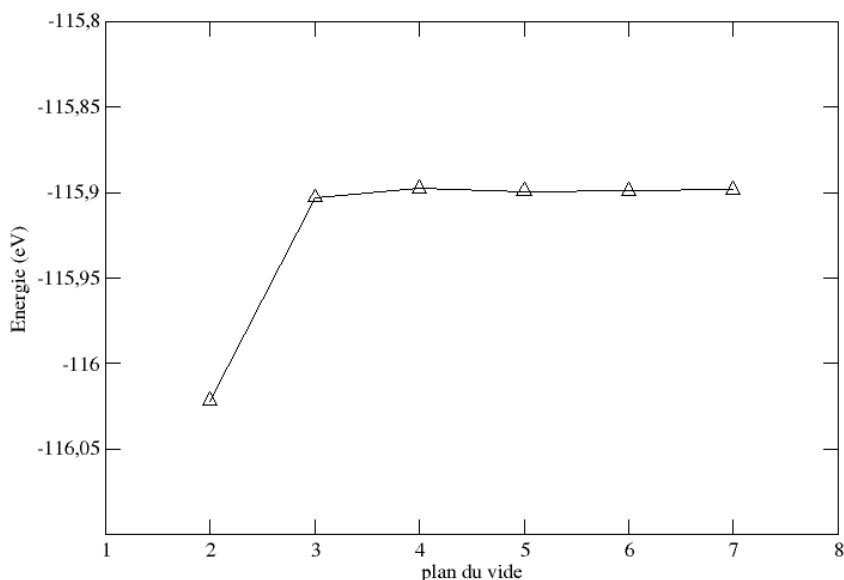


FIGURE 2.3 – Énergie totale du système en fonction du nombre des plans du vide.

La courbe 2.3 montre qu'à partir de 3 plans du vide on a un plateau horizontal qui confirme l'absence de toute interaction. Le calcul est effectué dans la suite avec 5 plans du vide ce qui vaut en terme de distance à 11,5 Å. Cette contrainte du choix du vide est dû principalement à deux causes, le caractère périodique du logiciel VASP et aussi l'espace séparant deux slab consécutifs doit être suffisamment grand pour accueillir les adsorbats CO et Au.

### 2.3.3 Maillage de l'espace réciproque en point k

Le choix du maillage en points k est un point crucial, il doit recouvrir toute la zone de Brillouin, car l'énergie minimale du système après convergence de calcul est obtenue par intégration sur cette même zone. La grille doit être précise, mais pas trop fine pour qu'on puisse optimiser le temps de calcul. Plusieurs méthodes ont été développées pour générer cette grille, celle que nous avons utilisé est la méthode de Monkhorst et Pack [27]. Les calculs de

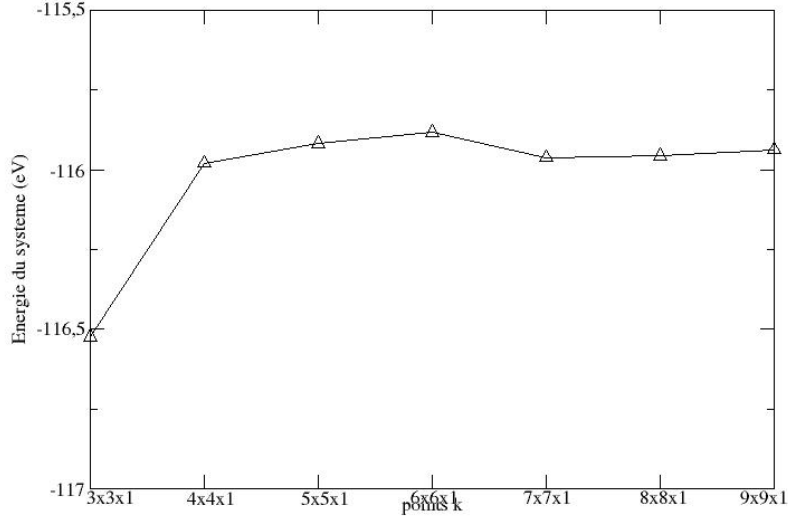


FIGURE 2.4 – Énergie totale du système en fonction du maillage en points k.

l'énergie du système sont effectués pour une maille ( $2 \times 2$ ) avec une grille de points k allant de ( $3 \times 3 \times 1$ ) à ( $9 \times 9 \times 1$ ). La courbe 2.4 montre que l'énergie du système se stabilise à partir de ( $4 \times 4 \times 1$ ), dans notre travail nous avons opté pour une grille de ( $6 \times 6 \times 1$ ) pour raffiner nos résultats.

### 2.3.4 Énergie de coupure

En calcul numérique l'énergie totale d'un système est décomposée de telle sorte que seules les ondes planes avec une énergie cinétique inférieure à une certaine valeur de coupure  $E_{cut}$  sont conservées suivant le critère qui suit.

$$\frac{\hbar^2}{2m} \|\vec{k} + \vec{G}\|^2 \leq E_{cut} \quad (2.1)$$

La valeur  $E_{cut}$  détermine la taille de la base d'ondes planes utilisées pour résoudre les équations de Kohn et Sham.

Cette énergie  $E_{cut}$  joue un rôle important dans la précision et la durée du calcul. Dans notre étude, nous avons pris  $E_{cut} = 420\text{eV}$  conformément à la courbe 2.5 qui représente l'énergie du système en fonction de l'énergie de coupure  $E_{cut}$ .



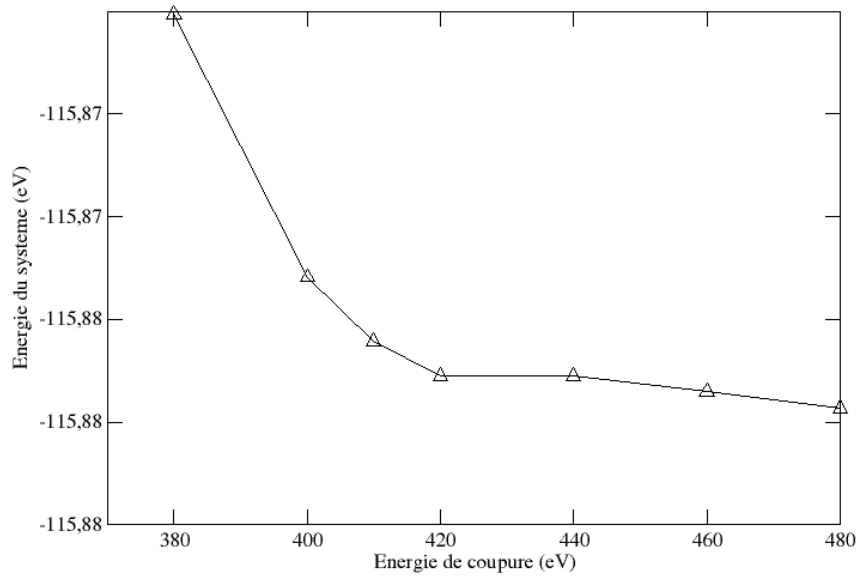


FIGURE 2.5 – Énergie totale du système en fonction de l'énergie de coupure.

## 2.4 Étude de la surface Pt(111)

Il existe dans la littérature de nombreux travaux expérimentaux et théoriques sur la surface Pt(111). Donc les propriétés de relaxation et de reconstruction des surfaces Pt(111) sont parfaitement connues. Cette étude a été effectuée pour plusieurs objectifs :

- Vérifier la validité de la méthode numérique utilisée.
- La cohérence des résultats théoriques avec les résultats expérimentaux.
- Optimiser le modèle de surface Pt(111) présent pour étudier ultérieurement l'adsorption de la molécule CO par la suite.

La détermination précise de l'arrangement des atomes en surface (brisure de symétrie) est possible par voie numérique. La surface Pt(111) a recours à la minimisation de son énergie pour se stabiliser, deux phénomènes peuvent être engendrés : la relaxation interplans et la reconstruction, les distances atomiques dans les plans.

### 2.4.1 Relaxation et reconstruction de la surface Pt(111)

Pour avoir une structure stable en surface, les phénomènes de distorsion structurales poussent les atomes à épouser une certaine structure afin de stabiliser les plans atomiques. En outre, la relaxation se définit comme le changement des distances interplans au voisinage de la surface par rapport aux distances interplans dans le volume.

Dans ce travail, nous avons calculé les distances interplans en surface et subsurface dans la direction (111), les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 2.3 et confirmés par la littérature [21, 22, 23, 25, 28, 29, 30, 31].

Références	$\Delta_{1,2}(\%)$	$\Delta_{2,3}(\%)$
Notre travail	<b>0.86</b>	<b>-0.95</b>
éxperimental	<b>1.00</b>	<b>-0.50</b>
[21]	1.14	-0.29
[22]	1.37	-0.23
[23]	0.7	—
[25]	0.88	—
[28]	0.44	-0.31
[29]	1.0	-0.25
[30]	1.78	-0.41
[31]	0.88	-0.50

Tableau 2.3 – Distances inter-plans pour la surface Pt(111) après relaxation.

La reconstruction est une brisure de périodicité du bulk, les résultats que nous avons obtenus ont montré que la manifestation de la reconstruction suivant x et y est négligeable de l'ordre de  $10^{-7}\text{\AA}$ .

### 2.4.2 Structure électronique

Plusieurs propriétés électroniques sont directement liées à la densités d'états au niveau de Fermi qui se définit comme le nombre d'états par unité d'énergie obtenus en intégrant dans la ZB (zone de brillouin). La figure 2.6 représente la densité d'états calculée par le code VASP d'un atome de surface de Pt(111). Le Pt est un métal de transition avec une bande 5d plus qu'à moitié remplie, on voit que la largeur de bande en surface à mi-hauteur est rétrécie par rapport à celle du volume (le phénomène de relaxation influence sur les intégrales de sauts ce qui modifie les niveaux atomiques et donc la structure électronique) avec une forte densité au voisinage du niveau de Fermi  $E_F$ . On observe aussi l'apparition de nouveaux états, les plus prononcés sont à  $-0.5\text{ eV}$ ,  $-3.4\text{ eV}$ ,  $-3.5\text{ eV}$  et  $-3.8\text{ eV}$ , appelés pics de surface, idem entre les énergies  $-4\text{ eV}$  et  $-4.1\text{ eV}$  où il y a apparition d'un pseudo-gap. Toutes ces anomalies au

niveau de la surface peuvent s'expliquer par un transfert de charge dû à un chevauchement important des orbitales d (hybridation) ou les électrons sont localisés autour des noyaux avec les orbitales atomiques de faible densités (s et p) ou les électrons sont libres de se déplacer.

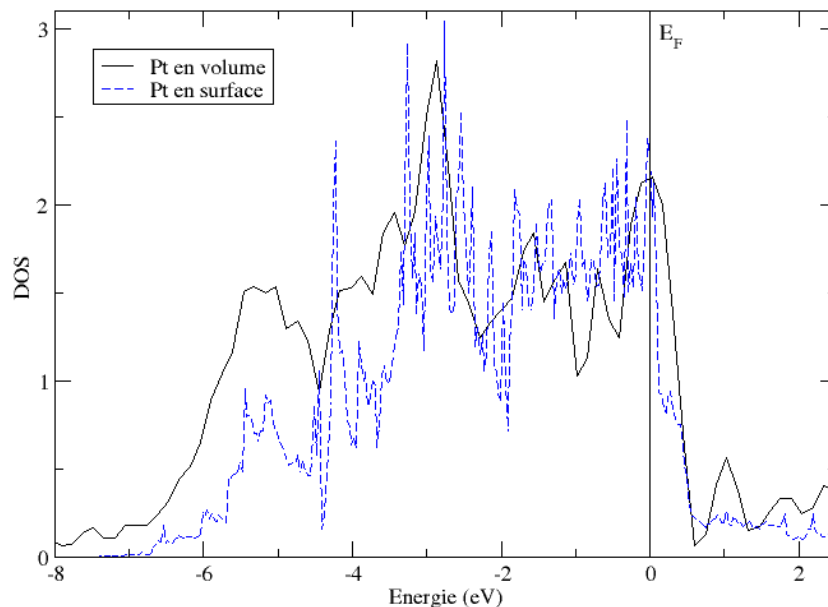


FIGURE 2.6 – Densité d'états projetée (d-PDOS) du Platine en volume et surface.

## 2.5 Adsorption de la molécule CO

### 2.5.1 Rappels et applications

Plusieurs applications ont vu le jour grâce à l'étude des propriétés catalytiques du platine. Il est donc indispensable d'étudier au préalable l'adsorption de la molécule CO sur la surface de Pt(111). Du point de vue théorique, cette surface est la plus stable par rapport aux surfaces Pt(001) et Pt(110). Il est intéressant de l'étudier pour comprendre sa réactivité lors de l'adsorption, notre étude théorique avait été réalisée en simulant la surface (111) comprenant 20 atomes pour une cellule  $P(2 \times 2)$  de Pt répartis en 5 plans atomiques avec spin non-polarisé et une énergie de coupure  $E_{cutt} = 450$  eV du à la présence de la molécule CO. Cette dernière peut être placée en 3 sites cristallographiques de haute symétrie :

- **Le site top** : est l'emplacement de CO au-dessus de l'atome de platine de la couche de surface.

- **Le site hollow** : on a deux sites distincts *cfc* et *hcp*. La molécule CO est au-dessus de l'atome de platine situé sur la couche de sub-surface et surface du slab de la surface Pt(111), respectivement.
- **Le site bridge** : la molécule CO se situe entre deux atomes de la face supérieure.

L'information sur le site préférentiel de la molécule CO réside dans l'énergie d'adsorption, cette quantité est obtenue par l'équation suivante conformément à [32] :

$$E_{ad} = E_{mol} + E_{slab} - E_{mol/slabb} \quad (2.2)$$

$E_{mol/slabb}$  désigne l'énergie totale du système (molécule + slab),  $E_{mol}$  l'énergie totale de la molécule en volume et  $E_{slabb}$  l'énergie totale du slab isolé. Les valeurs des énergies d'adsorptions obtenues pour différents sites sont en accord avec différents travaux antérieurs comme l'indique le tableau 2.4.

Références	<i>top</i>	<i>cfc</i>	<i>hcp</i>	<i>bridge</i>	code de calcul
Présent travail	-1.675	-1.810	<b>-1.811</b>	-1.797	VASP
[33]	-1.720	-1.870	<b>-1.920</b>	-1.890	DACAPO
[34]	—	<b>-1.810</b>	—	—	DACAPO
[35]	-1.610	<b>-1.750</b>	-1.730	-1.660	VASP
[36]	—	<b>-1.830</b>	—	—	-
[37]	-1.870	-2.000	<b>-2.090</b>	2.00	Framework density theory
[38]	-1.717	-1.759	<b>-1.793</b>	—	DFT
[30]	<b>-1.940</b>	-1.800	-1.770	-1.850	DMol (material studio)
[36]	—	<b>-1.820</b>	—	—	Gaussian 03 program
[39]	-1.530	<b>-1.640</b>	—	-1.610	ESPRESSO
[40]	<b>-1.220</b>	-1.150	-1.160	-1.180	DACAPO
[23]	-1.659	<b>-1.816</b>	-1.750	—	VASP

Tableau 2.4 – Énergies d'adsorption en (eV) de la molécule CO sur la surface de Pt(111) pour les différents sites de haute symétrie, comparés à d'autres calculs.

On constate que le site préférentiel de la molécule CO sur la surface Pt(111) est le site **hollow (hcp)** en accord avec les références [33, 37, 38, 23], une légère différence en énergies est à noter due aux conditions de calculs comme l'énergie de coupure et la grille en point k. Dans les références, [36, 35, 34, 39] on prédit le site **hollow (cfc)** ce qui est aussi acceptable car l'écart énergétique entre ces deux sites est très faible. Les références [30, 40] prédisent le site **top** comme le plus stable, s'approchant ainsi de la valeurs expérimentale  $E_{ad} = -1.71$  eV donné par [38], ce problème de prédiction du site top est connu dans la littérature comme le

puzzle CO/Pt(111) [39].

## 2.5.2 Paramètres structuraux

L'interaction de la molécule CO avec la surface Pt(111) est forte, car les énergies d'adsorption sont relativement grandes. Nous avons un phénomène de chimisorption de la molécule sur la surface ( $E_{ad} > -0.5eV$ ). On assiste aussi à une modification des distances atomiques (paramètres géométriques) entre les différents atomes après adsorption.

Références	$d(Pt_1 - Pt_2)$	$d(Pt_1 - C)$	$d(C - O)$
Notre travail	<b>2.77</b>	<b>2.110</b>	<b>1.190</b>
[37]	–	2.090	1.190
[36]	–	2.130	1.190
[23]	–	–	1.194
[41]	–	1.859	1.143
[24]	<b>2.850</b>	1.340	<b>1.200</b>
[33]	–	1.850	1.150
[29]	<b>2.080</b>	–	1.150
[30]	–	<b>2.110</b>	1.190
[42]	2.360	–	–
[43]	–	1.800	1.150
[39]	–	–	1.140

Tableau 2.5 – Comparaison entre les distances inter-atomiques en (Å) après adsorption de la molécule CO sur la surface Pt(111).

Le tableau 2.5 consigne les résultats obtenus. Nos distances sont en accord avec celle de la référence [29] pour la distance  $d(Pt_1 - Pt_2)$  et avec la référence [30] pour la distance  $d(Pt_1 - C)$  la référence est la plus proche de nos résultats. En ce qui concerne  $d(C - O)$  la majorité des références donnent des valeurs entre 1.14 Å et 1.20 Å.

## 2.5.3 Structure électronique

Le VASP permet de calculer la densité d'états projetées ce qui permet de comprendre les modifications de la structure électronique à une échelle locale. Et d'après la figure 2.7 l'impact de l'adsorbat sur la densité d'états engendre des modifications que nous détaillerons dans ce qui suit.

Le concept de PDOS est précieux, il permet de comprendre les modifications de la structure électronique. Dans cette étude on prendra en compte seulement les électrons d. On constate que la PDOS est décalée légèrement vers la valeur des énergies négatives après adsorption. Vu

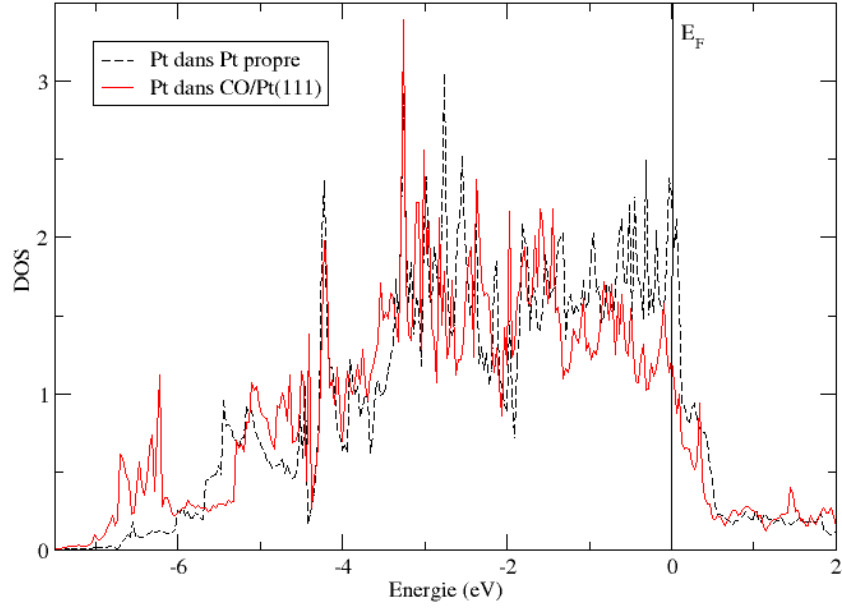


FIGURE 2.7 – Densité d'états projetée (d-PDOS) du Pt en surface avant et après adsorption de la molécule CO en hcp.

que les électrons s et p ont une extension spatiale importante, on assiste à une redistribution de charge au niveau de la surface. Mais pour comprendre la PDOS de CO/Pt(111) de la figure 2.7, on fait appel au modèle de Blyholder [44], car cette interaction entre la surface et la molécule CO est la somme de deux contributions, la première due au chevauchement de l'orbitale (**HOMO** : Highest Occupied Molecular Orbitals)  $5\sigma$  avec la surface. Cette interaction est accompagnée par un **don** (transfert) d'électrons de l'orbitale  $5\sigma$  aux orbitales vides de la surface, c'est le terme dit donneur de charge. La deuxième contribution est due à l'interaction des électrons des bandes d de la surface avec l'orbitale  $2\pi$  de la molécule CO (**LUMO** : Lowest unoccupied Molecular Orbitals) c'est le terme dit **don de retour**, car les électrons sont transférés de la surface du platine vers l'orbitale  $2\pi$  de CO.

Ce transfert de charge traduit la forte hybridation entre CO et le platine, car tous ces effets engendrent un décalage vers les basses énergies de  $-5$  à  $0$  eV du centre de gravité de la bande d. Cela accompagné d'une diminution de l'intensité du pic situé au niveau de Fermi et un élargissement entre  $-2.1$  à  $-2.6$  eV, Par contre dans la région de  $-6$  à  $-5$  eV il y a augmentation de l'intensité. Le caractère métallique est dominant conformément à ce qui a été rapporté par les références [37, 45, 24, 23].

## 2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, les simulations dans le cadre du formalisme DFT nous a permis d'évaluer et valider nos résultats qui sont en accord avec des travaux antérieurs. Nous avons mis en évidence les phénomènes impliqués pour stabiliser la surface. La DFT nous a permis d'évaluer l'énergie de surface, discuter les sites préférentiels d'adsorption de la molécule CO, observer que l'interaction de la surface avec les molécules de son environnement peut induire des modifications structurales par rapport à celles de la surface propre. C'est possible d'exploiter une dissymétrie dans un solide en vue de réaliser d'importantes applications comme la catalyse. Cela constitue un créneau pour améliorer les performances des pots catalytiques qui sera d'ailleurs le thème du chapitre 3.

# Chapitre 3

## Étude de l'adsorption de la molécule CO sur la surface Pt(111) avec défauts

### 3.1 Introduction

L'étude des surfaces pour réaliser des applications est exploitée à une échelle industrielle. Cependant l'amélioration de ces applications reste très limitée. L'originalité de ce chapitre consiste à exploiter certaines pistes dont le but est d'améliorer les propriétés catalytiques. Nous allons tenter d'avoir des systèmes adsorbat/surface stable tout en diminuant le cout énergétique d'adsorption en considérant différents défauts sur la surface. Les résultats pourraient conduire à des applications intéressantes comme prolonger la durée de vie des pots catalytiques en limitant les empoisonnements en surface.

### 3.2 Détails des calculs

Pour que la comparaison soit pertinente avec les propriétés CO/Pt(111), nous garderons les mêmes paramètres de convergences, c'est-à-dire le même paramètre de maille, une énergie de coupure  $E_{cut} = 450eV$ , une grille de  $(6 \times 6 \times 1)$  en points k, 5 plans pour le vide et le slab. On s'intéresse dans un premier temps à la coadsorption de la molécule CO avec un atome d'or, l'effet de lacune et enfin la substitution d'un atome de platine par un atome d'or sur la surface Pt(111). On examinera dans un deuxième temps la densité électronique projetée sur des harmoniques sphériques de type d d'un atome de platine de surface pour voir l'impact sur les propriétés électroniques.



### 3.3 Coadsorption du système CO/Au sur la surface propre Pt(111)

Il y a peu d'études expérimentales dans la littérature sur l'adsorption CO/Au/pt(111). Donc une étude théorique d'adsorption a été réalisée dans le but d'identifier les sites préférentiels comme indiqué dans le tableau 3.2. Les résultats montrent que la molécule CO se stabilise en sites **bridge 1** et **hollow(cfc)** avec une énergie d'adsorption **-4.045 eV**, donnant la formation de liaisons chimiques.

Références	<i>top</i>	<i>cfc</i>	<i>hcp</i>	<i>bridge</i>	code de calcul
Présent travail	-2.001	<b>-2.684</b>	-2.614	<b>-2.684</b>	VASP (spin non polarisé)
[46]	0.580	<b>-0.578</b>	-0.518	<b>-0.578</b>	CASTEP (spin polarisé)
[42]	-2.580	<b>-3.150</b>	-3.130	<b>-3.040</b>	PWscf-ESPRESSO (spin non polarisé)

Tableau 3.1 – Énergies d'adsorption en (eV) de l'atome Au sur la surface Pt(111).

Site	$E_{ad}$
Top	-4.003
Hollow hcp	-4.001
<b>Hollow cfc</b>	<b>-4.045</b>
<b>Bridge 1</b>	<b>-4.045</b>

Tableau 3.2 – Énergies de coadsorption en (eV) du système CO/Au en hollow cfc sur la surface Pt(111).

Distances	valeurs
$d(Pt_1 - Au)$	2.74
$d(Au - C)$	1.93
$d(C - O)$	1.15

Tableau 3.3 – Distances inter-atomiques en (Å) après coadsorption de la molécule CO en hollow cfc sur le système Au/Pt(111).

#### 3.3.1 Structure électronique

Les calculs montrent qu'il y a modification de la structure électronique des atomes de platine en surface par rapport à celle de l'état massif. On peut le comprendre à partir de de

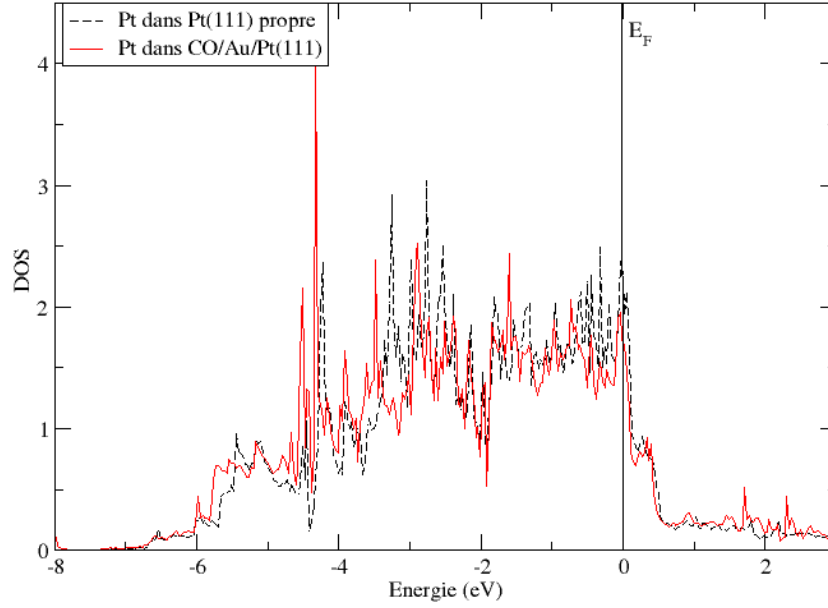


FIGURE 3.1 – Densités d’états projetée (d-PDOS) du Pt avant et après coadsorption de la molécule CO en hollow cfc sur le système Au/Pt(111).

cette PDOS obtenue en considérant un atome de Au se stabilisant dans le site **hollow (cfc)** qui est en bon accord avec les travaux de la référence [46].

C’est calculé pour un slab de 5 plans atomiques. On remarque que cette PDOS est dominée par les contribution des bandes d de Au et du Pt. La contribution de CO est noyé. On remarque qu’il y a des changements après adsorption de Au surtout dans l’intervalle d’énergie de  $-6$  à  $-4$  eV avec l’appation de pics de surface très localisés et intenses. Dans la région de  $-4$  à  $0$  eV on a diminution des intensités des états électroniques accompagnée d’un déplacement vers les basses énergies indiquant que l’interaction entre ces deux métaux est importantes à l’image des valeurs de  $E_{ads}$ .

### 3.4 Adsorption de la molécule CO sur la surface Pt(111) avec défaut de substitution

Dans la réalité, tout cristal présente des défauts par rapport au modèle idéal ou l’on a un arrangement parfait d’atomes. Ces défauts sont à l’origine de certaines propriétés ntéressantes de la matière, d’où l’intérêt de cette étude. Nous avons incrusté un défaut de substitution au

niveau du dernier plan atomique de la surface Pt(111) en remplaçant un atome de Pt par un atome de Au. Ce genre de défaut est appelé **défaut ponctuel** de dimension 0, qui ne perturbe que les quelques proches voisins. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.4.

Pour se repérer, on a les sites d'adsorptions suivants :

- **Deux sites bridges** : le bridge 1 entre Pt-Pt, le bridge 2 entre Au-Pt.
- **Deux sites cfc** : le cfc 1 avec Pt-Pt-Pt, le cfc 2 Pt-Au-Pt.
- **Trois sites top** : top 1 avec CO/Au, top 2 avec CO/Pt (loin de Au), top 3 avec CO/Pt (proche de Au).
- **un site hcp**.

Site	$E_{ad}$
Top 1	-0.271
Top 2	-1.282
Hollow cfc 1	-1.361
<b>Hollow cfc 2</b>	<b>-1.373</b>
Hollow hcp	-1.360
Bridge 1	-1.366
<b>Bridge 2</b>	<b>-1.372</b>

Tableau 3.4 – Énergies d'adsorption en (eV) de la molécule CO sur les différents sites de la surface Pt(111) avec défaut de substitution d'un atome Pt par Au.

Distances	valeurs
$d(Pt_1 - C)$	2.11
$d(C - O)$	1.20

Tableau 3.5 – Distances inter-atomiques en (Å) après adsorption de la molécule CO en hollow hcp sur la surface Pt(111) avec défaut de substitution d'un atome d'or.

Les sites stables sont le **Bridge 2** et le **Hollow cfc 2** avec des énergies de **-1.372 eV** et **-1.373 eV** respectivement. Cependant il faut noter que pour le système CO/Pt(111) sans défaut le site stable (voir tableau 2.4) est le site **hcp** avec une énergie de **-1.810 eV**, soit une différence de **-0.444 eV** entre les deux études.

### 3.4.1 Structure électronique

La figure 3.2 donnant la PDOS peut être divisée en deux régions distincte de  $-8$  à  $-3.5$  eV avec une chute d'intensité des pics de la densité électronique et apparition d'un états localisé à  $-6.2$  eV. On a aussi l'apparition d'un état isolé à  $-10.5$  eV dû à l'insertion du défaut. Dans la deuxième zone allant de  $-3.5$  à  $0$  eV, on a un déplacement vers les basses énergies de la

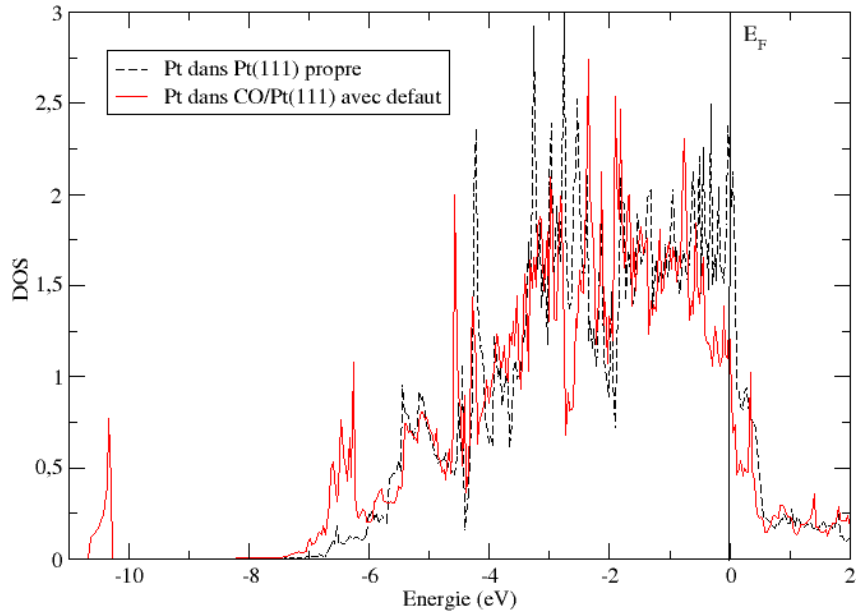


FIGURE 3.2 – Densité d’états projetée (d-PDOS) du Pt après adsorption de la molécule CO en hollow hcp sur le système Pt(111) avec un défaut d’atome d’or.

PDOS qui témoigne d’une chute importante de l’intensité des pics d’états dans laquelle se trouve le niveau de Fermi. Bien entendu, cette chute est dû au transfert de charge entre le molécule CO (états HUMO et LUMO) et la bande d du platine de surface.

### 3.5 Adsorption de la molécule CO sur la surface de Pt(111) avec monolacune

Cette partie du travail est nouvelle car, à notre connaissance, aucun calcul ab-initio portant sur l’adsorption de CO sur Pt(111) avec monolacune n’est paru dans la littérature. Ce défaut créé en substituant un atome de Pt en surface, induira un réarrangement d’atomes de platine pour former une structure stable, changeant ainsi la structure locale de la surface.

En injectant la monolacune en surface, on a l’apparition de plusieurs sites d’adsorption inéquivalents comme suit :

- **Trois sites bridges** : avec bridge 1 entre Pt-Pt, le bridge 2 entre Pt-vide.

- **Deux sites hollow** : avec un seul cfc et hcp.
- **Trois sites top** : le top 1 avec CO/vide, top 2 avec CO/Pt (loin de la monolacune), et le top 3 avec CO/Pt (proche de la monolacune).

Les énergies d'adsorption relatives des différents sites d'adsorptions sont rapportés dans le tableau 3.6.

Site	$E_{ad}$
Top 1	-0.066
Top 2	-2.093
Top 3	-2.084
Hollow cfc	-2.169
Hollow hcp	-2.174
<b>Bridge 1</b>	<b>-2.182</b>
Bridge 2	-2.082

Tableau 3.6 – Énergies d'adsorption en (eV) de la molécule CO sur la surface de Pt(111) avec monolacune.

Distances	valeurs
$d(Pt_1 - C)$	2.01
$d(C - O)$	1.11

Tableau 3.7 – Distances inter-atomiques en (Å) après adsorption de la molécule CO sur la surface Pt(111) avec monolacune.

Contre toute attente, nous constatons que la molécule CO se stabilise sur les sites **bridge 1** avec une énergie **-2.182 eV** (voir tableau 3.6) et non pas en **top 1** avec une énergie **-0.066 eV**. On a une augmentation de l'énergie d'adsorption. Ce qui valide nos résultats, est le fait que les atomes de faible coordination sont plus réactifs. Ceci expliquerait l'obtention d'une énergie d'adsorption importante en créant la monolacune en surface.

### 3.5.1 Structure électronique

La PDOS de la figure 3.3 montre qu'on peut grossièrement remarquer l'existence de trois zones distinctes. La première de  $-8$  à  $-4.5$  eV où il y a une chute d'intensité des pics de la densité électronique. La deuxième de  $-3.5$  à  $-3$  eV où il y a une chute d'intensité et la troisième de  $-3$  à  $0$  eV où il existe une augmentation des intensités. Cependant au niveau

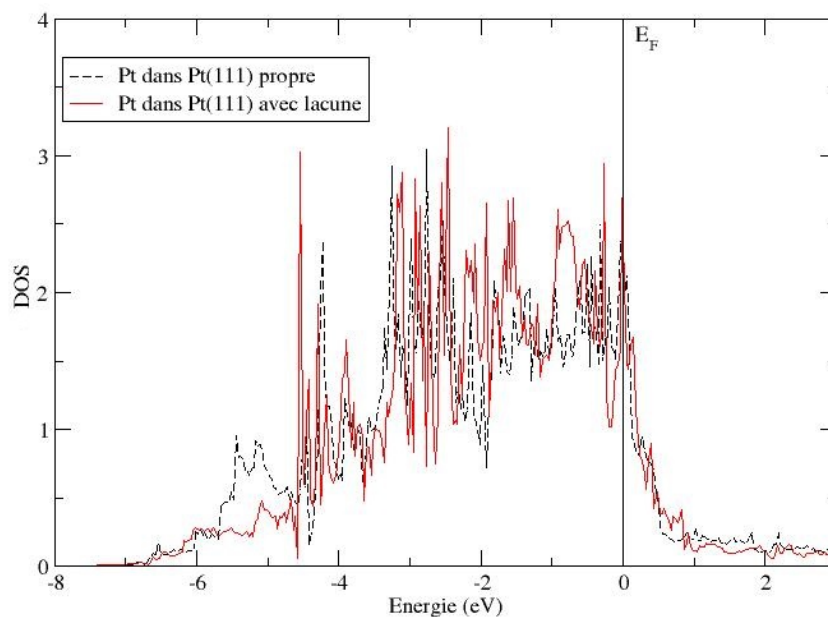


FIGURE 3.3 – Densités d'états projetée (d-PDOS) du Pt après adsorption de la molécule CO en bridge 1 sur la surface Pt(111) avec monolacune.

de Fermi on a une chute d'intensité, mais contre toute attente on voit bien que la création de lacune n'engendre en aucun cas un rétrécissement de bande mais seulement une activité catalytique exacerbée dû à un transfert de charge important entre les états LUMO et HUMO de la molécule CO avec la bande d (fort mélange et hybridation des orbitales) du platine de surface.

### 3.5.2 Conclusion

L'interaction de la molécule CO avec la surface du platine a été étudiée auparavant dans le chapitre 2, mais l'originalité de ce chapitre 3, réside dans le fait de modifier la structure de surface en insérant des défauts, dans le but d'améliorer les propriétés catalytiques. Bien que nos travaux restent théoriques et peuvent sembler hétéroclites, les retombés de ces travaux nous permet de tirer un avantage d'une imperfection au niveau d'une surface. Ces défauts exercent une influence importante sur les énergies d'adsorption, les distances atomiques et surtout sur les densités d'états. Les résultats obtenus ouvrent ainsi des perspectives et des champs de recherches qui peuvent s'avérer déterminantes pour des applications technologiques dans le domaine de la catalyse.

# Conclusion générale et perspectives

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une nouvelle approche innovatrice, pour comprendre l'ensemble des phénomènes mis en jeu dans le système CO/Pt(111). Les investigations scientifiques, pour expliquer l'état de surface après adsorption de CO nous a imposé d'invoquer les concepts de la DFT implémentés dans VASP. Ces travaux ont une importance en catalyse qui est à l'interface entre la recherche et l'industrie. D'autre part, les recherches sur le sujet sont de plus en plus nombreuses. Un regain d'intérêt a été donné à cette application. En jouant sur la morphologie de la surface. En modifiant l'environnement habituel de l'atome en surface une nette modification a été observée. En revanche l'insertion de ces anomalies au niveau de la surface engendre une activité catalytique importante hormis pour la surface avec un défaut d'or. Une fois ces pistes explorées, et les mécanismes compris, d'autres études pourront être mises au point : défaut lacune en subsurface défaut à deux dimensions (dislocation), un calcul magnétique etc...

Ce travail nous a permis d'appréhender la relation entre la mise en œuvre des calculs purement théoriques et l'impact sur des applications potentielles. Mais l'atout principale de ce thème est la simplicité des calculs expérimentales et théoriques du système CO/Pt(111) et le nombre d'applications envisageables à bas coût.

# Annexes

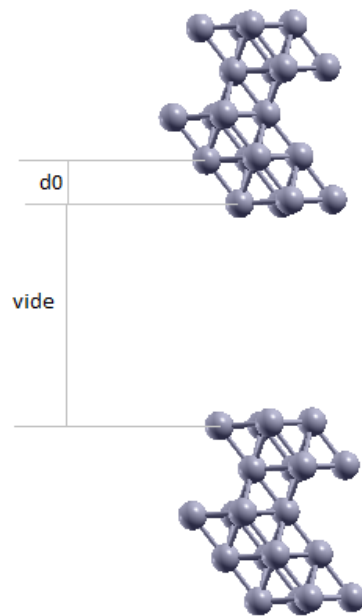


FIGURE 4 – Modélisation de la supercellule avec le code VASP.



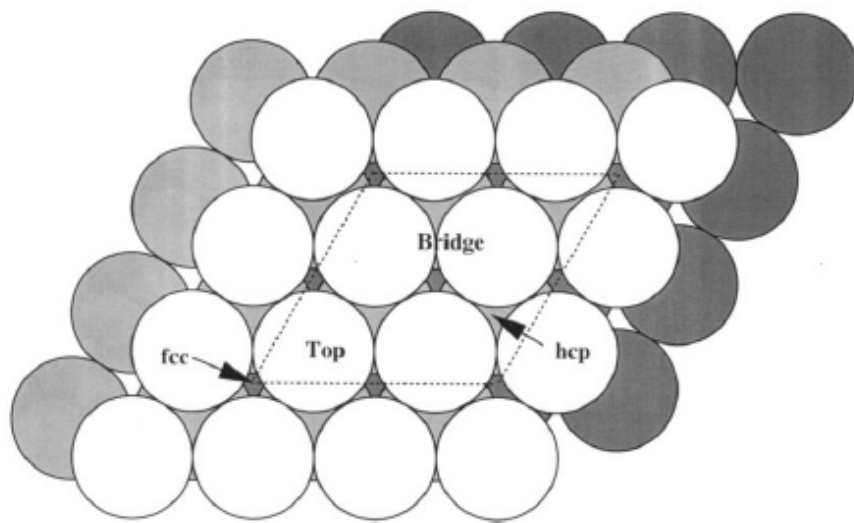


FIGURE 5 – Sites d'adsorption de haute symétrie sur une surface Pt(111) propre.

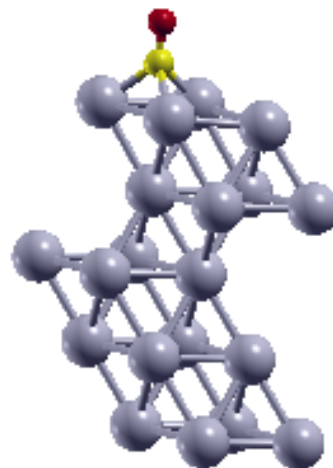


FIGURE 6 – Adsorption de la molécule CO en hcp sur la surface Pt(111).

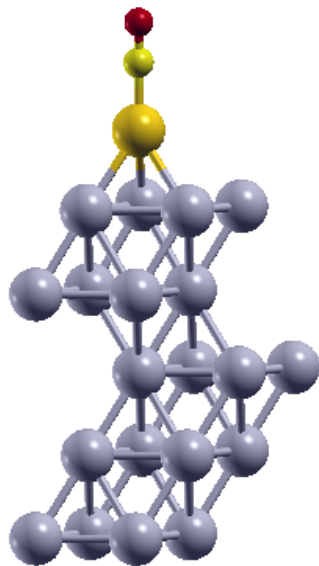


FIGURE 7 – Adsorption de la molécule CO en cfc sur le système Au/Pt(111).

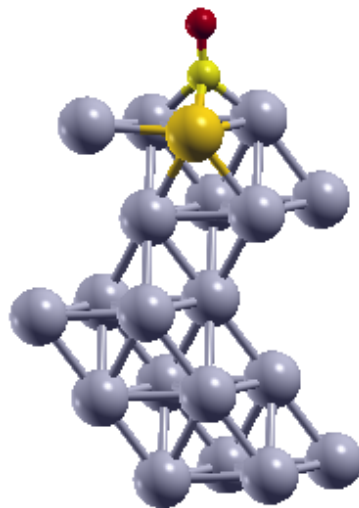


FIGURE 8 – Adsorption de la molécule CO en hollow hcp sur la surface Pt(111) avec défaut de substitution d'un atome d'or.

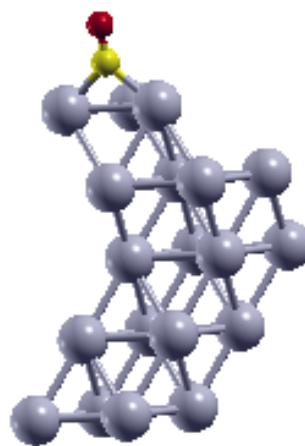


FIGURE 9 – Adsorption de la molécule CO sur la surface Pt(111) avec monolacune.

# Bibliographie

- [1] Enrico Fermi. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 48(1) :73–79, 1928.
- [2] Erwin Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical Review*, 28(6) :1049, 1926.
- [3] Paul Adrien Maurice Dirac. Quantum mechanics of many-electron systems. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 123, pages 714–733. The Royal Society, 1929.
- [4] Max Born and Robert Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20) :457–484, 1927.
- [5] Douglas R Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 89–110. Cambridge Univ Press, 1928.
- [6] John C Slater. A simplification of the hartree-fock method. *Physical Review*, 81(3) :385, 1951.
- [7] Vladimir Fock. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 61(1) :126–148, 1930.
- [8] JH Hubbell. Electron–positron pair production by photons : A historical overview. *Radiation Physics and Chemistry*, 75(6) :614–623, 2006.
- [9] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B) :B864, 1964.
- [10] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A) :A1133, 1965.
- [11] David M Ceperley and BJ Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7) :566, 1980.

- [12] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18) :3865, 1996.
- [13] Tomasz Adam Wesolowski and Jacques Weber. Kohn-sham equations with constrained electron density : an iterative evaluation of the ground-state electron density of interacting molecules. *Chemical physics letters*, 248(1-2) :71–76, 1996.
- [14] U Von Barth and CD Gelatt. Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations. *Physical Review B*, 21(6) :2222, 1980.
- [15] William C Topp and John J Hopfield. Chemically motivated pseudopotential for sodium. *Physical Review B*, 7(4) :1295, 1973.
- [16] Th Starkloff and JD Joannopoulos. Local pseudopotential theory for transition metals. *Physical Review B*, 16(12) :5212, 1977.
- [17] DR Hamann, M Schlüter, and C Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20) :1494, 1979.
- [18] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11) :7892, 1990.
- [19] Georg Kresse and Jürgen Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, 54(16) :11169, 1996.
- [20] Georg Kresse and D Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3) :1758, 1999.
- [21] Juarez LF Da Silva, Catherine Stampfl, and Matthias Scheffler. Converged properties of clean metal surfaces by all-electron first-principles calculations. *Surface science*, 600(3) :703–715, 2006.
- [22] M Blanco-Rey and SJ Jenkins. Surface stress in d-band metal surfaces. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(13) :135007, 2010.
- [23] Alessandro Stroppa, Konstantinos Termentzidis, Joachim Paier, Georg Kresse, and Jürgen Hafner. Co adsorption on metal surfaces : A hybrid functional study with plane-wave basis set. *Physical Review B*, 76(19) :195440, 2007.
- [24] K Bleakley and P Hu. A density functional theory study of the interaction between co and o on a pt surface : Co/pt (111), o/pt (111), and co/o/pt (111). *Journal of the American Chemical Society*, 121(33) :7644–7652, 1999.
- [25] K Doll. Co adsorption on the pt (111) surface : a comparison of a gradient corrected functional and a hybrid functional. *Surface science*, 573(3) :464–473, 2004.

- [26] K Nobuhara, H Nakanishi, H Kasai, and A Okiji. Interactions of atomic hydrogen with cu (111), pt (111), and pd (111). *Journal of Applied Physics*, 88(11) :6897–6901, 2000.
- [27] Hendrik J Monkhorst and James D Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12) :5188, 1976.
- [28] Peter J Feibelman. First-principles calculations of stress induced by gas adsorption on pt (111). *Physical Review B*, 56(4) :2175, 1997.
- [29] DF Ogletree, MA Van Hove, and GA Somorjai. Leed intensity analysis of the structures of clean pt (111) and of co adsorbed on pt (111) in the c ( $4 \times 2$ ) arrangement. *Surface science*, 173(2-3) :351–365, 1986.
- [30] Hideo Orita, Naotsugu Itoh, and Yasuji Inada. All electron scalar relativistic calculations on adsorption of co on pt (111) with full-geometry optimization : a correct estimation for co site-preference. *Chemical physics letters*, 384(4) :271–276, 2004.
- [31] Farida Saad, Mourad Zemirli, Mouloud Benakki, and Said Bouarab. Ab-initio study of the coadsorption of li and h on pt (001), pt (110) and pt (111) surfaces. *Physica B : Condensed Matter*, 407(4) :698–704, 2012.
- [32] Željko Crljen, Predrag Lazić, Damir Šokčević, and Radovan Brako. Relaxation and reconstruction on (111) surfaces of au, pt, and cu. *Physical Review B*, 68(19) :195411, 2003.
- [33] Denise C Ford, Ye Xu, and Manos Mavrikakis. Atomic and molecular adsorption on pt (111). *Surface Science*, 587(3) :159–174, 2005.
- [34] SGAA Kandoi, AA Gokhale, LC Grabow, JA Dumesic, and M Mavrikakis. Why au and cu are more selective than pt for preferential oxidation of co at low temperature. *Catalysis Letters*, 93(1-2) :93–100, 2004.
- [35] Marc TM Koper, Tatyana E Shubina, and Rutger A van Santen. Periodic density functional study of co and oh adsorption on pt- ru alloy surfaces : implications for co tolerant fuel cell catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(3) :686–692, 2002.
- [36] G Kresse, A Gil, and Ph Sautet. Significance of single-electron energies for the description of co on pt (111). *Physical Review B*, 68(7) :073401, 2003.
- [37] M Lynch and P Hu. A density functional theory study of co and atomic oxygen chemisorption on pt (111). *Surface Science*, 458(1) :1–14, 2000.
- [38] Sara E Mason, Ilya Grinberg, and Andrew M Rappe. First-principles extrapolation method for accurate co adsorption energies on metal surfaces. *Physical Review B*, 69(16) :161401, 2004.



- [39] Yun Wang, Stefano de Gironcoli, Noel S Hush, and Jeffrey R Reimers. Successful a priori modeling of co adsorption on pt (111) using periodic hybrid density functional theory. *Journal of the American Chemical Society*, 129(34) :10402–10407, 2007.
- [40] F Abild-Pedersen and MP Andersson. Co adsorption energies on metals with correction for high coordination adsorption sites—a density functional study. *Surface Science*, 601(7) :1747–1753, 2007.
- [41] Hideaki Aizawa and Shinji Tsuneyuki. First-principles study of co bonding to pt (111) : validity of the blyholder model. *Surface science*, 399(2-3) :L364–L370, 1998.
- [42] Igor Pašti and Slavko Mentus. First principles study of adsorption of metals on pt (111) surface. *Journal of Alloys and Compounds*, 497(1) :38–45, 2010.
- [43] M Ø Pedersen, M-L Bocquet, Ph Sautet, Erik Lægsgaard, Ivan Stensgaard, and F Besenbacher. Co on pt (111) : binding site assignment from the interplay between measured and calculated stm images. *Chemical physics letters*, 299(5) :403–409, 1999.
- [44] George Blyholder. Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(10) :2772–2777, 1964.
- [45] S Baud, Ch Ramseyer, G Bihlmayer, S Blügel, C Barreteau, MC Desjonquères, D Spanjaard, and N Bernstein. Comparative study of ab initio and tight-binding electronic structure calculations applied to platinum surfaces. *Physical Review B*, 70(23) :235423, 2004.
- [46] Katarzyna Krupski, Marco Moors, Paweł Józwik, Tomasz Kobiela, and Aleksander Krupski. Structure determination of au on pt (111) surface : Leed, stm and dft study. *Materials*, 8(6) :2935–2952, 2015.