



UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMÉRI DE TIZI-OUZOU  
FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

# MÉMOIRE DE MASTER

FILIÈRE: Physique

SPÉCIALITÉ: Physique de l'interaction rayonnement matière

Présenté par:

**DAHDAH Marzouk**

---

Étude *ab initio* de l'adsorption du monoxyde de carbone sur la surface Pt(001) propre et avec défauts. Application à l'étude de l'empoisonnement en CO des catalyseurs à base de platine

---

Soutenu le 10/07/2017, devant le jury composé de:

BENBRAHIM  
MEGCHICHE  
SAAD

Nassima  
EL Hocine  
Farida

Professeur  
Maître de Conférences  
Maître de Conférences

Président  
Examineur  
Encadreur

# Remerciement

Je tiens à remercier les personnes qui m'ont aidé dans la réalisation de ce mémoire.

Mes remerciements vont à Madame SAAD, ma directrice de mémoire pour sa patience, la confiance qu'elle m'a accordé ainsi que ses nombreux conseils et sa grande disponibilité; l'ensemble des enseignants sollicités pour avoir partagé leurs connaissances et expériences.

J'adresse mes remerciement à mon camarade, compagnant de parcours et mon frère IABBADEN Djafar pour les longues et tardives nuits de travail et discussions scientifiques, son humour et son endurance à toute épreuve.

Je tiens à remercier aussi Mr BOUARAB professeur à l'UMMTO pour son sérieux, son dévouement pour son travail ainsi que pour les connaissances qu'il a ancré en moi qui m'ont incité et permis de faire ce thème avec aisance que ça soit en simulation ou dans la compréhension des différents phénomènes.

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

Je remercie également les membres du jury Mr MEGCHICHE et Mme BENBRAHIM pour avoir accepté de juger, d'évaluer et de corriger ce modeste travail.

Un immense merci à ma fiancé et future femme pour son encouragement, son aide, pour m'avoir supporté durant ce temps de stage.

Je remercie aussi mes amis notamment Rabah, Arezki, Tilleli, Takfarines, Rachid, Hsen je ne vous oublierez pas.

Je conclurai ces remerciements avec une pensée pour ma famille, mes parents, mes frères et mes sœurs qui m'ont beaucoup aidé pour mener à bien mes études, en particulier ma chère et tendre mère pour son soutien permanent dans toutes les décisions difficiles que j'ai dû prendre et son soutien inconditionnel pour les périodes de détresses que j'ai enduré, ainsi que sa foi en moi et en mon avenir.

# Absract

Le code VASP muni de la théorie de la DFT permet l'étude de différents systèmes et permet aussi d'avoir des informations sur les propriétés électroniques, structurales de différents systèmes composés d'éléments pur ou mixé avec d'autres éléments, de plus avec les nouvelles technologies, les différents résultats peuvent être obtenus via le code VASP peuvent être aujourd'hui vérifiés par l'expérience.

Dans ce travail nous étudierons l'adsorption de CO sur la surface Pt(001) afin de voir comment ce fait cette adsorption ou pollution de la surface et peut-être trouver une configuration qui amoindrirait cette pollution et accroîterait les propriétés catalytiques du platine utilisé dans les piles à combustibles (PAC).

## MOTS CLES

DFT, Pt(001), VASP, SURFACE, ADSORPTION, DEFAULTS.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Calculs ab-initio et DFT</b>	<b>4</b>
1.1	Calculs ab-initio . . . . .	4
1.1.1	Approximation Born-Oppenheimer . . . . .	4
1.1.2	Approximation de Hartree . . . . .	5
1.1.3	Approximation de Hartree-Fock . . . . .	5
1.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) . . . . .	5
1.2.1	Théorèmes de Hohenberg et Kohn . . . . .	5
1.2.2	L'idée de Kohn et Sham . . . . .	6
1.2.3	Equation de Kohn et Sham . . . . .	7
1.3	Pseudopotentiels . . . . .	7
1.3.1	Construction des pseudopotentiels . . . . .	7
1.3.2	Méthode de la non conservation de la norme . . . . .	8
1.4	Code VASP . . . . .	8
1.4.1	Fichiers d'entrées . . . . .	9
1.4.2	Fichiers de sortie . . . . .	9
1.5	Conclusion . . . . .	9
<b>2</b>	<b>Etude des propriétés de la surface Pt(001)</b>	<b>10</b>
2.1	Propriétés cristallographiques du Pt massif . . . . .	10
2.2	Propriétés cristallographiques de la surface Pt (001) . . . . .	12
2.2.1	Propriétés de la surface . . . . .	12
2.2.2	Périodicité et technique de la supercellule . . . . .	12
2.2.3	Construction de la surface . . . . .	13
2.3	Détail de calcul . . . . .	15
2.3.1	Points-K . . . . .	15
2.3.2	Energie de coupure . . . . .	16
2.4	Relaxation de la surface . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Adsorption de la molécule CO et introduction de Au</b>	<b>19</b>
3.1	Adsorption de la molécule CO sur la surface Pt(001) propre . . . . .	19
3.1.1	Les sites d'adsorption de haute symétrie . . . . .	19
3.1.2	Energie d'adsorption . . . . .	21
3.2	Adsorption de la molécule CO sur la surface Pt(001) avec défauts . . . . .	21
3.2.1	Coadsorption de la molécule CO et de l'atome d'or sur Pt(001) . . . . .	21

3.3	Adsorption de la molécule CO sur la surface Pt (001) avec une lacune . . . . .	23
3.3.1	Etude de la nouvelle surface . . . . .	23
3.3.2	Adsorption de CO sur la surface Pt(001) en présence de la lacune . . . . .	24
3.3.3	Energies d'adsorption de CO sur la surface Pt(001) en présence de la lacune . . . . .	25
3.4	Adsorption de la molécule CO sur la surface Pt (001) en substituant un atome Pt par un atome Au . . . . .	26
3.4.1	Etude de la nouvelle surface . . . . .	26
3.4.2	Adsorption de CO sur la surface Pt(001) en substituant un atome de Pt par celui de Au . . . . .	27
<b>4</b>	<b>Propriétés électroniques des surfaces (pures et avec défauts), avant et après adsorption</b>	<b>29</b>
4.1	Propriétés électronique en volume et en surface . . . . .	29
4.2	Densité d'état projetés de la surface Pt(001) avant et après adsorption . . . . .	31
4.3	Densité d'état avant et après coadsorption de Au et CO . . . . .	32
4.4	Densité d'état locales avant et après adsorption de CO sur la surface (001) après substitution d'un atome Pt par celui d'un atome Au . . . . .	33
4.5	LDOS après adsorption de CO sur la surface Pt(001) avec une lacune . . . . .	34
4.6	Travail de sortie (workfunction) . . . . .	34

# Table des figures

2.1	Energie en fonction du paramètre de maille selon les différents pseudopotentiels	11
2.2	Représentation de la maille cfc . . . . .	12
2.3	Représentation de la supercellule . . . . .	13
2.4	Energie du système en fonction de la distance entre slabs . . . . .	14
2.5	Energie par atome en fonction du nombre de plans du slab . . . . .	14
2.6	Différence de distance interplan en fonction du nombre de plans du slab . . . . .	15
2.7	Variation de l'énergie du système avec le maillage des points-K . . . . .	16
2.8	Variation de l'énergie avec l'énergie de coupure . . . . .	17
3.1	Adsorption d'une molécule CO en Top . . . . .	20
3.2	Adsorption d'une molécule CO en Bridge . . . . .	20
3.3	Adsorption d'une molécule CO en Hollow . . . . .	20
3.4	Adsorption de la molécule CO sur un substrat de AuPt,avec (a) la molécule s'adsorbe sur l'adatome d'or, (b) la position en <i>top</i> sur un atome Pt, (c, d) les sites <i>hollow</i> proche et loin de l'adatome Au, (e, f) sont les position <i>bridge</i> proche et loin de l'atome Au . . . . .	23
3.5	Surface Pt(001) avec une lacune en surface . . . . .	24
3.6	Différents sites d'adsorption de CO sur la surface Pt(001) avec lacune avec (a) est déposé au dessus de la lacune, (b, c) sont les sites <i>top</i> premier et second voisin respectivement de la lacune, (d) le site <i>bridge</i> entre deux atomes Pt et (e) le site <i>hollow</i> entre trois atomes Pt et la lacune . . . . .	25
3.7	Surface Pt(001) avec substitution d'un atome de Pt par un atome d'Au . . . . .	26
3.8	Différents sites d'adsorption du CO en substituant un atome de Pt par celui de Au où (a) représente le site <i>bridge</i> entre les atomes Pt et Au, (b) le site <i>bridge</i> entre deux atomes Pt, (c, d) les sites <i>top</i> premier et second voisin de l'atome d'or respectivement, (e) la molécule se trouve au dessus de Au et (f) représente le site <i>hollow</i> . . . . .	28
4.1	Densité d'état en volume et d'un atome de surface (001) . . . . .	30
4.2	Densité d'état en volume et d'un atome de surface (111) . . . . .	30
4.3	Densité d'état en volume et d'un atome de surface (001) . . . . .	31
4.4	Densités d'état d'un atome de surface avant et après adsorption de CO sur Au-Pt où — représente la DOS d'un atome de surface après adsorption du CO et de Au . . . . .	32

4.5	Structure électronique d'un atome de surface avant et adsorption de CO en substituant un atome de Pt par celui de Au . . . . .	33
4.6	Structure électronique avant et après adsorption de CO sur Pt(001) avec lacune	34
4.7	Potentiel électrostatique moyen d'un électron de la surface propre, après adsorption de Au et après adsorption de Au et CO . . . . .	35

# Liste des tableaux

2.1	Paramètre cristallin selon le pseudopotentiel utilisé . . . . .	11
2.2	Relaxation des couches de surface et subsurface . . . . .	17
3.1	Comparaison des différents sites d'adsorption du CO sur la surface Pt(001) .	21
3.2	Comparaison des différents sites d'adsorption de Au sur la surface Pt(001) .	22
3.3	Energies d'adsorption et relaxation des plans de surface et subsurface en présence de l'add-atome Au . . . . .	22
3.4	Relaxation des plans de surface et subsurface en présence de la lacune . . . .	24
3.5	Adsorption de CO sur la surface Pt(001) en présence de la lacune . . . . .	25
3.6	Relaxation des plans de surface et subsurface en substituant un atome de Pt par celui de Au . . . . .	27
3.7	Adsorption de CO sur la surface Pt(001) en substituant un atome de Pt par celui de Au . . . . .	27
4.1	Travail de sortie de la surface Pt(001) . . . . .	35

# Introduction générale

La catalyse est le processus qui permet d'accélérer les réactions chimiques, ou, en d'autres termes, d'abaisser les barrières d'énergie présentes lors du déroulement d'une réaction chimique.

Elle peut ainsi rendre possible des réactions permises par la thermodynamique mais impossible dans les conditions de pression et température du milieu expérimental.

Le catalyseur intervient au cours de la réaction mais n'intervient pas dans son bilan, il est récupéré inchangé. Un exemple bien connu est celui du mélange hydrogène/oxygène. La réaction, très exothermique, est impossible à température ambiante sans catalyseur mais l'ajout de platine la rend extrêmement rapide. C'est la même réaction qui est utilisée dans les piles à combustible, avec le même métal catalytique, ce qui démontre l'importance des transferts électroniques dans les réactions catalytiques.

La notion de catalyse est intimement liée aux problèmes d'énergie. En effet, la catalyse a pour effet :

1. De diminuer l'apport énergétique nécessaire au déroulement d'une réaction chimique ;  
et
2. D'orienter les réactions chimiques pour les rendre sélectives. Dans le deuxième cas, cela permet d'utiliser toute la ressource en matière première (économie d'atomes) et d'éviter les étapes de séparation toujours coûteuses en énergie.

Les premiers procédés de reformage catalytique utilisaient des catalyseurs à base de molybdène déposé sur alumine dès 1940. Un catalyseur au chrome sur alumine fut ensuite développé durant les années cinquante. C'est en 1949 que fut utilisé pour la première fois un catalyseur à base de platine sur alumine halogénée. Ce nouveau type de catalyseurs à base de métal noble se révéla plus actif et plus sélectif que ses prédécesseurs, les éradiquant ainsi du marché. La catalyse peut avoir lieu en solution (aqueuse ou organique) dans laquelle le catalyseur est soluble (catalyse homogène) ou en milieu multiphasique, en général solide/ gaz ou solide/ liquide (catalyse hétérogène). On distingue également la catalyse enzymatique qui fait intervenir des molécules biologiques. 80 % des procédés utilisés dans les industries chimique et pharmaceutique font appel à une réaction catalytique certains de ces domaines sont :

- Les réactions d'oxydation totale sont largement utilisées dans la **dépollution**, notamment automobile. Il s'agit de transformer les composés contenant C, H et N en CO<sub>2</sub>, eau et diazote en évitant de produire des intermédiaires organiques, plus toxiques que les polluants à traiter. Les oxydes d'azote sont réduits en diazote pour abaisser leur toxicité, il s'agit d'une "oxydation totale". Le développement de nouveaux catalyseurs

très sophistiqués a permis de mettre en œuvre des procédés efficaces de dépollution, en particulier dans le domaine automobile (les pots catalytiques).

- Le développement de **sources autonomes d'énergie**, notamment pour un véhicule propre et économe, est l'un des enjeux technologiques majeurs de la fin de ce siècle. L'utilisation d'un moteur électrique, de rendement énergétique élevé, et de fonctionnement silencieux et non-polluant, apparaît être une solution idéale, à condition que soient mis au point des générateurs électrochimiques fiables et de faible coût. Si, dans un premier temps, les accumulateurs électriques peuvent jouer ce rôle, leur utilisation est cependant limitée par leur rendement de charge et décharge, le nombre relativement faible de cycles, et surtout le temps et l'installation électrique nécessaires pour leur recharge. Au contraire, les piles à combustible (PAC), dont les éléments production d'énergie (cœur de pile) et stockage d'énergie (réservoir de combustible) sont séparés, permettent une utilisation plus souple, similaire à celle des moteurs thermiques actuels. Cependant, le développement d'une pile à combustible pour véhicule électrique se heurte à deux difficultés essentielles, le stockage de l'hydrogène, et la quantité de catalyseurs précieux (métaux de la mine du platine) pour la plupart des types de piles. Les performances idéales d'une pile à combustible dépendent des réactions électrochimiques qui ont lieu entre les différents combustibles possibles et l'oxygène.

Pour pouvoir atteindre des rendements suffisants, les piles à combustible à faible température requièrent l'utilisation de métaux nobles pour l'électrocatalyse à l'anode et à la cathode. L'hydrogène (H<sub>2</sub>) est le seul combustible acceptable pour ce type de piles. Pour les piles à haute température de fonctionnement, le choix du combustible, ainsi que des catalyseurs tels que le platine, est plus grand. Le monoxyde de carbone (CO) est un poison pour les métaux nobles tel que le platine dans les piles à basse température.

La plupart de ces procédés utilise le platine ou une combinaison avec un autre élément.

L'étude de l'adsorption de molécules sur des surfaces de métal de transition bien définies a été d'un grand intérêt académique et technologique depuis quelques décennies [1, 2, 3].

À cet égard, l'accent a été mis principalement sur l'adsorption de CO en raison de son importance dans de nombreux processus industriels et à sa simplicité relative, contribuant à la compréhension de réactions catalytiques. L'adsorption de CO sur une variété de surfaces de métal de transition a été largement rapportés dans la littérature à la fois expérimentalement et théoriquement. L'importance de l'identification des «sites actifs» basés sur l'adsorption, la désorption et le collage. Les catalyseurs réels sont connus pour consister en petits groupes métalliques de micro-facettes différentes de différentes orientations contenant des défauts.

D'où l'intérêt de notre travail qui consiste à étudier ce qui se passe sur la surface du catalyseur Pt(001) une fois que le monoxyde de carbone s'adsorbe sur la surface de platine, on étudiera cette thématique en quatre chapitre, le premier étant une brève introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que les différentes approximations qui ont fondées cette perspective, aussi nous introduirons le code de calcul VASP utilisé. Le deuxième chapitre sera dédié aux calculs préliminaires avec la définition des paramètres de calcul ( $E_{cut}$ , points-k, paramètre de maille, ...), nous déterminerons aussi la surface avec laquelle nous travaillerons

avec la technique de la supercellule. Le troisième chapitre sera dédié à l'adsorption de la molécule CO sur la surface de Pt(001) propre et après introduction de différents défauts. Le quatrième chapitre sera consacré aux propriétés électroniques, densités d'état et workfonction des différentes situations étudiées dans chapitre trois. Nous terminerons par une conclusion générale.

# Chapitre 1

## Calculs ab-initio et DFT

### Introduction

Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde  $\Psi$  du système. La fonction d'onde d'un système composé de  $n$  atomes et  $Zn$  électrons est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps [4] :

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

Où  $E$  est l'énergie du système et  $H$  est l'opérateur correspondant : l'hamiltonien du système  $\Psi$  est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système [4].

Avec :

$$H = -\sum_{k=1}^{2n} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 r_{kA}} + \sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad (1.2)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger pour des systèmes polyatomiques, basée sur cet Hamiltonien est très hardu, on doit donc introduire des approximations.

### 1.1 Calculs ab-initio

La détermination des propriétés électroniques d'un système à  $N$  électrons revient en principe à la détermination de la fonction d'onde  $\Psi(r_1, \dots, r_N)$ , où  $r_i$  représente la position de chaque électron  $i$ . La fonction d'onde  $\Psi(r_1, \dots, r_N)$  est la solution de l'équation de Schrödinger.

#### 1.1.1 Approximation Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [5] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (1.2) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde  $\Psi$ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement

que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre de celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux.

La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer, peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\Psi(r, R) = \Psi_R(r)\Phi(R) \quad (1.3)$$

Cela revient donc à résoudre deux équations du type Schrödinger, l'une pour la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique.

### 1.1.2 Approximation de Hartree

La résolution de l'équation (1.2) est impossible du fait d'un grand nombre de particules mis en jeu. Le traitement consiste à réduire le problème de  $N$  corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique  $\Psi_e(r; R)$  comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule  $\Psi_i(r_i; R)$ . Dans cette approximation [6], on considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux se mouvant dans *le champ moyen* créé par les autres électrons et par les noyaux. Dans cette approximation, Hartree a ignoré l'antisymétrie de la fonction d'onde et des solutions obtenues ne vérifient pas l'exception de la règle de Pauli.

### 1.1.3 Approximation de Hartree-Fock

Dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron  $i$  occupe précisément l'état  $i$  et ceci viole le principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons.

En 1930 Fock [7] a proposé une correction en rajoutant un terme d'échange qui tient compte de l'antisymétrie de la fonction d'onde.

Le mérite de l'approche Hartree et Hartree-Fock est qu'elles proposent un processus autocohérent de la résolution de l'équation de Schrödinger.

## 1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT permet de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état de base d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec les noyaux. Elle a été élaborée dans les années 1960 par Hohenberg et Kohn [8].

### 1.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) [8], qui s'appliquent à tout système de  $N$  électrons interagissant dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  et dont l'état

fondamental (appelé GS pour ground-state) est non dégénéré.

### Théorème 1

la densité électronique  $\rho(r)$  du système dans son état fondamental non dégénéré, détermine de manière unique le potentiel externe  $V_{ext}(r)$ .

$$\rho(r) = N \int \psi_{GS}^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \psi_{GS}(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (1.4)$$

D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde ; la variable de base est désormais la densité électronique. Ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

### Théorème 2

il existe une fonctionnelle universelle de la densité,  $F[\rho]$ , indépendante du potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , ainsi donc L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

$$E = E[\rho] = F[\rho] + \int dr V_{ext}(r) \rho(r) \quad (1.5)$$

La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système. Si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle  $F[\rho]$ . En particulier, il n'y a pas d'expression analytique pour  $T[\rho]$ , la fonctionnelle de la densité de l'énergie cinétique du système des  $N$  électrons en interaction qui constitue la fonctionnelle de la densité.

## 1.2.2 L'idée de Kohn et Sham

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [9], de considérer un système fictif de  $N$  électrons indépendants, dont l'état fondamental est le déterminant de Slater  $|\Psi\rangle$  formé par les  $N$  orbitales  $\Psi_i$  des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales  $\Psi_i$  :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \Psi_i(r)^2 \quad (1.6)$$

Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation qui contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction, que l'on avait négligé en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

### 1.2.3 Equation de Kohn et Sham

Kohn et Sham [10] ont écrit l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}$  sous la forme d'une fonctionnelle dépendant seulement de la densité électronique  $\rho(r)$ .

Puisque le système est sans interaction, la fonction d'onde multiélectronique est simplement un produit antisymétrisé des fonctions d'onde monoélectroniques. C'est ainsi que Kohn et Sham proposent de résoudre un système d'équations auto-cohérentes qui permet de trouver la densité  $\rho(r)$  qui minimise l'énergie du système.

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} + \int \rho(r)V_{ext}dr + E_{xc}[\rho] \quad (1.7)$$

On note que les transformations de Kohn-Sham sont des transformations exactes. Le problème de  $N_e$  électrons en interaction est remplacé par un problème de  $N_e$  électrons indépendants interagissant avec la densité électronique totale, ce qui simplifie considérablement les calculs. Dans la formulation de Kohn-Sham, tous les termes de l'énergie, et leur potentiel associé, peuvent être évalués, sauf celui d'échange-corrélation qui n'est pas connu exactement. Cependant, plusieurs classes de fonctionnelle ont été proposés pour résoudre cette partie des équations de Kohn et Sham (LDA, GGA, ...).

## 1.3 Pseudopotentiels

Les calculs numériques sur l'état fondamental électronique d'un système (dans la formulation de Kohn-Sham) rencontrent des problèmes techniques supplémentaires. En effet, ils deviennent de plus en plus onéreux au fur et à mesure que le système à traiter contient un grand nombre d'électrons, par exemple dans les métaux de transition qui se caractérisent par une localisation des orbitales  $d$ .

Le platine qui nous intéresse dans notre étude possède 78 électrons. On sait que ce sont les électrons de valence, dans la majorité des cas, qui contribuent seuls aux liaisons chimiques. Les électrons de cœur sont presque inertes aux changements environnementaux et demeurent inchangés par rapport à la situation de l'ion isolé : c'est l'approximation du cœur gelé.

Nous allons donner un aperçu sur l'approximation des pseudopotentiels qui sont basés sur le fait que les propriétés chimiques des atomes sont déterminées par leurs électrons de valence.

### 1.3.1 Construction des pseudopotentiels

Les méthodes de construction des pseudopotentiels sont divisées en deux catégories selon la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions [11, 12] :

- les méthodes avec conservation de la norme,
- les méthodes sans conservation de la norme.

Dans toutes ces méthodes, le pseudopotentiel doit vérifier un certain nombre de propriétés :

- Il doit être additif, i.e. il doit être la somme des pseudopotentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence ;
- Il doit être transférable, i.e. pour des environnements chimiques différents on doit pouvoir utiliser le même potentiel ;
- Il induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel.

Nous verrons dans ce qui suit la méthode sans conservation de la norme car cette dernière est implémenté dans le code VASP.

### 1.3.2 Méthode de la non conservation de la norme

Ces pseudopotentiels sont dits « ultra-mous » (ultrasoft potentials) développés par Vanderbilt [13] ne respectent pas la conservation de la norme. les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lisses dans la région du cœur. Ceci a pour effet de réduire fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire les orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour les pseudopotentiels à norme conservée. Malheureusement, ces fonctions d'ondes ne permettent pas de retrouver toute la charge du système, et il est nécessaire d'augmenter la densité électronique autour des atomes, afin de récupérer la partie manquante, d'où l'implémentation de la méthode PAW (Projected Augmented Wave) [14] dont le concept important est celui de l'augmentation additive. Sur la grille d'ondes planes, le Hamiltonien est représenté de manière pseudopotentielle, avec la seule complication que les fonctions pseudo-ondes ne soient pas correctement normalisées. Pour corriger l'erreur résultante, des charges de compensation locales sont ajoutées au voisinage de chaque atome de telle sorte que la répartition finale de la densité de charge ait, autour de chaque atome, exactement les mêmes moments et multipoles que la charge exacte d'électron (all-electron(AE)) densité. Le potentiel électrostatique déterminé à partir de cette distribution de charge est essentiellement exact dans la région interstitielle, mais l'énergie cinétique et les potentiels ne sont pas représentés avec précision dans les sphères atomiques. Pour compenser l'erreur, les fonctions pseudo-ondes et les fonctions d'ondes AE (all electron) sont reconstruits dans les sphères PAW, et les termes énergétiques résultants sont soustraits et ajoutés à partir de l'énergie.

## 1.4 Code VASP

VASP ("Vienna Ab initio Simulation Package") [15] est un logiciel de simulation des propriétés électroniques de la matière condensée qui repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'utilisation de conditions 3D-périodiques. Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes et les électrons de cœur sont représentés par des pseudopotentiels de type PAW (Plane Augmented Waves).

VASP nécessite plusieurs fichiers d'entrée avec un nom et un format imposés. Ils doivent se trouver dans le dossier d'exécution du code. Plusieurs fichiers de sortie sont créés durant l'exécution du code et se trouvent également dans le dossier d'exécution. Certains fichiers ne

sont présents que dans certaines conditions. Voici un schéma général des entrées/sorties avec les principaux fichiers :

### 1.4.1 Fichiers d'entrées

- **INCAR** : Type de calcul et paramètres du calcul, contient les paramètres du calcul et définit donc le type de simulation.
- **POSCAR** : Positions initiales des atomes, contient la structure initiale. Il contient le réseau de bravais et les positions atomiques.
- **KPOINTS** : Grille de points k utilisée, contient la grille de point k utilisée pour intégrer la première zone de Brillouin de l'espace réciproque. C'est la principale différence entre un code périodique comme VASP et un code moléculaire (en dehors de la base). La grille de points k doit paver la première zone de Brillouin. La taille de la grille est un compromis entre précision et temps de calcul.
- **POTCAR** : Contient les pseudopotentiels utilisés, Les fichiers POTCAR sont fournis par VASP et disponibles dans une base de données. Pour un élément donné, plusieurs pseudopotentiels peuvent être disponibles suivant la fonctionnelle de la densité utilisée pour le construire et le nombre d'électrons de valence traités par le pseudopotentiel.

### 1.4.2 Fichiers de sortie

- **OUTCAR** : Listing du calcul, différentes propriétés électroniques, ...
- **OSZICAR** : Itérations électroniques et ioniques, utile pour suivre la convergence du calcul.
- **WAVECAR** : fichier binaire contenant la fonction d'onde finale.
- **CHGCAR** : densité électronique finale discrétisée sur une grille.
- **CONTCAR** : structure finale.
- **DOSCAR** : Densité d'états.
- **EIGENVAL** : Valeurs propres de l'hamiltonien pour chaque bande et pour chaque point k.
- **vasprun.xml** : Ce fichier contient toutes les informations précédentes, sauf la densité électronique et la fonction d'onde, mais au format xml. Il est utilisé par certains outils de post-traitement, le langage xml rendant sa lecture plus facile que celle du fichier OUTCAR. [16]

## 1.5 Conclusion

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

# Chapitre 2

## Etude des propriétés de la surface Pt(001)

### Introduction

La plupart des propriétés physico-chimiques des matériaux solides, qu'elles soient électriques, magnétiques, optiques, thermiques, catalytiques mais aussi leur structure cristalline d'équilibre dérivent de leur structure électronique, qui décrit la répartition des niveaux d'énergie des électrons dans le solide. Les techniques modernes de calcul des structures électroniques sont généralement basées sur des solides monocristallins infinis dans les trois dimensions, alors que tout solide réel est délimité par une surface. Or, à la surface d'un solide, l'environnement d'un atome n'est pas le même que dans le volume, ne serait-ce que parce que les atomes à la lisière du solide (c'est-à-dire les atomes de la première couche atomique, à l'interface solide-vide ou solide-atmosphère) n'ont pas le même nombre de premiers voisins que dans le volume.

Nous allons dans ce chapitre étudier le platine en volume et en surface suivant la direction (001) et voir les propriétés de surface Pt(001).

### 2.1 Propriétés cristallographiques du Pt massif

Le platine (Pt) est un métal de transition qui a un nombre atomique de 78 sa configuration électronique est  $[Xe]6s^14f^{14}5d^9$ , de structure cristallographique cubique à faces centrées (fcc). Pour mener les calculs, le premier point à établir concerne le paramètre de maille. Il est clair que le choix est limité à deux valeurs :

- celle donnée par l'expérience ;
- celle que l'on peut calculer par minimisation de l'énergie totale d'une maille élémentaire du système, dite valeur théorique.

Nous avons choisi, dans le cadre de ce travail, de considérer cette dernière valeur, ce qui permet une cohérence interne des calculs. De plus, cette valeur théorique est nécessaire pour mieux expliquer et comparer nos résultats avec ceux rapportés dans d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

Pour déterminer ce paramètre de maille, nous avons fait une étude sur le substrat de platine en volume pour la densité de points  $k$  ( $5 \times 5 \times 5$ ) et une énergie de coupure  $E_{cut} = 420 eV$  (voir paragraphes 2.3.1 et 2.3.2) comme limite maximale de la base d'ondes planes utilisée.

Pour se faire, nous avons fait l'étude du platine en bulk avec trois pseudopotentiels différents PAW-GGA (Projected Augmented Wave Generalized Gradient Approximation), PAW-PBE (Projected Augmented Wave Perdew-Burke-Enzerhof), US-GGA (Ultra-Soft Generalized Gradient Approximation) afin de déterminer le pseudopotentiel avec lequel nous allons travailler tout le long de notre travail. La figure (2.1) montre le comportement de l'énergie totale du platine fcc en volume, en fonction du paramètre cristallin.

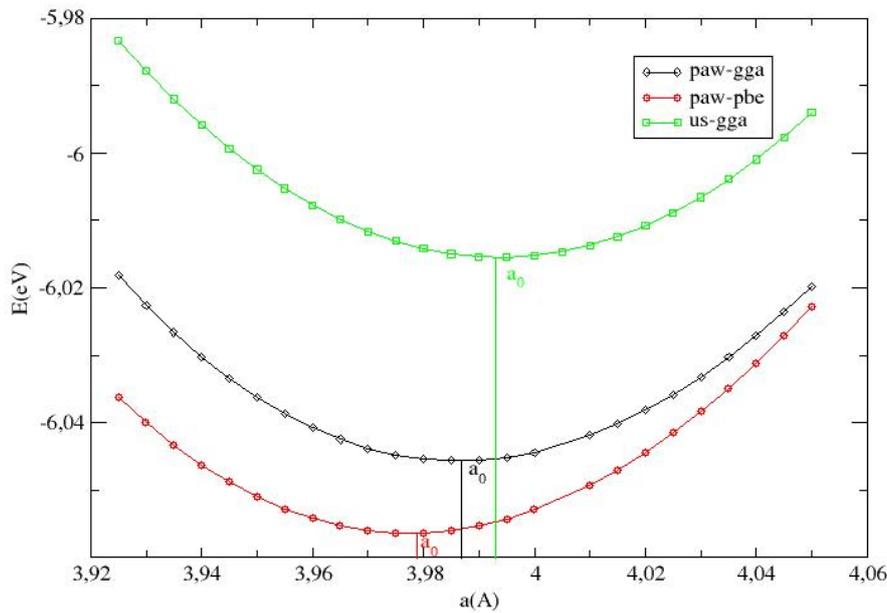


FIGURE 2.1 – Energie en fonction du paramètre de maille selon les différents pseudopotentiels

Pseudopotentiel	PAW-GGA	<b>PAW-PBE</b>	US-GGA
Paramètre cristallin (Å)	3.9868	<b>3.9787</b>	3.9930
Pourcentage d'écart (%)	1.60	<b>1.39</b>	1.76

Tableau 2.1 – Paramètre cristallin selon le pseudopotentiel utilisé

Nous observons de la table (2.1) que la valeur du paramètre du réseau obtenue par PAW-PBE est de 1.39 % plus grand que la valeur expérimentale ( $3.924 \text{ \AA}$ ) [17]. Notre résultat est cependant en bon accord avec les valeurs  $3.98 \text{ \AA}$  calculée par Kokalf et Causa [18],  $3.99 \text{ \AA}$  calculée par Steckel et al [19] et  $4.00 \text{ \AA}$  calculée par par Crljen et al [20],  $3.89 \text{ \AA}$  calculée par [21],  $3.97 \text{ \AA}$  calculée par [21],  $3.90 \text{ \AA}$  calculée par [22],  $3.97 \text{ \AA}$  [22] qui utilisent une un code de

calcul similaire au nôtre basé sur la DFT et les pseudopotentiels.

Pour la suite de notre travail nous utiliserons le pseudopotentiel PAW-PBE qui donne le paramètre de maille le plus proche de la valeur expérimentale. Le paramètre cristallin d'équilibre donné par le calcul de l'énergie totale, sera utilisé par la suite, dans les études du système adsorbat(s)/Pt (001).

## 2.2 Propriétés cristallographiques de la surface Pt (001)

Avant d'exposer nos résultats, nous allons, tout d'abord, faire des études sur les paramètres qui conditionnent de manière cruciale toutes les simulations ab-initio dans un formalisme DFT + ondes planes + pseudopotentiels.

### 2.2.1 Propriétés de la surface

Le Pt cristallise en CFC, alors pour obtenir la surface (001) il faut couper la symétrie suivant Z.

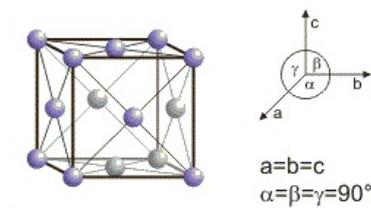


FIGURE 2.2 – Représentation de la maille cfc

Après avoir réalisé la brisure de symétrie, la structure suit un amplement AB, AB, AB, AB, . . . avec une symétrie cubique centré. La distance interplan dans ce cas est :

$$d_0 = \frac{a}{2} = \frac{3.9787}{2} = 1,98935\text{\AA}$$

### 2.2.2 Périodicité et technique de la supercellule

Le code VASP utilise la méthode DFT + ondes planes + pseudopotentiels, appliquée dans l'espace réciproque ( $k$ ) valable uniquement pour des systèmes invariants par translation (théorème de Bloch). Dans le cas d'une surface, où l'invariance par translation n'est plus respectée suivant OZ, il est donc nécessaire d'insérer un espace vide afin de préserver la périodicité 3D pour une étude dans l'espace réciproque.

Le système à étudier est alors représenté par la répétition d'une supercellule comme celle représenté sur la figure (2.3) qui contient un nombre fini de plans métalliques (slab) et l'espace vide. Ces plans atomiques sont empilés selon l'orientation cristallographique choisie pour représenter la surface. Le modèle possède en fait, deux surfaces tout en conservant la périodicité bidimensionnelle. La taille de l'espace vide est un critère très important pour bien représenter la surface. Cette condition est satisfaite lorsque les liaisons inter-slabs sont

coupées, i.e. les interactions entre deux slabs séparés par l'espace vide sont brisées. Par ailleurs les calculs portant sur une cellule de grande dimension sont plus longs. On cherche alors un compromis entre la réduction des interactions inter-slabs et le temps de calcul.

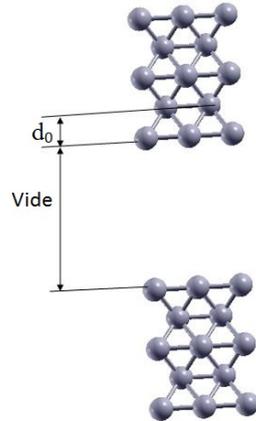


FIGURE 2.3 – Représentation de la supercellule

### 2.2.3 Construction de la surface

Le slab est formé par des plans de Pt (001). La technique du slab et les limitations de calcul nous imposent d'avoir un slab d'épaisseur aussi restreinte que possible. Nous devons nous limiter à une épaisseur minimale. Pour déterminer la taille du slab, il faut augmenter son épaisseur tout en gardant la taille de l'espace vide constante qu'il faudra aux préalable définir afin qu'il n'y ait pas d'interaction entre slab.

#### Choix du vide

Pour déterminer la taille de l'espace vide, nous avons mené une série de simulations sur la variation de l'énergie avec la distance entre surfaces dans la direction ( $Oz$ ). Ainsi, la taille de l'espace vide doit être assez large afin que les interactions entre slabs successifs deviennent négligeables.

Nous voyons de la figure (2.4) que nous avons obtenu une convergence de toutes ces propriétés recherchées pour un espace vide de  $4d_0 = 8\text{\AA}$  environ pour une surface propre, comme nous étudierons l'adsorption de CO sur cette surface et dans un autre cas la coadsorption de l'or et du monoxyde de carbone sur cette même surface, alors il y'a un risque que les asorbats aient une interaction avec le slab suivant, nous avons donc opté pour une distance du vide de  $5d_0 = 10\text{\AA}$ .

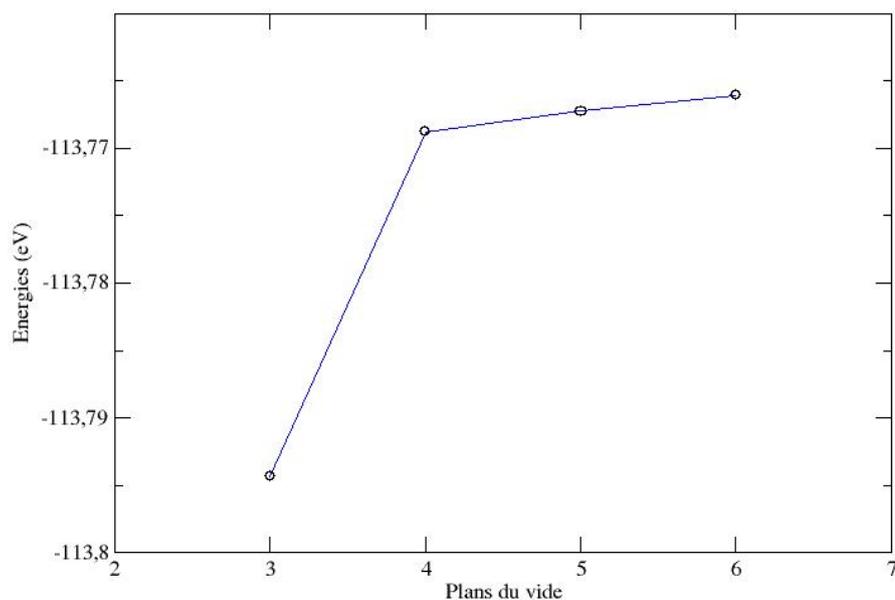


FIGURE 2.4 – Energie du système en fonction de la distance entre slabs

### Choix du slab

Après avoir déterminé la taille du vide, il faut déterminer le nombre de plans qui doivent constituer un slab de telle sorte que l'énergie par atome de surface ne doit pas varier sensiblement par l'ajout d'un plan atomique supplémentaire, nous pouvons aussi dire que nous avons un slab quand les propriétés du volume sont conservées au centre du slab.

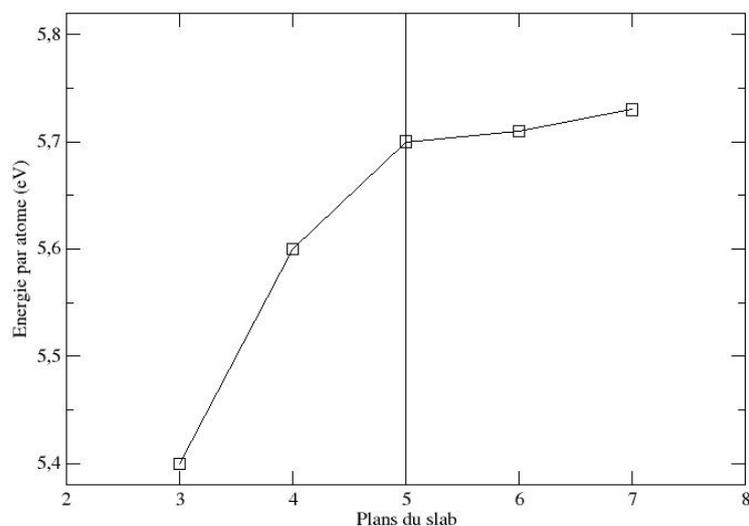


FIGURE 2.5 – Energie par atome en fonction du nombre de plans du slab

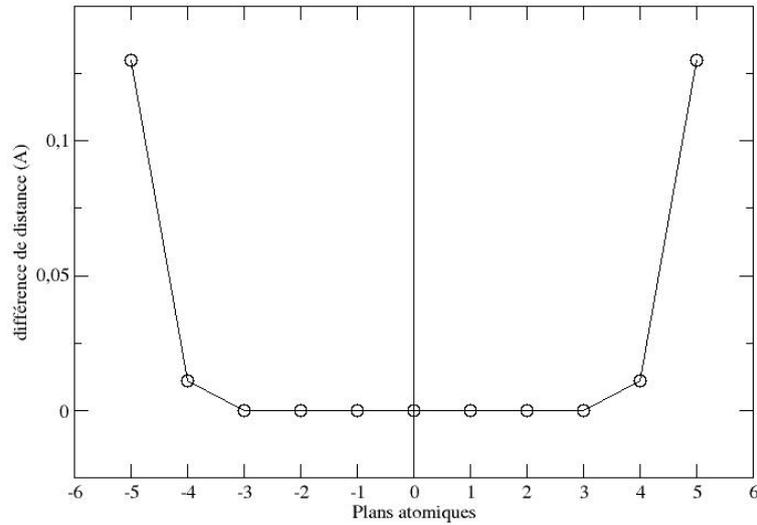


FIGURE 2.6 – Différence de distance interplan en fonction du nombre de plans du slab

On voit bien de la figure (2.5) que l'énergie par atome commence à se stabiliser à partir de 5 plans de slab, de plus la figure (2.6) montre aussi que les propriétés du bulk sont atteintes à partir de 5 plans.

Au vue de ces deux figures (2.5, 2.6) nous avons ainsi conservé des slabs de 5 couches (plans) avec quatre atomes de platine constituant chaque plan.

## 2.3 Détail de calcul

Il reste deux derniers paramètres à déterminer pour mener à bien toutes nos simulations : la densité des points-k et l'énergie de coupure des ondes planes.

### 2.3.1 Points-K

L'augmentation de la densité des points-k augmente le temps de calcul dans la recherche de l'autocohérence mais une bonne précision sur la valeur de l'énergie totale demande une densité de points-k relativement importante. Comme pour le choix du vide nous avons fait une série de simulation de la variation de l'énergie du système avec le maillage des points-K, nous avons utilisé une maille (2x2) de 5 plans de Pt(100) et nous avons laissé relaxer le plan de surface et de subsurface en faisant varier le nombre de points-k.

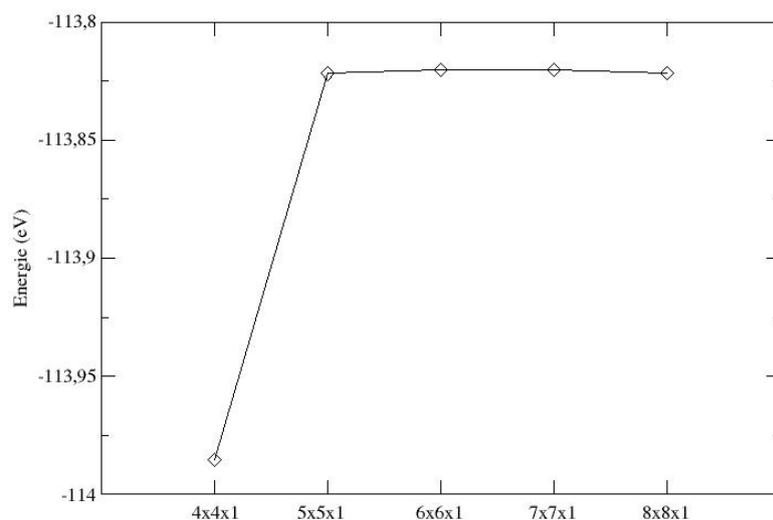


FIGURE 2.7 – Variation de l'énergie du système avec le maillage des points-K

Nous avons trouvé une convergence raisonnable de l'énergie pour un nombre de points-k de (5x5x1) comme le montre la figure 2.7. Cette densité de points-k (5x5x1) a été donc conservée pour tout le reste des calculs.

### 2.3.2 Énergie de coupure

Pour l'énergie de coupure  $E_{cut}$ , Baraldi et al [23] ont montré qu'une valeur de 340 eV est suffisante pour des pseudopotentiels « ultra-doux » dans le cas de métaux de transition. Cependant, à cause des espèces atomiques ou moléculaires adsorbées sur la surface de Pt(100), nous avons fait quelques tests pour différentes énergies de coupures. Nous voyons bien sur la figure (2.8) qu'à partir de 420 eV l'énergie se stabilise, ce qui montre bien qu'à partir de cette limite l'énergie ne dépend plus de l'énergie de coupure, donc 420 eV est la valeur minimale avec laquelle nous pouvons travailler, mais à cause de la présence de la molécule CO, nous avons fait les calculs avec  $E_{cut} = 450 eV$ .

## 2.4 Relaxation de la surface

Pour aborder l'étude de l'adsorption de la molécule CO (voir chapitre 3), il est indispensable d'étudier au préalable la surface de Pt(100).

Du point de vue théorique, la surface Pt(100) a été très peu étudiée par rapport aux deux autres surfaces Pt(111) et Pt(110). Il est donc intéressant d'étudier cette surface Pt(100) pour comprendre théoriquement sa réactivité lors de l'adsorption du CO ou d'autres espèces atomiques ou moléculaires. Les surfaces Pt(111) et Pt(110), sur lesquelles des études théoriques et expérimentales ont été réalisées depuis plusieurs dizaines d'années, seront considérées

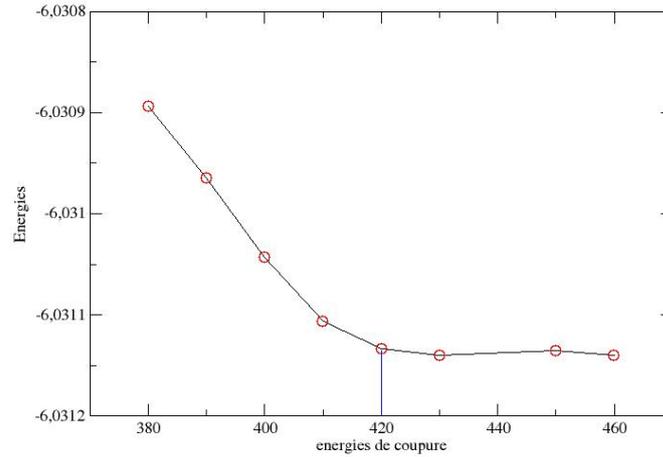


FIGURE 2.8 – Variation de l'énergie avec l'énergie de coupure

comme des surfaces de référence.

Dans cette première étude nous nous proposons de voir les changements qui s'opèrent sur le plan de surface et le plan sous-jacent suivant les différentes directions et nous trouvons les résultats suivant :

Plan	type de déplacement	calculé	théorie
Surface	contraction	-2.47%	-2.21% [24], -2.11% [25], -2.6% [26], -2.18% [27]
Surface	reconstruction	0%	0%
Subsurface	contraction	-0.881%	-0.50% [28] -0.6% [29]
Subsurface	reconstruction	0%	0%

Tableau 2.2 – Relaxation des couches de surface et subsurface

On remarque de la table (2.2) qu'il ya une forte contraction pour le plan de surface par rapport à son état massif, ceci est du à la brisure des liaisons entre ce plan et les plans supérieurs ce qui provoque une contraction du plan de surface qui tend à se rapprocher du plan sous-jacent. Pour le plan de subsurface on voit bien qu'il ya une contraction néanmoins moindre que celle de surface ; ceci est du aussi au fait de la brisure des liaisons du plan de surface, ce qui laisse les atomes du plan de subsurface sans seconds voisins d'un côté.

On remarque aussi que pour cette surface il n'ya pas de reconstruction, autrement dit pas de déplacement des plans perpendiculaires à la surface suivant les différentes directions (OX) et (OY).

On voit bien que les valeurs calculées (-2,47% et -0,881%) et les valeurs théoriques (-2,21%, -0,50%, ...) sont en bon accord et la différence est due au type de pseudopotentiel utilisé dans les différents travaux réalisés.

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vu les propriétés du platine, nous avons en premier lieu vu le comportement du Pt à l'état massif (en volume), nous avons calculé le paramètre de maille, puis en second lieu, nous nous sommes intéressés à la surface que nous avons construit grâce à la technique de la supercellule, nous nous sommes ensuite concentrés sur différents phénomènes de relaxation qui se produisent sur la surface, nous avons trouvé qu'il y a contraction du plan de surface et de subsurface (le plan sous-jacent) mais nous n'avons pas constaté la manifestation du phénomène de reconstruction.

Nous avons comparé nos valeurs trouvées avec celles dans d'autres travaux réalisés et nous avons constaté un très bon accord entre elles.

# Chapitre 3

## Adsorption de la molécule CO et introduction de Au

### Introduction

Il est très rare qu'une surface soit absolument propre comme nous l'avions supposé au chapitre précédent. Le plus souvent elle est contaminée par l'atmosphère ambiante (oxydation et hydratation) ou bien elle est mise volontairement en contact avec des atomes étrangers isolés ou en couche. En physique des surfaces, on désigne par adsorption l'accumulation à l'interface solide vide d'atomes ou de molécules provenant de la phase vapeur.

Caractériser théoriquement les phénomènes d'adsorption est un problème toujours très complexe, car sa résolution nécessite une modélisation de l'énergie totale du système, comme cela a déjà été le cas pour les études de relaxation ou de reconstruction.

Dans ce chapitre nous traiterons l'adsorption de la molécule CO sur une surface de Pt(001) propre et avec défauts c.-à-d. adsorption d'un atome de Au, substitution d'un atome Pt par un atome d'Au, et présence d'une lacune au niveau de la surface.

### 3.1 Adsorption de la molécule CO sur la surface Pt(001) propre

Dans cette première partie nous considérons une surface de Pt(001) propre (pure), déjà relaxée sur laquelle vient se déposer une molécule CO dans les différents sites d'adsorption de haute symétrie (Top, Bridge, Hollow) et nous essayerons de déterminer le site le plus stable pour la molécule de CO.

#### 3.1.1 Les sites d'adsorption de haute symétrie

##### Top

L'adsorbat dans cette situation se retrouve au dessus d'un atome de surface directement voir figure (3.1)

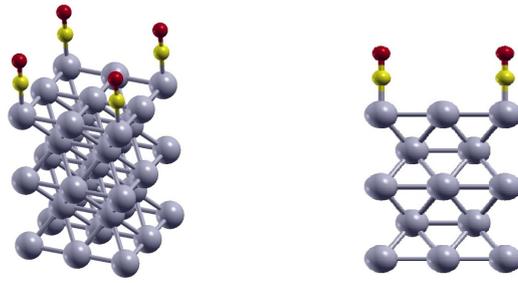


FIGURE 3.1 – Adsorption d’une molécule CO en Top

### Bridge

Dans ce cas l’adsorbat se retrouve entre deux atomes de Pt de la couche supérieure comme le montre la figure (3.2).

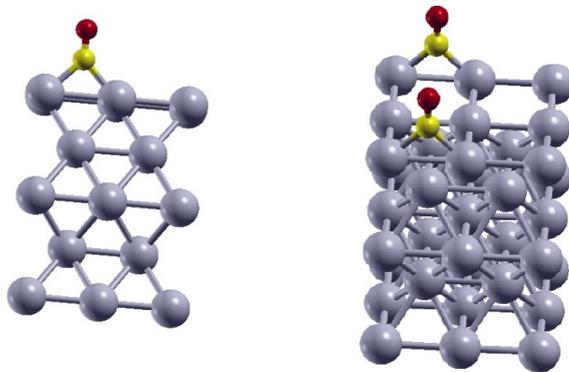


FIGURE 3.2 – Adsorption d’une molécule CO en Bridge

### Hollow

Dans ce dernier cas la molécule de CO se retrouve au milieu de quatre atomes de Pt comme le montre la figure (3.3).

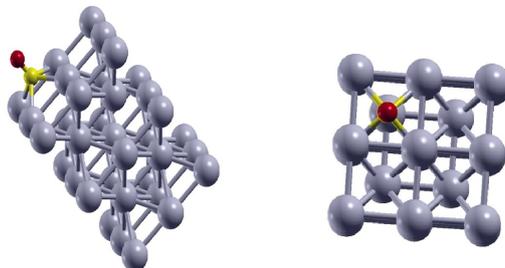


FIGURE 3.3 – Adsorption d’une molécule CO en Hollow

### 3.1.2 Energie d'adsorption

Les résultats trouvés après avoir adsorber le CO sur la surface Pt(001) sont résumé dans le tableau (3.1) :

Site d'adsorption	Top	<b>Bridge</b>	Hollow
$E_{ads}$ calculé (eV)	-1.89	<b>-2.09</b>	-1.58
$E_{ads}$ théorique (eV)[17]	-2.22	<b>-2.27</b>	-1.64
$d_{Pt-C}$ calculé (Å)	1.84	<b>2.01</b>	2.28
$d_{Pt-C}$ théorique (Å) [17]	1.83	<b>2.01</b>	2.27
$d_{C-O}$ calculé (Å)	1.16	<b>1.18</b>	1.2
$d_{C-O}$ théorique (Å) [17]	1.16	<b>1.18</b>	1.2

Tableau 3.1 – Comparaison des différents sites d'adsorption du CO sur la surface Pt(001)

On constate que les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux calculé par [17]. On remarque que les distances sont identiques pour les deux travaux et les énergies sont en très bon accord. La légère différence se situe au niveau des méthodes et approximations utilisés.

## 3.2 Adsorption de la molécule CO sur la surface Pt(001) avec défauts

### 3.2.1 Coadsorption de la molécule CO et de l'atome d'or sur Pt(001)

Le but de cette partie est de déterminer l'influence de la présence de l'or en surface de platine sur l'adsorption de la molécule CO.

Pour se faire on étudiera l'adsorption de Au sur Pt en premier. Après la détermination du site le plus stable nous procéderons à l'étude de la coadsorption de CO sur la surface Au/Pt(001).

#### Adsorption de Au sur Pt(001)

Lorsqu'on traite l'adsorption de Au sur la surface Pt(001) avec les paramètres définis dans le chapitre précédent on trouve les résultats présentés sur le tableau (3.2) :

On constate de la table (3.2) que dans le cas de l'adsorption de Au sur Pt(001) le site d'adsorption préférentiel de l'Au est bien le site **hollow**. Avec une valeur d'énergie de liaison hautement supérieure à celle des deux autres sites d'adsorption. Ceci peut être expliqué par le fait que dans le cas du site hollow l'atome Au forme plus d'adsorption de -3.17eV avec les atomes de Pt que dans les cas de bridge et top, et nous constatons aussi que les énergies d'adsorption de Au sur le Pt sont nettement supérieurs à celles de CO sur la surface de

Site d'adsorption	top	bridge	<b>hollow</b>
$E_{ads}(eV)$	-2.03	-2.58	<b>-3.17</b>
$d_{Au-Pt}(\text{Å})$	2.53	2.22	<b>2.73</b>

Tableau 3.2 – Comparaison des différents sites d'adsorption de Au sur la surface Pt(001)

platine pure, ce qui montre qu'en présence de ces deux éléments l'or s'adsorbe mieux sur le Pt que le CO.

### Adsorption de CO sur Au-Pt

En considérant l'adsorption de Au sur le site le plus stable "hollow" on considère l'adsorption de CO sur les sites choisis comme représenté dans la figure (3.4).

Site adsorption	$E_{ads}(eV)$	$d_{Pt-Au}$ Å	$d_{Au-C}$ Å	$d_{Pt-C}$ Å	$d_{C-O}$ Å
a	-1.17	2.72	1.94	4.40	1.15
b	-0.55	2.61	2.01	1.97	1.19
c	-0.85	2.76	2.94	2.25	1.22
d	-1.42	2.76	4.05	2.29	1.20
e	-0.61	2.80	2.12	3.84	1.15
<b>f</b>	<b>-1.72</b>	<b>2.76</b>	<b>3.17</b>	<b>2.00</b>	<b>1.19</b>

Tableau 3.3 – Energies d'adsorption et relaxation des plans de surface et subsurface en présence de l'add-atome Au

On remarque de la table (3.3) que dans ce cas-ci le CO s'adsorbe mieux au niveau du site *bridge* éloigné de l'adotome d'or, cela est dû essentiellement à la compacité, car pour les autres sites le CO se trouvant au voisinage de l'adotome il se retrouve confiné entre plusieurs atomes.

On voit bien que dans ce cas-ci les énergies de liaison Pt-CO sont moindres par rapport à celles de la surface pure ce qui pourrait servir à diminuer l'empoisonnement de la surface Pt(001) par le CO et en même temps accroître les propriétés catalytiques du Pt(001) qui représente un résultat convoité par ce travail.

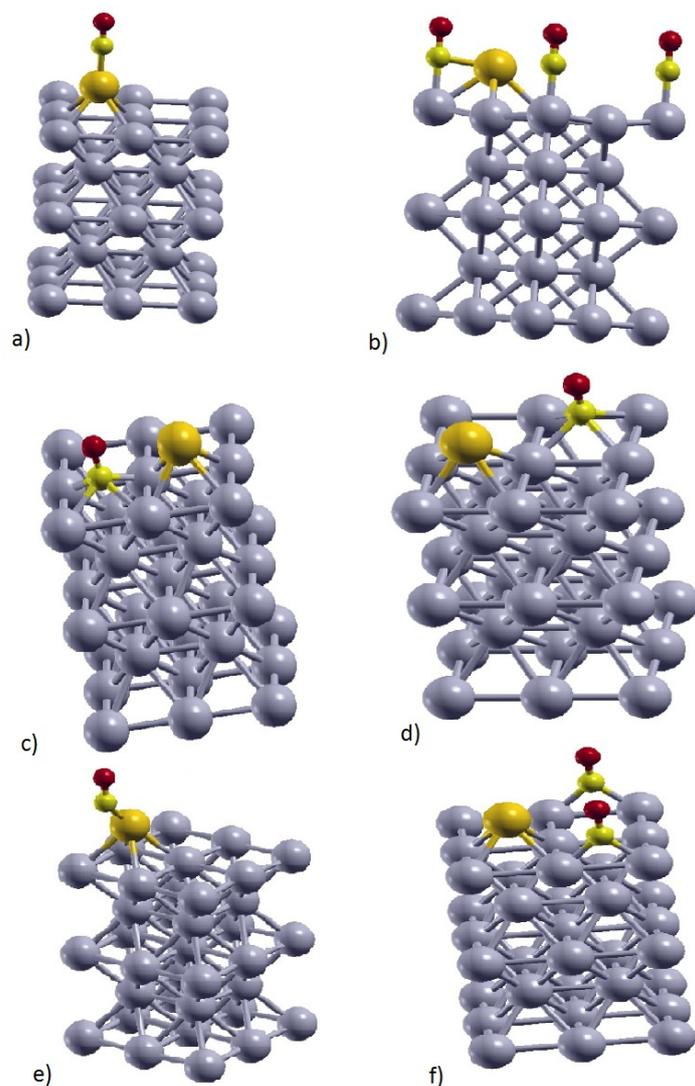


FIGURE 3.4 – Adsorption de la molécule CO sur un substrat de AuPt, avec (a) la molécule s’adsorbe sur l’adatome d’or, (b) la position en *top* sur un atome Pt, (c, d) les sites *hollow* proche et loin de l’adatome Au, (e, f) sont les position *bridge* proche et loin de l’atome Au

### 3.3 Adsorption de la molécule CO sur la surface Pt (001) avec une lacune

Dans certaines des surfaces réelles, on peut trouver qu’il y ait un ou plusieurs atomes qui migrent de la surface, autrement-dit on trouve une lacune (un vide) à la place de l’atome. Dans cette section nous étudierons la surface après qu’un atome ait migré et laissé un trou, puis nous étudierons les effets que cela engendre sur l’adsorption du CO sur cette surface-là.

#### 3.3.1 Etude de la nouvelle surface

En gardant les mêmes paramètres que la surface Pt(001) propre, et en laissant la surface et subsurface relaxer après avoir enlever un atome de la surface on distingue les atomes proches et ceux loin de la lacune, les résultats obtenus sont portés sur le tableau (3.4) :

Plan	voisin	Contraction	Reconstruction
Surface	1 <sup>er</sup>	2.60%	0%
Surface	2 <sup>eme</sup>	8.29%	0%
Subsurface		0.86%	2 %

Tableau 3.4 – Relaxation des plans de surface et subsurface en présence de la lacune

On remarque que l'atome Pt second voisin de la lacune est légèrement contracté par rapport à ceux proches (premiers voisins) de la lacune, et cela est dû à la lacune elle-même qui crée cette non-uniformité de la contraction dans la surface, tandis que pour le plan de subsurface, la contraction est moindre et uniforme, mais nous constatons l'apparition d'une reconstruction de tout le plan, ce qui est aussi dû à la lacune dans la surface.

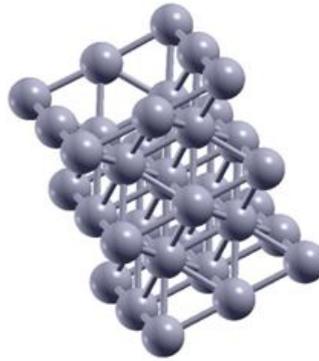


FIGURE 3.5 – Surface Pt(001) avec une lacune en surface

### 3.3.2 Adsorption de CO sur la surface Pt(001) en présence de la lacune

Dans cette partie, on dépose la molécule CO sur les différents sites d'adsorption représentés sur la figure (3.6) :

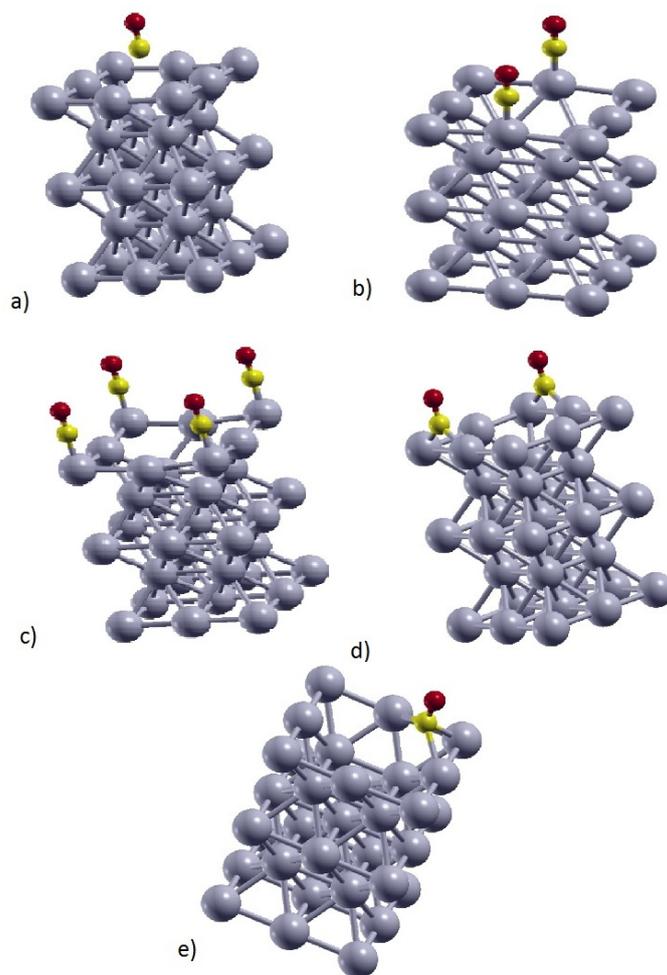


FIGURE 3.6 – Différents sites d’adsorption de CO sur la surface Pt(001) avec lacune avec (a) est déposé au dessus de la lacune, (b, c) sont les sites *top* premier et second voisin respectivement de la lacune, (d) le site *bridge* entre deux atomes Pt et (e) le site *hollow* entre trois atomes Pt et la lacune

### 3.3.3 Energies d’adsorption de CO sur la surface Pt(001) en présence de la lacune

Les énergies d’adsorption suivant les différents sites d’adsorption sont résumé dans le tableau (3.5).

Site	$E_{ads}(eV)$	$d_{Pt-C}(\text{Å})$	$d_{C-O}$
a	-0.12	3.25	1.15
b	-2.05	1.84	1.16
c	-1.96	1.84	1.16
<b>d</b>	<b>-2.17</b>	<b>1.99</b>	<b>1.18</b>
e	-1.91	1.71	1.18

Tableau 3.5 – Adsorption de CO sur la surface Pt(001) en présence de la lacune

Les résultats représentés sur le tableau (3.5) montrent que le site préférentiel pour l'adsorption de CO est bien le site (d) qui est le site bridge second voisin car depuis qu'il possède la plus grande énergie d'adsorption (-2,17eV) et cela est dû au fait que ce site est très éloigné de la lacune et éloigné de la perturbation.

Mais nous remarquons aussi qu'en présence de la lacune, les énergies d'adsorption en site top et bridge sont de même ordre que celles de la surface pure (propre) tandis que le site Hollow se retrouve avec une énergie d'adsorption nettement supérieure à la dernière ce qui démontre bien que ce type de configuration contribue d'autant plus à l'empoisonnement de la surface Pt(001) et donc diminue l'efficacité catalytique du platine.

### 3.4 Adsorption de la molécule CO sur la surface Pt (001) en substituant un atome Pt par un atome Au

Dans cette dernière partie de ce chapitre nous verrons le cas où la surface voit un de ces atomes de Pt substitué par un atome d'Au, ainsi nous aurons la surface représenté dans la figure (3.7)

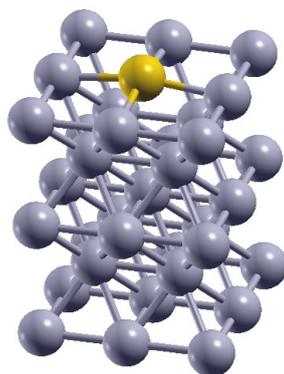


FIGURE 3.7 – Surface Pt(001) avec substitution d'un atome de Pt par un atome d'Au

#### 3.4.1 Etude de la nouvelle surface

Après avoir laissé la surface ainsi que subsurface relaxer nous trouvons les résultats portés dans le tableau (3.6). Dans cette partie nous nous intéresserons aux deux sites de platine proche et loin de l'atome d'or en surface et à tout ce qui se produit en subsurface.

On remarque une forte dilatation de la distance Au-Pt montrant que la structure tend à rejeter cet atome de sa surface tandis que pour les plans de Pt il ya une contraction à différents degrés mais nous ne constatons aucune reconstruction au niveau du plan de surface. Tandis qu'au niveau du plan de subsurface nous voyons une contraction de même ordre que celle de la structure avec surface propre, mais nous constatons aussi que comme pour la

Plan	Site	Contraction	Reconstruction
Surface	<i>Pt1<sup>er</sup>voisin</i>	-5.08 %	0%
Surface	<i>Pt2<sup>eme</sup>voisin</i>	-4.32 %	0 %
Surface	Au	11.81%	0 %
Subsurface		-0.80 %	0.3 %

Tableau 3.6 – Relaxation des plans de surface et subsurface en substituant un atome de Pt par celui de Au

section précédente l'apparition d'une reconstruction dans ce plan dû à la présence de l'atome de Au qui perturbe toute la structure en subsurface du Pt.

### 3.4.2 Adsorption de CO sur la surface Pt(001) en substituant un atome de Pt par celui de Au

Nous avons distingué six sites d'adsorption différents trois d'entre eux sont en position top l'un sur l'atome d'or, l'autre est sur le Pt premier voisin et le dernier sur le Pt second voisin de l'atome d'or, deux autres sites sont en position bridge l'un entre deux atomes de platine et l'autre entre un atome de platine et un atome d'or le dernier en position hollow entre trois atomes Pt et un atome Au représentées sur la figure (3.8). Les énergies d'adsorption sont résumées dans le tableau (3.7).

Site	$E_{ads}(eV)$	$d_{Pt-C}(\text{Å})$	$d_{C-O}$
a	-1.83	1.85	1.16
<b>b</b>	<b>-2.07</b>	<b>2.01</b>	<b>1.18</b>
c	-1.83	1.85	1.16
d	-1.91	1.84	1.16
e	-0.56	3.72	1.15
f	-1.69	2.04	1.2

Tableau 3.7 – Adsorption de CO sur la surface Pt(001) en substituant un atome de Pt par celui de Au

On voit bien de la table (3.7) que le site le plus stable est bien le bridge avec une énergie d'adsorption de -2.07 (eV) de même ordre que celle du site bridge avec adsorption sur la surface Pt(001) propre, on remarque aussi que la présence du défaut n'influe pas sur l'adsorption de CO sur le Pt au vue de sa taille et de ses propriétés proches de celle du platine.

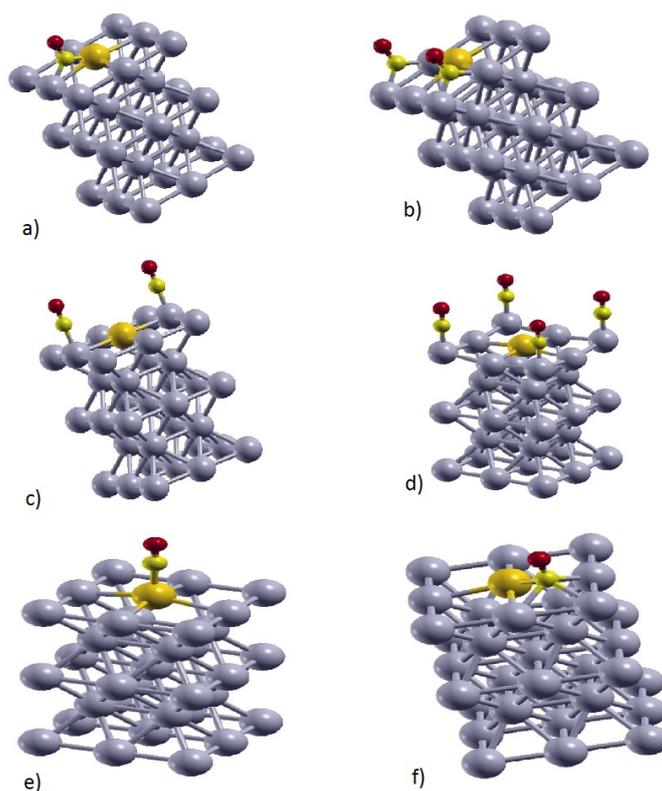


FIGURE 3.8 – Différents sites d'adsorption du CO en substituant un atome de Pt par celui de Au où (a) représente le site *bridge* entre les atomes Pt et Au, (b) le site *bridge* entre deux atomes Pt, (c, d) les sites *top* premier et second voisin de l'atome d'or respectivement, (e) la molécule se trouve au dessus de Au et (f) représente le site *hollow*

## Conclusion

L'interaction de la molécule CO avec la surface de Pt est très importante comme le montre les énergies de liaison calculées dans la première partie, qui démontre le site le plus stable où s'adsorbe mieux le CO qui n'est autre que le bridge, or l'inconvénient de cette surface propre est qu'elle est extrêmement délicate à réaliser dans la réalité.

D'où l'intérêt des autres études menées qui traitent plus l'aspect expérimental et économique de ce problème de catalyse. Ce chapitre nous aide à comprendre que pour la surface Pt(001) les différents défauts simulés n'altèrent pas la force de la liaison CO-Pt, hormis le cas de la coadsorption de l'or (Au) qui est le seul cas où l'on voit l'énergie d'adsorption diminué considérablement, où les propriétés catalytiques du Pt se voit être accrues.

# Chapitre 4

## Propriétés électroniques des surfaces (pures et avec défauts), avant et après adsorption

L'analyse de la densité d'états (DOS) est réalisée pour le système p(2x2) Pt(001) à l'équilibre. Afin d'étudier les interactions entre le réseau platine et les atomes de carbone de surface et des différents réseaux, la DOS de la surface Pt a été calculée en considérant la surface de platine propre.

### 4.1 Propriétés électronique en volume et en surface

Dans cette première partie nous verrons les différentes transformations qui s'opèrent lorsqu'on réalise un clivage ou une brisure de symétrie en passant de l'état massif (volume) à la surface (001), la figure (4.1) montre la transformation que subit la densité d'état du volume à la surface. La figure (4.1) montre la DOS de Pt en volume, calculé avec l'approche PAW-PBE.

La figure (4.1) représente la densité d'états calculée par le code VASP d'un atome de surface de pt(001), ce dernier est un métal de transition avec une bande 5d plus qu'à moitié remplie, on voit que la largeur de bande en surface à mi-hauteur est rétrécie par rapport à celle du volume (le phénomène de relaxation influence sur les intégrales de sauts ce qui modifie les niveaux atomiques et donc la structure électronique) avec une forte densités au voisinage du niveau de Fermi  $E_F$ , on observe aussi l'apparition de nouveau états, on remarque aussi l'apparition d'états de surface à -4.43eV, -0.9eV et à -0.35eV, aussi nous remarquons de la dos (4.1) que certains états en volume ne subsiste plus en surface notamment en (-5.22eV,-2.93eV) qu'on peut aussi interpréter par le rétrécissement de la largeur de bande à mi-hauteur.

On remarque aussi que que la DOS dans la surface Pt(001) est très perturbé par rapport à celle de Pt(111) car la surface (001) est moins compacte que (111).

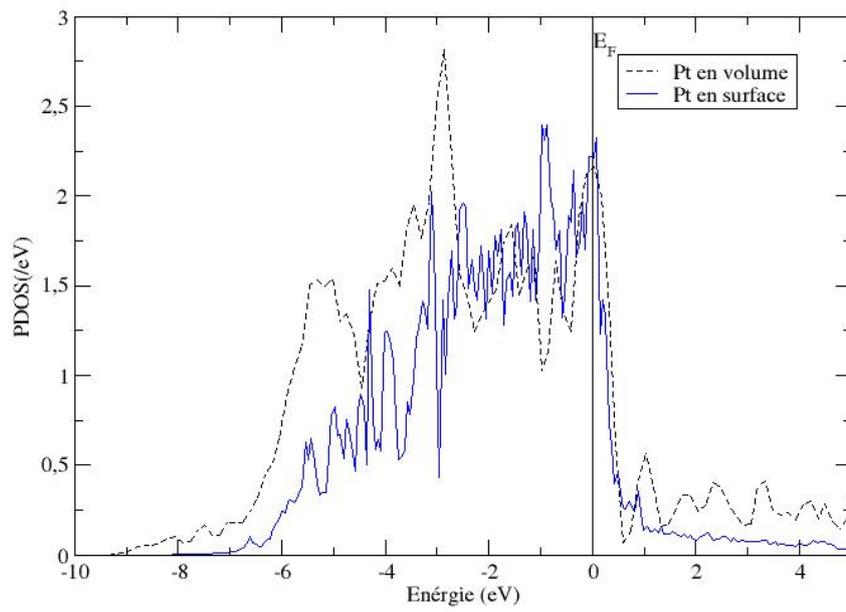


FIGURE 4.1 – Densité d'état en volume et d'un atome de surface (001)

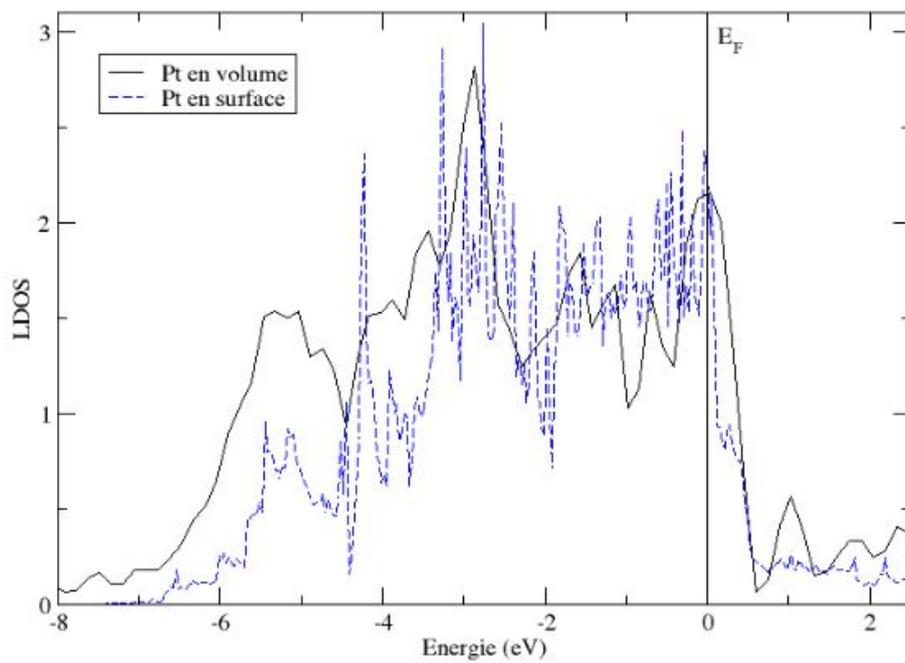


FIGURE 4.2 – Densité d'état en volume et d'un atome de surface (111)

## 4.2 Densité d'état projetés de la surface Pt(001) avant et après adsorption

L'adsorption de CO sur les métaux de transition a déjà été étudiée pendant un demi-siècle et est généralement considérée comme assez bien comprise. Les modèles pour la chimisorption basée sur la théorie fonctionnelle de densité (DFT) sont généralement acceptés, Le concept de PDOS est précieux, il permet de comprendre localement les modifications de la structure électronique, dans cette étude on prendra seulement les électrons d localisés. ainsi les résultats obtenus pour les DOS avant et après adsorption du CO sur le site le plus stable sont résumés dans la figure (4.3).

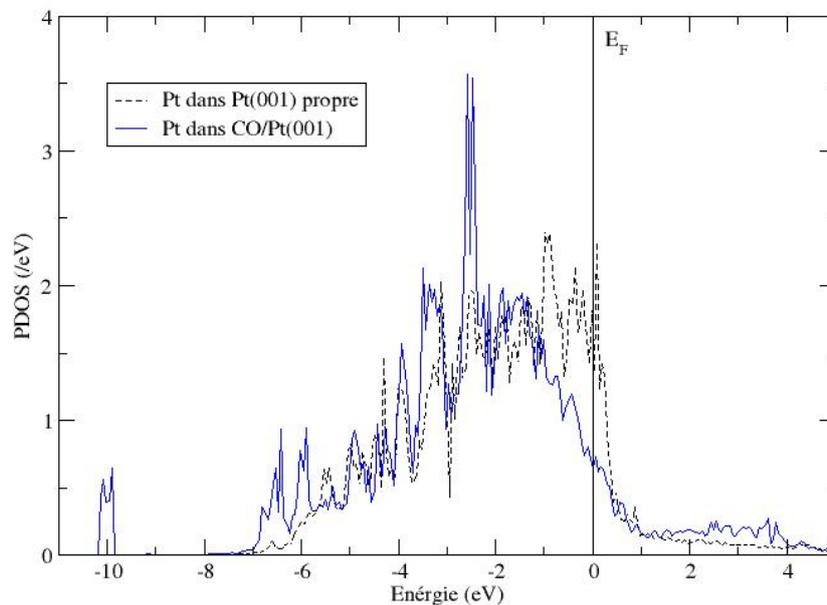


FIGURE 4.3 – Densité d'état en volume et d'un atome de surface (001)

Nous voyons immédiatement que de nouveaux états apparaissent au voisinage de -10eV après dépôt de la molécule monoxyde de carbone. Elles dérivent des interactions platine-carbone. On constate que la PDOS est décalée légèrement vers la valeur des énergies négatives après adsorption vu que les électrons s et p ont une extension spatiale importante, on assiste à une redistribution de charge au niveau de la surface. Mais pour comprendre la PDOS de CO/Pt(001) de la figure 4.3, on fait appel au modèle de Blyholder [2], car cette interaction entre la surface et la molécule CO est la somme de deux contributions, la première due au chevauchement de l'orbitale (**HOMO** : Highest Occupied Molecular Orbitals)  $5\sigma$  avec la surface. Cette interaction est accompagnée par un **don** (transfert) d'électrons de l'orbitale  $5\sigma$  aux orbitales vides de la surface, c'est le terme dit donneur de charge. La deuxième contribution est due à l'interaction des électrons des bandes d de la surface avec l'orbitale  $2\pi$

de la molécule CO (**LUMO** : Lowest unoccupied Molecular Orbitals) c'est le terme dit **don de retour** car les électrons sont transférés de la surface du platine vers l'orbitale  $2\pi$  de CO. Ce transfert de charge traduit la forte hybridation entre CO et le platine, de même, un bloc Pt/C apparaît entre -8 eV et -5 eV environ. Ainsi que l'amplification de la DOS entre -4eV et -2eV et l'apparition de nouveaux états au dessus de 1eV, mais aussi à partir de -1.5eV la DOS avant adsorption se trouve supérieur à celle d'après adsorption avec une grande différence qui montre la force de la liaison entre la molécule CO et le substrat Pt(001).

Ce qui concorde avec les connaissances acquises au cours du module intitulé : « matériaux émergeant » disposé par Mr BOUARAB au 1<sup>er</sup> semestre.

### 4.3 Densité d'état avant et après coadsorption de Au et CO

Dans le chapitre précédent nous avons vu l'influence de l'adsorption de Au sur la surface Pt (001) avant d'étudier l'adsorption de la molécule CO, dans cette section nous verrons l'impact sur la densité d'état avant et après coadsorption comme le montre la figure (4.4).

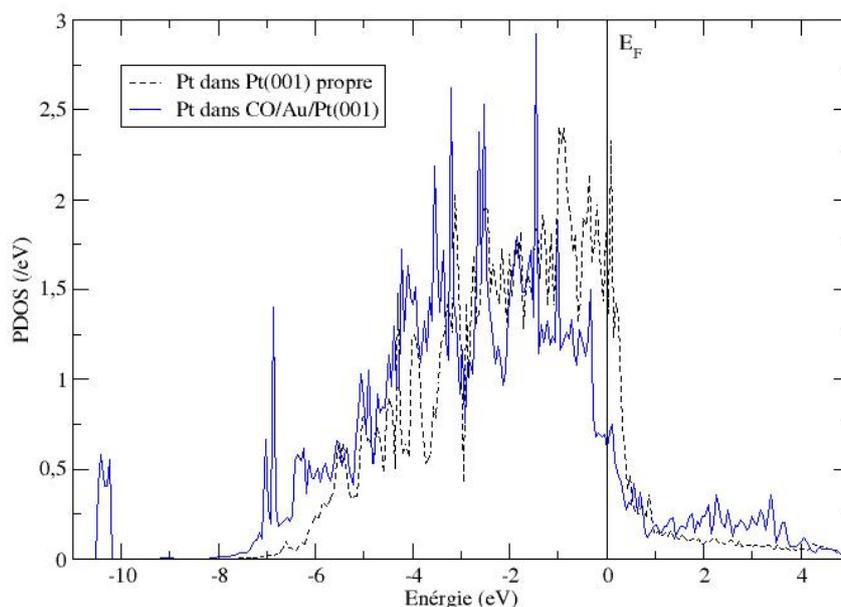


FIGURE 4.4 – Densités d'état d'un atome de surface avant et après adsorption de CO sur Au-Pt où — représente la DOS d'un atome de surface après adsorption du CO et de Au

La figure (4.4) montre que les densités ont subis une très forte variation après l'introduction de l'atome d'or et l'adsorption de CO aux basses énergies notamment l'apparition d'états de surface entre -11eV et -10eV, avec l'apparition d'autres pics de surface au voisinage de -7eV, La disparition du nombre d'état au niveau de Fermi est nettement plus prononcée ici dans le

cas de la coadsorption de CO et de Au que dans le cas de l'adsorption du CO seule, ce qui concorde avec ce qu'on a trouvé dans le chapitre 3 que la coadsorption permet d'accroître les propriétés catalytiques de Pt(001).

#### 4.4 Densité d'état locales avant et après adsorption de CO sur la surface (001) après substitution d'un atome Pt par celui d'un atome Au

Dans cette partie nous verrons l'influence de la substitution d'un atome de Pt sur l'adsorption de CO dans la surface (001), nous verrons plus précisément l'impact sur la structure électronique, qui est résumé dans la figure (4.5).

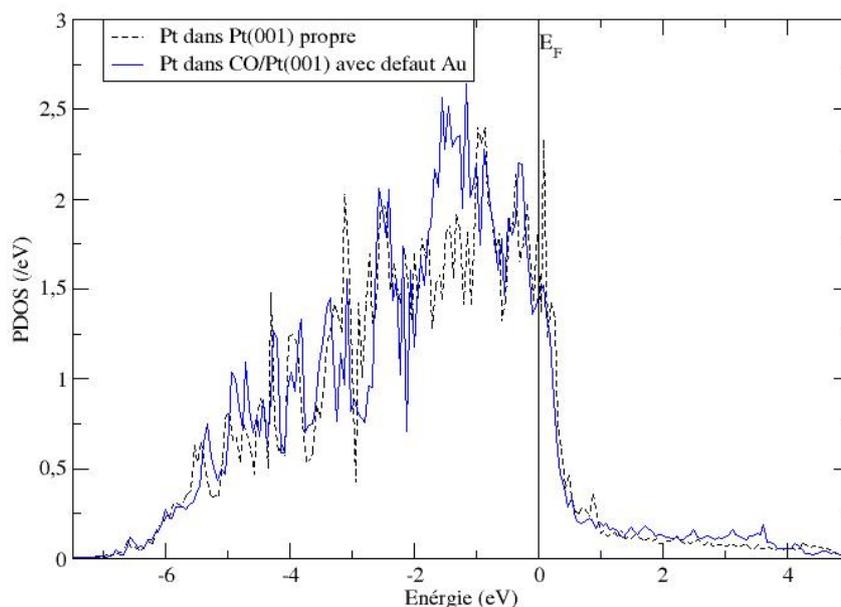


FIGURE 4.5 – Structure électronique d'un atome de surface avant et adsorption de CO en substituant un atome de Pt par celui de Au

On voit bien que la DOS de la surface Pt(001) propre avant adsorption ne varie pas beaucoup après substitution d'un atome de Pt par celui de Au et adsorption de CO car l'or est le voisin direct du Pt donc possède quasiment les mêmes propriétés. L'apparition de nouveaux pics et l'amplification de ceux déjà existant avant adsorption entre -1.75eV et -0.75eV est due à la création de dipôle ainsi qu'au fait que la structure électronique de la molécule CO se superpose à celle de la surface Pt(001).

## 4.5 LDOS après adsorption de CO sur la surface Pt(001) avec une lacune

Nous analyserons ici les modifications de la structure électronique après l'adsorption de la molécule CO sur la surface Pt(001) après la migration d'un atome Pt de la surface.

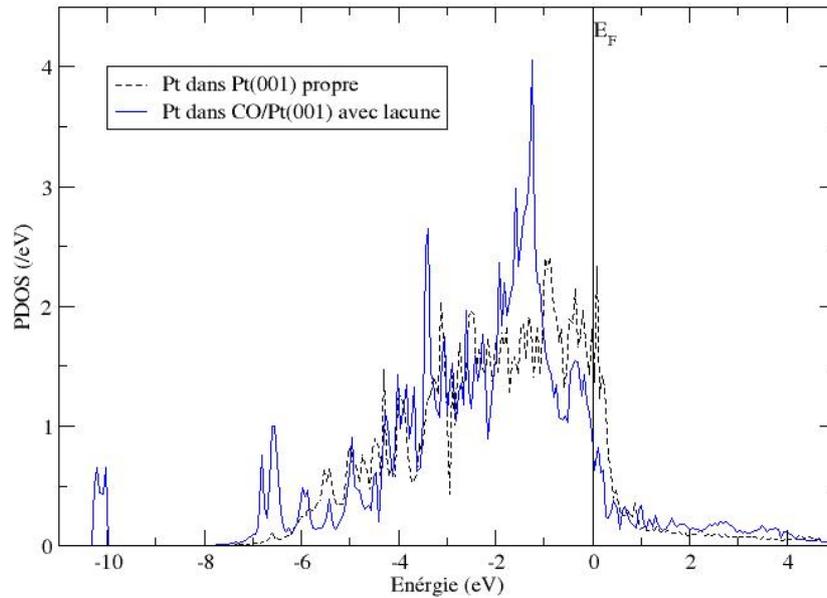


FIGURE 4.6 – Structure électronique avant et après adsorption de CO sur Pt(001) avec lacune

Dans la figure (4.6) nous remarquons clairement que loin du niveau de Fermi la DOS de l'adsorption de CO sur la surface propre ou avec lacune ne voit pas une très grande différence, mais aussi l'apparition de nouveaux pics à -3.5eV et l'amplification de ceux déjà existant entre -1.75eV et -0.75eV et ceci est clairement due à l'adsorption de CO ainsi qu'à la création de dipôle, et nous voyons toujours qu'au niveau de Fermi la DOS après adsorption est toujours moindre que celle de la surface propre et cette diminution est compensé avec un élargissement de la DOS.

## 4.6 Travail de sortie (workfunction)

En plus des LDOS, la quantité affecté par la coadsorption de Au et de CO, le travail de sortie de la surface de Pt, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour lui arracher un électron de sa couche de valence est donné par :

$$\Phi = E_v - E_F \quad (4.1)$$

Où  $E_v$  représente l'énergie du vide et  $E_F$  représente l'énergie de Fermi.

	$\Phi_{cal}$	$\Phi_{theo}$
Surface	5.58	5.22, 5.17, 5.64 [27], 6.21 [30], 6.57 [31], 5.96 [32], 6.12 [33]
Adsorption de Au	6.28	
Coadsorption de Au et CO	5.18	

Tableau 4.1 – Travail de sortie de la surface Pt(001)

On voit bien du tableau (4.1) qu'après adsorption de CO sur la surface Pt(001) pure ou avec défaut (substitution d'un atome de platine par celui de l'or l'énergie nécessaire à fournir pour arracher un électron de la surface est nettement plus élevé que pour arracher un atome de la surface, tandis qu'une fois encore avec Au comme adatome l'énergie s'amointrit pour arracher un atome de la surface.

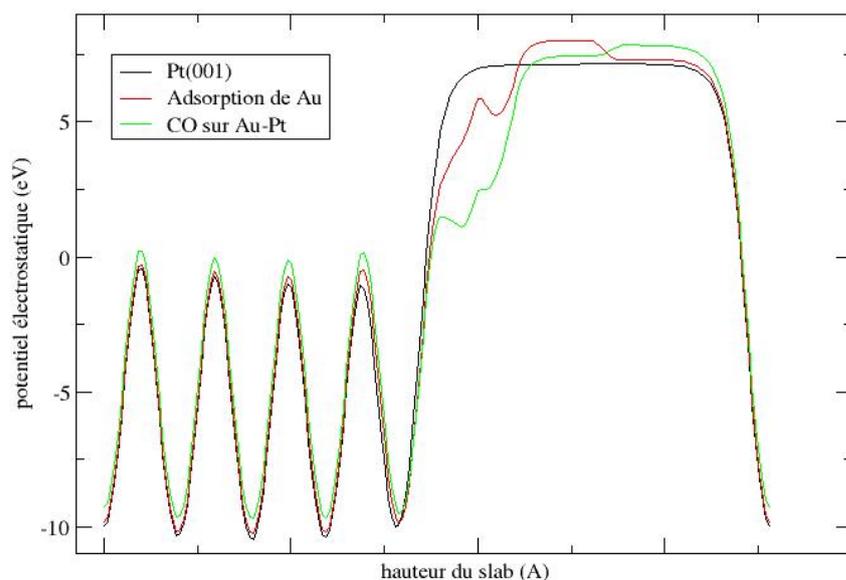


FIGURE 4.7 – Potentiel électrostatique moyen d'un électron de la surface propre, après adsorption de Au et après adsorption de Au et CO

La figure (4.7) représente le potentiel électrostatique moyen d'un empilement de 5 couches de Pt(001) dans la direction  $z$  perpendiculaire à la surface.

Le plateau horizontal dans la région du vide indique l'absence d'interaction entre les différents slabs.

Les perturbations observées dans la région du vide indiquent la présence d'un potentiel électrostatique entre les adsorbats et l'image périodique de la surface du bas du slab.

On remarque aussi que pour l'adsorption de CO sur la surface propre Pt(001) et la surface

avec le défaut d'or l'interaction est quasiment identique, ce qui démontre une fois de plus que Au comme défaut n'interfère pas sur l'adsorption de CO, par contre si l'on étudie la coadsorption c'est une autre histoire car on voit clairement l'effet de l'or comme adatome.

## Conclusion

Nous avons pu grâce à ce chapitre voir les différents phénomènes de transformations qui s'opèrent après adsorption, et les différents phénomènes qui existent en changeant un temps soit peu la surface. Nous avons tout de même essayé de donner un sens physique à ces changements et une timide explication des raisons de l'existence de ces phénomènes.

# Conclusion générale

Les interactions adsorbat(s)-surface ont été modélisées en utilisant le code VASP qui utilise une méthode "*ab initio*", basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et une approximation par pseudopotentiels ultrasoft (PAW-PBE) et des ondes planes comme base.

Notre objectif visait à étudier la surface de Pt(001), et d'autre part étudier la différence entre le volume et la surface, nos calculs ont consisté dans un premier temps dans le (Chapitre 2) à optimiser les différents paramètres intervenant dans la détermination de l'énergie et de la densité électronique de nos systèmes. A cette fin, différentes propriétés du platine solide ont été étudiés. Nous avons déterminé le paramètre de maille qui était en bonne accord avec la valeur expérimentale.

Nous nous sommes ensuite intéressé à l'étude de l'adsorption de la molécule CO sur la surface Pt(001), l'énergie d'adsorption, du CO sur cette surface, et la transformation qu'a subit la densité d'état d'un atome de surface avant et après adsorption. Nous avons vu la forte interaction entre le platine et la molécule du monoxyde de carbone dans les différentes situations.

De plus, nous sommes passés à l'étude des défauts subsistant à la surface dans le (Chapitre 3), nous nous sommes concentré sur l'énergie d'adsorption à chaque fois, ainsi que la position où la molécule CO s'adsorbe mieux et où elle s'adsorbe moins et les différents changements qu'elle crée après son adsorption sur la densité électronique de la surface Pt(001) dans le (chapitre 4.

# Bibliographie

- [1] Paul S Bagus, Constance J Nelin, and Charles W Bauschlicher Jr. Bonding of co to metal surfaces : A new interpretation. *Physical Review B*, 28(10) :5423, 1983.
- [2] George Blyholder. Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(10) :2772–2777, 1964.
- [3] Fabio Favot, Andrea Dal Corso, and Alfonso Baldereschi. Co adsorbed on cu (001) : A comparison between local density approximation and perdew, burke, and ernzerhof generalized gradient approximation. *The Journal of Chemical Physics*, 114(1) :483–488, 2001.
- [4] Erwin Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical Review*, 28(6) :1049, 1926.
- [5] Max Born and Robert Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20) :457–484, 1927.
- [6] Douglas Rayne Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part ii. some results and discussion. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 111–132. Cambridge University Press, 1928.
- [7] Vladimir Fock. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 61(1) :126–148, 1930.
- [8] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B) :B864, 1964.
- [9] John P Perdew, Stefan Kurth, Aleš Zupan, and Peter Blaha. Accurate density functional with correct formal properties : A step beyond the generalized gradient approximation. *Physical review letters*, 82(12) :2544, 1999.
- [10] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A) :A1133, 1965.
- [11] William C Topp and John J Hopfield. Chemically motivated pseudopotential for sodium. *Physical Review B*, 7(4) :1295, 1973.
- [12] Th Starkloff and JD Joannopoulos. Local pseudopotential theory for transition metals. *Physical Review B*, 16(12) :5212, 1977.

- [13] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11) :7892, 1990.
- [14] Georg Kresse and D Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3) :1758, 1999.
- [15] Georg Kresse and Jürgen Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, 54(16) :11169, 1996.
- [16] Germain Salvato Vallverdu. Travaux pratiques - Structure électronique de l'état solide. [https://gvallverdu.gitbooks.io/tp-etat-solide/content/base\\_kpts/](https://gvallverdu.gitbooks.io/tp-etat-solide/content/base_kpts/).
- [17] KH Hellwege and AM Hellwege. Structure data of elements and intermetallic phases. *Landolt-Bornstein, New Series*, 1971.
- [18] Anton Kokalj and Mauro Causà. Periodic density functional theory study of pt (111) : surface features of slabs of different thicknesses. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 11(39) :7463, 1999.
- [19] JA Steckel, A Eichler, and J Hafner. Co adsorption on the co-precovered pt (111) surface characterized by density-functional theory. *Physical review B*, 68(8) :085416, 2003.
- [20] Željko Crljen, Predrag Lazić, Damir Šokčević, and Radovan Brako. Relaxation and reconstruction on (111) surfaces of au, pt, and cu. *Physical Review B*, 68(19) :195411, 2003.
- [21] Juarez LF Da Silva, Catherine Stampfl, and Matthias Scheffler. Converged properties of clean metal surfaces by all-electron first-principles calculations. *Surface science*, 600(3) :703–715, 2006.
- [22] Alexander Khein, David Joseph Singh, and Cyrus J Umrigar. All-electron study of gradient corrections to the local-density functional in metallic systems. *Physical Review B*, 51(7) :4105, 1995.
- [23] A Baraldi, S Lizzit, G Comelli, M Kiskinova, R Rosei, K Honkala, and Jens Kehlet Nørskov. Spectroscopic link between adsorption site occupation and local surface chemical reactivity. *Physical review letters*, 93(4) :046101, 2004.
- [24] Farida Saad, Mourad Zemirli, Mouloud Benakki, and Said Bouarab. Ab-initio study of the coadsorption of li and h on pt (001), pt (110) and pt (111) surfaces. *Physica B : Condensed Matter*, 407(4) :698–704, 2012.
- [25] Jun Wan, YL Fan, DW Gong, SG Shen, and XQ Fan. Surface relaxation and stress of fcc metals : Cu, ag, au, ni, pd, pt, al and pb. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 7(2) :189, 1999.

- [26] Agustín M Rodríguez, Guillermo Bozzolo, and John Ferrante. Multilayer relaxation and surface energies of fcc and bcc metals using equivalent crystal theory. *Surface science*, 289(1-2) :100–126, 1993.
- [27] Gianluca Santarossa, Angelo Vargas, Marcella Iannuzzi, Carlo A Pignedoli, Daniele Passerone, and Alfons Baiker. Modeling bulk and surface pt using the “gaussian and plane wave” density functional theory formalism : validation and comparison to k-point plane wave calculations. *The Journal of chemical physics*, 129(23) :234703, 2008.
- [28] S Moré, Ari P Seitsonen, W Berndt, and AM Bradshaw. Ordered phases of na adsorbed on pt (111) : Experiment and theory. *Physical Review B*, 63(7) :075406, 2001.
- [29] SM Foiles, MI Baskes, and MS Daw. Embedded-atom-method functions for the fcc metals cu, ag, au, ni, pd, pt, and their alloys. *Physical review B*, 33(12) :7983, 1986.
- [30] JF Janak, VL Moruzzi, and AR Williams. Ground-state thermomechanical properties of some cubic elements in the local-density formalism. *Physical Review B*, 12(4) :1257, 1975.
- [31] Ulf von Barth and Lars Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 5(13) :1629, 1972.
- [32] Seymour H Vosko, Leslie Wilk, and Marwan Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 58(8) :1200–1211, 1980.
- [33] John P Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10) :5048, 1981.