



UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI 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:

KAIS Salim

Étude *ab initio* de l'effet de l'adsorption de la molécule
CO sur les propriétés structurales, électroniques et
catalytiques des agrégats mixtes Pt_mAu_n

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

BOUARAB	Said	Professeur	Président
BENAKKI	Mouloud	Professeur	Examineur
SAAD	Farida	Maître de Conférences	Encadreur

Remerciements

La louange est à Dieu qui seul effectivement se suffit à lui-même.

La louange est à Dieu lequel alterne les choses au gré de sa volonté dans les cieux comme sur terre.

La louange est à Dieu qui a créé le paradis et l'enfer comme récompense et punition et qui par la même occasion a dissocié les hommes non pas dans leurs richesses, leurs généalogies, mais uniquement dans leurs œuvres.

Louange à toi Ô Allah qui a fait de ta satisfaction une chose encore plus convoitée aux yeux des élus.

La louange est à Dieu qui est au-dessus de tout, qui ne subit aucune émotion, sensation, impression, influence, allégresse, joie, peine, douleur, envie, fatigue, lassitude, épuisement, éreintement, exténuation, harcèlement, accablement, ennui, lassitude, tracas, crainte, pensée, désir ...

Il est le propriétaire sans acquisition.

Il est le créancier éternel.

Je tiens à remercier ma promotrice :

Mme. Farida SAAD, MC à l'UMMTO, de m'avoir accordé sa confiance en me proposant ce travail. Je lui suis reconnaissant d'être tout le temps disponible, je tiens à la remercier pour la patience dont elle a fait preuve. Ce fut pour moi un grand honneur d'avoir pu travailler avec vous Mme. SAAD, je vous exprime ma plus profonde gratitude.

Je remercie Mr. Said BOUARAB et Mr. Mouloud BENAOKKI, d'avoir accepté de présider et d'examiner ce présent travail et aussi de m'avoir transmis leurs savoirs lors de ma formation de Master

Je remercie l'ensemble de l'équipe du LPCQ de m'avoir accueilli dans leur laboratoire pendant cette durée de formation, je salue leur bienfaisance et leur convivialité qui resteront pour moi un exemple à suivre.

Je remercie l'ensemble de mes professeurs de l'UMMTO d'avoir contribué à mon éducation scientifique.

Je remercie mes parents de m'avoir toujours accordé une grande attention et de toujours assurer mes arrières, je remercie aussi mon petit frère qui fait preuve d'une grande patience à mon égard. J'espère pouvoir les protéger du mieux que je peux face à tout danger.

Je remercie l'ensemble de ma famille et mes amis de m'avoir toujours poussé à aller de l'avant et de ne jamais abandonner. Une dédicace particulière à mon ami Mohand qui m'a appris à ne jamais baisser ma garde.

Table des matières

Table des matières	i
Liste des figures	iii
Liste des tableaux	iv
Acronymes	vii
Introduction générale	2
1 Méthodologie	4
1.1 Introduction	4
1.2 Équation de Schrödinger	4
1.3 Approximation de Born-Oppenheimer	5
1.4 Approximation du champ auto-cohérent	6
1.4.1 Approximation de Hartree et Hartree-Fock	6
1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité	6
1.5.1 Les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn	7
1.5.2 Équations de Kohn et Sham	7
1.6 Code de calcul utilisé : VASP (Vienna ab initio Simulation Package)	9
2 Propriétés structurales et électroniques des agrégats de Pt_mAu_n ($n+m \leq 5$)	13
2.1 Introduction	13
2.2 Étude des agrégats de Platine pur Pt_m	15
2.3 Étude des agrégats d'or pur Au_n	18
2.4 Étude des agrégats mixtes de platine et d'or Pt_mAu_n	21
3 Adsorption de la molécule CO sur les agrégats Pt_mAu_n ($m+n \leq 4$)	27
3.1 Introduction	27
3.1.1 Le monoxyde de carbone	27
3.2 Adsorption sur platine pur	28

TABLE DES MATIÈRES

3.3	Adsorption sur l'or pur	30
3.4	Adsorption sur les agrégats mixtes Pt_mAu_n	32
3.5	Calcul des fréquences de vibration pour les dimères	36
	Conclusion générale	38
	Bibliographie	39

Liste des figures

1.1	Cycle auto-cohérent et processus itératif.	10
1.2	Paramètre de maille du platine en volume en fonction de l'énergie du système pour 3 pseudopotentiels différents.	11
1.3	Variation de l'énergie totale de la molécule CO en fonction de l'énergie de coupure.	11
1.4	Paramètres du fichier INCAR pour le calcul des propriétés des agrégats. . .	12
1.5	Variation de l'énergie totale du dimère Pt_2 en fonction du paramètre de la boîte.	12
2.1	Évolution de l'énergie de liaison (E_l) en fonction du nombre d'atomes des agrégats Pt_m , Au_n et Pt_mAu_n	14
3.1	Les nouveaux paramètres d'entrée du fichier INCAR pour le calcul des fréquences de vibration.	36

Liste des tableaux

2.1	Résultats de notre travaux mis en comparaisons avec deux études expérimentales différentes. Avec : ^(a) réf.[16] et ^(b) réf.[17].	15
2.2	Propriétés structurales et électroniques des agrégats de platine les plus stables pour chaque m.	16
2.3	Propriétés structurales et électroniques des agrégats métastables de Pt ₃ et Pt ₄	17
2.4	Propriétés structurales et électroniques des agrégats métastables de Pt ₅ . . .	18
2.5	Comparaison entre nos résultats et ceux des expériences avec : ^(c) ref. [29] et ^(d) ref. [28]	18
2.6	Propriétés structurales et électroniques des agrégats les plus stables Au _n , n = 3-5.	19
2.7	Propriétés structurales et électroniques des agrégats métastables (isomères) d'or Au _n , n = 3-5.	20
2.8	Énergie de liaison E _l et de formation du cluster ΔE _{f,a} pour les cas ou n+m≤3.	21
2.9	Énergie de liaison E _l et de formation du cluster ΔE _{f,a} pour les cas m+n=4.	22
2.10	Énergie de liaison E _l et de formation du cluster ΔE _{f,a} pour les cas m+n=5.	24
3.1	Propriétés structurales de la molécule CO.	27
3.2	Propriétés structurales et catalytiques des agrégats de platine en interaction avec la molécule CO. Les sphères rouge et jaune désignent respectivement O et C. Position A.C signifie la position de la molécule CO Avant de lancer le Calcul. Distances en Å	29
3.3	Propriétés structurales et catalytiques des agrégats d'or pur en interaction avec la molécule CO. Position A.C signifie la position de la molécule CO Avant de lancer le Calcul. L'apostrophe ⟨'⟩ qui se trouve avec les inscriptions <i>top</i> et <i>bridge</i> renvoie à un autre positionnement initial de la molécule CO. Distances en Å	30

3.4	Propriétés structurales et catalytiques des agrégats mixtes de Pt_mAu_n ($m+n \leq 3$) en interaction avec la molécule CO. L'apostrophe ⟨'⟩ qui se trouve sur les inscriptions Top et Bridge renvoie à un autre positionnement initiale de la molécule CO. Distances en Å	33
3.5	Propriétés structurales et catalytiques des agrégats mixtes de Pt_mAu_n ($m+n = 4$) en interaction avec la molécule CO. Position A.C signifie la position de la molécule CO Avant de lancer le Calcul. Distances en Å	34
3.6	Fréquences de vibration de la molécule CO adsorbé sur les dimères Pt_2 , Au_2 et $PtAu$	36

Acronymes

DFT	Density Functional Theory
xc	échange et corrélation
HK	Hohenberg et Kohn
GGA	Generalized Gradient Approximation
et al.	du latin <i>et alii</i> (et les autres)
LDA	Local Density Approximation
PAW	Projector Augmented-Wave
PBE	Perdew-Burke-Enzerhof
US	Ultra-Soft
VASP	Vienna <i>ab initio</i> simulation package

Abstract

Density functional theory that is implemented in Vienna ab initio simulation package (VASP) is used to study geometric and electronic properties of Pt_m , Au_n and Pt_mAu_n clusters with $m + n \leq 5$. We found that the structures *triangle* and *rhombus* are respectively the most stable for pure platinum and gold clusters in the case m and $n = 3, 4$. For Pt_5 it is the *planar capped square* whereas for Au_5 it is the *W shaped planar* which are the most stables. The mixed clusters have taken the same forms as those of the pure clusters except for $m + n = 5$, a great number of platinum atoms leads to the *planar capped square* whereas a larger number of gold leads to the *W shaped planar* structure. We studied then the adsorption of CO on the most stable clusters for $m + n \leq 4$, the obtained results showed that the *bridge* site is the most favorable for the dimer and the *triangle* on the clusters of platinum, adsorption on the *rhombus* is found to be more favorable in the *top* site. On all pure gold clusters the adsorption is more favorable in *top* site. The study of the adsorption of CO on the binary clusters showed that CO interact more strongly with the platinum and gold atoms in this case.

Key words : DFT, VASP, adsorption, platinum, gold, CO, clusters.

Résumé :

Le code VASP basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité a été utilisé pour déterminer les propriétés structurales et électroniques des agrégats Pt_m , Au_n et Pt_mAu_n avec $m+n \leq 5$. Nous avons trouvé que les structures *triangle* et *losange* sont respectivement, les plus stables pour les agrégats de platine et d'or purs dans le cas m et $n = 3, 4$. Pour Pt_5 c'est le *carré plan ponté* alors que pour Au_5 c'est le *trapézoïdal* qui sont les plus stables. Les agrégats mixtes ont pris les même formes que celles des agrégats purs excepté pour $m+n=5$, un plus grand nombre d'atomes de platine conduit au *carré plan ponté* alors qu'un plus grand nombre d'atomes d'or conduit à la structure *trapézoïdale*. Nous avons ensuite étudié l'adsorption de la molécule CO sur les agrégats les plus stables pour $m+n \leq 4$, les résultats obtenus ont montré que le site *bridge* est le plus favorable pour le dimère et le *triangle* sur les agrégats de platine purs, l'adsorption sur le *losange* étant trouvée plus favorable en site *top*. Sur tous les agrégats d'or purs l'adsorption est plus favorable en site *top*. L'étude de l'adsorption de la molécule CO sur les agrégats mixtes a montré que le CO s'adsorbe mieux sur les atomes de platine et ceux de l'or dans ce cas que sur les agrégats Pt_m et Au_n purs respectivement mais sur des sites bien précis.

Mots clés : DFT, VASP, adsorption, platine, or, CO, agrégats.

Introduction générale

Les propriétés des métaux nobles, tels que le platine et l'or, ne cessent de susciter la curiosité des scientifiques à mesure qu'ils sont caractérisés. Leurs applications dans les différents domaines les amènent à s'y intéresser et étudier plus en détail leurs propriétés physico-chimiques.

De nos jours où la production se fait à grande échelle, il est essentiel d'optimiser au maximum des matériaux comme l'or et le platine, afin que les technologies qui en découlent deviennent accessibles à tous. Dans la plus part des applications connues sur le platine, ce sont les effets de surfaces qui sont les plus mis en avant ; leurs construction nécessite un coût assez contraignant. L'idée est alors venue d'essayer d'investiguer dans le domaine des nanostructures, ce qui permettra non seulement de réduire le coût mais aussi d'optimiser leurs géométries à des fins catalytiques.

Le monoxyde de carbone est une molécule connue pour sa toxicité envers les êtres vivants, ce qui nous conduit à vouloir limiter sa formation et son accumulation. Les moteurs à combustion interne utilisant les énergies fossiles sont munis d'un pot catalytique dans un but bien précis : limiter au maximum la toxicité des gaz d'échappement, dont le monoxyde de carbone.

Autres que les êtres vivants, la molécule CO a une nature qui la rend adhérente aux surfaces et aux corps avec lesquels elle entre en interaction, cette propriété la rend utile car elle peut être utilisée comme une molécule sonde pour la caractérisation des métaux. C'est dans cette perspective que vient s'inscrire notre étude de l'effet de l'adsorption de la molécule CO sur les propriétés structurales, électroniques et catalytiques des agrégats de Pt_mAu_n .

La méthodologie que nous adopterons sera purement théorique, à travers le code de calcul VASP, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité développée au chapitre 1. Dans le chapitre 2, nous étudierons les agrégats de platine et d'or purs en calculant leurs propriétés structurales et électroniques. Nous ferons en suite de même pour les agrégats mixtes Pt_mAu_n , le but étant de déterminer les structures les plus stables, et l'effet de

l'association Pt-Au.

Au chapitre 3, il y sera présenté les résultats de l'étude de l'adsorption de la molécule CO sur les agrégats stables de chaque cas, le platine pur, l'or pur ainsi que les agrégats mixtes de ces éléments.

Enfin, une conclusion générale résumera les principaux résultats de ce mémoire.

Méthodologie

1.1 Introduction

Le calcul de la structure électronique des molécules et des solides a été le but de tous les physico-chimistes théoriciens, toutes spécialités confondues. Accéder à l'information complète fut un challenge et l'est toujours, mais le problème qui nous est posé est à N-corps, un vrai barrage qui sépare le chercheur de la compréhension des phénomènes dans leurs plus petits détails, car trop complexe, surtout analytiquement. Depuis l'avènement de la mécanique quantique avec entre autre l'équation de Schrödinger, une facette a été révélée dans ce problème, celle de la quantification des propriétés physiques différentes ; en les séparant chacune dans un terme mathématique spécifique, il est devenue possible de réduire certains de ces termes "encombrants" en des approximations et ainsi réussir à avoir une vision globale, qui approche la réalité et cela à mesure que ces dernières deviennent de plus en plus précises et conformes à l'expérience.

1.2 Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger permet de trouver les énergies et les kets associées aux régimes stationnaires d'un système donné, elle s'écrit sous la forme suivante :

$$H\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = E\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \quad (1.1)$$

H est l'hamiltonien du système qui s'écrit sous la forme suivante :

$$H = T_N + T_e + V_{e-N} + V_{e-e} + V_{N-N} \quad (1.2)$$

T_e et T_N sont respectivement les énergies cinétiques des électrons et des noyaux.

V_{e-e} , V_{N-N} et V_{e-N} correspondent respectivement aux interactions électrostatiques électrons-électrons, noyaux-noyaux et électrons-noyaux.

Le Hamiltonien sous forme développée s'écrit alors :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \left[\sum_{i=1}^{n_e} \frac{\Delta_i}{m_e} + \sum_{\alpha=1}^{n_N} \frac{\Delta_\alpha}{m_\alpha} \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_{i=1}^{n_e} \sum_{j>i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{\alpha=1}^{n_N} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{\alpha=1}^{n_N} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \right] \quad (1.3)$$

Toutes les propriétés observables du système sont contenues dans l'équation (1.1), dont l'hamiltonien est donné dans l'équation (1.3). Il suffit donc de résoudre cette équation pour avoir accès à toutes les propriétés physiques et chimiques. Mais la résolution de ce problème, qui est à $(n_e + n_N)$ corps en interactions, est impossible.

1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Nous avons devant nous un problème de type atomique, sachant que la masse des noyaux est très supérieure à celle des électrons, un raisonnement classique est conservable. La première approximation que l'on est amené à faire est de confondre le barycentre du système noyau-électron avec celui du noyau. D'un point de vue quantique, cela signifie que les électrons suivent la trajectoire des noyaux, en modifiant leur fonction d'onde très rapidement devant l'échelle de temps des noyaux. Les états propres du système sont alors caractérisés par des fonctions d'onde produit d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire :

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = \Psi_N(\mathbf{R}_\alpha) \Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \quad (1.4)$$

Où $\Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$ vérifie :

$$H_e \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = E_e(\mathbf{R}_\alpha) \Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \quad (1.5)$$

H_e est l'hamiltonien électronique considéré dans le cas d'un ensemble des positions fixes $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ des noyaux.

$E_e(\mathbf{R}_\alpha)$ est l'énergie électronique du système qui dépend de la position des noyaux, l'hamiltonien électronique s'écrit comme suit :

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{n_e} \frac{\Delta_i}{m_e} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_{i=1}^{n_e} \sum_{j>i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{\alpha=1}^{n_N} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \right] \quad (1.6)$$

Cette approximation, appelée adiabatique [1], est valable pour de faibles énergies cinétiques nucléaires (pas dans le cas des collisions entre autres). Cependant, le problème

électronique demeure encore impossible à résoudre exactement, il est donc nécessaire de faire appel à d'autres approximations.

1.4 Approximation du champ auto-cohérent

1.4.1 Approximation de Hartree et Hartree-Fock

Hartree fut le premier à avoir introduit l'hypothèse du champ moyen [2], ce qui peut être résumé comme ceci : un électron dans un système à plusieurs corps est soumis au potentiel moyen de tous les corps qui l'entourent. Dans l'approximation de Hartree, la fonction d'onde totale est remplacée par le produit des fonctions d'onde normalisées à l'unité :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{n_e}) = \Psi(\mathbf{r}_1)\Psi(\mathbf{r}_2)\dots\Psi(\mathbf{r}_{n_e}) \quad (1.7)$$

Chacune de ces fonctions d'onde à une particule est alors solution de l'équation de Schrödinger mono-électronique :

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + V_N(\mathbf{r}_i) + V_H(\mathbf{r}_i)\right)\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i \quad (1.8)$$

$V_N(\mathbf{r}_i)$ et $V_H(\mathbf{r}_i)$ sont respectivement le potentiel dû au noyau et le champ moyen représentant l'interaction coulombienne avec les autres électrons.

En 1930, Fock [3] a montré que la fonction d'onde de Hartree (1.7) ne tient pas compte de l'antisymétrie par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a proposé de corriger ce défaut ce qui se traduit par l'addition d'un terme supplémentaire d'échange V_x donné par :

$$V_x\Psi_i(\mathbf{r}) = -\sum_{i \neq j} \int dr' \frac{\Psi_j^*(r')\Psi_i(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.9)$$

Ceci ne suffit pourtant pas, il nous manque encore un aspect fondamental de la nature des interactions électroniques qui est l'énergie de corrélation.

1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La DFT à formulée Hohenberg et Kohn en 1964 [4], stipule que l'état fondamental est totalement déterminé par la densité électronique. Cette idée est apparue avec les premiers travaux de Thomas [5] et Fermi [6, 7] où l'on a montré que l'énergie d'un gaz homogène

d'électrons est fonction de sa densité électronique. Elle a été généralisée pour tout système électronique en interaction par Hohenberg et Kohn.

1.5.1 Les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le premier théorème établit que l'énergie fondamentale d'un système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ est une fonctionnelle unique de la densité $\rho(r)$ du système et peut s'écrire :

$$E(\rho, V) = \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \quad (1.10)$$

avec :

$$F_{HK} = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.11)$$

$T[\rho]$ est la fonctionnelle énergie cinétique et $V_{ee}(\rho)$ est la fonctionnelle d'interaction électrons-électrons, cette dernière s'écrit sous la forme :

$$V_{ee}[\rho] = \int \int \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + W[\rho] \quad (1.12)$$

L'intégrale renvoi à la répulsion entre les électrons, $W[\rho]$ fait référence à l'énergie d'échange et corrélation.

Le second théorème stipule que l'énergie est minimale pour la densité électronique $\rho_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamental. Ce dernier ne donne malheureusement pas une solution pour avoir l'expression de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho_0]$, une autre approche serait donc utile pour y remédier.

1.5.2 Équations de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham [8] ont proposé une méthode élégante pour la mise en oeuvre pratique de la théorie de Hohenberg et Kohn. L'approche qu'ils ont proposé est d'introduire la notion d'un système fictif d'électrons sans interactions, de même densité $\rho(\mathbf{r})$ que le système d'électrons en interaction se mouvant dans un potentiel fictif $V_s(\mathbf{r})$. L'énergie cinétique d'un tel système est donnée par :

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad (1.13)$$

L'énergie totale est obtenue à partir de

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int V_s(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.14)$$

$T_s[\rho]$ ne représente pas la vraie fonctionnelle énergie cinétique. Kohn et Sham ont résolu le problème de façon à faire correspondre $T_s[\rho]$ à l'énergie cinétique exacte. Ces auteurs ont défini une fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$, qui correspond à l'échange-corrélation, et écrivent l'énergie totale du système sous la forme

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho]; \quad (1.15)$$

i.e., d'après les équations (1.11) et (1.12)

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + W[\rho]. \quad (1.16)$$

Cela signifie que la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ contient la différence entre les énergies cinétiques $T[\rho]$ exacte et $T_s[\rho]$ ainsi que la partie non classique de l'interaction électron-électron.

La densité électronique de l'état fondamental est obtenue en résolvant les N équations mono-électroniques :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right)\Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.17)$$

avec :

$$V_s(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \quad (1.18)$$

$$V_{xc} = \frac{\partial}{\partial\rho}E_{xc}(\mathbf{r}) \quad (1.19)$$

et :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i|^2 \quad (1.20)$$

Les équations (1.17), (1.18), (1.19) et (1.20), appelées équations de Kohn-Sham doivent être résolues de façon auto-cohérente, la densité $\rho(\mathbf{r})$ doit satisfaire à la condition de correspondance avec le potentiel effectif.

Déterminer la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ de manière exacte est équivalent à trouver la solution exacte du problème à N corps, une tâche impossible jusqu'à maintenant.

Cependant, différentes classes de fonctionnelles E_{xc} ont été proposées pour l'approcher :

on cite entre autre l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) ... etc.

1.6 Code de calcul utilisé : VASP (Vienna ab initio Simulation Package)

Le VASP est un code de calcul permettant d'effectuer le calcul des structures se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant une approche périodique avec une base d'ondes planes [9].

Base d'orbitales et énergie de coupure :

Pour calculer l'énergie totale d'un système E_{tot} , il faut décomposer les états sur une base d'ondes planes. En effet, seules celles qui ont une énergie cinétique inférieure à une certaine valeur de coupure E_{cut} sont conservées. La valeur de E_{cut} détermine la taille de la base d'ondes planes utilisées pour résoudre les équations de Kohn et Sham. Elle joue un rôle important dans la précision et la durée du calcul ; plus la base d'ondes planes est grande, plus la durée des calculs sera longue. L'énergie de coupure dépend sensiblement du type d'élément chimique du système considéré et donc des pseudopotentiels correspondants.

Les calculs au sein du code VASP sont effectués de manière itérative et auto-cohérente, en démarrant avec des données d'entrée. Ce code en construit d'autres qui seront juste après réintroduites en données d'entrée et ainsi de suite, jusqu'à convergence, en partant par exemple d'un ensemble de fonctions d'ondes de densité ρ_0 , le code en construit d'autres de densité ρ_1 puis la mélange avec la première et aboutit à ρ_2 , cette dernière est soumise au test de convergence. Si la convergence est réalisée, le calcul s'arrête, autrement, la dernière valeur est réintroduite comme donnée d'entrée et ainsi de suite ...

La figure (1.1) résume ce qui se passe dans la plus part des codes basés sur la *DFT* moderne, les fichiers de sortie que VASP crée comportent les grandeurs physiques du système tel que l'énergie, paramètres structurels ... etc.

Les Pseudopotentiels

Lors de son introduction dans un solide, un atome voit avant tout une modification de la distribution de ses électrons de valence, réduisant ainsi l'étude des états électroniques aux dernières bandes occupées par les électrons de valence. Les pseudopotentiels ont été introduits afin de séparer ces derniers de ceux qui sont poches du noyau, car ceux là ont la spécificité d'être très rapides et ne participent pas aux propriétés physico-chimiques, alors que ceux de valence sont moins vifs. Il n'est donc pas nécessaire de définir la forme des

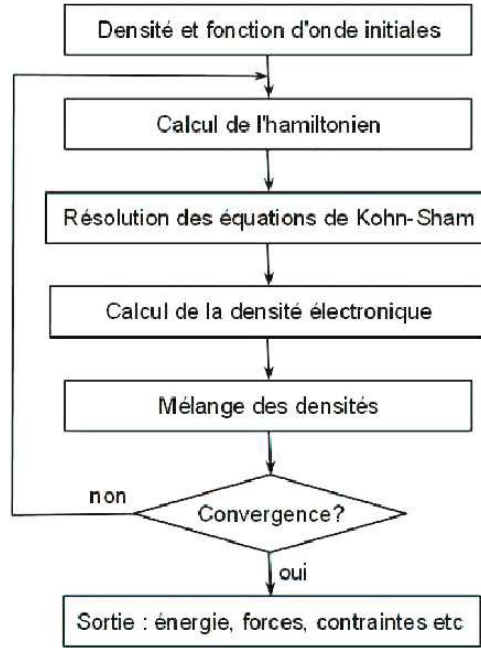


FIGURE 1.1: Cycle auto-cohérent et processus itératif.

bandes occupées par les électrons des couches profondes. Ajouter à cela que les électrons de cœur n'interviennent pas dans la liaison, il en ressort alors l'idée de les geler.

Il y a principalement deux grandes familles de pseudopotentiels, ceux à norme conservée et ceux à norme non-conservée dits ultrasofts (US). Dans ce travail, nous avons utilisé les pseudopotentiels PAW (Projector Augmented Waves) implémentés dans le code VASP développés par Blochl [10] et reliés aux pseudopotentiels ultrasofts par Kresse [11]; ils permettent de travailler avec des énergies de coupures E_{cut} très basses, tout en offrant par construction un moyen de remonter aux véritables fonctions d'onde.

Avant de commencer nos calculs, un certain nombre de choix doit se faire au préalable sur les données d'entrée qui dirigeront la suite du travail. Parmi ceux là, le type de pseudopotentiel et l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation doivent être choisis. Le code VASP génère différentes familles de pseudopotentiels pour chaque élément. Les quatre éléments intervenants dans ce travail sont le platine, l'or, le carbone et l'oxygène avec respectivement 78,79, 6 et 8 électrons. Ils seront étudiés respectivement avec des pseudopotentiels traitant explicitement les électrons de valence $5d^96s^1$, $5d^{10}6s^1$, $2s^22p^2$ et $2s^22p^4$.

Notre choix s'est porté sur le pseudopotentiel PAW-PBE car il donne un paramètre de maille de platine en volume (3.978 \AA) plus proche de la valeur expérimentale (3.924 \AA) [12] que les autres, voir la figure (1.2).

Trois autres fichiers d'entrée ont fait l'objet de tests : INCAR, POSCAR et KPOINT. Le fichier KPOINT renvoie au nombre de points k qu'il faudrait prendre en compte pour

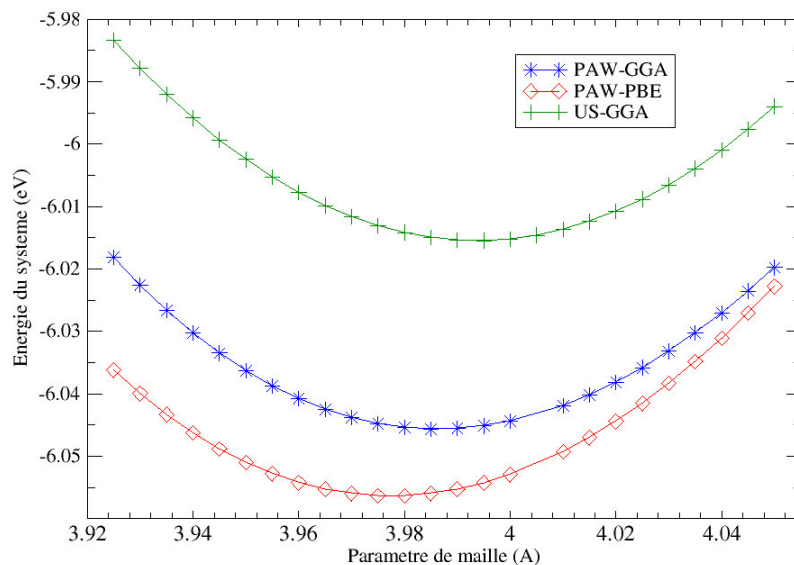


FIGURE 1.2: Paramètre de maille du platine en volume en fonction de l'énergie du système pour 3 pseudopotentiels différents.

le calcul, pour le cas des agrégats la grille de point k est de $(1 \times 1 \times 1)$.

Dans le fichier INCAR, il y a une grandeur qui varie avec le POTCAR, c'est l'énergie de coupure (*cut-off energy*) qui est spécifique à chaque matériau. C.à.d que nous avons à faire à quatre fichiers POTCAR différents, celui du platine, celui de l'or, celui du carbone et celui de l'oxygène, les valeurs de l'énergie maximale pour ces atomes sont respectivement 230.283 , 229.948 , 400 et 400 eV.

La figure (1.3) représente la variation de l'énergie totale de la molécule CO (que l'on prendra comme référence car ayant la plus grande énergie de coupure comparée au platine et à l'or) en fonction de l'énergie de coupure.

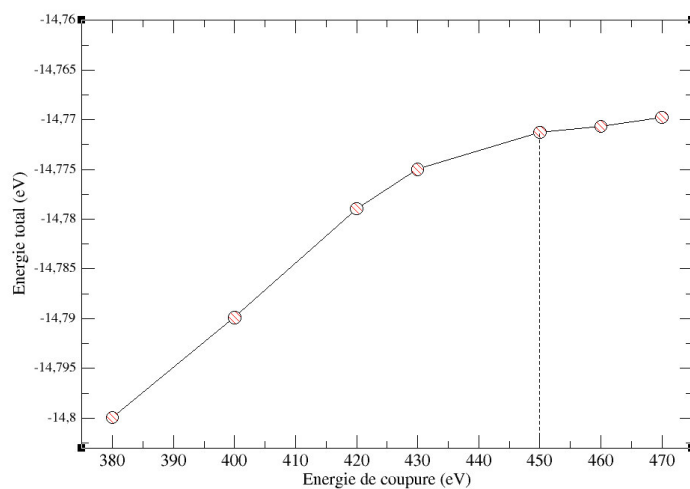


FIGURE 1.3: Variation de l'énergie totale de la molécule CO en fonction de l'énergie de coupure.

Sur la figure (1.3), on voit que la variation de l'énergie de liaison commence à se stabiliser à partir de 450 eV, cette valeur est supérieure aux énergies maximales retirées du POTCAR des quatre atomes, elle sera notre *cut-off energy*.

D'autres paramètres peuvent être modifiés dans le fichier INCAR, nous avons opté pour le script présenté sur la figure (1.4).

```
SYSTEM = CO molecule in a box ; NBANDS =30 ; ISMEAR = 1
ISPIN = 2 NSW = 100 ; IBRION = 2 ; ENCUT = 450
EDIFF=0.1e-06 ; EDIFFG=0.1e-03 ; LORBIT=11
```

FIGURE 1.4: Paramètres du fichier INCAR pour le calcul des propriétés des agrégats.

Les paramètres NBANDS et NSW peuvent être augmentés pour des raisons d'insuffisance face à la taille des systèmes étudiés.

Le dernier fichier d'entrée est celui nommé POSCAR, ce fichier contient les positions des atomes et la taille de la boîte de simulation. La dimension de cette boîte n'est pas fixe, nous devons donc étudier l'influence de sa dimension sur une propriété que nous avons choisie, l'énergie de liaison du dimère Pt_2 .

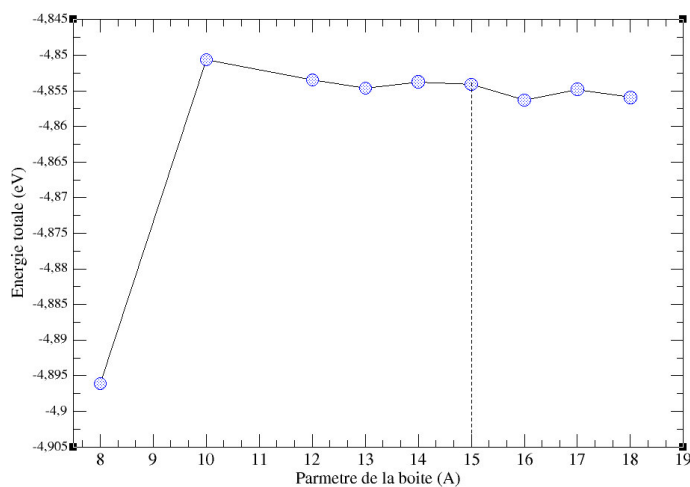


FIGURE 1.5: Variation de l'énergie totale du dimère Pt_2 en fonction du paramètre de la boîte.

La figure (1.5) représente l'évolution de l'énergie pour le dimère de platine en fonction du paramètre de la boîte, cette dernière doit être choisie de telle sorte qu'en faisant des répliques de celle-ci, il n'y ait pas d'influence et d'interaction entre les atomes des boîtes environnantes, la figure (1.5) montre que cette énergie de dissociation se stabilise à partir d'une certaine valeur (12 Å), nous avons choisie de travailler avec une boîte de 15 Å. Plus la taille de la boîte est grande, plus les temps de calculs seront importants.

Propriétés structurales et électroniques des agrégats de Pt_mAu_n ($n+m \leq 5$)

2.1 Introduction

Les métaux nobles sont des éléments du tableau périodique de Mendeleïev qui ont la particularité d'avoir la sous-couche électronique d complète. Si on se limite à cette perspective, il n'y aura que le cuivre, l'or et l'argent qui remplissent cette exigence, mais les matériaux comme le platine et le palladium avec des couches d presque pleines ont des propriétés proches de celles des métaux nobles [13], [14], qui les rend très intéressants par leur pouvoir catalytique. La Catalyse est définie comme étant l'aptitude qu'ont certaines substances d'accélérer des réactions chimiques, qui dans les conditions normales se font rarement.

Le platine

Le platine est l'élément chimique de numéro atomique 78, il se situe dans le groupe 10, en période 6 de la classification des éléments et sa configuration électronique est : $[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s^1$.

L'or

L'or est l'élément chimique de numéro atomique 79, il se situe dans le groupe 11 et en période 6 de la classification des éléments et sa configuration électronique est : $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$.

Ces deux éléments ont des configurations électroniques qui n'obéissent pas à la règle de Klechkowski.

On appelle agrégat dans le domaine de la physico-chimie, tout ensemble d'atomes liés entre eux (de deux à plusieurs centaines de milliers). Ils peuvent être un mélange de plusieurs matériaux du tableau périodique des éléments. L'étude que nous allons faire se limitera aux deux métaux de transitions, le platine et l'or, tel que leur nombre ne dépassera pas cinq atomes, c.à.d. Pt_mAu_n avec $m + n \leq 5$. Les structures que peuvent former un nombre fixe d'atomes n'est pas infinie. Certaines sont plus stables que d'autres mais elles restent quand même probables.

Pour différencier les agrégats entre eux, il y a une grandeur essentielle qui définit la stabilité d'une structure par rapport à une autre, c'est l'énergie de liaison, appelée dans le langage anglo-saxon *binding energy*, elle représente l'énergie qu'il faudrait pour dissocier une structure en des atomes individuels. Elle est donnée par [15] :

$$E_l = \frac{m \times E_{Pt} + n \times E_{Au} - E_{Pt_m-Au_n}}{m + n} \quad (2.1)$$

Plus l'énergie de liaison E_l est élevée et plus sa stabilité sera importante. On présente dans la figure (2.1) l'évolution de la E_l en fonction du nombre d'atomes constituant les agrégats Pt_mAu_n , en ne prenant en considération que les structures les plus stables :

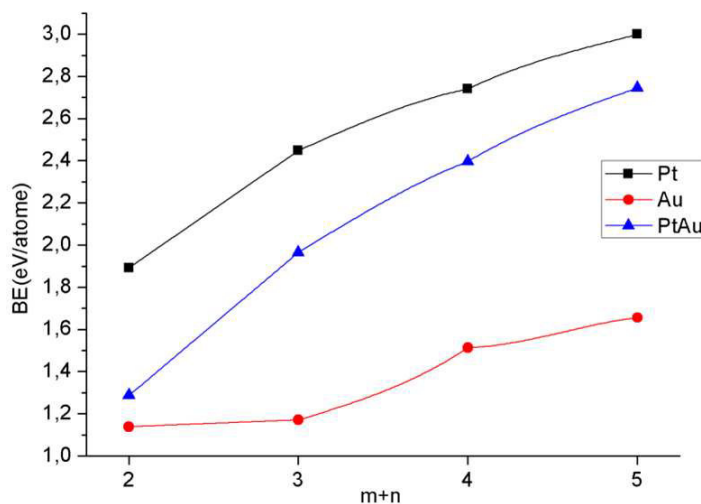


FIGURE 2.1: Évolution de l'énergie de liaison (E_l) en fonction du nombre d'atomes des agrégats Pt_m , Au_n et Pt_mAu_n .

On voit sur la figure (2.1) que l'énergie de liaison augmente avec le nombre d'atomes, que ce soit pour les agrégats purs ou mixtes. Elle montre aussi que les agrégats de platine purs présentent une stabilité plus importante que celle des agrégats mixtes. Ceux de l'or affichent une moindre cohésion par rapport aux deux autres cas.

2.2 Étude des agrégats de Platine pur Pt_m

Avant de présenter l'ensemble de nos résultats, le dimère Pt_2 nous permettra de valider la méthode utilisée :

Pt_2	r_e (Å)	E_l (eV)
Notre travail	2.326	3.785
Éxperience ^(a)	2.34	3.734
Éxperience ^(b)	2.333	3.14

TABLE 2.1: Résultats de notre travaux mis en comparaisons avec deux études expérimentales différentes. Avec : ^(a) réf.[16] et ^(b) réf.[17].

Pt_2 : Nos résultats pour le dimère Pt_2 sont présentés sur le tableau (2.1), nous avons trouvé des résultats en assez bon accord avec les expériences citées en [16] et [17], en ce qui concerne la distance entre les deux atomes de platine, notre résultat est en accord avec les références citées. L'énergie de dissociation du dimère de platine va mieux avec [16]) qu'avec [17], même si elles sont toutes les deux dans le même ordre de grandeur. De nombreuses études théoriques ont été effectuées sur le dimère du platine, Jiang Du *et al.* [18] ont fait une étude sur Pt_2 avec huit types de fonctionnelles d'échange et corrélation, les distances qui ont été trouvées varient entre 2.33 Å et 2.4 Å, l'énergie de dissociation varie de 2.59 eV à 5.94 eV. Li Xiao et L.Wang [15] ont trouvé $r_e = 2.34$ Å pour la distance et $E_l = 3.52$ eV pour l'énergie, le moment magnétique de Pt_2 a été donné par $\mu = 2\mu_B$, ce qui est conforme aux résultats que nous avons trouvé; Ali Sebetsi [19] a utilisé cinq fonctionnelles différentes pour le dimère Pt_2 et a trouvé la valeur de r_e entre 2.33 Å et 2.47 Å, quand à E_l , entre 1.57 eV et 4.37 eV, on remarque un grand écart entre les énergie de liaison selon la méthode utilisée alors que la variation de r_e n'est pas très grande. A. Fortunelli [20] a calculé $r_e = 2.446$ Å et $E_l = 3.268$ eV. Kumar *et al.* [21] ont calculés $r_e = 2.33$ Å, $E_l = 3.66$ eV et un moment magnétique $\mu = 2\mu_B$. Ces résultats sont en bonne concordance avec nos résultats pour le paramètre structural d_{Pt-Pt} et l'énergie de liaison du dimère Pt_2 .

Dans ce qui suit, nous allons présenter les propriétés des autres agrégats de platine, commençant par les plus stables qui sont présentés dans le tableau (2.2).

Les configurations représentées dans le tableau (2.2) ont été choisies sur d'autres structures, ce choix s'est fait car ces dernières ont les plus grandes valeurs de l'énergie de liaison, en terme de valeur absolue, par rapport à leurs isomères que nous trouverons dans le tableau (2.3) et le tableau (2.4).

Pt_3 : La structure qui présente la plus grande énergie de liaison correspond au *triangle*,

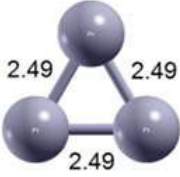
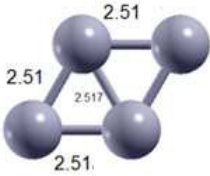
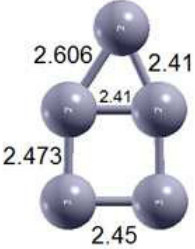
Pt_3 Triangle		r_e (Å) E_l (eV/at) μ (μ_B)	2.490 2.448 2
Pt_4 Losange		r_e (Å) E_l (eV/at) μ (μ_B)	2.51 2.740 4
Pt_5 Planar capped-square		r_e (Å) E_l (eV/at) μ (μ_B)	2.41 - 2.606 2.999 2

TABLE 2.2: Propriétés structurales et électroniques des agrégats de platine les plus stables pour chaque m .

on constate une augmentation de la liaison d_{Pt-Pt} pour le trimère qui est de 2.49 Å alors que le dimère est à 2.33 Å, de même pour l'énergie de liaison qui augmente elle aussi jusqu'à $E_l = 2.45$ eV/at., ces résultats sont comparables à ceux trouvés, notamment par [22] avec $r_e = 2.52$ Å et $E_l = 2.301$ eV/at.. Un autre article [20] rapporte la distance r_e pour le trimère qui est de 2.544 Å avec $E_l = 2.41$ eV/at.. Les paramètres r_e et E_l sont calculés comme étant respectivement 2.53 Å et 2.19 eV/at. dans la référence [19]. Ces résultats sont en assez bon accord avec les nôtres.

Pt_4 : Le plus stable des isomères de Pt_4 est la structure *losange* présenté dans le tableau (2.2), avec notamment $r_e = 2.51$ Å et $E_l = 2.74$ eV/at.; dans l'article cité en [22], il y est calculé $r_e = 2.53 - 2.57$ Å et $E_l = 2.5628$ eV/at.. La référence [21] indique que le calcul pour cet agrégat abouti à $r_e = 2.51$ Å et $\mu = 4\mu_B$.

Pt_5 : La structure la plus stable pour ce cas est la *Planar Capped-Square*, K. Bhattacharya and C. Majumder [23] ont noté que pour ce cas, $E_l = 2.96$ eV/at. et $\mu = 2\mu_B$, ce qui est très proche de nos résultats. Li Xiao *et al.* en [15] rapporte que E_l est trouvé 2.89 eV/at. et que r_e est entre 2.43 Å et 2.51 Å.

Dans les tableaux (2.3) et (2.4), on voit la formation de plusieurs isomères avec des

Chapitre 2 : Propriétés structurales et électroniques des agrégats de Pt_mAu_n ($n+m \leq 5$)



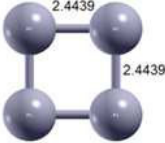
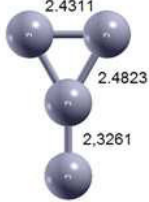
			Nos résultats	Autres résultats
Pt ₃ Linéaire		r_e (Å) E_i (eV/at) μ (μ_B)	2.359 2.280 4	2.35 [15] ; 2.42 [20] 2.18 [15] ; 2.06 [20] 4 [15]
Pt ₄ Tétraèdre		r_e (Å) E_i (eV/at) μ (μ_B)	2.58 2.712 3	2.56 – 2.67 [15] ; 2.68 [24] ; 2.52 – 2.57 [25] 2.68 [15] ; 2.55 [24] 2 [15] ; 2 [25]
Pt ₄ Carré		r_e (Å) E_i (eV/at) μ (μ_B)	2.444 2.717 5	2.48 [15] ; 2.47 [22] 2.61 [15] ; 2.56 [22] 2 [15] ; 2 [22]
Pt ₄ Y-like		r_e (Å) E_i (eV/at) μ (μ_B)	2.326 - 2.48 – 2.43 2.676 2	2.39 - 2.56 - 2.48 [19] 2.343 [19] /

TABLE 2.3: Propriétés structurales et électroniques des agrégats métastables de Pt₃ et Pt₄.

propriétés physiques différentes, chaque structure acquiert des propriétés qui ne sont pas celles des autres. Les propriétés électroniques de ces isomères sont en bon accord avec de nombreuses études précédemment réalisées [15],[19-27].


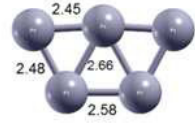
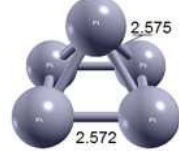
			Nos résultats	Autres résultats
Pt ₅ Trigonal bipyramid		r_e (Å) E_l (eV/at) μ (μ_B)	2.630 2.980 4	2.57 - 2.6 [15]; 2.64 [24]; 2.57 - 2.63 [26] 2.89 [15]; 2.784 [24]; 2.956 [26]; 3.07 [23] 3.2 [15]; 4 [21]
Pt ₅ Trapézoïdal		r_e (Å) E_l (eV/at) μ (μ_B)	2.45 - 2.58 - 2.66 2.951 4	2.47 - 2.52 - 2.83 [26] 2.934 [26]; 3.204 [23]; 2.84 [15] 4 [15] [21] [23]
Pt ₅ Square pyramid		r_e (Å) E_l (eV/at) μ (μ_B)	2.57 2.963 6	2.578 [26] 2.927 [26] 6 [21] [27]; 2 [26]

TABLE 2.4: Propriétés structurales et électroniques des agrégats métastables de Pt₅.

2.3 Étude des agrégats d'or pur Au_n

Nous présenterons dans cette section les propriétés électroniques et structurales des agrégats d'or purs. Le tableau (2.5) comporte la comparaison avec l'expérience.

Au ₂	r_e (Å)	E_l (eV)
Notre travail	2.517	2.277
Expérience	2.472 ^(c)	2.294 ^(d)

TABLE 2.5: Comparaison entre nos résultats et ceux des expériences avec : ^(c) ref. [29] et ^(d) ref. [28]

Les résultats que nous avons obtenu sont assez proches de ceux de l'expérience [28],[29]; d'autres calculs ont été réalisés pour cet agrégat, citons par exemple R. Wesendrup *et al.* [30] qui rassemble plus d'une dizaine de résultats pour chacune des grandeurs r_e et E_l avec différentes fonctionnelles, { 2.449 , 2.454 , 2.486 , 2.505 , 2.51 , 2.696 , ... } Å et { ... 2.001 , 2.212 , 2.219 , 2.544 } eV. Nos résultats pour cet agrégat sont conformes à ces valeurs. J. Wang *et al.* [31] ont trouvé $E_l = 2.43$ eV et $r_e = 2.47$ Å pour le dimère Au₂, Greg Mills *et al.* [20] ont calculé les valeurs de l'énergie de liaison comme suit : { 1.97 , 2.20 , 2.27 } eV, chacune avec une fonctionnelle différente de l'autre, les distances d'équilibre entre les deux atomes sont respectivement { 2.548 , 2.547 , 2.528 } Å.

Les structures les plus stables sont représentées dans le tableau 2.6 :




Au_3 Triangle		r_e (Å) E_l (eV/at) μ (μ_B)	2.67 1.171 1
Au_4 Losange		r_e (Å) E_l (eV/at) μ (μ_B)	2.69 - 2.63 1.513 0
Au_5 Trapézoïdal		r_e (Å) E_l (eV/at) μ (μ_B)	2.63 - 2.77 1.656 1

TABLE 2.6: Propriétés structurales et électroniques des agrégats les plus stables Au_n , $n = 3-5$.

Au_3 : Le *triangle* est la configuration la plus stable, elle est présentée dans le tableau (2.6), J. Wang *et al.* [31] ont calculé une énergie de cohésion proche de la notre, $E_l = 1.28$ eV/at., G.S. Shafai *et al.* [33] ont trouvé les valeurs suivantes, $r_e = 2.60$ Å et $E_l = 1.67$ eV/at..

Au_4 : Le *losange* est comme pour le cas du platine, l'isomère Pt_4 le plus stables de tous, Prashant K. Jain [35] rapporte que $E_l = 1.23$ eV/at. et $r_e = 2.69$ Å. Jin Zhao [31] *et al.* rapportent que $E_l = 1.334$ eV/at., B. Assadollahzadeh [20] calcul aussi ces deux grandeurs et trouve $r_e = 2.613$ Å et 2.644 Å, $E_l = 1.337$ eV/at. et 1.235 eV/at. respectivement, avec deux fonctionnelles différentes.

Au_5 : La structure *Trapézoïdal*, appelée aussi *Side Capped Rhombus*, a été citée dans certaines publications antérieures comme étant stable, en accord avec nos calculs, on relève les énergies de liaison suivantes : { 1.9 [31] ; 2.32 [33] ; 1.437 et 1.376 [34] ; 2.28 [36] ; ; 1.23 [35] } eV/at., les distances interatomiques retrouvées sont comme tel, $r_e =$ { 2.63[33] ; 2.627 et 2.67 [34] ; 2.7[36] } Å.

Comme on peut le voir, nos résultats sont en assez bon accord avec les différents travaux qui ont été réalisés antérieurement. Les autres isomères de chaque agrégat Au_n , ils sont présentés dans le tableau (2.7) ; sur ce tableau nous avons porté les distances interatomiques, l'énergie de liaison et le moment total des agrégats d'or. On voit très clairement que nos résultats sont conformes et de même ordre de grandeurs que ceux publiés précédemment.

Chapitre 2 : Propriétés structurales et électroniques des agrégats de Pt_mAu_n ($n+m \leq 5$)


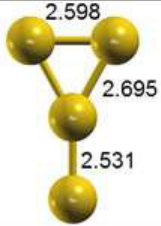

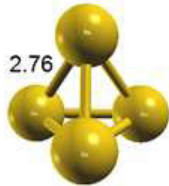



			Nos résultats	Autres résultats
Au_3 Linéaire		r_e (Å) E_I (eV/at) μ (μ_B)	2.58 1.160 1	2.64 ^[35] 0.94 ^[35] 1 ^[37]
Au_4 Y-like		r_e (Å) E_I (eV/at) μ (μ_B)	2.53 - 2.69 - 2.59 1.504 0	2.64 ^[36] ; 2.63-2.76 ^[38] 2.05 ^[36] ; 1.38 ^[38] /
Au_4 Carré		r_e (Å) E_I (eV/at) μ (μ_B)	2.642 1.337 2	2.69 ^[35] 1.0575 ^[35] 2 ^[37]
Au_4 Tétraèdre		r_e (Å) E_I (eV/at) μ (μ_B)	2.76 1.206 2	2.75 - 3.12 ^[38] 1.34 ^[31] ; 1.20 ^[38] /
Au_5 Planar capped- square		r_e (Å) E_I (eV/at) μ (μ_B)	2.637 - 2.657 - 2.676 1.624 1	2.63-2.65 ^[37] 1.66 ^[37] 1 ^[37]
Au_5 Trigonal bipyramid		r_e (Å) E_I (eV/at) μ (μ_B)	2.27 1.472 1	2.78 ^[36] 1.40 - 1.51 ^[38] ; 1.538 ^[39] /
Au_5 Square pyramid		r_e (Å) E_I (eV/at) μ (μ_B)	2.684 - 2.714 1.446 1	2.68-2.97 ^[37] 1.49 ^[37] 1 ^[37]

TABLE 2.7: Propriétés structurales et électroniques des agrégats métastables (isomères) d'or Au_n , $n = 3-5$.

2.4 Étude des agrégats mixtes de platine et d'or Pt_mAu_n

Cette section sera consacrée à l'énumération des propriétés des agrégats mixtes Pt_mAu_n avec ($m+n \leq 5$). Dans le cas des agrégats purs précédents, la grandeur qui nous a permis de distinguer entre les isomères, en terme de stabilité, est l'énergie de liaison par atome, comme ces derniers étaient constitués que d'un seul matériau, Pt_mAu_n avec soit $m=0$ pour le platine pur ou $n=0$ pour l'or pur, il n'y avait donc pas de complication avec la définition de l'énergie de liaison, cependant, nous sommes confronté à partir d'ici à un autre cas, celui d'un mélange entre les deux élément. Il a été rapporté à travers les travaux de C. Song *et al.* [40] de l'université de l'Illinois, USA, qu'il y a nécessité d'introduire ce qu'on appelle l'énergie de formation de l'agrégat (*Clusters Formation Energy*).

$$\Delta E_{f,a} = \frac{-[E_{Pt_mAu_n} - \frac{m}{m+n}E_{Pt_{m+n}} - \frac{n}{m+n}E_{Au_{m+n}}]}{m+n} \quad (2.2)$$

Cette grandeur sert à prédire si oui ou non une structure de matériaux mixte est plus probable que ces isomères, une valeur négative indique une tendance à former un agrégat mixte stable, les tableaux (2.8), (2.9) et (2.10) rassemblent nos résultats, l'ordre sera fait par décroissance de l'énergie de liaison (en terme de valeur absolue).

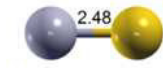
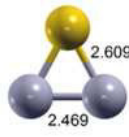
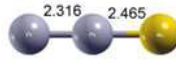
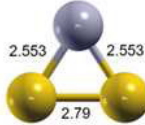
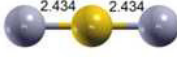


				
	(1a-a)	(1a-b)	(1a-c)	(1a-d)
r_e (Å)	PtAu	Pt ₂ Au	Pt ₂ Au	PtAu ₂
E_l (eV/at)	2.48	2.47-2.61	2.316-2.465	2.553-2.79
$\Delta E_{f,a}$	/	-0.057	0.018	0.022
				
	(1a-e)	(1a-f)	(1a-g)	
r_e (Å)	Pt ₂ Au	PtAu ₂	PtAu ₂	
E_l (eV/at)	2.434	2.448	2.48 - 2.54	
$\Delta E_{f,a}$	-0.338	-0.093	-0.1956	

TABLE 2.8: Énergie de liaison E_l et de formation du cluster $\Delta E_{f,a}$ pour les cas ou $n+m \leq 3$.

Dans le tableau (2.8) nous affichons nos résultats pour le dimère PtAu et pour les agrégats mixtes Pt_mAu_n avec ($m+n=3$). A notre connaissance, il n'existe pas d'études





















			
(1b-a)	(1b-b)	(1b-c)	(1b-d)
Pt ₃ Au	Pt ₃ Au	Pt ₃ Au	Pt ₃ Au
E_l (eV/at)	E_l (eV/at)	E_l (eV/at)	E_l (eV/at)
2.397	2.376	2.357	2.352
$\Delta E_{f,a}$	$\Delta E_{f,a}$	$\Delta E_{f,a}$	$\Delta E_{f,a}$
-0.037	-0.007	0,021	-0.081
			
(1b-e)	(1b-f)	(1b-g)	(1b-h)
Pt ₃ Au	Pt ₃ Au	Pt ₂ Au ₂	Pt ₂ Au ₂
E_l (eV/at)	E_l (eV/at)	E_l (eV/at)	E_l (eV/at)
2.342	2.110	2.072	2.056
$\Delta E_{f,a}$	$\Delta E_{f,a}$	$\Delta E_{f,a}$	$\Delta E_{f,a}$
-0.041	-0.273	-0.018	-0.071
			
(1b-i)	(1b-j)	(1b-k)	(1b-l)
Pt ₂ Au ₂	Pt ₂ Au ₂	Pt ₂ Au ₂	Pt ₂ Au ₂
E_l (eV/at)	E_l (eV/at)	E_l (eV/at)	E_l (eV/at)
2.048	1.997	1.997	1.982
$\Delta E_{f,a}$	$\Delta E_{f,a}$	$\Delta E_{f,a}$	$\Delta E_{f,a}$
-0.079	-0.093	-0.093	0,023
			
(1b-m)	(1b-n)	(1b-o)	(1b-p)
Pt ₂ Au ₂	Pt ₂ Au ₂	Pt ₂ Au ₂	PtAu ₃
E_l (eV/at)	E_l (eV/at)	E_l (eV/at)	E_l (eV/at)
1.945	1,886	1.804	1.755
$\Delta E_{f,a}$	$\Delta E_{f,a}$	$\Delta E_{f,a}$	$\Delta E_{f,a}$
-0.083	-0.241	-0.286	-0.066
			
(1b-q)	(1b-r)	(1b-s)	(1b-t)
PtAu ₃	PtAu ₃	PtAu ₃	PtAu ₃
E_l (eV/at)	E_l (eV/at)	E_l (eV/at)	E_l (eV/at)
1.711	1.685	1.684	1.608
$\Delta E_{f,a}$	$\Delta E_{f,a}$	$\Delta E_{f,a}$	$\Delta E_{f,a}$
-0.086	-0.135	-0.113	0.025

TABLE 2.9: Énergie de liaison E_l et de formation du cluster $\Delta E_{f,a}$ pour les cas $m+n=4$.

expérimentales qui ont donné les propriétés structurales de PtAu, on peut cependant estimer sa valeur en s'inspirant des dimères Pt₂ et Au₂, ces derniers avaient, selon nos calculs, comme rayon d'équilibre respectivement 2.33 Å et 2.52 Å, notre résultat pour

PtAu est $r_e(\text{Pt-Au}) = 2.48 \text{ \AA}$; on voit clairement que le calcul prédit un rayon d'équilibre entre les deux valeurs des dimères purs. Les travaux de Blasubramania *et al.* [41] ont testé différentes méthodes de calculs, pour r_e , des valeurs entre 2.52 \AA et 2.62 \AA ont été calculées, l'énergie de dissociation selon eux, devrait être comprise entre 2.2 eV et 2.7 eV ; la valeur calculée pour l'énergie de liaison dans notre travail est 2.54 eV ce qui est en bonne concordance.

Pour le cas de $m+n=3$, les distances calculées sont en assez bon accord avec l'étude de Q. Ge *et al.* [42], on voit que pour les configurations Pt_2Au , la structure triangulaire est la plus stable en ne prenant en compte que l'énergie de liaison, l'énergie de formation ne contredit pas sa stabilité et nous avons une valeur négative de celle-ci, elle est donc plus stable que ces isomères linéaires. Pour le cas de $PtAu_2$, malgré que la structure triangulaire est celle qui a l'énergie de liaison la plus importante comparée à ces isomères, on remarque que celle-ci a une énergie de formation positive, et donc n'est pas une structure favorisée, à l'opposé des structures linéaires qui ont une $\Delta E_{f,a}$ négative.

Le tableau (2.9) représente les cas $n+m = 4$, on voit pour commencer que la structure *losange* est la plus stable, même en faisant varier m et n , la valeur de l'énergie de formation $\Delta E_{f,a}$ reste négative, ce qui nous indique que cette structure est très favorisée, comme pour le cas des agrégats purs. On remarque que d'autres structures telle que le *Y-like* sont stables ; pour le cas du *tétraèdre*, même si le cas Pt_3Au a une forte énergie de liaison, l'énergie de formation reste positive, donc cette structure est peu probable.

Nos résultats sur l'énergie de liaison sont en très bon accord avec les données publiées par Chunrong Song *et al.* [40], il y a une différence, par contre dans les valeurs de $\Delta E_{f,a}$ concernant le *losange* et le *triangle*, on a en effet dans notre travail, un plus grand nombre de structures avec une énergie de formation négative, donc plus de structures favorables à la formation.

Le tableau 2.10 comporte les deux facteurs de stabilités des différents agrégats pour $m+n=5$ avec les mêmes structures que celles des agrégats purs.

Chapitre 2 : Propriétés structurales et électroniques des agrégats de Pt_mAu_n ($n+m \leq 5$)

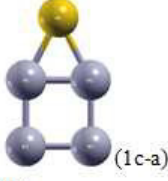





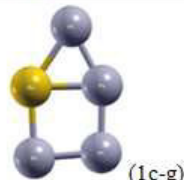





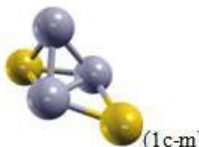
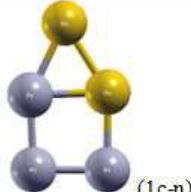
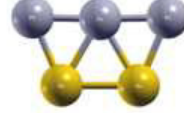

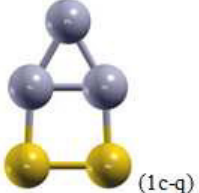



			
(1c-a)	(1c-b)	(1c-c)	(1c-d)
Pt ₄ A	Pt ₄ Au	Pt ₄ Au	Pt ₄ Au
E_l (eV/at) 2.745	2.679	2.666	2.663
$\Delta E_{f,a}$ 0.020	0.000	-0.025	-0.015
			
(1c-e)	(1c-f)	(1c-g)	(1c-h)
Pt ₄ Au	Pt ₄ Au	Pt ₄ Au	Pt ₄ Au
E_l (eV/at) 2.646	2.642	2.616	2.588
$\Delta E_{f,a}$ -0.079	-0.050	-0.109	-0.072
			
(1c-i)	(1c-j)	(1c-k)	(1c-l)
Pt ₄ Au	Pt ₃ Au ₂	Pt ₃ Au ₂	Pt ₃ Au ₂
E_l (eV/at) 2.573	2.405	2.398	2.394
$\Delta E_{f,a}$ -0.119	-0.028	-0.052	-0.039
			
(1c-m)	(1c-n)	(1c-o)	(1c-p)
Pt ₃ Au ₂	Pt ₃ Au ₂	Pt ₃ Au ₂	Pt ₃ Au ₂
E_l (eV/at) 2.372	2.369	2.368	2.358
$\Delta E_{f,a}$ -0.004	-0.080	-0.065	-0.092
			
(1c-q)	(1c-r)	(1c-s)	(1c-t)
Pt ₃ Au ₂	Pt ₃ Au ₂	Pt ₃ Au ₂	Pt ₃ Au ₂
E_l (eV/at) 2.356	2.355	2.349	2.349
$\Delta E_{f,a}$ -0.093	-0.078	-0.028	-0.028

TABLE 2.10: Énergie de liaison E_l et de formation du cluster $\Delta E_{f,a}$ pour les cas $m+n=5$.





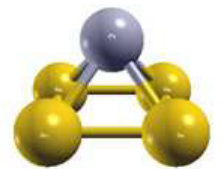


Le tableau (2.10) contient tous les agrégats que nous avons réussi à avoir, il y a eu certaines structures retrouvées en double et en triple, elles ont été supprimées car ayant des propriétés physiques identiques, même si chacune a ses propres données d'entrée.

Suite du tableau (2.10)

	(1c-u)	(1c-v)	(1c-w)	(1c-x)
	Pt_3Au_2	Pt_3Au_2	Pt_3Au_2	Pt_3Au_2
E_1 (eV/at)	2.310	2.305	2.305	2.240
$\Delta E_{f,a}$	-0.046	-0.071	-0.128	-0.193
	(1c-y)	(1c-z)	(1c-aa)	(1c-ab)
	Pt_3Au_2	Pt_2Au_3	Pt_2Au_3	Pt_2Au_3
E_1 (eV/at)	2.212	2.141	2.136	2.134
$\Delta E_{f,a}$	-0.237	-0.033	-0.038	-0.040
	(1c-ac)	(1c-ad)	(1c-ae)	(1c-af)
	Pt_2Au_3	Pt_2Au_3	Pt_2Au_3	Pt_2Au_3
E_1 (eV/at)	2.104	2.091	2.090	2.055
$\Delta E_{f,a}$	-0.070	-0.083	-0.084	-0.020
	(1c-ag)	(1c-ah)	(1c-ai)	(1c-aj)
	Pt_2Au_3	Pt_2Au_3	Pt_2Au_3	Pt_2Au_3
E_1 (eV/at)	2.040	2.021	2.002	1.996
$\Delta E_{f,a}$	-0.035	-0.054	-0.051	-0.178
	(1c-ak)	(1c-al)	(1c-am)	(1c-an)
	Pt_2Au_3	Pt_2Au_3	Pt_1Au_4	Pt_1Au_4
E_1 (eV/at)	1.991	1.961	1.918	1.823
$\Delta E_{f,a}$	-0.062	-0.213	0.003	0.074

On note que nos résultats pour les énergies de liaison sont en bon accord avec ceux présentés par Chunrong Song *et al.* [40], l'énergie de liaison montre que plus le nombre

Suite du tableau (2.10)

				
	(1c-ao)	(1c-ap)	(1c-aq)	(1c-ar)
	Pt_1Au_4	Pt_1Au_4	Pt_1Au_4	Pt_1Au_4
E_1 (eV/at)	1.821	1.804	1.784	1.783
$\Delta E_{f,a}$	-0.094	-0.049	0.010	-0.049
				
	(1c-as)	1c-at	(1c-au)	
	Pt_1Au_4	Pt_1Au_4	Pt_1Au_4	
E_1 (eV/at)	1.769	1.724	1.723	
$\Delta E_{f,a}$	0.020	-0.175	0.019	

d'atomes de platine est grand, plus celle-ci est grande et donc ont des structures plus stables, ceci est aussi en confirmé par l'énergie de formation, on remarque qu'il y a une tendance à accepter les structures ayant le plus d'atomes de platine. Les structures les plus stables ont pour la plupart une forme planes, pour le cas du Pt_4Au , la plus stable prend la forme de celle du Pt_5 pur, la *Planar Capped-square*; même remarque pour $PtAu_4$, la structure la plus stable est celle acceptée par l'agrégat Au_5 pur, le *trapésoïdal*. Les structures à trois dimensions ont pour la plupart peu de liaisons entre leurs composants, les connexions entre eux sont sélectives, l'or par exemple n'accepte pas, dans tout les cas, plus de deux liaisons avec ces voisins.

Comme pour le tableau (2.9), on a un plus grand nombre d'agrégats avec une énergie de formation négative qu'en ont C. Song *etal.* dans leur travail [40].

Adsorption de la molécule CO sur les agrégats Pt_mAu_n ($m+n \leq 4$)

3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons étudier la réaction de la molécule CO et son comportement face aux structures les plus stables des agrégats précédemment étudiés.

3.1.1 Le monoxyde de carbone

La molécule CO, monoxyde de carbone, est composée d'un atome de carbone et d'un atome d'oxygène de numéros atomiques respectifs 6 et 8. Elle se forme principalement dans un milieu à haute température et de faible concentration en dioxygène [43], [44], qui l'empêche entre autre de se transformer en dioxyde de carbone, son état dans les conditions naturelles est gazeux ; pour l'oxydation de cette molécule à basse température, il faut faire appel aux éléments catalyseurs.

Nous avons calculé les propriétés du monoxyde de carbone et trouvé l'énergie de liaison et la distance d'équilibre entre ses deux composants, comme cela est montré dans le tableau (3.1).

CO	E_l (eV)	r_e (Å)
Notre travail	11.905	1.144

TABLE 3.1: Propriétés structurales de la molécule CO.

On a trouvé dans la littérature que la molécule CO peut se manifester de trois façons différentes, en ne mettant en jeu qu'une seule, deux ou trois liaisons. La valeur qui s'approche le plus de la nôtre est celle à trois liaisons. O. R. Gilliam *et al.* [45] ont trouvé

expérimentalement que son rayon d'équilibre est de 1.128 Å. Harry B. Gray [46] rapporte la même valeur pour la distance interatomique et une valeur pour l'énergie de liaison de 11.09 eV. Ces résultats consolident bien nos calculs.

L'adsorption de la molécule CO a été testée dans nos calculs sur tous les agrégats ($n+m \leq 4$) précédemment étudiés. Nous avons répertorié plus de 150 cas possibles que nous n'allons pas présenter ici. Nous allons discuter que ceux qui sont les plus plausibles.

3.2 Adsorption sur platine pur

Nous allons à présent étudier l'adsorption de cette molécule sur les agrégats de platine les plus stables, les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (3.2). Il y aura trois sites d'adsorption de la molécule CO sur ces agrégats, appelés les sites de haute symétrie. Dans la plupart des publications en rapport avec l'adsorption, les sites suivants sont les plus récurrents : site *top* qui veut dire sur un atome, site *bridge* qui veut dire entre deux atomes et site *hollow* qui signifie entre trois ou quatre atomes.

Nous avons trouvé les structures les plus stables pour chaque cas étudié précédemment comme étant les mêmes, celle à trois atomes est la *triangulaire* et celle à quatre atomes est le *losange*.

L'énergie d'adsorption de la molécule CO est calculée à partir de la relation suivante [47]) :

$$E_{ads} = E_{CO-Pt_m Au_n} - E_{Pt_m Au_n} - E_{CO} \quad (3.1)$$

Le premier terme désigne l'énergie totale de l'agrégat après adsorption de la molécule CO, le deuxième renvoie à l'énergie totale de l'agrégat avant adsorption et le troisième terme est l'énergie totale de la molécule CO.

Le tableau (3.2) montre les énergies d'adsorption et les distances séparant les atomes, nos résultats sont en assez bon accord avec des études précédemment réalisées. Dans le cas du dimère de la figure (2a-a), M.M. Sadek et L.Wang [47] trouvent une énergie d'adsorption de 3.07 eV et une distance interatomique $d_{Pt-C} = 1.92$ Å, ces valeurs sont en très bon accord avec nos résultats, 2.97 eV pour l'énergie et $d_{Pt-C} = 1.92$ Å. Ajay M. Joshi *et al.* [48] rapportent que $d_{Pt-C} = 1.93$ Å.

Ce même auteur qu'en [47] rapporte que pour la figure (2a-c) du tableau (3.2) en *top*, $E_{ads} = 2.25$ eV et $d_{Pt-C} = 1.85$ Å, nous avons trouvé respectivement 2.20 eV et 1.86 Å. La figure (2a-b) renvoie à un positionnement perpendiculaire au plan contenant le dimère Pt_2 avant de lancer le calcul.

Les cas des structures des deux figures (2a-d) et (2a-e) du tableau (3.2) sont rapportées

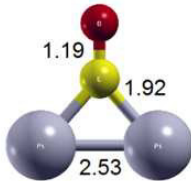
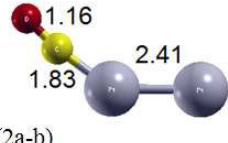
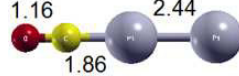

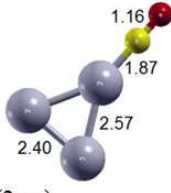
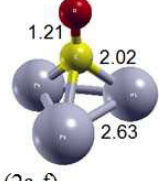



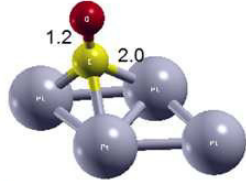
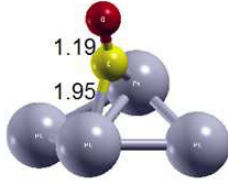
CO – Pt ₂			
	(2a-a)	(2a-b)	(2a-c)
Position A.C	Bridge	Top	Top'
E _{ads} (eV)	2.971	2.325	2.203
CO – Pt ₃			
	(2a-d)	(2a-e)	(2a-f)
Position A.C	Bridge	Top	Hollow
E _{ads} (eV)	2.552	2.487	2.230

TABLE 3.2: Propriétés structurales et catalytiques des agrégats de platine en interaction avec la molécule CO. Les sphères rouge et jaune désignent respectivement O et C. Position A.C signifie la position de la molécule CO Avant de lancer le Calcul. Distances en Å .

Suite du tableau 3.2

CO – Pt ₄			
	(2a-g)	(2a-h)	(2a-i)
Position A.C	Top	Top'	Bridge
E _{ads} (eV)	2.896	2.712	2.452
CO – Pt ₄			
	(2a-j)	(2a-k)	
Position A.C	Hollow	Bridge'	
E _{ads} (eV)	2.139	1.793	

par M.M. Sadek et L.Wang [47], leurs énergies respectives sont 2.87 eV et 3.04 eV, nos résultats indiquent que la molécule CO s'adsorbe plus sur le premier qu'elle le fait sur le second, tel que $E_{ads}(2a-d) = 2.55 \text{ eV}$ et $E_{ads}(2a-e) = 2.48 \text{ eV}$. Pour les autres cas à

4 atomes, nous ne connaissons pas de références auxquelles on pourrait comparer nos résultats.

On remarque que les distances Pt-Pt après adsorption augmentent significativement par rapport au cas avant adsorption. Pour le dimère par exemple elle passe de 2.33 Å à 2.53 Å après adsorption en *bridge*.

3.3 Adsorption sur l'or pur

Cette partie sera consacrée aux agrégats d'or pur, comme vue précédemment avec le platine, la molécule CO sera déposée sur les sites de haute symétrie pour entrer en interaction avec l'agrégat. Le tableau (3.3) regroupera nos résultats.

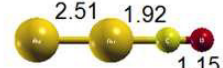
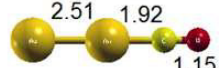
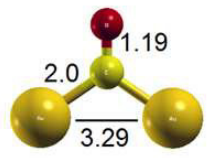
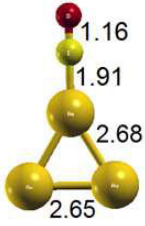

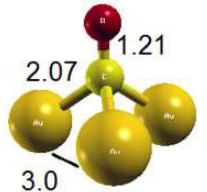
CO – Au ₂			
	(2b-a)	(2b-b)	(2b-c)
	Position A.C E _{ads} (eV)	Top 1.716	Top' 1.716
CO – Au ₃			
	(2b-d)	(2b-e)	(2b-f)
	Position A.C E _{ads} (eV)	Top 1.883	Bridge 0.940

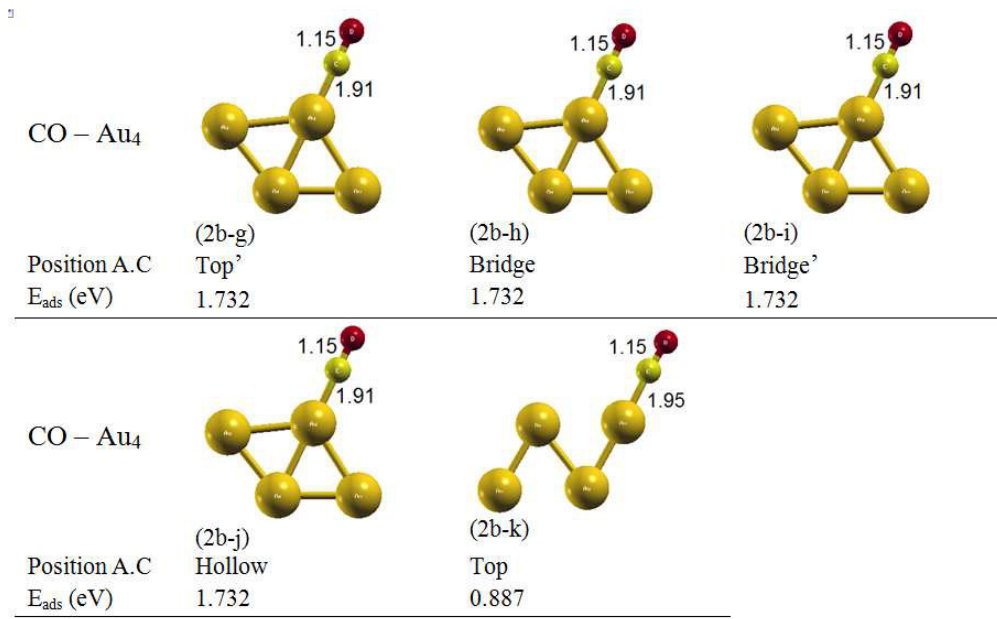
TABLE 3.3: Propriétés structurales et catalytiques des agrégats d'or pur en interaction avec la molécule CO. Position A.C signifie la position de la molécule CO Avant de lancer le Calcul. L'apostrophe ⟨'⟩ qui se trouve avec les inscriptions *top* et *bridge* renvoie à un autre positionnement initial de la molécule CO. Distances en Å .

Le tableau (3.3) indique que la position de la molécule CO en *bridge*, en figure (2b-c) renvoyant au dimère, induit un éloignement conséquent entre les deux atomes d'or qui passe de 2.52 Å avant adsorption à 3.29 Å après adsorption, cela se voit aussi sur le site *hollow* (2b-f) pour le car du *triangulaire*, les atomes d'or s'éloignent les uns des autres jusqu'à ne plus pouvoir former de liaisons directes entre elles.

La référence citée en [47] rapporte pour le cas de la figure (2b-c) une énergie de adsorption de 0.6 eV et une distance $d_{Au-C} = 1.99$ Å. Les structures représentées dans

les figures (2b-a), (2b-d), (2b-e) et (2b-g) du tableau ont été citées par cette dernière publication comme ayant des énergies respectives de 1.73 eV, 1.95 eV, 1.00 eV et 1.73 eV, les distances $r_e(\text{Au-C})$ sont données par [47] respectivement comme suit : 1.92 Å, 1.92 Å, 2.14 Å et 1.91 Å, en bon accord avec nos résultats.

Suite du tableau 3.3



Il est à noter que la figure (2b-g) est quatre fois en répétition, des données d'entrées différentes ont conduit à cette même structure. On peut alors dire que la molécule CO a tendance à s'éloigner des atomes voisins à ceux de l'atome d'or, préférant ainsi la position *top* aux autres. La figure (2b-k) nous fait penser que la molécule CO déstabilise la structure et donc la pousse à se reformer et dans ce cas ci aboutir à une structure en *Zig – Zag*, cette structure a été trouvée entre autre par Li Xiao *et al.* [37].

3.4 Adsorption sur les agrégats mixtes Pt_mAu_n

A présent, il serait intéressant de voir l'effet de l'adsorption de la molécule CO sur un agrégat constitué des deux métaux précédemment étudiés, nous avons vu que le monoxyde de carbone adhère mieux aux agrégats de platine que ceux de l'or ou dans ce dernier, elle préfère considérablement se positionner en *top* afin de minimiser le plus son énergie.

Les tableaux (3.4) et (3.5) comportent l'ensemble de nos résultats pour les structures les plus stables de chaque $m+n \leq 4$ atomes, avec m et $n \neq 0$.

Le tableau (3.4) regroupe une partie des résultats pour les structures les plus stables après adsorption de la molécule CO ; dans ce tableau, la structure représentée sur la figure (c-a) ou on adsorbe le monoxyde de carbone perpendiculairement à l'atome de platine est semblable à celle du dimère pur Pt_2 du tableau (3.2), figure (2a-b) ; pour le cas de l'or, on finit par retomber dans ce cas sur la même configuration que celle sur la figure (c-d) du tableau (3.4), conformément au résultat trouvé pour le dimère Au_2 en figure (2b-b) du tableau (3.3) ; les propriétés de CO adsorbé sur le dimère $PtAu$ sont en très bon accord avec ceux exposés par Mark M. Sadek [47], tout comme pour la configuration triangulaire, nos résultats sont très proches de ce dernier travail, on remarque qu'avec l'introduction de l'or dans les agrégats de platine, le site le plus stable devient le *top*, alors que pour le platine pur, il était en (*bridge*), comme le montrent les configurations de la figure (c-e) du tableau (3.4) et celle la figure (2a-d) du tableau (3.2).

M.M. Sadek et L.Wang [47] ainsi que C. Song et L. Wong [42] ont étudié certaines des structures présentées dans le tableau 3.5, ils ont trouvé les énergies d'adsorption de la molécule CO similaires aux nôtres.

On remarque que comme pour le cas du *triangule*, l'adsorption de la molécule CO en *bridge* ou en *hollow* n'apparaît pas lors de la présence de l'or dans l'agrégat, la molécule CO préfère s'adsorber plutôt sur le platine en position *top*. Quand on voit la figure (c-w) du tableau (3.5) ou la (c-ae), il nous paraît que l'atome d'or voisin du platine a une tendance à s'éloigner du monoxyde de carbone.

Avec l'intervention de l'atome d'or dans ces agrégats, on remarque que la molécule CO s'adsorbe moins en *bridge*, plus le nombre d'atomes d'or est grand et plus l'adsorption en *top* est favorisée, ceci peut être déductible en comparant l'adsorption du monoxyde de carbone sur les cas Pt_3Au , Pt_2Au_2 , et $PtAu_3$; ce qui est commun à tous, c'est l'inexistence du cas de l'adsorption en *hollow*. On en déduit que l'adsorption de la molécule CO sur l'agrégat mixte dépend de la périphérie de l'atome sur lequel elle est adsorbé.

Chapitre 3 : Adsorption de la molécule CO sur les agrégats Pt_mAu_n ($m+n \leq 4$)

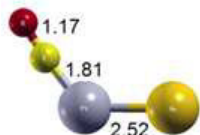
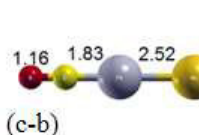

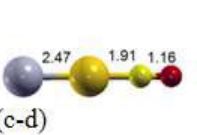
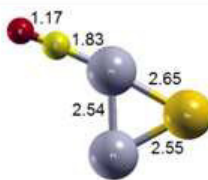
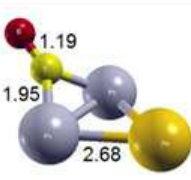


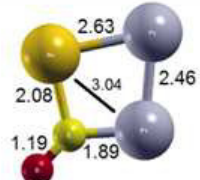

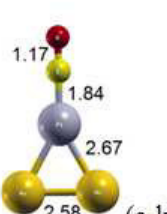
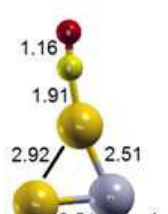


CO – PtAu				
	(c-a)	(c-b)	(c-c)	(c-d)
Position A.C	Top ^{''}	Top [']	Bridge	Top
E_{ads} (eV)	2.769	2.769	2.183	1.789
CO – Pt ₂ Au				
	(c-e)	(c-f)	(c-g)	(c-h)
Position A.C	Top	Hollow	Bridge	Top [']
E_{ads} (eV)	2.961	2.509	2.508	1.983
CO – Pt ₂ Au				
	(c-i)			
Position A.C	Bridge [']			
E_{ads} (eV)	1.705			
CO – PtAu ₂				
	(c-j)	(c-k)	(c-l)	(c-m)
Position A.C	Bridge [']	Top [']	Top	Hollow
E_{ads} (eV)	3.015	2.848	1.934	0.873
CO – PtAu ₂				
	(c-n)			
Position A.C	Bridge			
E_{ads} (eV)	0.374			

TABLE 3.4: Propriétés structurales et catalytiques des agrégats mixtes de Pt_mAu_n ($m+n \leq 3$) en interaction avec la molécule CO. L'apostrophe ['] qui se trouve sur les inscriptions Top et Bridge renvoie à un autre positionnement initiale de la molécule CO. Distances en Å .

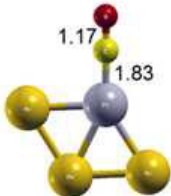
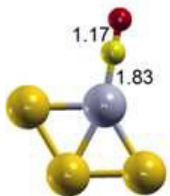
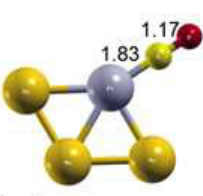


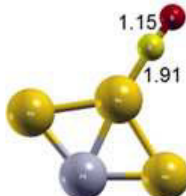
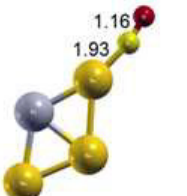



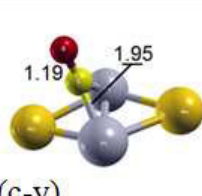
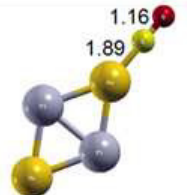
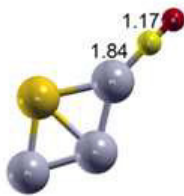



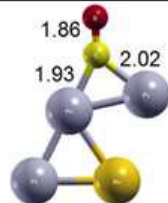

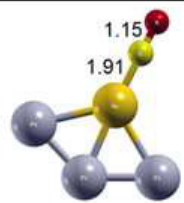
CO – PtAu ₃				
	(c-o)	(c-p)	(c-q)	(c-r)
Position A.C	Bridge	Top [’]	Hollow	Bridge ^{’’}
E _{ads} (eV)	2.946	2.943	2.942	2.940
CO – PtAu ₃				
	(c-s)	(c-t)	(c-u)	
Position A.C	Top ^{’’}	Bridge [’]	Top	
E _{ads} (eV)	1.827	1.818	1.347	
CO – Pt ₂ Au ₂				
	(c-v)	(c-w)	(c-x)	(c-y)
Position A.C	Top	Bridge	Bridge [’]	Hollow
E _{ads} (eV)	2.793	2.467	2.211	2.167
CO – Pt ₂ Au ₂				
	(c-z)			
Position A.C	Top [’]			
E _{ads} (eV)	1.548			

TABLE 3.5: Propriétés structurales et catalytiques des agrégats mixtes de Pt_mAu_n ($m+n = 4$) en interaction avec la molécule CO. Position A.C signifie la position de la molécule CO Avant de lancer le Calcul. Distances en Å .

Suite du tableau (3.5)

CO – Pt_3Au				
	(c-aa)	(c-ab)	(c-ac)	(c-ad)
Position A.C	Top	Bridge ' "	Hollow	Top ' ' "
E_{ads} (eV)	2.542	2.323	2.312	2.284
CO – Pt_3Au				
	(c-ae)	(c-af)	(c-ag)	
Position A.C	Bridge	Bridge ' ' "	Top ' "	
E_{ads} (eV)	2.200	1.672	1.590	

3.5 Calcul des fréquences de vibration pour les dimères

Le code de calcul VASP comprend un grand nombre de paramètres qui peuvent être introduit dans les fichiers d'entrée, chacun de ceux-ci renvoie à une direction précise ou les calculs seront lancés, permettant ainsi d'aboutir à plusieurs grandeurs et propriétés des systèmes étudiés.

Pour le calcul des fréquences de vibration des molécules adsorbées, il ne peut être fait qu'après avoir calculé au préalable les positions d'équilibre de celle-ci, comme fait plus haut. On introduit les positions d'équilibre dans le fichier POSCAR puis on modifie certains des paramètres du script qui ont été présentés dans la figure (1.4) et on en rajoute d'autres tel que ceux de la figure (3.1).

```
SYSTEM = CO on Dimer in a box ; ISMEAR = 0 ; IBRION = 5 ; NFREE = 2
POTIM = 0.02 ; NSW = 1 ; ICHARG = 2 ; SIGMA = 0.05 ; EDIFF = 1E-06
ENMAX = 450 ; ISIF = 2 ; NBANDS =24 ; ISPIN = 2 ; LORBIT=11
```

FIGURE 3.1: Les nouveaux paramètres d'entrée du fichier INCAR pour le calcul des fréquences de vibration.

Les différents cas étudiés sont ceux où la molécule CO est adsorbée en *top* et en *bridge*.

Le tableau 3.6 comporte les fréquences de vibration de la molécule CO pour ces différents sites d'adsorption sur les dimères Pt_2 , Au_2 et $PtAu$.

	Site	Fréquence de vibration (cm ⁻¹) Notre travail	Autres travaux
CO-Pt ₂	Top (⊥)	2015.89	/
	Top	2030.87	2017 [47]
	Bridge	1830.58	1832 [47]
CO-Au ₂	Top	2092.46	2091 [47]
	Bridge	1825.74	1827 [47]
CO-PtAu	Top (sur Pt)	2024.06	2021 [47], [42]
	Top (sur Au)	2069.93	2062 [47], [42]
	Bridge	1902.95	1901 [47]

TABLE 3.6: Fréquences de vibration de la molécule CO adsorbé sur les dimères Pt_2 , Au_2 et $PtAu$

Le tableau (3.6) montre que nos résultats sont en très bon accord avec les études citées.

La fréquence de vibration de la molécule CO à l'état libre a été trouvée 2122.88 cm⁻¹. On voit que cette fréquence diminue lorsque la molécule est adsorbée sur ces agrégats ; en

position *top*, cette fréquence est la moins grande pour le dimère de platine comparé aux autres. En position *bridge*, la fréquence qui est la moins importante est celle du dimère Au_2 .

On remarque aussi que l'ordre de grandeur de ces fréquences varie entre 2015.89 cm^{-1} et 2092.46 cm^{-1} pour la position *top*. La position *bridge* quand à elle, les fréquences sont entre 1825.74 cm^{-1} et 1902.95 cm^{-1} .

La dioxyde de carbone est de loin la molécule la plus utilisée dans le domaine de la caractérisation des catalyseurs solide par adsorption de molécule sonde. Les différentes gammes de fréquences de vibration de la molécule CO sur les différents sites d'adsorption, nous informera sur les propriétés structurales des solides et ce à travers l'interprétation des spectres infrarouges du monoxyde de carbone.

Conclusion générale

Notre étude sur les agrégats de platine et d'or a porté dans un premier temps sur détermination des structures géométriques les plus stables, retenant ainsi leurs propriétés structurales, électroniques et catalytiques. Dans un deuxième temps, nous avons étudié le comportement du monoxyde de carbone adsorbé sur ces derniers.

Nous avons montré que les structures les plus stables pour les trois cas, platine pur, or pur et le mixte Pt_mAu_n , sont le *triangle* et le *losange* pour les configurations respectives de $m+n=3$ et $m+n=4$. Le cas $m+n=5$ n'est pas unanime, un grand nombre d'atomes de platine prend la forme du *Planar Capped-Square*, tel que le l'agrégat le plus stable du Pt_5 , et un grand nombre d'atomes d'or prend la forme du *trapésoïdal* tel que le l'agrégat le plus stable du Au_5 . Il est aussi apparent que l'atome de platine est un facteur de stabilité pour une structure mixte, plus il y a d'atomes de platine et plus l'énergie de liaison est grande.

L'interaction du monoxyde de carbone avec les agrégats purs donne lieu à une énergie d'adsorption de CO plus grande sur le platine que sur l'or. En effet, le monoxyde de carbone s'adsorbe sur tous les sites de haute symétrie des agrégats de platine, tandis que pour l'or, le site qui est le plus récurant est le site en *top*.

L'étude de l'interaction de la molécule CO sur les agrégats mixtes de platine et d'or Pt_mAu_n nous montre que CO évite d'occuper les sites *hollow* et *bridge* si l'atome d'or est proche de lui, plus le nombre d'atomes d'or augmente dans l'agrégat et plus elle sélectionne la position en *top*. Même dans ce cas, le platine reste celui qui a le plus d'affinité avec la molécule CO.

Les valeurs des fréquences de vibration que nous avons calculé sur la molécule CO n'est pas aléatoire, pour les positions *top*, une gamme de fréquence a pour valeurs variant de 2015.89 cm^{-1} à 2092.46 cm^{-1} . Les positions *bridge* quant à elles, ont des fréquences entre 1825.74 cm^{-1} et 1902.95 cm^{-1} . Ces résultats obtenus peuvent être exploités quant à l'utilisation du monoxyde de carbone comme molécule sonde.

Bibliographie

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik.* 84, 457 (1927).
- [2] D.R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24, 89 (1928).
- [3] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930).
- [4] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [5] L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, 542 (1927).
- [6] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6, 602 (1927).
- [7] E. Fermi, *Z. Phys.* 48, 73 (1928).
- [8] W. Kohn et L.J Sham, *Phys. Rev.* 140, A1113 (1965).
- [9] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, and J.D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.*, 64(4) :1045, 1992.
- [10] P. Blochl, . *Phys. Rev.*, B50, 17953 (1994)
- [11] G. Kresse, et D. Joubert, *Phys. Rev.*, B59, 1758 (1999).
- [12] Landolt-Börstein, New series, vol.III.b.Structure Data of Elements and Intermetallic Phases, Springer, Berlin, Heidelberg, 1971.
- [13] Fuchs, S., Hahn, T., Lintz, H. G. (1994). *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 33(5), 363-369.
- [14] Hüger, E., Osuch, K. (2005). *EPL (Europhysics Letters)*, 71(2), 276.
- [15] Xiao, L., Wang, L. (2004). *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(41), 8605-8614.
- [16] Gupta, S. K., Nappi, B. M., Gingerich, K. A. (1981).. *Inorganic Chemistry*, 20(4), 966-969.
- [17] Airola, M. B., Morse, M. D. (2002). *The Journal of chemical physics*, 116(4), 1313-1317.
- [18] Du, J., Sun, X., Wang, H. (2008). *International Journal of Quantum Chemistry*, 108(9), 1505-1517.
- [19] Sebetci, A. (2006). *Chemical physics*, 331(1), 9-18.
- [20] Fortunelli, A. (1999). *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 493(1), 233-240.

- [21] Kumar, V., Kawazoe, Y. (2008). *Physical Review B*, 77(20), 205418.
- [22] Saad, F., Zemirli, M., Benakki, M., Bouarab, S. (2013). *Sensor Letters*, 11(12), 2264-2271.
- [23] Bhattacharyya, K., Majumder, C. (2007). *Chemical Physics Letters*, 446(4), 374-379.
- [24] Nie, A., Wu, J., Zhou, C., Yao, S., Luo, C., Forrey, R. C., Cheng, H. (2007). *International Journal of Quantum Chemistry*, 107(1), 219-224.
- [25] Sebetci, A. (2012). *Computational Materials Science*, 58, 77-86.
- [26] Huda, M. N., Niranjana, M. K., Sahu, B. R., Kleinman, L. (2006). *Physical Review A*, 73(5), 053201.
- [27] Saenz, L. R., Balbuena, P. B., Seminario, J. M. (2006); *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(43), 11968-11974.
- [28] Ames, L. L., Barrow, R. F. (1967). *Transactions of the Faraday Society*, 63, 39-44.
- [29] Kordis, J., Gingerich, K. A., Seyse, R. J. (1974). *The Journal of Chemical Physics*, 61(12), 5114-5121.
- [30] Wesendrup, R., Laerdahl, J. K., Schwerdtfeger, P. (1999). *The Journal of chemical physics*, 110(19), 9457-9462.
- [31] Wang, J., Wang, G., Zhao, J. (2002). *Physical Review B*, 66(3), 035418.
- [32] Mills, G., Gordon, M. S., Metiu, H. (2002). *Chemical Physics Letters*, 359(5), 493-499.
- [33] Shafai, G. S., Shetty, S., Krishnamurthy, S., Shah, V., Kanhere, D. G. (2007). *The Journal of chemical physics*, 126(1), 014704.
- [34] Assadollahzadeh, B., Schwerdtfeger, P. (2009). *The Journal of chemical physics*, 131(6), 064306.
- [35] Jain, P. K. (2005). *Structural Chemistry*, 16(4), 421-426.
- [36] Fernández, E. M., Soler, J. M., Garzón, I. L., Balbás, L. C. (2004). *Physical Review B*, 70(16), 165403.
- [37] Xiao, L., Tollberg, B., Hu, X., Wang, L. (2006). *The Journal of chemical physics*, 124(11), 114309.

- [38] Bravo-Pérez, G., Garzón, I.L., Novaro, O. (1999). *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 493(1), 225 – 231.
- [39] Wilson, N. T., Johnston, R. L. (2000). *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 12(1), 161-169.
- [40] Song, C., Ge, Q., Wang, L. (2005). *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(47), 22341-22350.
- [41] Dai, D., Balasubramanian, K. (1994). *The Journal of chemical physics*, 100(6), 4401-4407.
- [42] Ge, Q., Song, C., Wang, L. (2006). *Computational materials science*, 35(3), 247-253.
- [43] <http://www.societechimiquedefrance.fr/>
- [44] <http://www.mediachimie.org/>
- [45] Gilliam, O. R., Johnson, C. M., Gordy, W. (1950). *Physical Review*, 78(2), 140.
- [46] *Electrons and Chemical Bonding*. ISBN-13 : 978-0805334012
- [47] Sadek, M. M., Wang, L. (2006). *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(51), 14036-14042.
- [48] Joshi, A. M., Tucker, M. H., Delgass, W. N., Thomson, K. T. (2006). *The Journal of chemical physics*, 125(19), 194707.