

N° d'ordre: 13/2012-M/CM

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE
LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIEN
FACULTE DE CHIMIE**



Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En: CHIMIE

Spécialité: Physique Chimie Théorique Chimie Informatique (E-D)

Par: Nadia KHEDACHE

thème

**MODELISATION D'UNE REACTION EN
CATALYSE HETEROGENE**

Soutenu Publiquement le 11 /01 /2012, devant le Jury composé de :

Mlle O.OUAMERALI	Professeur (USTHB)	Président
Mlle D. HAMMOUTENE	Professeur (USTHB)	Directeur de Thèse
Mr H. MEGHEZZI	Professeur (USTHB)	Examineur
Mr Y. BESSEKHOUD	Maitre de Conférences/A, à L'ENV	Examineur

Dédicaces

J'ai toujours voulu faire de longues études scientifiques. Mais, il y a souvent un fossé entre vouloir et pouvoir, c'est pourquoi je souhaite remercier tous ceux qui m'ont permis de réaliser mon rêve et Je tien à dédier ce modeste travail à :

Mes très chers parents qui n'ont jamais cessé de m'encourager dans mes études, je vous offre toutes mes réussites en témoignage de ma gratitude et en gage de mon infinie tendresse. Je vous souhaite une très longue vie.

Mes très chers frères et sœurs : Samia, Ouahiba, Karima, Mohammed et Hakim; avec toute mon affection et mon attachement. Je vous exprime ma gratitude la plus profonde pour vos soutiens le long de toutes mes années d'études. Avec mes souhaits de bonheur et de succès.

A la mémoire de mes grands-mères « Hadjila », «Ouardia» et sa sœur « Ouiza ». Ainsi que mes oncles « Ahmed, Arezki ».

Mes cousines et cousins.

Mes tantes et Mon oncle Arezki et à toute sa famille

A toutes Mes amies: Avec les meilleurs vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A mon encadrant et à tous ceux qui ont collaboré à la réalisation de ce travail, avec tout mon respect.



REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier en premier lieu le Bon Dieu de m'avoir donné la santé, la volonté, la foi et le courage pour réaliser ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire (L.T.M.M) de la Faculté de Chimie à l'Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE (USTHB), dirigé par Mr A. AIT KACI, Professeur à la Faculté de Chimie de l'USTHB. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes remerciements pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer mon magister dans son Laboratoire avec les meilleures conditions possibles.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Mlle D. HAMMOUTENE, Professeur à l'USTHB, pour avoir encadré ma thèse. Sa patience, son soutien, son enthousiasme et sa confiance que m'a constamment témoignée ont été pour moi très motivants. Sa grande culture scientifique et ses suggestions toujours très précieuses et pertinentes m'ont beaucoup apportées. Sa disponibilité pour moi et sa présence a été un moteur tout au long de ce travail. Je tiens à lui exprimer ma sincère gratitude pour son suivi quotidien.

Je tiens à remercier Mr A. BOUFERGUENE, Professeur à l'Université Alberta de Canada pour son aide et ses encouragements.

Je tiens à remercier Mlle H. GUEDDAOUI pour les discussions fructueuses que nous avons eu le long de ce travail, pour ces conseils et ses encouragements.

Je remercie, Mlle O. OUAMERALI Professeur à l'USTHB qui m'a fait l'immense honneur d'accepter d'être le Président de mon Jury.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à Mr H. MEGHEZZI Professeur à l'USTHB, et à Mr Y. BESSEKHOUAD Maître de

Conférences à l'ENV, qui ont accepté d'être les examinateurs et par conséquent qui ont eu la lourde tâche de lire (peut être même relire) et d'évaluer ce manuscrit. Ainsi, Je les remercie tous pour leurs conseils et leurs remarques qui ont rendu ce manuscrit meilleur. Je pense avoir pu bénéficier d'un jury de thèse remarquable ! Encore merci !

Si les résultats d'un mémoire dépendent de la qualité et de l'envie du chercheur, ils sont aussi directement liés à l'environnement dans lequel ce dernier évolue. Ainsi la qualité des relations, tant d'un point de vue personnel que d'un point de vue scientifique, au sein des laboratoires a, sans aucun, doute grandement influencé ce travail. J'ai eu le plaisir pendant ces trois années d'être entouré de personnes à tout point de vue remarquables.

Je n'oublierai pas de remercier tous mes amis, L. KRIM, S. IHADADENE, K. BAKHOUCHE, H. LOUANAS, N.IDIRI, R. MEKAOUI, S. KHIRECHE, N. IDJERI, Z.HADDADI, N.E. AMRAOUI, N.DJEBRA, K. SIDI SAID, MEKAOUI RADJA, A. AMAR, N. GUECHTOULI, O. ZEKRI, S. KADDOUR, A. DEKHIRA, F. AOUDJEHANE pour m'avoir, à un moment ou un autre, apporté leur soutien et leur encouragement.

Le chemin parcouru durant ces années est passé par des hauts et des bas, et s'il est facile d'accepter les premiers, il est difficile de surmonter les derniers. Cela n'a été possible que grâce à la présence de ma famille surtout mes parents qui ont joué évidemment un très grand rôle dans cette thèse en me donnant un environnement idéal dans mon enfance et en m'enseignant les valeurs d'humilité et d'honnêteté avec lesquels j'ai essayé d'aborder mon travail scientifique. Leur soutien moral et matériel m'a été indispensable tout au long de ces années. J'espère que ce travail leur témoignera toute ma reconnaissance et mon estime à leurs égards. Même si je ne leur ai pas parlé de ces moments, les savoir prêt à me soutenir fût d'un grand réconfort.

This does not mean that every chemical student should be able to make his own theoretical calculations - this would be ridiculous and will probably never happen.

C. A., Coulson.

Valence, Oxford University Press, Oxford, 1952.



SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
REFERENCES.....	4
CHAPITRE I	METHODOLOGIE
I.1 INTRODUCTION.....	5
I.1.1 Modélisation en chimie et la chimie assistée par ordinateur	5
I.1.2 Chimie quantique	6
I.2 METHODES AB-INITIO.....	6
I.2.1 METHODE HATREE-FOCK.....	7
A. Principe.....	7
B. Méthode Post Hatree-Fock.....	8
I.2.2 THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE.....	9
A. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	11
1. Premier théorème.....	11
2. Deuxième théorème.....	12
B. Equation de Kohn et Sham.....	12
1. Approximation de la densité locale.....	14
2. Approximation du gradient généralisé.....	14
3. Fonctionnelles hybrides.....	15
I.3 PSEUDOPOTENTIELS.....	15
I.3.1 Introduction	15
I.3.2 Définition.....	15
I.3.3 Pseudopotentiels utilisés.....	19
I.4 THEOREME DE BLOCH	19
I.5 INTEGRATION DE LA ZONE DE BRILLOUIN ET POINTS K.....	21
I.6 DENSITE D'ETATS.....	22
I.7 LOGICIELS UTILISES.....	22
I.7.1 Code de calcul localisé: Gaussian03.....	22
I.7.2 Code VASP.....	23
I.7.3 Comparaison des approches.....	24
I.7.4 Modélisation des systèmes périodiques.....	25
I.7.5 Mode de résolution.....	26
I.8 CONCLUSION.....	28
REFERENCES.....	29
CHAPITRE II:	CATALYSE HETEROGENE
II.1 HISTORIQUE.....	31
II.2 CATALYSE.....	31
II.3 CATALYSEUR	32

III.II.4 GEOMETRIES DE LIAISON.....	60
III.II.5 ADSORPTION DE CO SUR LE CLUSTER Ni ₁₄	60
III.II.5.1 Sites d'adsorption.....	60
III.II.5.2 Résultats et discussion.....	62
A. Modes 'on top'.....	63
B. Modes de coordinances supérieures.....	63
III.II.6 CONCLUSION.....	63
REFERENCES.....	64

CHAPITRE IV ADSORPTION DE CO SUR LA SURFACE DE Ni

IV.1 SURFACES PROPRES.....	66
IV.1.1 Introduction.....	66
IV.1.2 Structure des surfaces propres.....	66
IV.1.3 Nature de la liaison chimique de la surface.....	67
IV.1.4 Adsorption sur des surfaces de métal de transition.....	68
IV.1.5 Adsorption des atomes isolés.....	69
IV.2 ADSORPTION DE CO.....	69
IV.3 SURFACE DU NICKEL.....	74
IV.3.1 Cristal de nickel.....	74
A. Notions cristallographiques.....	74
B. Détermination du paramètre de maille.....	75
C. Détermination de la grille des points k.....	77
IV.3.2 Surface Ni(100).....	78
IV.3.3 Surface Ni(111).....	82
IV.3.4 Fonction de travail.....	85
IV.4 ADSORPTION DE CO SUR LA SURFACE PROPRE Ni(111).....	87
IV.4.1 Etude de la molécule de CO.....	87
IV.4.2 Adsorption de CO sur le site top.....	88
A. Energie d'adsorption	88
B. Structure géométrique.....	90
C. Fréquences vibrationnelles.....	92
D. Structure électronique.....	93
IV.5 DISCUSSION.....	94
IV.5.1 Corrélations entre la géométrie d'adsorbat, la fréquence et l'énergie d'adsorption.....	94
IV.5.2 Corrélation entre les propriétés électroniques du substrat et l'énergie d'adsorption	94
IV.6 CONCLUSION.....	95

REFERENCES.....	97
CONCLUSION GENERALE.....	99

INTRODUCTION GENERALE

Parmi les différentes techniques utilisables pour modéliser des systèmes chimiques catalytiques – des matériaux cristallins et des surfaces – la théorie de la fonctionnelle de la densité s'est rapidement imposée comme un moyen relativement rapide et fiable pour obtenir les propriétés électroniques et structurales pour l'ensemble des éléments du tableau périodique. Nous détaillons succinctement dans cette partie les approximations usuelles, que nous avons utilisées ainsi que les techniques permettant d'obtenir les principales observables et/ou paramètres.

La détérioration du milieu naturel par une pollution, sans cesse croissante, qui est due aux rejets gazeux des véhicules, a fait l'objet d'une réglementation de plus en plus sévère visant à réduire ces derniers par l'introduction de nouvelles spécifications aux carburants.

Suite à l'introduction en 1836 du terme de « catalyse » ou plus précisément de « force catalytique » par Berzélius, cet art est devenu une Science grâce à la contribution de personnes célèbres telles que Döbereiner et Ostwald au 19^{ième} siècle et Langmuir au 20^{ième}. Outre la définition de catalyseur, à savoir toute substance capable d'accélérer une réaction chimique sans être consommée par cette réaction, est-il clair pour tout le monde que la catalyse fait partie intégrante de notre quotidien? 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 (90%) utilisent un catalyseur hétérogène: les réactifs sont dans une autre phase, généralement gazeuse, que celle du catalyseur utilisé, qui est souvent à l'état solide. Citons comme exemple de catalyseur homogène les enzymes qui sont responsables de la régulation de la plupart des fonctions biologiques des êtres vivants. Un des grands problèmes de la société moderne est la formation de déchets et de polluants suite à toute production chimique. Pour une grande partie, ces produits secondaires non-désirés sont décomposés par catalyse hétérogène. Des gaz polluants et nocifs sont rejetés en grande partie dans l'atmosphère par les automobiles, tels que le monoxyde d'azote (NO) responsable entre autres des pluies acides et le monoxyde de carbone (CO) qui provoque des problèmes respiratoires. Le contrôle et la diminution de leur émission sont un enjeu crucial.

Le développement théorique de la science de surface moderne fournit une occasion d'étudier des surfaces et des structures d'adsorbat, à l'échelle atomique, avec des applications utiles en technologies industrielles. Beaucoup d'effort a été consacré à étudier l'adsorption chimique et la dissociation de CO sur des surfaces des métaux de transition. Il y a de

nombreuses revues qui traitent ce système de différents points de vue (électronique, structural, vibrationnel) [1-4].

En outre, un grand nombre de papiers théoriques sont apparus dans la littérature depuis que Ying et al. [5] ont présenté, au milieu des années 70, la première étude de la fonctionnelle de densité autocohérente de l'adsorption chimique sur les surfaces du métal (H sur le tungstène). Le nombre d'études théoriques d'adsorption des molécules d'un métal de transition (MT) sur différentes surfaces, augmente avec le temps, non seulement en raison de leur importance dans la catalyse, mais également en raison de la fiabilité croissante des propriétés mesurées. Dans le passé, plusieurs études systématiques de l'adsorption des molécules de CO sur des surfaces d'un métal de transition ont été réalisées [2,6-8]. En 1990 Nørskov [7,8] a proposé un modèle de l'adsorption chimique sur des surfaces d'un métal de transition qui plus tard a été développé et est maintenant tout à fait courant. Une caractéristique principale du modèle est l'importance de la position du centre de la bande d relativement à la HOMO (la plus haute orbitale moléculaire occupée) et à la LUMO (la plus basse orbitale moléculaire inoccupée) de l'adsorbat. L'importance de comprendre la corrélation entre la structure géométrique et électronique résulte du modèle mécanistique proposé pour l'adsorption chimique.

Le premier chapitre de ce travail est consacré au problème de la description des états électroniques dans un solide. En partant de l'approximation la plus simple, celle de Hartree [9], nous présenterons les points fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Comme nous le verrons, cette théorie est précise mais pour la rendre utilisable, plusieurs approximations ont dû être introduites, à savoir: l'approximation de la densité locale (LDA) qui est basée sur une description de la densité électronique à partir d'un gaz d'électrons libres ou l'approximation du gradient conjugué (GGA) qui améliore l'étude des systèmes à forte variation de densité électronique.

Nous donnerons ensuite un bref exposé de la méthode utilisée dans ce travail, à savoir la description des pseudopotentiels par la méthode PAW (Projected Augmented Waves) [10] dans la formulation de Kresse et Joubert [11]. La méthode des pseudopotentiels nous permet, dans des temps de calcul raisonnables, de prendre en compte la relaxation des paramètres structuraux. D'autre part, vue la contrainte imposée par la forte localisation des électrons d dans le nickel et dans les métaux de transition en général, les pseudo-ptentiels de type PAW représentent une bonne alternative pour décrire correctement les interactions coeur-valence avec une base assez réduite associée aux pseudopotentiels « standards » [12,13,14].

Dans le second chapitre nous donnerons quelques notions sur le phénomène d'adsorption et la catalyse hétérogène, gaz-solide. Dans le troisième chapitre nous étudierons les propriétés de différentes structures du cluster de nickel ainsi que l'adsorption de la molécule de CO sur ce dernier, pour déterminer le site d'adsorption le plus favorable.

Le quatrième chapitre est une introduction à la physique des surfaces, centrée sur les surfaces d'un métal de transition en étudiant la convergence du paramètre de maille ainsi que les points k de la zone de Brillouin et l'adsorption de la molécule de CO sur la surface la plus stable du nickel. Pour cela, nous caractérisons brièvement la structure géométrique du système adsorbat-substrat, en passant par les propriétés vibrationnelles et électroniques aussi bien que nous dessinerons une image complète de l'adsorption de CO sur les surfaces du MT à couches fermées et en métal noble, nous discuterons ensuite nos résultats à la lumière de la littérature expérimentale et analyserons des tendances et des corrélations entre les propriétés étudiées.

Enfin nous clôturons par une conclusion générale en évoquant les principaux résultats obtenus et leur apport significatif sur ce thème de recherche. Quelques perspectives de recherche sur la suite de ce travail seront données.

REFERENCES



- [1] G. Blyholder , J. Phys. Chem., **68** (1964) 2772.
- [2] P. S. Bagus, C. J. Nelin, C. W. Bauschlicher , Phys. Rev. B, **28** (1983) 5423.
- [3] H. Over, Prog. Surf. Sci., **58** (2001) 249.
- [4] S. Sung, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., **107** (1985) 578.
- [5] S. C. Ying, J. R. Smith, W. Kohn, Phys. Rev. B, **11** (1975) 1483.
- [6] W. Andreoni, C. M. Varma, Phys. Rev. B, **23** (1981) 437.
- [7] B. Hammer, J. K. Norskov, Adv. Catal., **45** (2000) 71.
- [8] J. K. Nørskov, Rep. Prog. Phys., **53** (1990) 1253.
- [9] D. R. Hartree, Proc. Camb. Philo. Soc., **24** (1928) 89.
- [10] P. Blochl, Phys. Rev. B., **50** (1994) 17953.
- [11] G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B, **59** (1999) 1758.
- [12] N. Troullier, J.L. Martins, Phys. Rev.B, **43** (1991) 8861.
- [13] R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett., **43** (1979) 1494.
- [14] G. B. Bachelet, D. R. Hamman, M. Schluter, Phys. Rev. B, **26** (1982) 4199.

CHAPITRE I
METHODOLOGIE

I.1 INTRODUCTION

Parmi les différentes méthodes *ab-initio* disponibles, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet de traiter tous les éléments du tableau périodique, incluant les métaux de transition. Par expérience, elle s'est rapidement imposée comme étant la méthode quantique la mieux adaptée à l'objet de notre étude. La mise en œuvre est faite à travers le code de calcul VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) développé dès 1991 à l'Institut de Physique Théorique de Vienne [1] ainsi que le code Gaussian03 et dont nous exposerons succinctement les caractéristiques au fil des paragraphes. Commençons par un bref exposé des bases de la théorie employée.

I.1.1 Modélisation en chimie et la chimie assistée par ordinateur

L'utilisation d'un modèle implique une représentation simplifiée d'un système ou d'un processus pour une meilleure compréhension. Les chimistes conçoivent, transforment et étudient des objets bien réels qu'ils ne voient pas. Ils doivent donc continuellement chercher à améliorer les représentations mentales qu'ils se font des atomes ou des molécules. Les modèles qui en découlent sont l'œuvre d'une patiente accumulation de faits expérimentaux et d'une rigoureuse confrontation de ces observations qui permettent de donner de la réalité invisible une image de plus en plus riche. Ainsi en a-t-il été de la structure hexagonale du benzène de Kekulé ou du carbone tétraédrique de Le Bel et van't Hoff, par exemple.

La chimie assistée par ordinateur (« Computational Chemistry » en anglais) est le domaine de la chimie qui fait intervenir l'ordinateur; ses applications peuvent être de différente nature, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique. Les domaines de la chimie théorique sont, de même, très nombreux: chimie quantique, mécanique moléculaire, dynamique moléculaire ou encore représentation moléculaire [2].

La chimie quantique tient compte de la structure électronique d'un système et repose sur l'équation de Schrödinger.

L'utilisation de méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « Modélisation Moléculaire ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles via l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale.

Ainsi, la modélisation moléculaire peut, par exemple, permettre de se faire une idée précise de la structure de l'état de transition pour une réaction donnée, ce qui est difficile, voire impossible, pour la chimie expérimentale.

Le nombre d'études théoriques a fortement augmenté avec le développement des outils informatiques dans les 20 dernières années: des procédures de calculs numériques ainsi que des ordinateurs toujours plus puissants ont été mis au point, rendant ainsi possible l'étude de systèmes de plus en plus compliqués, et permettant l'utilisation de techniques de calculs et de niveaux de théorie de plus en plus poussés.

I.1.2 Chimie quantique

Les méthodes de chimie quantique permettent le calcul de la structure électronique de systèmes tels que les atomes, les molécules neutres, les espèces radicalaires, les ions, les clusters d'atomes, les surfaces de solides, etc. Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électriques et magnétiques, de même qu'elles conduisent à l'obtention d'indices de réactivité et d'autres caractéristiques encore. Ces méthodes permettent donc aussi bien l'interprétation de résultats expérimentaux, que la prédiction de propriétés pour lesquelles aucune expérience n'a pu encore fournir d'informations [3].

La chimie quantique consiste en l'utilisation de méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger.

$$H \Psi = E \Psi$$

où H est l'hamiltonien non relativiste, E l'énergie totale et Ψ la fonction d'onde du système.

La solution de cette équation permet d'obtenir des informations précises sur les propriétés géométrique et électronique de la molécule.

Il n'est cependant pas possible de résoudre rigoureusement une telle équation, mis à part pour des systèmes mono-électroniques, et des approximations ont donc dû être introduites dans la théorie quantique proposée dès les années 20 afin de pouvoir résoudre cette équation de façon approchée [4,5].

I.2 METHODES AB-INITIO

Il existe deux grandes familles dans les méthodes *ab-initio*, la première est issue de la chimie quantique et correspond aux méthodes dites Hartree-Fock et post Hartree-Fock qui cherchent à préserver l'hamiltonien exact et à trouver un moyen d'approcher la fonction d'onde. Tandis que la seconde famille, qui est issue de la physique du solide, correspond à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et cherche à approcher l'hamiltonien en préservant la densité électronique exacte. Ces deux approches ont toutes les deux des avantages et des inconvénients et des domaines d'applications qui peuvent être différents. Le choix d'une méthode, plutôt qu'une autre, est guidé soit par le type du système étudié soit par les propriétés que l'on cherche à décrire. Comme nous nous intéressons aux propriétés électroniques de l'état fondamental et que nous souhaitons utiliser les conditions périodiques pour modéliser notre système, nous utiliserons dans ce travail les méthodes DFT qui sont plus faciles à mettre en œuvre car leur formalisme est particulièrement bien adapté aux méthodes numériques [6].

La mise en œuvre est faite à travers le code de calcul GAUSSIAN03 ainsi que le code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) développé dès 1991 à l'Institut de Physique Théorique de Vienne et dont nous exposerons succinctement les caractéristiques au fil des paragraphes.

I.2.1 METHODE HARTREE-FOCK

A. Principe

En 1927, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes polyélectroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes monoélectroniques [7,8]. En 1930, Fock démontre que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [8]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

La méthode de Hartree-Fock [9] permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d'onde polyélectronique Ψ_{HF} est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spinorbitales monoélectroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde:

$$\Psi_{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (1)$$

Les spinorbitales $\phi_i(i)$ sont les solutions de l'équation de Hartree-Fock

$$\hat{F}\phi_i(i) = \varepsilon_i\phi_i(i) \quad (2)$$

où \hat{F} est l'opérateur de Hartree-Fock défini pour un électron par:

$$\hat{F}(1) = \hat{T}_e(1) + \hat{V}_{\text{Ne}}(1) + \sum_i (\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)) \quad (3)$$

Cet opérateur comprend un terme d'énergie cinétique électronique, un terme d'attraction nucléaire et un terme d'interaction électronique moyenne.

$\hat{J}_i(1) = \int \phi_i^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi_i(2) d\vec{r}_2$ est l'opérateur coulombien et représente le potentiel moyen créé par les autres électrons.

$\hat{K}_i(1)\phi_j(1) = \phi_i(1) \int \phi_i^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi_j(2) d\vec{r}_2$ est l'opérateur d'échange défini par son action sur une spinorbitale ϕ_j

L'équation (3) suggère que l'opérateur de Fock dépend explicitement de ses solutions, la résolution se fait donc de manière itérative. L'opérateur de Fock est mis à jour à chaque itération en fonction des spinorbitales calculées à l'itération précédente. Le calcul est considéré comme terminé lorsqu'une convergence jugée suffisante (sur l'énergie, la fonction d'onde, ...) est atteinte. Cette méthode itérative est connue sous le nom de méthode du champ auto-cohérent (SCF). Toutefois, la méthode de Hartree-Fock souffre d'un inconvénient majeur dès lors que la répulsion électronique est moyennée, une partie de la corrélation électronique est négligée.

B. Méthodes post Hartree-Fock

Afin de pallier ces désavantages, des méthodes, dites post Hartree-Fock, ont été développées. La corrélation y est traitée comme une perturbation de l'hamiltonien de référence.

Dans la méthode de Hartree-Fock classique, seules les orbitales occupées sont considérées dans l'expression de la fonction d'onde. En considérant l'ensemble des états

excités, on obtient un ensemble fini de configurations qui sont fonctions propres de l'opérateur polyélectronique $\sum F(i)$, différent de l'hamiltonien réel du système par le terme d'interaction électronique. Ces fonctions peuvent ensuite être utilisées pour développer une expression approchée des valeurs propres de l'hamiltonien réel. La fonction d'onde obtenue est différente de ψ_{HF} mais elle prend en compte la corrélation électronique. Le calcul de cette fonction est appelé interaction de configurations.

Le développement de cette fonction donne, à l'ordre zéro, la somme des énergies des orbitales occupées. Le terme de premier ordre corrige cette énergie et donne l'énergie de Hartree-Fock. Les termes suivants apportent les corrections considérées dans la théorie des perturbations de Møller-Plesset [10] notées MP2, MP3, MP4... en fonction de l'ordre du développement.

Néanmoins, le temps nécessaire au calcul de ces termes supplémentaires peut être très important, ces méthodes ne peuvent donc être appliquées qu'à de petits systèmes.

Dans la théorie Coupled-Cluster (CC) [11-13], la fonction d'onde est écrite sous forme d'une « ansatz » exponentielle dont le développement donne une combinaison de déterminants de Slater excités. Selon la précision souhaitée, on considèrera un nombre plus ou moins important d'excitations. On parlera alors d'excitations simples (S), doubles (D), triples (T) et même quadruples (Q) donnant lieu aux calculs CCSD, CCSD(T), CCSDTQ... De même que précédemment, le temps nécessaire au calcul des termes correspondant aux excitations est très important.

L'interaction de configurations quadratiques (QCI) [13] est une extension de l'interaction de configurations qui corrige les erreurs de cohérence dues à la taille du système. Pratiquement, cela signifie que l'énergie de deux molécules qui n'interagissent pas entre elles sera la somme des énergies de ces deux molécules, calculées séparément. De même que précédemment, on pourra considérer des excitations de plusieurs ordres: QCISD, QCISD(T),...etc. Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus avec la méthode Coupled-Cluster.

Ces méthodes post Hartree-Fock sont très performantes, mais demandent des temps de calculs extrêmement importants et ne peuvent donc être raisonnablement utilisées que sur des systèmes ne contenant qu'un nombre restreint d'atomes.

I.2.2 THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

Les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT (Density Functional Theory), ont été élaborées en 1927 par Thomas et Fermi. Ceux-ci calculèrent

l'énergie d'un atome en représentant son énergie cinétique en fonction de la densité électronique [14]. En 1928, Dirac introduisait le terme d'échange prédit antérieurement par Hartree mais sans aucune prise en compte de la corrélation électronique. Celle-ci fut finalement ajoutée par Wigner. Le principe de cette théorie est de remplacer la fonction d'onde d'un système à n électrons (la résolution de l'équation de Schrödinger) par une observable physique. Cette observable permet à priori de trouver l'opérateur hamiltonien qui dépend seulement des $3n$ coordonnées d'espace, du nombre des noyaux et du nombre total des électrons. Cette observable est la densité électronique qui, par intégration à travers tout l'espace, donne le nombre N d'électrons tel que:

$$\rho(\vec{r}) = n \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_n ; x_i \equiv \vec{r}_i, s_i \quad (4)$$

$\rho(\vec{r})$ détermine la probabilité de trouver un des n électrons dans l'élément de volume $d\vec{r}$. Les propriétés de la densité électronique sont telles que:

1. $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive de seulement trois variables d'espace, qui tend vers zéro quand \vec{r} tend vers l'infini et dont l'intégrale sur tout l'espace donne le nombre n d'électrons:

$$\begin{cases} \lim_{\vec{r} \rightarrow \infty} \rho(\vec{r}) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n \end{cases} \quad (5)$$

2. $\rho(\vec{r})$ est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X).
3. Sur chaque position atomique, le gradient de $\rho(\vec{r})$ présente une discontinuité:

$$\lim_{r_{i,a} \rightarrow 0} [\nabla_a + 2Z_a] \bar{\rho}(\vec{r}) \quad (6)$$

où $\bar{\rho}(\vec{r})$ représente la moyenne sphérique de $\rho(\vec{r})$.

4. L'asymptote exponentielle pour une grande distance par rapport à un noyau est:

$$\rho(\vec{r}) \sim \exp[-2\sqrt{2I} |\vec{r}|] \quad (7)$$

avec I l'énergie d'ionisation exacte.

Du point de vue mathématique, il est plus facile de trouver une entité moins complexe qui est la densité électronique que la fonction d'onde.

A. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn formulés en 1964 [15] ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par Thomas et Fermi à la fin des années 30 [16].

1. Premier théorème

Le premier théorème de P. Hohenberg et W. Kohn [17] démontre que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien et donc toutes les propriétés d'un système.

Plus précisément, le potentiel extérieur $V_{ext}(\hat{r})$ est, à une constante près, une fonctionnelle unique de $\rho(\vec{r})$; comme à son tour, $V_{ext}(\hat{r})$ fixe l'opérateur \hat{H} , l'état fondamental du système à N particules est entièrement déterminé par (\vec{r}) .

Attendu que $\rho(\vec{r})$ détermine N et $V_{ext}(\hat{r})$ et par conséquent toutes les autres propriétés de l'état fondamental comme l'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$, l'énergie potentielle $V[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie totale $E[\rho(\vec{r})]$, on peut désormais écrire cette dernière comme:

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{Ne}[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{Ne}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})]$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (8)$$

Si la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ était connue, nous pourrions résoudre l'équation de Schrödinger de façon exacte et, comme elle est une fonctionnelle universelle indépendante du système considéré, elle s'appliquerait aussi bien à l'atome d'hydrogène qu'à la molécule d'ADN. Malheureusement, la formulation exacte de la fonctionnelle $T[\rho(\vec{r})]$ aussi bien que celle de $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$ est inconnue. On peut toutefois extraire la partie classique $J[\rho(\vec{r})]$ de cette dernière:

$$E_{ee}[\rho(\vec{r})] = \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] = J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] \quad (9)$$

$E_{ncl}[\rho(\vec{r})]$ contient la partie non classique de l'interaction électronique: la corrélation d'échange et de Coulomb, et la self-interaction.

2. Deuxième théorème

Le deuxième théorème stipule que $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$, la fonctionnelle qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental, donne la plus basse énergie si et seulement si la densité électronique entrée est la véritable densité électronique de l'état fondamental, ce qui revient au principe variationnel:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}(\vec{r})] = T[\tilde{\rho}(\vec{r})] + E_{Ne}[\tilde{\rho}(\vec{r})] + E_{ee}[\tilde{\rho}(\vec{r})] \quad (10)$$

En d'autres termes, pour une densité $\tilde{\rho}(\vec{r})$ qui satisfait les conditions $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ et $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) = N$ qui lui est associé un potentiel $V_{ext}(\hat{r})$, l'énergie résultante est une borne supérieure de la valeur de l'énergie à l'état fondamental. Ce deuxième théorème assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. Le traitement de systèmes dans un état excité n'est, quant à lui, pas garanti par cette technique [18].

B. Equations de Kohn et Sham

La méthode développée par Kohn et Sham a pour objectif d'introduire un système fictif où les électrons n'interagissent pas entre eux mais où la densité électronique reste la même que dans le système réel. Ce système fictif peut être résolu exactement par un seul déterminant de Slater. L'énergie du système totale s'écrit alors:

$$E(\rho_0) = T_{KS}(\rho_0) + \int V_{eff}(\hat{r}) \rho_0(\hat{r}) d\hat{r} \quad (11)$$

où l'énergie cinétique du système fictif est donnée par:

$$T_{KS}(\rho) = -\frac{\hbar}{2m} \sum_i^N \langle \phi_i^{KS} | \nabla^2 | \phi_i^{KS} \rangle \quad (12)$$

ϕ_i^{KS} : est une spinorbitale de Kohn-Sham.

Ces spinorbitales sont employées comme outil mathématique dans la résolution de l'hamiltonien d'un système fictif. La densité électronique est calculée à partir des orbitales de Kohn-Sham comme suit:

$$\rho = \sum_i n_i |\phi_i^{KS}|^2 \quad (13)$$

n_i : Occupation de l'orbitale i

Les fonctions ϕ_i^{KS} sont déterminées à l'aide de l'équation aux valeurs propres:

$$(-\nabla^2 + V_{\text{eff}}) \phi_i^{\text{KS}} = \varepsilon_i \phi_i^{\text{KS}} \quad (14)$$

Où ε_i est l'énergie d'une orbitale de Kohn-Sham. Le potentiel effectif V_{eff} a la forme suivante:

$$V_{\text{eff}} = \widehat{V}_{\text{Ne}} + \widehat{U}_{\text{cl}} + \widehat{V}_{\text{XC}} \quad (15)$$

\widehat{V}_{Ne} représente l'interaction électron noyau décrite auparavant, \widehat{U}_{cl} est le terme exprimant la répulsion coulombienne classique dont l'expression est:

$$\widehat{U}_{\text{cl}} = \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \quad (16)$$

C'est un operateur a deux électrons, quelque soit leur spin. \widehat{V}_{XC} est le potentiel d'échange et de corrélation. Il est relié à l'énergie d'échange et de corrélation, E_{XC} selon la formule:

$$\widehat{V}_{\text{XC}} = \frac{\partial E_{\text{XC}}}{\partial \rho} \quad (17)$$

Le système à N électrons a été donc remplacé par un système fictif avec la même densité électronique où les électrons n'interagissent pas entre eux. En revanche, ils interagissent avec un potentiel effectif V_{eff} qui, en plus de tenir compte de l'interaction électron-noyau, corrige l'écart entre l'énergie du système réel et celle du système fictif. La contribution d'échange et de corrélation de V_{eff} , \widehat{V}_{XC} , est déterminée à partir du système modèle (paramètres atomiques ou moléculaires expérimentaux, gaz homogène d'électrons, etc.)[19].

L'énergie E_{XC} est généralement exprimée sous une forme locale:

$$E_{\text{XC}}(\rho) = \int \varepsilon_{\text{XC}}(\rho(\hat{r})) d\hat{r} \quad (18)$$

Où $\varepsilon_{\text{XC}}(\rho(\hat{r}))$ est une fonctionnelle qui donne l'énergie d'échange et de corrélation d'un volume élémentaire de l'espace de densité électronique $\rho(\hat{r})$. Comme $\varepsilon_{\text{XC}}(\rho(\hat{r}))$ n'est pas connue, nous devons utiliser des fonctionnelles approchées. Elles peuvent être classées comme suit:

1. Approximation de la densité locale

Les premières mises en œuvre de la méthode Kohn-Sham utilisaient des approximations locales de l'énergie d'échange-corrélation. Ces fonctionnelles sont issues de l'analyse du gaz homogène d'électrons:

$$E_{XC} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r)) dr \quad (19)$$

Il existe deux approches de cette méthode: la version Local Density Approximation (LDA) et la version polarisée de spin Local Spin Density Approximation (LSDA) où les densités électroniques $\rho_\alpha(r)$ et $\rho_\beta(r)$ remplacent la densité totale $\rho(r)$. Les fonctionnelles locales dérivées du gaz d'électrons donnent des résultats corrects car elles sous-estiment l'énergie d'échange et surestiment l'énergie de corrélation. Les fonctionnelles LDA et LSDA sont connues pour donner des longueurs de liaison trop courtes, pour surestimer les énergies de liaison et pour produire des liaisons hydrogène trop faibles. Cependant, si l'hypothèse du gaz homogène d'électrons peut se justifier dans certains cas, ce n'est pas la méthode de choix pour traiter les systèmes moléculaires.

2. Approximation du gradient généralisé

Les approximations LDA et LSDA sont appropriées pour des systèmes dont la densité varie lentement en fonction du vecteur position. Un moyen d'améliorer la fonctionnelle de corrélation est de la rendre dépendante à la fois de la densité locale et des variations locales de cette densité, c'est-à-dire du gradient de la densité

$$E_{XC} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (20)$$

La plupart des fonctionnelles corrigées de gradient est construite comme l'addition d'une correction à une fonctionnelle LDA. La plus populaire des fonctionnelles d'échange a été développée par Becke en 1988 [20]. Usuellement abrégée "B", elle contient un paramètre empirique ajusté sur les énergies d'échange connues des six atomes de gaz rares. Les corrections à l'énergie de corrélation les plus usitées sont P86 de Perdew (1986), PW91 de Perdew et Wang (1991) [21] ou LYP de Lee, Yang et Parr (1988) [22]. Les fonctionnelles de types GGA ont prouvé leur efficacité pour les calculs moléculaires de structures par rapport à LDA. Cependant des problèmes persistent sur des données énergétiques très utiles en chimie quantique, telles que les énergies d'atomisation, les énergies de liaison, les hauteurs de barrière des états de transition.

3. Fonctionnelles hybrides

A grande distance, les fonctionnelles de type LDA et GGA décroissent de façon exponentielle au lieu d'être en $(-1/r)$. Ce mauvais comportement est corrigé pour les fonctionnelles hybrides. Cette approche permet de mieux rendre compte de l'énergie d'échange.

En effet, on calcule ici un terme d'échange exact comparable à l'échange Hartree-Fock mais calculé à partir des orbitales Kohn-Sham. Les fonctionnelles hybrides contiennent un terme d'échange LDA et le terme d'échange exact. Les plus utilisées sont celles dites B3 [23] pour leurs trois paramètres a , b , c ajustés sur des énergies d'atomisation que contient leur forme générale.

$$E_{XC} = aE_X^{HF} + (1 - a)E_X^{LSDA} + bE_X^{GGA} + cE_C^{LSDA} + cE_C^{GGA} \quad (21)$$

Prenons comme exemple la fonctionnelle B3LYP: ses performances sont bonnes, ce qui fait d'elle l'une des plus populaires. Le bon comportement de la fonctionnelle B3LYP est attribué aux compensations d'erreurs entre les composantes HF et BLYP de la fonctionnelle [24]. Le modèle B3LYP est défini par:

$$E_{XC}^{B3LYP} = 0.2E_X^{HF} + 0.8E_X^{LSDA} + 0.72E_X^B + 0.19E_C^{VWN} + 0.81E_C^{LYP} \quad (22)$$

Citons encore la B3PW91 comme fonctionnelle hybride, c'est une fonctionnelle de Becke à trois paramètres comme précédemment, avec la corrélation non-locale donnée par l'expression de Perdew 86. Elle est souvent utilisée dans le cadre d'études des métaux et agrégats métalliques.

Dans les calculs périodiques, on utilise rarement les fonctionnelles hybrides, en raison du fait que les intégrales d'échange Hartree-Fock sont très coûteuses quand elles sont calculées sur une base d'ondes planes.

I.3 PSEUDOPOTENTIEL

I.3.1 Introduction

L'approche par pseudopotentiels (PP) utilise une description quantique des interactions électroniques, dans le cadre de la DFT. Elle consiste en un couplage d'ondes planes et de PP au moyen d'une technique de transformée de Fourier. Cette méthode est

extrêmement précise, et raisonnablement rapide pour la modélisation des matériaux. Dans les méthodes à PP, les forces agissant sur les atomes au sein de la maille peuvent être calculées une fois que la description des interactions électroniques est achevée. L'état fondamental du système est alors déterminé [25].

I.3.2 Définition

Dans les molécules et les composés solides, seuls les électrons de valence participent à la formation des liaisons. Les électrons de cœur, dans les couches les plus proches du noyau, sont peu affectés par les potentiels créés par les noyaux environnants. C'est en utilisant cette observation que l'approximation des cœurs gelés a été proposée. Cette approximation consiste à regrouper les électrons de cœur avec leur noyau en un ion de cœur dont les états électroniques resteront inchangés, quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé. Ainsi, l'énergie totale du système peut être calculée en résolvant les équations de Kohn-Sham précédemment décrites pour les seuls électrons de valence. Cette approximation de cœur gelé est à la base des pseudopotentiels. Un pseudopotentiel est un potentiel analytique dans lequel sont baignés les électrons de l'atome non inclus dans le cœur. Son rôle est de singer le vrai potentiel engendré par le noyau et les électrons de cœur afin de n'avoir à traiter explicitement que les électrons de valence de l'atome [26].

L'atome d'oxygène (de numéro atomique $Z=8$) est représenté à titre d'exemple sur la Figure 1: ici, les électrons de cœur sont au nombre de 2 et il y a 6 électrons de valence.

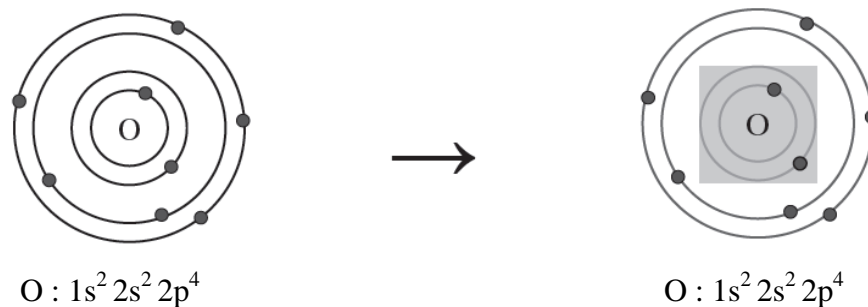


Figure 1: Représentation de l'atome d'oxygène par application d'un pseudopotentiel [27].

A l'extérieur de la région de cœur, qui peut se définir par un rayon de coupure (r_c en général une à deux fois plus grand que le rayon ionique), l'orbitale de valence exacte et la pseudo-orbitale doivent coïncider. Si cette identité des deux orbitales ne se limite pas au comportement spatial mais inclut aussi une identité de l'intégrale des carrés des amplitudes, le pseudopotentiel est dit construit avec conservation de la norme, soit:

$$\int \phi_{v,i}^*(r)\phi_{v,i}(r)r^2 dr = \int \psi_{v,i}^*(r)\psi_{v,i}(r)r^2 dr \quad (23)$$

où ϕ_v désigne la pseudo-orbitale de valence et ψ_v l'orbitale dans un calcul tous électrons.

Cette condition nécessaire à la construction des pseudopotentiels a une incidence directe sur la précision des calculs. En effet, dans l'expression de l'énergie de Kohn-Sham, la partie échange-corrélation dépend de la densité électronique. Pour déterminer avec précision ce terme, il est important que la densité de charge issue de la pseudo-orbitale soit identique à la densité de charge réelle. Par ailleurs, la conservation de la norme permet d'avoir une meilleure transférabilité. Les pseudopotentiels prennent l'expression générale suivante:

$$V_{NL} = \sum_{lm} |Y_{lm} > V_l < Y_{lm}| \quad (24)$$

où Y_{lm} sont les harmoniques sphériques et V_l est la composante radiale du pseudopotentiel associé au moment angulaire l . On parlera de pseudopotentiel local si le même terme V_l est utilisé pour tous les moments angulaires. Le pseudopotentiel dépend alors seulement de la distance r par rapport au noyau de l'atome. En revanche, on parlera de pseudopotentiel non local quand la dépendance du moment angulaire est prise en compte.

Il est évident que les pseudopotentiels non locaux sont de meilleure qualité mais ils présentent l'inconvénient d'augmenter la complexité du calcul numérique.

De plus, le rayon de coupure agit sur la transférabilité du pseudopotentiel: plus r_c est faible, plus il est pertinent d'utiliser l'ion dans des environnements différents. Ainsi, les pseudopotentiels peuvent en principe être construits pour tous les éléments de la classification périodique.

Les caractéristiques nécessaires à la construction de ces pseudopotentiels peuvent être résumées de la manière suivante:

- Les valeurs propres de l'orbitale de valence et de l'orbitale tous électrons doivent être identiques.
- La pseudo-orbitale ne doit pas présenter de nœuds à l'intérieur de la région de cœur et doit être identique à la fonction de valence dès que $r > r_c$.
- Les dérivées premières et les dérivées secondes de la pseudo-orbitale et de l'orbitale réelle doivent coïncider en $r = r_c$, ce qui permet d'obtenir une continuité du pseudopotentiel.

- La pseudo-charge à l'intérieur du cœur doit être égale à la charge réelle dans la sphère de rayon r_c . Cette condition permet d'obtenir des pseudopotentiels avec conservation de norme.

Il est très difficile de construire des pseudopotentiels avec conservation de la norme pour les éléments des premières rangées de la classification périodique. Les orbitales de valence de ces éléments sont effectivement souvent très localisées et il est alors impossible dans certains cas de construire des pseudo-orbitales avec des variations plus faibles que celles de l'orbitale réelle. Cela entraîne une perte d'efficacité de ces pseudopotentiels pour les calculs utilisant des bases d'ondes planes. C'est le cas notamment pour les orbitales 2p de l'oxygène. Pour remédier à ce problème, Vanderbilt a développé des pseudopotentiels dits "ultramous" ("ultrasoft") [Vanderbilt 1990]. Ces pseudopotentiels 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 pseudopotentiel (partie oscillante moins marquée, ce qui permet une réduction de la taille des bases d'ondes planes). En outre, les pseudopotentiels 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 pseudopotentiels. La conservation de la norme n'étant pas respectée, il faut corriger la densité électronique, désormais déficitaire dans la région du cœur.

Pour cela, on ajoute au carré de l'amplitude de l'orbitale un terme correctif qui permet de retrouver la densité électronique exacte. L'approche de Vanderbilt est actuellement largement utilisée dans les calculs *ab-initio*, plus particulièrement pour les métaux de transition. Le grand avantage des pseudopotentiels Ultrasoft (USPP) est leur convergence extrêmement rapide en fonction de l'énergie de coupure. Les temps de calcul et la mémoire nécessaire pour effectuer un calcul sont extrêmement réduits.

Malgré cet avantage, les pseudopotentiels Ultrasoft présentent un inconvénient qui provient principalement des difficultés qu'il y a à les générer, et pour certaines gammes de matériaux, les pseudopotentiels ainsi générés n'assurent pas une meilleure transférabilité, ce qui est le cas des matériaux à fort moment magnétique.

Pour contourner ces inconvénients, nous avons adopté dans ce présent travail la méthode PAW développée par Blochl [28]. Elle repose sur les mêmes idées que les pseudopotentiels Ultrasoft mais considère une grille radiale autour de chaque atome pour reconstruire la densité.

La méthode PAW version USPP est implémentée dans le programme VASP incluant une base de pseudopotentiels de type PAW pour chaque élément [29].

Dans le code VASP sont utilisées des données PAW standardisées pour une meilleure reproductibilité des calculs et ceci à travers une base de pseudopotentiels PAW d'une part dans l'approximation GGA de type PW91 appelée PAW-GGA et d'autre part dans l'approximation LDA de type Ceperley et Adler paramétrisée par Perdew et Zunger appelée PAW.

I.3.3 Pseudopotentiels utilisés

Tous les pseudopotentiels utilisés dans les calculs VASP ont été pris dans la bibliothèque fournie avec le code. Les principales caractéristiques de ces pseudopotentiels sont regroupées dans le Tableau 1 et ont été utilisés aussi bien en LDA qu'en GGA (PW91) [30].

Tableau 1: Caractéristiques principales des pseudopotentiels utilisés dans VASP.

Espèce atomique	Méthode	Valence	Notation ^a
U	PAW	$6s^2 6p^6 7s^2 5f^3 6d^1$	U_{soft}
	PAW	$6s^2 6p^6 7s^2 5f^3 6d^1$	U_{hard}
Ni	PAW	$4s^2 3d^8$	Ni
Fe	PAW	$4s^2 3d^6$	Fe
Ti	USPP	$3p^6 4s^2 3d^2$	US10
	PAW	$3p^6 4s^2 3d^2$	PAW10
	PAW	$4s^2 3d^2$	PAW4
O	USPP&PAW	$2s^2 2p^4$	O_{soft}
	PAW	$2s^2 2p^4$	O_{hard}
H	USPP&PAW	$1s^1$	H

^a pour U et O, les pseudopotentiels diffèrent par les rayons de coupure.

Pour les atomes d'uranium et d'oxygène, des pseudopotentiels de dureté différentes ont été utilisés: le premier, plutôt dur sera noté «hard»; le second plus mou, sera noté «soft». Les effets relativistes sont pris en compte et directement inclus dans l'expression de la fonctionnelle comme suggéré par McDonald [31].

I.4 THEOREME DE BLOCH

Les matériaux sont, soit des cristaux soit des surfaces et qui sont bien sur des systèmes macroscopiques que l'on traite comme infinis dans les modèles théoriques. Les calculs sont simplifiés en exploitant leur symétrie translationnelle. Etant donné que l'hamiltonien commute avec l'opérateur de translation, il s'agit d'après le théorème de

Bloch [32], de trouver des fonctions propres de l'hamiltonien exprimées comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{K}\vec{r}}$ avec une fonction $u_{i,k}(\vec{r})$ qui a la périodicité de la maille élémentaire:

$$\begin{cases} \Psi_{i,k}(\vec{r}) = e^{i\vec{K}\vec{r}} u_{i,k}(\vec{r}) \\ u_{i,k}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{i,k}(\vec{r}) \end{cases} \quad (25)$$

Avec \vec{K} vecteur de l'espace réciproque et \vec{R} vecteur de translation de la maille élémentaire dans l'espace réel. Les conditions aux limites périodiques qui font que

$\Psi_{i,k}(\vec{r}) = \Psi_{i,k}(\vec{r} + N\vec{R})$, pour tout entier N, permettent d'exprimer la fonction $u_{i,k}(\vec{r})$ en une base d'ondes planes:

$$\Psi_{i,k}(\vec{r}) = e^{-i\vec{K}\vec{r}} \sum_{\vec{g}} C_{i,K-\vec{g}} e^{-i\vec{g}\vec{r}} = \sum_{\vec{g}} C_{i,K-\vec{g}} e^{-i(\vec{K}-\vec{g})\vec{r}} \quad (26)$$

Les coefficients $C_{i,K-\vec{g}}$ de l'expansion sont déterminés par un calcul variationnel à partir de l'équation qui, après avoir appliqué la transformée de Fourier au potentiel électronique et l'opérateur d'énergie cinétique sur $\Psi_{i,k}(\vec{r})$, prend la forme suivante:

$$\sum_{\vec{g}'} \left(\frac{\hbar}{2m} |\vec{K} + \vec{g}'|^2 \delta_{\vec{g}\vec{g}'} + \hat{V}_{\text{eff}}(\vec{g} - \vec{g}') \right) C_{i,K+\vec{g}} = \varepsilon_i C_{i,K+\vec{g}} \quad (27)$$

L'équation précédente est une équation matricielle aux valeurs propres qui dépend de \vec{K}

$$H(k)C(k) = \varepsilon(k)C(k) \quad (28)$$

Il est possible de définir la qualité de la base par rapport à une énergie de coupure $E_{\text{cut-off}}$ par:

$$\frac{\hbar}{2m} |k + \vec{g}'|^2 \leq E_{\text{cut-off}} \quad (29)$$

Cette énergie représente l'énergie d'un électron libre définie par une fonction d'onde plane. Toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à $E_{\text{cut-off}}$ sont prises en compte.

Les calculs avec une base d'ondes de l'état solide qui nous intéressent pour modéliser les problèmes de la catalyse (surfaces, surfaces adsorbats) sont plus simples qu'avec une base localisée: la partie cinétique de l'hamiltonien est facile à calculer et la partie potentielle a un coût modéré particulièrement pour les calculs périodiques. Cependant, le nombre d'ondes planes que l'on doit utiliser est énorme par rapport aux bases localisées. De plus, elles décrivent le vide avec la même précision que les zones à forte densité électronique.

I.5 INTEGRATION DE LA ZONE DE BRILLOUIN ET POINTS K

Les équations de Kohn-Sham sont résolues pour un vecteur d'onde \mathbf{k} donné de la zone de Brillouin. Pour calculer les propriétés électroniques du système comme l'énergie totale, il est nécessaire d'intégrer sur toute la zone de Brillouin. En conséquence, on a besoin de discrétiser les expressions pour pouvoir résoudre numériquement le problème. Une très bonne approximation pour surmonter cette difficulté consiste à choisir une base réduite de points spéciaux \mathbf{k}_S auxquels sont associés respectivement des poids ω_S qui sont choisis de façon à représenter entièrement la zone de Brillouin. Ainsi, dans le cas d'une fonction $f(\mathbf{k})$ périodique ($f(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = f(\mathbf{k})$, avec \mathbf{G} un vecteur du réseau réciproque), symétrique et dont les variations sont douces, la moyenne de cette fonction sur la zone de Brillouin peut facilement être calculée:

$$\int_{1^{ère} ZB} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \approx \sum_S \omega_S f(\mathbf{k}_S) \quad (30)$$

Il suffit de calculer les valeurs de $f(\mathbf{k})$ pour certains points. Une méthode pratique concernant le choix des points spéciaux est la méthode de Monkhorst-Pack qui consiste à obtenir un maillage régulier de la zone de Brillouin [33]. Les points spéciaux $\mathbf{k}_S = \mathbf{k}_{prs}$ sont définis dans la base des vecteurs du réseau réciproque \mathbf{b}_i de la façon suivante :

$$\begin{cases} \mathbf{k}_{prs} = u_p \mathbf{b}_1 + u_r \mathbf{b}_2 + u_s \mathbf{b}_3 \\ u_i = \frac{2n_i - q_i - 1}{2q_i} \end{cases} \quad (31)$$

avec $n_i = 1, 2, \dots, q_i$ et $i=p, r, s$. Ainsi la zone de Brillouin est maillée par une grille de Monkhorst-Pack de dimension $q_p \times q_r \times q_s$ en se servant de la symétrie du système.

I.6 DENSITE D'ETATS

Les valeurs propres de l'équation de Schrödinger permettent de générer le diagramme de densité d'état. Celle-ci étant par définition le nombre d'états dans un intervalle d'énergie, elle peut être écrite sous la forme:

$$D(\varepsilon) = \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{a}\right)} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \frac{1}{\left|\frac{d\varepsilon(k)}{dk}\right|} \delta(\varepsilon(k) - \varepsilon) dk \quad (32)$$

$$D(\varepsilon) = \frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \frac{1}{\left|\frac{d\varepsilon(k)}{dk}\right|} \delta(\varepsilon(k) - \varepsilon) dk$$

Pour un matériau cristallin avec une périodicité tridimensionnelle, l'intégrale se fait sur toute la première zone de Brillouin notée 1BZ de volume V_{1BZ} et l'expression de la densité d'état s'écrit de la façon suivante:

$$D(\varepsilon) = \frac{1}{V_{1BZ}} \sum_i \int_{1BZ} \frac{1}{\left|\nabla_{\vec{k}} \varepsilon_i(\vec{k})\right|} \delta(\varepsilon_i(\vec{k}) - \varepsilon) d\vec{k} \quad (33)$$

La densité d'états totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d ou f. On obtient ainsi les densités d'états partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'états totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'états partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative. Pour tous les calculs de DOS (Density Of States) effectués avec VASP, le rayon choisi pour un atome sera le rayon de Wigner-Seitz tel qu'il est défini dans le pseudopotentiel.

I.7 LOGICIEL UTILISE

I.7.1 Code de calcul localisé: Gaussian03

Le code de calcul Gaussian03 [34] permet d'effectuer des calculs de type localisé. Dans cette approche, le système est modélisé par un agrégat d'atomes isolés en phase gaz. Cette approche est donc particulièrement bien adaptée pour l'étude des systèmes

moléculaires. Cette dernière est qualifiée d'approche localisée en opposition à l'approche périodique utilisée dans VASP.

Dans cette approche, le système n'étant pas infini mais isolé en phase gaz, les électrons sont localisés sur le système et non pas délocalisés dans l'ensemble de la supercellule de calcul, comme avec l'approche périodique. Ainsi, pour décrire ces électrons, on choisira plutôt des bases localisées centrées sur les atomes.

De même que dans VASP, il est possible de décrire les atomes par des pseudopotentiels permettant ainsi d'économiser des fonctions de base utilisées pour décrire les électrons de cœur. Il existe dans Gaussian03 plusieurs types de pseudopotentiels optimisés par différentes équipes. On retiendra plus particulièrement les séries LANL2DZ (Los Alamos) et MWB (Stuttgart).

Quelques bases et pseudopotentiels sont regroupés dans le Tableau 2.

Pour l'atome d'uranium, le pseudopotentiel MWB60 est composé d'un cœur de 60 électrons $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$, la valence explicitement décrite est $5s^2 5p^6 6s^2 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^3 6d^1$, les effets relativistes sont inclus dans le pseudopotentiel. Dans le pseudopotentiel LANL2DZ utilisé pour décrire les atomes de titane, le cœur contient 10 électrons $1s^2 2s^2 2p^6$ et la valence 12 électrons $3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$

Tableau 2: Bases et pseudopotentiels utilisés dans Gaussian03.

U	MWB60
Ti	STO-3G, LANL2DZ
O	STO-3G, 3-21g, 6-31g, 6-31g*
H	STO-3G, 6-31g

I.7.2 Code VASP

Le code VASP [35,36] (Vienna ab initio Simulation Package), est un code permettant d'effectuer des calculs de DFT en utilisant l'approche périodique. Dans cette approche, le système est défini par une supercellule répliquée à l'infini dans les trois directions de l'espace. Cette approche est parfaitement adaptée pour les solides et les surfaces car elle permet de simuler des systèmes infinis et résout, par la même occasion, le problème des effets de bords.

Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs périodiques et présentent l'avantage d'être facilement mises en œuvre avec des

calculs utilisant des pseudopotentiels de Vanderbilt et ceux de PAW[37]. Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points k de la zone de Brillouin, chaque point contribuant au potentiel électronique.

Afin de pouvoir évaluer numériquement les intégrales portant sur les états occupés de chacun des points, le calcul est effectué avec une grille de points k de taille finie. Pour générer automatiquement cette grille de points k dans VASP, la méthode de Monkhorst et Pack est utilisée.

Pour la diagonalisation de l'Hamiltonien, plusieurs algorithmes sont disponibles reposant soit sur la minimisation par gradient conjugué via un algorithme de type Davidson soit sur la minimisation du résidu (RMM-DIIS). Une fois l'état fondamental obtenu, les forces sont déterminées par le théorème de Hellman-Feynman. A partir de ces forces, l'optimisation de géométrie se fait par une méthode de minimisation classique utilisant les algorithmes quasi-Newton-Raphson et gradients conjugués.

I.7.3 Comparaison des approches

Le code VASP, du fait de son approche périodique, est tout à fait adapté à l'étude des solides et des surfaces. Les conditions aux limites périodiques permettent de travailler sur des systèmes infinis en ne considérant, par exemple, que la maille élémentaire dans le cas d'un cristal. Le grand intérêt de cette approche périodique est de s'affranchir des effets de bords. Il est également aisé d'étudier l'influence du taux de recouvrement sur une surface ou celle de la densité d'un défaut dans un cristal. Un des désavantages de VASP provient de la méthodologie par ondes planes qui rend difficile la localisation électronique. Les ondes planes présentent l'inconvénient de décrire moins efficacement des orbitales très localisées. Par contre, VASP permet d'étudier correctement cristaux et surfaces avec des temps de calcul raisonnables grâce aux ondes planes et à la parallélisation. De plus, et bien que ce code soit à priori plutôt adressé à des physiciens, il permet également d'étudier de manière avérée des processus chimiques. Enfin, les optimisations de géométries obtenues avec VASP sont rapides et de bonne qualité.

L'approche localisée utilisée dans le code Gaussian permet par contre de situer plus précisément les électrons dans l'espace. Dès lors que les électrons évoluent dans des orbitales atomiques centrées sur les atomes, on peut, plus aisément, avoir accès à la population d'une orbitale donnée et, par extension, aux transferts de charges entre atomes.

Malheureusement, l'approche localisée étant bien plus « gourmande » en temps de calcul et en mémoire, la taille des systèmes est vite limitée si l'on souhaite un bon niveau de précision, d'autant plus que la parallélisation du code Gaussian n'est pas très efficace au-delà de quatre processeurs. On se retrouve alors avec un problème devant lequel il est souvent difficile de trancher. On peut étudier ce système à un haut niveau de théorie mais sur un modèle contenant peu d'atomes, des effets de taille ou de bords peuvent donc être artificiellement introduits. Sinon, on peut choisir d'étudier un système le plus réaliste possible mais cela sera forcément au détriment du niveau de précision qui sera inévitablement abaissé.

Ces deux codes de calcul ont été utilisés en parallèle pour leur complémentarité. VASP permet une optimisation rapide et précise d'un cristal et des surfaces associées alors que Gaussian n'est pas du tout adapté à ce type de calcul. En revanche, la méthodologie ondes planes utilisée dans VASP rend difficile la localisation des électrons qui est grandement facilitée par l'utilisation de fonctions gaussiennes pour décrire les orbitales atomiques dans le code Gaussian.

I.7.4 Modélisation des systèmes périodiques

VASP permet de simuler des systèmes périodiques par translation d'une cellule unitaire dans les trois directions de l'espace. La géométrie de la cellule ainsi que la position des atomes sont définies par l'utilisateur. Cette souplesse de construction permet de modéliser des systèmes périodiques à 1, 2 ou 3 dimensions par le simple jeu de la disposition des atomes et des valeurs affectées aux paramètres de la cellule. Quand un vecteur de répétition devient grand, les atomes appartenant à chaque cellule sont séparés et la dimension du système est réduite d'une unité.

En trois dimensions, nous utilisons le terme bulk pour désigner le cristal massif infini. En deux dimensions, les multicouches permettent l'étude de la surface dans le vide ou en présence d'autres phases. Le vide créé entre les séries de couches atomiques est assez grand pour éviter l'interaction entre les deux séries consécutives de couches (Figure 2). Chaque série de couches, appelée slab en anglais, permet de décrire une surface. Nous utilisons le terme slab dans la suite de ce travail. La cellule de répétition ainsi obtenue est dite supercellule.

En une dimension, nous pouvons utiliser les systèmes ponctuels qui permettent d'évaluer l'énergie d'un atome ou d'une molécule dans le vide, ce qui s'avère utile pour calculer des énergies d'adsorption ou de substitution [38].

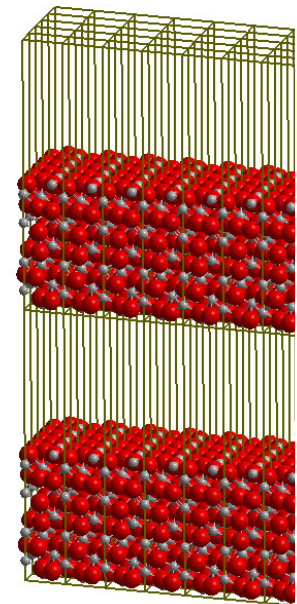


Figure 2 : Exemple d'un système périodique avec un vide entre les couches.

I.7.5 Mode de résolution

VASP est basé sur l'emploi d'un cycle auto-cohérent permettant d'obtenir l'hamiltonien de Kohn et Sham. Le code part d'une configuration d'essai où les coefficients des fonctions d'onde sont choisis aléatoirement et où la densité de charge ρ_0 est égale à la superposition des densités de charge des atomes isolés. Après une première itération, nous obtenons une nouvelle charge ρ_1 construite à partir des fonctions propres de l'hamiltonien monoélectronique de Kohn et Sham.

Le cycle est reconduit n fois, jusqu'à ce que la différence entre la densité obtenue ρ_n et la densité précédente ρ_{n-1} devienne inférieure à la tolérance correspondant à la précision souhaitée. Nous atteignons alors la configuration de l'état fondamental au moment de la convergence du cycle.

L'état fondamental caractérisé par $|\varphi_0\rangle$, est obtenu en considérant que la position des atomes et la géométrie restent fixes. Lors de la relaxation des atomes au sein de la maille, l'état fondamental doit être calculé à chaque pas de relaxation des atomes car la géométrie

varie. L'application du théorème de Hellmann-Feynman donne la force exercée sur les atomes.

$$F_i(\vec{R}_i) = - \left\langle \varphi_0 \left| \frac{\partial H}{\partial \vec{R}_i} \right| \varphi_0 \right\rangle \quad (34)$$

Le sens de déplacement des atomes au cours d'une relaxation est fonction de la direction de la force appliquée. Au terme d'une relaxation, nous aboutissons à une force minimale. Une nouvelle estimation des forces est effectuée à chaque nouveau pas de relaxation jusqu'à l'obtention d'une force appliquée nulle sur l'ensemble des ions. Le cycle auto-cohérent de résolution de H_{ks} est représenté sur la Figure3:

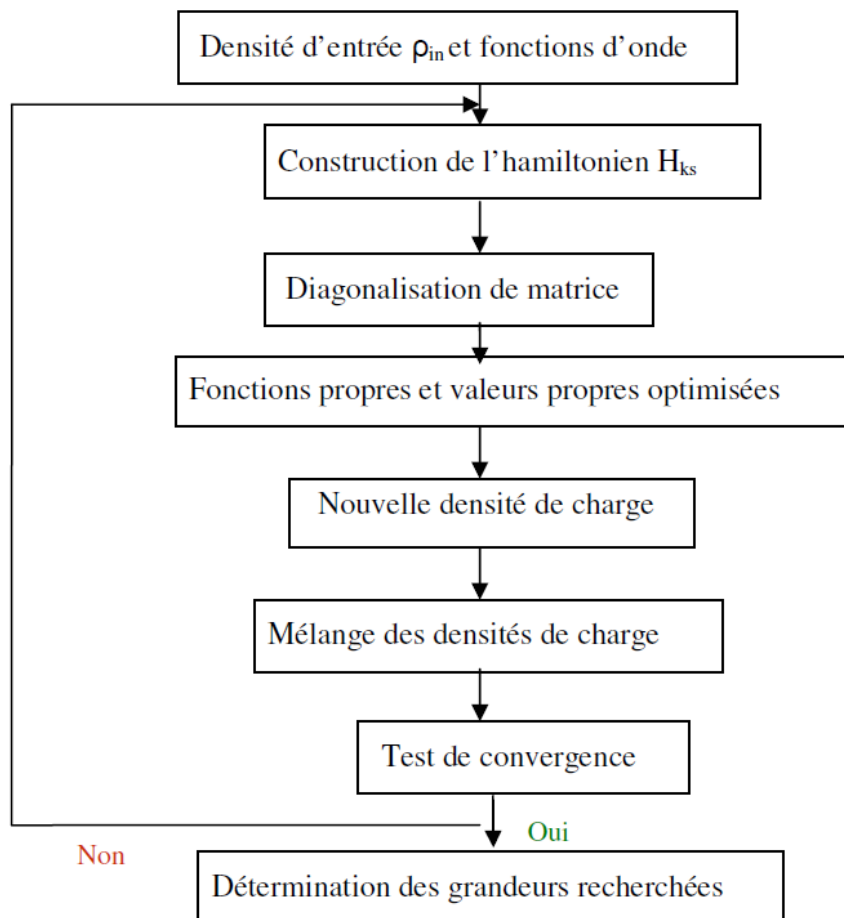


Figure 3: Cycle auto-cohérent sur un calcul de convergence VASP.

I.8 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthodologie pour une étude théorique des systèmes périodiques. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Les codes Gaussian et VASP ont été présentés et leur domaine d'application et de validité discutés.



REFERENCES

- [1] G. Kresse, J. Furthmuller, Phys. Rev. B, **54** (1996) 11169.
- [2] C. J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry-Théories and models, John Wiley & Sons, Ltd. 2nd ed., New York, 2002.
- [3] M. D. Halls, H. B. Schlegel, J. Phys. Chem. B, **106** (2002) 1921.
- [4] H. Rechenberg, Acta Physica Polonica. B, **19** (1988).
- [5] P. G. Mezey, Computers and Chemistry., **25** (2001) 69
- [6] Z.CHAFI, Thèse de Doctorat en Sciences Des Matériaux, Université de Constantine, 2009.
- [7] D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc., **24** (1928) 89-111.
- [8] A. Rauk, Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
- [9] J. L. Rivail, Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, 2ième éd., CNRS Edition, Paris, 1999.
- [10] C. Møller, M. S. Plesset, Phys. Rev., **46** (1934) 618.
- [11] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, Int. J. Quant. Chem., **14** (1978) 545.
- [12] R. J. Bartlett, WIREs Comput Mol Sci, John Wiley & Sons, Ltd., **00** (2001)1.
- [13] E. G. Hohenstein and C. D. Sherrill, WIREs Comput Mol Sci, John Wiley & Sons, Ltd. **00** (2001)23.
- [14] A. Cangi, D. Lee, P. Elliott, K. Burke, and E.K.U. Gross, Cond-Matt. Other, (2011)1.
- [15] E. Lewars, Introduction to the Theory and Application of Molecular and Quantum Mechanics, Kluwer Academic, Norwell, 2004.
- [16] D. A. De Vito, Thèse de Doctorat en Science, Université de Genève (2003).
- [17] M. D. Halls, H. B. Schlegel, J. Phys. Chem. B, **106** (2002)1921.
- [18] V. Hubert, Thèse de Doctorat en Chimie théorique, Université de Poitiers, 2006.
- [19] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A, **140** (1965) 1133.
- [20] A. D. Becke, Phys. Rev. A, **38** (1988) 3098.
- [21] J. D. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B, **43** (1991) 8911.
- [22] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B, **37** (1988) 785.
- [23] A. D. Becke, J. Chem. Phys., **98** (1993) 5648.
- [24] W. Koch, M. C. Holthausen, in A Chemist's guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH Verlag, 2001.

- [25] M. Adel, F. Al Alam, Thèse de Doctorat en Physico-chimie de la Matière Condensée Université Bordeaux I, 2009.
- [26] N. Perron, Thèse de Doctorat en Mécanique, Université de Bordeaux I, 2005.
- [27] A. Hemeryck, Thèse de Doctorat en Science de la Matière, Université de Toulouse, 2008.
- [28] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B, **50** (1994) 17953.
- [29] P. E. Blöchl, C. J. Först, J. Schimpl, Bull. Mater. Sci., **26** (2003) 34.
- [30] H. Perron, Thèse de Doctorat en Science, Université Paris 11 Orsay, 2007.
- [31] A. H. MacDonald, S. H. Vosko, J. Phys. C, **12** (1979) 2977.
- [32] D. Joubert, Density Functionals Theory and applications, Lecture Notes in Physics., **500** (1998) 98.
- [33] E. Kaxiras, Atomic and Electronic Structure of Solids, Cambridge University Press, 2003.
- [34] Gaussian03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [35] J. Hafner, J. Comput. Chem., Wiley Periodicals, Inc., **29** (2008) 2044.
- [36] J. Hafner, Computer Physics Communications, **177** (2007) 6.
- [37] G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B, **59** (1999) 1758.
- [38] A. Bouzoubaa, Thèse de Doctorat en Chimie Théorique Matériaux, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Juillet 2008.

CHAPITRE II
CATALYSE HETEROGENE

La catalyse est l'art et la science de contrôler les réactions chimiques, c'est-à-dire de les orienter sur une certaine direction et de les accélérer. Il n'y a pas de miracles en chimie: certaines transformations sont définitivement impossibles. Mais parmi les réactions possibles, la catalyse permet de choisir, d'ouvrir certaines voies et d'en fermer d'autres. La catalyse n'est pas seulement une curiosité de laboratoire, c'est une dimension fondamentale de la chimie industrielle. Elle représente une valeur ajoutée de dizaines de milliards d'euro chaque année dans l'économie mondiale. Au-delà, sans elle, la plupart des procédés industriels ne fonctionnerait simplement pas et la vie serait très différente. C'est aussi un domaine de recherche très actif, qui permet de plonger dans l'intimité des molécules en élucidant les mécanismes de leurs transformations. Plusieurs prix Nobel ont été accordés ces dernières années à des recherches sur la catalyse: Knowles, Noyori et Sharpless en 2001, Grubbs, Schrock et Chauvin en 2005, et Ertl en 2007.

II.1 HISTORIQUE

La catalyse est une science pluridisciplinaire née au début du XIX^{ème} siècle. Le terme de « catalyse » issu des noms grecs, lyse (casser) et Kata (vers le bas) a été utilisé pour la première fois dans le sens moderne par Jöns Jacob Berzelius en 1835 [1]. Mais le mode d'action des catalyseurs n'a été vraiment compris qu'après le développement de la cinétique chimique avec Wilhelm Ostwald (Nobel 1909) et Paul Sabatier (Nobel 1912), auteur de « La Catalyse en Chimie Organique ». Fritz Haber (Nobel 1918) a mis au point, avant la guerre de 1914, un procédé à catalyse hétérogène permettant de synthétiser l'ammoniac (NH_3) à partir d'hydrogène et de l'azote de l'air, et de cette façon, permis à l'Empire allemand de prolonger son effort de guerre, car l'ammoniac, oxydé en nitrates, joue un rôle crucial dans la fabrication des explosifs. D'autres noms associés à la science des catalyseurs sont Irving Langmuir (Nobel 1932) ou Cyril Hinshelwood (Nobel 1956). Depuis 2001, la catalyse a été récompensée par trois fois, par un Nobel (2001: Knowles, Noyori, Sharpless; 2005: Grubbs, Schrock, Chauvin; 2007: Ertl), témoignant de la maturation de cette discipline en une science rigoureuse et bien établie [2].

II.2 CATALYSE

La catalyse [3] est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par sa seule présence, en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Cette substance, appelée catalyseur, est de plus utilisée en très petite quantité par rapport aux réactifs en présence.

On parle de catalyse hétérogène lorsque le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs et les produits. Le plus souvent, il est solide alors que les réactifs sont gazeux ou liquides. Cette situation entraîne certains avantages propres à la catalyse hétérogène:

- Le catalyseur est aisément séparable du milieu réactionnel, donc le plus souvent recyclable s'il n'a pas subi d'empoisonnement irréversible. De ce fait, il permet de limiter les rejets polluants.
- Le catalyseur solide est moins corrosif que certains catalyseurs homogènes (acides minéraux concentrés, etc).

II.3 CATALYSEUR

Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction sans être transformée de manière définitive [4]. C'est l'association provisoire du catalyseur avec les réactifs qui permet un abaissement de l'énergie nécessaire à la réaction, appelée énergie d'activation. Le catalyseur offre aux réactifs mis en jeu un parcours énergétique simplifié, donc plus économique, tout en garantissant le même résultat final. Un catalyseur permet l'accélération des réactions thermodynamiquement possibles.



Figure 4: Divers catalyseurs hétérogènes [5]

Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun étant adapté aux réactions souhaitées. Selon qu'ils sont solubles ou non dans le milieu réactionnel, on parle de catalyse homogène ou de catalyse hétérogène [6].

II.4 CATALYSE HETEROGENE

La catalyse hétérogène [7] a énormément influencé nos vies au 20^{ème} siècle. En 1908, le Chimiste allemand Fritz Haber a réussi dans la synthèse de l'ammoniac via la réaction de N_2 et H_2 à de hautes pressions, sur un catalyseur d'osmium. Cette découverte a été prise par Carl Bosch et Alwin Mittasch à BASF, qui a évalué plus de 2500 matériels (matières) différents jusqu'à ce qu'ils trouvent un composé à base de fer qui était assez actif et assez bon marché pour servir d'un catalyseur commercial.

La synthèse d'ammoniac Haber-Bosch est devenue un des processus chimiques le plus important dans le monde entier, faisant gagner à Haber le Prix Nobel de chimie en 1918.

La fixation d'azote a fourni à l'humanité un engrais si nécessaire, améliorant les rendements de récolte (culture) pour la croissance de la population mondiale. Ironiquement le même processus a aussi fourni des matières premières pour faire des explosifs, renforçant la position d'Allemagne dans la première guerre mondiale. Le catalyseur magnétique de Mittasch est toujours utilisé aujourd'hui à une échelle gigantesque - 110 millions de tonnes de stupéfiants d'ammoniac ont été produits en 2005, représentant 1% de la consommation de l'énergie globale (mondiale).

Un autre processus important de catalyseur qui a émergé de la crise politique a été la synthèse de Fischer-Tropsch [8]. L'Allemagne et le Japon avaient une abondance de charbon, mais aucune source fiable de pétrole. Le processus Fischer-Tropsch [6] est maintenant de retour en demande, et les gouvernements cherchent les carburants sans soufre et les alternatives au pétrole [9].

II.4.1 Catalyse hétérogène dans l'industrie

Les procédés industriels font largement appel à la catalyse afin d'accélérer les vitesses des réactions au détriment de la température. Elle permet d'augmenter la rentabilité des procédés grâce à des économies de temps et d'énergie. L'utilisation d'un catalyseur solide offre en outre, l'avantage d'une séparation des produits de la réaction.

En termes de volumes transformés, la catalyse hétérogène a la plus grande importance industrielle [10]. En 2000, le marché mondial des catalyseurs représentait 33 Milliards de Francs, repartis selon la figure suivante:

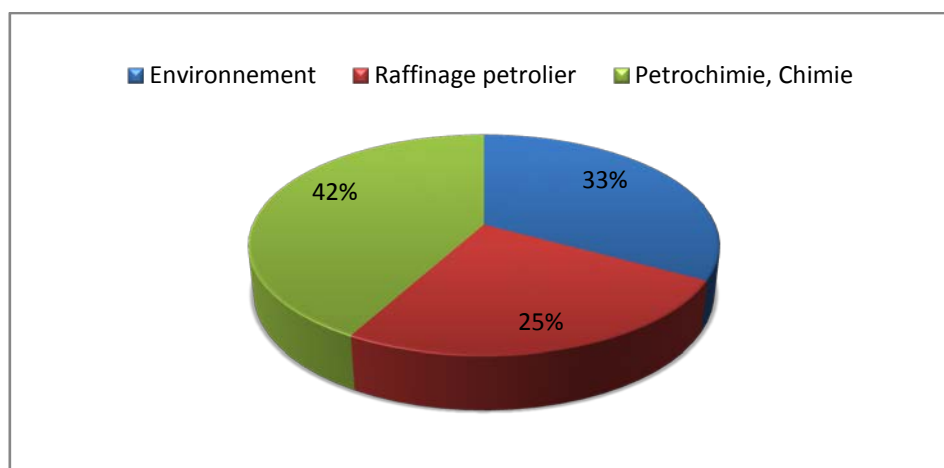


Figure 5: Marché mondial des catalyseurs

Au cours des deux dernières décennies, avec les progrès de la chimie verte, la catalyse hétérogène a emménagé aussi dans le monde de l'industrie chimique et pharmaceutique [11].

Parmi les grandes réactions catalytiques industrielles, on peut citer:

- Dans le domaine de la pétrochimie: les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation.
- En raffinage pétrolier: le reforming catalytique, craquage et isomérisation.
- En industrie minérale: synthèse de l'ammoniac, production d'hydrogène.
- En chimie des polymères: polymérisation de l'éthylène, synthèse du méthanol, déshydratation.
- En environnement: catalyseurs des pots d'échappement.

A première vue, la catalyse hétérogène semble irrépressible. Elle est la plus variée et la plus compliquée des trois sous-disciplines de la catalyse, combinant la chimie physique, la chimie inorganique, la chimie organique et organométallique, la science de surfaces et la science des matériaux. Il existe de nombreux livres sur divers aspects de la catalyse hétérogène, plusieurs journaux spécialisés, et plus de 18 000 documents de recherche. Heureusement, ses diverses applications sont basées sur quelques principes fondamentaux.

Ce chapitre explique les fondements scientifiques, en les illustrant par un certain nombre d'exemples industriels. On se concentre sur les problèmes physico-chimiques et la science des matériaux, plutôt que sur les aspects techniques.

Pour éviter la confusion entre la catalyse hétérogène et la catalyse homogène, on se concentre sur un seul cas: systèmes classiques gaz / solide.

II.4.2 Système classique gaz / solide

La catalyse hétérogène classique gaz / solide comprend la majeure partie du traitement catalytique. Plus de 90% en volume de produits chimiques à travers le monde sont fabriqués à l'aide de catalyseurs solides.

Généralement, les réactifs gazeux sont introduits sur le lit du catalyseur, généralement à haute température, et parfois à des pressions élevées. Ces conditions sont favorables pour un processus continu, par exemple, en utilisant des réacteurs à écoulement piston.

De l'extérieur, le processus semble extrêmement simple: des réactifs sont dans le réacteur, et des produits le quittent. A l'intérieur, les choses sont beaucoup plus compliquées: les réactifs doivent diffuser à travers les pores du catalyseur, adsorber à sa surface, migrer au site actif, il réagit puis se désorbe et retourne à la phase gazeuse. Toutes ces étapes se produisent à l'échelle moléculaire (appelée aussi le niveau microscopique, bien qu'en réalité il est nanoscopique, plutôt que microscopique).

Cependant, le catalyseur lui-même est un objet macroscopique, avec une structure de surface complexe, et des interactions physiques à l'échelle macroscopique affectent également les résultats de réaction. Ce qui fait la différence entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène, et c'est ce qui rend la catalyse hétérogène si compliquée.

Dans tous les cycles catalytiques gaz / solide, au moins un des réactifs doit être à un moment donné adsorbé sur la surface du catalyseur.

Considérons la réaction $A+B \rightarrow C$. Il y a deux options:

Dans la première, les deux réactifs **A** et **B** sont d'abord adsorbés sur le catalyseur, migrent les uns aux autres, et réagissent à la surface, donnant le produit **C**, qui est désorbé dans la phase gazeuse. Il s'agit du mécanisme de Langmuir-Hinshelwood [12].

L'autre option est que **A** est adsorbé sur la surface du catalyseur, et par la suite le réactif **B** réagit avec lui par la phase gazeuse pour donner le produit **C** (le soi-disant mécanisme Eley-Rideal [13]). Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood est beaucoup plus fréquent, en partie parce que de nombreux réactifs sont activés par l'adsorption sur la surface du catalyseur.

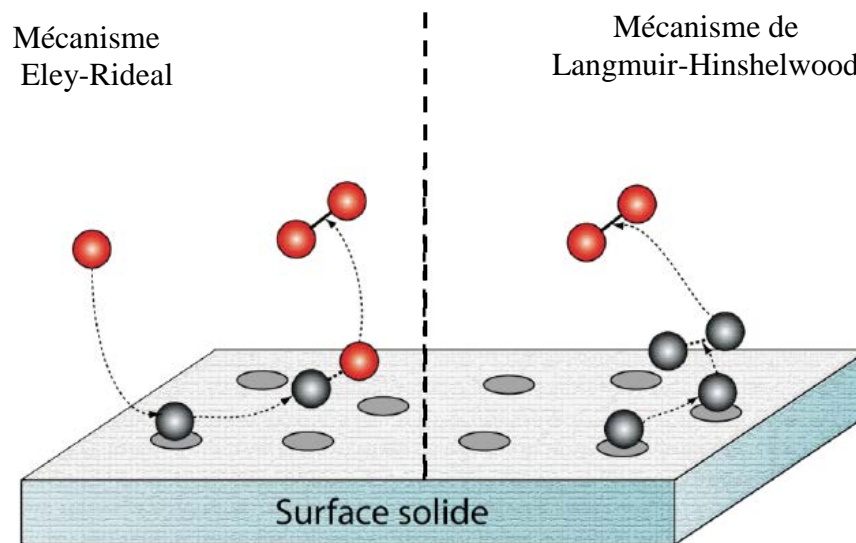


Figure 6 : Les principaux mécanismes du système gaz /solide de la catalyse hétérogène.

II.4.3 Classification des catalyseurs solides

Les catalyseurs solides sont également utilisés dans des applications d'énergie propre comme les piles à combustible [14], de conversion d'énergie solaire, et dans les cycles de stockage d'énergie.

Nous distinguons les catalyseurs massiques, constitués uniquement d'une phase active, des catalyseurs supportés, constitués d'une phase déposée sur un support. Ces derniers possèdent l'avantage d'offrir une bonne dispersion de l'agent actif.

Les agents actifs sont généralement différenciés selon trois grandes classes: Les métaux, les oxydes et les oxydes isolants. A ces classes de catalyseurs, il est possible de faire correspondre trois grandes familles de réactions [15]:

- Métaux: Co, Ni, Ru, W...
- Oxydes (semi-conducteurs): NiO, ZnO, MoO₃...
- Oxydes isolants: SiO₂, Al₂O₃, MgO...

II.4.4 Description qualitative de l'acte catalytique

En catalyse hétérogène, l'acte catalytique est composé de cinq étapes constitutives (Figure 7) qui influencent de manière plus ou moins importante la vitesse globale de la transformation.

- 1- Diffusion des réactifs vers la surface active du solide.
- 2- Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- 3- Transformation chimique des espèces adsorbées.
- 4- Désorption des produits de la surface du catalyseur.
- 5- Diffusion des produits quittant la surface vers le fluide.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transfert de matière alors que les étapes 2, 3 et 4 correspondent à des phénomènes chimiques.

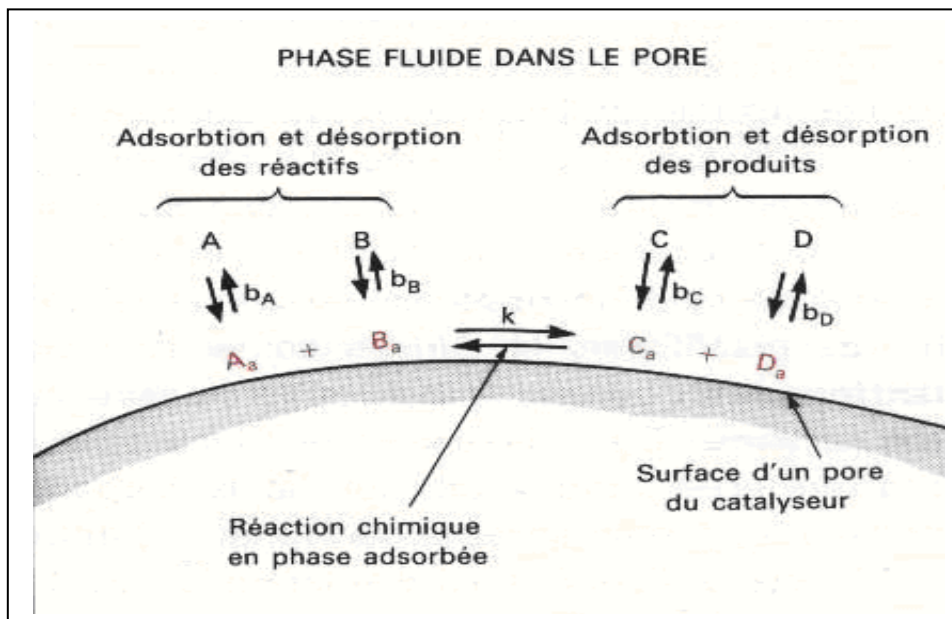


Figure 7: Description de l'acte catalytique en catalyse hétérogène.

II.5 DIFFUSION DES REACTIFS ET DES PRODUITS

En catalyse hétérogène, le déplacement des molécules de la phase fluide vers la surface catalytique est régi par les lois de la diffusion (loi de Fick). La diffusion est un processus physique qui tend à égaliser les concentrations. Comme c'est au voisinage de l'interface que la concentration des molécules de réactifs est la plus faible, il s'établit donc un courant diffusiel vers la surface du catalyseur.

La diffusion des réactifs s'opère en deux étapes:

II.5.1 Diffusion externe

En régime permanent, le grain de catalyseur est entouré d'une couche laminaire immobile, que le réactif doit franchir pour accéder à la surface externe du grain de catalyseur. Ce film laminaire oppose donc une résistance au passage des molécules de réactifs et provoque une diminution de concentration qui est la force motrice de la diffusion.

II.5.2 Diffusion interne

Cette diffusion se fait à l'intérieur des pores du catalyseur, elle permet au réactif l'accès à la surface interne du solide. Elle est la diffusion la plus complexe et peut se dérouler suivant plusieurs mécanismes selon la dimension des pores du catalyseur.

Aux transferts de matière, se superposent les transferts de chaleur, c'est en effet sur la surface même du catalyseur que la chaleur est dégagée ou adsorbée selon que la réaction est exothermique ou endothermique.

II.6 ADSORPTION DES REACTIFS

II.6.1 Principe de l'adsorption

Fantana et Scheele ont découvert le phénomène d'adsorption en 1711. Ce phénomène (Figure 8) rend compte de la "fixation" de molécules gazeuses (espèce adsorbable) à la surface d'un solide (adsorbant) sous l'effet de forces d'interaction entre les deux composés. Ce phénomène exothermique met en jeu deux types d'interaction: les interactions adsorbant/adsorbat (entre le solide et les molécules adsorbées) et les interactions adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées).

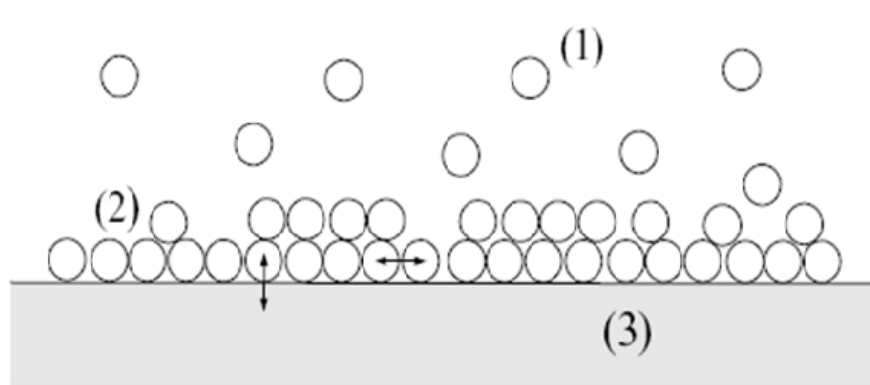


Figure 8: Schéma de l'adsorption physique d'un gaz sur un solide

- (1) molécules de gaz adsorbables.
 - (2) molécules physisorbées (adsorbat).
 - (3) solide (adsorbant).
- ↔ interaction adsorbat / adsorbat
- ↓ interaction adsorbant / adsorbat

En 1881, Kayser [16] introduit la notion d'adsorption pour rendre compte de la condensation des gaz sur des surfaces "libres" (externe et interne) et la différencier de l'absorption qui se rapporte à la propriété qu'ont les solides et les liquides de retenir certains liquides ou gaz dans la totalité de leur volume. En 1909, McBain propose d'utiliser le terme "sorption" pour englober les deux phénomènes [17] mais cette dénomination n'a jamais fait l'unanimité. Le plus souvent, le terme d'adsorption est utilisé pour désigner à la fois la condensation capillaire dans les pores et la condensation sur la surface externe [18].

Selon le type de forces mises en jeu au cours de l'interaction entre la surface catalytique et les molécules, l'adsorption peut être qualifiée de:

- Physisorption, n'ayant pas d'influence électrique, donc neutre.
- Chimisorption, ayant une influence électrique (échange d'électrons entre l'espèce et le matériau).

La distinction est faite suivant les niveaux d'énergie mis en jeu.

II.6.2 Adsorption physique

La physisorption [19] est due à des forces d'interaction physique entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de gaz.

L'adsorption physique repose sur le potentiel de paire $U(r)$, décrivant l'énergie potentielle de deux particules (identiques ou non). Ce potentiel est relié aux forces intermoléculaires $F(r)$ par:

$$U(r) = - \int_{\infty}^r F(r) dr$$

Ces forces mises en jeu se résument en:

- **Forces de dispersion de London:** sont des forces faibles intermoléculaires créées par des dipôles induits.
- **Forces de Keesom:** résultent d'une interaction intermoléculaire entre dipôles permanents.
- **Forces d'induction de Debye:** sont des forces intermoléculaires résultant de l'interaction entre le dipôle permanent et un dipôle induit.
- **Forces de répulsion:** sont des forces qui s'exercent entre les nuages électroniques des molécules. Ces forces agissent à courtes distances.

Des interactions électrostatiques principalement de polarisation, peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals. Ces interactions sont importantes entre molécules polaires ou ioniques. La polarisation des molécules de gaz à l'intérieur du champ électrique de la surface du solide produit un potentiel d'interaction très important. Ce potentiel dépend de l'intensité du champ électrique à la surface de l'adsorbant et de la polarisabilité des molécules de gaz (énergie de liaison inférieure à 25KJ/mol). Il n'y a pas de modification électronique de la surface comme le montre la Figure 9. Cette adsorption se caractérise également par une chaleur d'adsorption très faible et une réversibilité parfaite.

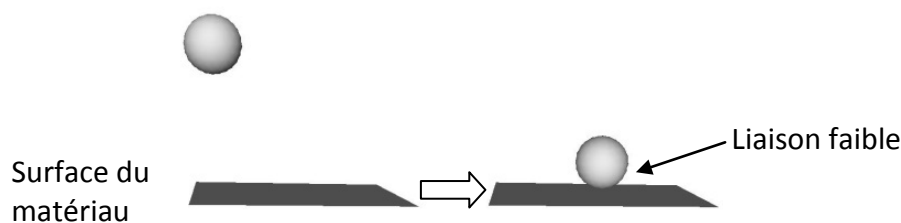


Figure 9: Principe de la physisorption d'une molécule sur une surface.

II.6.3 Adsorption chimique

Le second type d'adsorption est la chimisorption [21]. Le principe est illustré sur la Figure 10. La molécule gazeuse se lie chimiquement à la surface du matériau. Il y a un échange d'électrons entre la molécule et le matériau.

Cela se traduit par une modification du nombre d'électrons et un changement de conductivité mesurable du matériau.

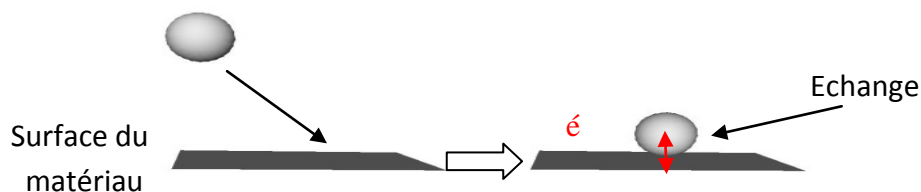


Figure 10: Principe de la chimisorption d'une molécule sur une surface [22].

Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé. Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons:

- **Liaison purement ionique:** dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons.
- **Liaison covalente:** est une liaison chimique dans laquelle chacun des atomes liés met en commun un électron d'une de ses couches externes afin de former un doublet d'électrons liant les deux atomes.

Ces énergies de liaisons sont relativement élevées ($\approx 60\text{KJ/mol}$), c'est pourquoi la chimisorption ne peut avoir lieu que pour des températures élevées ($>200^\circ\text{C}$ pour le CO sur le SnO_2). Elle nécessite le passage d'une barrière d'énergie importante (Modèle de Lennard-Jones, voir la Figure **II.13**) [23].

La chimisorption peut être de nature différente selon le réactif considéré (atome ou molécule). On distingue alors l'adsorption atomique de l'adsorption moléculaire (Figure 11) [24] :

- L'adsorption atomique (AA) est associée à la formation d'une liaison chimique entre un atome de la phase gaz et la surface. L'atome est alors piégé dans un puits de potentiel du système atome/surface. Dans le cas de surfaces métalliques, ce type de processus est généralement non activé (pas de barrière d'activation) et l'exothermicité de la réaction peut être très élevée (plusieurs eV) [25].

- L'adsorption moléculaire (AM) fait référence à deux cas particuliers: l'adsorption dissociative et l'adsorption non dissociative. Le premier cas a lieu lorsque l'interaction de la molécule avec la surface permet de dissocier la molécule en deux atomes qui vont s'adsorber sur deux sites actifs de surface. Ce processus peut présenter un comportement activé ou non

activé qui dépend des réactifs et du catalyseur considéré ainsi que de la structure cristallographique de ce dernier. Dans le cas de l'adsorption non dissociative, la molécule garde son statut moléculaire au cours de la chimisorption. En règle générale, le puits de potentiel associé à l'adsorption non dissociative est faible et les conditions de pression et de température ne permettent pas de maintenir la molécule dans cet état [24].

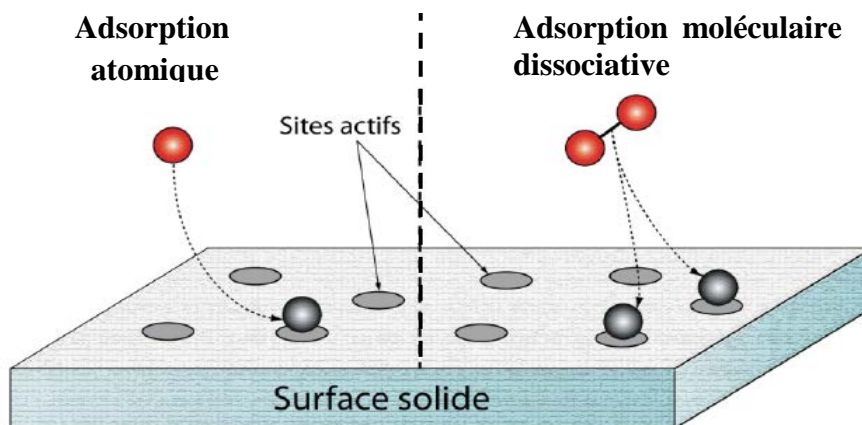


Figure 11: Principe schématique du processus d'adsorption atomique et d'adsorption moléculaire dissociative [26]



Figure 12: Différence entre la chimisorption moléculaire et dissociative.

En discutant les caractéristiques de physisorption et chimisorption, quelques différences significatives entre celles-ci sont résumées dans le tableau suivant [27]:

Tableau 3: Différence entre la physisorption et la chimisorption.

Caractéristiques	Physisorption	Chimisorption
Taux d'adsorption	Rapide	Lent
Enthalpie d'adsorption	20-40 KJ mol ⁻¹	> 80 KJ mol ⁻¹
Origine des interactions force et spécificité	Forces de Van der Waals, adsorption non spécifique, désorption facile.	Forces de liaison chimique, adsorption très spécifique, désorption difficile due à la nécessité de briser les liaisons.
Recouvrement	Formation de monocouche et multicouches en fonction de l'environnement.	Limité au recouvrement monocouche.
Dépendance de la température	Diminue avec l'augmentation de la température.	Augmente avec l'augmentation de la température.

II.7 POTENTIELS D'ADSORPTION

Comme indiqué précédemment, l'adsorption des gaz par les solides est le résultat de l'existence de forces et par conséquent, d'énergies intermoléculaires. Ces forces d'interaction entre molécules (ou atomes) sont le plus souvent trop complexes pour être décrites par un modèle de potentiel simple. Toutefois, dans le cas des molécules simples, il existe une représentation de l'énergie appelée « le potentiel de Lennard-Jones » [28].

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (35)$$

Il s'agit de la combinaison d'un terme global attractif ($1/r^6$), dominant aux distances relativement grandes, et d'un terme répulsif ($1/r^{12}$) devenant important aux faibles distances.

Le potentiel de Lennard-Jones combine les contributions attractives et répulsives d'un système adsorbat-adsorbant donné. L'interaction attractive entre l'adsorbat et l'adsorbant domine jusqu'à la distance d'équilibre r_0 avec $r_0 = 2^{1/6} \sigma$. Ces forces attractives sont dues aux interactions dipolaires induites et permanentes entre les molécules. A courte distance $r < \sigma$, les forces de répulsion deviennent dominantes. Elles sont dues aux interactions des nuages électroniques.

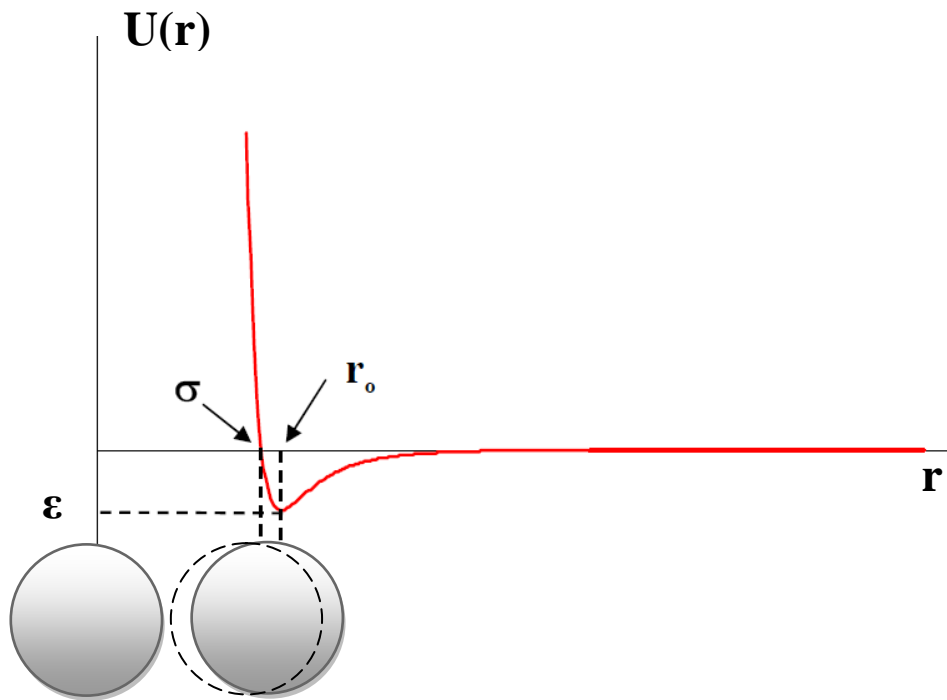


Figure 13: Potentiel de Lennard-Jones 12-6 [29]

Les grandeurs ε , σ et r_0 étant des valeurs particulières, montrées sur la figure 13:

ε : Minimum de l'énergie potentielle (pour certains auteurs ε_0).

σ : Distance de contact des molécules définie par $\sigma = \frac{r_0}{1.12}$

r_0 : Distance intermoléculaire correspondant à ε (ou ε_0).

Le potentiel de Lennard-Jones, appelé potentiel « 6-12 », est souvent utilisé dans les programmes de modélisation moléculaire pour calculer les interactions adsorbat-adsorbat.

II.8 DESORPTION DES PRODUITS

Le processus de désorption est associé au pouvoir catalytique de la surface en mettant à disposition de nouveaux sites actifs pour les phénomènes d'adsorption. Les mécanismes de recombinaison sont par essence, même des processus prenant en compte la désorption mais cette dernière étape est suffisamment rapide pour qu'on la confonde avec le processus de recombinaison.

Par ailleurs, la désorption atomique (DA) (ou désorption thermique) est un autre mécanisme de désorption à considérer. Ce processus, décrit dans la Figure 14, représente le mécanisme inverse de l'adsorption atomique où un atome initialement adsorbé peut retourner dans la phase gaz si son énergie cinétique lui permet de quitter le puits de potentiel

atome/surface. L'énergie nécessaire à cette désorption est dans de nombreux cas relativement élevée (plusieurs eV), ce qui implique que l'activité de ce processus devient importante à seulement, de très hautes températures [30,31]. La désorption moléculaire peut également avoir lieu si l'adsorption moléculaire non dissociative est effective [24].

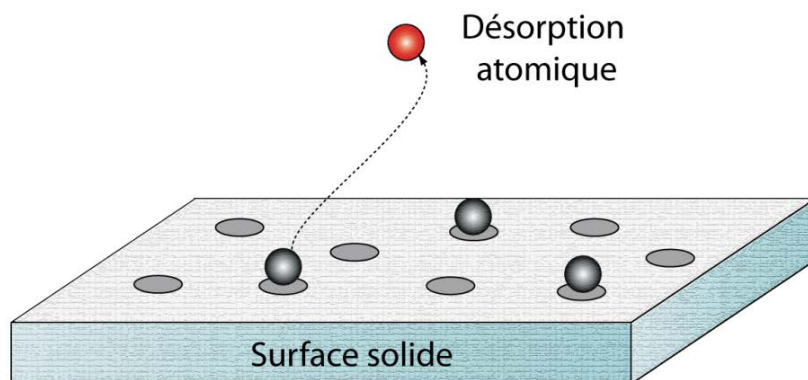


Figure 14: Principe schématique du processus de désorption atomique



REFERENCE

- [1] Y. D. Decker, Thèse de Doctorat en Sciences, Université Libre de Bruxelles, 2005.
- [2] A. Gabor, S. Jai, Y. Li, Introduction to Surface Chemistry and catalysis, John Wiley & Sons. Inc., 2010.
- [3] R. Huchon, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, Décembre 2006.
- [4] L. J. Broadbelt, R. Q. Snurr, Appl. Cat. A, **200** (2000) 23.
- [5] L. Sorbier, Thèse de Doctorat en Matière condensée, Université de Montpellier II, 2001.
- [6] A. P. J. Jansen, J. J. Lukkien, Catalysis Today, **53** (1999) 259.
- [7] E. Gallei, E. Schwab, Catalysis Today, **51** (1999) 535.
- [8] I. M. Ciobîcă, the Molecular Basis of the Fischer Tropsch Reaction, Eindhoven, the Netherlands 2002.
- [9] G. Rothenberg, Catalysis Concepts and Green Applications, WILEY-VCH, 2008.
- [10] A. Markovits, M. Calatayud, C. Minot, Journal of Molecular Structure: Theochem **903** (2009) 1.
- [11] R. A. Sheldon, H. van Bekkum, Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, (2001).
- [12] V. M. Pinchuk, E. S. Kotlyarova, N. V. Parkhomenko, P. N. Tsybulev, Journal of Structural Chemistry, **37** (1996) 628.
- [13] D. D. Eley, E. K. Rideal, Nature, **146** (1940) 401.
- [14] L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming, Chem. Phys. Chem., **1** (2000) 163.
- [15] J. F. Lepage, Catalyse de contact, IFP, Recherche et témoignage, Editions Technip, 1972, Paris.
- [16] H. Kayser. Wied Ann, **451** (1881).
- [17] J. W. McBain. Z. Physik. Chem., **38** (1909) 471.
- [18] V. Bernardet, Thèse de Doctorat en Chimie-Physique, Université de Bourgogne, Décembre 2005.
- [19] J. M. Thomas, W. J. Thomas, Principles and Practice of Heterogeneous catalysis, VCH Publishers. Inc., New York, 1997.
- [20] A. Julg, Chimie Quantique Structurale et Eléments de spectroscopie Théorique, 1978.
- [21] J. H. F. Wolfarth, Thèse de Doctorat en Physique, Université de Berlin, 1979.
- [22] C. Tropis, Thèse de Doctorat en Microélectronique, Université de Toulouse III, 2009.
- [23] N. Riviere, Le potentiel Lennard Jones, Université Paul Sabatier Toulouse III, 2000.

- [24] R. I. Masel, Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, John Wiley & Sons, New-York, 1996.
- [25] N. Pineau, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, (2005).
- [26] M. Ludovic, Thèse de Doctorat en Chimie-Physique, Université de Bordeaux, 2009.
- [27] A. Putkham, Thèse de Doctorat, Université de Newcastle, 2010.
- [28] F. Stoeckli, Introduction à la thermodynamique chimique, 2nd ed, Novembre (1975).
- [29] M. A. Slasli, Thèse de Doctorat en Chimie-Physique, Université de Neuchâtel, 2002.
- [30] J. E. Adams and J. D. Doll, J. Chem. Phys., **74** (1981)1467.
- [31] E. K. Grimmelmann, J. C. Tully, E. Helfand, J. Chem. Phys., **74** (1981) 5300.

CHAPITRE III

**ETUDE DES CLUSTERS
DE NICKEL**

PARTIE I
STRUCTURE DE
PETITS CLUSTERS DE
NICKEL $N_{ln(n-2-5)}$

Les clusters des métaux de transition (MTs) ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs excellentes propriétés et leur grande application technologique dans beaucoup de domaines [1].

Les études de petits clusters sont importantes car ils fournissent un lien entre l'état moléculaire et l'état solide. D'ailleurs une telle étude fournira une perspicacité claire dans sa stabilité de structure et son mécanisme de croissance [2]. Cependant, les études théoriques des clusters en métal de transition (MT) ont été difficiles, dues à la présence des électrons d, avec la structure électronique des états fondamentaux compliquée et avec différentes multiplicités de spin. L'étude des clusters de Ni sont compliquées par leur nature ferromagnétique et l'existence de plusieurs états de spin à étudier [3].

Un certain nombre de calculs DFT pour prévoir les géométries et les états de spin de petits clusters de Ni contenant jusqu'à plusieurs centaines d'atomes ont été rapportés [4-7]. Cependant, les structures d'états fondamentaux ne sont pas déterminées conformes tout le temps, dû au manque dans le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Des calculs basés sur des méthodes d'orbitales moléculaires semi-empiriques et sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, ont été également rapportés pour l'étude des clusters du nickel [8-11]. En vue de comprendre la structure et les propriétés, nous avons fait une recherche théorique sur les petits clusters de nickel Ni.

III.I.1 METHODE DE CALCUL

Une des considérations primaires impliquées dans ces calculs est la détermination de la méthodologie, spécifiquement la forme du potentiel d'échange-corrélation et le type de l'ensemble de base employé. Puisque des résultats expérimentaux sur la longueur de liaison, et les fréquences vibrationnelles pour des dimères de Ni sont disponibles, nous avons examiné nos résultats théoriques (Tableau 4) utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation, dénotée B3LYP, avec la base LANL2DZ. La méthode d'approximation de densité locale prévoit des longueurs de liaison plus courtes et une plus haute fréquence pour des dimères de Ni. Les méthodes utilisant la fonctionnelle d'échange hybride surestime les longueurs de liaisons et la fréquence vibrationnelle.

Tableau 4: Distances d'équilibre (Å) et fréquences vibrationnelles (cm⁻¹) du dimère Ni la méthode DFT.

Méthode	R (Å)	Fréquence (cm ⁻¹)
B3LYP	2,37	232,30
Exp	2.154	259

A ce niveau théorique, toutes les structures possibles ont été optimisées avec la multiplicité de spin différente utilisant le code de calcul Gaussian G03 [12]. Les structures géométriques de plus basse énergie, ont été choisies en tant que configurations d'état fondamental. Le gap HOMO-LUMO est calculé comme différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée. Le potentiel d'ionisation (VIP) et l'affinité d'électron verticale (VEA) ont été calculés comme montré ci-dessous.

$$\text{VIP} = E[\text{Ni}]^+ - E[\text{Ni}] \quad (36)$$

$$\text{VEA} = E[\text{Ni}] - E[\text{Ni}]^-$$

$E[\text{Ni}]$ est l'énergie du cluster neutre; $E[\text{Ni}]^+$ est l'énergie du cation et $E[\text{Ni}]^-$ est l'énergie de l'anion.

L'analyse de la distribution de charge pour le processus du transfert de charge a été accomplie par l'étude NBO (orbitales naturelles de liaisons).

III.1.2 RESULTATS DE CALCUL

Les structures géométriques d'état fondamental des clusters Ni_n sont déterminées par optimisation géométrique. Les structures correspondant à la plus basse énergie sont présentées dans la Figure 15. Les longueurs de liaison optimisées, l'angle de liaison, leur multiplicité de spin d'état fondamental (M) et symétries structurales sont montrés dans le Tableau 5. L'espace de bande (E_G) et les fréquences harmoniques des clusters sont présentés dans le Tableau 6.

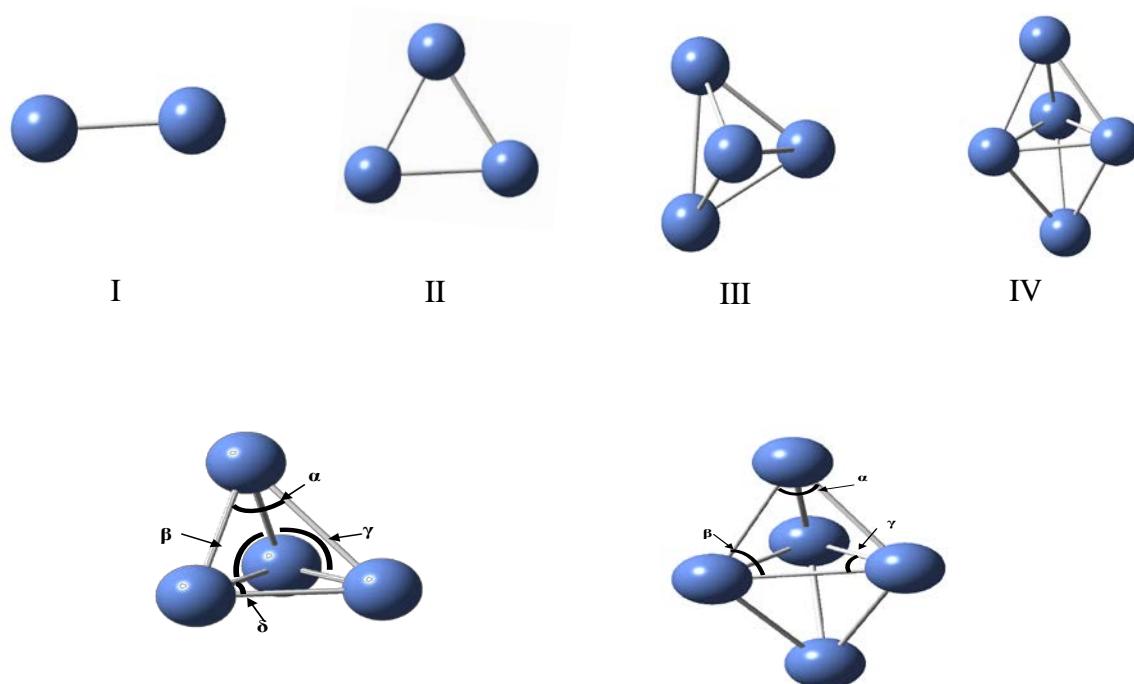


Figure 15: La géométrie optimisée des structures de clusters de Ni_n ($n=2-5$)

Tableau 5: Symétries, multiplicité de spin, paramètres géométriques (distance en Å et angle en degré pour les structures de Ni_n (les valeurs expérimentales sont entre parenthèses)).

Structure	M	Symétrie	R_{Ni-Ni}	α	β	γ	δ
Dimère (I)	3	$D_{\infty h}$	2,133 (2,154) ^a				
Trimère (II)	1	D_{3h}	2,223	60	59,999	59,999	
Tétramère (III)	1	D_{2d}	2,251 2,547	68,88	55,55	55,55	55,55
Pentamère (IV)	1	D_{3h}	2,37 2,26	56,95	61,52	59,99	

^a ref [13].

III.I.2.1 Géométrie

A. Dimère

L'état fondamental pour le Ni₂ et les longueurs de liaison calculées étaient en accord avec les résultats expérimentaux. Les paramètres géométriques et la multiplicité de Ni₂ obtenus par Morse et al. par la spectroscopie résonnante d'ionisation de deux-photons R2PI étaient de 2.154 Å et de multiplicité triplet [13]. Le calcul actuel a prévu une longueur de liaison de 2.133 Å avec comme état fondamental la multiplicité de spin triplet est en accord avec le résultat expérimental. Calaminici et al. [14] a rapporté une longueur liaison de 2.158 Å par la méthode LSDA et de 2.111Å avec une méthode GGA.

B. Trimère

Pour le trimère, des triangles linéaires, coudés et équatoriaux ont été employés en tant que géométries d'essai. Des résultats théoriques et expérimentaux de Koutecky et al. ont suggéré qu'à la phase gazeuse la molécule Ni₃ est probablement une molécule fluxionnelle [15]. L'état de spin quintet s'est avéré avoir une énergie de 0.19 eV, plus haute que l'état de spin fondamental, qui est prévu comme état de spin fondamental par Iéna et al. et Simon et al. [3,9]. La longueur de liaison Ni₃ est calculée 2.259 Å dans son état de spin quintet est en accord avec le rapport théorique récent de Calaminici et al. [14].

C. Tétramère

Parmi les géométries d'essai du tétraèdre, losange, les structures carré et en papillon, Ni₄ possède une géométrie tétraèdre tordue avec le quintet en tant que spin fondamental est conforme à l'étude récente de Calaminici et al. [14].

D. Pentamère

Comme dans le cas du tétramère, la littérature expérimentale au sujet du pentamère Ni₅ est très rare. Dans nos calculs, Ni₅ a une structure trigone bipyramidale dans sa multiplicité de spin singlet. Calaminici et al. ont prévu la structure pyramidale à base carrée et l'état de spin triplet [14]. Cependant, des structures trigone bipyramidale ont été prévues pour être l'état fondamental pour le cluster Ni₅ par la méthode LSDA et B3LYP par Iéna et al. et Simon et al., respectivement [3,9]. Dans le travail antérieur pour le Ni₅, dans la géométrie trigone bipyramidale de multiplicité de spin quintet, l'énergie est de 0.19 eV plus haute que dans l'état fondamental de la géométrie pyramidale à base carrée.

D'ailleurs l'état de spin septet de la géométrie ci-dessus a l'énergie 0.51eV plus haute que dans l'état fondamental de multiplicité de spin triplet.

III.I.2.2 Stabilité

La position calculée de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO), l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO) et la différence d'énergies HOMO-LUMO et les fréquences harmoniques pour les clusters les plus stables à leur géométrie d'état fondamental sont données dans le Tableau 6. La différence d'énergie HOMO-LUMO soutient l'importance du point de vue chimique de stabilité.

Tableau 6: Énergies de HOMO et de LUMO (Hartree), Gap d'énergies HOMO-LUMO (eV) et fréquences de vibration (cm^{-1}) des clusters étudiés à leur état de plus basse énergie (les valeurs expérimentales sont entre parenthèses).

Structure	HOMO	LUMO	E_G (eV)	Fréquences (cm^{-1})
I	-0.135	-0.117	0.49	360.83(259) ^a
II	-0.399	-0.3	2.7	231,92 233,50 345,23
III	-0.402	-0.347	1.5	57,338 122,129 217,47 239,523 239,523 331,148
IV	-0.407	-0.373	0.92	121,58 126,12 129,02 183,72 205,04 224,37 260,17 341,53 377,79

^a ref [13].

III.I.2.3 Propriétés électroniques

Le potentiel d'ionisation et l'affinité d'électron sont définis comme énergie requise pour le déplacement d'un électron du cluster et l'énergie libérée quand un électron supplémentaire est ajouté à l'atome neutre, respectivement, rapportant l'information valable sur la structure électronique du cluster. La Figure 16 montre le potentiel d'ionisation verticale et l'affinité d'électron verticale en fonction de la taille du cluster.

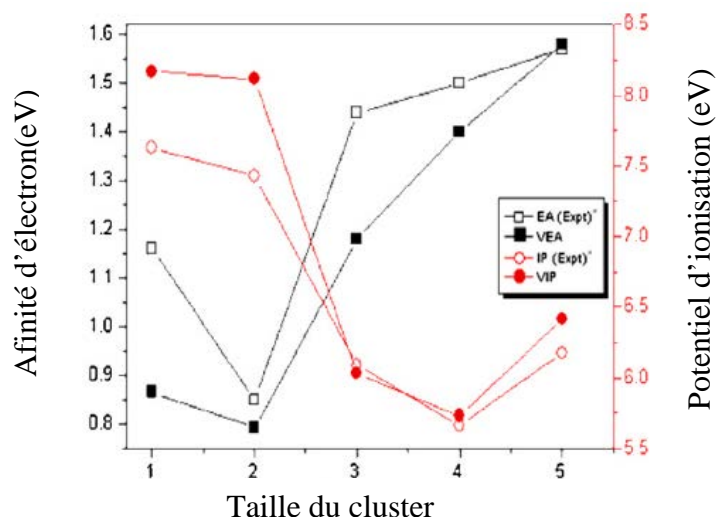


Figure 16: Potentiel d'ionisation verticale et affinité d'électron verticale en fonction de la taille du cluster.

Les valeurs expérimentales d'IP et d'EA sont également fournies dans la Figure 16. Il est évident que les valeurs calculées de l'IP et de l'EA sont proches des valeurs expérimentales [16,17]. Les valeurs d'IP diminuent avec l'augmentation de la taille du cluster; tandis que les valeurs d'EA augmentent avec l'augmentation de la taille du cluster.

III.I.2.4 Analyse de charges NBO (Natural Bond Orbital)

Afin d'étudier les transferts d'électron aux atomes de Ni après la formation des clusters, nous avons étudié l'analyse d'orbitale naturelle de liaison pour le dimère à la géométrie de l'état fondamental. Les configurations naturelles d'électron pour chaque atome dans le cas du dimère à leurs états fondamentaux sont fournies dans le Tableau 7.

Tableau 7: Configurations normales d'électron de Ni₂ dans son état fondamental.

Cluster	Nombre d'atome	Configuration
Ni ₂	Ni (1)	[Noyau]4s(1.01)3d(8.97)4p(0.02)
	Ni (1)	[Noyau]4s(1.01)3d(8.97)4p(0.02)

Les deux atomes de Ni liés dans le dimère ont la même configuration normale d'électron [noyau] 4s (1.01) 3d (8.97) 4p (0.02). Pour les électrons de valence de l'atome de Ni libre, ils sont définis comme étant $3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ dans l'ensemble de base LANL2DZ,

Du Tableau 7, il est évident qu'un transfert d'électron à l'orbitale 3d à partir de l'orbitale 4s en chaque atome de Ni lié de sorte que l'orbitale 3d hybride avec l'orbitale 4s. Ces interprétations sont les mêmes que pour les autres clusters de Ni (Ni_3 , Ni_4 , Ni_5).

III.I.2.5 Analyse des fréquences vibrationnelles

Les spectres infrarouges (IR) des états fondamentaux des clusters Ni_3 , Ni_4 et Ni_5 sont tous montrés dans la Figure 17. Cette Figure présente les modes vibrationnels correspondant aux pics maximaux d'IR, dans lesquels la direction vibrationnelle est montrée par la flèche. Le pic maximal d'IR du cluster Ni_3 de l'état fondamental est à $233,5 \text{ cm}^{-1}$ avec une intensité infrarouge de $7,254 (10^{-40} \text{ esu}^2\text{cm}^2)$ qui est montrée dans la Figure 17a, nous pouvons voir que le mode vibrationnel est asymétrique. Pour l'état fondamental du cluster Ni_4 , la Figure 17b prouve que le pic maximal d'IR est à $122,3 \text{ cm}^{-1}$ avec l'intensité infrarouge de $27,830 (10^{-40} \text{ esu}^2\text{cm}^2)$, qui correspond au mode de vibration symétrique. Pour l'état fondamental du pentamère de Ni_5 , la Figure 17c montre également le spectre et le mode vibrationnels. Le pic maximal d'IR de l'état fondamental apparaît à $260,17 \text{ cm}^{-1}$ avec l'intensité d'IR de $9,22 (10^{-40} \text{ esu}^2\text{cm}^2)$, et son mode vibrationnel d'élongation est symétrique.

REFERENCES



- [1] J. Du, H. Wang, G. Jiang, Journal of Molecular Structure, **817** (2007) 47.
- [2] C. Majumder, V. Kumar, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, Phys. Rev. B, **71** (2005) 035401.
- [3] B.V. Reddy, S.K. Nayak, S.N. Khanna, B.K. Rao, P. Iena, J. Phys. Chem. A, **102** (1998) 1748.
- [4] N. S. Venkataramanan, Journal of Molecular Structure, **856** (2008) 9
- [5] M. Salazar-Villanueva, P.H.H. Tejada, U. Pal, J.F. Rivas-Silva, J.I.R. Mora, J.A. Ascencio, J. Phys. Chem. A, **110** (2006) 10274.
- [6] M.C. Michelini, R. Pis Diez, A.H. Jubert, Int. J. Quantum Chem., **85** (2001) 22.
- [7] Z. Xie, Q.M. Ma, Y. Liu, Y.C. Li, Phys. Lett. A, **342** (2005) 459.
- [8] P.A. Derosa, J.M. Seminario, P. Balbuena, J. Phys. Chem. A, **105** (2001) 7917.
- [9] M. Harb, F. Rabilloud, D. Simon, J. Phys. Chem. A, **111** (2007) 7726.
- [10] M. Harb, F. Rabilloud, D. Simon, Chem. Phys. Lett., **449** (2007) 38.
- [11] H. Fengyou, Z. Youngfang, L. Xinying, L. Fengli, J. Mol. Struct., **807** (2007) 153.
- [12] M. J. Frisch, W.G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al., Gaussian03, Revision B. 04, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, 2003.
- [13] J. C. Pinegar, J. D. Langenberg, C.A. Arrington, E.M. Spain, M.D. Morse, J. Chem. Phys., **102** (1995) 666.
- [14] G. L. Aruizu, P. Calaminici, J. Chem. Phys., **126** (2007) 194102.
- [15] S. Erkoc, H. Oymak, J. Phys. Chem. B, **107** (2003) 12118
- [16] M. Moskovist, D.D. Dilella, J. Chem. Phys., **72** (1980) 2267.
- [17] S. R. Lia, H. J. Zhai, M. Castro, L. S. Wang, J. Chem. Phys., **118** (2003) 2108.

PARTIE II

***ADSORPTION DE CO
SUR LE CLUSTER
DE NICKEL***

***ADSORPTION DE CO
SUR LE CLUSTER
DE NICKEL***

III.II.1 INTRODUCTION

Peu de temps après que la synthèse des composés métalliques polynucléaires en chimie inorganique dans les années 60 et 70 [1], ces composés en cluster ont été proposés en tant que systèmes modèles moléculaires pour l'adsorption chimique sur les surfaces prolongées, en métal [2]. Plus tard, le développement des techniques d'ablation de laser pour produire des clusters en métal dans les phases gazeuses a apporté une nouvelle perspective à cette approche [3]. L'analogie entre une surface de métal et de petits clusters contenant en général seulement entre 2 et 10 atomes, a été conceptuellement fructueuse de gagner des perspectives dans des interactions entre un centre en métal et des réactifs organiques et inorganiques.

La molécule d'oxyde de carbone, CO, est l'un des ligands le plus largement étudiés en chimie des clusters, aussi bien qu'en science des surfaces. Son mécanisme de liaison aux métaux de transition (MT) est bien compris [4,5] et peut être décrit en termes de σ -donation de la densité d'électrons de CO au métal et la donation retour π du métal à la molécule de CO, selon le modèle de Blyholder [6]. D'ailleurs, la chimie de la molécule de CO est de grand intérêt, telles que les réactions d'oxydation et d'hydrogénation de CO qui sont parmi les plus importantes réactions catalysées par MT. Il est connu que l'activité catalytique peut dépendre fortement de la dimension de la particule du catalyseur utilisé [7]. En conclusion, la fréquence d'élongation de C–O, $\nu(\text{CO})$, est fortement sensible à la nature du site de liaison et de sa densité d'électrons locale. La mesure de $\nu(\text{CO})$ au moyen de la spectroscopie infrarouge (IR), a été longtemps employée afin d'étudier les sites de liaison de CO sur des surfaces du MT et sur les catalyseurs techniques [8,9]. Récemment, de telles techniques ont été employées pour étudier l'interaction de CO avec les particules en métal de taille définie.

Une grande variété de composés de cluster carbonyle du MT peut être préparée et manipulée en quantité macroscopique. Ces composés de cluster sont souvent considérés comme modèles pour l'adsorption de CO sur les surfaces étendues en métal, bien que tous ou une fraction importante d'atomes en métal agissent directement avec les molécules de ligand et les propriétés du noyau en métal peuvent être sensiblement changées comparativement à celles d'un cluster seul. Ces clusters stabilisés par ligand pourraient être utiles pour modéliser les surfaces complètement couvertes, par exemple, pour étudier des interactions directes de ligand-ligand. Pour la comparaison avec des surfaces à recouvrement inférieur d'une part, les études des clusters libres du MT sont bien définies mais un nombre peu élevé des ligands attachés à leur surface sont nécessaires.

Cette étude est principalement concernée par des systèmes où un seul ligand de CO est lié à un cluster du MT isolé. L'emphase principale est sur les résultats des expériences récentes dans lesquelles l'interaction de CO avec des clusters du MT est étudiée dans la phase gazeuse par la spectroscopie vibrationnelle. Cette approche est rendue possible par le développement de la spectroscopie IR-MPD (Infra-Red Multi-Photon Dissociation Spectroscopy). L'approche s'est avérée très réussie pour obtenir l'information structurale détaillée dessus, par exemple, les clusters du MT [10,11], les clusters des oxydes métalliques [12,13], et les complexes de cluster en métal [14,15]. La spectroscopie IR-MPD peut être appliquée à l'espèce différemment chargée (des anions et des cations), mais également aux espèces neutres et il est ainsi possible d'étudier des effets de remplissage sur les propriétés physiques et chimiques des clusters.

III.II.2 REACTIVITES DES CLUSTERS ET ENERGIES DE LA LIAISON M_n -CO

Le premier aperçu de la réaction de la liaison CO avec des cluster du MT remonte à l'année 1987 où Cox, Kaldor, et collègues ont édité leur étude expérimentale complète sur V, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Ru, Pd, W, Ir, et Pt neutre aussi bien que des cluster de Al contenant jusqu'à 14 atomes [16]. Le travail postérieur d'Anderson, Rosén, et collègues a identifié les changements plutôt doux de la réactivité des clusters de V, Nb, Ni, et de Rh avec la taille [17-19] et a trouvé des variations plus prononcées pour Cu et Au [20,21].

Pour les clusters en phase gazeuse, des données quantitatives sur des énergies de liaison de CO sont limitées seulement à quelques systèmes chargés. La tendance générale est que les énergies de liaison diminuent avec la taille des clusters et qu'avec l'augmentation de la taille, la force de liaison de CO converge à celle des surfaces prolongées. C'est particulièrement le cas pour les sites de surface de métal de coordinence inférieure.

Une amélioration de la stabilité de certains complexes de CO est observée quand l'addition des deux électrons, formellement donnée du ligand de CO, mène à une structure électronique particulièrement stable, c.-à-d., un remplissage complet de la couche de valence du cluster.

III.II.3 ADSORPTION MOLECULAIRE ET DISSOCIATIVE

L'interaction de la liaison CO avec une surface de MT peut mener à deux produits fondamentalement différents, un adsorbat moléculaire ou aux produits de sa dissociation, c.-à-d. séparation des espèces atomiques C et O. Le sort de la molécule de CO dépend fortement du métal, de sa structure de surface et des conditions de réaction.

Pour un cluster complexe de stœchiométrie M_nCO , l'aspect d'une bande vibrationnelle d'environ 1400-2200 cm^{-1} identifie clairement la présence des adsorbats moléculaires de CO.

Toutes les autres vibrations fondamentales, pour de tels systèmes, comme des vibrations internes du cluster ou des modes de M-O et de M-C, sont placées nettement en-dessous de 1400 cm^{-1} . L'étude d'une grande variété des clusters de MT, centrée sur leurs interactions avec la liaison CO dans la phase gazeuse a été accomplie.

21 Sc	22 Ti	23 V C	24 Cr	25 Mn	26 Fe N	27 Co ANC	28 Ni NC	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb N	42 Mo	43 Tc	44 Ru AC	45 Rh ANC	46 Pd AC	47 Ag NC	48 Cd
57 La	72 Hf	73 Ta N	74 W N	75 Re C	76 Os	77 Ir	78 Pt ANC	79 Au ANC	80 Hg

Figure 18: Comportement de l'adsorption chimique de CO sur les clusters du MT comme ils ont été identifiés par la présence ou l'absence des bandes d'absorption de $\nu(\text{CO})$ dans le complexe de cluster.

L'ombrage (orange) foncé dénote la vérification de la sorption chimique moléculaire par la présence des bandes de $\nu(\text{CO})$, alors qu'un ombrage plus léger (bleu) indique l'absence de toutes les bandes de $\nu(\text{CO})$ indiquant une dissociation de CO sur la surface du cluster. Le lettrage spécifie, si les expériences ont été exécutées sur cluster (A) anionique, neutre (N), ou (C) cationiques.

Pour les MT: V, Nb et Ta, aucune bande $\nu(\text{CO})$ n'a été détectée. Cependant, une adsorption moléculaire de courte durée de CO a été postulée pour expliquer la réactivité du cluster Nb_8 neutre vers H_2 et CO [22]. Pour Nb_3CO et $\text{Nb}_3(\text{CO})_2$, la dissociation de CO a été conclue de la spectroscopie d'ionisation et de l'absence des bandes de $\nu(\text{CO})$ dans les spectres IR-MPD [23]. Ce qui est en accord avec les prévisions théoriques pour ces systèmes.

Pour l'autre groupe de métal de transition, l'observation des bandes de $\nu(\text{CO})$ indique clairement que CO chimisorbe moléculairement. Généralement, la fréquence de ces bandes ne décale pas beaucoup avec la taille pour les cristaux neutres contenant en général 5-30 atomes. L'interaction primaire entre une surface de MT et une molécule de CO a été décrite en tant que mélange de l'orbitale 5σ de CO avec la surface d_{z^2} et aux orbitales s, aussi bien qu'un mélange des états 2π de CO aux états $d_{xz,yz}$ du métal, avec la dernière interaction dominante. Le déplacement vers la gauche dans le tableau périodique des éléments a comme conséquence une élévation du niveau de Fermi et de la prolixité des orbitales d qui mène à une densité d'électrons plus élevée dans l'orbitale antiliante 2π de C-O et par la suite à la dissociation [24]. Les calculs de mécanique quantique reproduisent cette tendance [25,26], qui semble qualitativement se tenir également pour les clusters en phase gazeuse. Cependant, cette image

semble être trop simplifiée puisque le niveau de Fermi détermine la fonction de travail, qui se traduirait en potentiel d'ionisation (IP) d'un cluster isolé.

III.II.4 LES GEOMETRIES DE LIAISON

Les géométries de liaison de CO sur les clusters en métal peuvent être déterminées des valeurs de $\nu(\text{CO})$ en se référant à une expérience de longue date sur les surfaces [8], tenant compte de cela que $\nu(\text{CO})$ des cluster est également une fonction de la taille et de la charge du cluster. Sur le groupe de métal de transition 3d, la molécule de CO est placée exclusivement sur le site top, incluant la plupart des clusters de Ni. Seulement pour Ni_2CO et Ni_3CO , les spectres vibrationnels résolus de photoélectron d'anion indiquent des valeurs plutôt basses de $\nu(\text{CO})$, $1800 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$ et $1750 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$, respectivement, qui suggèrent la présence des ligands de CO sur le site bridge [27].

En résumé, les molécules de CO s'avèrent se lier aux clusters du MT en configuration top dans la plupart des cas.

III.II.5 ADSORPTION DE CO SUR LE CLUSTER DE NICKEL Ni_{14}

III.II.5.1 Sites d'adsorption

Le positionnement de la molécule de monoxyde de carbone dépend des caractéristiques géométriques de la surface considérée. Les sites de haute symétrie sont immédiatement retenus ainsi que les positions intermédiaires entre ces derniers afin d'avoir une idée du chemin réactionnel que doit emprunter la molécule de CO pour être adsorbée. La Figure 19 représente une vue de dessus de l'ensemble des positions de CO dans la cellule unité. Les sites représentés par un carré sont:

1 - Le site « top », est l'emplacement au-dessus de l'atome de nickel de la couche supérieure. C'est généralement un site présentant une forte répulsion et donc défavorable à une adsorption.

2 - Le site « hollow » est au centre de la maille au dessus de l'atome de Ni situé sur la couche du milieu du slab. L'espace au centre de la cellule est suffisant pour une molécule de CO. A première vue, ce site semble favorable à une adsorption.

3 - Le site « bridge » se situe entre deux atomes de la face supérieure. La distance le séparant des atomes de coin étant plus faible que pour le site hollow, il est moins attractif que le site hollow pour l'adsorption. Cependant, ceci ne permet pas de l'éliminer à priori.

Quant aux sites d'adsorption représentés par un cercle, ils représentent des positions intermédiaires, et sont donc nommés comme suit:

4- Site hole-bridge

5- Site top-bridge

6- Site top-hollow

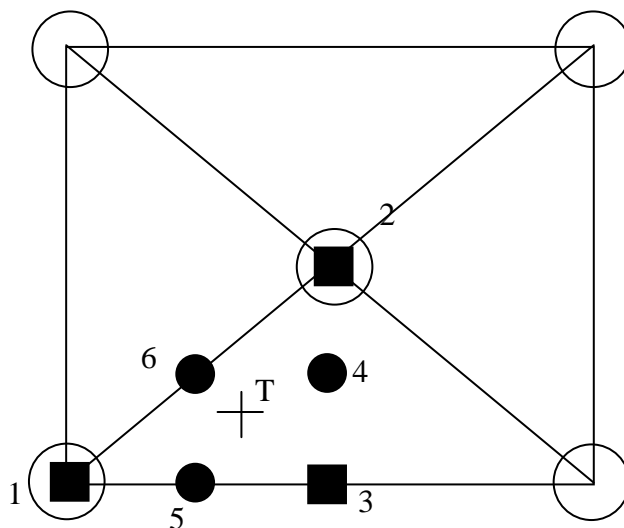


Figure 19: Sites possibles d'adsorption

Pour cette étude, nous avons choisi le cluster Ni_{14} qui se présente sous forme de trois couches contenant respectivement (9, 4, 1) atomes de Ni, tel qu'il est donné par la figure suivante:

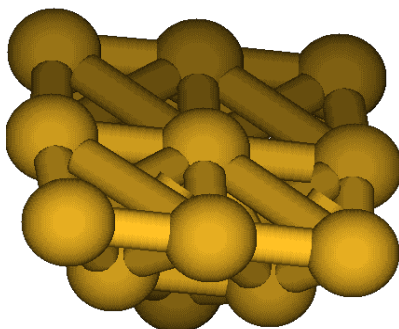


Figure 20: Géométrie optimisée du cluster Ni_{14}

Nous avons effectué une étude avec le programme Gaussian en optant pour l'utilisation de la fonctionnelle B3LYP et de la base LANL2DZ, pour déterminer le site préférentiel d'adsorption du CO sur le Ni, parmi les trois sites possibles: « top », « bridge » ou « hollow », et cela, en comparant leurs énergies d'adsorption, et leurs paramètres structuraux [21].

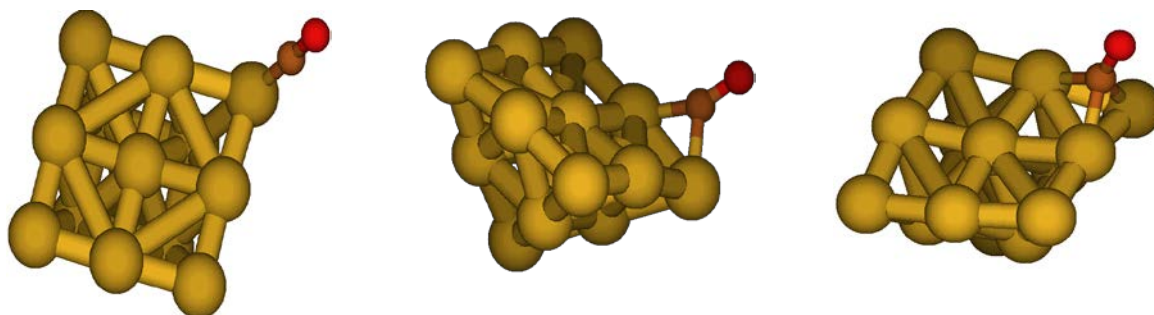


Figure 21: Géométries optimisées du complexe Ni_{14}CO à différents sites: Top, bridge et hollow respectivement.

L'énergie d'adsorption est calculée en utilisant la formule:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{M-CO}} - E_{\text{M}} - E_{\text{CO}}$$

où $E_{\text{M-CO}}$, E_{M} and E_{CO} sont, l'énergie totale du cluster métal-carbonyle, du cluster M et de la molécule CO, respectivement.

III.II.5.2 Résultats et discussion

Les résultats de calculs sont représentés dans le tableau suivant:

Tableau 7: Energies (E_{M} , E_{CO} , $E_{\text{M-CO}}$, E_{ads}) calculées pour les différents sites d'adsorption.

Sites d'adsorption	E_{M} (Hartree)	E_{CO} (Hartree)	$E_{\text{M-CO}}$ (Hartree)	E_{ads} (eV)
Top	-2370,201	-113,278	-2483,541	-1,676
Bridge	-	-	-2483,553	-2,022
Hollow	-	-	-248,558	-2,125

A. Modes 'on top'

Nous observons un mode on-top où CO est incliné sur la surface. Ce mode d'adsorption se traduit par une fréquence de vibration de CO de l'ordre de 1941 cm⁻¹.

La géométrie d'adsorption à l'équilibre est présentée à la Figure 21 pour l'adsorption d'une molécule de CO.

B. Modes de coordinances supérieures.

Toujours d'après la littérature, CO peut aussi se lier à la surface dans une position de type « bridge » ou μ_3 « hollow » (CO coordonné respectivement à deux et trois atomes de nickel). En partant d'une géométrie initiale où la molécule de CO est perpendiculaire à la surface au dessus d'un site d'ordre 2 ou 3, on obtient comme précédemment une inclinaison du CO vis-à-vis de la surface caractérisée par l'angle α (surface, CO). Cette adsorption est définie dans notre étude par des fréquences de vibration de CO de 1808 et 1682 cm⁻¹.

D'après les résultats présentés dans le Tableau 7, les énergies des différents sites d'adsorption sont classées comme suit:

$$E_{\text{ads}}^{\text{top}} > E_{\text{ads}}^{\text{bridge}} > E_{\text{ads}}^{\text{hollow}}$$

Le site d'adsorption favorable correspond à l'énergie d'adsorption la plus basse, ce qui nous mène à déduire que la molécule de CO préfère s'adsorber sur le site « hollow ».

III.II.6 CONCLUSION

L'établissement de la structure des clusters en phase gazeuse a été difficile dans le passé mais plusieurs approches récentes montrent maintenant un succès significatif. Une version lointaine de la technique IR-MPD fournit également, maintenant, l'information structurale sur des clusters eux-mêmes par la spectroscopie vibrationnelle de leurs complexes de gaz rares. Le succès de toutes ces dernières techniques de détermination des structures compte fortement sur la théorie, essentiellement la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), pour aider à l'interprétation des résultats expérimentaux. En outre, la théorie est appliquée aux cas de plus en plus difficiles et aux systèmes réactifs modèles. L'analyse de fréquences nous permet de prévoir la nature de l'adsorption de CO qui est soit moléculaire ou dissociative. L'étude DFT de la structure de cluster Ni₁₄ nous a permis de déduire le site favorable à l'adsorption de la molécule de CO.

REFERENCES



- [1] F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.*, **20** (1966) 389.
- [2] E. L. Muetterties, T.N. Rhodin, E. Band, C.F. Brucker, W.R. Pretzer, *Chem. Rev.*, **79** (1979) 91.
- [3] M. D. Morse, M.E. Geusic, J.R. Heath, R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, **83** (1985) 2293.
- [4] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.*, **100** (2000) 717.
- [5] M. Zhou, L. Andrews, C.W. Bauschlicher, *Chem. Rev.*, **101** (2001) 1931.
- [6] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.*, **68** (1964) 2772.
- [7] M. Haruta, *Catal. Today.*, **36** (1997) 153.
- [8] N. Sheppard, T. T. Nguyen, in: R. E. Hester, R. J. H. Clark (Eds.), *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, vol. 5, Heyden, London, **67** (1978).
- [9] F. M. Hoffmann, *Surf. Sci. Rep.*, **3** (1983) 107.
- [10] A. Fielicke, A. Kirilyuk, C. Ratsch, J. Behler, M. Scheffler, G. von Helden, G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.*, **93** (2004) 023401.
- [11] P. Gruene, D.M. Rayner, B. Redlich, A.F.G. van der Meer, J.T. Lyon, G. Meijer, A. Fielicke, *Science.*, **321** (2008) 674.
- [12] K. R. Asmis, M. Brümmer, C. Kaposta, G. Santambrogio, G. von Helden, G. Meijer, K. Rademann, L. Wöste, *PCCP* **4** (2002) 1101.
- [13] K. R. Asmis, J. Sauer, *Mass Spectrom. Rev.*, **26** (2007) 542.
- [14] B. Simard, S. Dénommée, D.M. Rayner, D. van Heijnsbergen, G. Meijer, G. von Helden, *Chem. Phys. Lett.*, **357** (2002) 195.
- [15] T. D. Jaeger, A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, M.A. Duncan, *Chem. Phys. Lett.*, **392** (2004) 409.
- [16] D. M. Cox, K.C. Reichmann, D.J. Trevor, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.*, **88** (1988) 111.
- [17] L. Holmgren, M. Andersson, A. Rosén, *Surf. Sci.*, **231** (1995) 331.
- [18] M. Andersson, L. Holmgren, A. Rosén, *Surf. Rev. Lett.*, **3** (1996) 683.
- [19] L. Holmgren, A. Rosén, *J. Chem. Phys.*, **110** (1999) 2629.
- [20] L. Holmgren, H. Grönbeck, M. Andersson, A. Rosén, *Phys. Rev. B*, **53** (1996) 16644.
- [21] N. Veldeman, P. Lievens, M. Andersson, *J. Phys. Chem. A*, **109** (2005) 11793.
- [22] Y. Xie, S.G. He, F. Dong, E.R. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **128** (2008) 044306.
- [23] D. B. Pedersen, D.M. Rayner, B. Simard, M.A. Addicoat, M.A. Buntine, G.F. Metha, A. Fielicke, *J. Phys. Chem. A*, **108** (2004) 964.
- [24] S. S. Sung, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1985) 578.

- [25] B. Hammer, J.K. Nørskov, *Adv. Catal.*, **45** (2000) 71.
- [26] M. Gajdoš, A. Eichler, J. Hafner, *J. Phys.: Condens. Mater.*, **16** (2004) 1141.
- [27] G. Ganteför, G. Schulze Icking-Konert, H. Handschuh, W. Eberhardt, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, **159** (1996) 81.

CHAPITRE IV
ADSORPTION DE CO SUR
LA SURFACE DE Ni

IV.1 LES SURFACES PROPRES

IV.1.1 Introduction

Un des objectifs principaux de la science des surfaces est d'expliquer l'adsorption, et les réactions chimiques en surface. Pour ceci, la connaissance de la nature de liaison d'adsorption, l'énergie d'adsorption, les géométries d'adsorbat et les longueurs de liaison est très importante. La théorie d'adsorption a été développée à un niveau pour calculer des énergies d'adsorption, aussi bien des structures électroniques et atomiques avec une bonne exactitude prédictive, mais il reste la nécessité de trouver des explications et de développer les concepts simples [1]. La DFT est un outil important pour analyser les géométries de surface, et est capable de découvrir les mécanismes fondamentaux. Les calculs DFT décrivent bien la géométrie, mais les énergies absolues d'adsorption ne sont plus précises que de 0.2 eV/atom. Cependant, les différences d'énergie des liaisons chimiques semblables d'adsorbats sont décrites avec une très bonne exactitude [1].

IV.1.2 Structure des surfaces propres

La structure d'une surface idéale peut être définie en prenant les positions en bulk des cristaux et d'élimination des atomes pour exposer le plan désiré. Généralement, deux genres de surfaces peuvent être différenciés: bas index (close packed) et plus haut index (stepped surface).

Dans un cristal de structure cfc, les atomes dans la face (111) sont arrangés pour former un hexagone (close packed), alors que les atomes dans la face (100) sont arrangés pour former un carré, et la face (110) a un arrangement haut et bas. Dans un cristal c.c, les atomes dans la face (110) ont un arrangement hexagonal, mais contrairement à la face (111) d'un métal cfc, l'hexagone est étendu et a des lacunes entre les atomes. Les atomes dans la face (100) d'un matériau c.c montrent un arrangement atomique carré. La face (111) d'un matériau c.c montre un arrangement atomique plus complexe avec trois couches d'atomes exposés, chacune d'elles, forme un rectangle centré. Les structures de surface des matériaux h.c.p sont plus complexes que les structures de surface dans le cfc ou le c.c, du fait que h.c.p n'est pas une maille primitive du réseau de bravais [2].

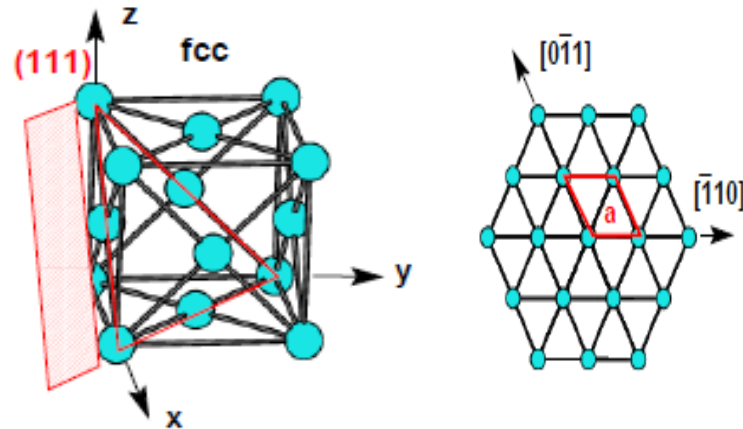


Figure 22: Cristal fcc (cubique à faces centrées).

IV.1.3 Nature de la liaison chimique de la surface

Une classification de l'adsorption distingue deux classes: une interaction faible entre l'adsorbat et le substrat, la soi-disant physisorption, où l'énergie d'adsorption est en général moins de 0.3 eV par particule d'adsorbat (6.9 Kcal/mole) et il n'y a aucune liaison covalente et deuxièmement l'adsorption chimique, où l'énergie d'adsorption est plus grande et il y a une liaison chimique entre l'adsorbat et la surface [1] et la structure électronique de l'adsorbat est significativement modifiée. Contrairement à la chimisorption, la physisorption est régie par des forces de polarisation et de dispersion (Van der Waals), et en conséquence, la structure électronique de l'adsorbat est perturbée jusqu'à plusieurs degrés [2].

Les Calculs de DFT utilisant les fonctionelles LDA ou GGA, manquent d'une description de l'interaction de Van der Waals, comme non-locales, mais semblent donner une raisonnable description de l'adsorption des atomes de gaz noble sur les surfaces [3].

Pour des systèmes de chimisorption, il y a une autre classification de la nature de liaison, basée sur les propriétés électroniques, électriques, vibrationnelles et thermiques.

Tout à fait, il y a quatre types différents de liaison:

- Van der Waals,
- Covalent,
- Métallique,
- Ionique.

IV.1.4 Adsorption sur des surfaces de métal de transition

L'adsorption est un processus où les atomes ou les molécules de la phase gazeuse ou de solution se lient en couche condensée sur une surface solide ou liquide. Les molécules liées à la surface s'appellent les adsorbats tandis que la substance qui retient l'adsorbat s'appelle l'adsorbant ou le substrat.

Le détachement des molécules de la surface s'appelle la désorption. Kayser [4], propose une distinction entre l'**adsorption**, où le gaz se lie directement sur la surface du solide, et l'**absorption**, où le gaz se dissout directement dans la partie d'un fluide ou d'un solide. L'adsorption d'un gaz sur un solide est très différente de l'absorption d'un gaz dans un solide ou un liquide; dans l'adsorption, la quantité de gaz adsorbée varie avec la superficie de la surface plutôt que le volume de l'adsorbant.

La nature de la liaison d'adsorbat-surface varie de manière significative avec le substrat. Sur des métaux, la plus grande contribution à la liaison vient d'une interaction avec la bande de conduction [5]. La bande de conduction partage des électrons avec l'adsorbat. La densité d'électrons change seulement dans le voisinage de l'adsorbat [2].

Quand l'adsorbat et le substrat sont rassemblés, ils commencent à agir l'un sur l'autre. Les fonctions d'onde d'adsorbat sont hybridées et les états de bande s du substrat provoquent un élargissement des niveaux d'adsorbat. Deuxièmement, le potentiel chimique d'électron de l'atome devient aligné, car le niveau atomique décalera au niveau de Fermi du substrat. L'élargissement (et décalage) des niveaux électroniques est la première modification se produisant, car un atome est apporté étroitement sur une surface [1]. L'élargissement implique un accouplement des électrons de l'adotome, lesquels sont localisés au substrat, menant à une délocalisation. Quand l'adsorbat est plus près de la surface, les niveaux atomiques agissent l'un sur l'autre avec davantage d'états d localisés. Comme la bande d est plutôt étroite, l'interaction résultante se divise en état liant et antiliant. La crête de l'énergie réduite est due aux états qui ont une densité d'électrons accrue entre l'adsorbat et le substrat, alors que la crête de grande énergie est due aux états qui ont un nœud entre l'adsorbat et le substrat. Le premier s'appelle état liant, alors que le second est un état antiliant. L'adsorbat final induisant une densité d'états (DOS), les crêtes sont proches du bord inférieur et supérieur de la bande d , et à l'intérieur de la bande d , la densité est réduite. Cela signifie que ces états sont décalés de l'intérieur de la bande d à une énergie plus élevée et inférieure, due à l'hybridation avec les états d'adsorbat. La liaison est la plus forte quand les états liants sont occupés et les états

antiliants demeurent vides. En conclusion, quand les adatoms approchent la surface, le niveau de Fermi de substrat agit en tant que réservoir d'électrons [1].

Hammer et Nørskov [6,7,8] ont développé une théorie simplifiée de la liaison covalente d'adsorbat sur des surfaces du métal de transition. La prétention principale de la théorie est que l'interaction des orbitales d'adsorbats avec la surface des bandes sp et d déterminera des tendances périodiques dans l'énergie de chimisorption du système.

IV.1.5 Adsorption des atomes isolés

La science des surfaces théoriques est une discipline qui peut étudier les structures d'adsorbat sur une échelle atomique. Une certaine corrélation importante pour l'adsorption des atomes isolés sur les surfaces métalliques est que les liaisons plus fortes, vont ensemble avec les longueurs de liaisons plus courtes. Pour des emplacements avec la coordinence inférieure, tel que le site d'adsorption hollow, la force de liaison augmente typiquement, parce que le même nombre des électrons de l'adsorbat doivent être répartis sur des liaisons faibles, générant une diminution de la longueur de liaison sur les sites top et bridge.

Cette corrélation entre coordinence locale et force de liaison, et la corrélation entre la force de liaison et la longueur de liaison sont bien connues. L'Analyse de l'adsorbat induisant le changement de la densité des états, offre des informations importantes [8]. L'énergie de liaison a deux composantes: une de l'accouplement de l'état s du métal, et l'autre due à l'accouplement supplémentaire des états d [6, 9]. En comparant plusieurs densités d'états calculées, nous pouvons arriver à deux conclusions:

L'accouplement aux états d est essentiellement un problème à deux niveaux donnant lieu à un état liant et un autre antiliant. Les bandes d peuvent être caractérisées par le centre de bande, ϵ_d , seulement. Les tendances générales pour les métaux de transition qui sont plus éloignés vers la gauche dans le Tableau périodique, dont la bande d est moins remplie, sont que la liaison devient plus forte, alors que les métaux situés plus bas dans le Tableau périodique, ont une interaction plus faible; les métaux 5d sont plus nobles que les métaux 4d et les métaux 3d [8].

IV.2 ADSORPTION DE CO

L'adsorption d'une molécule diatomique sur une surface est le prochain degré de complexité et est un lien pour comprendre le comportement des adsorbats moléculaires, plus complexe, étant donné que plusieurs orbitales sont maintenant importantes pour l'interaction avec la surface. L'adsorption des molécules diatomiques CO, N₂ et NO est un groupe souvent

discuté ensemble, en raison des liaisons semblables sur des surfaces en métal de transition, pouvant être expliquées dans le modèle de Blyholder [10]. Pour les molécules CO, N₂ et NO, quand nous nous déplaçons vers la gauche des métaux nobles, la force de liaison augmente alors que, les états d sont situés à de plus hautes énergies. L'adsorption est moléculaire sur les métaux nobles et les métaux de transition ayant des bandes d remplies, pour la plupart du temps. Comme la force d'adsorption augmente, l'adsorption dissociative devient plus favorable.

Pour tous les adsorbats moléculaires simples, il y a un croisement entre l'adsorption moléculaire et l'adsorption dissociative (atomique). Le point de croisement dépend légèrement de la rangée du métal de transition, les métaux 5d tendent à favoriser la dissociation moléculaire moins que les métaux 4d et 3d [11]. L'origine de cet effet est l'augmentation de noblesse des métaux allant du 3d au 4d, puis au 5d. Le point exact du croisement dépend également de la molécule [8].

IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII	VIII	VIII	IB
Sc	Ti D	V	Cr	Mn	Fe D	Co	Ni M	Cu
Y	Zr	Nb	Mo D	Tc	Ru M	Rh	Pd M	Ag
La	Hf	Ta	W D,M	Re	Os	Ir M	Pt M	Au

Figure 23: Partie du tableau périodique montrant quels métaux de transition dissocient (D pour dissociation) ou non (M pour moléculaire) de la molécule de CO

La frontière entre la dissociation, et la non-dissociation est autour de 6d et 7d. Les métaux situés juste à la droite de la frontière dissocieront la molécule si la surface est chauffée et ceux situés à la gauche, peuvent présenter une adsorption moléculaire à basse température.

L'adsorption de CO a été intensivement étudiée expérimentalement et théoriquement [12-17]. Les molécules de CO s'adsorbent, la plupart du temps, dans une position verticale avec l'atome d'oxygène se dirigeant à l'extérieur. La taille de la molécule de CO au-dessus de la surface en métal, est déterminée par l'extension des états d du métal. La liaison C-O est généralement allongée quand il est adsorbé sur des métaux. Une réactivité plus élevée de la

surface mène à une plus fortes liaison et population des orbitales dérivées $2\pi^*$, menant davantage à l'élongation de la longueur de liaison de C-O et à l'abaissement de la fréquence d'élongation. Les Calculs DFT indiquent que les énergies de liaison absolues de CO augmentent quand on se déplace de la droite vers la gauche du Tableau périodique [18]. Beaucoup d'efforts ont été consacrés pour l'étude de l'adsorption chimique et la dissociation de CO sur des métaux de transition. Il y a une bibliographie riche des recherches sur plusieurs aspects telles que les propriétés électroniques, structurales, et vibrationnelles de ces systèmes [3,17,19,20].

Les trois orbitales externes de valence d'une molécule libre de CO sont esquissées dans La Figure 24. Ce sont les orbitales 5σ , l'orbitale doublement dégénérée 1π et l'orbitale 4σ , avec l'augmentation des énergies de liaison. Le premier état inoccupé est l'orbitale antiliante $2\pi^*$. Pour la discussion suivante, les deux orbitales les plus importantes sont les orbitales 5σ et $2\pi^*$ (HOMO et LUMO).

Quand la molécule de CO est adsorbée sur une surface en métal, l'orbitale 5σ s'hybride de manière significative avec les électrons d du substrat, voir la Figure 24.

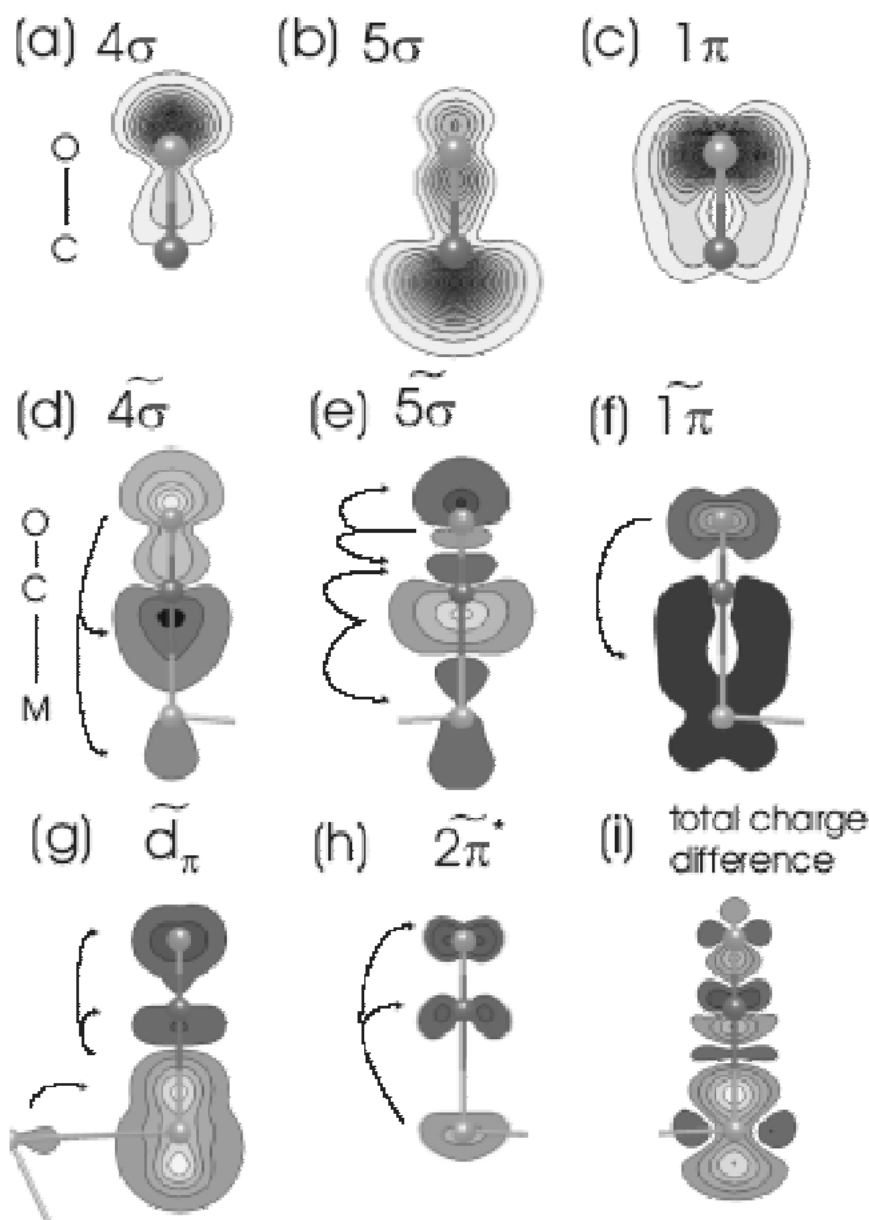


Figure 24: Densité de charge des orbitales (a) 4σ , (b) 5σ , (c) 1π de la molécule de CO libre et, (d,e,f) la différence ($\Delta\rho = \rho_{CO+Au(111)} - \rho_{Au(111)} + \rho_{CO}$) après l'adsorption sur le site top de la surface Au (111). (g) et (h) montrent le changement de la densité d'états, du à l'adsorption dans l'intervalle $(-5.9, -1.0)$ et juste au dessous de l'énergie de Fermi $(-0.2, E_F)$. La différence dans la densité de charge totale, due à l'adsorption, est représentée dans (i). La région sombre: accumulation de charge, la région claire: épuisement de charge.

La nature de la liaison métal – CO s'apparente à celle d'une liaison avec un complexe organométallique. Elle est décrite par le modèle de Chatt-Dewar- Duncanson [21,22], dont un modèle simplifié est représenté à la Figure 25.

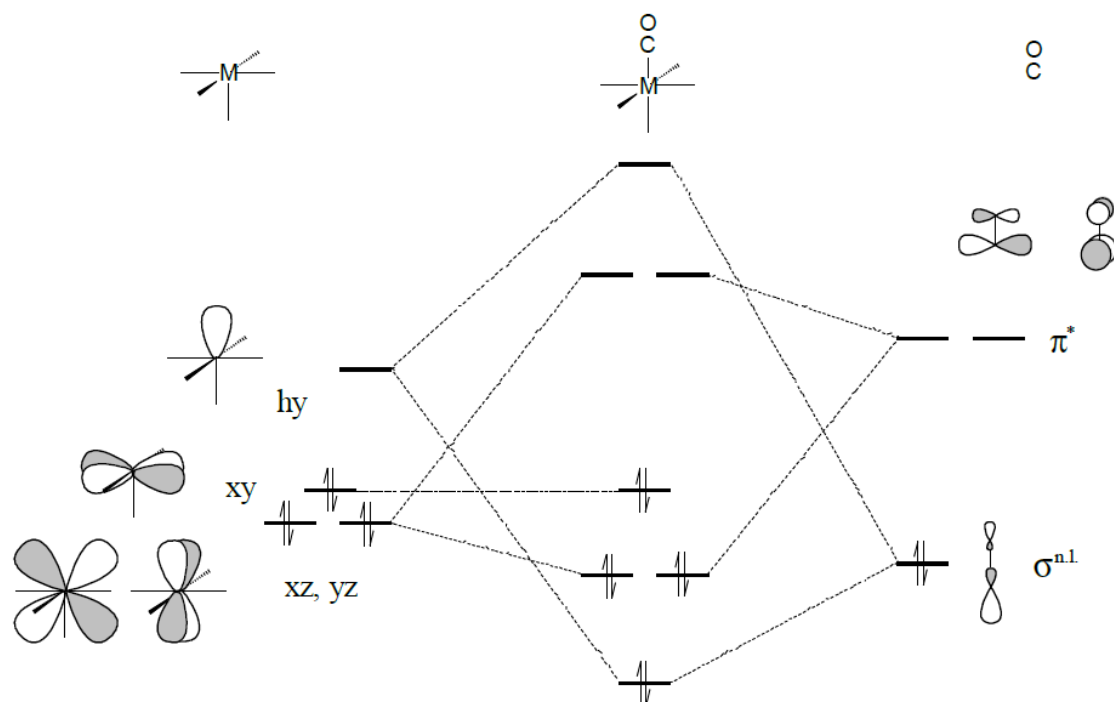


Figure 25: Diagramme d'interaction orbitale métal – CO, comme proposé par le modèle Chatt-Dewar-Duncanson.

D'après ce modèle, la liaison s'effectue par un transfert de charge à partir de l'orbitale 5σ de CO au métal, et par la donation retour depuis les orbitales d occupées du métal vers les orbitales π^*_{CO} antiliantes. Ces effets expliquent l'élongation de la liaison CO: lors de la complexation, une orbitale liante de CO est appauvrie en électrons et une orbitale antiliante CO est partiellement occupée. Ce modèle est aujourd'hui largement utilisé et a été étendu à d'autres molécules insaturées comme NO, N_2 et les molécules oléfiniques. Cependant, ce modèle n'explique que les modes perpendiculaires à la surface.

Ce modèle donneur-accepteur pour la liaison de CO [23,24] est connu dans les carbonyles métalliques. La donation retour du substrat dans l'orbitale $2\pi^*$ du carbone, affaiblit la liaison dans la molécule de CO et renforce la liaison au substrat. Aux distances étroites, l'ordre des niveaux dérivés 1π et 5σ est inversé en comparant avec la phase gazeuse. Dans le modèle de Blyholder, les couches inférieures des orbitales moléculaires 4σ et 1π (aussi bien que 3σ et naturellement les états de noyau) sont supposées ne pas jouer un rôle important dans la formation de la liaison CO-métal.

Avec le modèle de donneur-accepteur de Blyholder, nous avons l'épuisement à partir de l'orbitales σ de CO et une augmentation de densité d'électrons dans les orbitales $2\pi^*$ [25].

Une étendue étude DFT de l'adsorption de la molécule de CO sur les surfaces close-packed du Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt et Au est donnée dans le papier de Hafner et al. [19].

Comme mentionné ci-dessus, le processus σ donation est partiellement équilibré par donation retour de charge du métal à l'orbitale moléculaire $2\pi^*$ de la molécule de CO.

La contribution prédominante de la liaison CO-métal vient de la liaison retour. Si la donation retour est supprimée par manque de densité de charge d près du niveau de l'orbitale moléculaire $2\pi^*$ (comme produit avec les quasi métaux s-p, Cu, Ag, et Au), alors la liaison CO-métal est toujours faible. Par simples arguments de symétrie, le chevauchement des orbitales $2\pi^*$ de CO avec des orbitales d_{π} métal fonctionne bien dans l'emplacement d'adsorption de coordinence élevée, alors que le chevauchement entre les orbitales 5σ de CO est maximisé pour l'adsorption top. Une autre tendance pour l'adsorption de CO sur des métaux est qu'avec l'augmentation du recouvrement de CO, la longueur de liaison de CO diminue. Ceci se produit parce qu'à mesure que nous augmentons le recouvrement, la liaison retour de CO est affaiblie, due à la concurrence à la densité électronique.

IV.3 SURFACE DU NICKEL

IV.3.1 Cristal de nickel

A. Notions cristallographiques

Le Nickel a un réseau cristallin cubique faces centrées de maille $a = 3.53 \text{ \AA}$. Les propriétés géométriques de la maille cubique faces centrées nous permettent d'exprimer facilement les différents paramètres nécessaires à la construction de la représentation du Ni(100) et Ni(111). En effet, on peut déterminer très rapidement (Figure 26) que la distance entre plus proches voisins est:

$$d = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

De même, la distance entre deux couches d'atomes est de:

$$h = \frac{a}{2}$$

La structure du Ni(100) s'obtient alors par translation d'un atome de $a/\sqrt{2}$ selon les directions X et Y et de $a/2$ selon Z.

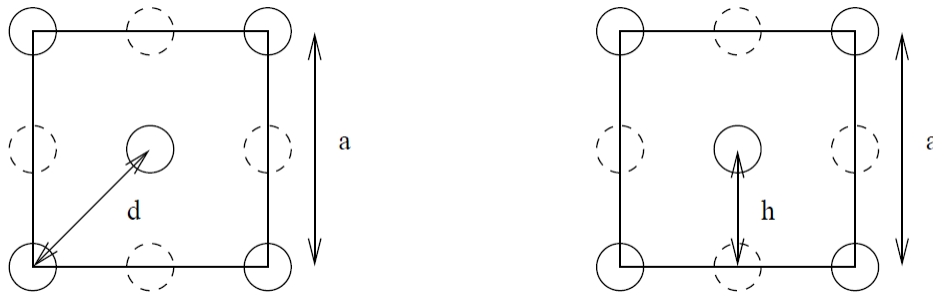


Figure 26: Vue de dessus et de coté (respectivement) du Nickel.

B. Détermination du paramètre de maille

Le nickel massif (bulk) possède une structure de type cubique faces centrées cfc. (représentée à la Figure 27) de paramètre de maille expérimental $a_{\text{exp}} = 3,53 \text{ \AA}$.

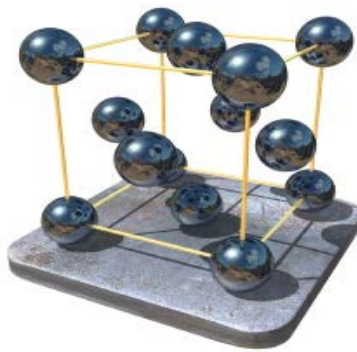
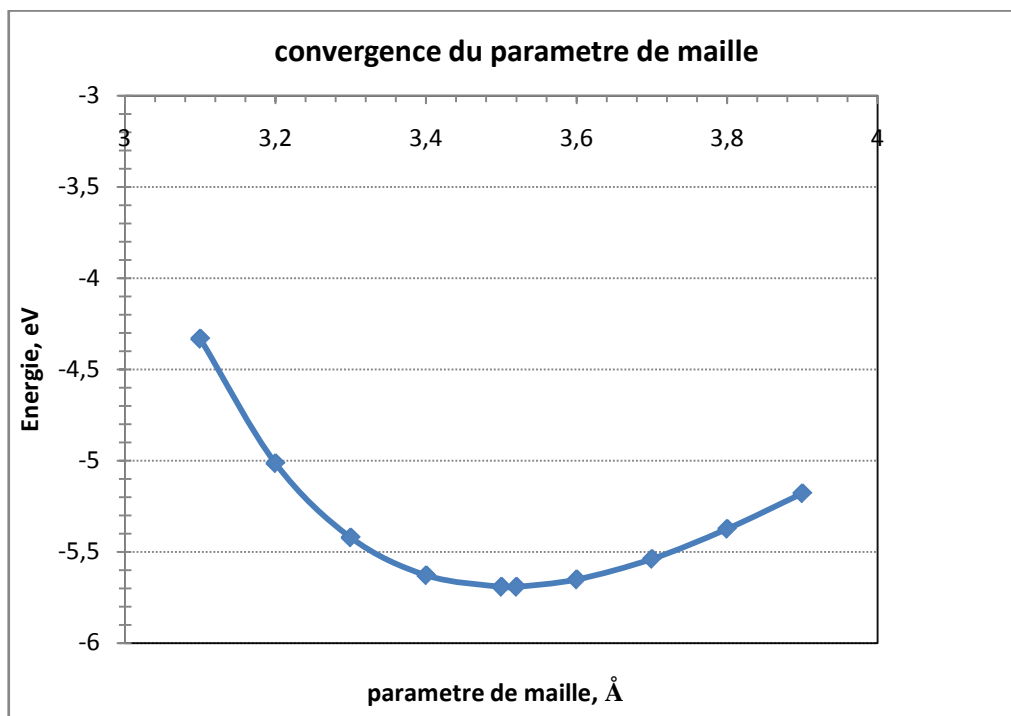


Figure 27: Représentation de la maille du nickel .

Nous avons déterminé le paramètre d'équilibre a_0 au niveau GGA-PW91 par un calcul d'énergie pour différentes valeurs du paramètre de maille a . L'énergie de coupure, $E_{\text{cut-off}}$, prise par défaut est égale à 270 eV. La grille de points k de Monkhorst-Pack utilisée est la grille $11 \times 11 \times 11$ avec 56 points k . Les résultats sont présentés dans le Tableau 8 et la Figure 28:

Tableau 8: Convergence du paramètre de maille

Paramètre de maille, Å	Energie, eV
3	-3,279865
3,1	-4,332743
3,2	-5,014172
3,3	-5,421574
3,4	-5,628934
3,5	-5,692502
3,52	-5,692531
3,6	-5,652096
3,7	-5,538607
3,8	-5,374336
3,9	-5,178942

**Figure 28:** Convergence du paramètre de maille

E_0 est l'énergie minimale du cristal correspondant au paramètre de maille a_0 . Le paramètre de maille théorique est $a_{théo.} = 3,52 \text{ \AA}$, en accord avec la valeur expérimentale de $3,53 \text{ \AA}$.

Métal	Le paramètre de maille expérimentale, \AA	Le paramètre de maille calculé, \AA	Energie, eV/atom
Ni	3.53	3.52	-5,692531

C. Détermination de la grille des points k

En utilisant le paramètre de maille théorique, la grille des points k est déterminée par le calcul d'énergie. Les résultats sont représentés dans le Tableau 9 et la Figure 29:

Tableau 9: Energie du nickel cfc pour différents jeux de points k, le paramètre de maille est fixe à $a_0=3,52 \text{ \AA}$.

Points k		Energie		Grille des points k	
Odd	Even	Odd	Even	Odd	Even
4	10	-5,640921	-5,76721	3	4
10	28	-5,638285	-5,776068	5	6
20	60	-5,682625	-5,770946	7	8
35	110	-5,695819	-5,768162	9	10
56	182	-5,689385	-5,76816	11	12
84	280	-5,692349	-5,771989	13	14
120	408	-5,690409	-5,771192	15	16

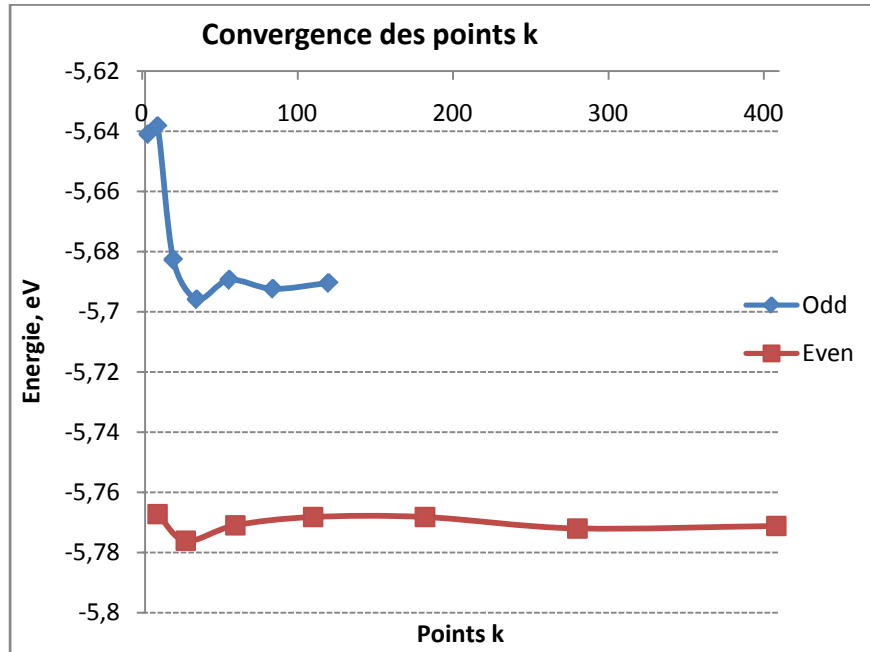


Figure 29: Convergence des points k

La variation de l'énergie commence à se stabiliser à partir du nombre de points k égal à 56 soit une grille 11x11x11. Pour tous les modèles de surface de nickel considérés au cours de cette étude, ce paramètre $a_{\text{théo}}$ est utilisé.

IV.3.2 La surface Ni(100)

La surface du nickel (100) correspond à la face 100 d'un système cubique à faces centrées cfc. Les distances théoriques minimales Ni-Ni avant relaxation, sont de 3,52 Å en surface et de 3,05 Å entre deux couches ($a_0\sqrt{3}/2$).

La convergence de l'énergie totale et de la géométrie selon le nombre de points k a été obtenue pour le modèle le plus simple, la surface p (1x1) a été présentée à la Figure 30. Notre modèle correspond à une maille conventionnelle comportant 5 couches donc 5 atomes dont 2 sont fixes.

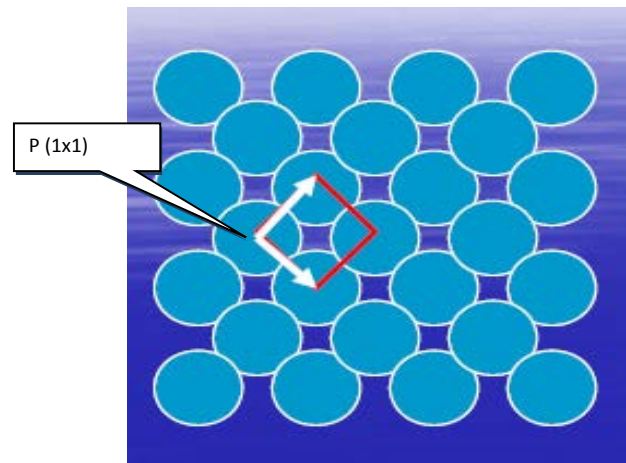


Figure 30: Surface (100) du nickel, et représentation de la maille p (1x1).

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 jeu de 21 points k (soit une grille de 11x11x1, voir le Tableau 10) pour un critère énergétique fixe à $5 \cdot 10^{-3}$ eV/atome (0,5 kJ/mol) et un critère géométrique fixe à 0,01 Å. Ces critères seront utilisés pour l'ensemble de cette étude.

Tableau10: Energie (en eV) de la surface de nickel (100) pour différents jeux de points k.

Points k	Energie, eV		Grille	
	Odd	Even	Odd	Even
3	-10,449309	-10,624456	3x3x1	4x4x1
6	-10,564141	-10,678319	5x5x1	6x6x1
10	-10,692038	-10,708057	7x7x1	8x8x1
15	-10,688038	-10,703092	9x9x1	10x10x1
21	-10,6874311	-10,700043	11x11x1	12x12x1
28	-10,699783	-10,701935	13x13x1	14x14x1
36	-10,697966	-10,701603	15x15x1	16x16x1

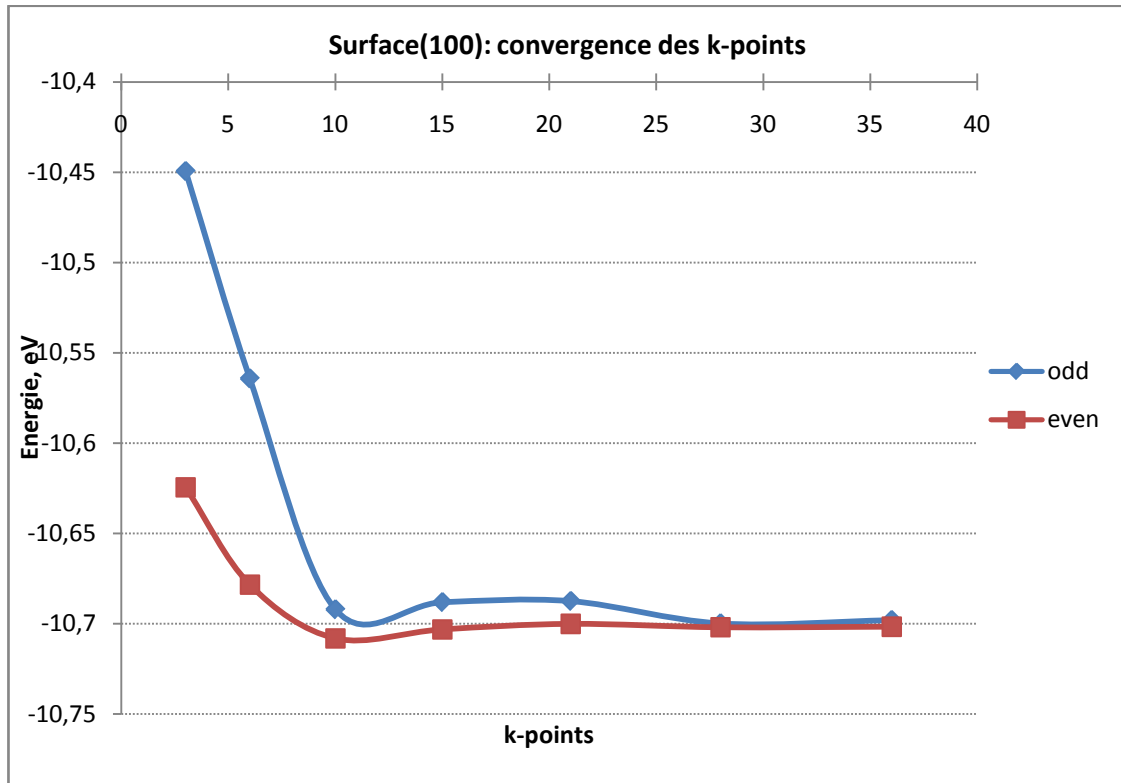


Figure 31: Energie (en eV) de la maille de nickel (100) pour différents jeux de points k.

L'optimisation géométrique du système p (1x1) conduit à une relaxation perpendiculaire à la surface importante, selon la direction [100].

Les relaxations inter-couches (détaillées à la Figure 31), surtout caractérisées par une forte contraction du premier espace inter-atomique Δ_{12} d'environ 6% et une faible expansion de Δ_{23} de 2.72% environ. Ce mode de relaxation oscillant est caractéristique des surfaces de faibles indices de Miller de métaux de transition.

Les déplacements inter-couche de Ni fcc sont dénommés Δ_{ij} et donnés par:

$$\Delta_{ij} = 100. (d_{ij\ opt} - d_{ij\ fcc}) / d_{ij\ fcc}$$

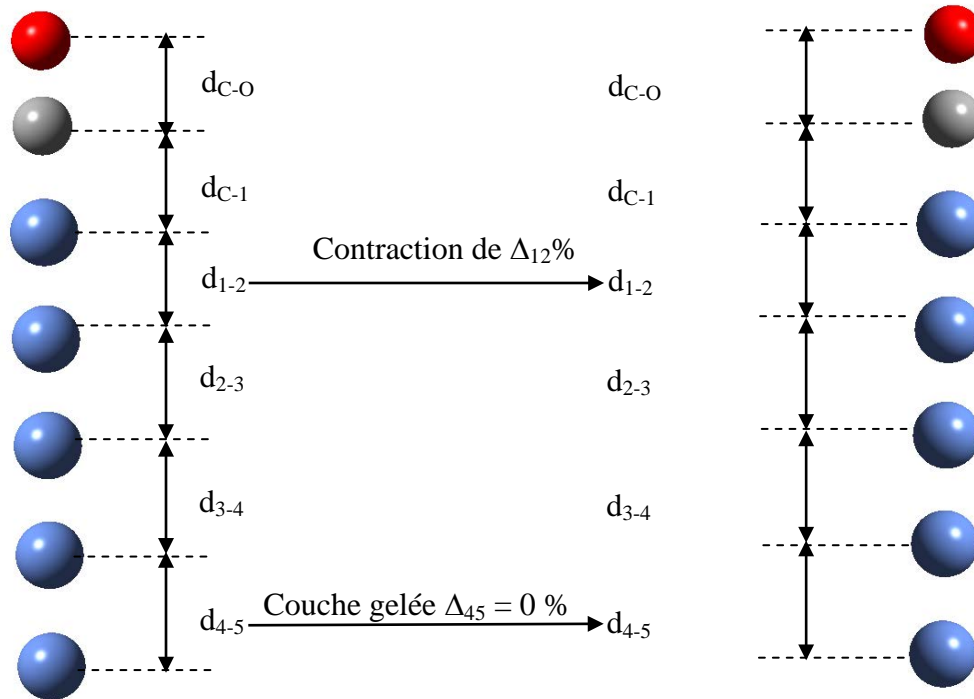


Figure 32: Détail des déplacements perpendiculaires Δ_{ij} d'une surface p (1x1) de Ni(100).

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant:

Tableau11: Déplacements perpendiculaires Δ_{ij}^* (en %) pour la surface p (1x1) de Ni(100)

d_{ij}	d_{12opt}	d_{12}	d_{23opt}	d_{23}	d_{34opt}	d_{34}	d_{45opt}	d_{45}
	0.0946	0.1000	0.1017	0.0990	0.1	0.1	0.1	0.1
Δ_{ij}	Δ_{12}		Δ_{23}		Δ_{34}		Δ_{45}	
	-6		2,72		0		0	

Δ_{ij}^* donné par l'équation (1) en pourcentage avec i et j les indices des couches de la zone relaxée. $i = 1$ pour la couche interface solide-vacuum (détail à la Figure 32).

Suite a cette analyse structurale, nous calculons la valeur d'énergies de surface définie par

$$E_{surface}^{non\ relaxée} = \frac{E_{surface\ optimisée} - n E_{bulk}}{2}$$

$E_{\text{surface optimisée}}$ est l'énergie totale d'un feuillet Ni(100) optimisée.

E_{bulk} est l'énergie totale de Ni massique cubique faces centrées contenant un atome par maille élémentaire.

n est le nombre d'atomes par feuillet, ici égal à 5.

L'énergie de relaxation est donnée par la formule:

$$E_{\text{relaxation}} = E_{\text{surface optimisée}} - E_{\text{surface initiale}}$$

L'énergie de surface est décrite par la formule suivante:

$$E_{\text{surface}} = E_{\text{relaxation}} + E_{\text{surface}}^{\text{non relaxée}}$$

Les résultats de calcul sont présentés dans le tableau suivant:

Tableau 12: Energies de relaxation et de surface pour la surface p (1x1) de Ni(100), en eV.

E_{bulk}	$E_{\text{surface optimisée}}$	$E_{\text{surface initiale}}$	$E_{\text{relaxation}}$	$E_{\text{surface}}^{\text{non relaxée}}$	E_{surface}
-5,69	-19.010	-18.980	-0.030	4,720	4.69

IV.3.3 Surface Ni(111)

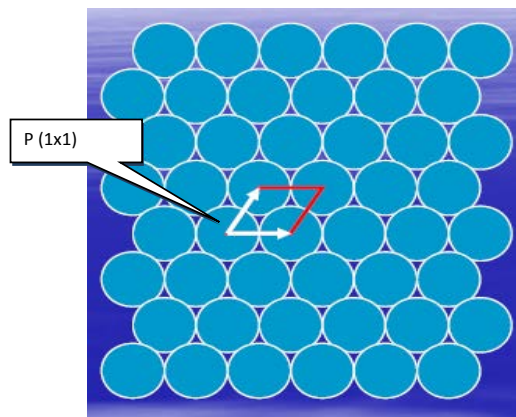


Figure 33: Surface (111) du nickel, et représentation de la maille p (1x1)

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 jeu de 56 points k (soit une grille de 11x11x1, voir le Tableau 13).

Tableau13 : Energie (en eV) de la surface de nickel (111) pour différents jeux de points k.

Points k		Energie		Grille des points k	
Odd	Even	Odd	Even	Odd	Even
3	6	-12,168946	-12,3916	3	4
5	12	-12,240964	-12,461927	5	6
8	20	-12,360919	-12,457451	7	8
12	30	-12,387144	-12,45679	9	10
16	42	-12,38248	-12,453804	11	12
21	56	-12,385477	-12,459596	13	14
27	72	-12,392283	-12,459725	15	16

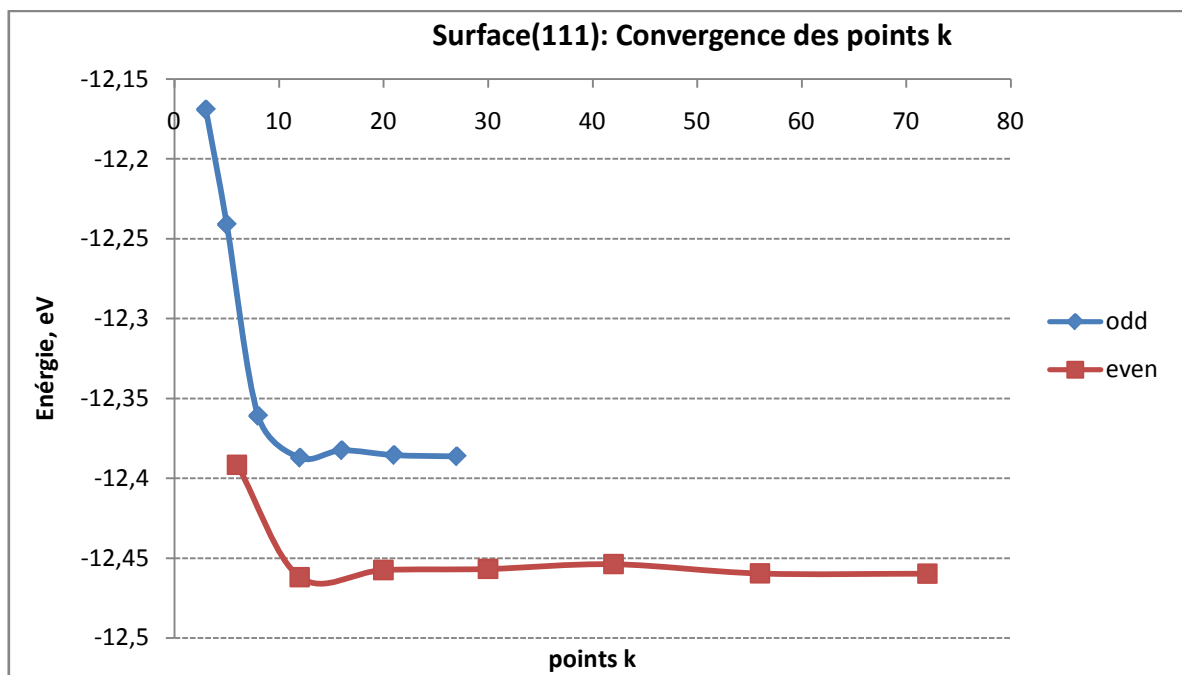


Figure 34: Energie (en eV) de la maille de nickel (100) pour différents jeux de points k.

Les résultats de calcul de l'énergie de surface de la surface Ni(111) sont présentés dans le tableau suivant:

Tableau 14: Energies de relaxation et de surface pour la surface p de Ni(111)

E_{bulk}	$E_{\text{surface optimisée}}$	$E_{\text{surface initiale}}$	$E_{\text{relaxation}}$	$E_{\text{surface non relaxée}}$	E_{surface}
-5,690	-25,700	-25,699	-0.001	1.375	1.374

Pour comparer les énergies de surface entre elles, il convient de les rapporter à une unité d'aire, chaque surface possédant une aire différente. Elle est définie par la formule suivante:

$$\gamma_{\text{surface}} = \frac{1}{2\mathcal{A}} \cdot [(n \cdot E_{\text{bulk}} - E_{\text{surface optimisée}}) - E_{\text{relaxation}}]$$

Avec

\mathcal{A} est l'aire de la surface donnée par la relation suivante:

$$\mathcal{A} = (\text{paramètre de maille} \cdot \sqrt{2})^2 \cdot \sin 120^\circ$$

Pour comparer avec les résultats expérimentaux, γ_{surface} sera exprimée en J/m^2 . γ correspond, de façon plus adéquate, à une valeur mesurable, même si son calcul a tendance à minimiser les différences observées pour une même surface.

Tableau 15: Comparaison entre les valeurs des énergies de surface (en J/m^2) des surfaces Ni(100) et Ni(111).

Surface	(100)	(111)
$\gamma_{\text{surface}}, \text{J/m}^2$	7,08	2.05

Dans le tableau 15 sont rappelées les énergies de surface de la périodicité de la surface p (1x1).

A la lecture de ce tableau, on constate que la surface compacte Ni(111) présente une petite relaxation car l'énergie de surface γ , est considérablement petite par rapport à la surface Ni(100). Ceci indique que la surface Ni(111) est plus stable.

Pour une compréhension générale du processus d'adsorption, la constante de maille du substrat est un paramètre important.

Une étude comparative entre le Nickel de rangée 3d est faite par rapport à d'autres métaux de transition et métaux nobles suivant: Co et Cu de la rangée 3d; Ru, Rh, Pd et Ag de la rangée 4d, et Ir, Pt et Au de la rangée 5d.

On donne dans la figure suivante les paramètres de maille théoriques avec le paramètre expérimental. Ces paramètres sont comparés avec ceux calculés avec les fonctions d'échange-corrélation PW91 et la RPBE.

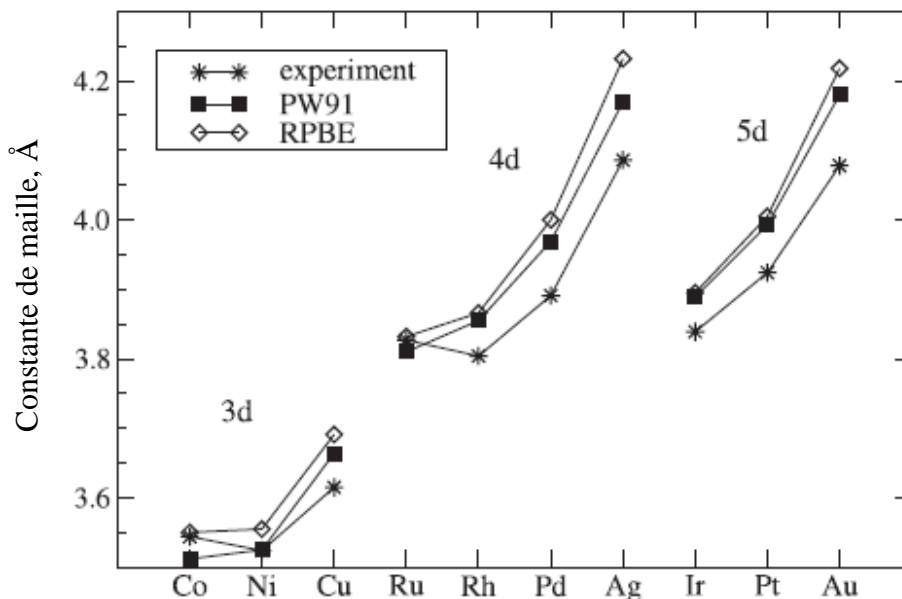


Figure 35: Paramètre de maille d'une partie du tableau périodique

La surestimation du paramètre de maille (calculé par la GGA) est caractéristique pour les éléments plus lourds. La différence entre la valeur expérimentale de la constante et celle calculée, est environ 1% pour les métaux de la rangée 3d et environ 2% pour les autres éléments. Généralement, le paramètre de maille augmente au long de la période et de la colonne du tableau périodique.

IV.3.4 Fonction de travail (work function)

Théoriquement, la fonction de travail de la surface spécifique du métal est définie comme la différence entre le potentiel du vacuum infiniment très loin de la surface, et le niveau de Fermi.

$$\Phi = V(z \rightarrow \infty) - \varepsilon_F$$

La valeur de la fonction de travail de la surface (111) du nickel calculée par la PW91 est présentée dans le tableau suivant:

Potentiel du vacuum (eV)	Energie de Fermi (eV)	Fonction de travail (eV)
5,525	0,255	5,27

Nous montrons sur la figure suivante la fonction de travail calculée ainsi que les valeurs expérimentales de différents métaux.

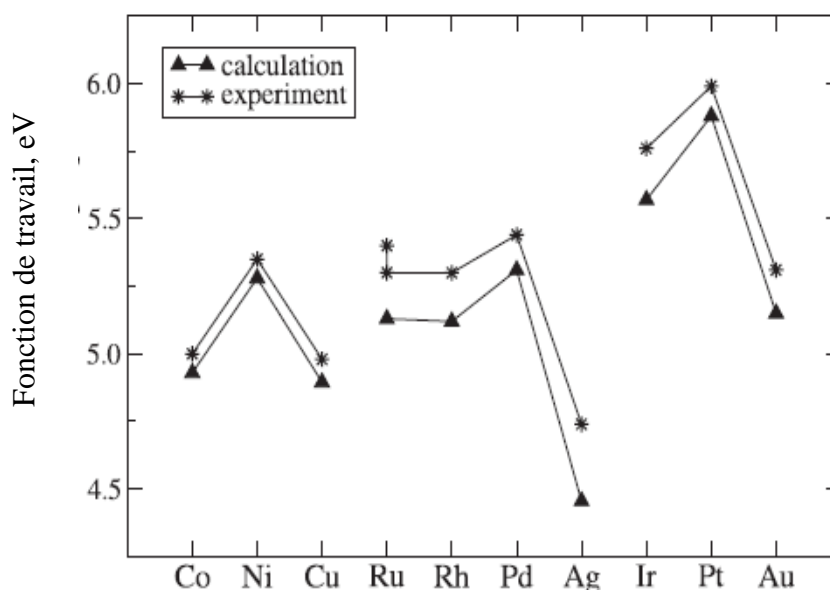


Figure 36: Valeurs expérimentales et calculées de la fonction de travail (PW91) pour diverses surfaces (111) de métal de transition: Co [26], Ni [26], Cu [26], Ru [27,28], Pd [29], Ag [26], Ir [26], Pt [30], Au [26].

Nous constatons que, les fonctions de travail calculées avec la PW91 sont, dans tous les cas, légèrement plus inférieures (au maximum 6% pour Ag) que les valeurs mesurées. Une plus grande divergence, en termes de valeurs absolues, est trouvée pour les métaux 4d, où les différences pour les surfaces de Ru, Rh et Ag sont ≈ 0.3 eV. Cependant, en général l'accord est tout à fait bon. La fonction de travail augmente toujours avec le remplissage de la bande d. Seulement pour les métaux nobles (Cu, Ag, Au), elle diminue encore. De même, la fonction de travail augmente le long de la colonne en allant vers le bas des métaux 3d jusqu'aux 5d.

IV.4 ADSORPTION DE CO SUR LA SURFACE PROPRE Ni(111)

La molécule de CO a été intensivement employée comme molécule de sonde dans la science des surfaces, en partie, parce qu'elle participe à plusieurs processus industriels appropriés (par exemple expulsion des gaz d'échappement de voiture, processus de méthanation, processus Fischer-Tropsch, etc.) [12,31] et en partie, par sa simplicité chimique et sa grande sensibilité aux changements de l'environnement local (site d'adsorption, recouvrement de surface, potentiel de surface, etc.), en particulier, de fréquence d'élongation ν_{CO} [32]. L'adsorption de la molécule de CO sur la surface de nickel est l'une des interactions les plus étudiées.

IV.4.1 Etude de la molécule de CO

Nous comparerons d'abord les propriétés moléculaires de la molécule de CO calculées en utilisant la RPBE aux valeurs expérimentales aussi bien qu'avec les études précédentes. La distance de CO calculée dans ce travail, est de 1,133 Å, qui est équivalente à celle obtenue expérimentalement (1,128Å). La valeur actuelle est aussi en bon accord avec les calculs précédents de DFT [33,34]. On peut observer que les calculs DFT rapportent systématiquement une distance de CO plus grande que l'expérimentale. L'énergie de liaison de CO, calculée en RPBE, est de 11,20 eV, qui est, en bonne concordance avec l'énergie de liaison expérimentale (11,16 eV). La fréquence d'élongation calculée est de 2130 cm^{-1} , qui est aussi légèrement plus faible que l'expérimentale, 2145 cm^{-1} . Les études DFT précédentes rapportent des valeurs au-dessus de et au-dessous de celle donnée par l'expérience.

Tableau 15 : Propriétés moléculaires de CO; d_{CO} est la distance d'équilibre, ν_{CO} est la fréquence d'élongation, et E_l est l'énergie de liaison.

	Val. Expt.	Val. Cal.	Val. de García-Hernandez et al. ^b	Val de Koper et van Santen ^a
d_{CO} (Å)	1,128 ^a	1,133	1,138	1,139
ν_{CO} (cm^{-1})	2170 ^a	2130	2216	2095
E_l (eV)	11,16 ^a	11,20		11,85

^aréférence [33].

^bréférence [34].

IV.4.2 Adsorption de CO sur le site top

Nous avons étudié l'adsorption de la molécule de CO sur le site top de la surface p (1x1). De ces calculs, nous déduisons les tendances des énergies d'adsorption, des propriétés vibrationnelles, et des structures géométrique et électronique.

A. Energie d'adsorption

Sans compter la géométrie d'adsorption et les propriétés vibrationnelles, une détermination précise de l'énergie d'adsorption pour une géométrie donnée est l'une des clés à comprendre le mécanisme de l'activité catalytique et de la sélectivité [35]. L'énergie d'adsorption décrit la force de la liaison chimique entre la molécule de CO et la surface métallique.

Le tableau et la figure suivants récapitulent les énergies d'adsorption calculées (utilisant les fonctionnelles PW91 et RPBE) de la molécule de CO sur le site top du Ni et comparées à celles des autres métaux. Pour les métaux, de transition nous notons une tendance prononcée de surestimation de l'énergie d'adsorption –ceci est indépendant d'une relaxation certaine de la surface. Pour les métaux nobles (excepté le Cu), les calculs tendent plutôt à sous-estimer l'énergie d'adsorption, ceci pourrait être lié à la négligence des forces de dispersion.

Tableau 16: Energies d'adsorption de CO sur divers métaux de transition, obtenues avec les fonctionnelles PW91 et RPBE.

Métaux	Energie d'adsorption (eV)	
	PW91	RPBE
Co	-1,76	-1,34
Ni	-1,64	-1,34
Cu	-0,77	-0,48
Ru	-2,08	-1,8
Rh	-2,05	-1,76
Pd	-1,41	-1,1
Ag	-0,29	-0,03
Ir	-2,11	-1,85
Pt	-1,63	-1,35
Au	-1,28	0,12

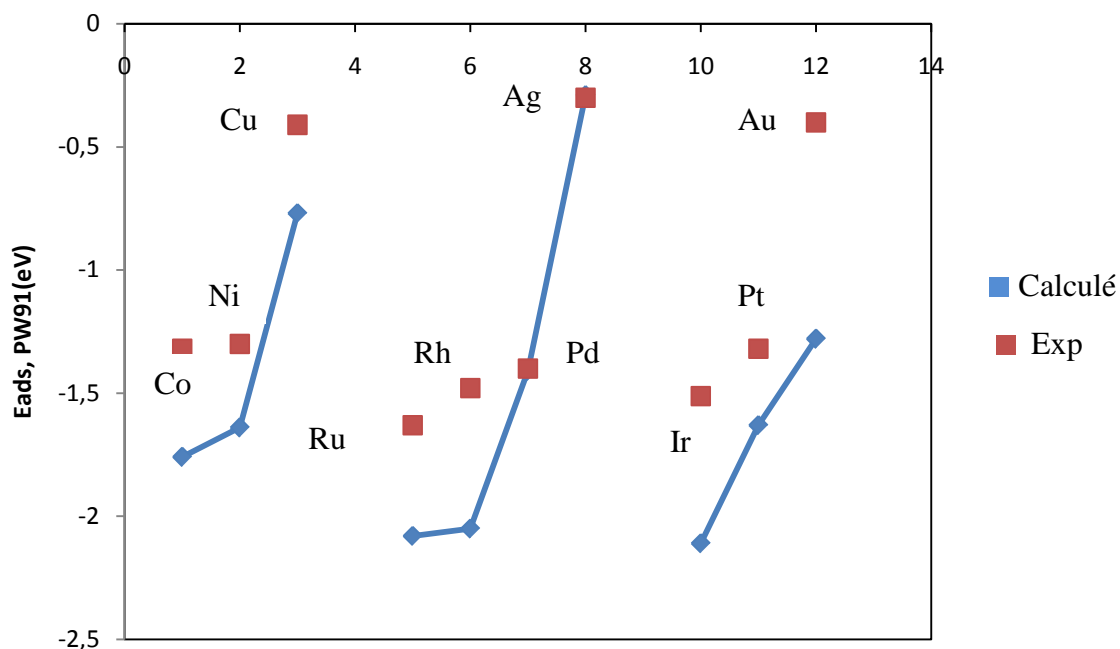


Figure 37: Energies d'adsorption de CO sur des surfaces du MT, obtenues avec la fonctionnelle d'échange-corrélation PW91.

Expérimentalement, les énergies d'adsorption sur les surfaces du MT s'avèrent diminuer de manière monotone avec l'augmentation du remplissage de bande. Dans le calcul, la variation dépend du site d'adsorption: E_{ads} diminue pour le site d'adsorption on top mais augmente pour une coordinence plus élevée.

B. Structure géométrique

Dans le passé, beaucoup d'études ont démontré que, sur la base de calculs DFT, une détermination fiable de la structure géométrique est possible. La géométrie locale d'adsorption de la molécule de CO sur une surface non relaxée du métal de transition, peut uniquement être caractérisée par la distance S (surface) -C et la longueur de liaison C-O. Si en plus, on permet aux atomes du métal de se détendre (se relaxer), cette modification de la surface peut être décrite par le changement de la distance de la couche intercalaire.

Sur toutes les surfaces étudiées, la molécule de CO s'adsorbe en position verticale avec l'atome de carbone se dirigeant vers la surface. L'inclinaison, en ce qui concerne la normale extérieure, est toujours moins de 2° .

La hauteur de la molécule de CO, au-dessus de la surface $d_{\text{S-C}}$, est déterminée par la prolongation des orbitales d du métal et (pour les sites de plus haute coordinence) par la distance du plus proche voisin des atomes de substrat. Plus la prolongation de l'interaction orbitale -métal est grande, plus est grande $d_{\text{M-C}}$, la distance entre l'atome C et l'atome le plus étroit du métal. De même, pour une distance donnée de la liaison métal-C, la molécule s'adsorbe à une hauteur inférieure pour de plus grandes constantes de réseau. L'importance essentielle de la distance des liaisons métal-carbone, pour comprendre le mécanisme de la liaison métal-CO, a été précisée plus tôt [36].

Comme il a été déjà indiqué dans les études précédentes, une occupation différente des orbitales de bande d interagissant, mène à différentes valeurs pour les longueurs $d_{\text{S-C}}$ et $d_{\text{M-C}}$.

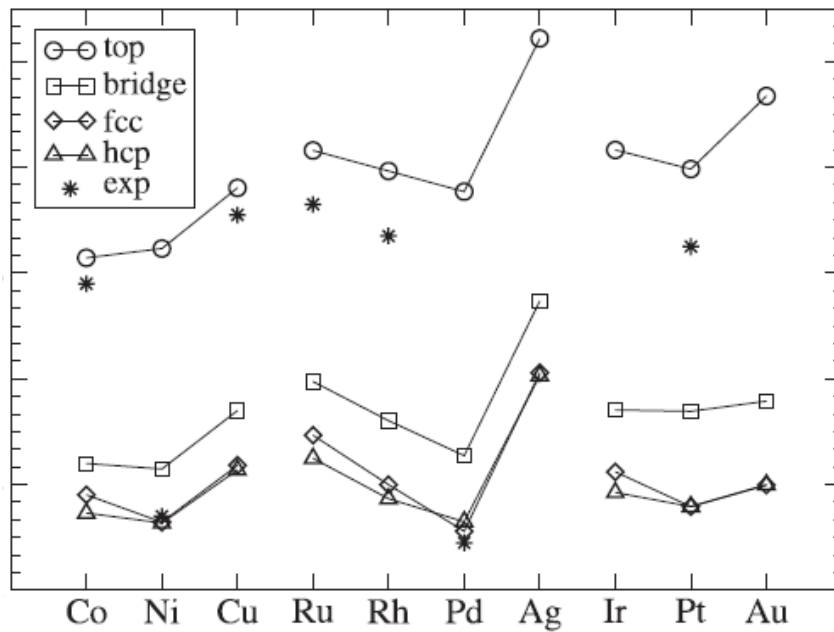


Figure 38: Valeurs des hauteurs de l'adsorbat CO (distance S-C) dans différents emplacements d'adsorption sur de diverses surfaces du TM ainsi que celles prises de la littérature expérimentale.

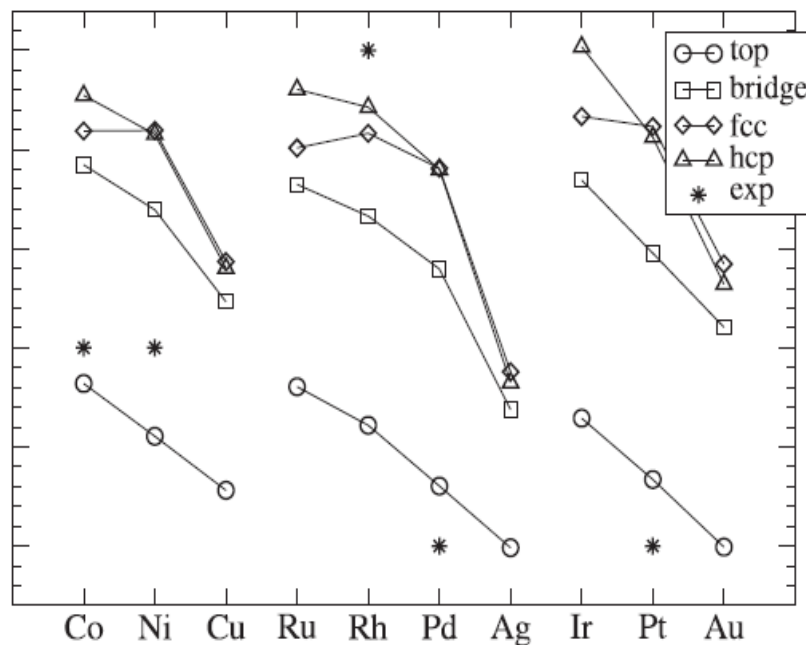


Figure 39: Valeurs des longueurs de liaison de CO dans différents emplacements, sur des surfaces du MT ainsi que des valeurs expérimentales.

En comparant la géométrie d'adsorption, les métaux nobles se comportent différemment de tous autres métaux. Ceci reflète que la bande d est complètement remplie et par conséquent, le mécanisme de liaison est différent. L'adsorption sur les métaux nobles est sensiblement plus faible (voir les énergies d'adsorption sur la Figure 37), et par conséquent, les longueurs d_{S-C} et d_{M-C} sont augmentées (voir la Figure 38). D'une part, l'adsorption de CO sur les surfaces du MT est plus forte et d_{S-C} (resp. d_{M-C}) tend à diminuer à mesure que le remplissage de la bande d augmente. Cette tendance est plus prononcée pour les métaux 4d que pour les métaux 5d ou 3d. Pour l'adsorption sur le site top, la hauteur de l'adsorbat augmente allant des éléments 3d aux éléments 4d et 5d. La coordinence a un effet fort sur la hauteur de CO: Le CO, dans les emplacements de coordinence inférieure, est plus près de la surface.

La longueur de liaison de la molécule CO (d_{C-O}) libre a été calculée pour être 1,133 Å. Sur l'adsorption, la longueur d_{C-O} augmente avec la coordinence du site d'adsorption, pareillement au d_{S-C} et au d_{M-C} : d_{C-O} augmente de 1,15-1,17 Å pour le site top à 1,17-1,20 Å pour les emplacements three-fold. Cette tendance a été déjà soulignée dans le travail expérimental de Westerlund et al. [37]. En outre, la liaison C-O est davantage prolongée, au fur et à mesure que le remplissage de la bande d diminue.

Il y a beaucoup de données pour la structure géométrique de l'adsorption de CO sur le MT des expériences passées [38,39]. Seulement, pour les surfaces d'iridium, d'or et d'argent nous n'avons aucune littérature expérimentale.

C. Fréquences vibrationnelles

Des fréquences vibrationnelles peuvent être mesurées exactement en utilisant la spectroscopie infrarouge (RAIRS), la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS) et la technique somme de génération de fréquences (SFG). La dépendance de la fréquence d'élongation ν_{C-O} avec la coordinence par les atomes de surface, a été souvent employée comme indication de l'emplacement d'adsorption. La corrélation entre les propriétés vibrationnelles et électroniques a été analysée par Ishi et al. [36], travail dans lequel une corrélation entre ν_{C-O} et la différence de niveau d'énergie entre les orbitales $5\sigma^*$ (caractère 5σ après l'adsorption) et $1\pi^*$ de la molécule de CO adsorbée ($\Delta(5\sigma^*-1\pi^*)$), a été suggérée.

Dans la suite, nous nous concentrerons sur deux modes: les fréquences d'élongation ν_{M-CO} et ν_{C-O} . Pour la molécule de CO libre, la fréquence d'élongation $\nu_{C-O} = 2130 \text{ cm}^{-1}$ a été obtenue. Cette valeur a été abaissée en raison de la formation d'une liaison entre la molécule et la surface métallique. Dans notre cas la fréquence d'élongation de CO, sur le site top du nickel, est $\nu_{C-O}=2045 \text{ cm}^{-1}$.

Les molécules de CO adsorbées dans les emplacements de coordinence inférieure vibrent plus rapidement et les valeurs typiques de la fréquence d'élongation sont de 1990-2100, 1830-1880 et 1750-1810 cm^{-1} pour l'adsorption de la molécule CO sur les sites top, bridge et hollow respectivement. La fréquence d'élongation pour la molécule de CO adsorbée sur les sites bridge et hollow des métaux nobles est plus haute que sur le MT tandis que pour l'adsorption sur le site top, les fréquences sont presque les mêmes pour les métaux nobles et ceux du groupe de Pt.

Les fréquences d'élongation de l'adsorbat-substrat, ν_{M-CO} , expose une dépendance de coordinence semblable à ν_{C-O} : Les molécules de CO adsorbées dans les emplacements de coordinence inférieure vibrent plus rapidement, les intervalles des fréquences d'élongation sur les surfaces du MT étant de 400-475, 340-380 et 300-350 cm^{-1} pour les sites top, bridge et hollow respectivement. Il est à noter qu'il n'y a aucune corrélation prononcée avec le remplissage de la bande d.

D. Structure électronique

La structure électronique fournit une perspicacité profonde dans l'interaction entre l'adsorbat et la surface. Il y a beaucoup de papiers qui traitent des structures électroniques et leur influence sur les tendances de l'énergie de liaison ou de la structure géométrique de la molécule de CO sur une surface métallique [36]. L'importance de l'effet entre la structure géométrique et électronique dans la compréhension de l'adsorption de CO, a été soulignée par Föhlisch et al. [40].

Comment la molécule de CO est-elle adsorbée sur la surface du MT? On suppose généralement que la majeure partie de l'interaction de CO-métal peut être expliquée en termes d'orbitales frontières (l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse non-occupée (LUMO)). Le modèle de Blyholder est basé sur la donation des états occupés 5σ de CO dans les orbitales de surface vides et la donation retour des orbitales occupées de la surface aux orbitales $2\pi^*$ de CO [23].

L'image détaillée de l'interaction sur différents sites dépend de la symétrie des orbitales de surface et de l'adsorbat. Pour le site top, la principale interaction d'orbitale (due à la symétrie) est 5σ (CO) – d_{z^2} (métal), tandis que pour les sites de coordinence plus haute, les orbitales moléculaires 1π et $2\pi^*$ de CO, sont plus importantes, agissant avec les orbitales d_{xz} (resp. d_{yz}) et ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy}) des atomes du métal. L'orbitale 5σ de CO adsorbée sur le site top hybride avec les états d_{z^2} du substrat métallique et passe aux énergies inférieures. Les états d_{z^2} élargissent et se divisent en contributions liante 5σ - d_{z^2} loin au-dessous du niveau de Fermi ($\sim 7,5$ eV) et des contributions antiliantes 5σ - d_{z^2} situées au-dessus de la crête de liaison et partiellement au-dessus du niveau de Fermi. Cette interaction serait répulsive (comme Pauli) si les contributions 5σ - d_{z^2} n'étaient pas poussées en partie, au-dessus du niveau de Fermi. Un épuisement de 5σ (donation de CO au métal) est conforme à l'argument de Blyholder de la donation des électrons de l'adsorbat à la surface [23]. L'interaction entre les orbitales 5σ et la bande s du métal est attractive, mais dépend de la quantité d'électrons accumulés dans les nouvelles orbitales moléculaires créées du système CO–métal. Si nous considérons un épuisement de l'orbitale 5σ , alors l'interaction avec la bande s du métal devient plus attractive.

IV.5 DISCUSSION

IV.5.1 Corrélations entre la géométrie d'adsorbat, la fréquence et l'énergie d'adsorption

Une corrélation forte existe entre la longueur de liaison C-O et la fréquence étendue ν_{C-O} de la molécule de CO. Pendant l'adsorption, l'orbitale $2\pi^*$ est partiellement peuplée et la liaison C-O est affaiblie. Ce remplissage augmente de droite à gauche, du tableau périodique et avec l'augmentation de la coordinence du site d'adsorption et par conséquent, une augmentation de la longueur de liaison de CO. Une plus faible et donc plus longue liaison de C-O implique une liaison plus forte de CO - métal et des fréquences d'élongation de C-O plus faibles. La dépendance de d_{C-O} à l'égard de la coordinence est plus petite pour les métaux 3d et plus grande pour les métaux 4d. La tendance s'enchaîne comme suit: plus la réactivité de la surface est haute, plus la liaison et la population des orbitales dérivées $2\pi^*$ est forte, générant une élongation de la longueur de liaison C-O et une fréquence d'élongation plus faible.

IV.5.2 Corrélation entre les propriétés électroniques du substrat et l'énergie d'adsorption

Comme déjà mentionné ci-dessus, un des modèles le plus largement discuté pour l'adsorption moléculaire sur des surfaces du MT est celui de la bande d de Hammer et de

Nørskov, rapportant l'énergie de l'adsorption chimique à la position de la bande d du métal relative aux orbitales moléculaires de l'adsorbat. Sous une forme simplifiée de l'argument, l'énergie d'adsorption est liée seulement à la position de la bande d. Ce modèle simplifié de la bande d a été récemment examiné par Lu et al. [41] pour l'adsorption de CO, H₂ et de l'éthylène. Cette analyse a mené les auteurs à une critique du modèle de la bande d et les calculs DFT des énergies d'adsorption en général. Pour la molécule de CO, il est précisé que la réduction des énergies d'adsorption avec l'augmentation de la distance du centre de la bande d de l'énergie de Fermi suit qualitativement la tendance prévue, mais, quantitativement, la dépendance théorique prévue est beaucoup plus forte que ce qui est observé expérimentalement.

IV.6 CONCLUSION

Le comportement d'adsorption de la molécule de CO sur les surfaces fermées des métaux de transition, à savoir Ni et d'autres métaux: Co, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt et Au, a été analysé utilisant les méthodes *ab-initio* DFT. Pour rationaliser les tendances dans l'adsorption de CO, nous avons effectué des études sur la structure géométrique (surface-C, métal-C et longueurs de liaison C-O), la structure électronique et les propriétés vibrationnelles ν_{C-O} et ν_{M-CO} . En outre, nous avons examiné l'influence de différentes fonctionnelles GGA (PW91, RPBE) sur le site et les énergies d'adsorption de CO.

Nous démontrons que la DFT actuelle surestime légèrement les constantes de maille de substrat (ici 1-2%) et sous-estime la fonction de travail (par environ 0,3 eV). Nous avons comparé nos valeurs calculées pour la structure géométrique du composé adsorbat-substrat et nous les trouvons sous-estimées aux données expérimentales. En outre, les fréquences d'élongation ν_{C-O} et ν_{M-CO} se conforment bien aux valeurs expérimentales.

La DFT actuelle surestime l'énergie d'adsorption pour les sites avec la haute coordinence du métal comparée aux emplacements à la basse coordinence du métal. D'ailleurs, la différence d'énergie sous-estimée entre les orbitales HOMO (5σ) et LUMO ($2\pi^*$) contribue à la liaison de CO. La DFT échoue en prévoyant la préférence pour le site d'adsorption de CO sur les surfaces fermées de Cu (par ~30 meV), de Rh (par ~30 meV) et de Pt (par ~90 meV).

Les différentes fonctionnelles de type GGA réduisent ces anomalies, mais ni des potentiels plus durs pour CO, ni de différentes fonctionnelles GGA ne corrigent les résultats pour l'adsorption de CO sur ces substrats. On devrait également préciser que les énergies d'adsorption calculées utilisant des fonctionnelles d'échange-corrélation RPBE donnent des

résultats qui sont beaucoup plus près des valeurs expérimentales pour des surfaces du MT mais prévoient l'adsorption de CO pour être endothermique sur les métaux nobles (Ag et Au).

Les résultats récents ont prouvé qu'une préférence correcte d'emplacement peut être réalisée en corrigeant le gap HOMO-LUMO en utilisant des techniques au delà de la DFT.

REFERENCES



- [1] M. Scheffler, C. Stampfl, Theory of Adsorption on Metal Substrates, Handbook of Surface Science **2** (2000).
- [2] R. Masel, Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1996.
- [3] G. Brivio, M. Trioni, Rev. Mod. Phys., **711** (1999) 231.
- [4] H. Kayser, W. An, Phys. Chem., **14** (1881) 450.
- [5] J. Inglesfield, Prog. Surface Sci., **20** (1985) 105.
- [6] B. Hammer, J. Nørskov, Surf. Sci., **343** (1995) 211.
- [7] B. Hammer, J. Nørskov, Chemisorption and Reactivity on supported clusters and thin films (1997).
- [8] B. Hammer, J. Nørskov, Adv. Catal., **45** (2000) 71.
- [9] B. Hammer, J. Nørskov, Surf. Sci., **359** (1996) 306.
- [10] H. Over, Prog. Surf. Sci., **58** (1998) 249.
- [11] Y. Morikawa, J. J. Mortensen, B. Hammer, J. Nørskov, Surf. Sci., **386** (1997) 67.
- [12] J. Campuzano, The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis, **31** (1990).
- [13] A. Föhlisch, M. Nyberg, P. Bennich, L. Triguero, J. Hasselstrom, O. Karis, L.G. Pettersson, A. Nilsson, J. Chem. Phys., **112** (2000) 1946
- [14] B. Hammer, Y. Morikawa, J. Nørskov, Phys. Rev. Lett., **76** (1996) 2141.
- [15] F. Hoffmann, Surf. Sci. Rep., **3** (1983) 107.
- [16] K. Hermann, P. Bagus, C. Nelin, Phys. Rev. B, **35** (1987) 9467.
- [17] C. Stampfl, M. Scheffler, Surf. Sci., **119** (1999) 433.
- [18] J. Greeley, J. Nørskov, M. Mavrikakis, Annu. Rev. Phys. Chem., **53** (2002) 319.
- [19] M. Gajdos, A. Eichler, J. Hafner, J. Phys. Cond. Mat., **16** (2005) 1141.
- [20] J. Elliot, C. Ward J. Chem. Phys., **105** (1996) 5677.
- [21] C. W. Bauschlicher Jr., H. Partridge, S. R. Langhoff, J. Phys. Chem., **96** (1992) 3273.
- [22] S. Kambalapalli, J. V. Ortiz, J. Phys. Chem. A, **108** (2004) 2988.
- [23] G. Blyholder, J. Phys. Chem., **68** (1964) 2772.
- [24] G. Blyholder, J. Vac. Scie. Technol., **11** (1975) 865.
- [25] P. Bagus, K. Hermann, W. Müller, C. Nelin, Phys. Rev. Lett., **57** (1986) 1496.
- [26] H. B. Michaelson, J. Appl. Phys., **48** (1977) 4729.

- [27] F. J. Himpsel, K. Christmann, P. Heimann, D. E. Eastmann, P. J. Feibelman, Surf. Sci., **115** (1982) 159
- [28] A. Böttcher, H. Niehus, Phys. Rev. B., **60** (1999) 14396
- [29] R. Fischer, S. Schuppler, N. Fischer, T. Fauster, W. Steineman, Phys. Rev. Lett., **70** (1993) 654
- [30] B. E. Nieuwenhuys, Surf. Sci., **34** (1973) 317.
- [31] J. W. Chorkendorff, Niemantsverdriet, Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [32] G. A. Somorjai, Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, Wiley, New York, 1994.
- [33] M. T. M. Koper, R. A. van Santen, J. Electroanal. Chem., **476** (1999) 64.
- [34] M. Garcia-Hernandez, D. Curulla, A. Clotet, F. Illas, J. Chem. Phys., **113** (2000) 364.
- [35] H. Over, Prog. Surf. Sci., **58** (2001) 249.
- [36] S. Ishi, Y. Ohno, B. Viswanathan, Surf. Sci., **161** (1985) 349.
- [37] L. Westerlund, L. Jönsson, S. Andersson, Surf. Sci. **199** (1988) 109.
- [38] J. Lahtinen, J. Vaari, K. Kauraala, E. A. Soares, M. A. Van Hove, Surf. Sci. **448** (2000) 269.
- [39] G. S. Blackman, M. L. Xu, D. F. Ogletree, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, Surf. Sci. **61** (1988) 2353.
- [40] A. Föhlisch, M. Nyberg, J. Hasselstrom, O. Karis, L. G. M Pettersson, A. Nilsson, Phys. Rev. Lett., **85** (2000) 3309
- [41] C. Lu, I. C. Lee, R. I. Masel, A. Wieckowski, C. Rice, J. Phys. Chem. A, **106** (2002).

CONCLUSION GENERALE

Le développement de nouvelles techniques numériques combiné aux puissances grandissantes des calculateurs permet aujourd'hui d'utiliser des outils d'une grande précision pour l'étude des réactions chimiques.

Pour tous nos calculs, nous avons choisi de travailler dans le cadre de la théorie de la Fonctionnelle de la densité. La mise en œuvre est faite à travers le code de calcul Gaussian03 ainsi que le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) avec des ondes planes comme base de projection des états électroniques et d'avoir recours aux pseudopotentiels de type PAW très efficaces pour le traitement des systèmes présentant une forte corrélation électronique. Cette approche a fait ses preuves tant au niveau des résultats qu'au point de vue ressources de calcul.

L'exploitation de ces résultats nous a permis de mener une étude complète des phénomènes de réactions de surface. L'idéal étant de décrire l'ensemble des processus de catalyse hétérogène, en commençant par l'étape de peuplement de la surface: l'adsorption.

Nos calculs ont consisté dans un premier temps (Chapitre 3) à optimiser les structures géométriques d'état fondamental, possibles des clusters Ni_n ($n=2-5$) avec des multiplicités de spin différentes, au moyen du code de calcul Gaussian03 en utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation dénotée B3LYP avec la base LANL2DZ.

Les longueurs de liaison optimisées, l'angle de liaison, leur multiplicité de spin d'état fondamental (M) et symétries structurales ainsi que la différence de bande (E_G) et les fréquences harmoniques des clusters ont été prédits.

Pour le Ni_2 , le calcul actuel a prévu une longueur de liaison de 2,133 Å avec comme état fondamental l'état triplet qui est en accord avec le résultat expérimental.

La longueur de liaison calculée pour Ni_3 est de 2,259 Å dans son état de spin quintet, en accord avec le rapport théorique récent de Calaminici et al..

Parmi les géométries d'essai du tétraèdre, losange, les structures carrée et en papillon, Ni_4 possède une géométrie tétraèdre tordue avec le quintet en tant qu'état fondamental. Ceci s'est avéré conforme à l'étude récente de Calaminici et al..

Dans nos calculs, Ni_5 a une structure trigone bipyramidale dans sa multiplicité de spin singlet. Il a été prédit état fondamental par la méthode LSDA et B3LYP par les travaux de Iéna et al. et de Rabilloud et al., respectivement.

L'analyse de la distribution de charge a été accompli par l'étude NBO, le transfert d'électrons à l'orbitale 3d se fait à partir de l'orbitale 4s en chaque atome de Ni lié, de

sorte que l'orbitale 3d hybride avec l'orbitale 4s. Ces interprétations sont les mêmes que pour les autres clusters de Ni (Ni_3 , Ni_4 , Ni_5).

Nous sommes ensuite passés à l'étude de la réactivité des clusters et au calcul des énergies de la liaison $\text{M}_n\text{-CO}$. La tendance générale est que les énergies de liaison diminuent avec la taille des clusters. C'est particulièrement le cas pour les sites de surface de métal de coordinence inférieure. Une amélioration de la stabilité de certains complexes de CO est observée quand l'addition des deux électrons, formellement donnée du ligand de CO, mène à une structure électronique particulièrement stable, c.-à-d., à un remplissage complet de la couche de valence du cluster.

Pour un cluster de stœchiométrie M_nCO , l'aspect d'une bande vibrationnelle à environ $1400\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$, identifie clairement la présence des adsorbats moléculaires de CO. Toutes autres vibrations fondamentales pour de tels systèmes, comme les vibrations internes de cluster ou des modes de M-O et de M-C, sont placées nettement en-dessous de 1400 cm^{-1} . L'étude de l'adsorption de la molécule de CO sur le cluster Ni_{14} , à différents sites d'adsorption, nous a menés à déduire le site d'adsorption le plus favorable.

En partant d'une géométrie initiale où la molécule de CO est perpendiculaire à la surface au dessus d'un site top, bridge ou hollow, on obtient une inclinaison du CO vis-à-vis de la surface caractérisée par l'angle α (surf, CO).

La comparaison des énergies d'adsorption selon ces trois emplacements, prévoit que le site le plus favorable à l'adsorption est le site « hollow ».

Nous avons présenté les premiers calculs que nous avons menés sur le nickel massif. La stabilité du paramètre de maille par rapport à l'énergie de coupure ($E_{\text{cut-off}}$) et au maillage en points k de la première zone de Brillouin (PZB) a été étudiée. Le choix de ces paramètres consiste à trouver un bon compromis entre précision, temps de calcul et mémoire vive.

Le paramètre de maille calculé en GGA est de $3,52\text{ \AA}$. Comparativement à l'expérience ($3,53\text{ \AA}$), nous avons une erreur relative de moins de 0.1 %. D'autre part, nos résultats sont en parfait accord avec ceux d'autres travaux théoriques.

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 jeu de 56 points k (soit une grille de $11 \times 11 \times 11$). La convergence de l'énergie totale et de la géométrie selon le nombre de points k a été obtenue pour le modèle le plus simple, la surface p (1x1) des surfaces Ni(100) et Ni(111).

L'optimisation géométrique du système p (1x1) conduit à une relaxation perpendiculaire importante à la surface, selon la direction [100].

Les relaxations inter-couches sont caractérisées par une forte contraction du premier espace inter-atomique Δ_{12} d'environ 6% et une faible expansion de Δ_{23} de 2% environ. La surface compacte Ni(111) présente une petite relaxation car l'énergie de surface γ est considérablement petite par rapport à la surface Ni(100). Ceci indique que la surface Ni(111) est plus stable.

Pour rationaliser les tendances dans l'adsorption de CO, nous avons effectué des études sur la structure géométrique (métal-C, surface-C et longueurs de liaison C-O), la structure électronique et les propriétés vibrationnelles ν_{C-O} et ν_{M-CO} . En outre, nous avons examiné l'influence de différentes fonctionnelles de type GGA (PW91, RPBE) sur le site et les énergies d'adsorption de CO.

Nous démontrons que la DFT actuelle prédit de bonnes valeurs de constantes de maille de substrat et sous-estime la fonction de travail (par environ 0.3 eV). Nous avons comparé nos valeurs calculées de l'énergie d'adsorption du composé adsorbat-substrat et nous les trouvons sous-estimées aux données expérimentales.

Comme perspectives à ce travail, nous comptons:

- Comprendre le mécanisme de co-adsorption de la molécule de CO avec la molécule d'oxygène sur des surfaces métalliques supportées.
- Effectuer un test d'optimisation de ces complexes qui nous conduirait à déterminer l'aspect thermodynamique, l'aspect cinétique et la sélectivité influencée par les différentes surfaces de catalyseur métallique, le support utilisé ou par la présence d'un ou de plusieurs promoteurs.
- Etudier l'influence de la diffusion des réactifs (CO et O₂) sur le taux de recouvrement de la surface du catalyseur et sur le rendement de la réaction d'oxydation de CO.
- Etudier l'influence de la désorption de CO sur le déroulement physique de la réaction catalytique: $CO + 1/2O_2 \longrightarrow CO_2$.
- Nous prêterons une attention particulière à l'obtention des diagrammes de transition de phases qui nous permettraient de déterminer les pressions partielles des réactifs menant à l'empoisonnement des sites actifs.