

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERRI DE TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

THÈSE DE DOCTORAT
SPECIALITÉ : PHYSIQUE
OPTION : PHYSIQUE DES MATÉRIAUX

Présentée par :

SAAD Farida

**Étude ab initio de la coadsorption de Li et H sur des
surfaces et des agrégats de platine**

Devant le jury d'examen composé de :

Hamid	BOUZAR	Professeur	U.M.M.Tizi-Ouzou	Président
Mourad	ZEMIRLI	Professeur	U.M.M.Tizi-Ouzou	Rapporteur
Claude	DEMANGEAT	Directeur de Recherche	UFR-PI (Strasbourg)	Examineur
Abderrahim	GUITTOUM	Maître de Recherche/HDR	CRNA (Alger)	Examineur
M. Fahim	HAROUN	Maître de Conférences A	Université de Sétif	Examineur
Abdelhamid	ZIANE	Professeur	U.M.M.Tizi-Ouzou	Examineur

Remerciements

Je tiens à remercier mon directeur de thèse :

Mr. Mourad Zemirli, professeur à l'UMMTO, de m'avoir accordé sa confiance en me proposant ce travail. Je le remercie pour sa rigueur en suivant ce travail dans ses moindres détails. Je lui suis reconnaissante d'être tout le temps disponible, je tiens à le remercier pour la patience qu'il m'a accordé. Ce fut pour moi un enrichissement exceptionnel de point de vue scientifique et surtout un grand honneur d'avoir pu travailler avec vous Mr. ZEMIRLI, je vous exprime mon plus profond respect.

Je remercie Mr. Saïd Bouarab et Mr. Hamid Bouzar, directeurs successifs du LPCQ, pour m'avoir accueilli dans le laboratoire LPCQ.

Je remercie Mr. Mouloud BENAÏKI de m'avoir accueilli dans son équipe. Ses conseils m'ont permis de mener à bien ce travail. Je lui suis très reconnaissante aujourd'hui.

Je remercie Mr. Hamid BOUZAR de me faire l'honneur de présider le jury de ma thèse.

Je remercie Mr. Claude Demangeat pour ses conseils fructueux et pour la clarté de ses explications, je le remercie d'avoir accepté de juger cette thèse.

Je remercie Mr. Mohamed Fahim HAROUN d'avoir accepté de juger et d'examiner ce travail. Je lui témoigne ma profonde reconnaissance pour ses aides depuis la préparation de mon mémoire de magister.

Je remercie Mr. Abderrahim GUITTOUM d'avoir accepté d'être membre de jury, je lui exprime ma profonde gratitude pour les encouragements et l'intérêt qu'il porte aux travaux des jeunes chercheurs.

Je remercie Mr. Adbelhamid Ziane d'avoir accepté d'examiner ce travail, ses taquineries ont rendu les moments passés au LPCQ plus agréables.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Mr. Saïd BOUARAB pour toutes les aides, les conseils et les critiques constructives qu'il m'a accordé. Qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance.

Nos vifs remerciements vont au Professeur Pierre Légaré (Strasbourg) pour toutes les discussions scientifiques et tout l'intérêt qu'il a accordé à notre travail.

Je remercie très sincèrement Omar Adjaoud, Docteur à l'université TU Darmstadt (Allemagne), pour la partie colossale d'articles qu'il m'a envoyé, je lui suis très reconnaissante pour sa disponibilité et pour toutes les discussions enrichissantes (e-mails) échangées.

Je remercie Rabah, mon mari, pour son soutien, sa présence, son dévouement, sa générosité (merci d'être aussi compréhensif).

Je remercie tous les amis et collègues du laboratoire LPCQ.

Je remercie ma famille de m'avoir toujours encouragé et de croire en moi. Merci à

ma seconde famille pour ses encouragements et sa compréhension.

Table des matières

Table des matières	i
Liste des figures	iii
Liste des tableaux	vii
Acronymes	xi
Introduction générale	1
1 Cadre théorique des calculs ab initio	7
1.1 Introduction	7
1.2 Approximation de Born-Oppenheimer	8
1.3 Approximation du champ autocohérent	8
1.3.1 Approximations de Hartree et Hartree-Fock	8
1.4 Approximation de Thomas-Fermi	10
1.5 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	12
1.5.1 Introduction	12
1.5.2 La théorie de Hohenberg-Kohn	12
1.5.3 Les équations de Kohn-Sham	13
1.5.4 Les approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation	15
1.6 Les pseudopotentiels	18
1.6.1 Méthode de Phillips et Kleinman	19
1.6.2 Construction des pseudopotentiels	20
1.6.3 Pseudopotentiels à norme conservée	20
1.6.4 Pseudopotentiels “ultradoux” de Vanderbilt	21
1.7 Le code DACAPO	24
1.7.1 Introduction	24
1.7.2 Base d'orbitales	24
1.7.3 Intégration dans la zone de Brillouin	26
1.7.4 Détermination de l'état fondamental par un calcul autocohérent	27

2	Coadsorption de Li et H sur les surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111)	31
2.1	Étude préliminaire	31
2.1.1	Notions de cristallographie	31
2.1.2	Détermination du paramètre de maille du platine	31
2.2	Technique de la supercellule	33
2.2.1	Choix de l'espace du vide d_v	33
2.2.2	Slabs des surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111)	34
2.3	Étude des surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111)	35
2.3.1	Relaxations des surfaces Pt(001), Pt(110), et Pt(111)	35
2.3.2	Structures électroniques	38
2.4	Adsorption du lithium	40
2.4.1	Sites d'adsorption du lithium	40
2.4.2	Énergie d'adsorption	41
2.5	Adsorption de l'hydrogène atomique	43
2.5.1	Contexte expérimental et théorique	43
2.5.2	Géométries, sites de préférence et énergies d'adsorption	44
2.5.3	Énergie d'adsorption et paramètres structuraux	45
2.6	Coadsorption du lithium et de l'hydrogène atomique	48
2.6.1	Énergies d'adsorption et structures géométriques	48
3	Propriétés électroniques des surfaces de platine avec (et sans) adsorbats	53
3.1	Analyse des structures électroniques	53
3.1.1	Densité d'états locale du lithium	53
3.1.2	Densité d'états locale de l'hydrogène	54
3.1.3	Structures électroniques des atomes Pt dans les systèmes Li/Pt	56
3.1.4	Densité d'états locale des atomes de surfaces du platine après adsorption de l'hydrogène	57
3.1.5	Densité d'états locale des atomes du platine dans (Li+H)/Pt	61
3.2	Travail de sortie	65
3.3	Variations du travail de sortie	66
4	Propriétés structurales, électroniques et catalytiques des agrégats Pt_nLi_m ($n=1,\dots,4$; $m=0,1$)	71
4.1	Contexte bibliographique	71
4.2	Détails de calculs	73
4.3	Structures géométriques de petits agrégats de platine pur Pt_n ($n=1,4$)	74
4.4	Étude de l'adsorption de l'hydrogène atomique sur les agrégats Pt_n ($n=1,4$)	78

4.5	Les structures de petits agrégats de platine dopés avec le lithium Pt_mLi ($m=1,2,3$)	81
4.6	Étude de l'adsorption de l'hydrogène atomique sur les agrégats Pt_mLi ($m=1,2,3$)	84
4.7	Propriétés magnétiques des agrégats Pt_n et Pt_mLi et analyse de charge . .	87
4.7.1	Moments magnétiques des agrégats Pt_nLi_m	87
4.7.2	Analyse de population	88
4.8	Comparaison avec la coadsorption de Li et H sur les surfaces de platine . .	89
4.8.1	Adsorption du lithium sur les agrégats Pt_n et sur les surfaces de platine	90
4.8.2	Adsorption de H sur les agrégats Pt_n et sur les surfaces de platine .	90
4.8.3	Coadsorption de Li et H sur les agrégats Pt_n et sur les surfaces de platine	91
	Conclusion générale	93
	Annexes	97
A	Électronégativité	97
A.1	Électronégativité et types de liaisons chimiques	97
A.2	Échelles d'électronégativité	98
A.2.1	Définition de Pauling :	98
A.2.2	Définition de Mulliken :	98
A.2.3	Tableau périodique (échelle de Pauling)	99
A.3	Propriétés atomiques des éléments Pt , Li et H	100
B	Travail de sortie	101
B.1	Travail de sortie d'un métal	101
B.2	Sources d'électrons	103
	Bibliographie	105

Liste des figures

2.1	Variation de l'énergie totale du platine <i>fcc</i> en fonction du paramètre de maille.	32
2.2	Vue schématique du motif utilisé dans les calculs périodiques pour représenter les surfaces du platine.	34
2.3	Représentation de la maille (2×2) a) de Pt(111), b) de Pt(001) et c) de Pt(110).	35
2.4	Vues schématiques d'une relaxation (à gauche) et d'une reconstruction (à droite) de la couche superficielle. Les positions qu'occuperaient les atomes dans le cas d'une terminaison régulière du cristal sont représentées par des cercles blancs.	36
2.5	Densité d'états locale (LDOS) du Platine en volume (en pointillés) et d'un atome de la surface(001) du Platine (en traits pleins). Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.	39
2.6	Réarrangement de la distribution électronique à la surface.	39
2.7	Représentation des sites de haute symétrie pour l'adsorption de Li et H sur a) Pt(001), b) Pt(110) et c) Pt(111) : t; top, h; hollow, lb; long bridge, sb; short bridge, <i>hcp</i> et <i>fcc</i>	41
2.8	Représentation des sites de haute symétrie pour la coadsorption de Li et H sur a) Pt(111) et b) Pt(001) et Pt(110).	49
3.1	LDOS projetée sur l'orbitale <i>s</i> de Li adsorbé (en trait continu) et Li isolé (en pointillés). Le niveau de Fermi de la surface Pt(001) avec adsorbat se trouve à 0 eV.	54
3.2	LDOS projetée sur l'orbitale 1 <i>s</i> de a) H en site top (en trait continu) et H dans H ₂ libre (en trait discontinu). b) H en site bridge (en trait continu) et H dans H ₂ libre. Le niveau de Fermi de la surface Pt(001) avec adsorbat se trouve à 0 eV.	55

3.3	LDOS projetée sur les orbitales d du Pt. les traits pleins représentent les états après adsorption. Les traits en pointillés sont ceux de la surface Pt(111) propre. Le niveau de Fermi de la surface Pt(111) avec adsorbat se trouve à 0 eV.	56
3.4	LDOS projetée sur les orbitales s du Pt. les traits pleins représentent les états après adsorption de H en site bridge sur les surfaces Pt(001) et Pt(110). Les traits en pointillés sont ceux des surfaces propres. Le niveau de Fermi des surfaces de platine avec adsorbat se trouve à 0 eV.	58
3.5	LDOS projetée sur les orbitales s du Pt. les traits pleins représentent les états après adsorption de H en site top sur les surfaces Pt(001) et Pt(110). Les traits en pointillés sont ceux des surfaces propres. Le niveau de Fermi des surfaces avec adsorbat se trouve à 0 eV.	59
3.6	LDOS projetée sur les orbitales d_{zz} du Pt. les traits pleins représentent les états après adsorption de H en site top sur les surfaces Pt(001) et Pt(110). Les traits en pointillés sont ceux des surfaces propres. Le niveau de Fermi des surfaces avec adsorbat se trouve à 0 eV.	60
3.7	LDOS projetée sur les orbitales s des atomes de platine après adsorption du H en site $cf\bar{c}$ sur Pt(111). les traits pleins représentent les états après adsorption de H en site $cf\bar{c}$ sur Pt(111). Les traits en pointillés sont ceux de la surface (111). Le niveau de Fermi de la surface Pt(111) avec adsorbat se trouve à 0 eV.	61
3.8	LDOS projetée sur les orbitales s des atomes de platine dans la configuration $Li + Hb2/Pt(001)$. les traits pleins représentent les états après adsorption de H en site ponté sur $Li/Pt(001)$. Les traits en pointillés sont ceux du platine dans $Li/Pt(001)$. Le niveau de Fermi de la surface Pt(001) avec adsorbats se trouve à 0 eV.	62
3.9	LDOS projetée sur les orbitales s et d_{zz} des atomes de platine dans la configuration $Li + Htop/Pt(110)$. les traits pleins représentent les états après adsorption de H en site apical sur $Li/Pt(110)$. Les traits en pointillés sont ceux du système $Li/Pt(110)$. Le niveau de Fermi de la surface Pt(110) avec adsorbats se trouve à 0 eV.	64
3.10	LDOS projetée sur les orbitales s des atomes de platine dans la configuration $Li + H(cf\bar{c})$ et $Li + H(hcp)$ sur Pt(111). les traits pleins représentent les états après adsorption de H en site $cf\bar{c}$ et hcp sur $Li/Pt(111)$. Les traits en pointillés sont ceux des systèmes $Li/Pt(111)$. Le niveau de Fermi de la surface Pt(111) avec adsorbats se trouve à 0 eV.	65

4.1	Structures géométriques des petits agrégats Pt_n ($n = 2 - 4$) avec les longueurs et les énergies de liaison (en $eV/atome$) correspondantes.	77
4.2	Structures géométriques avec les énergies de liaison de H aux petits agrégats de platine. Les distances sont en Å.	79
4.3	Structures géométriques avec les énergies d'adsorption du lithium sur les petits agrégats de platine.	82
4.4	Structures géométrique et les paramètres linaires (Å) et angulaires ($^{\circ}$), avec les énergies de liaison de H aux petits agrégats du platine dopés avec Li. . .	86
A.1	Tableau périodique des éléments utilisant l'échelle d'électronégativité de Pauling.	99
B.1	Evolution de ρ et V au voisinage de la surface ($x = 0$)	102
B.2	Travail de sortie d'une surface métallique	102

Liste des tableaux

2.1	Relaxation des distances interplans atomiques pour les surfaces de platine de faible indices ; d'autres valeurs théoriques sont portées pour comparaison. Les signes + et - indiquent, respectivement, la dilatation et la contraction de la distance interplans.	38
2.2	Énergies d'adsorption (eV) du lithium sur les surfaces du platine de faible indices, calculées pour les sites de haute symétrie : hollow, bridge et top.	42
2.3	Comparaison entre notre paramètre structural calculé et plusieurs autres études théoriques et expérimentale pour H ₂ libre.	45
2.4	Energies d'adsorption (eV) de l'hydrogène adsorbé sur les surfaces du platine (dans les configurations les plus stables) avec plusieurs autres valeurs théoriques et expérimentales. Sur Pt(110), le site bridge le plus stable est le <i>long – bridge</i>	46
2.5	la distance H-Pt (en Å) pour l'hydrogène adsorbé sur les surfaces du platine avec plusieurs autres valeurs théoriques et expérimentale.	47
2.6	Énergies d'adsorption en eV de Li et H coadsorbés sur les surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111).	49
2.7	Paramètres structuraux en Å de Li et H coadsorbés sur Pt(111). Les valeurs comportant un asterix représentent celles des espèces adsorbées seules sur les mêmes sites.	50
3.1	Travail de sortie en (eV) des surfaces de platine dans les différentes configurations. Les valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.	66
3.2	Variation $\Delta\phi$ du travail de sortie (en eV) par rapport aux surfaces de platine propres dans les configurations les plus stables. Les valeurs en * indiquent la contribution de l'adsorption de l'hydrogène seul à la variation du travail de sortie dans les systèmes <i>Li/Pt</i>	67

4.1	Paramètre d_{Pt-Pt} et énergie de liaison E_l calculés pour le dimère Pt_2 , en comparaison avec des résultats obtenus par d'autres études théoriques et expérimentale.	75
4.2	Énergies de liaison des agrégats Pt_n avant et après adsorption de H.	80
4.3	Énergies de liaison des agrégats Pt_mLi avant et après adsorption de H.	87
4.4	Moments magnétiques des agrégats Pt_n et Pt_mLi et population des orbitales s, p et d des atomes de platine. * données correspondantes à l'atome de platine le plus proche de H dans l'agrégat.	88
A.1	Propriétés atomiques des éléments Pt, Li et H.	100

Acronymes

DFT	Density Functional Theory
HF	Hartree-Fock
TF	Thomas-Fermi
HFS	Hartree-Fock-Slater
TFD	Thomas-Fermi-Dirac
xc	échange et corrélation
KS	Kohn et Sham
LSDA	Local Spin Density Approximation
ppv	Premiers proches voisins
cfc	Cubique à faces centrées
GGA	Generalized Gradient Approximation
mGGA	meta Generalized Gradient Approximation
PBW	Perdew-Becke-Wang
PK	Phillips-Kleinman
PS	pseudo
AE	All Electron
et al	du latin <i>et alii</i> (et les autres)
LDOS	Local Density of State
SOC	Spin Orbit Coupling
NSO	No Spin Orbit
FP-LAPW	Full-Potential Linearized Augmented Plane-Wave
LDA	Local Density Approximation
GPW	Gaussian and Plane Wave
PPPW	Pseudo Potentials Plane Wave
PBE	Perdew-Burke-Enzerhof
LEED	Low-Energy Electron Diffraction
LEERS	Low-Energy Recoil Scattering
XANES	X-ray Adsorption Near Edge Spectroscopy
TDS	Thermal Desorption Spectroscopy
AES	Auger Electron Spectroscopy
UPS	UV Photoemission Spectroscopy
HREELS	High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy
LCAO	Linear Combinaison of Atomic Orbitals
VASP	Vienna <i>ab initio</i> simulation package
CAMP	Center for Atomic-scale Materials Physics

Introduction générale

Aujourd'hui, nos besoins énergétiques sont largement couverts par les énergies fossiles. La prise de conscience par les sociétés modernes de l'impact des émissions CO_2 sur le réchauffement de la planète et la pénurie annoncée en énergie fossile nous conduit à rechercher des énergies alternatives et moins polluantes. L'hydrogène est considéré aujourd'hui comme un vecteur énergétique potentiellement attractif pour l'application transport et comme une option technologique offrant de nouvelles perspectives de valorisation des énergies intermittentes (solaire, éolien, etc.). Couplé à une pile à combustible (PAC), sa combustion électrochimique est réalisée avec un excellent rendement tout en ne produisant que de la vapeur d'eau. Cependant, de nombreux verrous technologiques restent à lever. Quel que soit le mode de production de l'hydrogène (par thermolyse, par électrolyse,...), quelle que soit l'utilisation de ce gaz (PAC, moteur thermique,...), quelle que soit l'ampleur du développement économique (de la simple utilisation au développement d'une hypothétique civilisation de l'hydrogène), il faudra résoudre les problèmes posés par la production, la purification, le stockage de ce gaz surtout, et bien évidemment relever les défis technologiques sur la pile à combustible.

Pour des raisons essentiellement de masse, volume et d'efficacité, les méthodes de stockage de l'hydrogène traditionnelles (la liquéfaction et la compression) ne satisfont pas les critères exigés pour approcher les objectifs visés. En conséquence, un intérêt est maintenant porté vers le stockage en phase solide via les processus d'absorption et d'adsorption. Le stockage de l'hydrogène en grande quantité est donc conditionné par la réalisation des procédés catalytiques améliorés. Un long chemin a été parcouru depuis la fabrication des premiers catalyseurs et ce, grâce à la compréhension des propriétés physiques et chimiques de certains catalyseurs qui sont généralement des hydrures métalliques et des hydrures complexes. Ces derniers peuvent être classés dans deux familles : les hydrures complexes de métaux de transition ($BaReH_9$, Mg_2FeH_6 , etc) et les hydrures complexes de métaux autres que ceux de transition. Les amidures et les imidures métalliques forment une autre famille d'hydrures complexes possédant respectivement des groupements covalents NH_2^- et NH^{-2} . Des propriétés intéressantes pour le stockage de l'hydrogène ont été obtenues

avec le système Li–N–H.

Parallèlement à l'étude des matériaux, une étape de modélisation s'avère indispensable pour une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu et pour guider les expérimentateurs dans leur recherche de matériaux toujours plus performants. Sur le plan théorique, il s'agit d'apporter un éclairage au niveau fondamental sur les matériaux en relation, avec leurs propriétés d'absorption (et d'adsorption) de l'hydrogène au moyen d'études *ab initio* dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Pour les applications, et en particulier le stockage, les propriétés thermodynamiques (stabilité, capacité maximum d'adsorption..) jouent un rôle crucial. Elles peuvent être modulées par des dopages et des substitutions grâce à des éléments de taille et de nature chimique différents qui modifient les propriétés élastiques et électroniques du matériau et par voie de conséquence, les propriétés d'adsorption de l'hydrogène. L'objectif est d'établir des lois de comportement et d'en comprendre l'origine microscopique, grâce aux calculs *ab initio*, afin de guider plus efficacement le choix pour l'application souhaitée.

Grâce à ses propriétés intrinsèques et diverses, le platine est utilisé dans plusieurs procédés catalytiques. Le platine est le meilleur catalyseur de la réaction d'oxydation de l'hydrogène dans la PAC. Toutefois les recherches actuelles proposent d'intégrer des catalyseurs supplémentaires, moins coûteux et qui pourrait réduire la quantité de platine dans les piles à combustibles. Très récemment, Nesselberger *et al.* [1] ont montré que des nanoparticules de platine déposés, de manière à augmenter le nombre de sites actifs, sur un substrat de carbone vitreux permettent d'atteindre une activité catalytique extraordinairement élevée pour l'ORR (Oxygen Reduction Reaction) dans la PAC à hydrogène.

L'adsorption de l'hydrogène par les surfaces (001), (110) et (111) du platine a fait l'objet de nombreuses études tant sur le plan expérimental que théorique. Les études à caractère fondamental ont été essentiellement menées sur la face (111) de Pt du fait qu'elle est plus stable et plus dense que les deux autres surfaces Pt(110) et Pt(001). La face (110) de Pt est plus ouverte que la surface Pt(001) et présente l'aspect d'une surface à marches. L'un des principaux objectifs de ce travail est l'étude de l'adhésion du lithium sur les surfaces (001), (110) et (111) du platine et de son éventuelle influence sur l'adsorption de l'hydrogène sur ces mêmes surfaces. Le choix du platine est motivé par son aptitude à adsorber les atomes d'alcalins. Cette première partie de notre travail est donc un apport à une meilleure compréhension des propriétés physiques et chimiques des surfaces de platine après coadsorption des atomes Li et H.

De nombreux efforts ont été fournis dans le domaine de la catalyse pour trouver une alternative pour le platine à cause de son prix. Durant ces deux dernières décennies, les agrégats de platine ont été beaucoup étudiés mais depuis quelques années, cet intérêt s'est porté sur le dopage des agrégats de platine par des métaux en vue d'améliorer leurs propriétés électroniques pour d'éventuelles applications notamment l'adsorption de molécules. La plupart des études publiées jusqu'à présent portent sur l'interaction des métaux de transition avec le platine. Cependant, la réactivité chimique des nano-structures est différente de celles des surfaces des métaux, cette dernière devient plus importante pour comprendre la catalyse à un niveau atomique. Le domaine de la physique des agrégats, ouvert depuis des dizaine d'années est un champ d'investigations intéressant pour la compréhension des effets de taille dans les systèmes de dimensions finies. Les agrégats formés d'atomes de métaux de transition constituent à eux seuls une part importante de la "physique des agrégats", et possèdent une variété de formes impressionnante. L'étude des agrégats mixtes formés de deux (ou plusieurs) types d'atomes permet d'explorer les propriétés par rapport à celles des agrégats purs. Les propriétés des nouveaux systèmes obtenus, et/ou les perturbations associées au dopage, constituent aussi un sujet de recherche assez largement abordé.

L'importance du platine et de ses applications n'est plus à démontrer aujourd'hui. L'étude théorique des petits agrégats permet d'interpréter et de comprendre les résultats expérimentaux existants, elle permet aussi d'étudier des propriétés utiles à connaître qui sont difficilement accessibles par l'expérience. Par exemple, la structure géométrique, qui est une donnée essentielle pour l'interprétation et l'analyse des résultats, reste très délicate à déterminer expérimentalement et ne peut se faire que de manière indirecte. Par contre, elle est directement accessible aux études théoriques telle que la théorie de la fonctionnelle de la densité pour le calcul d'énergie et procédés d'optimisation de géométrie. Pour cette raison nous avons réalisé une étude systématique des petits agrégats mixtes platine-lithium, Pt_nLi_m ($1 \leq n \leq 4$; $m = 0, 1$), pour trouver les structures les plus stables et pour les caractériser du point de vue électronique. Ceci constitue la deuxième partie de notre travail. Une de nos motivations est de comparer ces agrégats mixtes aux agrégats de platine pur. Dans les systèmes mixtes, on s'attend à un transfert de charge électronique de l'atome alcalin vers les atomes de platine, ce qui devrait aboutir à des propriétés électroniques différentes de celles des agrégats de platine pur et peut être ouvrir de nouvelles perspectives pour d'éventuelles utilisations : une meilleure adsorption de l'hydrogène atomique. Cette étude est aussi motivé par un intérêt fondamental : comparer les résultats de cette étude à ceux que nous avons obtenu pour l'étude de la coadsorption de Li et H sur les surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111). On s'attend à trouver des agrégats qui pourraient avoir les mêmes propriétés d'adsorption que les surfaces de platine, en ce qui concerne l'hydrogène.

Les interactions adsorbat(s)-surfaces et adsorbats-agrégats sont étudiées en utilisant le code DACAPO qui utilise une méthode *ab initio* basée sur la DFT et une approximation par des pseudopotentiels ultrasoft et des ondes planes comme base.

Cette thèse est divisée en 4 chapitres. Le premier chapitre comporte deux parties. La première sera consacrée à la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous détaillerons le support théorique sur lequel est fondée cette théorie ainsi que les approximations utilisées pour décrire l'échange-corrélation. Nous exposerons aussi les techniques utilisées pour construire les pseudopotentiels.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la description du code DACAPO ; utilisé pour modéliser les interactions entre les adsorbats et les surfaces du platine. Cette partie sera également consacrée aux détails de calcul comme la grille de points k et l'énergie de coupure de la base d'ondes planes utilisée.

Le deuxième chapitre est divisé en quatre parties. La première sera consacrée aux détails de calculs comme le nombre de plans formant le slab, la grille de points k , le paramètre de réseau du platine, le vide de séparation entre deux slabs du platine et l'énergie de coupure de la base. Dans la deuxième et la troisième partie de ce chapitre, nous étudierons l'adsorption du lithium et de l'hydrogène atomique sur les sites de haute symétrie des surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111). Nous passerons dans la quatrième partie à l'étude de la coadsorption du lithium et de l'hydrogène atomique pour définir les configurations les plus stables.

Dans le troisième chapitre, nous analyserons les densités d'états projetées afin d'expliquer la nature de l'interaction entre les surfaces du platine et les atomes adsorbés. Par la suite, nous étudierons le travail de sortie (en anglais workfunction) des surfaces (001), (110) et (111) de platine pour tous les cas considérés dans ce présent travail : surfaces du platine, surfaces du platine après adsorption du lithium et enfin pour les surfaces du platine avec les atomes Li et H coadsorbés. Cette grandeur est très importante quant à l'utilisation de ces surfaces comme sources d'électrons dans des processus physiques ou chimiques.

Dans le quatrième chapitre, nous étudierons théoriquement les composés mixtes Pt_nLi_m par la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous déterminerons les structures géométriques les plus stables et calculerons quelques propriétés : énergies de liaison, paramètres

structurax, moments magnétiques. En particulier nous avons validé notre approche théorique par comparaison avec des mesures expérimentales existantes, et notamment avec beaucoup d'autres études théoriques effectuées sur les agrégats de platine purs et mixtes. La première partie de ce chapitre sera consacrée à la description des détails de calculs dans la méthode *ab initio* que nous avons utilisé. Dans la deuxième partie, nous présenterons l'étude *ab initio* des agrégats Pt_n purs, suivie de l'étude de l'adsorption de l'hydrogène sur ces agrégats purs. Nous passerons ensuite à l'étude des agrégats du platine dopés avec le lithium ; cette dernière sera suivie par l'étude de l'adsorption de H sur les agrégats mixtes Pt_nLi_m . Nous étudierons les changements des propriétés magnétiques et électroniques des agrégats de platine purs et dopés après l'adsorption de l'hydrogène. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à une synthèse de nos résultats où nous effectuerons une étude comparative entre les deux études de la coadsorption de Li et H sur les surfaces et sur les petits agrégats de platine.

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

Chapitre 1

Cadre théorique des calculs ab initio

1.1 Introduction

Un solide est composé d'un très grand nombre d'électrons et de noyaux qui interagissent entre eux. La détermination des états propres et des énergies propres est donc un problème à N corps. En négligeant les termes d'origine relativiste, ce système à N corps en interaction est décrit par l'équation de Schrödinger

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

où \mathbf{r}_i et \mathbf{R}_α sont respectivement les positions dans l'espace des électrons et des noyaux. H_T est l'opérateur hamiltonien définissant la somme de toutes les contributions cinétiques et interactions coulombiennes¹

$$H_T = T_n + T_e + V_{e-n} + V_{e-e} + V_{n-n}, \quad (1.2)$$

$$H_T = \sum_i -\Delta_i + \sum_\alpha \Delta_\alpha + \sum_{i,j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (1.3)$$

avec T_n et T_e sont, respectivement, les énergies cinétiques des électrons et des noyaux, V_{e-n} , V_{e-e} et V_{n-n} les énergies d'interaction électrostatique d'origine coulombienne entre électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau.

L'équation (1.1) ne peut être résolue qu'en utilisant certaines approximations que nous exposerons dans ce qui suit .

¹Les unités atomiques sont utilisées, à savoir, $e^2 = 2m_e = \hbar = 1$. Les lettres en gras dans les équations correspondent à des grandeurs vectorielles.

1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Comme la masse des électrons est très faible devant celle des noyaux ($m_e/m_p = 1/1836$), les temps caractéristiques des mouvements électroniques sont très courts devant ceux des mouvements ioniques et on peut donc faire l'hypothèse que les électrons répondent instantanément au mouvement des noyaux. C'est l'approximation adiabatique, dite de Born-Oppenheimer [2].

Cette approximation consiste à découpler le problème aux valeurs propres de l'équation (1.1) en deux problèmes aux valeurs propres distincts : celui des électrons et celui des noyaux. Les états propres du cristal sont alors caractérisés par des fonctions d'onde produits d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire

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

La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixées \mathbf{R}_α des noyaux. Ainsi, l'équation (1.1) se ramène au système d'équations suivant :

$$(T_e + V_{e-e} + V_{e-n})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha) = E_e(\mathbf{R}_\alpha)\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha), \quad (1.5)$$

$$(T_n + V_{n-n} + E_e)\Psi(\mathbf{R}_\alpha) = E_n\Psi(\mathbf{R}_\alpha), \quad (1.6)$$

où $E_e(\mathbf{R}_\alpha)$ est l'énergie électronique qui définit ainsi la surface d'énergie potentielle pour les noyaux dans l'équation (1.6). Cette approximation adiabatique réduit le problème à plusieurs corps, mais le problème électronique demeure impossible à résoudre exactement, même par voie numérique. Face à cette difficulté, de plus amples développements sont requis : la théorie de Hartree-Fock et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory : DFT).

1.3 Approximation du champ autocohérent

1.3.1 Approximations de Hartree et Hartree-Fock

L'équation de Schrödinger n'admet pas de solutions analytiques sauf dans des cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène. Toute la difficulté consiste en la description des électrons en interaction ; l'approximation la plus simple est de considérer les électrons comme indépendants les uns des autres. En 1928, Hartree [3] fut le premier à proposer l'hypothèse du champ moyen : chaque électron évolue dans un potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons. Dans l'approximation de Hartree, la fonction d'onde

totale $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ est remplacée par le produit direct de fonctions d'onde à une particule

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\dots\psi_N(\mathbf{r}_N). \quad (1.7)$$

Une solution à $H\Psi = E\Psi$ est donnée par tout état qui remplit la condition de stationnarité

$$\delta \left(\frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \right) = 0. \quad (1.8)$$

Chaque fonction d'onde à une particule est alors solution de l'équation de Schrödinger monoélectronique

$$(-\nabla_i^2 + \mathbf{V}_{eff}(\mathbf{r})) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.9)$$

avec

$$\mathbf{V}_{eff}(\mathbf{r}) = \mathbf{V}_N(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_H(\mathbf{r}), \quad (1.10)$$

où $\mathbf{V}_N(\mathbf{r})$ et $\mathbf{V}_H(\mathbf{r})$ sont respectivement le potentiel dû aux noyaux et le champ moyen représentant l'interaction coulombienne avec les autres électrons. Les deux termes sont exprimés par

$$\begin{aligned} V_N(\mathbf{r}) &= -Z \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}, \\ V_H(\mathbf{r}) &= - \int d^3\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \end{aligned} \quad (1.11)$$

avec

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (1.12)$$

La relation entre la densité et le potentiel de Hartree $V_H(\mathbf{r})$ est donnée par l'équation de Poisson

$$\nabla^2 \psi_i = 4\pi \sum_{j=1, i \neq j}^N |\psi_j(\mathbf{r})|^2. \quad (1.13)$$

Le grand mérite de cette approche est qu'elle propose une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

Dans cette théorie de champ moyen, le mouvement des électrons est supposé non corrélié. En 1930, Fock [4] a montré que la fonction d'onde de Hartree (1.7) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a proposé de corriger ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non-local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde monoélectronique $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ est alors remplacée par un déterminant dit de Slater.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (1.14)$$

On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock [4]

$$(-\nabla_i^2 + V_N(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r})) \psi_i(\mathbf{r}) + V_x \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.15)$$

où V_x est le terme d'échange ajouté

$$V_x \psi_i(\mathbf{r}) = - \sum_{j \neq i} \int d\mathbf{r}' \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j(\mathbf{r}). \quad (1.16)$$

Le système (1.15) se résout de manière autocohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation de Hartree-Fock conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Mais le traitement des systèmes étendus comme les solides reste difficile. Dans le cas d'un métal, la méthode de Hartree-Fock conduit à des résultats en contradiction avec l'expérience [5] ; on trouve que la densité d'états d'un métal est nulle à la surface de Fermi, ce qui est en totale contradiction avec l'expérience. Ce constat met en évidence un phénomène physique important négligé dans la théorie de Hartree-Fock : les corrélations électroniques.

1.4 Approximation de Thomas-Fermi

Peu après l'article original de Schrödinger, Thomas [6] et Fermi [7, 8] ont proposé une méthode alternative de résolution de l'équation de Schrödinger basée sur la seule densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. La méthode de Thomas-Fermi fait l'hypothèse que les mouvements des électrons sont décorrélés et que l'énergie cinétique peut être décrite par une approximation locale basée sur les résultats pour les électrons libres

$$E_{TF}[\rho, V] = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \int d\mathbf{r} \rho^{5/3}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.17)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction, de densité $\rho(\mathbf{r})$. Le second terme décrit l'énergie d'une densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ dans un potentiel électrostatique externe $V(\mathbf{r})$. Le troisième terme est l'énergie de répulsion coulombienne d'une distribution $\rho(\mathbf{r})$. E_{TF} ne contient aucun terme d'échange et de cor-

relations. On obtient la densité de l'état fondamental en faisant varier $E_{TF}[\rho, V]$ sous la condition que le nombre total d'électrons reste constant. Il suffit pour cela d'introduire un paramètre de Lagrange μ qui joue le rôle du potentiel chimique

$$\delta \left\{ E_{TF}[\rho, V] - \mu \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \right\} = 0. \quad (1.18)$$

A partir de (1.17) on obtient l'équation de TF suivante :

$$V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + (3\pi^2)^{2/3} \rho(\mathbf{r}) - \mu = 0. \quad (1.19)$$

Le potentiel du système peut ensuite être obtenu en résolvant l'équation de Poisson. L'approximation Thomas-Fermi est assez rudimentaire, mais elle a été néanmoins appliquée avec succès dans le domaine de la physique des plasmas. Tous ces travaux ont été essentiels au développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité que nous allons expliciter.

Dans (1.17) E_{TF} ne contient aucun terme d'échange et de corrélations. Afin de corriger cela, Dirac [9] proposa en 1930 que les effets d'échange soient pris en compte en incorporant un terme venant de la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons

$$E_{TFD} = E_{TF} - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d(\mathbf{r}). \quad (1.20)$$

Plus tard, Slater [10], qui cherchait une approximation pour éviter le calcul coûteux de la contribution d'échange non-locale dans la méthode HF, a eu l'idée de remplacer l'expression de l'interaction d'échange dans les équations de Hartree-Fock par une forme locale

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \alpha \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (1.21)$$

L'énergie d'échange $E_{x\alpha}[\rho]$ est une fonctionnelle de la densité électronique ρ et contient un paramètre ajustable α . Ce paramètre a été optimisé empiriquement pour chaque atome du tableau périodique [11, 12] et sa valeur se situe entre 0.7 et 0.8 pour la plupart des atomes. Pour le gaz d'électrons homogène, sa valeur est exactement $\frac{2}{3}$. Cette méthode est appelée la méthode X_α ou méthode Hartree-Fock-Slater (HFS).

1.5 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

1.5.1 Introduction

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) développée en 1964 et 1965 par Hohenberg, Kohn et Sham [13, 14], la quantité variationnelle n'est plus la fonction d'onde comme dans le cas de la méthode HFS mais plutôt une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Cette idée est apparue avec les premiers travaux de Thomas et Fermi [6, 7, 8] où l'on a montré que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique (voir paragraphe précédent). Elle a été généralisée pour tout système électronique par Hohenberg et Kohn [13] et mise en pratique par Kohn et Sham [14].

1.5.2 La théorie de Hohenberg-Kohn

La DFT est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [13]. Le premier établit que l'énergie E de l'état fondamental d'un système électronique en présence d'un potentiel externe $V(\mathbf{r})$ est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et peut s'écrire :

$$E[\rho, V] = \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho], \quad (1.22)$$

avec

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (1.23)$$

où $T[\rho]$ est la fonctionnelle énergie cinétique et $V_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle représentant l'interaction électron-électron. Celle-ci peut s'écrire sous la forme :

$$V_{ee}[\rho] = \int \int \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + W_{ee}[\rho], \quad (1.24)$$

où l'intégrale représente la répulsion électron-électron classique et $W_{ee}[\rho]$ constitue la partie principale dans l'énergie d'échange-corrélation. Il est clair que $W_{ee}[\rho]$ et $T[\rho]$ sont des fonctionnelles universelles de la densité dans le sens où elles ne dépendent pas du potentiel externe $V(\mathbf{r})$.

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn montre que la fonctionnelle d'énergie E_ρ est minimale pour la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

Autrement dit, E_ρ est égale à l'énergie de l'état fondamental pour la densité de l'état fondamental :

$$E[\rho] = \langle \Psi | T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V(\mathbf{r}) | \Psi \rangle. \quad (1.25)$$

En utilisant le principe variationnel sur lequel repose le deuxième théorème; on peut réécrire cette relation sous la forme :

$$E[\rho] = \min_{\rho} \langle \Psi | T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V(\mathbf{r}) | \Psi \rangle. \quad (1.26)$$

Les densités par rapport auxquelles on minimise doivent vérifier la condition

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (1.27)$$

La recherche de l'état fondamental revient donc à minimiser l'expression (1.25) sous la contrainte (1.27). Ainsi, si la fonctionnelle $F[\rho]$ était connue, il serait relativement simple d'utiliser le théorème variationnel pour déterminer l'énergie et la densité de l'état fondamental, quelque soit le potentiel externe considéré. Cependant ce n'est pas le cas; cette fonctionnelle n'est pas connue et toute la complexité du problème à N électrons réside dans sa détermination.

1.5.3 Les équations de Kohn-Sham

Kohn et Sham [14] ont proposé une méthode élégante pour la mise en oeuvre de la théorie de Hohenberg et Kohn [13]. Ils ont proposé de remplacer formellement le système d'électrons en interaction, par un ensemble de particules fictives indépendantes, se déplaçant dans un potentiel effectif $V_s(\mathbf{r})$ de telle sorte que la densité d'électrons correspondante soit la même que celle du système réel d'électrons en interaction.

Kohn et Sham [14] ont décrit un tel système par l'Hamiltonien

$$H_s = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \sum_i^N V_s(\mathbf{r}_i). \quad (1.28)$$

La fonction d'onde de l'Hamiltonien est formée de fonctions d'onde monoélectroniques ψ_i correspondant, à l'état fondamental, aux états propres définis par l'équation de Schrödinger

$$[-\nabla^2 + V_s(\mathbf{r})] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (1.29)$$

L'énergie cinétique et la densité électronique sont données par

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\nabla_i^2 | \psi_i \rangle, \quad (1.30)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1.31)$$

alors que l'énergie totale est obtenue à partir de

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int V_s(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.32)$$

$T_s[\rho]$ 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

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho]; \quad (1.33)$$

i.e., d'après les équations (1.23) et (1.24)

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + W_{ee}[\rho]. \quad (1.34)$$

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. L'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant $E[\rho]$ donnée par (1.22) sous la contrainte (1.27).

En appliquant donc le principe variationnel, on obtient

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{ext}(\mathbf{r}) \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (1.35)$$

Si l'on compare cette dernière équation à l'équation similaire pour un système d'électrons non-interagissant, se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (1.36)$$

on trouve que les deux équations sont identiques si

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (1.37)$$

avec

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (1.38)$$

Ainsi, le système d'électrons en interaction peut être remplacé par un système d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel $V_{eff}(\mathbf{r})$. La densité électronique de l'état

fondamental est obtenue en résolvant les N équations monoélectroniques de Schrödinger

$$[-\nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r})] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.39)$$

tel que

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (1.40)$$

Les équations (1.37), (1.38), (1.39) et (1.40), appelées équations de Kohn-Sham, doivent être résolues de façon auto-cohérente et la densité $\rho(\mathbf{r})$ doit correspondre au potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$ exact. L'énergie de l'état fondamental est alors donnée par

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho]. \quad (1.41)$$

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 et des approximations s'imposent pour l'approcher. Différentes classes de fonctionnelles ont été proposées pour traiter cette partie des équations de Kohn-Sham.

1.5.4 Les approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation

L'approximation de la densité locale (de spin) (L(S)DA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho]$, Kohn et Sham [14] proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA). Dans cette approximation, on suppose que la densité électronique fluctue assez lentement à l'intérieur du système, pour que l'on puisse écrire :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (1.42)$$

où ε_{xc} est la contribution à l'énergie par électron dans un gaz homogène.

$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ ne dépend que de la densité en \mathbf{r} d'où l'appellation, "locale". A partir de $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(\mathbf{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle à partir de l'équation

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta(\rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})])}{\delta(\rho(\mathbf{r}))}. \quad (1.43)$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être étendue à l'approximation de la densité de spin locale

(LSDA)

$$E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r}, \quad (1.44)$$

où ε_{xc} peut être considéré comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]. \quad (1.45)$$

L'énergie d'échange $E_x[\rho(\mathbf{r})]$ résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Ce terme est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte de façon exacte dans la théorie Hartree-Fock[4] en conséquence de l'antisymétrie du déterminant de Slater.

L'énergie de corrélation peut être subdivisée en deux catégories : la corrélation dynamique et la corrélation non-dynamique. La première désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion coulombienne en $\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$, elle est due à la charge de l'électron mais, est, en revanche indépendante de la nature du spin. La deuxième composante correspond à la contribution de corrélation gauche-droite due à la localisation instantanée des électrons sur des fragments différents.

L'énergie de corrélation s'exprime d'après (1.42) et (1.45) comme suit

$$E_c[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_c(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (1.46)$$

Le problème qui se pose est d'explicitier la forme de l'énergie de corrélation ε_c par électron dans l'équation (1.46). Pour l'évaluer, plusieurs paramétrisations ont été proposées depuis le début des années 1970. C'est le type de paramétrisation qui distingue les fonctionnelles entre elles.

Les formes les plus communément utilisées pour l'énergie et le potentiel d'échange et corrélation en LDA ou LSDA sont celles de Hedin et Lundqvist [15], von Barth et Hedin [16], Janak[17], Ceperley et Alder [18] paramétrisé par Perdew et Zunger [19], Vosko, Wilk et Nusair [20], Lee, Yang et Parr [21] et Perdew et Wang [22]. On notera que l'obtention de ces fonctionnelles ne fait pas appel à des paramètres externes empiriques. La L(S)DA est une approximation *ab-initio*.

La L(S)DA montre dans certains cas des défaillances. Elle surévalue les énergies de liaison et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants. Elle prévoit que la structure de Fe à la température ambiante est cubique à faces centrées *cfcc* (γ -Fe), alors qu'il s'agit en fait de la structure cubique centrée *cc* (α -Fe) [23].

L'approximation du gradient généralisé(GGA)

L'approximation du gradient généralisé permet en général d'améliorer les résultats de la LDA. Elle ne regarde pas uniquement la densité en un point \mathbf{r} mais également ses variations locales en introduisant une énergie d'échange-corrélation par particule qui dépend du gradient et éventuellement des dérivées supérieures de $\rho(\mathbf{r})$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r}, \quad (1.47)$$

avec

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = E_x^{GGA}[\rho; \nabla\rho] + E_c^{GGA}[\rho; \nabla\rho]. \quad (1.48)$$

Dans le cadre de la GGA, l'énergie d'échange peut être décrite de la façon suivante

$$E_x^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = E_x^{LDA} - \int F(x_\sigma)\rho^{4/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (1.49)$$

où x_σ représente, pour le spin σ , le gradient de densité réduit (sans dimension),

$$x_\sigma = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})}. \quad (1.50)$$

Diverses expressions de $F(x_\sigma)$ ont été proposées [22, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30]. A titre d'exemple, nous allons expliciter l'expression proposée par Perdew et Wang (PW91) [22]

$$F_x(x_\sigma) = \frac{1 + 0.19645x_\sigma \sinh^{-1}(7.7956x_\sigma) + (0.2743 - 0.1508e^{-100x_\sigma^2})x_\sigma^2}{1 + 0.19645x_\sigma \sinh^{-1}(7.7956x_\sigma) + 0.004x_\sigma^4}, \quad (1.51)$$

avec

$$x_\sigma = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}}. \quad (1.52)$$

C'est cette dernière que nous avons utilisé dans le cadre de notre travail.

Les fonctionnelles meta-GGA (mGGA)

Dans le but d'améliorer les performances de l'approche GGA, les fonctionnelles d'échange-corrélation meta-GGA (mGGA) [31, 32, 33] prennent en compte la densité d'énergie cinétique des orbitales KS,

$$\tau = \sum_1^{occ} |\nabla\psi_i|^2, \quad (1.53)$$

en plus de la dépendance sur le gradient de la densité déjà incluse dans GGA. La partie échange dans ce cas s'écrit comme suit

$$E_x^{mGGA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{4}\right)^{1/3} \int f(\rho, \nabla\rho, \tau) \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.54)$$

Les fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles décrites dans les paragraphes précédents sont locales ou semi-locales dans la mesure où elles dépendent uniquement de la densité et des orbitales de Kohn-Sham en un point donné, \mathbf{r} , et dans un intervalle infinitésimal autour de ce point. La prise en compte explicite du caractère de non-localité ne peut être atteinte qu'en utilisant des fonctionnelles d'échange-corrélations appelées "hybrides" par référence aux autres catégories de fonctionnelles présentées jusqu'ici (LDA, GGA, mGGA) qui constituent des fonctionnelles DFT "pure". Le terme hybride fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock et de l'énergie d'échange-corrélation du modèle DFT. Elles sont aussi appelées fonctionnelles Hartree-Fock-GGA.

Becke [34] a adopté cette approche pour définir une nouvelle fonctionnelle appelée "Hybrid" dont les coefficients sont déterminés par un ajustement des énergies d'atomisation, des potentiels d'ionisation, des affinités protoniques, et des énergies totales observées pour quelques molécules. La fonctionnelle d'échange-corrélation résultante (à trois paramètres) est la suivante

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + 0.2(E_X^{Fock} - E_X^{LDA}) + 0.72E_X^{B88} + 0.81E_c^{PW91}, \quad (1.55)$$

dans laquelle, E_X^{B88} et E_c^{PW91} sont respectivement les fonctionnelles GGA de Becke [35] et de Perdew et Wang [22]. Cette fonctionnelle est appelée B3PW91 [34]. Les acronymes B3 et PW91 se réfèrent à l'utilisation par Becke de trois paramètres et de la fonctionnelle de PW91. La fonctionnelle d'échange et corrélation de Lee, Yang et Parr (LYP) [21] peut aussi être utilisée. La fonctionnelle hybride correspondante est la fonctionnelle B3LYP [34].

1.6 Les pseudopotentiels

Le problème de la résolution du système d'équations de Kohn-Sham, devient de plus en plus onéreux en terme de temps de calcul, au fur et à mesure que le système à traiter contient un grand nombre d'électrons, comme par exemple, pour les métaux de transition

qui se caractérisent par une localisation des orbitales d (cas du platine² qui nous intéresse dans notre étude.)

On sait que seuls les électrons de valence participent à la formation des liaisons. Les électrons de coeur, dans les couches les plus proches du noyau, sont peu affectés par les potentiels créés par les noyaux environnants. C'est en utilisant cette observation que l'approximation des coeurs gelés a été proposée. Cette approximation consiste à regrouper les électrons de coeur avec leur noyau en un ion de coeur dont les états électroniques resteront inchangés, quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé. Ainsi, l'énergie totale du système peut être calculée en résolvant les équations de Kohn-Sham pour les seuls électrons de valence. Cette approximation de coeur gelé est à la base des pseudopotentiels.

1.6.1 Méthode de Phillips et Kleinman

Dans la méthode de Phillips et Kleinman [36], la fonction d'onde de valence (à une particule) d'énergie ε_ν est donnée par

$$\varphi_\nu = \varphi_{ps} - \sum_i \langle \varphi_{ci} | \varphi_{ps} \rangle \varphi_{ci}, \quad (1.56)$$

où φ_{ci} est la fonction d'onde de coeur d'énergie ε_{ci} , φ_{ps} est la pseudo fonction d'onde.

La fonction d'onde φ_ν satisfaisant l'équation de Kohn-Sham

$$[-\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})] \varphi_\nu = \varepsilon_\nu \varphi_\nu, \quad (1.57)$$

conduit à

$$[-\nabla^2 + V_{ps}^{PK}] \varphi_{ps} = \varepsilon_\nu \varphi_{ps}. \quad (1.58)$$

Le potentiel V_{ps}^{PK} est appelé pseudopotentiel de Phillips-Kleinman, défini par

$$V_{ps}^{PK} = V_{eff}(\mathbf{r}) + \sum_i (\varepsilon_\nu - \varepsilon_{ci}) |\varphi_{ci}\rangle \langle \varphi_{ci}|. \quad (1.59)$$

En dehors de la région de coeur, délimitée par un rayon de coupure r_c , V_{ps}^{PK} devient égal à $V_{eff}(\mathbf{r})$ car les fonctions d'onde de coeur s'annulent.

²le platine possède 78 électrons

1.6.2 Construction des pseudopotentiels

Dans toutes les méthodes de construction du pseudopotentiel, ce dernier doit vérifier un certain nombre de propriétés : (i) il doit être additif, *i.e* il doit être la somme des pseudopotentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence, (ii) il doit être transférable, *i.e* pour des environnements chimiques différents on doit pouvoir utiliser le même potentiel, (iii) il induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de coeur réel.

1.6.3 Pseudopotentiels à norme conservée

Pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé, le pseudopotentiel conduit aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres appelées pseudofonctions aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'ondes atomiques au-delà d'un rayon de coupure (r_c en général une à deux fois plus grand que le rayon ionique).

Chaque état propre de l'équation de Schrödinger atomique est défini par trois nombres quantiques (n, l, m). La fonction d'onde s'écrit

$$\phi_{nlm}(\mathbf{r}, \theta, \varphi) = R_{n,l}(\mathbf{r})Y_{l,m}(\theta, \varphi), \quad (1.60)$$

où $R_{n,l}$ est la partie radiale et les $Y_{l,m}$ les harmoniques sphériques. Or, étant donné la symétrie sphérique de l'atome, on peut considérer une équation de Schrödinger radiale où n'intervient que la partie radiale $R_{n,l}$ de la fonction d'onde.

La famille des pseudopotentiels à norme conservée respecte les conditions suivantes :

1. égalité des valeurs propres pseudo (PS) et réelles (AE) pour une configuration électronique de référence donnée :

$$\varepsilon_{n,l}^{AE} = \varepsilon_{n,l}^{PS} \quad (1.61)$$

2. les fonctions d'ondes réelles et pseudo sont égales au-delà du rayon de coupure r_c choisi :

$$R_{n,l}^{AE}(\mathbf{r}) = R_{n,l}^{PS}(\mathbf{r}) \quad r > r_c \quad (1.62)$$

3. la pseudo fonction d'onde est choisie de manière à supprimer les noeuds et les oscillations dues à l'orthogonalisation des fonctions d'onde.

4. les intégrales des densités de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état

de valence (conservation de la norme)

$$\int_0^{\mathbf{r}_c} |R_{n,l}^{AE}(\mathbf{r})|^2 \mathbf{r}^2 d\mathbf{r} = \int_0^{\mathbf{r}_c} |R_{n,l}^{PS}(\mathbf{r})|^2 \mathbf{r}^2 d\mathbf{r}. \quad (1.63)$$

De cette condition découle le fait que les dérivées logarithmiques des fonctions d'onde réelles et pseudo et leurs premières dérivées par rapport à l'énergie s'accordent pour $\mathbf{r} > \mathbf{r}_c$.

Une fois la pseudofonction d'onde obtenue, le pseudopotentiel écranté par les électrons de valence $V_{scr}^{PS}(\mathbf{r})$ se déduit à partir de l'équation de Schrödinger radiale :

$$V_{scr}^{PS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2\mathbf{r}^2} + \frac{1}{2\mathbf{r}R_l^{PS}(\mathbf{r})} \frac{d^2}{dr^2} [\mathbf{r}R_l^{PS}(\mathbf{r})]. \quad (1.64)$$

On obtient alors le pseudopotentiel ionique en enlevant au pseudopotentiel écranté l'écrantage des électrons de valence. Cela se fait en soustrayant le potentiel de Hartree $V_H^{PS}(\mathbf{r})$ et d'échange-corrélation $V_{xc}^{PS}(\mathbf{r})$ calculés à partir des pseudofonctions d'onde

$$V_{ion}^{PS}(\mathbf{r}) = V_{scr}^{PS}(\mathbf{r}) - V_H^{PS}(\mathbf{r}) - V_{xc}^{PS}(\mathbf{r}). \quad (1.65)$$

On écrit généralement le pseudopotentiel ionique sous forme d'une partie locale (dépendant de \mathbf{r} seulement) et une partie non-locale qui prend en compte la dépendance en l^3

$$V_{ion}^{PS}(\mathbf{r}) = V_{ion,local}^{PS}(\mathbf{r}) + \sum_l V_{nonlocal,l}^{PS}(\mathbf{r})P_l, \quad (1.66)$$

où P_l projette la l^{eme} composante du moment angulaire. Il existe différentes formes paramétrées des pseudopotentiels à norme conservée ; ils ont été développés par Trouiller et Martin [37], Hamann [38]. Leurs formulations sont différentes puisque la méthode de Hamann nécessite des rayons de coupure plus petits et des pseudofonctions d'onde se rapprochant exponentiellement des fonctions d'onde de valence au-delà de \mathbf{r}_c , alors que la méthode de Trouiller et Martin, l'égalité est imposée pour $\mathbf{r} > \mathbf{r}_c$. Cependant ces deux approches présentent un coût prohibitif en temps de calcul pour les éléments de la deuxième ligne du tableau périodique.

1.6.4 Pseudopotentiels “ultradoux” de Vanderbilt

Comme cité ci-dessus, il est très difficile de construire des pseudo-potentiels avec conservation de la norme pour les éléments des premières rangées de la classification

³chaque composante de moment angulaire de la fonction d'onde verra un potentiel différent dans la région de coeur.

périodique. Les orbitales de valence de ces éléments sont effectivement souvent très localisées et il est alors impossible dans certains cas de construire des pseudo-orbitales avec variations plus faible que celles de l'orbitale réelle. Cela entraîne une perte d'efficacité de ces pseudopotentiels pour les calculs utilisant des bases d'ondes planes. C'est le cas notamment pour les orbitales $2p$ de l'oxygène.

Pour remédier à ce problème, Vanderbilt [39] a développé des pseudo-potentiels dits "ultradoux" ("ultra-soft"). Ces pseudopotentiels sont construits sans que soit respectée la règle de conservation de la norme. Dans ce schéma, les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lisses dans la région du coeur. Ceci à pour effet de réduire fortement l'énergie de coupure et le rayon de coupure peut être ainsi élargi⁴ afin de pouvoir optimiser la forme du pseudopotentiel (partie oscillante moins marquée, ce qui permet une réduction de la taille des bases d'ondes planes). En outre, les pseudo-potentiels ultrasoft sont impliqués dans le processus auto-cohérent et s'adaptent donc aux changements de configuration du potentiel environnant.

La conservation de la norme n'étant pas respectée, il faut corriger la densité électronique, désormais déficitaire dans la région du coeur. Dans la méthode de Vanderbilt, cette difficulté est contournée en remplaçant la condition d'orthonormalisation des fonctions d'onde⁵ par la condition

$$\langle \varphi_i | S(\mathbf{R}_N) | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (1.67)$$

où la matrice S dépend des positions des atomes, et est définie comme

$$S(\mathbf{R}_N) = I + \sum_{nm,N} q_{nm} |\beta_n^N\rangle \langle \beta_m^N|, \quad (1.68)$$

avec

$$q_{nm} = \int d\mathbf{r} Q_{nm}(\mathbf{r}). \quad (1.69)$$

I représente la matrice identité, les β_n^N sont les fonctions composées d'une fonction angulaire multipliée par une fonction qui s'annule hors de la région de coeur. Les fonctions $Q_{nm}(\mathbf{r})$ sont les fonctions d'augmentation localisées dans la région du coeur. Ces fonctions peuvent s'écrire en terme d'une décomposition suivant le moment orbital L

$$Q_{nm}(\mathbf{r}) = \sum_L c_{nm}^L Y_L(\mathbf{r}) Q_{nm}^{rad}(\mathbf{r}). \quad (1.70)$$

⁴l'élargissement du rayon de coupure ne nuit pas à la transférabilité des pseudopotentiels.

⁵on ajoute au carré de l'amplitude de l'orbitale un terme correctif qui permet de retrouver la densité électronique exacte.

Ici, c_{nm}^L représente les coefficients de Clebsch-Gordan, Y_L les harmoniques sphériques et Q_{nm}^{rad} la partie radiale des fonctions d'augmentation.

La densité qui tient compte de cette augmentation est écrite sous la forme

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 + \sum_{nm,N} Q_{nm}^N(\mathbf{r}) \langle \varphi_i | \beta_n^N \rangle \langle \beta_m^N | \varphi_i \rangle, \quad (1.71)$$

à partir de là, l'énergie totale du système peut être reformulée pour tenir compte de l'utilisation des pseudopotentiels

$$E_{tot} = \sum_i \langle \varphi_i | (-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{nl}) | \varphi_i \rangle + \int d^3(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) V_{loc}^{ion}(\mathbf{r}) + \int d^3(\mathbf{r}) d^3(\mathbf{r}') \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

$$+ E_{ext} + E_{xc} \quad (1.72)$$

où $V_{nl} = \sum_{nm,N} D_{nm}^0 |\beta_n^N \rangle \langle \beta_m^N |$ est la partie non locale du potentiel, D_{nm}^0 est un coefficient qui caractérise cette partie non locale du potentiel et V_{loc} est la partie locale du pseudopotentiel.

On applique le principe variationnel à l'équation (1.72) en tenant compte de la nouvelle définition de la densité de charge. Cela donne les équations de Kohn-Sham qui prennent en compte les conditions d'orthogonalisation généralisées

$$(-\frac{1}{2}\Delta_i + U_{eff}^{pp}(\mathbf{r}) + \sum_{nm,N} D_{nm}^N |\beta_n^N \rangle \langle \beta_m^N |) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i S \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (1.73)$$

où $U_{eff}^{pp}(\mathbf{r})$ est le potentiel effectif donné par

$$U_{eff}^{pp}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{loc}^{ion}(\mathbf{r}), \quad (1.74)$$

et où les coefficients D_{nm}^N sont définis par

$$D_{nm}^N = D_{nm}^0 + \int d^3\mathbf{r} U_{eff}^{pp}(\mathbf{r}) Q_{nm}^N(\mathbf{r}). \quad (1.75)$$

On remarque que, puisque ces coefficients sont définis à partir du pseudopotentiel effectif, ils dépendent des fonctions d'onde et devront être recalculés à chaque cycle de la résolution autocohérente des équations de Kohn-Sham.

Ces pseudo-potentiels de Vanderbilt sont présents dans le code DACAPO que nous allons décrire dans le paragraphe suivant. Ils conduisent à de très bons résultats, tant sur le plan de l'efficacité des calculs que sur le plan de la prédiction des propriétés géométriques et énergétiques.

1.7 Le code DACAPO

1.7.1 Introduction

Les calculs que nous avons effectués et dont les résultats sont présentés dans les sections suivantes, ont été menés avec le code *ab initio* DACAPO [40, 41] développé et maintenu au CAMP de l'Université Technologique du Danemark. Le logiciel DACAPO est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), des pseudopotentiels ultrasofts et une base d'ondes planes. C'est un code qui minimise l'énergie qui est une fonctionnelle de la densité du système infini d'électrons et d'ions et permet de connaître la structure électronique et les forces agissant sur les ions (théorème de Hellmann-Feynman [42, 43]).

1.7.2 Base d'orbitales

Les orbitales sont développées sur une base d'ondes planes, particulièrement bien adaptées aux calculs de l'état solide qui nous intéressent pour modéliser les problèmes de la catalyse (surfaces, surfaces avec adsorbats). Pour ces systèmes, la périodicité entraîne des simplifications importantes. En effet, pour un potentiel périodique, le théorème de Bloch permet d'écrire la fonction d'onde de l'électron comme un produit de deux parties, l'une représentant la périodicité du système et l'autre étant simplement une onde plane,

$$\psi(\mathbf{k}; \mathbf{r}) = \sum_i f_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (1.76)$$

La fonction $f_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ a la même périodicité que le réseau cristallin et s'écrit

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}, \mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}, \quad (1.77)$$

où les \mathbf{G} sont les vecteurs du réseau réciproque, définis par

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{l} = 2\pi m. \quad (1.78)$$

Ici, les \mathbf{l} sont les vecteurs du réseau réel et les m sont des entiers. Ainsi les fonctions d'ondes peuvent s'écrire

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}. \quad (1.79)$$

Le développement sur une base finie d'ondes planes permet la résolution des équations de Kohn et Sham par des techniques itératives : d'un problème de valeurs propres on passe à une forme matricielle. La taille de la base utilisée, qui en principe devrait être infinie, est déterminée par un "cutoff" ou énergie de coupure E_{cut} telle que

$$|\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2 < E_{cut}. \quad (1.80)$$

Cette coupure enlève les ondes planes de grande énergie cinétique, soit celles qui varient très rapidement et qui décrivent les détails les plus fins. L'énergie de coupure dépend fortement du matériau étudié : plus les fonctions d'onde sont localisées et varient rapidement, plus l'énergie de coupure est grande. C'est notamment le cas des électrons de coeur. On note ici que si E_{cut} est trop faible, le nombre d'ondes planes dans le calcul n'est pas suffisant pour bien représenter les fonctions d'onde et la densité de charge. Mais le temps de calcul augmente fortement avec la valeur de E_{cut} . On doit donc déterminer un E_{cut} réaliste au niveau du temps de calcul pour lequel l'énergie totale converge avec la précision recherchée.

Les équations de Kohn et Sham dans une base d'ondes planes

Outre le fait qu'elles sont bien adaptées aux calcul des propriétés physico-chimiques des métaux, les bases d'ondes planes ont l'avantage d'être très simples à mettre en oeuvre. En effet, en substituant l'équation (1.79) dans l'équation (1.41) où nous avons établi la forme de la fonctionnelle de l'énergie et en intégrant sur \mathbf{r} , on obtient l'équation séculaire suivante :

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{G}'} [|\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} + V_{ext}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')] c_i^K(\mathbf{G}') \\ = \varepsilon_i c_i^K(\mathbf{G}'). \end{aligned} \quad (1.81)$$

Dans cette formule, le terme d'énergie cinétique est diagonal et les différents potentiels sont maintenant exprimés dans l'espace réciproque⁶ ; cette approche fait appel aux transformées de Fourier rapides (Fast-Fourier Transforms : FFT) pour passer de l'espace direct à l'espace réciproque et vice versa. Les solutions de l'équation (1.81) sont obtenues par diagonalisation de l'Hamiltonien H dont les éléments de matrice sont donnés par la partie entre crochets. La taille de la matrice est déterminée par la valeur de E_{cut} . Parmi les autres avantages des ondes planes, notons qu'à cause de l'indépendance de la base par rapport à la position atomique, les forces F_i agissant sur les atomes peuvent être facilement calculées par le théorème de Hellmann-Feynman, ainsi que le lien direct entre la précision avec

⁶En notation de Dirac, les orbitales qui vérifient le théorème de Bloch et qui sont développées sur une base d'ondes planes, sont données par

$$|\psi(\mathbf{K})\rangle = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle \quad (1.82)$$

laquelle la base reproduit le système et l'énergie de coupure⁷.

1.7.3 Intégration dans la zone de Brillouin

Les orbitales développées dans l'espace réciproque, sont définies en principe sur un nombre infini de points k de la zone de Brillouin. Les états occupés en chacun de ces points contribuent au potentiel électronique, à partir duquel sera calculée l'énergie totale. Pour effectuer ces calculs, il faut donc évaluer des intégrales portant sur les états occupés. Ces intégrations permettent aussi de déterminer les densités d'états et les densités de charge. Les intégrales qu'il faut déterminer sur l'ensemble des bandes occupées dans la zone de Brillouin de volume Ω_{ZB} s'écrivent

$$\sum_{\mathbf{n}} \frac{1}{\Omega_{ZB}} \int_{\Omega_{ZB}} \varepsilon_{\mathbf{n}\mathbf{K}} \Theta(\varepsilon_{\mathbf{n}\mathbf{K}} - \mu) d\mathbf{K}. \quad (1.83)$$

Le terme $\Theta(\varepsilon_{\mathbf{n}\mathbf{K}} - \mu)$ est une fonction de Dirac ; étant donnée la forme de cette dernière, les occupations électroniques basculent brutalement entre 0 et 1 au niveau de Fermi, ce qui ralentit considérablement la convergence des calculs. Il n'y a pas de problème dans le cas des isolants et des semi-conducteurs, pour lesquels la bande la plus haute occupée est complètement remplie. Par contre, pour les métaux, les bandes proches du niveau de Fermi sont partiellement occupées. Les fonctions d'onde à intégrer sont alors discontinues, ce qui a pour conséquence une convergence très lente en énergie totale. Pour accélérer la convergence, on choisit une grille finie de points k et on affecte chaque état près du niveau de Fermi d'un poids $\omega_{\mathbf{K}}$, qui dépend de la portion de volume dans l'espace réciproque occupée par ce niveau. L'intégrale (1.83) est alors remplacée par une somme discrétisée. On calcule alors

$$\sum_{\mathbf{n}} \sum_{\mathbf{K}} \omega_{\mathbf{K}} \varepsilon_{\mathbf{n}\mathbf{K}} \Theta(\varepsilon_{\mathbf{n}\mathbf{K}} - \mu). \quad (1.84)$$

Dans le cas des métaux, il est important de pouvoir décrire avec finesse la surface de Fermi ; il sera donc nécessaire d'utiliser une grille de points particulièrement dense. Pour remédier à ce problème la fonction de Dirac $\Theta(\varepsilon_{\mathbf{n}\mathbf{K}} - \mu)$ est remplacée par une fonction $f(\frac{\varepsilon_{\mathbf{n}\mathbf{K}} - \mu}{\sigma})$: c'est le concept de remplissage électronique par occupation partielle (où méthode d'élargissement gaussien). Dans ce concept, l'énergie de chaque état est élargie par une gaussienne. L'énergie totale dépend alors de l'élargissement σ choisi et c'est avec cette nouvelle énergie que sont déterminées les forces agissant sur les atomes. Ainsi, plus l'élargissement σ sera important plus l'erreur introduite sur le calcul des forces sera importante. Il faut donc se placer à convergence selon σ , l'idéal étant un nombre infini de points k

⁷Les erreurs dues au fait que la base est incomplète peuvent toujours être réduites en augmentant le *cutoff* en énergie E_{cut} . le critère de convergence est donc facilement ajustable.

et un élargissement gaussien nul. Un compromis doit donc être réalisé entre vitesse de convergence et précision du calcul.

Dans le code DACAPO, la méthode de Monkhorst et Pack [44] permet de générer cette grille de points k dans la zone de Brillouin en tenant compte de la symétrie du système. La précision des calculs est facilement vérifiable en augmentant la densité de points sur la grille jusqu'à obtenir convergence sur l'énergie.

1.7.4 Détermination de l'état fondamental par un calcul auto-cohérent

Les performances du code DACAPO reposent principalement sur les algorithmes utilisés pour déterminer l'état fondamental électronique. Pour ce faire, il existe deux types de méthodes :

- Les méthodes directes qui conduisent directement à l'état fondamental électronique. Ce type de méthode conduit rapidement à l'état fondamental, si la minimisation des coordonnées se fait en même temps que la minimisation de la partie électronique.

- Les méthodes itératives, qui séparent l'étape de diagonalisation de l'Hamiltonien de Kohn-Sham pour un potentiel fixé, de l'étape de détermination par processus auto-cohérent de la densité de charge qui minimise l'énergie de Kohn-Sham. C'est ce type de méthode qui est employé dans DACAPO. La procédure générale suivie dans DACAPO pour obtenir l'état fondamental se résume de la manière suivante :

- Une densité de charge initiale permet de construire l'Hamiltonien de Kohn et Sham ; à la première itération, cette densité de charge est construite par la superposition de densités de charge atomiques.

- Les matrices de l'Hamiltonien pour chaque point k doivent être construites comme dans l'équation séculaire (1.81) et diagonalisées pour obtenir les états propres de Kohn et Sham. Ces états propres vont générer une densité de charge différente de la densité de charge de départ.

- Une fois la convergence obtenue, le nouveau jeu de fonctions d'ondes est utilisé pour construire une nouvelle densité de charge et calculer l'énergie électronique.

- Cette nouvelle densité de charge est alors combinée à la précédente.

- Le processus est répété itérativement jusqu'à ce qu'il y ait égalité entre les densités de charge entre deux itérations.

Optimisation des géométries

Une fois l'état fondamental déterminé, les forces sont calculées sur chaque atome, ce qui permet par la suite de pouvoir optimiser les géométries. Les forces sont calculées selon le théorème de Hellmann-Feynman. A l'état fondamental, la force agissant sur l'atome i s'écrit :

$$\mathbf{F}_i = -\frac{d\mathbf{E}}{d\mathbf{R}_i}, \quad (1.85)$$

soit

$$\mathbf{F}_i = -\sum_{\mathbf{n}} \mathbf{f}_n \langle \phi_n | \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{R}_i} | \phi_n \rangle. \quad (1.86)$$

A partir des forces, la relaxation géométrique qui consiste à déplacer les atomes dans un minimum local, est réalisée avec une méthode de minimisation standard.

Calcul de la densité d'états locale (LDOS)

Le code DACAPO permet de calculer la densité des états locale (*Local Density Of States : LDOS*). L'analyse de la LDOS des différents atomes du système étudié permet de comprendre sa structure électronique et les propriétés physiques ou chimiques qui en découlent.

Dans le formalisme de la supercellule utilisant les pseudopotentiels "ultradoux", la LDOS est définie par l'expression suivante :

$$\rho(\mathbf{r}, \varepsilon) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) \quad (1.87)$$

où $\varphi_i(\mathbf{r})$ et ε_i sont des fonctions d'onde et des énergies de Kohn et Sham.

Cette définition permet de déterminer la densité d'états locale $\rho(\varepsilon)$ et la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ à partir des intégrales suivantes :

$$\rho(\varepsilon) = \int \rho(\mathbf{r}, \varepsilon) d^3\mathbf{r}, \quad (1.88)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}, \varepsilon) d\varepsilon. \quad (1.89)$$

Ainsi l'énergie ε_i de la structure de bande dans l'énergie totale (équation (1.41)) peut être décrite comme une intégrale

$$\sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i = \int \rho(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon. \quad (1.90)$$

En outre, la densité des états projetée (PDOS, Projected Density Of States) est donnée par

$$\rho_u(\varepsilon) = \sum_i |\langle \varphi_i | \varphi_u \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_i). \quad (1.91)$$

Quelques détails numériques

Dans nos calculs, nous avons utilisé quelques astuces pour améliorer la convergence et réduire le temps de calcul. En particulier, pour déterminer la densité des points k , nous avons utilisé une maille (1×1) de 5 plans de chaque surface de platine et relaxé le plan de surface en faisant varier le nombre de points k .

L'étude de l'évolution de l'énergie du système en fonction du nombre de points k , a montré que pour des valeurs trop faibles de ce dernier, l'énergie du système peut varier fortement. En revanche, l'augmentation de la densité de 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. Pour la surface Pt(001), nous avons trouvé une convergence raisonnable de l'énergie pour un nombre de points k de $(12 \times 12 \times 1)$. Cette convergence de l'énergie a été ensuite vérifiée pour une maille (2×2) avec un nombre de points k de $(6 \times 6 \times 1)$. Le même nombre de points k a été considéré pour une maille (2×2) de la surface Pt(111) mais pour Pt(110), une grille de points k de $(8 \times 8 \times 1)$ a été nécessaire pour la convergence de l'énergie du système.

Pour l'énergie de coupure E_{cut} , Baladi *et al.* [45] ont montré qu'une valeur de 340 eV est suffisante comme limite maximale de la base d'ondes planes, pour les pseudopotentiels ultradoux dans le cas des métaux de transition. Cependant, à cause de la dimension géométrique des atomes adsorbés⁸ sur les surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111), nous avons effectué les calculs avec une énergie de coupure de 400 eV. Ceci est conforme aux calculs développés par Moussounda [46], Légaré [47] et par Pick et Demangeat [48] sur les systèmes H/Pt(100), H/Pt(111) et Mn/O/Co(001), respectivement, en utilisant le code Dacapo.

⁸le Lithium

Un dernier point à préciser : l'élargissement au niveau de Fermi. Comme nous traitons ici les métaux, la densité au niveau de Fermi n'est pas nulle. Pour améliorer la stabilité numérique de la solution de l'état fondamental, on occupe les états avec une distribution de Fermi correspondant à une température électronique de 0.1 eV . Pour obtenir l'énergie totale cependant, on prend bien soin d'extrapoler à la température électronique nulle.

Chapitre 2

Coadsorption de Li et H sur les surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111)

2.1 Étude préliminaire

Avant d'exposer nos résultats de la coadsorption du lithium et de l'hydrogène atomique sur les surfaces du platine, nous allons tout d'abord, étudier les paramètres qui conditionnent toutes les simulations *ab initio*, dans un formalisme DFT+ ondes planes+ pseudopotentiels ¹.

2.1.1 Notions de cristallographie

Le platine a un réseau cubique à faces centrées et les propriétés géométriques de la maille *cfc* nous permettent d'exprimer facilement les différents paramètres nécessaires à la construction des représentations des surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111). On peut montrer que les plans réticulaires qui possèdent des indices de Miller mixtes, pairs et impairs, deviennent deux fois plus rapprochés qu'ils ne l'étaient dans le réseau cubique simple. En effet, on peut déterminer très rapidement que la distance entre deux plans réticulaires d_0 est $a_0/2$, $a_0/2\sqrt{2}$ et $a_0/\sqrt{3}$ dans les directions [001], [110] et [111] respectivement.

2.1.2 Détermination du paramètre de maille du platine

Le choix du paramètre de maille du platine est limité à deux valeurs : la valeur expérimentale qui est égale à 3.9240 [49], et la valeur dite théorique ; calculée par minimisation de l'énergie totale de la maille élémentaire du système. Dans le cadre de cette thèse nous

¹il faudrait vérifier que les paramètres utilisés donnent bien les minima d'énergie pour le système considéré.

avons considéré la dernière valeur, ce qui permet la cohérence des calculs. De plus, cette valeur théorique est nécessaire pour mieux expliquer et comparer nos résultats avec ceux rapportés par d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

Pour déterminer ce paramètre de maille, nous avons fait une étude sur le substrat du platine en volume pour un maillage de $(6 \times 6 \times 6)$ de la zone de Brillouin et un *cut-off* en énergie de 400 eV.

La figure (2.1) montre le comportement de l'énergie totale du platine *fcc* en volume, en fonction du paramètre cristallin. Le paramètre minimisant l'énergie du système est égal à 4.004 Å.

Nous observons que le paramètre cristallin est de 2.5% plus grand que la valeur expérimentale. Notre résultat est en accord avec les valeurs 4.005 Å, 4.00 Å, 3.99 Å, 3.98 Å respectivement calculées par Moussounda *et al.* [50, 51, 52], Crljen *et al.* [53], Steckel *et al.* [54] et par Kolkaj et Causà [55]. Le choix d'une précision élevée vient du fait que cette valeur conditionne l'ensemble des autres; il est donc nécessaire d'avoir un résultat précis bien que cela se fait au détriment du temps de calcul.

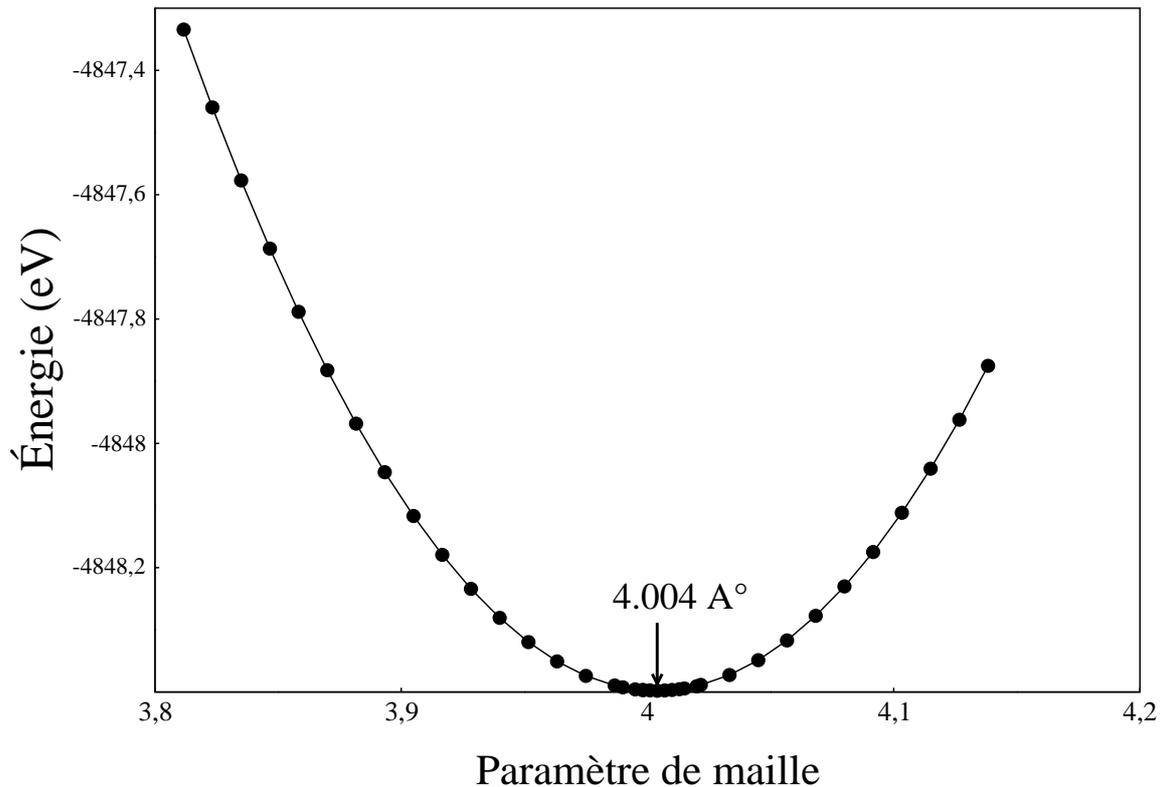


FIG. 2.1: Variation de l'énergie totale du platine *fcc* en fonction du paramètre de maille.

2.2 Technique de la supercellule

Le code Dacapo est basé sur la DFT+ondes planes+pseudopotentiels ; appliqué dans l'espace réciproque (\mathbf{K}) valable uniquement pour les systèmes invariants par translation (théorème de Bloch). Cependant, le fait de considérer une surface n'entraîne aucune périodicité dans la direction perpendiculaire à celle-ci. Il est donc nécessaire d'introduire une distance du vide ou distance "inter-slabs"² selon cette direction de l'espace en l'occurrence Z. Le système à étudier est alors représenté par la répétition d'une supercellule qui contient un nombre fini de plans métalliques (*slab*) et un espace vide de chaque côté du *slab*. Une illustration de ce concept est donnée à la figure (2.2). La cellule unité dans l'espace direct a alors une grande longueur suivant axe Z, ce qui correspondrait à une zone de Brillouin écrasée dans l'espace réciproque. On pourra donc utiliser beaucoup moins de points k dans cette direction. La taille de l'espace vide est un critère très important pour bien représenter la surface : les liaisons inter-slabs doivent être coupées, i.e, il faut que les interactions entre deux slabs séparés par l'espace vide soient brisées.

2.2.1 Choix de l'espace du vide d_v

Afin de modéliser une surface, il est nécessaire de ménager un espace où il sera possible de placer un adsorbat (le lithium et/ou l'hydrogène). Or, la structure de calcul au sein du logiciel DACAPO implique des conditions périodiques selon les trois directions de l'espace X, Y et Z. Cette zone s'obtient en altérant la périodicité du système : au lieu de donner comme paramètre de répétition, la distance $(n-1) \times d_0$ (où d_0 est la distance inter-plans et n le nombre de plans constituant le slab) selon l'axe Z, nous introduisons la distance d_v qui représentera la distance entre deux slabs successifs suivant la direction Z (voir figure (2.2)). Il faut alors vérifier que l'énergie du système ne dépend plus de la distance imposée. En effet, s'il y a dépendance, c'est qu'il y a interaction entre les deux slabs et par conséquent le calcul d'adsorption serait erroné. Les résultats obtenus montrent qu'à partir d'une distance de 10Å, l'énergie du système ne varie plus lorsque la distance augmente. Au final, nous avons choisi pour la distance inter-slabs une valeur correspondant à cinq fois la distance inter-plans d_0 pour les surfaces Pt(001) et Pt(111) et une distance correspondant à sept fois d_0 pour la surface, la moins stable, Pt(110).

²on utilise le mot anglais "slab" pour désigner un ensemble de plusieurs plans d'atomes de platine correspondant à un agrégat englobant la première zone de Brillouin. On écrira un slab, des slabs.

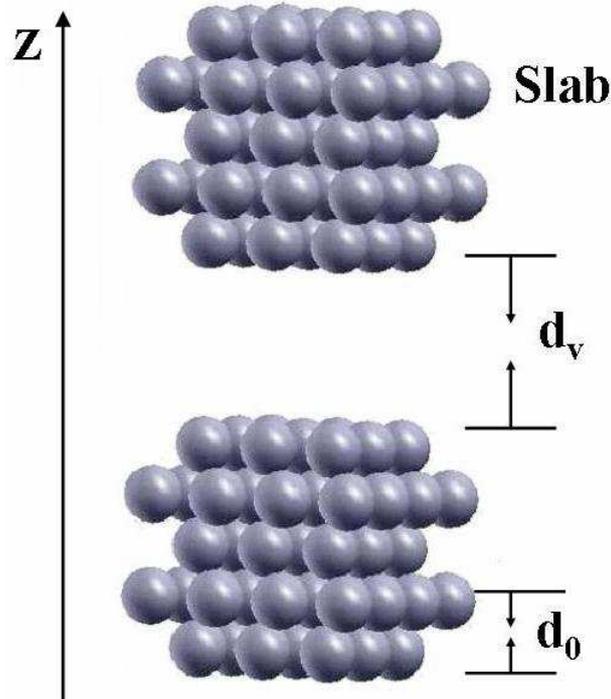


FIG. 2.2: Vue schématique du motif utilisé dans les calculs périodiques pour représenter les surfaces du platine.

2.2.2 Slabs des surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111)

Les *slabs* des surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111) sont formés par les plans correspondants à ces surfaces. Des contraintes sont imposées dans la construction des *slabs* : la technique du *slab* et les limitations du temps de calcul nous imposent d'avoir un *slab* d'épaisseur aussi restreinte que possible. Pour déterminer la taille du *slab*, il faut augmenter son épaisseur tout en gardant la taille de l'espace du vide constante. De plus, l'énergie de surface et la densité d'états locale en surface ne doivent pas varier sensiblement par l'ajout d'un plan atomique supplémentaire. Pour chacune des surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111) ; nous avons effectué plusieurs essais d'optimisation pour des nombres de couches de platine variant de 3 à 5. Nous avons finalement considéré des *slabs* de 5 couches de platine (voir figure (2.2)). Pour l'étude de l'adsorption et de l'activation du méthane et du méthanol sur la surface (100) du platine, Moussounda [46] avait considéré un *slab* de 4 plans atomiques du platine. Le même critère avait été adopté par Haroun [56] pour la simulation numérique de l'activation du méthane sur la surface (111) du nickel idéale et avec un 'adatome'. Ces études [46, 56] ont été faites en utilisant le code Dacapo. Dans cette thèse, nous avons utilisé des mailles (2×2) pour les trois surfaces de platine (voir la figure (2.3)).

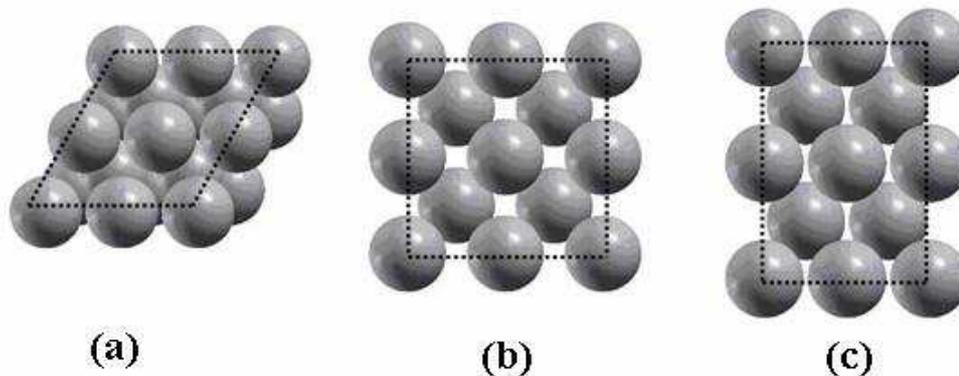


FIG. 2.3: Représentation de la maille (2×2) a) de Pt(111), b) de Pt(001) et c) de Pt(110).

2.3 Étude des surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111)

2.3.1 Relaxations des surfaces Pt(001), Pt(110), et Pt(111)

La surface représente un environnement très asymétrique où les atomes ont une coordination et une structure électronique modifiées par rapport aux atomes du volume. Il en résulte que la structure géométrique de la surface peut être radicalement différente d'une simple terminaison du cristal. Cette modification de structure peut se manifester sous la forme d'une **relaxation**, c'est-à-dire une dilatation ou une compression de la distance entre les premières couches atomiques. On peut assister aussi à un changement de structure plus radical où les atomes se déplacent parallèlement à la surface. La maille bidimensionnelle de la couche superficielle est alors différente de celle qu'on obtiendrait pour une terminaison simple du cristal : on parle alors d'une **reconstruction** (voir figure(2.4)).

Dans notre étude, nous avons laissé relaxer les atomes suivant les trois directions X, Y et Z. Les résultats obtenus ont montré que la reconstruction des surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111) n'a pas lieu car les déplacements des atomes de surfaces suivant les directions X et Y ; donc parallèlement aux surfaces étaient presque nuls (inférieurs à 10^{-5} Å). En revanche, la relaxation n'est pas négligeable. De ce fait, dans la suite des calculs, nous avons laissé relaxer les atomes suivant la direction Z et nous avons fait notre étude de la

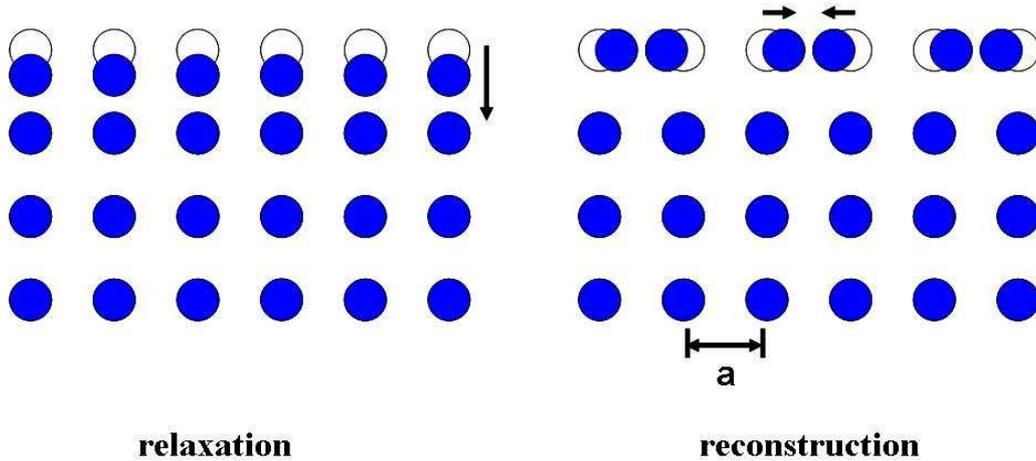


FIG. 2.4: Vues schématiques d'une relaxation (à gauche) et d'une reconstruction (à droite) de la couche superficielle. Les positions qu'occuperaient les atomes dans le cas d'une terminaison régulière du cristal sont représentées par des cercles blancs.

coadsorption du lithium et de l'hydrogène atomique sur les surfaces du platine relaxées mais non reconstruites.

Des études en physique des surfaces ont montré que plus la surface est ouverte, plus la relaxation augmente en amplitude relative et en profondeur. Par exemple, la surface compacte (111) du nickel est une terminaison simple du cristal [57] tandis que parmi les surfaces ouvertes (210) des cubiques faces centrées, on trouve une contraction entre les deux premières couches de 23% pour le platine et de 16% pour l'aluminium [58].

De nombreuses études *ab initio* [59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67] ont montré que la majorité des surfaces des métaux de transition montrent une contraction de la première distance interplans, *i.e.*, la distance séparant les deux premiers plans atomiques est inférieure à la distance interplans sans relaxation. Cependant, une dilatation de la distance interplans supérieure a été rapportée pour Mg(0001) [68, 69, 70, 71, 72], pour Al(111) [73, 74, 75, 76, 77, 78] et pour Pt(111) [79, 74, 55, 80, 81].

Sur le plan expérimental, l'une des propriétés des surfaces la plus accessible à l'expérience est la structure atomique, *i.e.*, les relaxations des plans atomiques. La structure atomique peut être obtenue avec une très grande précision en utilisant la technique LEED (low-energy electron diffraction) [68, 69, 74, 75, 76, 77, 79, 82, 83, 84, 85, 86, 87].

Pour étudier le phénomène de relaxation des surfaces propres du platine, nous avons fait des tests sur le nombre de plans nécessaire pour évaluer la relaxations des deux premiers plans des surfaces de platine avec une raisonnable précision. Au final, nous avons trouvé que 5 couches sont suffisantes pour la description des trois surfaces. Le changement de la distance interplans est calculé relativement par rapport à la distance interplans sans

relaxation, *i.e.*,

$$\Delta d_{i,j} = 100 \frac{(d_{i,j} - d_0)}{d_0}. \quad (2.1)$$

Le tableau 2.1 compare les résultats obtenus avec différentes autres études théoriques. Pour la surface Pt(111), le minimum d'énergie a été observé pour une dilatation de la couche de surface de 0.020 Å et de la contraction de la couche de subsurface de 0.012 Å par rapport à celle du milieu; ce qui correspond à des relaxations respectives de +0.87 % et -0.51 %. Nos résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus avec la technique LEED qui montrent une dilatation de la distance interplans supérieure de +1.1 [74] ou $+1.0 \pm 0.1$ % [79].

Des calculs *ab initio* [55] utilisant une combinaison linéaire d'orbitales atomique (LCAO) et la même fonctionnelle d'échange et corrélation (GGA) que celle utilisée dans ce présent travail, trouvent une dilatation du plan de surface similaire à la nôtre (+0.87 %). Avec La méthode PPPW (Pseudo Potentials Plane Wave) utilisant la fonctionnelle GGA, Moré *et al.* [80] trouvent que le premier plan de Pt(111) se dilate de +1.20 % et le deuxième plan se contracte de -0.5 %, cette dernière valeur est similaire à celle que nous avons trouvé pour la couche de subsurface de Pt(111). En utilisant la fonctionnelle LDA, Da Silva *et al.* [88] trouvent des relaxations des couches de surface et de subsurface de +0.88 % et -0.22 %, respectivement.

Pour la surface Pt(001) nous avons trouvé des contractions de la première et de la seconde distances interplans de -2.21 % et -0.34 % respectivement. La contraction trouvée pour la distance supérieure est en bon accord avec la valeur (-1.9 %) obtenue par Nielsen *et al.* [75] avec la méthode FLAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane-Wave). Ces auteurs trouvent une dilatation de la seconde distance interplans de +0.3 %; contrairement à la faible contraction observée dans ce présent travail.

Pour Pt(110), une très forte contraction de la distance supérieure a été observée (-15.32 %), alors que la seconde distance s'est dilatée de +7.85 %. Ce résultat est en accord avec les valeurs trouvées par des méthodes FLAPW [75] et DFT-PW(91) [84], soient -14.00 % et -13.81 % respectivement. Pour la seconde distance, les résultats FLAPW [75] prévoient une dilatation légèrement plus importante (+8.3 %) alors que les résultats DFT-PW(91) [84] rapportent une valeur de +7.38 %, comparable à celle que nous avons trouvé.

	Pt(001)	Pt(110)	Pt(111)
$d_0(\text{Å})$	2.002	1.416	2.332
			2.339
$\Delta d_{1,2}(\%)$	présent travail	-2.21	-15.32
	LCAO-GGA [55]		+0.87
	LDA [88]		+0.87
	FLAPW [75]	-1.90	-14.00
$\Delta d_{2,3}(\%)$	PW(91) [84]		+1.30
	présent travail	-0.34	+7.85
	PPP-GGA [80]		-0.51
	LDA [88]		-0.50
$\Delta d_{2,3}(\%)$	FLAPW [75]	+0.30	+8.30
	PW(91) [75]		+0.30
			-0.22
			+0.30

TAB. 2.1: Relaxation des distances interplans atomiques pour les surfaces de platine de faible indices; d'autres valeurs théoriques sont portées pour comparaison. Les signes + et - indiquent, respectivement, la dilatation et la contraction de la distance interplans.

2.3.2 Structures électroniques

Le passage de l'état massif (volume) à une surface se traduit par un abaissement de symétrie du cristal car l'environnement d'un atome de surface est différent de celui de volume. La figure (2.5) représente la LDOS d'un atome du platine massif. Celle-ci sera comparée à celle d'un atome de surface du platine ³.

Sur la figure (2.5), nous remarquons que les états d'énergie sont devenus plus localisés (en surface) et que la densité d'états est très importante au voisinage du niveau de Fermi; ceci est due au rétrécissement de la largeur de bande à mi-hauteur.

En liaisons fortes, la largeur de bande W_s de la densité d'états locale d'un atome de surface est reliée à la largeur de bande W_v du matériau massif par :

$$W_s \cong W_v \sqrt{\frac{Z_s}{Z_v}} \quad (2.2)$$

où Z_s et Z_v représentent respectivement la coordination d'un atome de surface et celle d'un atome de volume. Or, la coordinance d'un atome de surface se réduit par rapport à celle d'un atome de volume et donc Z_s est inférieur à Z_v , ce qui implique que

$$W_s < W_v \quad (2.3)$$

³Nous avons représenté la LDOS de la surface Pt(001) uniquement car elle est similaire à celle des deux autres surfaces.

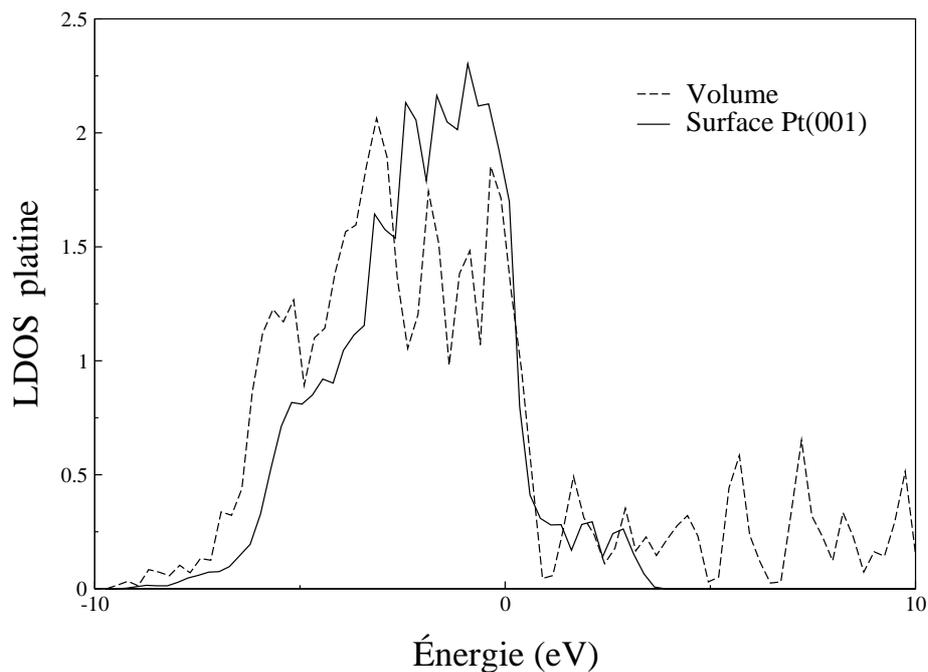


FIG. 2.5: Densité d'états locale (LDOS) du Platine en volume (en pointillés) et d'un atome de la surface(001) du Platine (en traits pleins). Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.

comme le montre la figure (2.5). Pour un atome de surface Pt(111) par exemple, $W_s \cong W_v/\sqrt{2}$.

Dans le cas des métaux, les électrons libres sont délocalisés entre les ions et assurent la neutralité du cristal. On peut de manière formelle attribuer à chaque ion une maille de Wigner-Seitz qui contient la charge électronique correspondante (voir figure (2.6)).

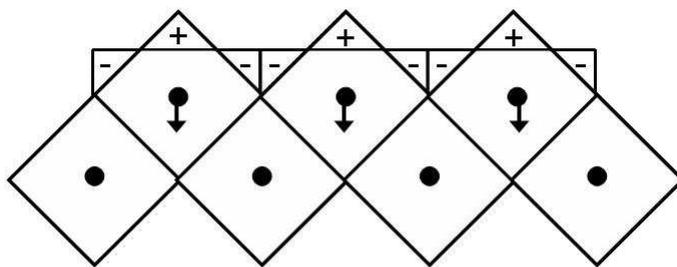


FIG. 2.6: Réarrangement de la distribution électronique à la surface.

À la surface, on trouve que la densité électronique subit des variations rapides. Cependant les électrons sont libres de réarranger leur distribution dans l'espace et abaisser leur énergie cinétique. Ceci est à l'origine de la formation d'une couche dipolaire et cette

dernière exerce une force répulsive sur les ions de surface, qui relaxent vers l'intérieur du cristal.

2.4 Adsorption du lithium

Les études expérimentales concernant l'adsorption des atomes et des molécules sur les métaux de transition remontent à une vingtaine d'années. Cet intérêt pour les métaux de transition s'est accru avec l'amélioration des moyens expérimentaux, promus par l'intérêt suscité par leurs propriétés magnétiques, chimiques, catalytiques et structurales. Au cours de l'adsorption atomique, l'atome est attiré par le potentiel de la surface et est adsorbé sur cette dernière en s'enfonçant dans un puits de potentiel jusqu'à atteindre une position stable : on parle alors de chimisorption car une liaison forte⁴ se crée entre la surface et l'atome.

Dans cette partie, nous présentons les calculs DFT de l'adsorption du lithium sur les surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111). Les calculs ont été effectués pour un taux de recouvrement en lithium de 0.25, sur une cellule élémentaire (2×2) du Platine⁵.

2.4.1 Sites d'adsorption du lithium

Le positionnement de l'atome adsorbé dépend des caractéristiques géométriques de la surface considérée. Les sites de haute symétrie sont immédiatement retenus (voir figure (2.7)) :

- Le site “top” (t) est l'emplacement au dessus de l'atome de platine de la couche de surface.
- Le site “hollow” (h) est au centre de la maille et au dessus de l'atome de platine situé sur la couche de subsurface des slab des surfaces Pt(001) et Pt(110). L'espace au centre de la cellule est suffisant pour un atome de lithium. Ce site semble favorable à une adsorption.
- Le site “bridge” (b) se situe entre deux atomes de la face supérieure. La distance le séparant des atomes de coin étant plus faible que pour le site “hollow”, il est moins attractif que ce dernier pour l'adsorption. Cependant, ceci ne permet pas de l'éliminer à priori.

⁴énergie d'adsorption supérieure à 0.5 eV.

⁵chaque maille élémentaire (2×2) contient un seul atome de lithium.

Étant donné que la maille correspondante à la surface Pt(110) est rectangulaire, nous ferons une distinction entre le short bridge (sb) et le long bridge (lb). Pour la maille (2×2) de la surface Pt(111), le site “hollow” est représenté par les deux sites ternaires *fcc* et *hcp* (de symétries cubique à faces centrées et hexagonale compacte, respectivement).

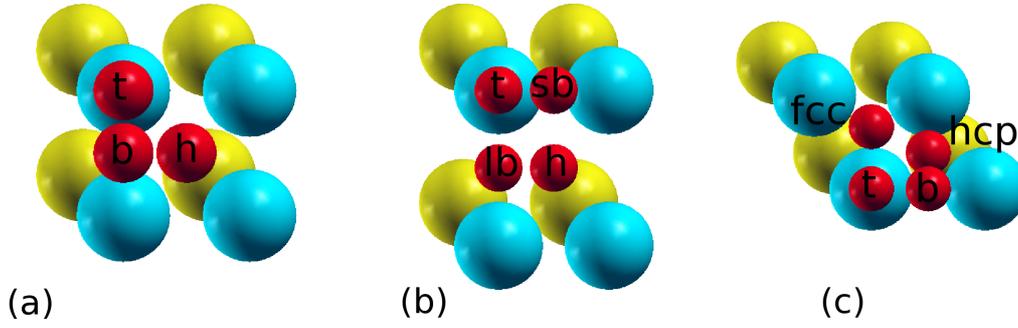


FIG. 2.7: Représentation des sites de haute symétrie pour l’adsorption de Li et H sur a) Pt(001), b) Pt(110) et c) Pt(111) : t; top, h; hollow, lb; long bridge, sb; short bridge, *hcp* et *fcc*.

2.4.2 Énergie d’adsorption

Les calculs d’énergie totale permettent d’accéder à l’énergie d’adsorption de l’atome définie par ([50])

$$E_{ads} = E_{at/slab} - (E_{at} + E_{slab}), \quad (2.4)$$

où $E_{at/slab}$ désigne l’énergie totale du système (atome+ slab), E_{at} l’énergie de l’atome isolé et E_{slab} l’énergie totale du slab. Le système obtenu après adsorption est d’autant plus stable que l’énergie d’adsorption est négative⁶.

Il faut donc calculer toutes les énergies totales $E_{at/slab}$, E_{at} , E_{slab} avec les mêmes paramètres de simulation (même énergie de coupure et même nombre de points k en particulier⁷).

Après avoir déterminé l’énergie totale du lithium isolé, nous avons mené les calculs en laissant relaxer l’adsorbat, le plan de surface et celui de la subsurface de chaque slab. Nous avons fait une série de tests consistant à relaxer uniquement les plans de surfaces ; la différence d’énergie d’adsorption entre ces deux calculs dépasse 0.1 eV. Pour chaque site, nous avons déterminé l’énergie totale du système correspondant aux interactions entre

⁶car telle qu’elle est définie, l’énergie d’adsorption E_{ads} est toujours négative si la valeur absolue de $E_{at/slab}$ est supérieure à celle de $(E_{at} + E_{slab})$ et c’est ce qui correspondrait donc à une stable adsorption de l’atome sur le slab.

⁷les calculs ont été tous menés avec une énergie de coupure de 400 eV et un nombre de points k de (6×6×1) pour les surfaces Pt(001) et Pt(111) et de (8×8×1) pour la surface Pt(110).

l'atome du lithium et ce point précis de la surface. Le calcul se fait de manière itérative en déplaçant à chaque étape l'atome du lithium afin de résoudre l'équation de Schrödinger. Le comportement du système est similaire quelle que soit la position considérée. Dès que l'éloignement de l'atome est suffisant, l'énergie du système tend vers celle du slab de platine seul et celle de l'atome seul. En revanche, lorsque la distance diminue, de fortes interactions apparaissent et diffèrent selon le site considéré. Les énergies d'adsorption calculées pour les différents sites d'adsorption sur les trois surfaces de platine, sont rassemblées dans le tableau 2.2

<i>Site</i>	<i>d'adsorption</i>	Pt(001)	Pt(110)	Pt(111)
<i>hollow</i>	<i>cfc</i>	-1.003	-0.965	-0.907
	<i>hcp</i>			-0.905
<i>bridge</i>	<i>lb</i>	-0.849	-0.913	-0.776
	<i>sb</i>		-0.715	
<i>top</i>		-0.667	-0.585	-0.586

TAB. 2.2: Énergies d'adsorption (eV) du lithium sur les surfaces du platine de faible indices, calculées pour les sites de haute symétrie : hollow, bridge et top.

D'après les résultats du tableau 2.2, nous observons que les énergies d'adsorption obtenues par les calculs indiquent que l'interaction du lithium avec les surfaces du platine est très importante et que le site hollow est le plus stable sur les trois surfaces. Le site hollow diffère géométriquement d'une surface à une autre ; sur Pt(111) l'atome du lithium a trois premiers proche voisins d'atomes de surface de platine alors que sur Pt(001) et Pt(110) ; il est lié à quatre atomes de platine. Sur la surface Pt(111), on note le léger avantage énergétique du site ternaire *cfc* par rapport à l'autre site ternaire *hcp*. Il est connu que les atomes alcalins préfèrent usuellement le site d'adsorption hollow sur les surfaces *cfc*(001) des métaux [89, 90, 91]. D'autre part, il s'avère que les énergies d'adsorption obtenues suggèrent qu'il y a chimisorption du lithium sur les surfaces du platine et que l'adsorption est énergiquement plus favorable sur la surface Pt(001).

Il est à noter que dans le cas de systèmes où il y a physisorption, les interactions de van der Waals intervenant sont connues pour être mal décrites par la DFT [92]. Ceci est dû, en fait, à l'indisponibilité de codes calculs qui mettent en application des fonctionnelles non-locales, décrivant les intractions de van der Waals [93]. Il faut noter que les fonctionnelles locale (LDA) et semi-locale (GGA), donnent des résultats satisfaisants dans le cas des systèmes chimiquement liés. Cependant, Lee *et al.* [94] ont étudié récemment la physisorption de la molécule H₂ sur les surfaces Cu(111), Cu(100) et Cu(110) et ont

montré que l'implémentation de la fonctionnelle non-locale vdW-DF2 (correction portée à la formulation de la DFT), donne des courbes d'énergie potentielle et des niveaux de puits de potentiels proches de ceux obtenus expérimentalement avec la méthode REBD (Resonant Elastic Backscattering Diffraction). Dans une étude très récente, Puisto *et al.* [95] ont montré que l'inclusion des interactions vdW rapporte des barrières, de dissociation de la molécule H₂ sur Ru(0001), plus élevées que leurs correspondantes calculées sans vdW, et ce, sur tous les sites de haute symétrie considérés.

D'une manière simple, on peut dire qu'un adsorbat va diminuer la symétrie de l'environnement dans lequel se trouvent les atomes superficiels du substrat. Ainsi, la contraction entre les premières couches atomiques, que l'on observe couramment dans le cas des surfaces métalliques, décroît à mesure que le taux de couverture de l'adsorbat augmente. Dans certains cas, celui de l'adsorption de H sur Cu(110) [96] par exemple, la contraction s'annule et on observe même l'effet inverse : une dilatation de l'espacement entre les premières couches du substrat.

Dans ce cas, nous avons observé que le dépôt du lithium a induit des déformations importantes sur les surfaces (001), (110) et (111) du platine. Pour les deux surfaces ouvertes Pt(001) et Pt(110), le plan de surface a relaxé vers l'extérieur et l'adhésion du lithium a réduit la contraction de la première distance interplans de -15.32 % à -11.4 % pour Pt(110) et de -2.21 % à -1.5 % pour Pt(001). Pour Pt(111), la dilataion de la distance entre les deux premiers plans a augmenté de +0.87 % à +1.9 % après l'adsorption du lithium.

2.5 Adsorption de l'hydrogène atomique

Dans cette partie, nous allons étudier l'adsorption de l'hydrogène sur les surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111). Cette étape constitue la deuxième phase des études préliminaires préparant le test de l'adsorption de l'hydrogène sur les surfaces du platine avant et après l'adhésion du lithium.

2.5.1 Contexte expérimental et théorique

La molécule d'hydrogène H₂ est probablement l'un des systèmes les plus simples étudiés dans les processus catalytiques. L'adsorption de H sur les métaux de transition a fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques.

En raison du rôle central du platine comme catalyseur dans les réactions d'hydrogénation, l'interaction de l'hydrogène avec les surfaces de Pt a été étudiée expérimentalement

de façon intensive. En effet, l'adsorption de H sur Pt(111), Pt(110) et Pt(001) a été étudiée par des techniques LEED [97, 98], HREELS [99], LERS [100], UPS [101] et calorimétriques [102]. L'adsorption dissociative de l'hydrogène sur Ir(111) a été étudiée par spectrométrie HREELS [103]. De même, l'adsorption de H sur la surface de Ni(111) a été étudiée en utilisant des techniques TDS, LEED, AES, EELS et des techniques de diffraction optique [104, 105].

Sur le plan théorique, de nombreux travaux ont été réalisés sur l'adsorption de l'hydrogène sur les métaux de transition. Nordlander *et al.* [106] ont étudié l'adsorption de H sur les surfaces de Ni(111), Ni(100), W(100) et W(110) en utilisant la théorie semi-empirique du milieu effectif (*Effective Medium Theory*). Kresse et Hafner [107] ont utilisé le code *ab initio* VASP pour étudier l'adsorption de H sur Ni(110) et Ni(100). Greeley et Mavrikakis [108], dans leur étude DFT sur l'adsorption de la diffusion de l'hydrogène en surface et en subsurface de Ni(111), ont confirmé la tendance de prédilection de l'hydrogène pour les sites ternaires. En utilisant la méthode d'orbitales localisées combinée à la technique de *slab*, Bullett et Cohen [109] ont étudié l'adsorption de H sur Pt(001). Petersen *et al.* [110] ont étudié l'adsorption de H sur Pt(110) et leurs travaux montrent que le site ponté est plus stable parmi les 11 sites étudiés dans une maille (1×2). Jiang et Carter [111] effectuent des calculs sur l'adsorption de H sur Fe(110) en fonction des sites d'adsorption. Pour des taux de couverture de 0.25 et 1, ils trouvent des énergies d'adsorption qui varient respectivement, de -0.55 eV à -0.72 eV, et de -0.48 eV à -0.63 eV. Des travaux théoriques ont été effectués sur l'adsorption d'hydrogène sur la surface (111) du nickel en vue d'élucider la nature d'interaction entre H et le substrat. Muscat *et al.* [113, 114] ont montré que deux atomes d'hydrogène adsorbés sur des sites ternaires voisins *hcp* et *cfc* ou sur des sites ternaires de même nature (*hcp* ou *cfc*) forment un système stable, à condition que les deux atomes d'hydrogène ne soient séparés que par un atome du nickel. Mais dans le cas où les deux sites ternaires se trouvent de part et d'autre d'une liaison Ni-Ni, l'interaction entre les deux atomes d'hydrogène devient fortement répulsive provoquant ainsi une instabilité des fragments adsorbés. Papoian *et al.* [115] ont utilisé le modèle de Hückel pour calculer les énergies d'adsorption de H sur Pt(111). Des calculs *DFT* ont été également développés sur la chimisorption de H sur Pt(111) par Liu *et al.* [116], Légaré [47], Ford *et al.* [117], et Faglioni et Goddard [118].

2.5.2 Géométries, sites de préférence et énergies d'adsorption

Dans nos calculs sur l'adsorption de l'hydrogène, nous avons utilisé la même énergie cinétique de coupure de 400 eV pour la base d'ondes planes. Celle-ci est suffisante pour la

convergence des énergies totales des surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111) et des adsorbats. Nous avons vérifié que les propriétés structurales de la molécule H₂ sont bien reproduites. Nous avons calculé l'énergie totale de la molécule H₂ en phase gazeuse en la plaçant dans une boîte cubique de 12 Å. Le tableau 2.3 compare les longueurs de liaison H-H (d_{H-H}) des différentes études théoriques ([119], [111], [107]) et expérimentale [120].

Notre travail	Moussounda [46]	Lai <i>et al.</i> [119]	Jiang <i>et al.</i> [111]	Kresse <i>et al.</i> [107]	Expérience [120]
0.7558 Å	0.7557 Å	0.7488 Å	0.7520 Å	0.7500 Å	0.7414 Å

TAB. 2.3: Comparaison entre notre paramètre structural calculé et plusieurs autres études théoriques et expérimentale pour H₂ libre.

Nous observons que ces valeurs sont sensibles au type d'approximations utilisées pour décrire les interactions électron-ion dans la molécule H₂. Lai *et al.* [119], Jiang et Carter [111] et Kresse et Hafner [107] décrivent l'interaction électron-ion par des potentiels PAW (*Projected Augmented Wave*) différents des pseudopotentiels de Vanderbilt utilisés ici. Toutefois, la valeur d_{H-H} que nous avons calculé est en accord raisonnable avec les calculs précédents [119, 111, 107] et l'expérience [120]. Cette valeur est en très bon accord avec celle trouvée par Moussounda [46].

2.5.3 Énergie d'adsorption et paramètres structuraux

Nous avons déterminé l'énergie d'adsorption et les paramètres structuraux de l'hydrogène, pour les sites de haute symétrie sur les surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111). Il suffira de remplacer Li par H dans la figure (2.7). Pour la cellule (2×2) considérée, nous avons utilisé des densité de points k égales à (6×6×1) pour les surface Pt(001) et Pt(111) et (8×8×1) pour la surface Pt(110).

Pour les différents sites, l'énergie d'adsorption (E_{ads}) de l'hydrogène se calcule à partir de la formule suivante [109, 47] :

$$E_{ads} = E_{H/Pt} - (E_{H_2}/2 + E_{Pt}), \quad (2.5)$$

où $E_{H/Pt}$ représente l'énergie totale du *slab* des surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111) après adsorption de l'atome d'hydrogène, E_{Pt} l'énergie totale du *slab* de surfaces de platine libres et E_{H_2} l'énergie totale de la molécule H₂ isolée.

Dans les phases d'optimisation de l'hydrogène, nous avons trouvé que le site hollow (h) est très instable sur les surfaces Pt(001) et Pt(110). L'atome H sur ce site se dirige toujours vers le site ponté. Les énergies d'adsorption (E_{ads}) calculées sont représentées dans

le tableau 2.4. Nous allons exploiter les résultats de nos calculs en commençant par une analyse de l'énergie d'adsorption de l'hydrogène. Dans le tableau 2.4, on note que le site bridge est clairement le plus stable sur les surfaces Pt(001) et Pt(110) (-0.647 eV et -0.548 eV, respectivement) par rapport au site top (-0.424 eV et -0.505 eV, respectivement). Le site hollow (h) s'est avéré instable sur Pt(001) ; encore très instable sur la surface Pt(110). Pour un taux de couverture de 0.25, Moussounda⁸ [46] a étudié l'adsorption de H/Pt(100) et trouve pour le site bridge une valeur d'énergie d'adsorption de -0.610 eV et pour le site top une énergie de -0.390 eV.

<i>Site</i>	<i>d'adsorption</i>	Pt(001)	Pt(110)	Pt(111)
<i>hollow</i>	<i>fcc</i>	-0.295 -0.223 [123]	-0.002	-0.461 -0.490 [47] -0.477 [121]
<i>hollow</i>	<i>hcp</i>			-0.446 -0.450 [47] -0.450 [121]
<i>bridge</i>		-0.647 -0.610 [46] -0.575 [123]	-0.548 -0.640 [110] -0.590 [98]	
<i>top</i>		-0.424 -0.390 [46] -0.371 [123]	-0.505	-0.344 -0.450 [121]

TAB. 2.4: Energies d'adsorption (eV) de l'hydrogène adsorbé sur les surfaces du platine (dans les configurations les plus stables) avec plusieurs autres valeurs théoriques et expérimentales. Sur Pt(110), le site bridge le plus stable est le *long-bridge*.

En fait, les calculs effectués par Moussounda [46] et les nôtres ont été effectués avec le même code (DACAPO) ; la petite différence d'énergie entre nos résultats et les siens est imputable à un nombre de plans qui forment le slab (Moussounda a considéré un slab de quatre plans).

D'autres valeurs sont obtenues par Nave *et al.* [123] pour les sites de haute symétrie (hollow, bridge et top) sur Pt(001) ; ils trouvent des résultats assez comparables aux nôtres (-0.223, 0.575 et -0.371 eV, respectivement). Pour le site ponté sur Pt(110), une valeur de -0.640 eV a été rapportée par Peterson *et al.* [110]. Cette dernière valeur est inférieure à celle que nous avons calculé ; mais néanmoins proche de la valeur expérimentale (-0.590 eV) [98]. Pour le système H/Pt(111), des résultats similaires aux notres, ont été retrouvés

⁸Moussounda a étudié l'adsorption de H/Pt(100) pour ces différents taux de couverture : 0.25, 0.5, 0.75 et 1.0.

par Légaré [47] pour les sites *cfc* et *hcp* (-0.490 et -0.450 eV, respectivement). En utilisant le même nombre de plans formant le slab Pt(111)⁹ que dans ce présent travail, Watson *et al.* [121] trouvent des valeurs (-0.477, -0.450 et -0.450 eV) en raisonnable accord avec nos résultats pour les sites *cfc*, *hcp* et *top*, respectivement. Ces auteurs trouvent que le site *top* est le plus stable quand ils utilisent des slabs de trois plans. Ford *et al.* [117] et Légaré [47] ont  etudi e l'adsorption de H/Pt(111) au taux de couverture de 0.25. Ces travaux aboutissent à des énergies similaires à celles que nous avons trouv e. Pour les sites ternaires *cfc* et *hcp*, Ford *et al.* [117] et Légaré [47] obtiennent des valeurs respectives -0.45 eV et -0.49 eV pour le site *cfc*, -0.42 et -0.45 eV pour le site *hcp*.

Les distances d_{H-Pt} calculées pour les différentes configurations étudiées sont représentées dans le tableau 2.5. Pour les sites *top* et *bridge*, les distances d_{H-Pt} optimisées sont 1.57 et 1.76 À, respectivement, sur la surface Pt(001) et 1.58 et 1.77 À, respectivement, sur la surfaces Pt(110). Moussounda *et al.* [52] ont trouv e des valeurs identiques aux nôtres pour les sites *bridge* et *top* dans le système H/Pt(001) (1.57 et 1.76 À, respectivement). En utilisant le code *ab initio* VASP, Nave *et al.* [123], obtiennent une distance de 1.57  A pour le site apical sur Pt(001).

Site	<i>d'adsorption</i>	Pt(001)	Pt(110)	Pt(111)
<i>hollow</i>	<i>cfc</i>			1.87
				1.87 [115]
				1.88 [121]
	<i>hcp</i>			1.85
				1.87 [115]
				1.88 [121]
				1.78 \mp 0.08 [100]
<i>bridge</i>		1.76 1.76 [52]	1.77	
<i>top</i>		1.57	1.58	1.57
		1.57 [52]		1.56 [122]
		1.57 [123]		1.56 [124]
				1.57 [115, 121]

TAB. 2.5: la distance H-Pt (en  A) pour l'hydrogène adsorbé sur les surfaces du platine avec plusieurs autres valeurs théoriques et expérimentale.

Pour H/Pt(111), nous avons trouv e des distances Pt(111)-H de 0.91, 0.86 et 1.57  A pour les sites *cfc*, *hcp* et *top*, respectivement, correspondants à des distances d_{H-Pt} de 1.87, 1.85 et 1.57 À, respectivement. Comme pour les énergies d'adsorption, il n'y a pas de différence significative entre la distance d_{H-Pt} des deux sites *cfc* (1.87 À) et *hcp* (1.85  A). Ceci explique les valeurs voisines des énergies d'adsorption des sites *cfc* et *hcp*. Nos

⁹ cinq plans par *slab*.

résultats sont en bonne concordance avec d'autres études théoriques [122, 124] qui trouvent des distances surface-H de 0.93, 0.93 et 1.56 Å [122] et 0.91, 0.91 et 1.56 Å [124] pour les sites d'adsorption *fcc*, *hcp* et *top*, respectivement. Des calculs DFT donnent des distances d_{H-Pt} proches des nôtres (1.87, 1.87 et 1.57 Å) [115] et (1.88, 1.88 et 1.57 Å) [121] pour les sites *fcc*, *hcp* et *top*, respectivement. Expérimentalement, une distance de 1.78 (8) Å [100] a été estimée en utilisant la technique LERS pour déterminer les positions de légers adsorbats sur les surfaces monocristallines. Cette valeur concorde bien avec celle que nous avons trouvée pour les site *hcp*.

2.6 Coadsorption du lithium et de l'hydrogène atomique

Dans les deux dernières parties, les calculs ont montré, d'une part, que l'atome du lithium est plus stable sur le site hollow des trois surfaces du platine. D'autre part, l'hydrogène atomique préfère les sites ternaires avec un léger avantage énergétique pour le site *fcc* sur *hcp* sur Pt(111) ; mais s'adsorbe sur les sites apical et ponté des surfaces Pt(001) et Pt(110). Maintenant, nous étudions les espèces atomiques Li et H conjointement adsorbés sur les surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111).

2.6.1 Énergies d'adsorption et structures géométriques

Nous consacrons cette section à l'étude énergétique et aux paramètres structuraux des espèces coadsorbées. Nous avons entrepris les calculs d'optimisation géométrique et de variation d'énergie d'adsorption, en utilisant les mêmes critères de convergence que dans les calculs précédents. L'atome du lithium est toujours placé sur le site hollow (ou le site *fcc* pour Pt(111)) et nous cherchons à déterminer les sites de la coadsorption de l'hydrogène atomique. La figure (2.8) représente les différents sites de coadsorption de Li et H sur les surfaces Pt(111), Pt(001) et Pt(110). Sur Pt(111), nous distinguons trois sites de coadsorption pour l'hydrogène : *top* (*t*), *hcp* et *fcc* (voir figure (2.8 -a)). Sur la figure (2.8 -b), nous avons représenté les cinq sites de coadsorption explorés pour l'adsorption de H sur la maille (2×2) des surfaces Pt(001) et Pt(110). Pour le site d'adsorption hollow de l'hydrogène sur Pt(001), on distingue deux sites : *Hh1* et *Hh2* ; le premier a deux second proches voisins de Li à une distance 2.83 Å, l'autre a quatre second proches voisins de Li mais à une distance 4.004 Å.

Pour le site bridge de H nous avons distingué également deux sites : *Hb1* et *Hb2* ; le premier a un premier proche voisin de Li à une distance de 1.415 Å, le second a deux second proches voisins de Li à une distance 3.16 Å.

Pour le site top de H nous en distinguons qu'un seul site Ht qui a toujours un atome de Li comme ppv à une distance de 2.002 Å.

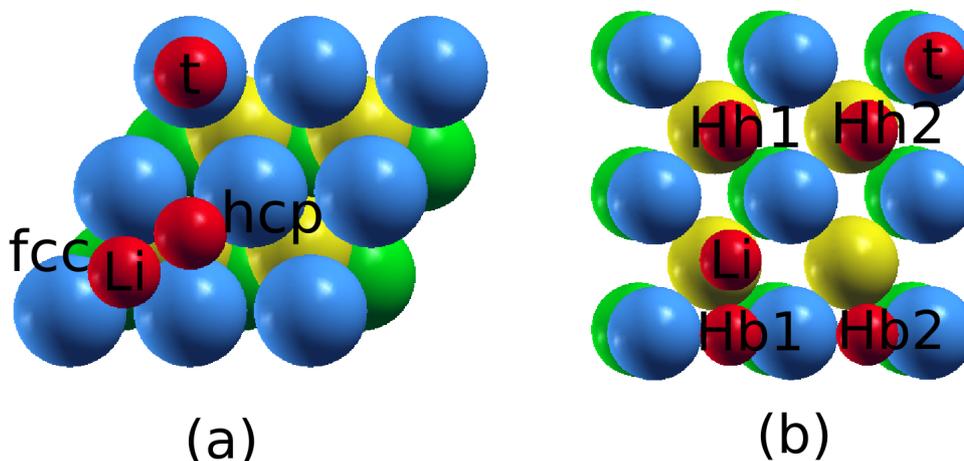


FIG. 2.8: Représentation des sites de haute symétrie pour la coadsorption de Li et H sur a) Pt(111) et b) Pt(001) et Pt(110).

Les résultats de la coadsorption de Li et H sur les surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111) sont portés sur la tableau 2.6.

		Pt(001)	Pt(110)	Pt(111)
$Li - cfc$	$Hh1$	-0.278	-0.009	
	$Hh2$	-0.320	-0.009	
$Li - cfc$	$Hb1$	-0.429	-0.596	
	$Hb2$	-0.659	-0.646	
$Li - cfc$	$Htop$	-0.468	-0.622	
$Li - cfc$	$Hcfc$			-0.362
	$Hhcp$			-0.433

TAB. 2.6: Énergies d'adsorption en eV de Li et H coadsorbés sur les surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111).

Les résultats de l'optimisation des systèmes (H+Li)/Pt(001) et (H+Li)/Pt(110) montrent donc que l'hydrogène initialement sur le site ($Hh1$) ou le site ($Hh2$) se déplace toujours vers le site ($Hb2$). Notons tout de même qu'entre les deux positions hollow possibles, la plus favorable pour une adsorption serait celle où le lithium semble être plus éloigné de l'hydrogène coadsorbé. Nous remarquons dans le tableau (2.6) que les configurations ($Li - cfc, Hb1$) et ($Li - cfc, Htop$) ont des énergies d'adsorption importantes mais la paire ($Li - cfc, Hb2$) est la plus stable. Cette dernière est plus stable que l'autre position

bridge de H (*Hb1*) où H est plus proche de Li. En comparant les configurations *Li – H*, on remarque que les plus favorables sont celles où la répulsion entre les deux atomes Li et H est moindre. Nous constatons sur le tableau 2.6 le léger avantage énergétique de la configuration (*Li – cfc, H – hcp*) sur l’autre configuration (*Li – cfc, H – cfc*) pour la coadsorption de Li et H sur la surface Pt(111).

Nous présentons, sur le tableau 2.7, les paramètres structuraux du lithium et de l’hydrogène atomique coadsorbés sur la surface Pt(111).

<i>Configuration</i>	<i>Li – surface(Pt)</i>	<i>H – surface(Pt)</i>
<i>Li – cfc, H – cfc</i>	2.66	1.85
	2.68*	1.87*
<i>Li – cfc, H – hcp</i>	2.68	1.85
	2.68*	1.85*

TAB. 2.7: Paramètres structuraux en Å de Li et H coadsorbés sur Pt(111). Les valeurs comportant un asterix représentent celles des espèces adsorbées seules sur les mêmes sites.

La distance Li-surface(Pt) dans la configuration (*Li – cfc, H – hcp*) est en cohérence avec celle trouvée dans le cas d’adsorption de Li seul sur la surface (111) du platine. Lorsque les deux coadsorbats sont dans des sites de coordination différents (l’un *cfc*, l’autre *hcp*), la distance H-surface(Pt) est essentiellement la même que pour H adsorbé isolament. Ceci correspond au cas où la répulsion entre coadsorbat est faible.

Par contre lorsque les deux coadsorbats sont en site ternaire *cfc*, nous constatons une augmentation de la distance Li-surface et une diminution de la distance H-surface. C’est dans cette situation que la répulsion est la plus importante.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la coadsorption du lithium et de l’hydrogène atomique sur les trois surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111). Dans un premier temps, nous avons étudié l’adsorption du lithium puis de l’hydrogène en considérant tous les sites de haute symétrie sur les surfaces de platine. Pour le lithium, les énergies d’adsorption obtenues indiquent que le site hollow est le plus stable sur les trois surfaces et leurs valeurs suggèrent une chimisorption. Dans les phases d’optimisation de l’hydrogène, nous avons trouvé que le site hollow est très instable. L’atome H sur ce site se dirige toujours vers le site bridge. Nous avons optimisé, dans une deuxième étape, les systèmes (Li+H)/Pt et les résultats ont montré que l’hydrogène initialement sur les sites hollow (*Hh1*) et (*Hh2*) se déplace toujours vers le site bridge (*Hb2*) des systèmes (H+Li)/Pt(001) et (H+Li)/Pt(110).

Ceci signifie l'absence de minima d'énergie sur les sites hollow même après l'adhésion du lithium. Notons tout de même qu'entre les deux positions bridge possibles, la plus favorable pour une adsorption serait celle où le lithium semble être plus éloigné de l'hydrogène coadsorbé. En comparant les configurations Li-H, on remarque que les plus favorables sont celles où la répulsion entre les deux atomes Li et H est moindre. Nous avons constaté le léger avantage énergétique de la configuration ($Li - cfc, H - hcp$) sur l'autre configuration ($Li - cfc, H - cfc$) pour la coadsorption de Li et H sur la surface Pt(111). Par ailleurs, nous avons fait, en dernier lieu, l'analyse des paramètres structuraux qui a montré que lorsque les deux coadsorbats sont dans des sites de coordination différents (l'un cfc , l'autre hcp), la distance H-surface(Pt) est essentiellement la même que pour H adsorbé isolament. Ceci correspond au cas où la répulsion entre coadsorbats est faible. Par contre, lorsque les deux coadsorbats sont en site ternaire cfc , nous constatons une augmentation de la distance Li-surface et une diminution de la distance H-surface; c'est dans cette situation que la répulsion est la plus importante.

Chapitre 3

Propriétés électroniques des surfaces de platine avec (et sans) adsorbats

3.1 Analyse des structures électroniques

Pour mieux élucider la nature de l'interaction entre les adsorbats Li et H, nous avons analysé l'évolution de la structure électronique à travers la densité d'états locale (LDOS).

3.1.1 Densité d'états locale du lithium

Comme nous l'avons souligné au chapitre précédent, l'atome de lithium est chimisorbé sur le site hollow des trois surfaces du platine. Cependant, nous avons procédé à l'analyse des densités d'états locales (LDOS) du platine dans les trois systèmes Li/Pt(001), Li/Pt(110) et Li/Pt(111). Nous allons nous contenter dans cette section de faire l'analyse de la densité d'états locale du lithium adsorbé sur la surface Pt(001). Ce choix est motivé par le fait que l'énergie d'adsorption de Li est plus importante sur cette surface que sur les deux autres. Nous allons étudier d'abord les LDOS de l'atome isolé du lithium, celles-ci seront comparées aux LDOS de l'atome de lithium adsorbé sur Pt(001).

On remarque sur la figure (3.1) qu'il y a un grand changement entre la LDOS du lithium isolé et celle de Li adsorbé. Nous remarquons que les états d'énergie localisés de l'atome isolé, se retrouvent redistribués de façon continue sur un domaine d'énergie de 12 eV. Notons la forte diminution de l'intensité des pics situés à 0.1, 1.9 et 3.6 eV. Nous remarquons également une forte diminution du nombre d'états au voisinage du niveau de Fermi; ce qui traduit la forte interaction entre les bandes du lithium et les bandes d'orbitales des atomes du *slab* du platine. Ceci confirme le caractère chimique de l'interaction entre le lithium et la surface du platine.

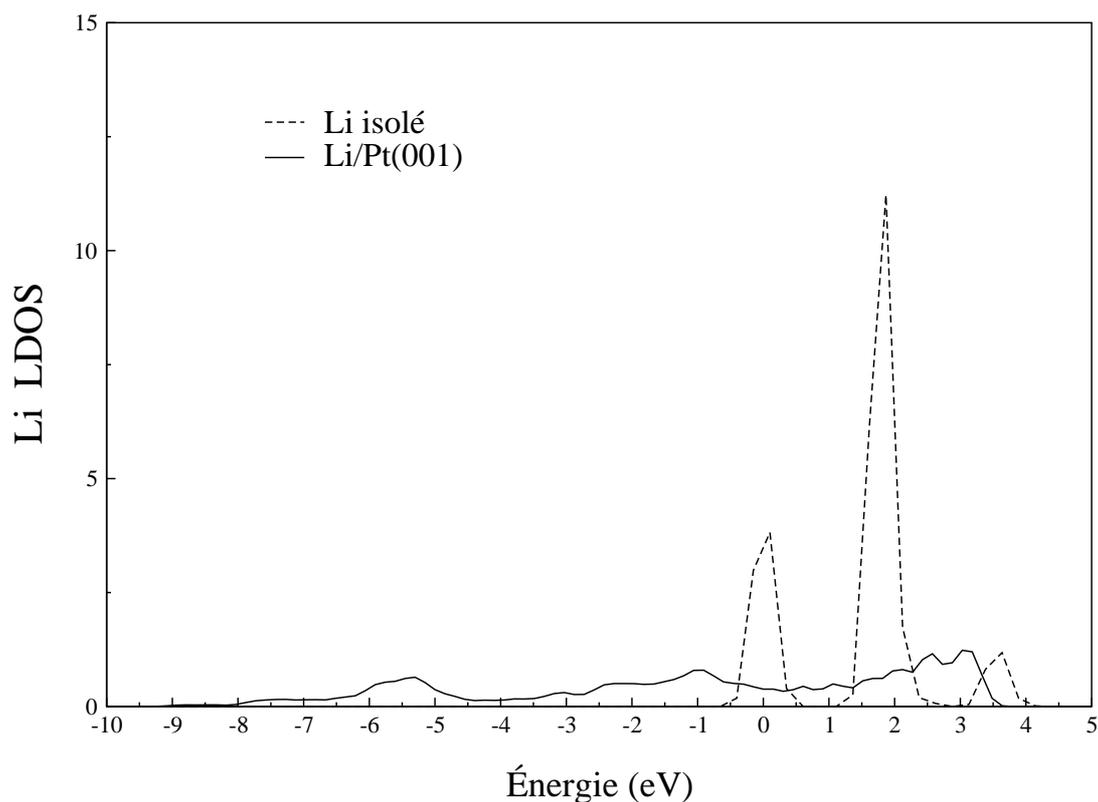


FIG. 3.1: LDOS projetée sur l'orbitale s de Li adsorbé (en trait continu) et Li isolé (en pointillés). Le niveau de Fermi de la surface Pt(001) avec adsorbat se trouve à 0 eV.

3.1.2 Densité d'états locale de l'hydrogène

Dans cette section nous avons choisi de représenter les LDOS de l'hydrogène adsorbé sur la surface Pt(110). Nous comparerons les structures électroniques de l'hydrogène adsorbé en site top ou en site bridge avec celles d'un atome d'hydrogène de la molécule H_2 libre.

Structures électroniques de la LDOS $1s$ de H en site top

Nous analysons d'abord des structures électroniques de l'hydrogène adsorbé en site top. Sur la figure (3.2 -a), nous avons représenté la LDOS de la bande $1s$ de H/Pt et de H dans H_2 libre.

Après l'adsorption, nous remarquons une disparition complète des états distribués de façon continue de 6 à 8.4 eV y compris le pic à 6.5 eV. Dans H/Pt, on a des états distribués de façon continue de -8.6 eV à +3.6 eV avec plusieurs maxima intermédiaires. Ceci s'explique par un fort mélange entre la bande $1s$ de H et les bandes des atomes de surfaces, particulièrement avec les orbitales s et d_{zz} , comme nous le verrons dans l'analyse des LDOS des atomes de surfaces de platine.

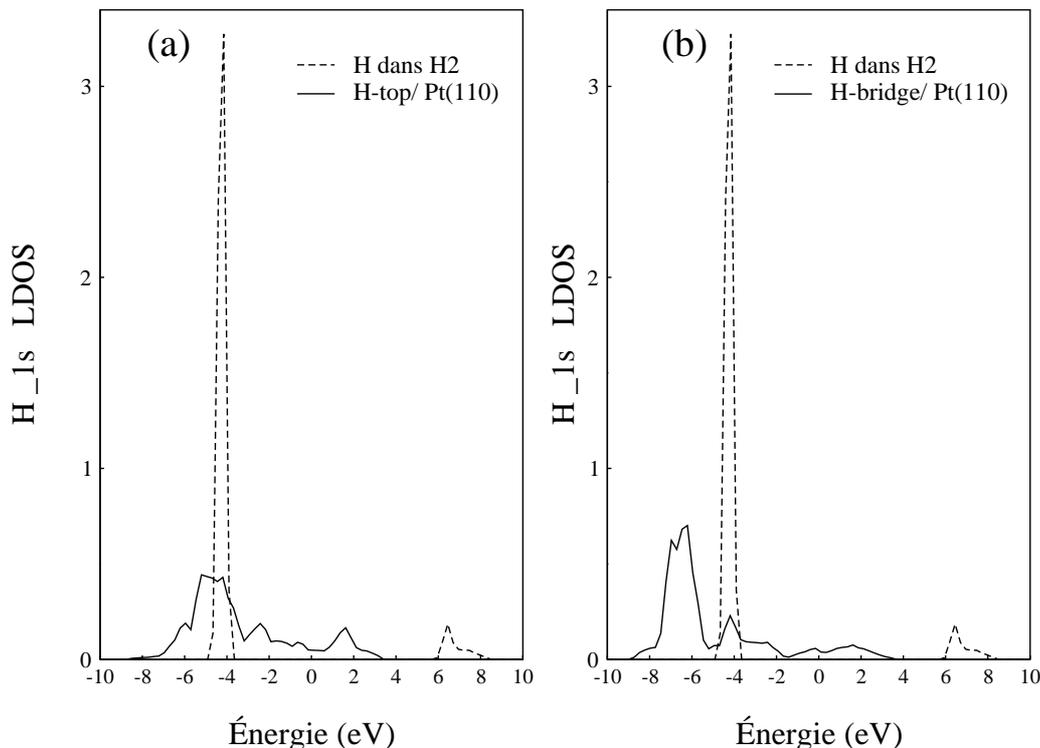


FIG. 3.2: LDOS projetée sur l'orbitale $1s$ de a) H en site top (en trait continu) et H dans H_2 libre (en trait discontinu). b) H en site bridge (en trait continu) et H dans H_2 libre. Le niveau de Fermi de la surface Pt(001) avec adsorbat se trouve à 0 eV .

Structures électroniques de la LDOS $1s$ de H en site bridge

Sur la figure (3.2 -b), nous présentons la LDOS de l'hydrogène correspondant à H/Pt en site bridge et H dans H_2 libre. On peut tout de suite remarquer que l'évolution de cette LDOS est semblable à celle du site top. Après adsorption, les états compris entre 5.8 et 8.4 eV ont complètement disparu et les états sont redistribués de façon quasi continue entre -8.9 et $+3.5 \text{ eV}$. Le même argument concernant le recouvrement important entre la bande $1s$ de H et les bandes de Pt de surface, reste valable mais l'interaction se fait essentiellement avec les bandes s des atomes de Pt, comme nous le verrons dans l'analyse des LDOS de Pt. On peut noter une stabilisation plus importante des états de H que dans le site top car, en effet, le centre de gravité de la LDOS de H après adsorption en site bridge se déplace de $\sim 2.3 \text{ eV}$ vers les basses énergies, tandis que celui de la LDOS de H, adsorbé en site top, se déplace de $\sim 0.43 \text{ eV}$.

3.1.3 Structures électroniques des atomes Pt dans les systèmes Li/Pt

Dans cette section, nous discutons les structures électroniques des atomes de surfaces du platine avant et après l'adhésion du lithium. L'analyse des LDOS a montré que les orbitales des atomes du platine ont subi d'importantes modifications après adsorption du lithium sur les trois surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111).

La figure (3.3) représente les LDOS des orbitales d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} , d_{xx-yy} et d_{zz} des atomes de surface Pt(111). On remarque le décalage des centres de gravité de toutes les LDOS de 0.2 eV après l'adhésion du lithium. Ce qui a été observé pour les LDOS d se confirme à travers l'étude des densités d'états totale d (figure 3.3 -f). Nous remarquons que la d_{zz} est fortement modifiée : décalage de son centre de gravité de 0.2 eV et la diminution de pic situé au voisinage du niveau de Fermi. Sur les orbitales d_{xy} et d_{xx-yy} , nous constatons une augmentation de l'intensité des pics situés au niveau de Fermi. Ceci s'explique par le mélange des orbitales des atomes de platine avec les bandes du lithium.

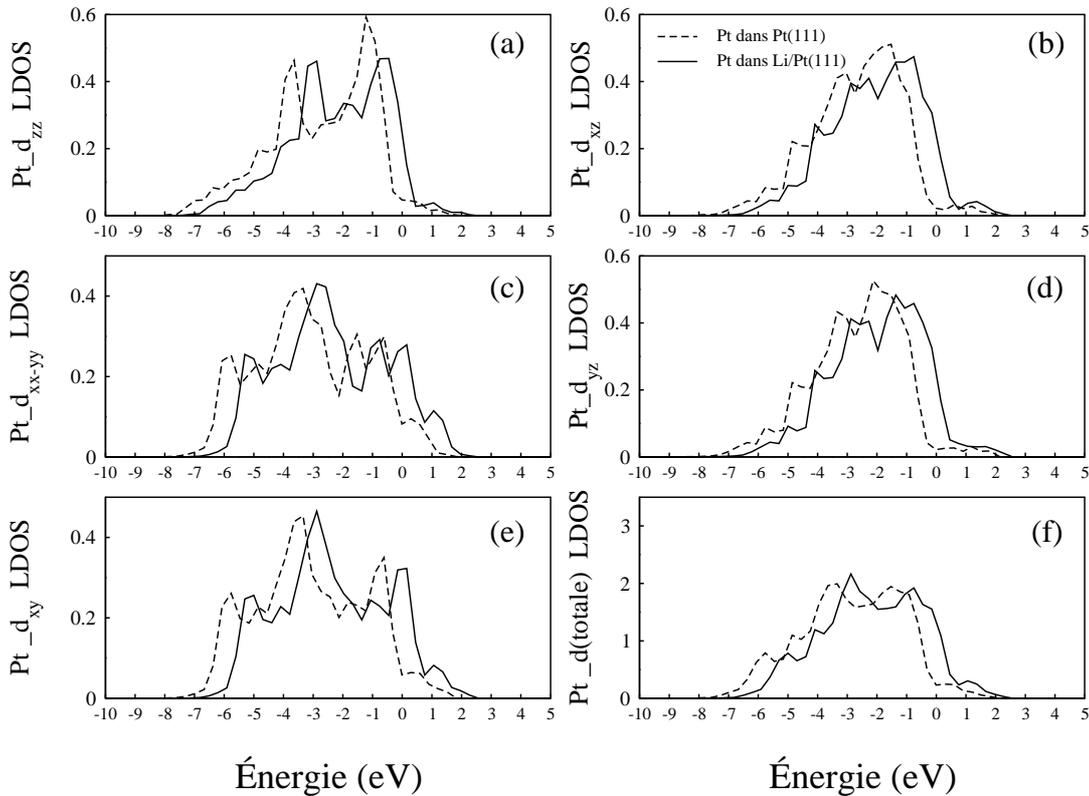


FIG. 3.3: LDOS projetée sur les orbitales d du Pt. les traits pleins représentent les états après adsorption. Les traits en pointillés sont ceux de la surface Pt(111) propre. Le niveau de Fermi de la surface Pt(111) avec adsorbant se trouve à 0 eV .

3.1.4 Densité d'états locale des atomes de surfaces du platine après adsorption de l'hydrogène

Nous comparerons les structures électroniques des bandes de Pt de surfaces Pt(001) et Pt(110) pour l'adsorption de H en site top ou en site bridge avec celles de Pt des surfaces propres. Pour l'adsorption de H sur Pt(111), nous représentons les LDOS correspondant à la configuration la plus stable *Hcfc*.

LDOS Pt après adsorption de H sur Pt(001) et Pt(110) en site bridge

L'analyse des LDOS des atomes des surfaces Pt(001) et Pt(110) après l'adsorption de l'hydrogène en site bridge, a montré que les bandes les plus modifiées sont de type s, les autres n'ont montré que de très faibles modifications. Cependant, nous avons représenté sur la figure (3.4) les LDOS des orbitales s des atomes de platine des surfaces Pt(001) et Pt(110). Sur la figure (3.4 -a), nous remarquons que la LDOS correspondant à H en site bridge pour l'atome de platine sur Pt(001) a subi d'importantes modifications. On note un déplacement du centre de gravité de cette bande de 1.4 eV vers les basses énergies. Nous remarquons l'apparition d'un pic de résonance à -5.1 eV et une forte diminution du pic situé à -5.3 eV. Ceci traduit le fort mélange entre la bande s des atomes de Pt(001) et la bande 1s de l'hydrogène. De plus, on note une diminution du nombre d'états dans l'intervalle -2 – 3.6 eV. L'interaction de la bande 1s de H avec la bande s du platine est plus forte dans le cas de H en site bridge que dans le cas de H en site top comme nous le verrons dans ce qui suit. Rappelons que le site bridge est le plus stable.

La figure (3.4 -b) montre que la bande s de l'atome Pt de surface Pt(110) a subi une forte modification : nous remarquons que le pic situé à -5.1 eV dans le cas de la surface propre, passe à -6.9 eV en présence d'adsorbat, il diminue en largeur mais augmente en intensité. Par ailleurs, nous constatons une diminution de nombre d'états situés au dessus du niveau de Fermi. On note également un décalage du centre de gravité de cette bande vers les basses énergies, beaucoup plus prononcé que celui observé pour l'adsorption de H en site bridge sur Pt(001). Ceci montre la forte interaction de cette bande avec la bande 1s de H.

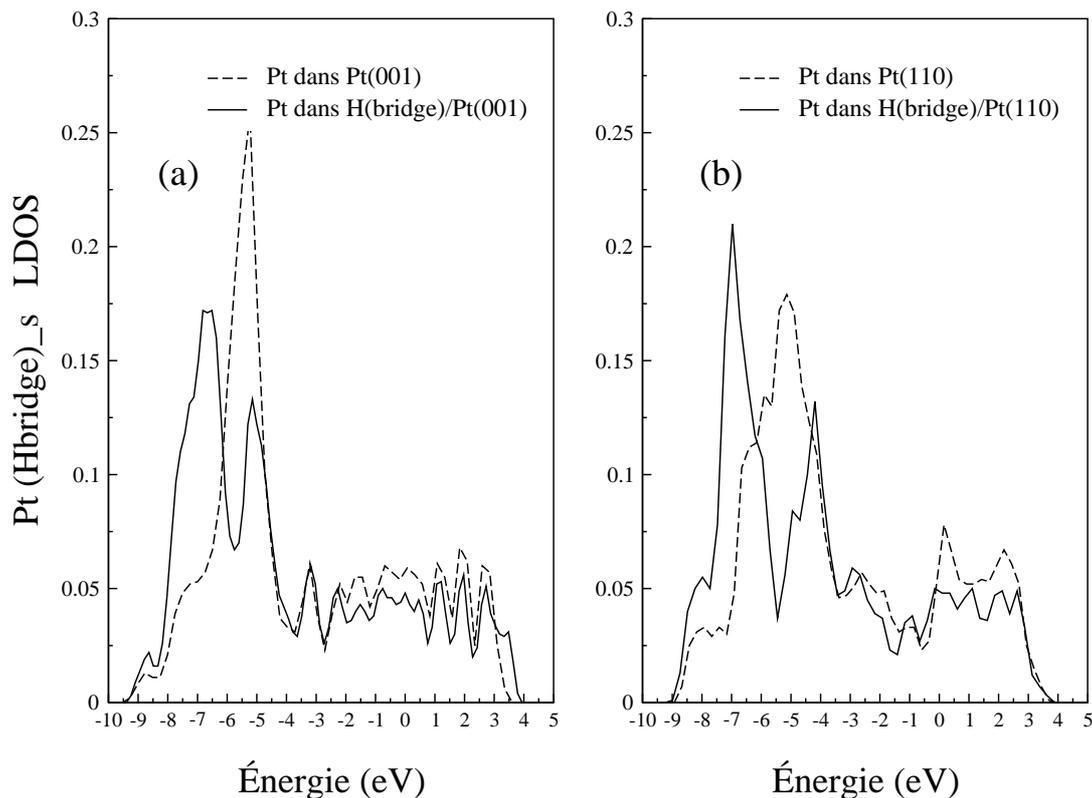


FIG. 3.4: LDOS projetée sur les orbitales s du Pt. les traits pleins représentent les états après adsorption de H en site bridge sur les surfaces Pt(001) et Pt(110). Les traits en pointillés sont ceux des surfaces propres. Le niveau de Fermi des surfaces de platine avec adsorbat se trouve à 0 eV.

LDOS de Pt après adsorption de H sur Pt(001) et Pt(110) en site top

Nous avons calculé les LDOS des bandes de Pt en surface mais nous présentons uniquement celles qui interagissent avec la bande 1s de H lors de l'adsorption de H en site top sur Pt(001) et Pt(110).

Pour l'adsorption de H en site top, nous avons trouvé que les bandes les plus modifiées sur les surfaces Pt(001) et Pt(110) sont les bandes s et d_{zz} . En examinant la LDOS de la figure (3.5 -a) correspondant à H en site top pour l'atome du platine sur Pt(001), nous remarquons l'apparition des résonances qui se caractérisent par l'augmentation des intensités des pics à -5.2, -3.2 et -2.4 eV, dont le plus intense se trouve à -5.2 eV. L'apparition de ces résonances s'explique par un mélange entre la bande s de Pt et la bande 1s de H. De plus, on note une diminution du nombre d'états accompagnée de la diminution de l'intensité des pics situés au dessus du niveau de Fermi et le léger décalage de la LDOS de 0.2 eV vers les basses énergies. Dans le cas de l'autre atome de surface Pt(110), l'analyse de la LDOS représentée sur la figure (3.5 -b) montre que la bande s est beaucoup modifiée elle aussi : nous observons la très forte augmentation des pics situés à -5.2 eV et la diminution

de l'intensité et du nombre d'états du côté des énergies positives par rapport au niveau de Fermi. Notons que le décalage vers les basses énergies s'est fait d'une manière plus prononcée que sur Pt(001). Ceci montre la forte interaction de cette bande avec la bande 1s de H.

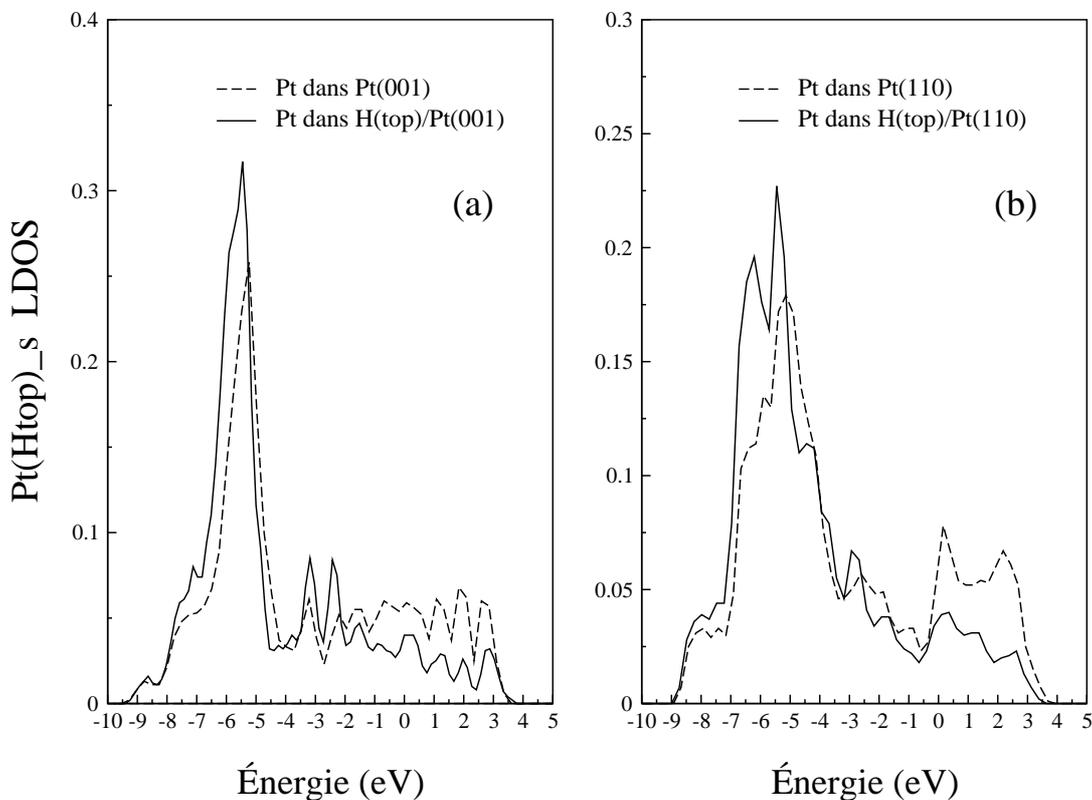


FIG. 3.5: LDOS projetée sur les orbitales s du Pt. les traits pleins représentent les états après adsorption de H en site top sur les surfaces Pt(001) et Pt(110). Les traits en pointillés sont ceux des surfaces propres. Le niveau de Fermi des surfaces avec adsorbat se trouve à 0 eV.

Les bandes d des atomes du platine ont été également examinées. Cependant, nous avons constaté que la bande d_{zz} est la seule à interagir fortement avec la bande 1s de l'hydrogène, tout comme le montre la figure (3.6). l'interaction des bandes d_{zz} des atomes Pt des surfaces Pt(001) et Pt(110) avec la 1s de l'hydrogène s'est traduit par l'important décalage des LDOS vers les basses énergies, et l'apparition de nouveaux états au dessus du niveau de Fermi.

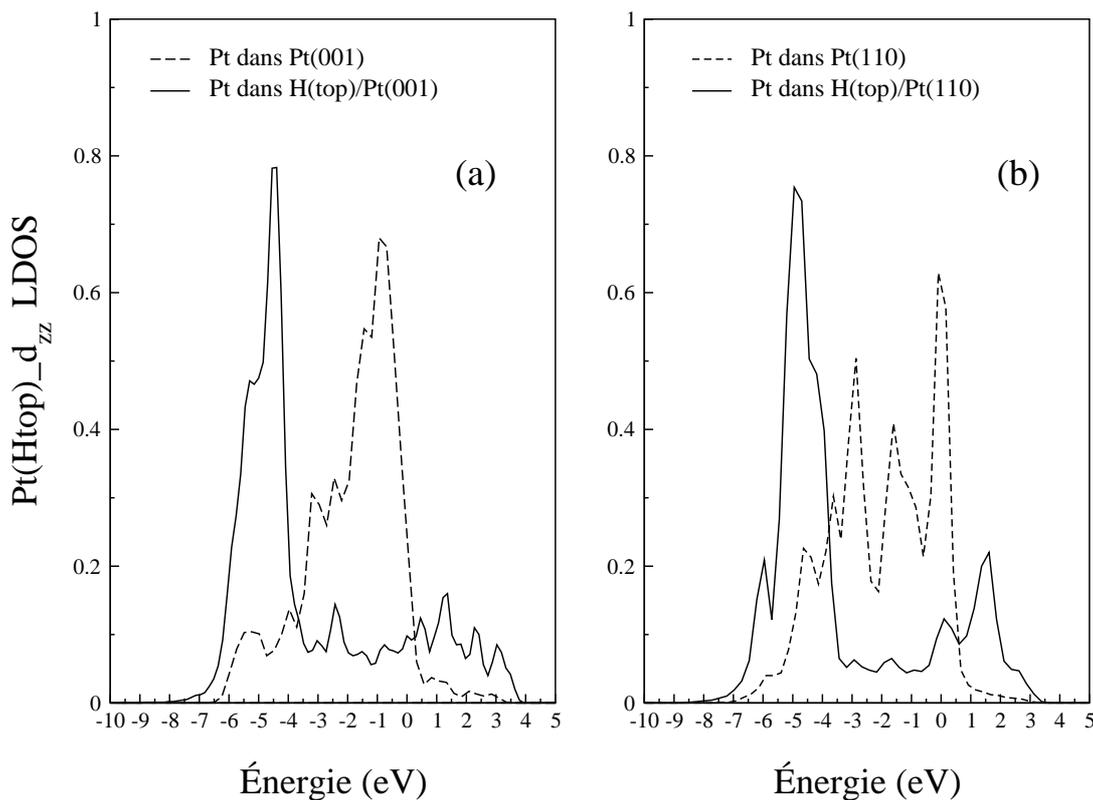


FIG. 3.6: LDOS projetée sur les orbitales d_{zz} du Pt. les traits pleins représentent les états après adsorption de H en site top sur les surfaces Pt(001) et Pt(110). Les traits en pointillés sont ceux des surfaces propres. Le niveau de Fermi des surfaces avec adsorbat se trouve à 0 eV.

LDOS Pt après adsorption de H sur Pt(111) en site *cfc*

Dans cette partie, nous allons nous contenter d'analyser les LDOS de l'atome de platine dans le cas d'adsorption de l'hydrogène sur le site *cfc* de la surface Pt(111) (les LDOS des sites *cfc* et *hcp* sont pratiquement identiques). Notre choix du site *cfc* au lieu du site *hcp*, est motivé par le léger avantage énergétique du premier par rapport au deuxième.

Sur la figure (3.7) présentant les densités locales de l'orbitales s de Pt sur Pt(111), on remarque que cette dernière a subi de fortes modifications, se manifestant par le déplacement du centre de gravité de la bande s vers les basses énergies et l'apparition d'un pic de résonance très intense à -7.7 eV. Nous soulignons aussi la diminution de l'intensité des pics se trouvant à -5.4, -2.1 et 1.2 eV et l'apparition de nouveaux états vides à partir de 2.6 eV. Ces changements s'expliquent par un mélange entre les états s de Pt et 1s de H.

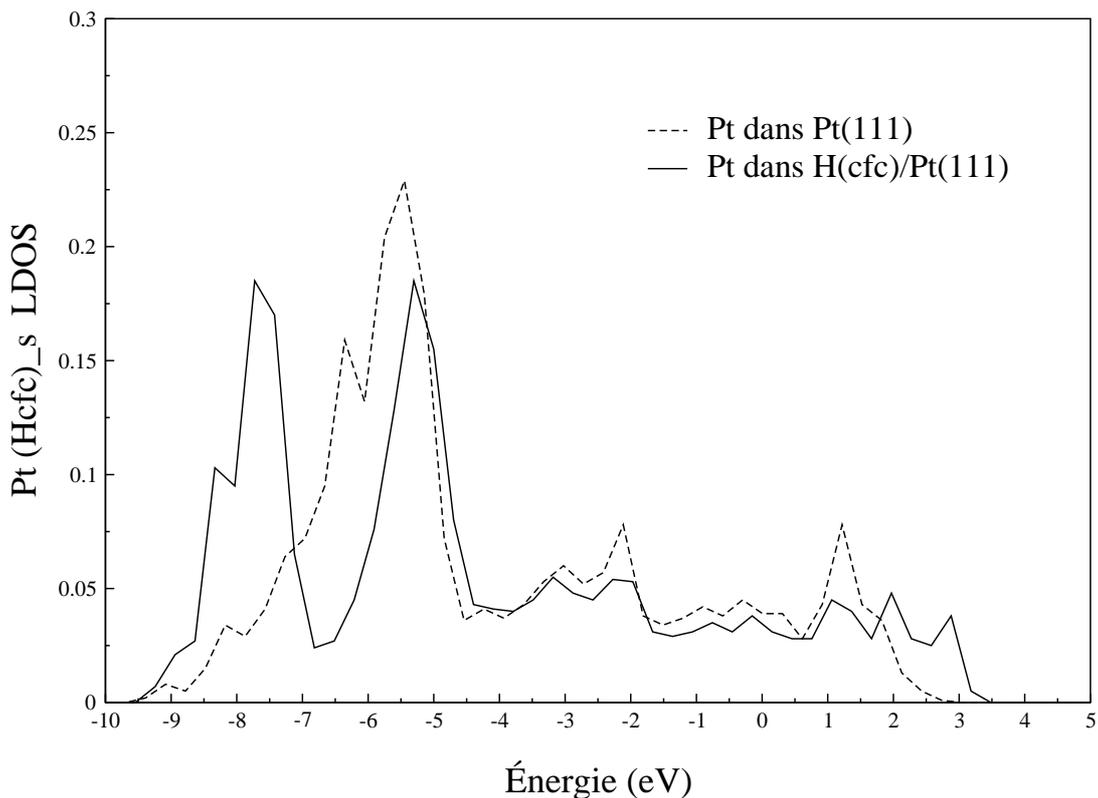


FIG. 3.7: LDOS projetée sur les orbitales s des atomes de platine après adsorption de H en site cfc sur Pt(111). les traits pleins représentent les états après adsorption de H en site cfc sur Pt(111). Les traits en pointillés sont ceux de la surface (111). Le niveau de Fermi de la surface Pt(111) avec adsorbat se trouve à 0 eV.

3.1.5 Densité d'états locale des atomes du platine dans (Li+H)/Pt

Nous avons calculé les LDOS des configurations correspondantes à la coadsorption de Li et H. Cependant, nous ne représentons que les LDOS des atomes de Pt dans les configurations les plus intéressantes de point de vue stabilité énergétique : soit Li-(Hcfc) sur Pt(111) ; Li-(Hb2) et Li-(Htop) sur Pt(001) et Pt(110). Tout comme dans l'étude précédente de l'adsorption de H sur Pt(001) et Pt(110), l'analyse des LDOS après coadsorption de Li et H sur ces deux surfaces a montré que les orbitales de ces deux dernières ont subi des modifications très semblables pour les configurations Li-(Hb2) et Li-(Htop). De ce fait, nous avons opté pour la représentation des LDOS correspondant à la configuration $Li - (Hb2)$ sur Pt(001), et celles correspondant à la configuration Li-(Htop) sur Pt(110).

Densité d'états locale des atomes du platine dans (Li+Hb2)/Pt(001)

Dans cette partie, nous avons pris soin d'examiner les LDOS d'un atome de platine Pt1 proche de l'hydrogène coadsorbé en site (Hb2), ces dernières seront comparées à celles d'un atome Pt de la surface Li/Pt(001). Nous examinerons par la suite les LDOS d'un autre

atome de platine Pt2 inéquivalent avec le premier (non proche de (Hb2)) et ces dernières seront également comparées à celles d'un atome Pt de la surface Li/Pt(001). Sur la figure (3.8), nous présentons l'évolution des densités d'états des bandes s pour les atomes Pt1 et Pt2 dans la configuration Li-(Hb2)/Pt(001).

Pour l'atome Pt1 (l'atome proche de Hb2), l'analyse des LDOS montre que la bande s a été fortement modifiée : nous observons une diminution du pic situé à -5.3 eV et l'apparition d'un pic de résonance à -6.7 eV. Ceci traduit la forte interaction de la bande 1s de H avec la bande s des atomes du platine de la surface Li/Pt(001).

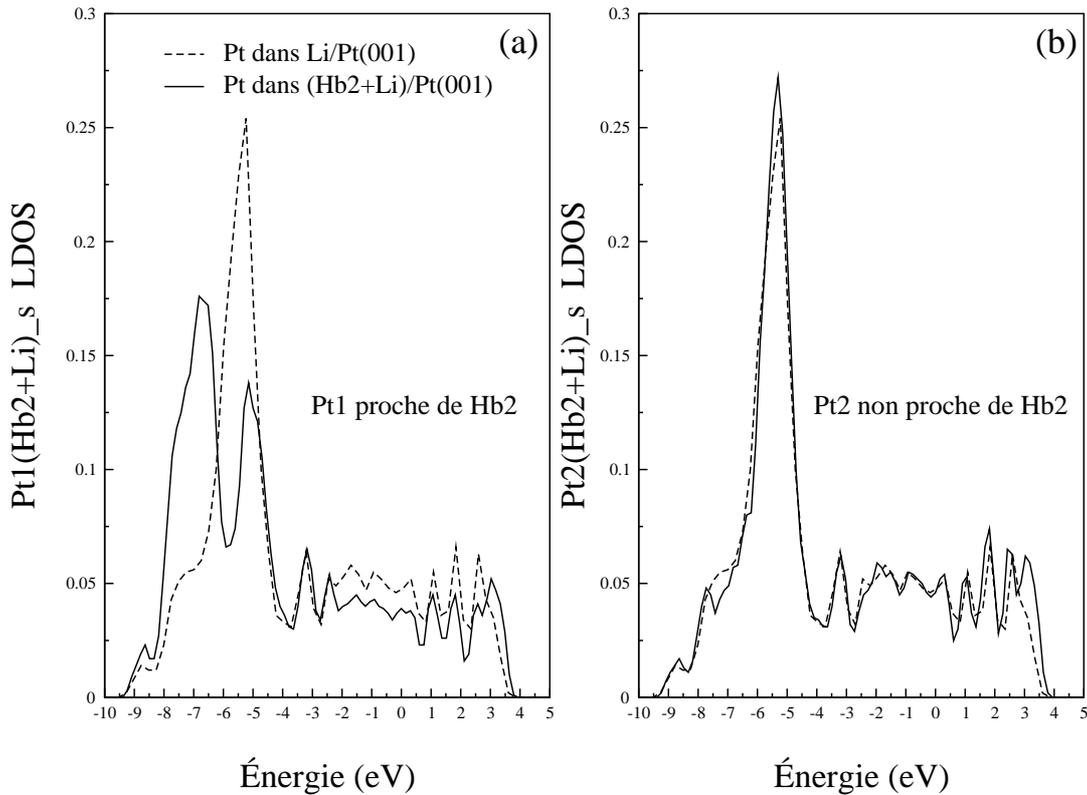


FIG. 3.8: LDOS projetée sur les orbitales s des atomes de platine dans la configuration $Li + Hb2/Pt(001)$. les traits pleins représentent les états après adsorption de H en site ponté sur $Li/Pt(001)$. Les traits en pointillés sont ceux du platine dans $Li/Pt(001)$. Le niveau de Fermi de la surface Pt(001) avec adsorbats se trouve à 0 eV.

Les modifications subies par l'orbitale s pour l'atome Pt1 dans la configuration Li-(Hb2)/Pt(001) sont presque identiques à celles subies par cette bande dans la configuration Hbridge/Pt(001).

L'analyse de ces LDOS montre que les LDOS de l'atome Pt2 (distant de Hb2) ont un aspect proche de celui des LDOS de l'atome Pt dans le système Li/pt(001) (pas de changements significatifs entre les deux LDOS). Donc, pour l'atome du platine qui n'est pas proche de H dans la configuration Li-(Hb2) ; l'interaction Pt-Li domine l'interaction

Pt-H.

Densité d'états locale des atomes du platine dans (Li+Htop)/Pt(110)

Dans un premier temps, nous examinons les LDOS de l'atome de platine Pt1 sur lequel l'hydrogène a été déposé en site top, ces dernières seront comparées à celles d'un atome de platine de la surface Li/Pt(110). Nous examinerons par la suite les LDOS d'un autre atome de platine Pt2 inéquivalent avec Pt1 ; ces dernières seront également comparées à celles d'un atome platine de la surface Li/Pt(110).

Sur la figure (3.9), nous présentons l'évolution des densités d'états des bandes s et d_{zz} pour les atomes Pt1 et Pt2 dans la configuration Li-(Htop)/Pt(110).

L'analyse montre que les bande s et d_{zz} de l'atome Pt1, sur le quel H a été coadsorbé, ont subi des changement presque identiques à ceux observés sur ces mêmes bandes dans la configuration Htop/Pt(110). Ceci traduit l'interaction de la bande 1s de H avec les bande s et d_{zz} des atomes du platine dans les systèmes Li/Pt(001) et Li/Pt(110). L'analyse de ces LDOS montre que les bandes de l'atome Pt2 n'ont pratiquement pas changé. Pour ce dernier, l'interaction Pt-Li domine l'interaction Pt-H.

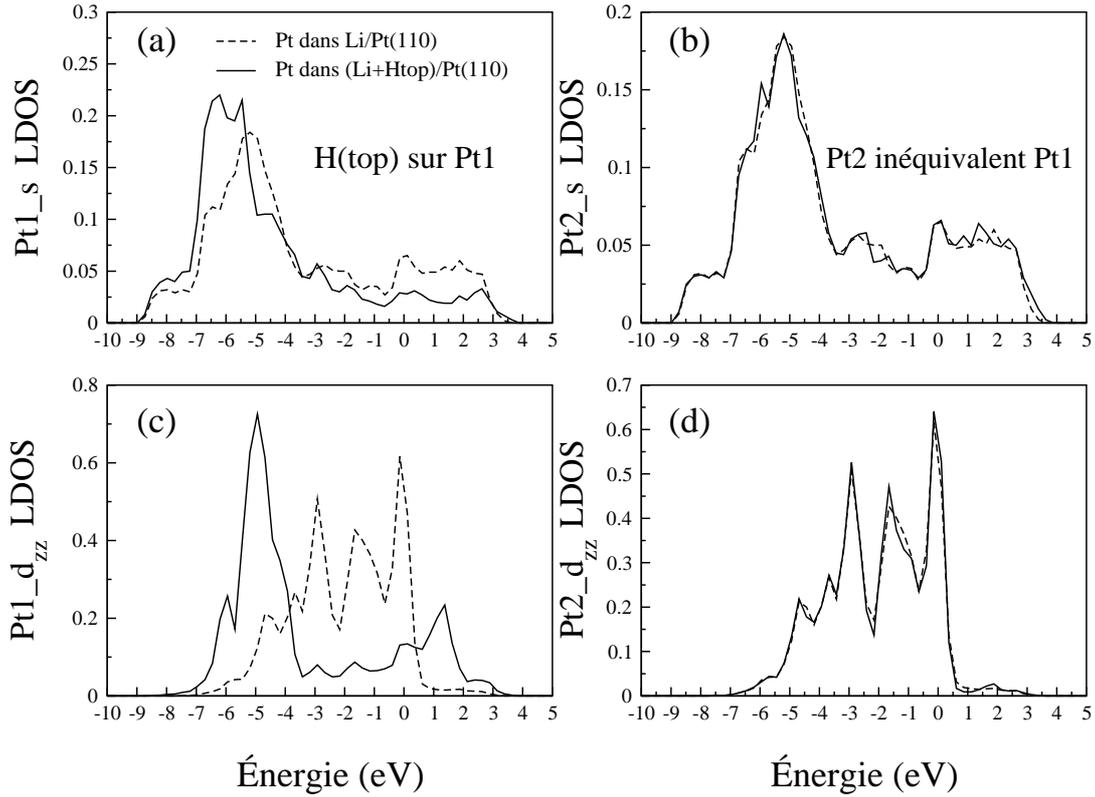


FIG. 3.9: LDOS projetée sur les orbitales s et d_{zz} des atomes de platine dans la configuration $Li + H_{top}/Pt(110)$. les traits pleins représentent les états après adsorption de H en site apical sur $Li/Pt(110)$. Les traits en pointillés sont ceux du système $Li/Pt(110)$. Le niveau de Fermi de la surface $Pt(110)$ avec adsorbats se trouve à 0 eV.

Densité d'états locale des atomes du platine dans (Li+Hfcc) et (Li+Hhcp) sur Pt(111)

Dans le chapitre précédent, les calculs ont montré que l'hydrogène atomique préfère les sites ternaires avec un léger avantage énergétique pour le site *fcc* sur *hcp*. L'analyse des LDOS a montré les modifications des LDOS étaient légèrement plus prononcées dans le cas du H coadsorbé en site *fcc*. Nous examinons donc la LDOS d'un atome de platine à coté de l'hydrogène coadsorbé en site *fcc*, cette dernière sera comparée à celle d'un atome de platine à coté de H coadsorbé en site *hcp* de sur $Pt(111)$.

L'analyse des densités d'états locales des configurations $Li(fcc)-H(fcc)$ et $Li(fcc)-H(hcp)$ pour les atomes de platine sur $Pt(111)$ (voir figure (3.10)), a montré pour la première des modifications sur l'ensemble des LDOS des atomes Pt, traduisant l'interaction répulsive sensiblement importante entre les deux coadsorbats Li et H. Pour la deuxième, les changements constatés sont moindres indiquant la faible valeur de l'énergie de répulsion entre les deux atomes Li et H.

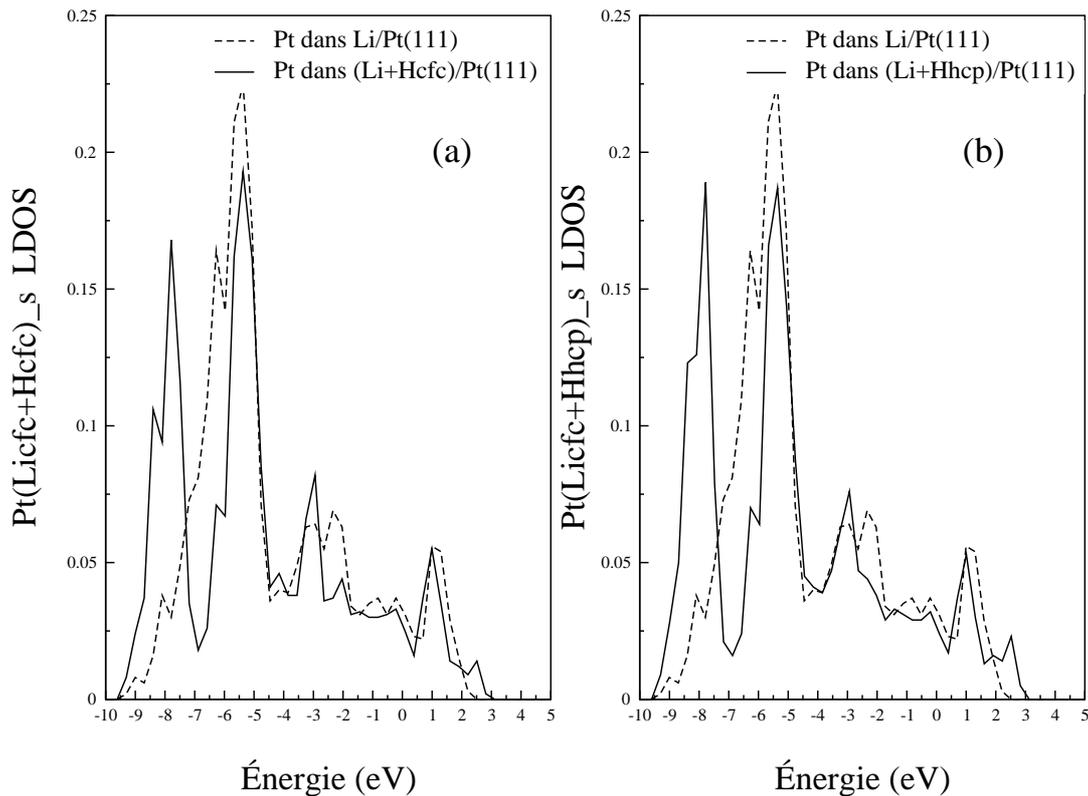


FIG. 3.10: LDOS projetée sur les orbitales s des atomes de platine dans la configuration $Li + H(cfc)$ et $Li + H(hcp)$ sur $Pt(111)$. les traits pleins représentent les états après adsorption de H en site cfc et hcp sur $Li/Pt(111)$. Les traits en pointillés sont ceux des systèmes $Li/Pt(111)$. Le niveau de Fermi de la surface $Pt(111)$ avec adsorbats se trouve à $0 eV$.

3.2 Travail de sortie

En plus des structures électroniques, la quantité affectée par la coadsorption de Li et H sur les surfaces de platine, est le travail de sortie ϕ de ces surfaces. Le travail de sortie (en anglais *workfunction*) est le minimum d'énergie à fournir à un électron pour qu'il quitte la surface d'un matériau (voir Annexe B). En particulier, les variations du travail de sortie représentent une source d'informations importante pour l'étude des adparticules sur les surfaces. En le comparant à d'autres métaux, le platine possède une faible stabilité thermoionique [125].

Les résultats du tableau (3.1) montrent que ces valeurs théoriques du travail de sortie données par le code DACAPO, ne sont pas très différentes des valeurs expérimentales [125].

	Pt(001)	Pt(110)	Pt(111)
Surfaces Pt	5.712 (5.82±0.07)	5.297 (5.61±0.13)	5.747 (5.86±0.06)
Li/Pt	3.155	4.004	2.400
(Li+H)/Pt			
Li-Hb1	2.852	4.077	
Li-Hb2	3.135	4.080	
Li-Htop	4.003	4.003	
Li-Hhcp			2.304

TAB. 3.1: Travail de sortie en (eV) des surfaces de platine dans les différentes configurations. Les valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

Nos résultats sont aussi assez comparables à ceux trouvés par Baud *et al.* [81] qui ont trouvé, par des calculs FP-LAPW-LDA, des valeurs de 6.52, 6.19 et 6.53 eV pour les surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111), respectivement. Da silva *et al.* [88] ont montré que la fonctionnelle PBE prévoit une valeur plus faible, pour le travail de sortie de Pt(111), que la fonctionnelle LDA (5.69 et 6.06 eV, respectivement). En faisant une étude comparative entre la méthode GPW et la méthode standard PW, Santarossa *et al.* [126] trouvent des valeurs de 5.70 et 5.32 eV pour le travail de sortie des surfaces Pt(111) et Pt(001), respectivement. Le potentiel d'extraction dépend fortement de la géométrie de la surface considérée, de son orientation cristallographique ainsi donc de la reconstruction et de la relaxation atomique [127]. Cette dépendance indique que $\phi(111) > \phi(001) > \phi(110)$. Ces résultats sont d'une part, en accord avec plusieurs autres études théoriques et expérimentales effectuées pour les métaux *cfc* tels que Pt, Al, Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir et Au [125] et de l'autre part, ils suivent la règle de Smoluchowski [128, 129], indiquant que le travail de sortie est d'autant plus faible que la surface est ouverte.

3.3 Variations du travail de sortie

L'étude de l'adsorption des atomes de métaux alcalins sur des substrats a suscité un fort intérêt tant sur le plan théorique qu'expérimental. Cet intérêt est dû à l'importance technologique des adsorbats alcalins utilisés comme électrodes efficaces car ces derniers possèdent un faible travail de sortie [130]. Les adsorbats ayant une électronégativité plus grande que celle des substrats (voir annexe A), augmentent le travail de sortie des sub-

strats, alors que ceux qui ont une plus faible électronégativité ont un effet inverse. Sur le tableau (3.1) nous avons porté les valeurs du travail de sortie des surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111) après adsorption du lithium. Nous constatons que pour les trois systèmes (2×2)-Li/Pt, le travail de sortie a diminué. Nous remarquons aussi que l'ordre cité précédemment est renversé car après adsorption du lithium ; la séquence précédente devient $\phi(111) < \phi(001) < \phi(110)$.

L'adsorption en surface peut modifier fortement le terme dipolaire du travail de sortie car les atomes se polarisent à la surface du solide et la différence :

$$\Delta\phi = \phi(Pt_{surface} + adatoms) - \phi(Pt_{surface}), \quad (3.1)$$

permet de déterminer l'apport de l'adhésion du lithium et/ou de l'hydrogène au travail de sortie des surfaces du platine. Sur le tableau (3.2) nous représentons les valeurs de $\Delta\phi$ pour les surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111). Nous remarquons que c'est la surface Pt(111), la moins ouverte, qui a subi le plus de variation après l'adsorption du lithium. Des études théoriques [125] ont montré que le travail de sortie de la maille $p(1 \times 1)$ du système O/Pt(001) est de 7.11 eV, alors que celui de la surface propre Pt(001) $p(1 \times 1)$ n'est que de 5.9 eV. Cette variation du travail de sortie est due au transfert de charges des atomes de surfaces de platine vers les atomes d'oxygène adsorbés.

	Pt(001)	Pt(110)	Pt(111)
<i>Li - fcc</i>	-2.557	-1.293	-3.347
<i>Li - fcc Hb1</i>	-2.860	-1.220	
	-0.303*	+0.073*	
<i>Li - fcc Hb2</i>	-2.577	-1.217	
	-0.020*	+0.076*	
<i>Li - fcc Htop</i>	-1.709	-1.294	
	+0.848*	-1.001*	
<i>Li - fcc Hhcp</i>			-3.443
			-0.096*

TAB. 3.2: Variation $\Delta\phi$ du travail de sortie (en eV) par rapport aux surfaces de platine propres dans les configurations les plus stables. Les valeurs en * indiquent la contribution de l'adsorption de l'hydrogène seul à la variation du travail de sortie dans les systèmes *Li/Pt*.

De même, dans leur étude de la chimisorption de l'azote sur les surfaces Fe(110) et Fe(001), Pick et al [131] ont montré que le travail de sortie augmente de 0.21 eV pour Fe(110) et de 0.23 eV pour Fe(001), après l'adsorption de N avec un taux de couverture de 0.25 ; leurs calculs ont montré que le travail de sortie augmente avec la concentration de N. Kiskinova [132] *et al.* ont conclu que l'adsorption du métal alcalin K sur Pt(111), réduit fortement le travail de sortie par rapport à la valeur du travail de sortie de la surface propre Pt(111). Les variations du travail de sortie calculées, par Ma *et al.* [90], ont montré que le travail de sortie du cobalt décroît fortement après l'adsorption de Li, Na et K sur Co(0001). Pour les différents taux de couverture 0.11, 0.16 et 0.25 de l'adsorption du lithium sur Co(0001), Ma *et al.* [90] trouvent que $\Delta\phi$ passe de -1.9, à -2.3 et à -2.8 eV, respectivement. Les résultats reportés sur le tableau (3.2) montrent que $\Delta\phi$ est de -2.557, -1.293, et -3.347 eV après l'adhésion du lithium sur les surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111), respectivement. Ces résultats sont en bonne concordance avec des calculs DFT-LDA [91] pour l'adsorption de Li sur Ru(001), où le changement de $\Delta\phi$ passe à -2.79 eV pour un taux de couverture de 0.25 en lithium. De comparables résultats ont été également trouvés par Trioni *et al.* [133], en étudiant les interactions des atomes alcalins (Li, Na, K, Rb, et Cs) avec la surface Cu(001). Ils trouvent une variation du travail de sortie de -2.2 eV pour le système Li/Cu(001).

Pour la coadsorption des deux atomes Li et H sur les surfaces du platine, nous avons considéré les trois configurations les plus intéressantes de point de vue stabilité énergétique : (Li-*fcc*, Hb1), (Li-*fcc*, Hb2) et (Li-*fcc*, Htop) sur les surfaces Pt(001) et Pt (110) ainsi que la configuration (Li-*fcc*, H-*hcp*), la plus stable aussi pour la surface Pt(111). Les valeurs du travail de sortie données par le code DACAPO pour les différentes configurations sont rassemblées dans le tableau (3.1) alors que, sur le tableau (3.2), nous avons présenté les valeurs des variations $\Delta\phi$ pour toutes ces configurations. D'après les résultats de ce dernier tableau, nous constatons le faible apport de l'hydrogène atomique par rapport à celui du lithium aux valeurs du travail de sortie. Nous remarquons même des valeurs positives de $\Delta\phi$ pour certaines configurations : nous avons trouvé que le travail de sortie augmente de 0.073 eV pour la configuration (Li-*fcc*, Hb1) de Pt(110) et augmente de 0.848 eV pour la paire (Li-*fcc*, Htop) sur Pt(001). Ces résultats trouvés pour l'adsorption de l'hydrogène sont en accord avec la valeur de $\Delta\phi$ trouvée par Jiang et Carter (~ 0.077 eV) [111] pour le système (2×2)-2H/Fe(110). De même, C. S. Shen [134] trouve des valeurs positives de $\Delta\phi$ pour les faibles taux de couverture en hydrogène¹, et ceci en utilisant la méthode expérimentale Mirror Electron Microscope-LEED pour étudier les changement de la valeur du travail de sortie des atomes O et H adsorbés sur la surface Pt(110).

¹dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé un faible taux de couverture en hydrogène, à savoir 0.25.

Les résultats obtenus montrent qu'il y eu un transfert de charge des adsorbats Li et H, vers les substrats (surfaces du platine). Cette redistribution de charges au niveaux des surfaces du platine conduit à la formation de dipôles *adsorbat(s) – substrat(s)*. Cependant, les électrons au niveau de Fermi des surfaces de platine, après la coadsorption de Li et H, nécessitent moins d'énergie pour atteindre le niveau du vide. Les travaux pionniers de Langmuir [135] et Gurney [136] ont montré que les adatoms alcalins cèdent une part de leur charge de valence, en faveur des métaux substrats. Toutefois, des études théoriques [137] ont montré que l'adhésion de H aux métaux conduit à une redistribution de charges, accompagnée d'une variation du travail de sortie.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons procédé à l'analyse des propriétés électroniques des surfaces de platine (et des adsorbats) avant et après coadsorption des deux atomes Li et H. Nous avons, dans un premier temps, analysé les structures électroniques des adsorbats et des atomes de surfaces de platine. L'analyse a montré que les LDOS du lithium ont subi de très importantes modifications, interprétant ainsi le fort mélange des orbitales s de Li avec les orbitales des atomes de surfaces de platine. Pour l'adsorption de H sur les surfaces Pt, l'analyse des LDOS a montré que l'interaction de la bande 1s de H en site top sur Pt(001) et Pt(110), s'est faite particulièrement avec les bandes s, et d_{zz} des atomes de platine. Pour H en site bridge, l'interaction s'est faite essentiellement avec les bandes s des atomes Pt. Dans le cas du système H/Pt(111), la bande 1s de H interagit fortement avec les bandes s des atomes Pt.

Après la coadsorption des deux atomes Li et H, l'analyse des LDOS a montré que des modifications sur l'ensemble des LDOS des configurations où H est proche de Li, traduisant l'interaction sensiblement importante entre les deux coadsorbats. Pour les configurations où H est relativement éloigné de Li, les changements constatés sont moindres interprétant la faible valeur de l'énergie de répulsion entre les deux atomes Li et H.

Nous avons, par la suite étudié les variations du travail de sortie des surfaces de platine. Pour tous les cas considérés, nous avons constaté de fortes variations des valeurs de travail de sortie des trois surfaces après adsorption de Li et H. Ceci est dû au transfert de charge des atomes adsorbés vers les surfaces, interprétant ainsi la forte interaction *adsorbat(s)-substrat(s)*.

Chapitre 4

Propriétés structurales, électroniques et catalytiques des agrégats Pt_nLi_m ($n=1,\dots,4$; $m=0,1$)

4.1 Contexte bibliographique

L'étude des structures et des propriétés physiques des agrégats de platine est un secteur de recherche extrêmement actif en raison de l'importance du platine dans la science fondamentale ainsi que dans les technologies appliquées. Les méthodes expérimentales peuvent rarement déterminer directement la structure des agrégats atomiques. Par conséquent, le calcul est un moyen indispensable pour trouver la structure géométrique des agrégats. La détermination des structures se fait en deux temps. Tout d'abord, on calcule par des moyens théoriques appropriés les structures les plus stables puis les propriétés physico-chimiques¹ associées à ces structures. Ces propriétés étant mesurées expérimentalement, la comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées permet de déterminer la structure de l'agrégat présent dans l'expérience. Le plus souvent, lorsque l'expérience est réalisée à basse température, seuls les isomères de plus basse énergie sont présents. La prédiction des structures des agrégats nécessite à la fois un calcul d'énergie précis et une exploration des configurations géométriques la plus complète possible. Pour des systèmes avec un petit nombre d'atomes, des méthodes *ab initio* précises (la théorie de la fonctionnelle de la densité, la méthode Coupled Cluster, etc.) sont habituellement utilisées pour calculer l'énergie de structures géométriques choisies par intuition physique ou par référence à des résultats connus sur des systèmes comparables. En revanche, à partir d'une certaine taille, la détermination de l'isomère le plus stable nécessite l'explo-

¹énergie de liaison, potentiel d'ionisation, moment dipolaire, polarisabilité, etc.

ration d'un très grand nombre de configurations géométriques et les méthodes *ab initio* deviennent trop lourdes, c'est à dire trop coûteuses en ressources informatiques. On a alors recours à des calculs d'énergie approchés (méthodes semi-empiriques, hamiltonien de type Hückel, etc.) peu coûteux, couplés à des méthodes d'exploration des configurations géométriques très robustes (méthodes Monte-Carlo, algorithmes génétiques, etc.).

De nombreux efforts ont été fournis dans le domaine de la catalyse pour trouver une alternative au platine à cause de son coût élevé. Durant ces deux dernières décennies, les agrégats de platine ont été beaucoup étudié mais depuis quelques années, cet intérêt s'est porté sur le dopage des agrégats de platine par des métaux en vue d'améliorer leurs propriétés électroniques pour d'éventuelles applications, notamment l'adsorption de molécules. La plupart des travaux publiés jusqu'à présent portent sur l'interaction des métaux de transition avec le platine. Sebetci [138] a effectué une étude DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP pour étudier l'interaction de la molécule CO avec les petits agrégats bi-métalliques Co_nPt_m . Il trouve que la plus importante énergie d'adsorption de la molécule CO a été observé pour le système mixte Co_3Pt . Sebetci conclut que l'adsorption est liée à la stabilité relative des agrégats mixtes par rapport aux agrégats purs et à la nature de l'atome auquel la molécule CO s'est liée. T. Kumar *et al.* [139] ont investigué les structures électroniques des agrégats Pt_4 et Pt_3Co et ont fait une étude comparative de l'adsorption des molécules diatomiques H_2 , O_2 et CO sur ces deux clusters. Il ont montré que l'adsorption des trois molécules était plus favorable sur l'agrégat du platine dopé avec *Co*. Sur le plan expérimental, des résultats de la technique XANES [140] ont montré que la structure électronique des agrégats mixtes platine-or diffèrent de celle des agrégats mono-métalliques Pt ou Au. La réactivité chimique des agrégats des métaux dans leur phase gazeuse avec l'hydrogène et le deutérium a été étudiée avec la technique "Laser Vaporisation" [141]. De même, il a été montré expérimentalement que la réactivité des petits agrégats métalliques avec les molécules d'hydrogène et de deutérium dépend fortement de la taille du petit agrégat utilisé [142].

Des études théoriques ont abordé l'interaction de l'hydrogène avec les agrégats de platine pur [143, 144]. Dans ce chapitre, nous présentons une étude systématique des propriétés géométriques, électroniques, catalytiques et magnétiques des petits agrégats Pt_nLi_m ($1 \leq n \leq 4$; $0 \leq m \leq 1$), en utilisant des calculs DFT. Le dopage des agrégats de platine par le lithium, permet de modifier les propriétés des agrégats de platine pur et notre intérêt particulier porte sur la compréhension des modifications des propriétés d'adsorption de l'hydrogène atomique sur ces agrégats mixtes (Pt_nLi_m) par rapport à celle des agrégats purs Pt_n . La motivation principale de ce travail est d'effectuer une étude comparative de

ces résultats avec ceux trouvés précédemment (voir chapitre 2) pour la coadsorption de Li et H sur les surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111). La propriété catalytique que nous avons étudié dans cette thèse, que se soit pour les surfaces ou pour les agrégats de platine, est l'adsorption de l'hydrogène et la dernière comparaison nous mènera peut être à trouver, parmi ces petites structures étudiées Pt_nLi_m ($1 \leq n \leq 4$; $0 \leq m \leq 1$), une alternative pour les surfaces du platine qui contiennent un nombre important d'atomes.

4.2 Détails de calculs

Les propriétés des agrégats Pt_nLi_m ($n=1,..,4$; $m=0,1$) ont été étudiées systématiquement dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité avec l'approximation du gradient généralisé utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation de Perdew-Wang (PW91) [145], telle qu'elle a été implémentée dans le code DACAPO [40]. Des bases d'ondes planes et des pseudopotentiels ultra doux de Vanderbilt [39] y sont utilisés. Les équations de Kohn-Sham sont résolues de manière self-consistante avec une grille de points k de $(1 \times 1 \times 1)$ et une énergie de coupure de 400 eV. Pour accélérer le processus de convergence des calculs, on occupe les états avec une distribution de Fermi correspondant à une température électronique de 0.1 eV. L'énergie totale de chaque système, est alors extrapolée à la température électronique nulle. Les atomes sont relaxés jusqu'à ce que les forces interatomiques soient inférieures à 0.05 eV/Å.

L'énergie de liaison par atome pour les agrégats Pt_nLi_m est calculée conformément à la relation :

$$E_l = \frac{nE(Pt) + mE(Li) - E(Pt_nLi_m)}{(n + m)}, \quad (4.1)$$

où $E(Pt_nLi_m)$, $E(Pt)$ et $E(Li)$ sont l'énergie totale de l'agrégat Pt_nLi_m et les énergies des atomes isolés Pt et Li, respectivement.

L'énergie d'adsorption est définie pour déterminer le lien de l'hydrogène aux petits agrégats Pt_nLi_m . Elle est calculée à partir de l'équation :

$$E_{ads} = E(Pt_nLi_m) + E(H) - E(Pt_nLi_m + H), \quad (4.2)$$

où $E(Pt_nLi_m + H)$ est l'énergie totale de l'agrégat après l'adsorption de l'hydrogène et $E(H)$ l'énergie totale de l'atome d'hydrogène isolé.

Dans certaines études théoriques [146, 147, 148, 149, 150], l'effet du couplage spin-orbite (SO) sur les propriétés structurales et énergétiques des petits agrégats de platine a été pris en compte. Xiao *et al.* [146] ont noté que l'inclusion de l'effet spin-orbite augmente

l'énergie de liaison des agrégats, sans pour autant affecter la stabilité relative des divers isomères. Blonski *et al.* [147] ont étudié, en DFT, l'effet du SO sur les petits agrégats de platine Pt_n . Ces auteurs ont constaté que le SO tend à stabiliser les structures planes pour $n = 2-5$; tandis que pour les agrégats avec six atomes, les structures tridimensionnelles sont préférées. Des structures planes ont été également trouvées pour des agrégats de platine Pt_n avec $n \leq 5$ par Huda *et al.* [148]. Ils notent que l'inclusion du SO donne lieu à des variations dans les énergies relatives des isomères. Majumdar *et al.* [149] ont étudié l'effet de SO sur les états électroniques du trimère du platine en utilisant la technique "Relativistic Configuration Interaction". Le couplage SO conduit non seulement au dédoublement des états électroniques, mais aussi à un réarrangement des différents états de manière significative, il en résulte ainsi un état fondamental différent de celui sans SO . Contrairement aux trois derniers travaux, Sebetci [150] a trouvé que les configurations 3D demeurent les structures de plus basses en énergie pour les petits agrégats Pt_n . Cependant, la stabilité relative des agrégats de même taille ne changerait pas de manière significative par le couplage spin-orbite, comme l'a montré également l'étude effectuée par Larsen *et al.* [151] sur les agrégats d'or. Par conséquent, les calculs de ce présent travail sur la stabilité relative des structures des agrégats de platine ont été effectués sans tenir compte du couplage SO . Il faut noter que parmi ces études, des anomalies existent quant à ce qui est la structure de l'état fondamental des agrégats de platine. En raison du manque d'études expérimentales, cette question demeure toujours en suspens et des travaux additionnels (avec et sans SO) sur ces systèmes seraient souhaitables afin d'élucider les différences existantes.

4.3 Structures géométriques de petits agrégats de platine pur Pt_n ($n=1,4$)

Les nombreuses études théoriques effectuées sur les agrégats de platine de petite taille (Pt_n ; ($1 \leq n \leq 10$)) [143, 146, 147, 148, 149, 150, 152, 153, 154, 155, 156, 157] ont permis d'avoir une idée assez précise de leur géométrie et de leur structure électronique. Pour les agrégats Pt_n de très petite taille, les structures les plus stables sont confirmées par des données expérimentales [159, 158, 160].

Agrégat Pt_2 :

Le tableau 4.1 montre que les résultats obtenus pour le paramètre structural ($d_{Pt-Pt} = 2.373 \text{ \AA}$) et l'énergie de liaison ($E_l = 3.397 \text{ eV}$) du dimère Pt_2 sont en bon accord avec plusieurs autres études théoriques et expérimentales.

Dans leurs calculs *ab initio* des agrégats de platine de diamètre inférieur à 30 \AA , V.

	Notre travail		V.Kumar <i>etal.</i> [152]		Sebetci [143]		Sebetci [150]	
	<i>SO</i>	<i>NSO</i>	<i>SO</i>	<i>NSO</i>	<i>SO</i>	<i>NSO</i>	<i>SO</i>	<i>NSO</i>
E_l (eV)	3.397		3.660		3.510		2.476	2.708
d_{Pt-Pt} (Å)	2.373		2.330		2.370		2.406	2.373
	Huda <i>etal.</i> [148]		Xiao <i>etal.</i> [146]		Fortunelli [153]		Expérimental ([159],[158])	
	<i>SO</i>	<i>NSO</i>	<i>SO</i>	<i>NSO</i>	<i>SO</i>	<i>NSO</i>		
E_l (eV)	3.388	3.698	4.420	3.520	4.040	3.700	3.14	
d_{Pt-Pt} (Å)	2.380	2.333	2.340	/	/	2.369	2.330	

TAB. 4.1: Paramètre d_{Pt-Pt} et énergie de liaison E_l calculés pour le dimère Pt_2 , en comparaison avec des résultats obtenus par d'autres études théoriques et expérimentale.

Kumar et Kawazoe [152] trouvent que les agrégats de petite taille ($n \leq 9$) préfèrent les structures planes, tandis que pour ceux de taille moyenne ($n = 10 - 20$), les structures cubique simple et octaédrique sont soit les plus stables ou se trouvent en compétition avec les structure linéaires. Ces auteurs ont calculé une énergie de liaison de 3.66 eV pour Pt_2 avec une distance interatomique de 2.33 Å, valeurs qui sont en bonne concordance avec les nôtres. Sebetci [143] présente des calculs DFT utilisant une base de fonctions gaussiennes telles qu'implémentées dans la version 4.7 du code NWChem, pour étudier les petits agrégats de platine purs et hydrogénés. Il trouve des valeurs assez comparables aux nôtres ($d_{Pt-Pt} = 2.37$ Å et $E_l = 3.51$ eV) quand il utilise la même fonctionnelle d'échange et corrélation que dans le présent travail ; par contre, il trouve une valeur plus importante pour l'énergie de liaison (3.36 eV) quand il utilise la fonctionnelle *BPW91* et une valeur moins importante (2.15 eV), avec la fonctionnelle *B98PW91*. Dans des calculs plus récents, Sebetci [150] discute l'effet du couplage spin-orbite sur les propriétés des petits agrégats de platine, en utilisant la fonctionnelle hybride *B3LYP*² dans l'approximation GGA. Les distances d_{Pt-Pt} trouvées sont 2.373 Å pour le calcul avec *SO* et 2.406 Å pour le calcul sans spin-orbite, et les énergies de liaison correspondantes sont 2.708 eV (*SO*) et 2.476 eV (*NSO*). Cette méthode de calcul avec *SO* surestime légèrement la longueur de liaison $Pt - Pt$ du dimère et sous-estime son énergie de liaison. Huda *et al.* [148] ont trouvé 3.388 eV pour E_l et 2.38 Å pour d_{Pt-Pt} quand ils incluent le *SO*, et obtiennent 3.698 eV et 2.333 Å pour les calculs sans spin-orbite. Cette dernière valeur est conforme aux données expérimentales (2.333 Å) [158]. Bien que l'inclusion du couplage *SO* améliore la valeur de l'énergie de liaison du dimère Pt_2 et l'approche plus de la valeur expérimentale (3.14 eV) [159], elle a comme conséquence aussi, l'augmentation de la longueur de liaison. Contrairement à ces travaux, en utilisant une base d'ondes planes pour étudier la stabi-

²la fonctionnelle d'échange de Becke et celle de Lee-Yang-Parr pour les corrélations.

lité structurale des agrégats de platine, Xiao *et al.* [146] commentent que le couplage SO n'affecte pas la stabilité relative des divers isomères alors que les énergies de liaison des agrégats de platine, augmentent de 0.45 ± 0.04 eV/atome (3.52 eV pour le calcul NSO et 4.42 eV avec SO). Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Fortunelli [153] dans ses calculs DFT sur les petits agrégats de platine, il trouve une énergie de liaison avec SOC (4.04 eV) plus importante de 0.34 eV que celle dans le cas NSO (3.70 eV).

Agrégat Pt_3 :

Les géométries correspondantes aux structures Pt_2 - Pt_4 avec les longueurs de liaison sont représentées sur la figure 4.1. Nous avons étudié les structures linéaire et triangulaire du trimère Pt_3 , et avons constaté que la plus basse énergie correspond à la structure du triangle équilatéral (figure 4.1 -3a). La distance Pt-Pt dans le triangle est égale à 2.52 Å; cette valeur est en bon accord avec celle trouvée par Sebetci [143] (2.53 Å). Notre résultat peut être également confronté à la valeur (2.49 Å) trouvée par V. Kumar [152]. Heredia *et al.* [154] et Fortunelli [153] ont calculé 2.50 Å et 2.54 Å pour la longueur de liaison et 5.58 eV et 7.24 eV pour l'énergie de liaison, respectivement. Ces énergies de liaison sont comparables à la valeur que nous avons trouvé pour Pt_3 (6.902 eV). Avec couplage SO , Blonski *et al.* [147], trouvent que l'isomère le plus stable pour Pt_3 est un triangle isocèle avec des distances de 2.50 - 2.51 Å. Huda *et al.* [148] trouvent que la structure la plus stable pour le trimère est un triangle équilatéral avec une longueur de liaison de 2.48 Å et une énergie de liaison de 7.329 eV, sans inclusion du couplage SO , tandis que pour des calculs avec SO , la structure géométrique la plus stable correspond à un triangle isocèle avec des distances de 2.51 - 2.56 Å et une énergie de liaison 6.630 eV. Dans leur étude des interactions entre les petits agrégats de platine et le graphite, Okazaki *et al.* [155] trouvent pour le trimère triangulaire, une longueur de liaison de 2.46 Å et une énergie de liaison de 2.86 eV/atome. Une étude expérimentale [160] donne une estimation de l'énergie de liaison du trimère (6.54 eV), et une longueur de liaison Pt-Pt (2.66 Å).

Le trimère linéaire que nous avons trouvé est moins stable de 0.52 eV par rapport à la structure triangulaire. La longueur de liaison Pt-Pt est 2.38 Å. Notons également que Okazaki *et al.* [155] trouvent pour le trimère linéaire, une longueur de liaison de 2.29 Å et une énergie de liaison de 2.60 eV/atome.

Agrégat Pt_4 :

Pour les isomères de l'agrégat Pt_4 les structures : carré, tétraèdre et losange ont été optimisées (voir figure 4.1). Un certain nombre d'études DFT ont montré que les deux structures tétraédrique et losange (planar rhombus, en anglais) ont une stabilité très

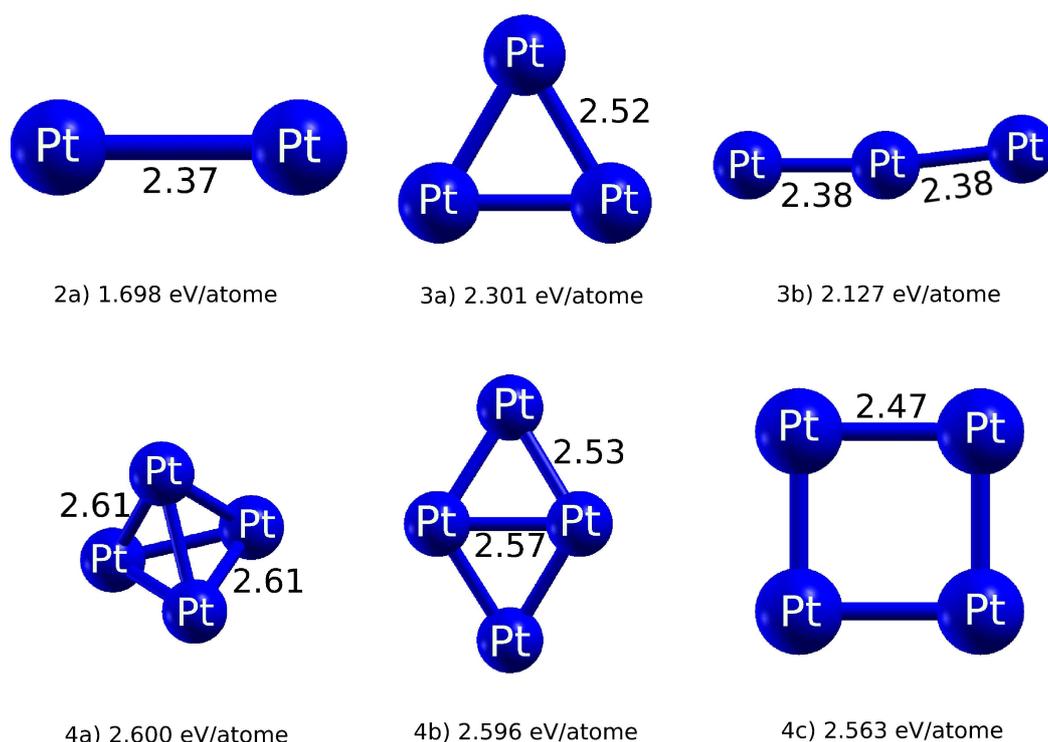


FIG. 4.1: Structures géométriques des petits agrégats Pt_n ($n = 2 - 4$) avec les longueurs et les énergies de liaison (en $eV/atome$) correspondantes.

comparable. La différence d'énergie entre les deux structures est tellement petite que les deux structures peuvent être considérées comme dégénérées. Les calculs effectués par Kumar *et al.* [139], employant le code *DMOL3*, ont montré que la géométrie tétraédrique est légèrement plus stable que le rhombus plan. Ils obtiennent une énergie de liaison de $2.52 eV/atome$ pour la structure tétraédrique, à comparer avec la valeur $2.47 eV/atome$ trouvée pour la structure plane. Utilisant le même code, Nie *et al.* [156] trouvent des résultats similaires pour la structure tétraédrique la plus stable ($2.55 eV/atome$). Les calculs effectués par Xiao et Wang [146], en utilisant le code *VASP*, prévoit une moyenne d'énergie de liaison par atome pour la structure tétraédrique de $2.68 eV/atome$ par rapport à $2.62 eV/atome$ trouvée pour la structure losange plan. Toutefois, en utilisant la même méthode, Huda *et al.* [148] ont montré que l'énergie de liaison par atome en moyenne est presque la même pour les deux structures ($\sim 2.70 eV/atome$). Daie et Balasubramanian [157] ont utilisé les deux méthodes *MCSCF* (Multi Configurational Self-Consistent-field) et *MRSDCI* (Multi References Singles+Doubls Configurations Interactions) dans leurs calculs et trouvent que le tétraèdre régulier correspond à la structure la plus stable pour

l'agrégat Pt_4 . Selon Sebetci [138, 143], la structure de plus basse énergie pour le tétramère est le tétraèdre avec ou sans couplage SO . Dans leurs calculs relativistes, Futschek *et al.* [161] prévoient pour Pt_4 une structure tétraédrique légèrement déformée avec une longueur de liaison de 2.60 Å. Le losange plan de paramètre (2.50 Å) n'est que de 2 meV/atome, plus haut en énergie. Nos résultats obtenus pour Pt_4 sont en bon accord avec ceux cités ci dessus et prévoient des énergies quasi dégénérées (~ 2.60 eV/atome) pour les deux structures 3D et plane (voir figures (4.1 -4a) et (4.1 -4b)). La longueur de liaison Pt-Pt dans le tétraèdre est de 2.61 Å contre 2.53 et 2.57 Å, trouvées pour la structure plane.

4.4 Étude de l'adsorption de l'hydrogène atomique sur les agrégats Pt_n ($n=1,4$)

Les structures relaxées avec les longueurs et les énergies de liaison correspondantes aux structures des petits agrégats de platine après l'adsorption de H sont représentées sur la figure (4.2).

Agrégat PtH :

L'étude de l'interaction de l'hydrogène atomique avec un atome de platine est très instructive. Nous avons calculé pour la molécule Pt-H une énergie et une longueur de liaison respectives de 3.558 eV et 1.54 Å. Ces valeurs sont en bon accord avec les données expérimentales 3.44 eV [162] 1.529 Å [163]. Sebetci [143] a trouvé des valeurs similaires aux nôtres (3.61 eV et 1.53 Å) en employant la fonctionnelle *B98PW91*. Des calculs DFT (*PW91* et *B3LYP*) récents effectués par Andrews *et al* [164] rapportent les valeurs de 1.536 Å et 1.537 Å pour la longueur de liaison. Les études de Balasubramanian *et al.* [165, 166] donnent une longueur de 1.55 Å et une énergie de liaison 1.555 eV/atome.

Dans leurs calculs DFT (sans SO) sur l'adsorption et la dissociation de H_2 sur les petits agrégats de platine Pt_n ($n=1,5$), Huda et Kleinman [167] trouvent une énergie de liaison de 1.761 eV/atome une longueur de liaison Pt-H de 1.542 Å. Il est à noter ici que le platine et l'hydrogène ont des électronégativités très proches (voir Annexe A), alors en général, c'est un faible transfert de charge qui se fait de l'atome H vers l'atome du platine lors de la formation de la liaison Pt-H.

Agrégat Pt_2 -H :

Deux configurations sont possibles pour la liaison de H sur le dimère Pt_2 : H en site ponté, avec formation d'une structure triangle isocèle (figure (4.2) -2a), ou H en site top avec formation d'une structure en forme V (figure (4.2) -2b). La structure bridge a été

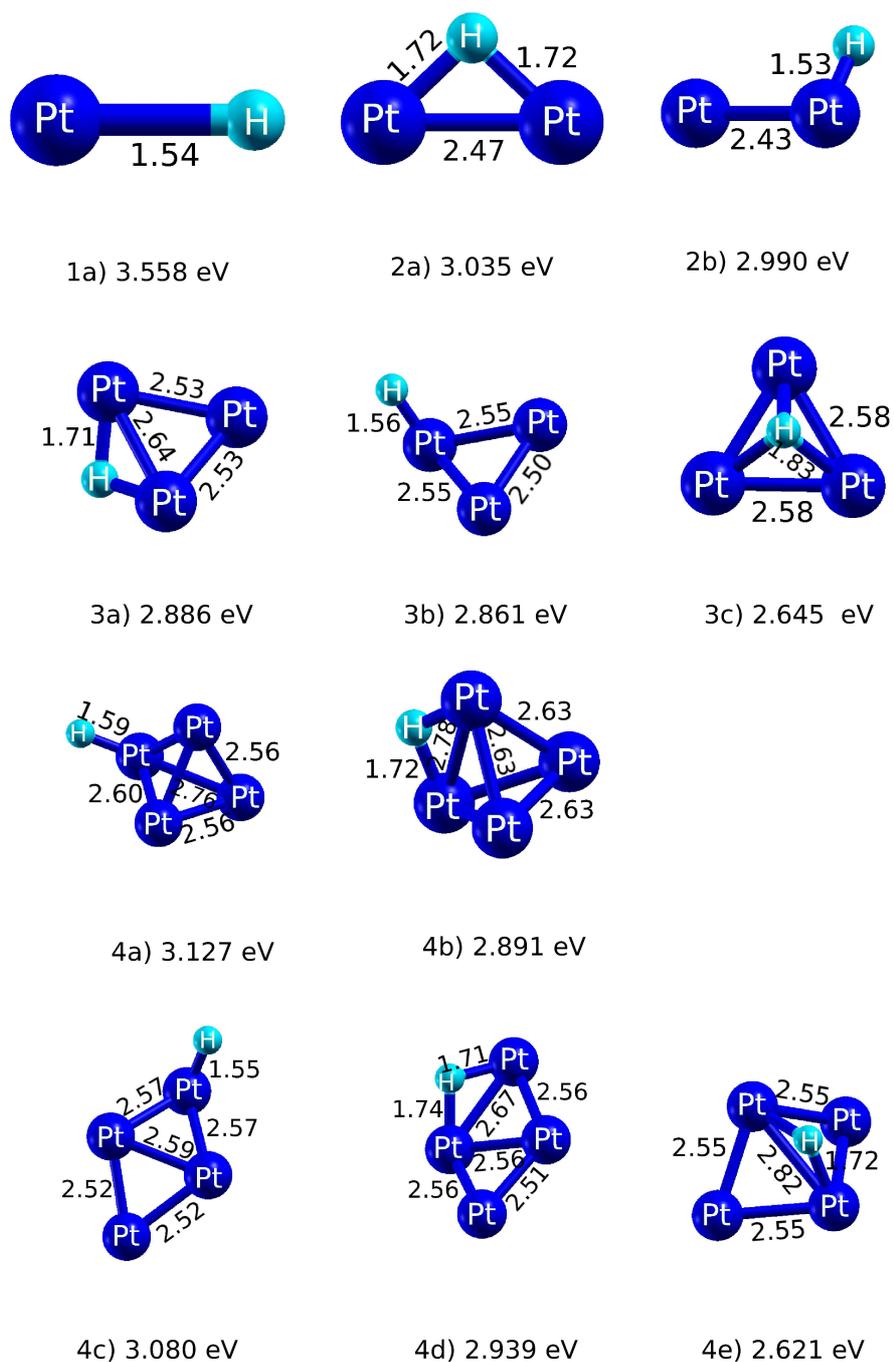


FIG. 4.2: Structures géométriques avec les énergies de liaison de H aux petits agrégats de platine. Les distances sont en Å.

identifiée comme étant l'état fondamental de Pt_2-H par Sebetci [143], ce qui est en parfait accord avec nos résultats. Les valeurs 2.50 Å et 1.71 Å ont été trouvées par Sebetci pour les distances Pt-Pt et Pt-H, respectivement. Différents états électroniques de la structure H ponté ont été considérés par Balasubramanian *et al.* [165] qui trouvent des distances Pt-Pt et Pt-H de 2.53 et 1.75 Å, respectivement. Sur le tableau 4.2 on rapporte les énergies de liaison des différents agrégats de platine avant et après adsorption de H sur les différents sites. Les énergies de liaison de H à l'agrégat³ sont calculées pour montrer la force ou la nature des liaison $Pt - H$. Les énergies de liaison de H en sites bridge et top au dimère sont 3.305 eV et 2.990 eV, respectivement. Puisque ces énergies sont importantes, on peut conclure que Pt_2 est une molécule réactive. La liaison en site ponté est légèrement plus favorable (de 0.04 eV) que sur le site apical. Dans ce dernier cas, les distances Pt-Pt et $Pt - H$ sont réduites à 2.43 Å et 1.53 Å, qui sont en accord avec les valeurs donnés par Sebetci [143] (2.44 Å et 1.56 Å, respectivement).

Agrégat	H site	Énergie de liaison totale (eV)	Énergie de liaison de H à l'agrégat (eV)
PtH		3.558	3.558
Pt_2		3.397	
Pt_2H	bridge	6.432	3.035
	top	6.387	2.990
Pt_3		6.902	
Pt_3H	bridge	9.788	2.886
	top	9.763	2.861
	hollow	9.547	2.645
$Pt_4 - tetra$		10.401	
$Pt_4H - tetra$	bridge	13.292	2.891
	top	13.528	3.127
$Pt_4 - rhombus$		10.383	
$Pt_4H - rhombus$	bridge	13.322	2.939
	top	13.463	3.080
	hollow	13.004	2.621

TAB. 4.2: Énergies de liaison des agrégats Pt_n avant et après adsorption de H.

Agrégat Pt_3-H :

L'interaction de H avec l'agrégat Pt_3 est légèrement plus favorable en site bridge (figure 4.2 -3a) par rapport au site top (figure 4.2 -3b), et encore plus favorable par rapport au site ternaire (figure 4.2 -3c). Les énergies de liaison de H sur ces géométries sont 2.886, 2.861

³C'est la différence entre l'énergie totale de l'agrégat après adsorption de H et celle de l'agrégat propre.

et 2.645 eV, respectivement (tableau 4.2). La distance Pt-H sur les site bridge (1.71 Å) est très comparable à sa correspondante dans le même cas (bridge site) dans le système Pt_2H . La même constatation pour le site top (1.56 Å), où la distance Pt-H est très comparable à celle trouvée pour la même situation (H top) sur les agrégats Pt_2H et PtH . Nos résultats pour l'agrégat Pt_3H sont en accord avec ceux trouvés par Sebetci [143], la seule exception est qu'il n'a trouvé aucun minimum d'énergie pour Pt_3H dans le cas où H effectue trois liaisons au platine. La distance Pt-H dans le cas hollow (1.83 Å) apparaît cependant plus importante que dans les deux autres configurations, bridge et top.

Agrégat Pt_4 -H :

Nous avons considéré trois sites d'adsorption possibles de H sur Pt_4 : en position top sur Pt, bridge sur la liaison Pt-Pt et sur une des faces triangulaire Pt-Pt-Pt (figure 4.2). Après optimisation des géométries, nous n'avons trouvé aucun minimum local d'énergie pour l'adsorption de H sur une face du tétraèdre, cette dernière configuration converge vers celle correspondant au site ponté. Ainsi, H préfère se lier en site top à l'état fondamental du tétramère (figure 4.2 -4a) avec une énergie supérieure de 0.236 eV de celle de l'isomère où H se met en site bridge (figure 4.2 -4b). Dans cette dernière configuration, la distance Pt-Pt augmente sensiblement par rapport à sa correspondante dans le tétramère Pt_4 ; elle passe de 2.61 Å à 2.78 Å. Pour la structure rhombus plan, nous avons considéré trois emplacements possibles d'adsorption de H : top(figure (4.2) -4e) , bridge (figure (4.2) -4d) et hollow (figure (4.2) -4c). Tout comme sur le tétraèdre Pt_4 , le site top s'est avéré être le plus stable. Les énergies de liaison de H au losange plan Pt_4 sur les sites top, bridge et hollow sont 3.08, 2.939 et 2.621 eV, respectivement.

4.5 Les structures de petits agrégats de platine dopés avec le lithium Pt_mLi ($m=1,2,3$)

Le dopage des agrégats de métaux de transition par des métaux (alcalins et non alcalins), permet de modifier leurs propriétés électroniques comme le potentiel d'ionisation, l'électroaffinité, le gap (HOMO-LUMO)...etc. Un intérêt particulier porte sur la compréhension de ces modifications.

Nous présentons dans cette partie une étude théorique des propriétés structurales des agrégats de platine dopés avec un atome de lithium. L'objectif est d'analyser la nature des interactions qui prédominent dans les liaisons interatomiques. À partir d'une étude comparative entre les agrégats Pt_n et les agrégats Pt_mLi , nous avons trouvé que la géométrie d'énergie la plus basse pour les agrégats Pt_mLi est semblable à celle de Pt_n avec

l'atome Li se substituant à un atome de Pt. Ce résultat est cohérent avec un raisonnement qualitatif sur les propriétés du lithium. En effet, vu la taille géométrique assez importante du lithium (de même ordre de grandeur que celle du platine), il n'y a pas d'effets stériques indésirables lors de la formation des liaisons Pt-Li. Cependant, des différences significatives ont été observées dans leurs propriétés électroniques, magnétiques et surtout catalytiques. Les structures géométriques des agrégats Pt_mLi ; ($1 \leq m \leq 3$) sont obtenues en remplaçant un atome de Pt dans les agrégats Pt_n ; ($1 \leq n \leq 4$) de la figure (4.1) par un atome du lithium (figure 4.3).

Pour la molécule **Pt-Li**, l'état le plus stable correspond à une énergie de liaison de 1.329 eV ; inférieure à celle du dimère Pt_2 qui est donc plus stable. Toutefois la distance Pt-Li (2.39 \AA) est de même ordre de grandeur que la distance Pt-Pt (2.37 \AA) dans la structure Pt_2 .

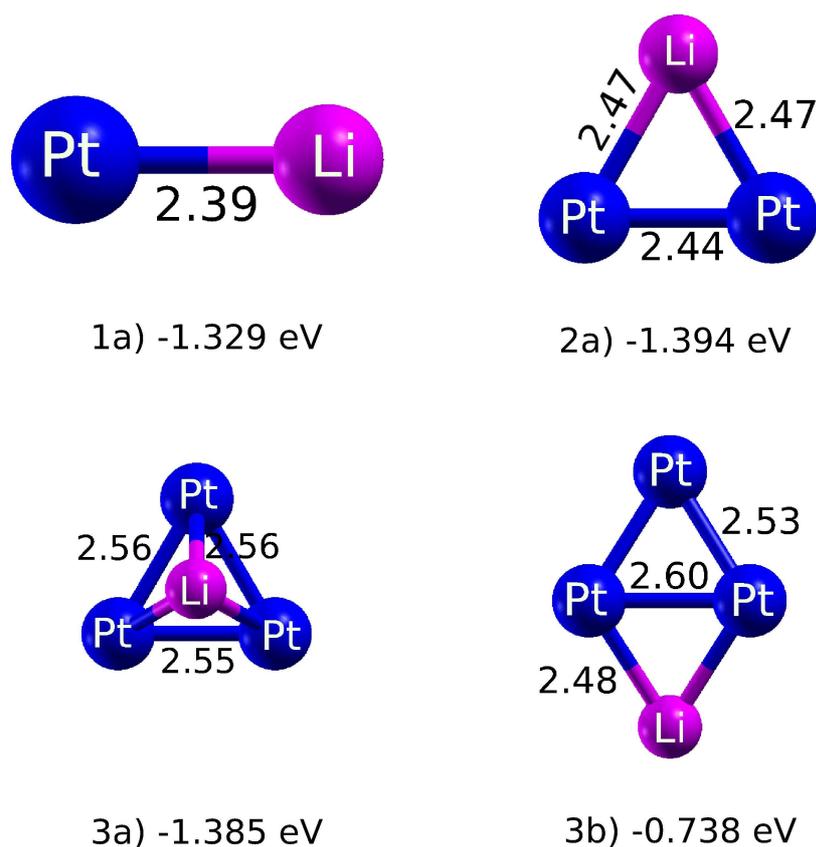


FIG. 4.3: Structures géométriques avec les énergies d'adsorption du lithium sur les petits agrégats de platine.

Aucune géométrie stable n'a été trouvée pour la structure linéaire de l'agrégat Pt_2Li , et la structure triangulaire est l'état fondamental. Lorsque l'atome de lithium remplace un atome de platine dans le triangle équilatéral Pt_3 (2.52 Å), ce dernier devient isocèle avec les longueurs de liaison Pt-Li égale à 2.47 Å et Pt-Pt réduite à 2.44 Å.

Tout comme pour Pt_4 , les énergies de liaison des structures tétraédrique et rhombus de Pt_3Li , s'avèrent comparables. Les longueurs moyennes de liaison Pt-Pt et Pt-Li dans la structure tétraédrique de Pt_3Li , la plus stable (figure 4.3 -3a), est 2.56 Å. Ainsi, la longueur de liaison Pt-Pt a diminué; elle passe de 2.60 Å dans Pt_4 à 2.56 Å dans Pt_3Li . Notons tout de même que cette distance est de même ordre de grandeur que dans le trimère Pt_3 , *i.e.*, lorsque Li s'adsorbe sur Pt_3 en site tétraédrique, la structure triangle Pt_3 est conservée. Cela signifie que la liaison entre deux atomes de platine Pt-Pt prédomine la liaison Pt-Li.

Dans tous les cas, la structure de l'isomère le plus stable conserve la géométrie de l'agrégat Pt_n . Les agrégats de platine dopés avec du lithium n'ont, à notre connaissance, jamais fait l'objet d'études théoriques ou expérimentales.

4.6 Étude de l'adsorption de l'hydrogène atomique sur les agrégats Pt_mLi ($m=1,2,3$)

Dans cette partie, nous allons porter un intérêt particulier sur les modifications des propriétés catalytiques des agrégats de platine après l'adsorption du lithium. Nous allons tester ces modifications en étudiant l'adsorption de l'hydrogène atomique sur les agrégats dopés avec Li et effectuer par la suite, une étude comparative avec les résultats obtenus précédemment pour les agrégats de platine pur.

Agrégat $PtLiH$:

Aucune structure stable n'a été trouvée pour les emplacements bridge et top de H sur la molécule Pt-Li, bien que plusieurs configurations ont été essayées. Les géométries correspondant initialement aux sites top et bridge, donnent lieu à un état fondamental où H occupe un emplacement pseudo-bridge (figure 4.4 -1a). Ceci est certainement dû à la forte répulsion entre les atomes Li et H, en présence de l'atome du platine. L'énergie de liaison de H à la molécule Pt-Li (tableau 4.3) est de $3.55 eV$ et la distance Pt-Li diminue de 2.39 \AA (avant adsorption de H) à 2.30 \AA , indiquant que l'adsorption de H augmente la stabilité de l'agrégat Pt-Li. La distance Pt-H dans la configuration top-incliné (1.53 \AA ou 1.54 \AA) est de même ordre de grandeur que sa correspondante dans Pt_2H .

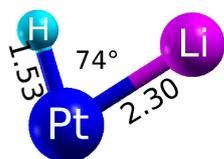
Agrégat Pt_2LiH :

Les géométries en top, bridge et hollow ont été optimisées pour la structure Pt_2LiH (figure 4.4). L'adsorption de H en site hollow se fait avec une énergie de liaison de H de $0.207 eV$ et $0.32 eV$ plus importante que celle en positions bridge et top, respectivement. Dans la structure hollow, on note l'élongation de la distance Pt-Pt par rapport à Pt_2Li . En site bridge, H s'adsorbe à la base du triangle isocèle, conduisant à l'élongation de la distance Pt-Pt (2.60 \AA), tandis que la distance Pt-Li se raccourcit légèrement. En position top, H est adsorbé également sur l'un des atomes de la base du triangle isocèle, où l'on observe l'élongation de la distance Pt-Li.

Agrégat Pt_3LiH :

Le modèle énergétique trouvé pour l'adsorption de H sur la structure rhombus de Pt_3LiH est semblable à celui trouvé pour Pt_4 -rhombus. L'adsorption de H en site top est la configuration la plus stable. Nous allons nous concentrer sur les structures tétraédriques puisque dans les systèmes catalytiques réalistes, les particules des catalyseurs sont essentiellement tridimensionnelles. Tout comme pour la structure $PtLiH$, la répulsion entre Li

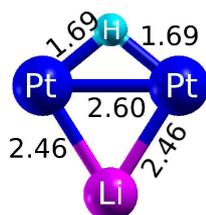
et H mène à une structure pseudo-bridge quand H est adsorbé en site bridge dans la structure tétraédrique de Pt_3LiH . D'ailleurs, l'angle H-Pt-Li (78°) s'avère comparable à celui trouvé pour le site pseudo-bridge de l'agrégat $PtLiH$ (74°). La structure correspondant à H en site top sur Pt_3Li est retrouvée $0.17 eV$ moins stable que dans le cas H pseudo-bridge. On note qu'en site top, on observe une élongation significative de la distance Pt-Li (elle passe de 2.56 \AA à 2.87 \AA).



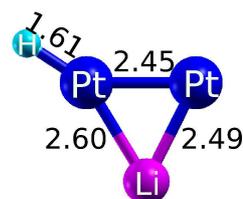
1a) 3.553 eV



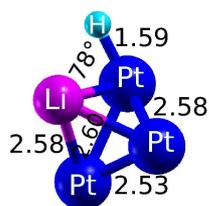
2a) 3.033 eV



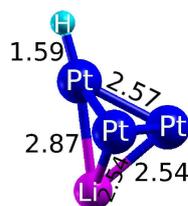
2b) 2.826 eV



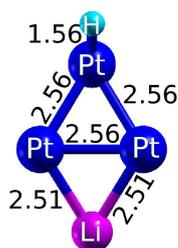
2c) 2.713 eV



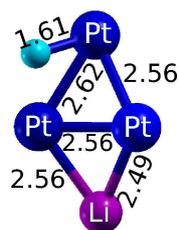
3a) 2.973 eV



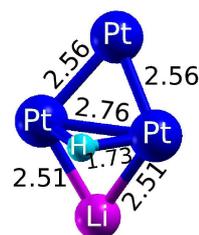
3b) 2.803 eV



3c) 3.173 eV



3d) 2.886 eV



3e) 2.818 eV

FIG. 4.4: Structures géométrique et les paramètres linéaires (Å) et angulaires ($^{\circ}$), avec les énergies de liaison de H aux petits agrégats du platine dopés avec Li.

Agrégat	H site	E_l totale	E_l de H	E_{ads} de Li sur Pt_n
$PtLi$		1.329		-1.329
$PtLiH$	pseudo-bridge top	4.882	3.553	
		4.881	3.552	
Pt_2Li		4.791		-1.394
Pt_2LiH	bridge top hollow	7.617	2.826	
		7.504	2.713	
		7.824	3.033	
$Pt_3Li - tetra$		8.287		-1.385
$Pt_3LiH - tetra$	pseudo-bridge top	11.260	2.973	
		11.090	2.803	
$Pt_3Li - rhombus$		7.640		-0.738
$Pt_3LiH - rhombus$	bridge top hollow	10.526	2.886	
		10.813	3.173	
		10.445	2.818	

TAB. 4.3: Énergies de liaison des agrégats Pt_mLi avant et après adsorption de H.

4.7 Propriétés magnétiques des agrégats Pt_n et Pt_mLi et analyse de charge

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés magnétiques et électroniques des petits agrégats de platine dopés avec le lithium dans le cadre de la DFT.

4.7.1 Moments magnétiques des agrégats Pt_nLi_m

Dans cette section, nous discutons les résultats obtenus pour les moments magnétiques des agrégats Pt_n et Pt_mLi hydrogénés. Les résultats obtenus pour les moments magnétiques des agrégats Pt_n sont en bon accord avec ceux donnés par les études de Sebetci [143] et Blonski et al [147]. On peut constater dans le tableau 4.4 que l'adsorption de H sur les agrégats Pt_n ($n=1, 2, 3$), réduit le moment magnétique de ces agrégats par rapport à leur état pur, tandis que celui de l'agrégat Pt_4 augmente et passe de $2 \mu_B$ à $3 \mu_B$. De même l'adhésion du lithium sur les agrégats de platine réduit également le moment magnétique tandis que des valeurs oscillantes du moment magnétique ont été observées, après la coadsorption des deux atomes.

Agrégat	Moment magnétique (μ_B)	Charge/Pt atome		
		<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>
<i>Pt</i>	2	<u>0.519</u>	<u>0.000</u>	<u>8.123</u>
<i>PtH</i>	1	0.691	0.069	8.167
<i>Pt₂</i>	2	<u>0.661</u>	<u>0.086</u>	<u>8.084</u>
<i>Pt₂H</i>	1	0.591	0.127	8.229
<i>Pt₃</i>	2	<u>0.590</u>	<u>0.113</u>	<u>8.180</u>
<i>Pt₃H</i>	1	0.573	0.183	8.240
<i>Pt₄</i>	2	<u>0.558</u>	<u>0.176</u>	<u>8.185</u>
<i>Pt₄H</i>	3	0.577	0.183	8.162
	*	0.567	0.229	8.050
<i>PtLi</i>	1	0.807	0.008	8.048
<i>PtLiH</i>	0	0.762	0.082	8.336
<i>Pt₂Li</i>	1	0.691	0.083	8.178
<i>Pt₂LiH</i>	0	0.636	0.128	8.300
<i>Pt₃Li</i>	1	0.620	0.140	8.213
<i>Pt₃LiH</i>	2	0.651	0.138	8.184
	*	0.739	0.312	8.069

TAB. 4.4: Moments magnétiques des agrégats Pt_n et Pt_mLi et population des orbitales *s*, *p* et *d* des atomes de platine. * données correspondantes à l'atome de platine le plus proche de H dans l'agrégat.

4.7.2 Analyse de population

Parmi les propriétés que la mécanique quantique permet de calculer, la densité électronique occupe une place importante. Décrivant la répartition statistique des électrons du système, elle peut permettre une analyse de population qui vise à représenter la densité électronique en charges ponctuelles placées sur des centres atomiques.

Les densités électroniques de charge projetées sur les orbitales *s*, *p* et *d* des atomes de platine dans les agrégats Pt_n et Pt_mLi hydrogénés sont portées sur la tableau 4.4. Le premier point à prévoir est la contribution des orbitales *p*, quoique petite, dans les densités de charge pour tout les agrégats Pt_n . La contribution moyenne des orbitales *p* par atome augmente de façon monotone avec la taille de l'agrégat⁴; elle passe de 0.068 dans Pt_2 à 0.113 dans Pt_3 et 0.176 *e/atome* dans Pt_4 . D'autre part, la contribution des orbitales *d* demeure presque inchangée avec la taille de l'agrégat. Ceci suggère que, en plus de l'hybridation *sd*, l'hybridation *sp* joue un rôle non négligeable dans les propriétés électroniques des agrégats Pt_n . Pour les agrégats dopés Pt_mLi , nous pouvons noter que les contributions des électrons *p* et *d* augmentent avec *m*, tandis que la contribution des

⁴valeurs soulignées dans le tableau 4.4.

électrons s diminue. La contribution des p-orbitales passe de 0.008 *e/atome* pour PtLi à 0.083 et 0.14 *e/atome* dans les agrégats Pt₂Li et Pt₃Li, respectivement. La contribution des d-orbitales passe de 8.048 à 8.178 et à 8.213 *e/atome*, respectivement. Ceci traduit la forte interaction entre les orbitales 2s de Li et les orbitales s, p et d des atomes du platine. Pour mieux comprendre ces interactions agrégats-adsorbats (s), il serait utile d'analyser le transfert de charge. Le tableau 4.4 montre que le transfert de charge dans Pt₂H et Pt₃H se produit essentiellement de l'orbitale s vers les orbitales p et d des atomes Pt de l'agrégat et probablement vers l'orbitale s de H [168]. Des calculs DFT ont été effectués par Zhou et al [169] pour étudier la chimisorption dissociative de l'hydrogène sur les petits agrégats de platine. Il a été indiqué que le transfert de charge des atomes Pt vers les atomes d'hydrogène augmente avec l'augmentation du taux de couverture en H, ayant pour conséquence, le changement des liaisons métalliques aux liaisons covalentes. Dans l'agrégat Pt₄H, le processus a lieu particulièrement de l'orbitale d de l'atome Pt le plus proche de H vers les orbitales p des atomes Pt de l'agrégat Pt₄H et vers l'orbitale s de l'hydrogène. Ceci peut être expliqué par le fait que Pt₄ a une structure tridimensionnelle. Les agrégats Pt_mLiH, suivent les mêmes évolutions avec *m*, des transferts de charge décrits pour les agrégats Pt_nH.

4.8 Comparaison avec la coadsorption de Li et H sur les surfaces de platine

La conception de catalyseurs rentables avec un minimum d'atomes de platine (métal coûteux) est important pour de nombreuses applications telles que les recherches "fuel-cell" et l'électrocatalyse, l'enjeu étant donc de réduire la quantité du platine en conservant de bonnes performances électrochimiques. Dans ce but, nous avons étudié l'adsorption de H sur les agrégats de platine Pt_m dopés avec Li afin d'effectuer par la suite, une comparaison avec les résultats obtenus pour la coadsorption de Li et H sur les surfaces de platine. La réactivité des surfaces de platine dépend considérablement de leur structures et les petits agrégats de platine pourraient approcher leurs performances et l'idée de ce travail de thèse est de trouver le plus petit agrégat de platine approprié à approcher les propriétés réactionnelles des surfaces de platine.

4.8.1 Adsorption du lithium sur les agrégats Pt_n et sur les surfaces de platine

Les résultats obtenus au chapitre 2 sur l'adhésion du lithium aux surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111), ont montré que le lithium est chimisorbé sur les trois surfaces du platine sur le site hollow de chaque surface. Les énergies d'adsorption sur le site le plus stable sont -1.003 , -0.965 et -0.907 eV sur les surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111), respectivement. Ces valeurs sont donc à comparer avec celles obtenues pour l'adsorption du lithium en site ponté sur le dimère Pt_2 (-1.394 eV) et sur le site ternaire du trimère Pt_3 (-1.385 eV). La distance entre l'adsorbat Li et la surface Pt(111) est trouvée égale à 2.66 Å, à comparer à la longueur de liaison Pt-Li (2.56 Å) dans l'agrégat tétraédrique Pt_3Li . Ainsi, pour l'adsorption de Li, on peut estimer que les caractéristiques géométriques et énergétiques des agrégats Pt_2 et Pt_3 sont très proches de celles de Pt(001) et Pt(111), respectivement.

4.8.2 Adsorption de H sur les agrégats Pt_n et sur les surfaces de platine

Dans les calculs d'adsorption de H sur les surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111), nous avons pris la molécule H_2 comme référence ($E_H = 1/2 E(H_2)$), et pour l'adsorption de H sur les agrégats Pt_n , les énergies sont calculées par rapport à l'atome isolé. Comme pour confronter les résultats des deux études il faut avoir la même référence, on doit changer l'énergie d'adsorption de H sur les surfaces de platine, en ajoutant l'énergie de dissociation de la liaison H-H dans H_2 (2.274 eV). Pour l'adsorption de H sur les surfaces Pt(001) et Pt(110), les configurations impliquant les sites bridge et top, sont clairement les plus stables. Les énergies d'adsorption correspondantes sont donc (2.822 et 2.779 eV) et (2.921 et 2.698 eV) pour les sites bridge et top sur les surfaces Pt(110) et Pt(001), respectivement. Ces résultats sont très comparables avec les valeurs trouvées pour l'adsorption de H en sites bridge et top sur le dimère Pt_2 (3.305 et 2.990 eV, respectivement). L'énergie d'adsorption de H en site ternaire, le plus stable, sur Pt(111) est de 2.735 eV. Contrairement donc à Pt(111), le site bridge (2.886 eV) sur le triangle Pt_3 montre une stabilité légèrement plus élevée que le site top (2.861 eV) et plus élevée que le site ternaire (2.645 eV). Ainsi, sur le plan énergétique, le dimère Pt_2 semble avoir les propriétés d'adsorption de H (et de Li, précédemment) de la surface Pt(001); tandis que le trimère Pt_3 ne peut pas reproduire les mêmes caractéristiques d'adsorption de H que Pt(111).

Par contre, les paramètres géométriques semblent être similaires : la distance H-Pt est 1.76 Å pour le site bridge sur Pt(001), comparée à 1.72 Å sur le même site dans l'agrégat Pt_2 . Sur le site top la valeur de 1.57 Å pour la distance H-Pt sur Pt(001) est à comparer à

1.53 Å dans Pt_2 . Pour les sites hollow et top sur Pt(111), les valeurs 1.87 et 1.57 Å sont à comparer avec 1.83 et 1.56 Å pour les mêmes sites sur le trimère Pt_3 . Ainsi, la comparaison des propriétés d'adsorption de H sur les petits agrégats avec celles des surfaces, a montré des concordances entre Pt_2 et Pt(001) mais aussi des différences significative entre Pt_3 et Pt(111). Toutefois, les paramètres géométriques s'avèrent être très semblables.

4.8.3 Coadsorption de Li et H sur les agrégats Pt_n et sur les surfaces de platine

Les résultats d'adsorption de H sur les surfaces du platine dopées avec le lithium, ont montré que Li et H sont restés sur leurs sites préférés (à savoir site hollow pour Li et le bridge pour H) même après la coadsorption. Les énergies d'adsorption dans les configurations les plus stables sont 2.933 et 2.920 eV dans les systèmes Li/Pt(001) et Li/Pt(110), respectivement, et 2.707 eV dans Li/Pt(111). Nous pouvons constater que d'une manière similaire à Pt(111) et Li/Pt(111), l'atome d'hydrogène se lie plus fortement sur le site ternaire de l'agrégat Pt_2Li avec une énergie de liaison de 3.033 eV. Les valeurs d'énergies de liaison de H pour les autres cas bridge et top sont 2.826 et 2.713 eV, respectivement. Notons tout de même que l'énergie obtenue pour le site top (2.713 eV) de l'agrégat Pt_2Li est celle qui s'approche le mieux de la valeur obtenue en site ternaire de Pt(111) (2.735 eV) (l'énergie d'adsorption en site top sur Pt(111) est 2.618 eV). D'ailleurs, la distance Pt-Li pour l'emplacement apical sur l'agrégat Pt_2Li (2.60 Å) est très comparable à celle dans Li/Pt(111) (2.66 Å). Nous pourrions conclure que l'agrégat Pt_2Li pourrait servir de modèle pour illustrer les interactions de H avec les systèmes Pt(111) et Li/Pt(111) mieux que le trimère Pt_3 .

Conclusion

Nous avons présenté les structures de plus basse énergies obtenues pour les agrégats Pt_n . Celles-ci sont conformes à celles trouvés dans la littérature. En outre, nous avons constaté que la valeur absolue de l'énergie de liaison des agrégats de platine augmente de façon monotone avec n , indiquant que les structures deviennent de plus en plus stables. Le site bridge montre une stabilité légèrement plus élevée de la liaison de H au trimère Pt_3 . Ce résultat diffère de manière significative de ceux trouvés pour Pt(111), où les calculs ont indiqué que le site ternaire est le plus stable pour l'adsorption de H sur cette surface. Les propriétés physico-chimiques des agrégats du platine dopés avec le lithium Pt_mLi ont été également analysées. Nous avons constaté que l'énergie d'adsorption de l'hydrogène est plus élevée pour les agrégats Pt_mLi . Ceci est expliqué en terme de transfert de charge de l'alcalin vers les atomes Pt, menant ainsi à l'augmentation des contribution des orbi-

tales p et d dans les agrégats dopés par rapport aux agrégats de platine pur. Nous avons également montré que l'adsorption de H sur les agrégats Pt_n , ($n=1, 2, 3$); réduit le moment magnétique de ces derniers et augmente celui du tétramère Pt_4 . L'adsorption de Li seul sur les agrégats de platine réduit également le moment magnétique; tandis que la coadsorption des deux atomes Li et H mène à un moment magnétique oscillant pour les agrégats considérés.

En comparant ces résultats avec ceux trouvés pour les surfaces, nous constatons que :

- L'énergie d'adsorption de H est plus élevée dans le cas des petits agrégats de platine.
- Les propriétés structurales et énergétiques des petits agrégats de platine sont très semblables à celles des surfaces du platine, par contre, les sites d'adsorption de H affichent des différences significatives.

- Les agrégats Pt_2 , Pt_2Li et Pt_4 s'avèrent être les structures les plus actives pour l'adsorption de H.

- Parmi tous les petits agrégats étudiés, les structures Pt_2 et Pt_2Li semblent être les meilleurs candidats approchant les propriétés des surfaces $Pt(001)$ et $Pt(111)$, respectivement.

Conclusion générale

Son intérêt industriel et technologique, son impact sur l'environnement et son omniprésence dans notre vie quotidienne font du platine et de ses composés tels que des agrégats homogènes ou dopés, un sujet de recherche intéressant. Le développement de nouvelles applications, l'amélioration de celles qui existent déjà passent par une connaissance approfondie des propriétés de ces systèmes à toutes les tailles. Notre travail, centré sur ces caractéristiques à l'échelle atomique, avait deux principaux objectifs. Il s'agissait d'une part, de déterminer et d'analyser les propriétés structurales et électroniques, magnétiques et catalytiques des petits agrégats de platine pur et dopés avec le lithium. Il s'agissait d'autre part de confronter les résultats obtenus avec ceux obtenus pour les surfaces de platine, afin de déterminer les structures des agrégats de platine qui pourraient servir d'alternative pour les surfaces.

Nous avons utilisé le code DACAPO pour effectuer nos calculs. C'est un code *ab initio* basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dans sa version pseudopotentielle où les fonctions d'ondes sont développées sur une base d'ondes planes.

Nous avons fait une étude systématique de l'adhésion du lithium sur les surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111) dans le chapitre 2 en considérant plusieurs configurations géométriques d'adsorption du lithium sur les sites de haute symétrie de ces surfaces. Les résultats ont montré que les énergies d'adsorption sont très importantes, surtout pour le site hollow de chaque surface. L'intervalle des énergies suggère qu'on est dans le domaine de la chimisorption.

Concernant l'adsorption de l'hydrogène sur les surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111) et contrairement à ce qu'on avait observé pour l'adsorption du lithium, les sites hollow des surfaces Pt(001) et Pt(110) se montrent très instables. Pour ces deux dernières surfaces, les sites pontés sont les plus susceptibles à stabiliser l'hydrogène. Sur la surface Pt(111), l'hydrogène est stabilisé sur les sites ternaires *hcp* et *fcc* avec des énergies très proches.

Pour tester les surfaces obtenues après l'adhésion du lithium ; nous avons étudié l'adsorption de l'hydrogène atomique sur les systèmes Li/Pt(001), Li/Pt(110) et Li/Pt(111). Comme le site hollow est le plus stable pour le Lithium, nous n'avons considéré que ce dernier. En outre, les calculs d'optimisation ont révélé que l'hydrogène s'adsorbe sur les sites apical et ponté. Les résultats de l'optimisation du système (H+Li)/Pt(001) ont montré que l'hydrogène même initialement sur les sites hollow : (Hh1) ou (Hh2) se déplace toujours vers le site ponté (Hb2). Ceci signifie l'absence de minima d'énergie sur les sites hollow même après l'ajout du lithium. Notons tout de même qu'entre les deux positions hollow possibles, la plus favorable pour une adsorption serait celle où l'atome H est plus éloigné de Li. Nous avons remarqué que pour le site top et les deux sites bridge, les énergies étaient toutes importantes mais la paire la plus stable est celle où la répulsion entre les deux atomes est moindre. La même constatation a été faite après l'étude de la coadsorption de Li et H sur Pt(110). En combinant H et Li selon plusieurs configurations en vue d'identifier un état final de la coadsorption de Li et H sur Pt(111), les simulations ont montré que les énergies d'adsorption des configurations (Li-*fcc*,H-*fcc*) et (Li-*fcc*,H-*hcp*) étaient très favorables. Si les coadsorbats occupent tous les deux des sites ternaires, l'adsorption est d'autant plus favorable que les deux atomes sont loin l'un de l'autre.

Pour bien élucider l'interaction lithium-surface, nous avons analysé dans le chapitre 3 les densités d'états projetées du lithium et celles des atomes des surfaces du platine avant et après adsorption. L'analyse a révélé une très forte modification de la LDOS du lithium adsorbé par rapport à celle du lithium isolé. Ceci est dû à l'interaction électrostatique dipolaire entre le substrat et l'adsorbat. Par ailleurs, nous avons procédé, par la suite à l'analyse des densités d'états locales (LDOS) des configurations les plus stables après la coadsorption des deux atomes Li et H sur les surfaces du platine. Nous avons constaté qu'elles ont subi de fortes modifications, que ce soit pour Li, H ou les atomes de Pt ; surtout les LDOS des configurations où H est proche de Li, traduisant ainsi l'interaction répulsive sensiblement importante entre les deux atomes.

Nous avons également, extrait des résultats de simulation le travail de sortie pour les trois surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111). Cependant, nous avons trouvé que suite à l'adhésion du lithium le travail de sortie de chaque surface a diminué.

Dans le chapitre 4 de cette thèse, nous avons procédé à l'étude systématique de l'adsorption de l'hydrogène atomique sur les petits agrégats Pt_n et Pt_mLi . Nous avons constaté que la valeur absolue de l'énergie de liaison des agrégats de platine augmente de façon monotone avec n et m , et que l'adsorption de l'hydrogène est énergétiquement plus favorable sur les agrégats Pt_mLi que sur les agrégats Pt_n . Ceci est expliqué en terme de

transfert de charge de l'alcalin vers les atomes Pt. À la fin de cette partie, nous avons procédé à une étude comparative entre les résultats obtenus pour les agrégats et ceux trouvés au chapitre 2 pour les surfaces du platine. Nous avons constaté que les propriétés structurales et énergétiques des petits agrégats de platine sont très semblables à celles des surfaces du platine, tandis que les sites d'adsorption de H affichent des différences significatives. Cette confrontation de résultats, nous a permis d'avancer que, parmi tous les petits agrégats étudiés, les structures Pt_2 et Pt_2Li semblent être de meilleurs candidats pour modéliser les surfaces $\text{Pt}(001)$ et $\text{Pt}(111)$, respectivement. Les différences significatives dans l'adsorption de H sur les surfaces et les petits agrégats de platine pourraient être à la base de leur comportement catalytique différent dans les réactions d'hydrogénation. Comparés aux surfaces, les petits agrégats ont une activité plus élevée. La taille des agrégats dans cette étude est plus petite que celle utilisée dans les systèmes catalytiques hétérogènes réalistes mais les études à l'échelle subnano-atomique fournissent des données utiles dans les processus catalytiques détaillés. Certaines des propriétés peuvent ne pas changer de manière significative avec la dimension des catalyseurs. La compréhension de ces propriétés est d'une importance fondamentale dans la conception des catalyseurs pour une plus grande variété de leurs applications. Les résultats obtenus dans ce travail de thèse, nous amènent à proposer d'effectuer un travail similaire en utilisant d'autres atomes alcalins.

Les catalyseurs à base de platine déposés sur l'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (utilisés depuis 1949) restent jusqu'à présent, la référence des études fondamentales visant l'amélioration des procédés catalytiques. Comme autre perspective de ce travail, nous pouvons proposer d'effectuer la même étude en considérant des agrégats du platine dopés avec le lithium déposés sur l'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

L'étude de l'adsorption de la molécule H_2 sur les agrégats Pt-Li isolés, permettra de mieux comprendre comment orienter la même étude sur ces agrégats déposés sur l'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Il conviendra également d'étudier l'agrégat Pt_{13}Li déposé sur l'alumine car les résultats expérimentaux et théoriques existent pour les agrégats Pt_n , $n=1,5$ et $n=13$ déposés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [171, 172].

Annexe A

Électronégativité

En chimie, l'électronégativité d'un élément est une grandeur qui caractérise sa capacité à attirer les électrons lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre élément. La différence d'électronégativité entre ces deux éléments détermine la nature de la liaison covalente : liaison apolaire lorsque la différence est faible, liaison polaire quand la différence est forte, et ionique quand la différence est tellement forte qu'un des éléments a attiré complètement les électrons.

Assez différent de celui introduit pour la première fois par Berzelius en 1835, le concept contemporain d'électronégativité repose sur l'existence de liaisons *iono – covalentes*. L'électronégativité est ainsi une caractéristique atomique définie comme le pouvoir d'attirer les électrons. C'est Pauling (1901- 1994) qui est le premier à proposer le concept d'électronégativité sous cette forme.

L'électronégativité est notée χ_X où X est le symbole de l'élément considéré. Plus χ est grand et plus l'élément est susceptible d'attirer des électrons à lui dans une liaison chimique.

A.1 Électronégativité et types de liaisons chimiques

Pour calculer les écarts d'électronégativité des éléments, l'échelle de Pauling est généralement la plus utilisée. Dans le tableau périodique, l'électronégativité augmente de gauche à droite le long d'une période et de bas en haut le long d'une famille. Ainsi le fluor, en haut à droite du tableau périodique, est l'élément le plus électronégatif avec une valeur de 4.0 tandis que le francium, en bas à gauche, est le moins électronégatif avec une valeur de 0.7. Les différences d'électronégativité permettent d'identifier les liaisons covalentes non polaires, les liaisons covalentes polaires et les liaisons ioniques :

Le premier type est la liaison covalente non polaire (différence d'électronégativité, $\Delta\chi \leq 0.4$) qui possède un nuage électronique relativement symétrique. Dans ce cas, l'at-

traction des électrons vers les noyaux des deux atomes en question est approximativement égale (cas de la molécule H_2 par exemple).

Le deuxième type est la liaison covalente polaire ($0.4 \leq \Delta\chi \leq 1.7$). Une molécule est polaire si elle possède un moment dipolaire. Cette liaison possède une distribution de charges inégales entre les deux atomes qui la forment en raison de la différence d'électronégativité de ses atomes. Le moment dipolaire est représenté par un vecteur dont la flèche part de l'atome le moins électronégatif vers l'atome le plus électronégatif. Les symboles $+\delta$ et $-\delta$ représentent respectivement les charges partielles positives et négatives de la liaison dont l'atome le plus électronégatif porte la charge partielle négative. Il y a donc une attraction inégale des électrons vers les noyaux des deux atomes (cas de la molécule HCl par exemple).

Lorsque les atomes ont des électronégativités trop différentes alors ils n'arrivent plus à partager le doublet d'électrons de la liaison. L'atome le plus électronégatif se l'approprie complètement. Ainsi, les deux atomes se transforment en ions et la liaison est dite ionique (c'est par exemple le cas du chlorure de sodium $NaCl$).

A.2 Échelles d'électronégativité

Il existe plusieurs définitions de l'électronégativité (Pauling, Mulliken, Parr, Allred et Rochow), ce qui a conduit à construire plusieurs échelles.

A.2.1 Définition de Pauling :

la différence d'électronégativité entre les éléments A et B a pour expression :

$$\Delta\chi_{AB} = 0.102((E_{AB} - (E_{AA}E_{BB})^{1/2})^{1/2}) \quad (\text{A.1})$$

où E_{AB} , E_{AA} et E_{BB} sont les énergies de liaison des molécules diatomiques A-B, A-A et B-B. Le coefficient 0.102 provient de l'unité utilisée pour les valeurs d'énergies (initialement en eV) qui doivent, dans cette formule, être exprimées en $kJ.mol^{-1}$. Cette définition ne donne que la différence entre deux électronégativités. On a donc besoin d'une origine qui a été fixée arbitrairement en donnant la valeur de 4 à l'électronégativité du fluor (élément le plus électronégatif de la classification).

A.2.2 Définition de Mulliken :

L'électronégativité d'un élément est le produit de la moyenne de son affinité électronique A_e et de son énergie d'ionisation E_i avec un coefficient $\alpha = 0.317 eV^{-1}$:

$$\chi = 0.317 \frac{(A_e E_i)}{2} \quad (\text{A.2})$$

L'intérêt de l'échelle de Mulliken, par rapport à celle de Pauling, est d'utiliser des grandeurs atomiques, indépendantes de l'environnement chimique. Elle permet ainsi de déterminer l'électronégativité des gaz nobles, ce que Pauling n'avait pu faire.

A.2.3 Tableau périodique (échelle de Pauling)

L'électronégativité des éléments chimiques d'un même groupe du tableau périodique (c'est-à-dire d'une même colonne du tableau périodique) a tendance à décroître lorsque le numéro atomique croît, car le noyau atomique tend alors à "s'éloigner" des électrons de valence, qui sont davantage écrantés par les électrons de coeur. En revanche, l'électronégativité des éléments d'une même période du tableau périodique a tendance à croître avec le numéro atomique, car la charge électrique du noyau atomique (nombre de protons) augmente et interagit davantage avec les électrons de valence.

H 2.2		rayon atomique décroît → énergie d'ionisation s'accroît → électronégativité s'accroît														He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.9	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
K 0.82	Ca 1	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.9	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 2.1	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.2	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.66
Cs 0.79	Ba 0.89	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.28	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2	At 2.2	Rn
Fr 0.7	Ra 0.9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
*	La 1.1	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.2	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27		
**	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.7	Np 1.3	Pu 1.3	Am 1.3	Cm 1.3	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr 1.3		

FIG. A.1: Tableau périodique des éléments utilisant l'échelle d'électronégativité de Pauling.

A.3 Propriétés atomiques des éléments *Pt*, *Li* et *H*

Dans notre travail de thèse nous nous sommes intéressés à l'étude des surfaces et des agrégats de platine avec et sans adsorbats (Li et H). Il serait donc intéressant de présenter les propriétés atomiques des trois éléments Pt, Li et H. Ces dernières sont portées sur le tableau A.1.

Atome et structure	Rayon atomique (Å)	Configuration électronique	Électro-négativité (Pauling)	Énergie 1 ^{ere} ionisation (eV)
Pt- <i>cfc</i>	1.77, 1.35, 1.36±0.05	[Xe]4 <i>F</i> ¹⁴ 5 <i>d</i> ⁹ 6 <i>s</i> ¹	2.28	8.96
Li- <i>cc</i>	1.67, 1.45, 1.28±0.07	[He]2 <i>s</i> ¹	0.98	5.39
H- <i>hc</i>	0.53, 0.25, 0.31±0.05	1 <i>S</i> ¹	2.2	13.6

TAB. A.1: Propriétés atomiques des éléments Pt, Li et H.

Les valeurs du rayon atomique portées sur le tableau A.1 correspondent, respectivement à :

- celles calculées pour ces atomes dans un solide, à partir de la relation :

$$r = \frac{n^2}{Z_{eff}} \cdot a_0 \quad (\text{A.3})$$

où n est le nombre quantique principal de la couche de valence, Z_{eff} désigne la charge effective du noyau et a_0 le rayon de l'atome de Bohr, qui sert de référence pour le calcul et qui équivaut 0.529 Å.

- celles publiées par Slater [170], car comme les électrons n'ont pas d'orbitales bien définies, ni de taille précise, le concept de rayon atomique est difficile à définir. Leur position doit ainsi être décrite à l'aide de probabilité de distribution qui diminuent graduellement en s'éloignant du noyau, sans s'annuler de manière brusque. De plus dans la matière condensée et les molécules, les nuages électroniques des atomes se chevauchent souvent et certains électrons peuvent être délocalisés sur deux atomes ou plus. Malgré ces difficultés conceptuelles, la plupart des définitions, pour des atomes isolés, donnent un rayon compris entre 0.3 et 3 Å. Les rayons atomiques varient de manière prévisible lorsque on se déplace dans le tableau périodique. Ces derniers diminuent en général le long d'une période de la table depuis les alcalins jusqu'aux gaz nobles, et augmentent lorsqu'on descend le long d'une colonne.

- et enfin celles données pour les atomes dans le cas où une liaison covalente s'est formée entre deux non métaux où le rayon est dit covalent. Si une liaison métallique est formée entre deux métaux, il sera question d'un type spécifique de rayon atomique nommé rayon métallique.

Annexe B

Travail de sortie

B.1 Travail de sortie d'un métal

Si au coeur d'un matériau les charges positives (noyaux) sont statistiquement en équilibre avec les négatives (électrons liés et quasi-libres) pour respecter la neutralité, il n'en va pas de même au voisinage des surfaces¹. Les électrons sont libres de se réarranger à la surface et il en résulte un défaut de charge négative sous cette dernière et, évidemment, une charge négative au delà de la surface donc une charge d'espace $\rho(x)$ positive dans le cristal et négative dans le vide. Il lui correspond un champ électrique $\vec{\epsilon}$ dirigé du métal vers le vide et une $ddp(V)$ (voir figure(B.1)).

Si on choisit comme origine des potentiels le vide assez loin de la surface, on voit qu'il existe sur la surface du cristal une barrière de potentiel qui empêche les électrons (de charge négative) de quitter le matériau. On peut tracer le diagramme énergétique des électrons dans le système métal-vide.

La distance entre E_F niveau le plus élevé rempli à $0K$ dans le métal (niveau de FERMI) et le niveau énergétique du vide (Vacuum level)² N_V représente à $0K$ le minimum d'énergie à fournir à un électron pour qu'il quitte le matériau ; on l'appelle le travail de sortie W_s . C'est donc, l'énergie qu'il faut fournir à un électron situé au niveau de FERMI pour l'arracher du métal et l'amener au niveau du vide N_V :

$$W_s = N_V - E_F \tag{B.1}$$

Cette barrière de potentiel est spécifiquement un phénomène de surface, ce qui revient à

¹la compensation des forces d'interaction entre-elles n'est plus totale.

² N_V est l'énergie d'un électron extrait du corps et sans vitesse initiale. C'est l'énergie potentielle de l'électron dans le vide au voisinage du corps étudié.

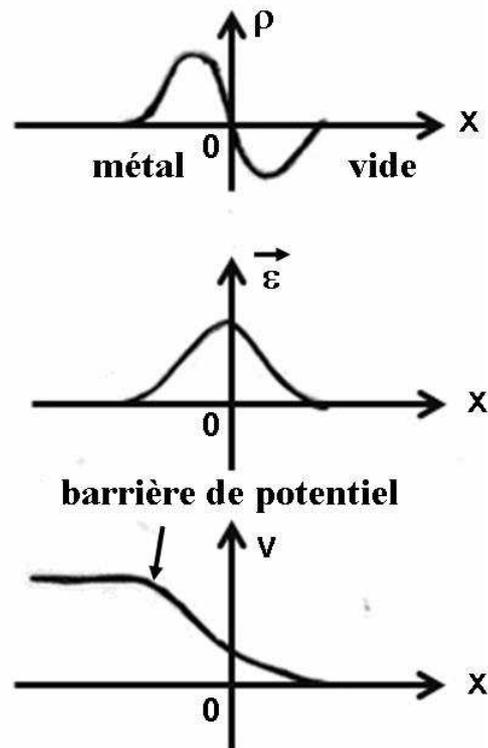


FIG. B.1: Evolution de ρ et V au voisinage de la surface ($x = 0$)

dire que la moindre impureté superficielle va modifier localement W_s (voir figure(B.2)).

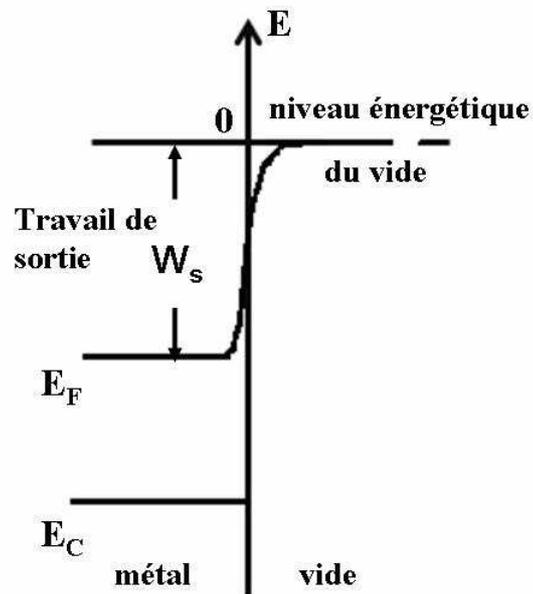


FIG. B.2: Travail de sortie d'une surface métallique

B.2 Sources d'électrons

Deux mécanismes sont à la base de l'extraction des électrons à partir d'un solide :

On fournit un supplément d'énergie aux électrons pour qu'ils aient une énergie supérieure à la hauteur de la barrière de potentiel de surface du solide. Cela permet aux électrons de passer par dessus la barrière : c'est *l'émission thermoélectronique* si ce supplément d'énergie est fourni par une augmentation de température ou la *photo-émission* si l'énergie est fournie par une irradiation photonique.

Le mécanisme d'émission *thermoélectronique* repose sur la statistique de Fermi-Dirac, traduite par une fonction d'occupation $f(E,T)$ qui stipule que plus la température T est élevée, plus les états d'énergie supérieurs auront une probabilité d'occupation importante. Ainsi pour qu'un électron puisse sauter par-dessus la barrière il faut lui fournir suffisamment d'énergie kT pour que

$$E - E_F \geq W_s, \quad (\text{B.2})$$

où W_s est la hauteur de la barrière de potentiel de surface.

On déforme cette barrière de manière à ce que sa largeur devienne suffisamment étroite, de l'ordre d'un nm, pour permettre aux électrons de passer au travers de celle-ci. Si cette déformation résulte de l'application d'un champ électrique intense, c'est l'émission par effet de champ.

La présence d'un champ électrique F a pour effet :

- de réduire la hauteur de la barrière de surface d'une quantité ΔW égale à :

$$\Delta\phi = W_s - W = BF^{1/2}(\text{avec } F \text{ en } V/m). \quad (\text{B.3})$$

où W est la hauteur effective de la barrière en eV.

- et de la déformer, pour la partie dans le vide, suivant l'expression

$$V(x) = E_F + W_s - (e^2/4x) - eFx. \quad (\text{B.4})$$

où e est la charge élémentaire de l'électron. Avec un champ appliqué suffisamment élevé pour que la largeur x_0 de la barrière, au niveau de Fermi, soit inférieure à 1 nm. Concrètement, une émission électronique avec une densité de courant de l'ordre de 10 à 1000 A/cm^2 est observable à la température ambiante (ou inférieure) si un champ électrique supérieur à 5000 $V/\mu m$ est appliqué à la surface d'un métal possédant un $W_s = 4,5eV$.

Bibliographie

-
- [1] M. Nesselberger, M. Roefzaad, R.F. Hamou, P.U. Biedermann, F.F. Schweinberger, S. Kunz, K. Schloegl, G.K.H. Wiberg, S. Ashton, U. Heiz, K.J.J. Mayrhofer, M. Arenz, *Nat. Materials*. **12**, 919 (2013).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik*. **84**, 457 (1927).
- [3] D.R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [4] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930).
- [5] N.W. Ashcroft et N. D. Mermin, *Solid State physics*, Saunders College (1976).
- [6] L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [7] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**, 602 (1927).
- [8] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- [9] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [10] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [11] K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **5**, 2466 (1972).
- [12] W. Kohn et P. Vashista, *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, p. 79-147, (Ed. S. Lundqvist et N.H. March, New York) (1983).
- [13] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [14] W. Kohn et L.J Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1113 (1965).
- [15] L. Hedin et B.I. Lundquist, *J. Phys. C : Solid St. Phys.* **4**, 2064 (1971).
- [16] U. von Barth et L. Hedin, *J. Phys. C : Solid St. Phys.* **5**, 1629 (1972).
- [17] J.F. Janak, *Solid State Commun.* **25**, 53 (1978).
- [18] D. M. Ceperly et B. J. Adler, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [19] J.P. Perdew et A. Zunger, *Phys. Rev. B* **22**, 5048 (1981).
- [20] S.H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [21] C. Lee, W. Yang et R.G. Parr, *Phys. Rev.* **B 37**, 785 (1988).
- [22] J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [23] C.S. Wang, B.M. Klein et H. Krakauer, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1852 (1985).
- [24] J.P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1665 (1985).
- [25] J.P. Perdew, *Physica B* **172**, 1 (1991).
- [26] D.C. Langreth et M.J. Mehl, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 446 (1981).
- [27] C.D. Hu et D.C. Langreth, *Phys. Scr.* **32**, 391 (1985).
- [28] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).

- [29] J.P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [30] P. Bagno, O. Jepsen et O. Gunnarsson, Phys. Rev. B **40**, 1997 (1989).
- [31] M. Filatov et W. Thiel, Phys. Rev. A **57**, 189 (1998).
- [32] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan et P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **82**, 2544 (1999).
- [33] J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov et G.E. Scuseria, Phys. Rev. Lett. **91**, 146401 (2003).
- [34] A.D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [35] A.D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [36] J.C. Phillips, L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287 (1959).
- [37] N. Troullier, J.L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [38] D.R. Hamann, Phys. Rev. B **40**, 2980 (1989).
- [39] D.Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [40] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Nørskov, Phys. Rev. B **59**, 7413 (1999).
- [41] <https://wiki.fysik.dtu.dk/dacapo>.
- [42] H. Hellmann, Z. Phys. **85**, 180 (1933).
- [43] R.P. Feynman, Phys. Rev. **56**, 340 (1939).
- [44] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [45] A.Baraldi, S.Lizzit, G.Cornelli, M.Kiskinova, R.Rosei, K.Honkala, J.k. Norskov, Phys.Rev. Lett. **93**, 046101 (2004).
- [46] P.S. Moussounda, Adsorption et Activation du Méthane et du Méthanol sur la surface (100) du Platine, Thèse Doctorat, 2006.
- [47] P. Légaré, Surf. Sci. **559**, 169 (2004).
- [48] Š. Pick, C. Demangeat, Surf. Sci. **584**, 146 (2005).
- [49] Landolt-Börstein, New series, vol.III.b.Structure Data of Elements and Intermetallic Phases, Springer, Berlin, Heidelberg, 1971.
- [50] P.S. Moussounda, M.F. Haroun, B. M'Passi-Mabiala, P. Légaré, Surf. Sci. **594**, 231 (2005).
- [51] P. Légaré, P.S. Moussounda, M.F. Haroun, Surf. Sci. **600**, 2938 (2006).
- [52] P.S. Moussounda, M.F. Haroun, G. Rakotoveloa, P. Légaré, Surf.Sci. **601**, 3697 (2007).
- [53] Ž. Crljen, P. Lazič, D.Šokčević, R. Brako, Phys. Rev. B **68**, 195411 (2003).
- [54] J.A. Steckel, A. Eichler, J. Hafner, Phys. Rev. B **68**, 085416 (2003).
- [55] A. Kokalj, M. Causa, J. Phys. Condens. Matter **11**, 7463 (1999).

- [56] M.F. Haroun, Simulation numérique de l'activation du méthane sur la surface (111) du nickel idéale et avec un "adatom", Thèse Doctorat, 2007.
- [57] K. Heinz, *Prog. Surf. Sci.* **27**, 239 (1988).
- [58] X.-G Zhang, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai, P.J. Rous, D. Tobin, A. Gonis, J.M. Mac Laren, K. Heinz, M. Michl, H. Lindner, K. Müller, M. Ehsasi, J.H. Block, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1298 (1991).
- [59] M. Methfessel, D. Hennig, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **46**, 4816 (1992).
- [60] P.J. Feibelman, D.R. Hamann, *Surf. Sci.* **234**, 377 (1990).
- [61] P.J. Feibelman, *Phys. Rev. B* **53**, 13740 (1996).
- [62] P.J. Feibelman, *Surf. Sci.* **360**, 297 (1996).
- [63] W. Dong, G. Kress, J. Fruthmüller, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **54**, 2157 (1996).
- [64] J.C. Zheng, H.Q. Wang, A.T.S. Wee, H.A. Huan, *Surf. Rev. Lett.* **8**, 541 (2001).
- [65] J.L.F. Da silva, K. Schroeder, S. Blügel, *Phys. Rev. B* **69**, 245411 (2004).
- [66] J.L.F. Da silva, K. Schroeder, S. Blügel, *Phys. Rev. B* **70**, 245432 (2004).
- [67] J.L.F. Da silva, K. Schroeder, S. Blügel, *Phys. Rev. B* **72**, 033405 (2005).
- [68] P.T. Sprunger, K. Pohl, H. L. Davis, E.W. Plummer, *Surf. Sci.* **297**, L48 (1993).
- [69] Ismail, Ph. Hoffman, A. P. Baddorf, E.W. plummer, *Phys. Rev. B* **66**, 245414 (2002).
- [70] A.F. Wright, P.J. Feibelman, S.R. Atlas, *Surf. Sci.* **302**, 215 (1994).
- [71] P. Staikov, T. Rahman, *Phys. Rev. B* **60**, 15613 (1999).
- [72] E. Wachowicz, A. Kiejana, *Solid. Stat. Com.* **116**, 17 (2000).
- [73] J.L.F. Da silva, *Phys. Rev. B* **71**, 195416 (2005).
- [74] F. Jona, D. Sondericker, P.M. Marcus, *J. Phys. C* **13**, L155 (1980).
- [75] H.B. Nielsen, D.L. Adams, *J. Phys. C* **15**, 615 (1982).
- [76] J.R. Noonan, H.L. Davis, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 2671 (1990).
- [77] C. Stampfl, M. Scheffler, H. Over, J. Burchhardt, M. Nielsen, D.L. Adams, W. Moritz, *Phys. Rev. B* **49**, 4959 (1994).
- [78] A. Kiejna, B.J. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **63**, 085405 (2001).
- [79] D.L. Adams, H.B. Nielsen, M.A. Van Hove, *Phys. Rev. B* **20**, 4789 (1979).
- [80] S. Moré, A.P. Seitsonen, W. Berndt, A.M. Bradshaw, *Phys. Rev. B* **63**, 075406 (2001).
- [81] S. Baud, C. Ramseyer, G. Bihlmayer, S. Blügel, C. Barreateau, M.C. Desjonquères, D. Spanjaard, N. Bernstein, *Phys. Rev. B* **70**, 235423 (2004).
- [82] H.D. Shih, F. Jona, D.W. Jepsen, P.M. Marcus, *J. Phys. C* **9**, 1405 (1976).

- [83] S.P. Tear, K. Röhl, M. Prutton, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **14**, 3297 (1981).
- [84] S.Å. Lindgren, L. Walldén, J. Rundgren, P. Westrin, *Phys. Rev. B* **29**, 576 (1984).
- [85] H. Ohtani, M.A. Van Hove, G.A. Somarjai, *Surf. Sci.* **187**, 372 (1987).
- [86] M.E. Grillo, C. Stampfl, W. Berndt, *Surf. Sci.* **317**, 84 (1994).
- [87] G. Teeter, J.L. Erskine, *Phys. Rev. B* **61**, 13929 (2000).
- [88] J.L.F Da Silva, C. Stampfl, M. Scheffler, *Surf. Sci.* **600**, 703 (2006).
- [89] I. Ohsaki, T. Oguchi, *Surf. Sci.* **438**, 26 (1999).
- [90] S.H. Ma, Z.Y. Jiao, T.X. Wang, *Comput. Theor. Chem.* **963**, 125 (2011).
- [91] W. Mannstadt, *Surf. Sci.* **525**, 119 (2003).
- [92] H. Rydberg, M. Dion, N. Jacobson, E. Schröder, P. Hyldgaard, S.I. Simak, D.C. Langreth, B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **B91**, 126402 (2003).
- [93] P. Lazić, N. Atodiresei, V. Caciuc, R. Brako, B. Gumhalter, S. Blügel, *J. Phys. Condens. Mat.* **24**, 424215 (2012).
- [94] K. Lee, K. Berland, M. Yoon, S. Andersson, E. Schröder, P. Hyldgaard, B.I. Lundqvist, *J. Phys. Condens. Mat.* **24**, 424213 (2012).
- [95] M. Puisto, H. Nenonen, A. Puisto, M. Alatalo, *Eur. Phys. J. B* **86**, 396 (2013).
- [96] A. P. Baddorf, I-W. Lyo, E. W. Plummer et H. L. Davis, *J. Vac. Technol. A* **5**, 782 (1987).
- [97] A.E. Morgan, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **12**, 405 (1968).
- [98] J.R. Engstrom, W. Tsai, W.H. Weinberg, *J. Chem. Phys.* **87**, 3104 (1987).
- [99] L.J. Richter, W. Ho, *Phys. Rev. B* **36**, 9797 (1978).
- [100] B.J.J. Koeleman, S.T. de Zwart, A.L. Boers, B. Poelsema, L.K. Verheij, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1152 (1986).
- [101] W. Di, K.E. Smith, *Phys. B* **45**, 3652 (1992).
- [102] B.E. Spiewak, R.D. Cotright, J. A. Dumesic, *J. Catal.* **176**, 405 (1998).
- [103] M. Schick, J. Lauterbach, W. Weinberg, *Surf. Sci.* **14**, 1511 (1996).
- [104] K. Christmann, *Surf. Sci. Rep.* **9**, 1 (1988).
- [105] G.X. Cao, E. Nabighian, X.D. Zhu, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3696 (1997).
- [106] P. Nordlander, S. Holloway, J.K. Nørskov, *Surf. Sci.* **136**, 59 (1984).
- [107] G. Kresse, J. Hafner, *Surf. Sci.* **459**, 287 (2000).
- [108] J. Greeley, M. Mavrikakis, *Surf. Sci.* **540**, 215 (2003).
- [109] D. W. Bullet, M. L. Cohen, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **10**, 2101 (1977).

- [110] M. A. Peterson, S. J. Jenkins, D. A. King, *J. Phys. Chem. B* **108**, 5909 (2004).
- [111] D.E. Jiang, E.A. Carter, *Surf. Sci.* **547**, 85 (2003).
- [112] W.P. Krekelberg, J. Greeley, M. Mavrikikas, *J. Phys. Chem. B* **108**, 987 (2004).
- [113] J.P. Muscat, D. M. Newns, *Surf. Sci.* **105**, 570 (1981).
- [114] J.P. Muscat, *Surf. Sci.* **152**, 684 (1985).
- [115] G. Papoian, J.K. Nørkov, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 4129 (2000).
- [116] P. Liu, A. Logadottir, J.K. Nørskov, *Electrochim. Acta* **48**, 3731 (2003).
- [117] D. C. Ford, Y. Xu, M. Mavrikakis, *Surf. Sci.* **587**, 159 (2005).
- [118] F. Faglioni, W.A. Goddard III, *J. Chem. Phys.* **122**, 14704 (2005).
- [119] W. Lai, D. Xie, D.H. Zhang, *Surf. Sci.* **594**, 83 (2005).
- [120] D.R. Lide, *Handbook of chemistry and physics*, CRC Press, London, 1998.
- [121] G.W. Watson, R.P.K. Wells, D.J. Willok, G.J. Hutchings, *J. Phys. Chem. B* **105**, 4889 (2001).
- [122] S. Hong, T.S. Rahman, R. Heid, K.P. Bohnen, *Phys. Rev. B* **71**, 245409 (2005).
- [123] S. Nave, A.K. Tiwari, B. Jackson, *J. Chem. Phys.* **132**, 054705 (2010).
- [124] S. Nave, B. Jackson, *J. Chem. Phys.* **130**, 054701 (2009).
- [125] H. Kawano, *Prog. Surf. Sci.* **83**,1 (2008).
- [126] G. Santarossa, A. Vargas, M. Lannuzzi, C.A. Pignedoli, D. Passerone, A. Baiker, *J. Chem. Phys.* **129**, 234703 (2008).
- [127] C. FALL, Ab initio study of the work functions of elemental metal crystals, Thèse Doctorat, (1999).
- [128] R. Smoluchowski, *Phys. Rev.* **60**, 661 (1941).
- [129] T.J. Lee, B.H. Blott, B.J. Hopkins, *Appl. Phys. Lett.* **11**, 361 (1967).
- [130] J. Neugebauer, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **46**, 16067 (1992)
- [131] Š. Pick, P. Légaré, C. Demangeat, *Phys. Rev. B* **75**, 195446 (2007).
- [132] M. Kiskinova, G. Pirug, H.P. Bonzel, *Surf. Sci.* **133**, 321 (1983).
- [133] M.I. Trioni, S. Achilli, E.V. Chulkov, *Prog. Surf. Sci.* **88**, 160 (2013).
- [134] C. S. Shen, *Chinese Journal of Physics.* **30**, 841 (1992).
- [135] J.B. Taylor, *I. Langmuir, Phys. Rev.* **44**, 423 (1933).
- [136] R.W. Gurney, *Phys. Rev.* **47**, 479 (1935).
- [137] Z. Zhang, M. Minka, C. Deisl, T. Loerting, A. Menzel, E. Bertel, *Phys. Rev. B* **70**, 121401 (2007).

- [138] A. Sebetci, *Comput. Mat. Sci.* **58**, 77 (2012).
- [139] T.J.D. Kumar, C.Zhou, H. Cheng, R.C. Forrey, N. Balakrishnan, *J. Chem. Phys.* **128**, 124504 (2008).
- [140] E. Bus, J.A. Bokhoven, *J. Chem. Phys. C* **111**, 9761 (2007).
- [141] A.Kaldor, D.M. Cox, M.R. Zakin, *Adv. Chem. Phys.* **70**, 211 (1988).
- [142] M.B. Knickelbein, G.M. Koretsky, Y.A. Jackson, M.R. Pederson, Z. Hajnal, *J. Chem. Phys.* **109**, 10692 (1998).
- [143] A. Sebetci, *Chem. Phys.* **331**, 9 (2006).
- [144] Y. Okamoto, *Chem. Phys. Let.* **429**, 209 (2006).
- [145] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Perderson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [146] L. Xiao, L. Wang, *J. Chem. Phys. A* **108**, 8605 (2004).
- [147] P. Blonski, S. Dennler, J. Hafner, *J. Chem. Phys.* **134**, 034107 (2011).
- [148] M.N. Huda, M.K. Niranjana, B.R. Sahu, L. Kleinman, *Phys. Rev. A* **73**, 053201 (2006).
- [149] D. Majumdar, D. Dai, K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **113**, 7919 (2000).
- [150] A. Sebetci, *Phys. Chem.* **11**, 921 (2009).
- [151] A.H. Larsen, J. Kleis, K.S. Thygesen, J.K. Nørskov, K. W. Jakobsen, *Phys. Rev. B* **84**, 245429 (2011).
- [152] V. Kumar, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **77**, 205418-1 (2008).
- [153] A. Fortunelli, *J. Mol. Struct. (Theochem)*. **493**, 233 (1999).
- [154] C.L. Heredia, V. Ferraresi-Curutto, M.B. Lopez, *Comput. Mat. Sci.* **53**, 18 (2012).
- [155] K. Okazaki-Maeda, Y. Morikawa, S. Tanaka, M. Kohyama, *Surf. Sci.* **604**, 144 (2010).
- [156] A. Nie, J. Wu, C. Zhou, S. Yao, C. Luo, R.C. Forrey, H. Cheng, *Int. J. Quant. Chem.* **107**, 219 (2007).
- [157] D. Dai, K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **103** (2), 648 (1995).
- [158] M.B. Airola, M.D. Morse, *J. Chem. Phys.* **116**, 1313 (2002).
- [159] S. Taylor, G.W. Lemire, Y.M. Hamrick, Z. Fu, M.D. Morse, *J. Chem. Phys.* **89**, 5517 (1988).
- [160] U. Müller, K. Sattler, J. Xhie, N. Venkateswaran, G. Raina, *J. Vac. Sci. Technol.* **9**, 829 (1991).

-
- [161] T. Futschek, J. Hafner, M. Marsman, *J. Phys. Condens. Mat.* **18**, 9703 (2006).
- [162] K.P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1979).
- [163] M.C. McCarthy, R.W. Field, R. Engleman, P.F. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.* **158**, 208 (1993).
- [164] L. Andrews, X. Wang, L. Manceron, *J. Chem. Phys.* **114**, 1559 (2001).
- [165] K. Balasubramanian, P.Y. Feng, *J. Chem. Phys.* **92**, 541 (1990).
- [166] K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **94**, 1253 (1991).
- [167] M.N. Huda, L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **74**, 195407 (2006)
- [168] D.S. Mainardi, P.B. Balbuena, *J. Phys. Chem. A* **107**, 10370 (2003).
- [169] C. Zhou, J. Wu, A. Nie, R.C. Forrey, A. Tachibana, H. Cheng, *J. Chem. C* **111**, 12773 (2007).
- [170] J. C. Slater, "Atomic Radii in Crystals", *J. Chem. Phys.* **41**, 3199 (1964).
- [171] C.H. Hu, C. Chizallet, H. Toulhoat, P. Raybaud, *Phys. Rev. B* **79**, 195416 (2009).
- [172] C.H. Hu, C. Chizallet, C. Mager-Maury, M. Corral Valero, P. Sautet, H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal.* **274**, 99 (2010).

Abstract

The coadsorption of Li and H atoms on low index Pt surfaces is studied using Density Functional Theory. The results showed that energies of adsorption are very significant, especially for the hollow site of each surface. The most favoured adsorption sites for H atom on the $Pt(001)$ and $Pt(110)$ surfaces are the top and bridge sites, while on $Pt(111)$ surface the fcc site appears to be slightly favoured over the hcp site. The coadsorption of Li and atomic hydrogen shows that the interaction between the two adsorbates is stabilising when they are far from each other. We also proceeded to the systematic study of H adsorption on small Pt_n and Pt_mLi clusters. We noted that the adsorption energy of hydrogen atom is found to be higher for Li doped clusters. Comparison of hydrogen adsorption on Pt clusters with that on Pt surfaces indicate that the Pt_2 dimer seems to have similar behavior as $Pt(001)$ surface. After the coadsorption of both Li and H , it is Pt_2Li cluster which appears as a model for $Pt(111)$ surface.

Key words : Density Functional Theory, adsorption, platinum, lithium, hydrogen, surfaces, clusters.

Résumé

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité a été utilisée pour effectuer une étude systématique de la coadsorption de Li et H sur des surfaces de platine. Les énergies d'adsorption sont très importantes, surtout pour le site hollow de chaque surface. Les résultats d'optimisation des systèmes $(Li + H)/Pt(001)$ et $(Li + H)/Pt(110)$ ont montré que l'hydrogène se dirige toujours vers le site ponté. Nous avons constaté que le site le plus stable d'adsorption de H est celui où la répulsion entre les deux atomes Li et H est moindre. Pour le système $(Li + H)/Pt(111)$, l'adsorption est plus favorable lorsque les deux adsorbats sont sur deux sites ternaires différents (hcp et fcc). Nous avons également procédé à l'étude systématique de l'adsorption de H sur les petits agrégats Pt_n et Pt_mLi . Nous avons constaté que l'adsorption de H est énergétiquement plus favorable sur les agrégats Pt_mLi que sur les agrégats Pt_n . Une comparaison des résultats des surfaces et des agrégats, nous a permis de constater que, parmi tous les agrégats étudiés, les structures Pt_2 et Pt_2Li semblent être de meilleurs candidats pour modéliser les surfaces $Pt(001)$ et $Pt(111)$, respectivement.

Mots clés : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, adsorption, platine, lithium, hydrogène, surfaces, agrégats.