

# THESE

présentée pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université Louis Pasteur (Strasbourg I)**

**(Spécialité : Physique et Chimie des surfaces)**

par

*Paul Sand MOUSSOUNDA*

**Titre de la thèse :**

**Adsorption et Activation du Méthane et du Méthanol  
sur la surface (100) du Platine :  
une étude par la fonctionnelle de la densité**

**Soutenue publiquement le 10 novembre 2006**

**Membres du jury :**

*Directeurs de thèse : Pierre LEGARE, Professeur, Université Louis Pasteur (Strasbourg I)*

*Bernard M'PASSI-MABIALA, Maître de conférence, Université de Brazzaville*

*Rapporteur Interne : Alexandre VARNEK, Professeur, Université Louis Pasteur (Strasbourg I)*

*Rapporteur Externe : Christian MINOT, Professeur, Université Paris VI*

*Rapporteur Externe : Edmond PAYEN, Professeur, Université de Lille*

*Examineur Invité : Claude DEMANGEAT, Directeur de recherche, IPCMS*

# **REMERCIEMENTS**

# Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé, d'une part à l'Ecole de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM), au sein du Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC) de Strasbourg, et, d'autre part à la Faculté des Sciences de l'Université Marien NGOUABI, au sein du Groupe de Simulations numériques en Magnétisme et Catalyse (GSMC).

Je tiens tout d'abord à remercier *Pierre LEGARE* et *Bernard M'PASSI-MABIALA* qui m'ont encadré au cours de ces trois années de thèse. Je remercie *Pierre LEGARE* pour sa disponibilité, la clarté de ses explications, sa patience tout au long de ce travail. Je remercie *Bernard M'PASSI-MABIALA* qui m'a fait reprendre contact avec le monde de la recherche et pour sa contribution dans la recherche du financement de ce travail.

Toute ma reconnaissance s'adresse à *Claude DEMANGEAT* qui m'a apporté son soutien moral et scientifique.

Je remercie les *Professeurs Christian MINOT, Edmond PAYEN* et *Alexandre VARNEK*, d'une part pour avoir participé à mon jury, et d'autre part pour s'être investis dans la lecture de ce (long) manuscrit et de l'avoir rapporté, malgré le peu de temps que je leur ai laissé.

Je tiens à remercier *François GARIN*, directeur du LMSPC, pour m'y avoir accueilli.

Toute ma gratitude s'adresse à *Mohamed Fahim HAROUN* pour ses conseils, son soutien. Je tiens à lui dire un *GRAND MERCI* !

Tout au long de mes séjours au LMSPC, j'ai eu le grand plaisir de travailler avec *Geoslin RAKOTOVELO*. Son amitié sincère a rendu agréable ma présence au LMSPC.

Je suis reconnaissant à *Georges MORAITIS* et à *Jean GOMA MANIONGUI* initiateurs du premier accord interuniversitaire entre l'Université Louis Pasteur de Strasbourg I (à travers l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg –IPCMS-) et l'Université Marien NGOUABI de Brazzaville (à travers le Laboratoire des Matériaux et Energie –LME-).

Je tiens à exprimer toute ma sympathie et mon affection à *Jean-Claude PARLEBAS, Mohamed Ahsan KHAN, Danielle KHAN, Anne Marie DEMANGEAT, Hugues DREYSSE, Rodolfo JALABERT* et *Andrianelison RAKOTOMAHEVITRA*.

Je voudrais remercier quelques personnes qui m'ont marqué par leurs sympathie et bonne humeur durant mes séjours au *LMSPC* ; je citerai *Thierry DINTZER* et *Nicolas KELLER*.

Durant mes séjours à Strasbourg, j'ai pu discuter avec quelques compatriotes plus jeunes que moi ; je voudrais remercier les doctorants et ex-doctorants : *Romarie MOUTSOUKA*, *Bismaths Logane TATI*, *Brice MALONDA-BOUNGOU*, *Rodrigue MAFOUANA* et *Apollinaire TENGO*.

Je conserverai toute ma sympathie pour les collègues Algériens que j'ai côtoyés durant ces années d'études. Je pense, en particulier, aux *Professeurs Mouloud BENAKKI*, *Saïd BOUARAB*, *Mourad ZEMIRLI*, *Mustapha MAAMACHE*, à *Ali HADJ-LARB*, *Dahbia AMMI* et *Baadji NADJIB*.

Je voudrais remercier, d'une part, les *Professeurs Jean MOALI* et *Jean-Maurille OUAMBA*, respectivement ancien et actuel *Doyens de la Faculté des Sciences*, et, d'autre part, les *Autorités Rectorales successives de l'Université Marien NGOUABI*, pour avoir facilité *ma mobilité scientifique* durant ces trois années.

Enfin, je remercie de tout cœur le *Service de Coopération et d'Action Culturelle de l'Ambassade de France au Congo-Brazzaville*, et l'*Agence Universitaire de la Francophonie (AUF)* pour leur soutien financier.

J'aimerais dédier ces derniers mots à ma femme *Marguerite*, à mes enfants (*Analyse Nana*, *Giscard Melvins*, *Eddy Gray*, *Glad Smart*, *Harmonie Cédricque* et *Paule Sandrine*), à mes cousins de Strasbourg (*Magloire MOUTZANGA* et *Patrick LOUBAKI*), à mes nièces (*Gertrude* et *Marie*), à mes meilleurs amis (*Auguste BOUSSOUKOU*, *Clobite BOUKA-BIONA* et *Martin NDOLLO*), à mes collègues du *Département de Physique et de la Faculté des Sciences*, qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de ce cheminement, avec ses bonheurs et ses peines.

# **TABLE DES MATIERES**

# Table des matières

|  |    |
|--|----|
| <b>Introduction générale</b> .....   | 1  |
| <b>Chapitre 1 : Cadre théorique des calculs <i>ab initio</i></b> .....           | 5  |
| <b>1.1 Généralités et calcul de la structure électronique</b> .....              | 5  |
| 1.1.1 L'équation de Schrödinger.....   | 5  |
| 1.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer.....                                     | 6  |
| 1.1.3 Approximation du champ autocohérent (self-consistent) .....                | 8  |
| 1.1.3.1 Approximation de Hartree .....   | 8  |
| 1.1.3.2 Approximation de Hartree-Fock .....                                      | 10 |
| 1.1.3.3 Approximation de Hartree-Fock-Slater .....                               | 12 |
| 1.1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....                      | 12 |
| 1.1.4.1 Etat fondamental .....   | 12 |
| 1.1.4.2 Equation de Kohn-Sham .....  | 14 |
| <b>1.2 Les Approximations utilisées en DFT</b> .....                             | 16 |
| 1.2.1 Les fonctionnelles d'échange-corrélation .....                             | 17 |
| 1.2.2 Les pseudopotentiels .....   | 23 |
| 1.2.3 La base d'ondes planes .....   | 29 |
| 1.2.4 Ondes planes augmentées .....  | 32 |
| <b>1.3 Description succincte du code Dacapo</b> .....                            | 33 |
| 1.3.1 Données essentielles du code Dacapo .....                                  | 33 |
| 1.3.2 Schéma de fonctionnement du code Dacapo .....                              | 34 |
| <b>1.4 Calcul de la densité d'états locale</b> .....                             | 36 |
| <b>Bibliographie</b> .....   | 37 |
| <b>Chapitre 2 : Adsorption de CH<sub>4</sub> sur la surface de Pt(100)</b> ..... | 39 |
| <b>2.1 Calculs préliminaires</b> .....   | 39 |
| 2.1.1 Détermination du paramètre de maille du platine .....                      | 39 |
| 2.1.2 Technique de la supercellule .....   | 40 |

|   |            |
|---|------------|
| 2.1.3 Détermination de l'espace vide .....  | 41         |
| 2.1.4 Construction de la surface .....  | 41         |
| 2.1.5 Détermination du nombre de points-k et de l'énergie de coupure .....            | 43         |
| <b>2.2 Adsorption de CH<sub>4</sub></b> .....   | <b>43</b>  |
| 2.2.1 Contexte expérimental et théorique .....  | 44         |
| 2.2.2 Adsorption de CH <sub>4</sub> sur Pt(100) .....                                 | 45         |
| 2.2.2.1 Géométrie de la molécule en phase gaz .....                                   | 45         |
| 2.2.2.2 Energie d'adsorption .....  | 45         |
| 2.2.2.3 Structures électroniques .....  | 56         |
| <b>2.3 Conclusion</b> .....   | <b>65</b>  |
| <br>  |            |
| <b>Bibliographie</b> .....  | <b>67</b>  |
| <br>  |            |
| <b>Chapitre 3 : Adsorption de CH<sub>3</sub> et H sur la surface de Pt(100)</b> ..... | <b>68</b>  |
| <b>3.1 Adsorption de CH<sub>3</sub> sur Pt(100)</b> .....                             | <b>68</b>  |
| 3.1.1 Contexte expérimental et théorique .....  | 68         |
| 3.1.2 Géométrie, site de préférence et énergie d'adsorption .....                     | 69         |
| 3.1.3 Structures électroniques .....  | 75         |
| 3.1.3.1 Structures électroniques de CH <sub>3</sub> .....                             | 75         |
| 3.1.3.2 Structures électroniques de la surface de Pt .....                            | 79         |
| <b>3.2 Adsorption de H sur Pt(100)</b> .....  | <b>83</b>  |
| 3.2.1 Contexte expérimental et théorique .....  | 83         |
| 3.2.2 Géométrie, site de préférence et énergie d'adsorption .....                     | 84         |
| 3.2.3 Structures électroniques .....  | 88         |
| 3.2.3.1 Structures électroniques de H .....   | 88         |
| 3.2.3.2 Structures électroniques de Pt de surface .....                               | 90         |
| <b>3.3 Coadsorption de CH<sub>3</sub> et H sur Pt(100)</b> .....                      | <b>94</b>  |
| 3.3.1 Géométrie, site de préférence et énergie d'adsorption .....                     | 95         |
| 3.3.2 Structures électroniques .....  | 98         |
| <b>3.4 Conclusion</b> .....   | <b>104</b> |
| <br>  |            |
| <b>Bibliographie</b> .....  | <b>106</b> |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Chapitre 4 : Dissociation du méthane sur Pt(100)</b> .....   | 109 |
| <b>4.1 Contexte expérimental et théorique</b> .....   | 109 |
| <b>4.2 Energie de scission d'une liaison C-H de CH<sub>4</sub> en phase gaz</b> .....                   | 111 |
| <b>4.3 Détermination des chemins réactionnels</b> .....   | 113 |
| 4.3.1 Chemin réactionnel de la configuration T1 .....   | 114 |
| 4.3.2 Chemin réactionnel de la configuration T2 .....   | 118 |
| 4.3.3 Chemin réactionnel de la configuration H1 .....   | 122 |
| 4.3.4 Comparaison des chemins réactionnels .....  | 125 |
| 4.3.5 Discussion .....  | 126 |
| <b>4.4 Conclusion</b> .....   | 127 |
| <br><b>Bibliographie</b> .....  | 128 |
| <br><b>Chapitre 5 : Adsorption du méthanol, de l'oxygène et formation du méthanol sur Pt(100)</b> ..... | 130 |
| <b>5.1 Adsorption du méthanol</b> .....   | 130 |
| 5.1.1 Contexte expérimental et théorique .....  | 130 |
| 5.1.2 Adsorption de CH <sub>3</sub> OH .....  | 133 |
| 5.1.2.1 Géométrie de la molécule en phase gaz .....   | 133 |
| 5.1.2.2 Sites d'adsorption .....  | 134 |
| 5.1.2.3 Energies d'adsorption et paramètres géométriques optimisés .....                                | 134 |
| 5.1.2.4 Structures électroniques .....  | 139 |
| 5.1.3 Conclusion .....  | 156 |
| <b>5.2 Adsorption de l'oxygène sur Pt(100)</b> .....  | 156 |
| 5.2.1 Contexte expérimental et théorique .....  | 157 |
| 5.2.2 Adsorption de l'oxygène .....   | 158 |
| 5.2.2.1 Paramètres structuraux de la molécule O <sub>2</sub> en phase gaz .....                         | 158 |
| 5.2.2.2 Sites d'adsorption, Energie d'adsorption et Paramètres structuraux optimisés .....              | 159 |
| 5.2.2.3 Structures électroniques .....  | 163 |
| 5.2.3 Conclusion .....  | 166 |
| <b>5.3 Formation de CH<sub>3</sub>OH</b> .....  | 167 |

|   |     |
|---|-----|
| 5.3.1 Contexte expérimental et théorique .....  | 167 |
| 5.3.2 Détermination du chemin réactionnel ..... | 168 |
| 5.3.3 Discussion et conclusion .....            | 172 |
| <b>Bibliographie</b> .....                      | 173 |
| <b>Conclusion générale</b> .....                | 176 |

# **INTRODUCTION GENERALE**

# INTRODUCTION GENERALE

Depuis la découverte des énergies fossiles (pétrole, charbon, ...), leur exploitation accroît des situations alarmantes. Chaque année, l'extraction de ces énergies fossiles accélère leur appauvrissement. Par ailleurs, à la combustion, il arrive que certains polluants comme le CO<sub>2</sub>, dont le pouvoir d'effet de serre est non négligeable, soit rejeté dans l'atmosphère : ceci a des conséquences très néfastes sur l'environnement.

Aussi, la recherche de nouvelles sources d'énergie moins problématiques est un enjeu majeur. L'hydrogène peut théoriquement être considéré comme le carburant idéal, sa combustion ne produisant que de la vapeur d'eau. Cependant son utilisation pose de nombreux problèmes parmi lesquels sa rareté sous forme de gaz H<sub>2</sub>, alors qu'il est un composant important de nombreuses molécules et, en particulier, les hydrocarbures. Parmi celles-ci, le méthane représente une source particulièrement intéressante. En effet, le méthane est l'alcane qui présente le plus fort rapport H/C.

Le méthane est abondant, peu cher, avec des sources très diversifiées : gaz naturel, résidus de décomposition, rejets d'origine agricole,.... Sa concentration atmosphérique tend même à augmenter ces dernières années sous l'effet du réchauffement climatique [Walter et al, Nature **443** (2006) 71]. Il est d'ailleurs lui-même un gaz à effet de serre particulièrement important. Ceci suggère que son exploitation, offrant de nouvelles sources d'énergies d'une part et en permettant son contrôle d'autre part, peut être d'un grand intérêt. La récupération d'une partie de l'hydrogène du méthane par formation de molécules plus lourdes, oxygénées ou non, en évitant la dispersion du carbone sous forme de CO<sub>2</sub> par exemple est imaginable. Quoi qu'il en soit, une telle opération chimique ne peut se faire que par rupture d'au moins d'une liaison C-H. On peut encore chercher à convertir le méthane en méthanol dont on exploitera ensuite l'hydrogène dans des piles à combustible. Notons toutefois que dans ce cas la production ultime de CO<sub>2</sub> n'est pas évitée.

Cependant, dans tous les travaux de production de l'hydrogène la mise au point d'un système catalytique est exigée [White et al, Adv. Mater. **18**, (2006) 1701]. Depuis plus d'une trentaine d'années, les recherches sur les systèmes catalytiques ont connu une grande évolution dans un certain nombre de domaines liés à la physique et la chimie : des métaux sous forme de petits agrégats ou même des nanoparticules pures ou multimétalliques, des oxydes simples ou mixtes. Les propriétés physico-chimiques de ces systèmes sont des facteurs

très importants qu'il faut étudier pour avoir une bonne idée de leur structure de manière à déterminer l'environnement des atomes qui les constituent et qui jouent un rôle dans la réactivité.

Tous ces besoins ont entraîné un grand développement expérimental, à visées fondamentales ou appliquées, dans le but de comprendre et maîtriser l'outil que représente la catalyse. C'est le cas par exemple des études fondamentales des interactions surface-molécule [Masel, *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, Wiley, New York, 1996]. Mais l'expérience ne peut pas accéder à tous les paramètres qui conditionnent les systèmes complexes.

De nouvelles possibilités sont devenues récemment envisageables. Il s'agit de tirer parti des possibilités de simulation offertes par les développements actuels de l'informatique liés à la puissance des ordinateurs d'une part, et les méthodes quantiques utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, *Density Functional Theory*) d'autre part [Groß, Surf. Sci. **500**, (2002) 347]. La mise au point récente de programmes *ab initio* adaptés permet l'étude des interactions des molécules avec les surfaces. Ces programmes permettent d'obtenir l'énergie totale du système et sa structure électronique aussi bien pour l'état stable du système surface-molécule que pour des configurations intermédiaires dans le processus de restructuration moléculaire qui est à la base du phénomène catalytique. Ils fournissent aussi les éléments de base nécessaires aux méthodes de dynamique moléculaire qui permettent de suivre l'ensemble de l'acte catalytique depuis les réactifs vers les produits de réaction [Schwartz et al, *Catalysis Today*, **50** (1999) 501].

Beaucoup d'efforts ont été consacrés à l'étude de l'interaction du méthane avec les surfaces métalliques. Mais comment exploiter dans des conditions rentables cette molécule qui présente une très grande stabilité ? L'utilisation des catalyseurs à base de métaux de transition offre la possibilité de convertir le méthane en formes plus utiles et plus réactives, ou de produire de l'hydrogène par les réactions de reformage.

En particulier, à cause (ou grâce) aux propriétés intrinsèques et versatiles du platine (Pt), un certain nombre de réactions du méthane sur ce métal ont été étudiées. Les études théoriques et expérimentales à caractère fondamentale 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(100) [Kao et al, Surf. Sci. **557**, (2004) 215, Au et al, J. Catal. **185**, (1999) 12]. La face (110) de Pt est plus ouverte que la surface Pt(100) et présente l'aspect d'une surface vicinale. L'étude de la face Pt(100) se heurte à la complexité intrinsèque de cette surface qui se reconstruit dans une structure (5x1). Cependant, sous l'adsorption des espèces moléculaires

comme le CO, le NO et l'éthane par exemple, on obtient la structure fondamentale (1x1) [van Beurden et al, Phys. Rev. Lett. **90**, (2003) 066106]. Quand la surface Pt(100) ou Pt(119) – construite sous forme de terrasses avec des empilements (100) – est exposée au mélange hydrocarbure-hydrogène dans les expériences catalytiques [Garin et al, J. Catal. **77**, (1982) 323], la reconstruction de la structure (5x1) disparaît. Ceci suggère que la surface Pt(100) (1x1) correspond à une configuration stable quand la surface interagit avec son environnement. Ainsi les études sur la surface Pt(100) non reconstruite peuvent être menées tant du point de vue expérimentale que théorique. Nous avons donc considéré la surface Pt(100) afin d'avoir une bonne idée de sa réactivité lors de l'interaction des molécules avec cette surface [Moussounda et al, Surf. Sci. **594** (2005) 231].

L'un des principaux axes de recherche théorique du *Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC)* à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg et du *Groupe de Simulations Numériques en Magnétisme et Catalyse (GSMC)* de la Faculté des Sciences à l'Université Marien NGouabi de Brazzaville est orienté vers l'étude des interactions des systèmes atomiques ou moléculaires avec les métaux de transition.

Ce travail est une contribution à une meilleure compréhension des propriétés physiques, structurales et électroniques de deux molécules ( $\text{CH}_4$  et  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), du groupement moléculaire  $\text{CH}_3$  et d'atomes (H et O) adsorbés sur Pt(100). Les interactions adsorbats-Pt(100) seront modélisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT, *Density Functional Theory*), en ayant recours au code *ab initio*, dit Dacapo (*Danish ab initio pseudopotential code*), développé dans l'approximation des pseudopotentiels et des ondes planes.

Dans un premier chapitre, nous présenterons le cadre théorique des calculs *ab initio* dans lequel sera effectué ce travail. Nous rappellerons le développement des méthodes de calculs de structure électronique, et nous exposerons les fondements de la DFT. Les approximations utilisées pour traiter la partie échange et corrélation de l'énergie seront rappelées. Nous présenterons également d'autres approximations relatives aux pseudopotentiels et au développement en ondes planes. Ensuite, nous présenterons la description du code *ab initio Dacapo* avec ses données essentielles et le schéma de fonctionnement afin de visualiser toutes les opérations. Enfin, nous exposerons la méthode de détermination des densités d'états locales projetées sur les orbitales atomiques (LDOS, *local density of states*).

Le deuxième chapitre sera consacré à l'adsorption de  $\text{CH}_4$  sur Pt(100). Avant d'aborder l'adsorption de  $\text{CH}_4$ , des études préliminaires seront nécessaires. Elles

comprendront la détermination du paramètre de maille théorique de Pt, la détermination de la taille de l'espace vide, la construction de la surface avec le choix de la taille du slab, la détermination du nombre de points-k et de l'énergie de coupure pour la base d'ondes planes. Nous analyserons ainsi l'énergie d'adsorption en fonction du site d'adsorption et de l'orientation moléculaire par rapport à la surface. Nous tenterons d'expliquer la nature de l'interaction entre le méthane et la surface.

Dans le troisième chapitre, nous déterminerons les sites d'adsorption et les énergies d'adsorption de  $\text{CH}_3$ . Nous étudierons ensuite l'adsorption de H (pour différents taux de couverture) puis la coadsorption de  $\text{CH}_3$  avec H.

Nous aborderons ensuite, au chapitre 4, la dissociation de  $\text{CH}_4/\text{Pt}(100)$  en  $(\text{CH}_3+\text{H})/\text{Pt}(100)$ . Nous présenterons tout d'abord les données expérimentales et théoriques disponibles sur les barrières d'activation de  $\text{CH}_4$  sur Pt(111), Pt(110) et d'autres métaux de transition. Nous examinerons les chemins réactionnels possibles de dissociation de  $\text{CH}_4$ . Enfin, nous comparerons les barrières d'activation calculées sur ces chemins à celles obtenues pour les surfaces Pt(111) et Pt(110).

Le cinquième chapitre développera des études de l'adsorption du méthanol, de l'oxygène (pour différents taux de couverture), la coadsorption du méthane avec l'oxygène, et de la conversion du méthane en méthanol. Nous testerons la possibilité d'une insertion directe de O entre C et H de  $\text{CH}_4$ . La barrière d'activation obtenue dans cette opération sera discutée avec celles obtenues par des mécanismes à plusieurs étapes.

Enfin, la conclusion générale permettra de résumer les principaux enseignements de ce travail.

# **CHAPITRE 1**

## **CADRE THEORIQUE DES CALCULS AB INITIO**

# CHAPITRE 1

## CADRE THEORIQUE DES CALCULS AB INITIO

Dans cette partie, nous considérons un système constitué de  $N_N$  noyaux et  $N_e$  électrons en interaction. Toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a.) qui reposent sur le choix :  $\hbar = m_e = e = 1$ ,  $m_e$  étant la masse de l'électron et  $e$  la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à -1)

### 1.1. Généralités et calcul de la structure électronique

La compréhension des propriétés complexes des atomes, des molécules, des nanostructures à la surface nécessite une connaissance à la fois macroscopique et microscopique des états électroniques régissant leurs mouvements et leurs interactions mutuelles. Le calcul de la structure électronique des molécules et des solides est une discipline qui est née au cours du siècle dernier et qui a connu un développement fulgurant ces quarante dernières années, parallèlement au développement de l'informatique à travers la puissance de calcul des ordinateurs. De nombreux théoriciens physiciens et chimistes ont contribué à cet essor depuis l'avènement de la mécanique quantique jusqu'au prix Nobel de chimie de W. Kohn en 1998. Le point de départ de tous ces développements est l'équation de Schrödinger.

#### 1.1.1. L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation de base du physico-chimiste théoricien. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Cette équation, dans le cas non relativiste, pour un système composé de  $N_e$  électrons liés, de coordonnées d'espace  $\vec{r}_i$ , et de  $N_N$  noyaux de charge  $Z_N$ , de masse  $m_N$  et de coordonnées d'espace  $\vec{R}_N$  s'écrit sous la forme

$$H\psi_n(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_N\}) = E_n\psi_n(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_N\}) \quad (1.1)$$

où H est l'hamiltonien du système,  $\psi_n$  la fonction d'onde associée au niveau d'énergie  $E_n$ , avec  $n$  un nombre entier introduisant la quantification de l'énergie du système.

Le développement de l'hamiltonien H du système s'écrit

$$H = -\frac{1}{2}\left(\sum_{i=1}^{N_e}\Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N}\frac{\Delta_N}{m_N}\right) + \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j<i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{N=1}^{N_N}\sum_{N'<N} \frac{Z_N \cdot Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \quad (1.2)$$

Les termes contenant les laplaciens  $\Delta_i$  et  $\Delta_N$  représentent l'énergie cinétique respectivement du  $i^{\text{ème}}$  électron et du  $N^{\text{ième}}$  noyau. Les trois derniers termes décrivent respectivement les interactions électrostatiques électrons-électrons, noyaux-noyaux et noyaux-électrons. De plus, les électrons doivent être traités comme des fermions. D'après le principe de Pauli, la fonction d'onde doit être antisymétrique pour l'échange de deux fermions.

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans l'équation (1.1). Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques et chimiques.

Mais, il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de  $(N_e+N_N)$  corps en interaction. Cette équation reste trop compliquée pour que des solutions analytiques soient données même dans les cas d'interactions d'un nombre de particules peu élevé. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales que nous allons exposer maintenant.

### 1.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Un noyau atomique possède une masse 1836 fois supérieure à celle d'un électron. Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux.

Autrement dit, pour une position  $\vec{R}$  donnée des noyaux, seule la contribution électronique  $E_{el}(\vec{R})$  à l'énergie totale  $E_n$  est nécessaire pour déterminer les propriétés du système. On peut théoriquement, en première approximation, étudier séparément le

mouvement des électrons et celui des noyaux, c'est-à-dire, résoudre deux équations de type Schrödinger: l'une pour la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique. C'est l'approximation, dite *adiabatique*, de Born-Oppenheimer [1]. Dans cette approximation, on recherche une solution de la fonction  $\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\})$  sous la forme

$$\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) = \phi_{R_N}(\{\vec{r}_i\}) \cdot \chi(\{\vec{R}_N\}) \quad (1.3)$$

où  $\chi(\{\vec{R}_N\})$  est la fonction d'onde nucléaire,  $\phi_{R_N}(\{\vec{r}_i\})$  est la fonction d'onde électronique correspondant aux positions  $\vec{R}_N$  des noyaux figés.

En écrivant l'hamiltonien H sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + \left( -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N \cdot Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \quad (1.4)$$

on fait apparaître un opérateur électronique  $H_{el}$  de la forme :

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N \cdot Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.5)$$

On remarque cependant que le dernier terme du membre de droite de l'équation (1.5) est un terme biélectronique, ce qui pose une difficulté supplémentaire pour le traitement du système électronique.

On peut montrer, moyennant certaines approximations, que si l'on remplace (1.3) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$H_{el} \phi_{R_N}(\{\vec{r}_i\}) = E_{el}(\{\vec{R}_N\}) \phi_{R_N}(\{\vec{r}_i\}) \quad (1.6)$$

La fonction  $\phi_{R_N}(\{\vec{r}_i\})$  est une fonction propre de l'opérateur  $H_{el}$  avec la valeur propre  $E_{el}(\{\vec{R}_N\})$ , pour des positions  $\{\vec{R}_N\}$  des noyaux figés.

Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des noyaux est régi par une équation de type de Schrödinger :

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + E_{el}(\{\vec{R}_N\}) \right] \chi(\{\vec{R}_N\}) = E_{nucl} \chi(\{\vec{R}_N\}) \quad (1.7)$$

où  $E_{el}(\{\vec{R}_N\})$  est l'énergie électronique évaluée par l'équation (1.6), et  $E_{nucl}$  l'énergie des noyaux.

L'approximation de Born-Oppenheimer découple ainsi le mouvement des électrons et des noyaux. Dans cette approximation les transitions électroniques du mouvement des noyaux sont négligées. Il reste donc à résoudre l'hamiltonien électronique  $H_{el}(\{\vec{R}_N\})$ , où les  $\{\vec{R}_N\}$  sont des paramètres fixés pendant les calculs. C'est encore un problème à  $N_e$  particules (électrons) insoluble directement par résolution de l'équation de Schrödinger dès que l'on dépasse quelques électrons. On a ainsi recours à des approximations supplémentaires.

### 1.1.3. Approximation du champ autocohérent (self-consistent)

#### 1.1.3.1. Approximation de Hartree

La résolution de l'équation (1.6) est impossible du fait d'un grand nombre de particules mis en jeu. Le traitement consiste à réduire le problème de  $N_e$  corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique  $\phi(\{\vec{r}_i\})$  (nous avons omis volontairement la dépendance paramétrique  $\vec{R}_N$  sur les coordonnées nucléaires) comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule  $\varphi_i(\vec{r}_i)$

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (1.8)$$

Dans cette approximation, on considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux se mouvant dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux.

L'équation de Schrödinger à une particule, appelée équation de Hartree [2], s'écrit sous la forme

$$h_i \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (1.9)$$

où l'hamiltonien  $h_i$  à un électron s'écrit

$$h_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \quad (1.10)$$

où :

$V_{ext}(\vec{r})$  représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système, et

$$V_i(\vec{r}) = \int d^3 r' \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.11)$$

est le potentiel de Hartree pour le  $i^{\text{ème}}$  électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons.

La densité d'électrons  $\rho_i(\vec{r})$  dans l'équation (1.11) est donnée par

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (1.12)$$

où la somme est faite sur les  $N_e$  états monoélectroniques occupés.

En substituant les équations (1.10), (1.11) et (1.12) dans (1.9), on trouve les équations de Hartree pour un système monoélectronique :

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int d^3 r' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (1.13)$$

Le potentiel de Hartree  $V_i(\vec{r})$ , donné par l'équation (1.11), qui détermine les fonctions d'ondes monoélectroniques  $\varphi_i(\vec{r})$  est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'ondes selon l'équation de (1.12). C'est la raison pour laquelle cette approche est *appelée approximation du champ autocohérent*.

Mais, trouver une solution autocohérente avec la formulation de Hartree est une tâche très ardue, surtout si le nombre d'électrons  $N_e$  mis en jeu est très grand. Très souvent on suppose que la densité monoélectronique  $\rho_i(\vec{r})$  est égale à la densité électronique totale  $\rho(\vec{r})$ , i.e.

$$\rho_i(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (1.14)$$

Ainsi, le potentiel subit par chaque électron est le même, mais on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui est incorrect surtout pour des systèmes localisés tels que les atomes.

### 1.1.3.2. Approximation de Hartree-Fock

En 1930 Fock [3] a montré que les solutions de l'hamiltonien (1.10) violent le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. L'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (1.15)$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron  $i$  occupe précisément l'état  $i$ .

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un « *déterminant de Slater* »

$$\phi(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \varphi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{N_e}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_{N_e}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (1.16)$$

où  $\vec{\sigma}$  représente le spin.

La fonction  $\phi$  donnée par l'équation (1.16) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int d^3 r' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d^3 r' \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \cdot \varphi_i(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (1.17)$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons.

Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'*approximation de Hartree-Fock (AHF)*, qui sont appelés termes *d'énergie de corrélation* selon Wigner [4].

Toute une catégorie de méthodes, dites *d'interaction de configurations (CI, Configuration Interaction)* s'est construite sur cette base. Leur objectif est d'aboutir à une solution exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement le nombre de configurations croît rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée des calculs à de tous petits systèmes.

En principe l'*AHF* pose un problème du fait du caractère non local du potentiel *d'échange*. De plus, cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles.

### 1.1.3.3. Approximation de Hartree-Fock-Slater

Slater [5] approxime le terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local contrairement à l'*AHF*. Ce potentiel d'échange s'écrit sous la forme :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (1.18)$$

où  $\alpha$  est un paramètre sans dimension et  $\rho(\vec{r})$  la densité de charge. Dans ses calculs, Slater pose  $\alpha = 1$ , ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction. Cette méthode  $X_\alpha$  de Slater soulève deux points essentiels : premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à l'*AHF* (due au fait qu'il est local) ; deuxièmement, il donne une forme simple du terme d'échange-corrélation. Toutefois le choix de ce potentiel pratiquement intuitif conduit à des résultats pas toujours satisfaisants.

De nos jours, l'une des plus importantes approximations dans le cadre du schéma monoélectronique est *l'approximation locale de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)* que nous exposons ci-dessous.

## 1.1.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

### 1.1.4.1. Etat fondamental

La *DFT* permet de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état de base d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec les noyaux. Elle a été élaborée dans les années 1960 par Hohenberg et Kohn [6]. L'idée de Hohenberg et Kohn fut d'étendre le principe du cas idéal d'un gaz homogène d'électrons à tout système électronique (en particulier les molécules et autres surfaces...).

Aujourd'hui, on préfère une formulation légèrement plus générale et plus rigoureuse due à Lévy [7]. Considérons un système de  $N_e$  électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ . L'hamiltonien est alors

$$H_{\text{él-él}} = T + V_{\text{él-él}} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) \quad (1.19)$$

où  $T$  et  $V_{\text{él-él}}$  sont respectivement les termes d'énergie cinétique et d'interaction entre électrons (en général coulombienne).

Pour des densités  $\rho(\vec{r})$  obtenues à partir d'une fonction d'onde antisymétrique  $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})$ , Lévy a défini la fonctionnelle

$$F[\rho] = \min_{\phi \rightarrow \rho} \langle \phi | T + V_{\text{él-él}} | \phi \rangle \quad (1.20)$$

où le minimum cherché est pris sur tous les  $\phi$  qui donnent la densité  $\rho(\vec{r})$ .  $F[\rho]$  est universelle dans le sens où elle ne dépend ni d'un système spécifique ni du potentiel extérieur.

L'état fondamental (EF) peut être déterminé par l'énergie  $E_{EF}$ , la fonction d'onde  $\phi_{EF}$  et la densité  $\rho_{EF}$ . Ainsi les deux théorèmes de base de la *DFT* sont :

- l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Cette fonctionnelle peut s'écrire, donc, sous la forme :

$$E[\rho] = \int d^3\vec{r} V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + F[\rho] \geq E_{EF} \quad (1.21)$$

- pour un potentiel  $V_{\text{ext}}$  et un nombre d'électrons  $N_e$  donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental :

$$\int d^3\vec{r} V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho_{EF}(\vec{r}) + F[\rho_{EF}] = E_{EF} \quad (1.22)$$

### 1.1.4.2. Equations de Kohn-Sham

Kohn et Sham (KS) [8] ont écrit l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}$  sous la forme d'une fonctionnelle dépendant seulement de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int d^3r V_{ext} \rho(\vec{r}) + \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (1.23)$$

où les quatre termes du membre de droite de l'équation (1.23) signifient respectivement : l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons non-interagissants (en fait  $T_s[\rho]$  ne représente pas la vraie (exacte) fonctionnelle énergie cinétique, mais Kohn et Sham ont résolu le problème de façon à faire correspondre  $T_s[\rho]$  à l'énergie cinétique exacte), l'énergie d'interaction avec le potentiel extérieur, l'énergie de répulsion électrostatique électrons-électrons, et le terme lié à l'échange (qui provient de la nécessité pour un système contenant des fermions d'avoir des fonctions d'ondes antisymétriques vis-à-vis de l'échange de n'importe quelle paire de fermions de même nature), la corrélation (i.e. le fait que statistiquement des électrons d'énergie quasi dégénérée puissent s'échanger et que dynamiquement les électrons peuvent « s'éviter » pour minimiser leur énergie) et l'auto-interaction (liée à la forme du terme répulsion électrons-électrons).

Le principe variationnel appliqué à l'équation (1.23) donne

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \mu \quad (1.24)$$

où  $\mu$  est le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte de normalisation de la densité. Si on compare cette équation à l'équation similaire pour un système d'électrons non-interagissants, se déplaçant dans un potentiel effectif  $U_{eff}(\vec{r})$ ,

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + U_{eff}(\vec{r}) = \mu \quad (1.25)$$

on trouve que les deux équations sont identiques sous la condition

$$U_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (1.26)$$

où l'on a posé  $V_H(\vec{r}) = \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$  et  $V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\rho(\vec{r})}$

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

$$\begin{cases} H_{KS}\varphi_i(\vec{r}) = [-\frac{1}{2}\Delta_i + U_{eff}(\vec{r})]\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i^{KS}\varphi_i(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} f_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (1.27)$$

$\varepsilon_i^{KS}$  et  $\varphi_i(\vec{r})$  étant respectivement les valeurs propres et les fonctions d'ondes propres monoélectroniques (dites de Kohn-Sham) à partir desquelles on détermine la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ ,  $f_i$  est le nombre d'occupation de l'orbitale  $i$  avec la condition de normalisation  $\sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i = N_e$  [9], et  $N_{occ}$  sont les états occupés.

Pour traiter les systèmes polarisés en spin, il faut écrire la sommation sur  $\rho(\vec{r})$  en deux parties, l'occupation de chaque spin- orbitale étant désormais fixée à 1 [10]

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e^{\uparrow}} |\varphi_i^{\uparrow}(\vec{r})|^2 + \sum_{i=1}^{N_e^{\downarrow}} |\varphi_i^{\downarrow}(\vec{r})|^2 \quad (1.28)$$

où  $\rho_{\uparrow}$  et  $\rho_{\downarrow}$  désignent respectivement les densités associées aux états de spin *up*( $\uparrow$ ) et *down*( $\downarrow$ ), avec  $N_e^{\uparrow} + N_e^{\downarrow} = N_e$ . On peut aussi définir la polarisation locale relative :

$$\zeta(\vec{r}) = \frac{\rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})}{\rho(\vec{r})} \quad (1.29)$$

si l'on veut bien tenir compte des propriétés magnétiques des systèmes étudiés.

En remplaçant dans l'équation (1.23), l'énergie cinétique et la densité électronique par celles trouvées en résolvant le système (1.27), on trouve l'énergie totale de l'état fondamental du système :

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i - \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int d^3\vec{r} V_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{xc}[\rho] \quad (1.30)$$

On note que les transformations de Kohn-Sham sont des transformations exactes. Le problème de  $N_e$  électrons en interaction est remplacé par un problème de  $N_e$  électrons indépendants interagissant avec la densité électronique totale, ce qui simplifie considérablement les calculs.

Cependant les orbitales  $\varphi_i(\vec{r})$  solutions de l'équation (1.27) n'ont pas de « réalité » physique et peuvent être utilisées seulement pour déterminer la densité d'électrons. Seule la somme des valeurs propres,  $\varepsilon_i$ , liées aux fonctions propres reproduisent de façon satisfaisante les spectres d'énergie expérimentaux. Elle est donc considérée comme l'énergie totale de l'état fondamental.

Quant à l'énergie déterminée à l'équation (1.30), la prise en compte du spin change uniquement la forme analytique du terme d'échange- corrélation, car il est le seul à traduire les effets dépendant du spin.

Dans la formulation de Kohn-Sham, tous les termes de l'énergie, et leur potentiel associé, peuvent être évalués, sauf celui d'échange-corrélation, qui est source de problèmes. Ce terme  $E_{xc}[\rho]$  n'est pas connu exactement même s'il apparaît comme un terme correctif. Dans tous les cas, on doit recourir à diverses approximations dont nous allons parler maintenant.

## 1.2. Les approximations utilisées en *DFT*

Il existe trois types d'approximations dans les calculs de la *DFT*. Le premier type est conceptuel et concerne l'interprétation de deux grandeurs que sont les énergies et les orbitales obtenues par résolution de l'équation de Kohn-Sham. On s'interroge si ces énergies et fonctions d'ondes décrivent bien la réalité physique ? La réponse a été donnée, au paragraphe

précédent, qui indiquait que dans les solutions de l'équation (1.27), seule la somme des valeurs propres,  $\varepsilon_i$ , a une signification comme étant une partie de l'expression de l'énergie totale de l'état fondamental. Le deuxième type d'approximation est numérique et concerne les méthodes de résolution de l'équation (1.27). Cette approche nécessite un choix de la base des fonctions d'ondes (voir discussion au paragraphe 1.2.3). Le troisième type d'approximation concerne la construction de l'expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$  inconnue qui contient tous les aspects d'un problème à  $N_e$  corps. C'est ce type d'approximation que nous allons discuter.

### 1.2.1. Les fonctionnelles d'échange-corrélation

- **Fonctionnelle locale : LDA**

L'approximation de la densité locale (LDA, *Local Density Approximation*) est, historiquement, l'une des plus judicieuses approximations proposées pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Mais pour comprendre toute la philosophie de la LDA, il est important de rappeler que dans l'approximation de Thomas-Fermi l'expression de l'énergie cinétique  $T[\rho]$  d'un gaz inhomogène d'électrons est donnée par

$$T[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho(\vec{r})^{5/3} \quad (1.31)$$

où  $\rho(\vec{r})$  est la densité électronique. En intégrant l'équation (1.31) dans tout l'espace, on obtient l'énergie totale dans le formalisme de la LDA

$$T^{LDA}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r})^{5/3} \quad (1.32)$$

Dans cette approche, les énergies cinétiques calculées sont nettement moins bonnes comparées à celles tirées des équations de Kohn-Sham. Cependant la LDA permet de calculer l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$ . Cette énergie comporte deux composantes : pour l'échange, on sait l'écrire pour un système inhomogène dont la densité dépend de  $\vec{r}$

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int d^3 \vec{r} \rho(\vec{r})^{4/3} \quad (1.33)$$

Par contre la détermination de l'énergie de corrélation  $E_c[\rho]$  n'est pas une tâche facile même si quelques approximations ont été formulées sur la base de la théorie des perturbations.

C'est une approximation assez radicale qu'il faut pour calculer  $E_{xc}[\rho]$ . Elle a été proposée par Kohn et Sham [8] pour le cas d'un gaz d'électrons faiblement inhomogène, où la densité d'électrons (dans le schéma à une particule) varie peu de sa valeur dans le cas homogène. Dans cette approximation, la fonctionnelle peut s'écrire

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3 \vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (1.34)$$

où  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène de densité  $\rho(\vec{r})$ . D'autres paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Wigner [11], Vosko-Wilk-Nussair [12], Perdew-Zunger [13], à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC, *Variational Quantum Monte-Carlo*) de Ceperley et Alder [14] sur le gaz d'électrons.

Les approximations de ce potentiel d'échange-corrélation sont cependant nettement meilleures si on fait usage des densités de spin, ce qui est la manière la plus aisée de tenir compte des règles de Hund. On obtient alors l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA, *Local Spin Density Approximation*) et la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3 \vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})] \quad (1.35)$$

avec

$$\rho = \rho_\uparrow + \rho_\downarrow \quad (1.36)$$

où  $\rho_\uparrow$  et  $\rho_\downarrow$  désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin *up*( $\uparrow$ ) et *down*( $\downarrow$ ).

La plupart des paramétrisations de ces fonctionnelles *LSDA* ont été obtenues en calculant exactement l'énergie d'un gaz d'électrons infini pour différentes densités électroniques données [15, 16, 17]. Les formes analytiques de  $\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$  ne font pas appel à des paramètres externes empiriques dans la procédure de paramétrisation.

- **Fonctionnelle semi locale : GGA**

La *LSDA* donne un bon résultat pour un système avec une densité lentement variable. Mais comme toute modélisation, la *LSDA* atteint ses limites lorsqu'il s'agit de traiter des systèmes dont la densité  $\rho(\vec{r})$  varie localement, à travers son gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$ .

Les premières tentatives d'approximations consistaient à calculer systématiquement toutes les corrections des gradients de la forme  $|\nabla\rho(\vec{r})|, |\nabla\rho(\vec{r})|^2, \nabla^2\rho(\vec{r}), \dots$  de la *LDA*. Cette approche a été appelée approximation de développement du gradient (GEA, *Gradient Expansion Approximation*). Pour les premiers termes du développement des corrections des gradients l'énergie cinétique dans l'approximation de Thomas-Fermi s'écrit

$$T^{GEA}[\rho] = T^{LDA}[\rho] + \frac{1}{72} \int d^3\vec{r} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} \quad (1.37)$$

Dans ce développement, on calcule l'énergie d'échange par une expression de la forme :

$$E_x^{GEA}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] - \frac{10}{432\pi(3\pi^2)^{1/3}} \int d^3\vec{r} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})^{4/3}} \quad (1.38)$$

Les corrections d'ordre supérieur sont très difficiles à calculer. Toutefois leurs contributions à l'énergie d'échange sont faibles par rapport aux premiers termes. Le calcul de  $E_x^{GEA}[\rho]$  en série de puissances du gradient de la densité électronique est une tâche qui n'est pas facile. On a recours à l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA, *Generalized Gradient Approximation*) dans laquelle  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  dépend de manière générale comme une fonction de la densité d'électrons et également de sa variation locale.  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est donné par :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} f_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \quad (1.39)$$

où  $f_{xc}^{GGA}$  dépend en particulier de la *GGA* utilisée.

En pratique, les fonctionnelles *GGA* traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. L'énergie d'échange qui est facile à calculer peut être écrite de la manière suivante :

$$E_x^{GGA}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] - \sum_{\sigma} \int d^3\vec{r} \rho_{\sigma}(\vec{r})^{4/3} F_x(x_{\sigma}) \quad (1.40)$$

avec :

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \quad (1.41)$$

Pour le spin  $\sigma$ , le terme  $x_{\sigma}$  représente le gradient de densité réduit. La puissance 4/3 au dénominateur pour  $\rho_{\sigma}$  a été introduite pour lui donner un caractère sans dimension. En fait,  $\rho_{\sigma}$  peut être considéré comme une mesure de l'inhomogénéité du système.

Dans cette thèse, nous avons utilisé la fonctionnelle *GGA* de Perdew-Wang 91 (*PW91*) [17] dans laquelle l'énergie d'échange est décomposée en deux termes distincts :

$$E_x^{PW91}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \frac{1}{2} (E_{x,\uparrow}^{PW91}[2\rho_{\uparrow}] + E_{x,\downarrow}^{PW91}[2\rho_{\downarrow}]) \quad (1.42)$$

car l'énergie d'échange ne concerne que les électrons de même spin. Chaque terme est calculé d'après l'équation (1.40) dans laquelle la fonctionnelle  $F_x(x_{\sigma})$  est déterminée par l'expression suivante :

$$F_x(x_{\sigma}) = \frac{1 + 0.19646x_{\sigma} \sinh^{-1}(7.7956x_{\sigma}) + (0.2743 - 0.1508e^{-100x_{\sigma}^2})x_{\sigma}^2}{1 + 0.19645x_{\sigma} \sinh^{-1}(7.7956x_{\sigma}) + 0.004x_{\sigma}^4} \quad (1.43)$$

avec :

$$x_{\sigma} = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \quad (1.44)$$

Ceci est un raffinement par rapport à l'équation (1.41).

L'approximation *PW91* qui corrige à la fois l'échange et la corrélation a montré ses performances pour les atomes, les molécules et les surfaces [18]. De nombreuses autres expressions pour les fonctionnelles *GGA* existent dans la littérature [19 – 22]. Ces différentes *GGA* diffèrent des unes des autres sur la façon de paramétrer les termes de la *LDA* et la méthode de construction de  $f_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho)$ . Elles dépendent aussi du choix des observables que l'on cherche à déterminer (structures électroniques, réactivité, structures de bande des systèmes périodiques). En physique, par exemple, la plus utilisée est celle proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof qu'on note généralement *PBE* [20]. En chimie, on utilise celle développée par Becke en 1988 [22], qu'on note *BLYP* (qui est une combinaison de la fonctionnelle d'échange de Becke et une fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr (*LYP*) [21]). L'expression  $F_x(x_\sigma)$  (équation 1.43) de la correction *BLYP* est la suivante :

$$F_x(x_\sigma) = \frac{x_\sigma^2}{1 + 6\beta x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma} \quad (1.45)$$

Le paramètre  $\beta$  est déterminé de façon à reproduire dans la mesure du possible les énergies d'échanges exactes des gaz rares, calculées par la méthode de Hartree-Fock.

- **Fonctionnelles hybrides**

De manière générale, les *GGA* les plus courantes semblent donner des résultats satisfaisants pour tous les types de liaisons chimiques (covalente, ionique, métallique). Cependant la *LDA* et les *GGA* ne tiennent compte que des effets de corrélation à courte portée. Pour résoudre ce désavantage, il faut reformuler la séparation échange-corrélation en incluant les effets de corrélation à longue portée dans le terme d'échange. Une telle opération pourrait être réalisée en utilisant plusieurs déterminants de Slater pour décrire la fonction  $\phi$ . Cela demanderait un temps de calcul beaucoup plus important. Becke calcule l'échange exact en incluant seulement une partie de celui-ci dans l'énergie d'échange-corrélation. Son expression, qu'on désigne souvent par *B3*, est la suivante :

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{exact} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{BLYP} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad (1.46)$$

où  $E_x^{exact}$  est l'énergie d'échange exacte calculée à partir de la méthode Hartree-Fock, les coefficients  $a_i (i=0, x, c)$  s'obtiennent de façon empirique par un ajustement sur les données expérimentales. Formellement, ceci pourrait être considéré comme un inconvénient, mais en pratique *B3* représente la manière la plus simple de prendre en compte l'échange exact et de retrouver la limite du gaz d'électrons uniforme [23].

Cette approximation s'est affinée lorsqu'on utilise les corrections des gradients généralisées. Aujourd'hui la fonctionnelle la plus utilisée est *B3LYP*. C'est une combinaison de la *GGA LYP* (pour la fonctionnelle de corrélation [21]) et de la fonctionnelle hybride *B3* (pour la fonctionnelle d'échange [23]). Il semble que *B3LYP* donne des résultats quantitativement précis pour un grand nombre de systèmes. De plus, elle décrit mieux, contrairement aux *GGA*, les propriétés magnétiques de composés moléculaires de métaux de transition.

Un certain nombre de voies sont explorées pour la construction des fonctionnelles. Ce sont des fonctionnelles hybrides de Becke [24, 25] qui contiennent 10 paramètres ajustables sur les données expérimentales, et les fonctionnelles développées par Tozer et Handy [26], et par van Voorhis et Scuseria [27], dont chacune contient 21 paramètres ajustables.

Tous les calculs auto-cohérents dans l'approximation des fonctionnelles hybrides sont faits en terme d'orbitales à une particule (comme dans la méthode de Hartree-Fock Kohn-Sham [28]) mais pas en ce qui concerne la densité elle-même. Mais, les problèmes liés à la détermination de l'énergie de l'échange-corrélation ne sont pas pour autant résolus et restent par conséquent un écueil très pointu en *DFT*.

D'autres développements récents au-delà de la *GGA* « classique » sont apparus ces dernières années. C'est la *Méta-GGA*, qui dépend, en plus de la densité d'électrons et de ses gradients, aussi de la densité d'énergie de Kohn-Sham  $\vec{\tau}(\vec{r})$  [29, 30, 31] :

$$\tau(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} |\nabla \varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.47)$$

Ainsi  $E_{xc}$  peut être écrit comme  $E_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r}), \tau(\vec{r})]$ . Les tests récents de la *Méta-GGA* [30 – 35] ont donné des résultats favorables, même comparés aux meilleures *GGA*, mais le potentiel de ce type d'approximation n'est pas systématiquement exploré. Ainsi donc, la fonctionnelle d'échange-corrélation reste la principale préoccupation de la *DFT*.

## 1.2.2. Les pseudopotentiels

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

Le platine qui nous intéresse dans notre étude possède 78 électrons. On sait que ce sont les électrons de valence, dans la majorité des cas, qui contribuent seuls aux liaisons chimiques. Les électrons de cœur sont presque inertes aux changements environnementaux et demeurent inchangés par rapport à la situation de l'ion isolé : **c'est l'approximation du cœur gelé** [36].

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

- **Méthode de Phillips et Kleinman**

Dans la méthode de Phillips et Kleinman [37], la fonction d'onde de valence (à une particule) d'énergie  $\varepsilon_v$  est donnée par :

$$\varphi_v = \varphi_{ps} - \sum_i \langle \varphi_{ci} | \varphi_{ps} \rangle \varphi_{ci} \quad (1.48)$$

où  $\varphi_{ci}$  est la fonction d'onde de cœur d'énergie  $\varepsilon_{ci}$ ,  $\varphi_{ps}$  est la pseudo-fonction d'onde.

La fonction d'onde  $\varphi_v$  satisfaisant à l'équation de Kohn-Sham (équation 1.27)

$$\left[ -\frac{1}{2} \Delta_i + U_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_v = \varepsilon_v \varphi_v \quad (1.49)$$

conduit à

$$\left[ -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ps}^{PK} \right] \varphi_{ps} = \varepsilon_v \varphi_{ps} \quad (1.50)$$

avec le pseudopotentiel  $V_{ps}^{PK}$ , appelé pseudopotentiel de Phillips-Kleinman, défini par

$$V_{ps}^{PK} = U_{eff}(\vec{r}) + \sum_i (\varepsilon_v - \varepsilon_{ci}) |\varphi_{ci}\rangle \langle \varphi_{ci}| \quad (1.51)$$

En dehors de la région de cœur,  $V_{ps}^{PK}$  devient égal à  $U_{eff}$  parce que les fonctions d'onde de cœur s'annulent. Ainsi, il y a un certain rayon  $r_c$  autour d'un atome au delà duquel la contribution de cet atome au deuxième terme du potentiel  $V_{ps}^{PK}$  (équation 1.51) est nulle.

- **Construction des pseudopotentiels**

Les méthodes de construction des pseudopotentiels sont divisées en deux catégories selon la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions : (i) les méthodes de conservation de la norme, (ii) les méthodes de non-conservation de la norme.

Dans toutes ces méthodes, le pseudopotentiel 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 cœur réel.

- ***Méthode de la conservation de la norme***

Dans la méthode de conservation de la norme, on résout l'équation radiale de Kohn-Sham pour un seul atome. Cela donne la partie radiale  $R_{n,l}(r)$  de l'orbitale atomique avec des nombres quantiques principal  $n$  et angulaire  $l$ . Une pseudo-fonction d'onde  $R_l^{PP}(r)$ , plus douce (présentant moins de nœuds) est construite à partir de la fonction d'onde (représentant les électrons de valence)  $R_{n,l}(r)$ .  $R_l^{PP}(r)$  doit satisfaire les conditions suivantes :

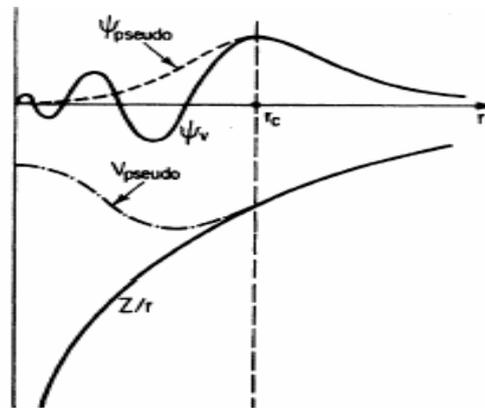
- les fonctions  $R_l^{PP}(r)$  et  $R_{n,l}(r)$  coïncident à l'extérieur d'une sphère de rayon  $r_c$  :

$$R_l^{PP}(r) = R_{n,l}(r) \quad r > r_c \quad (1.52)$$

- les valeurs propres de  $R_l^{PP}(r)$  et  $R_{n,l}(r)$  sont égales :

$$\varepsilon_l^{ps} = \varepsilon_l \quad (1.53)$$

- à l'intérieur de cette sphère de rayon  $r_c$ , la forme de la fonction  $R_l^{PP}(r)$  est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalisation des fonctions d'ondes [36]. La figure 1.1 illustre le tracé d'une pseudo-fonction d'onde, par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacts [36].



**Figure 1.1 :** Tracé d'un pseudopotentiel et d'une pseudo-fonction d'onde, par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacts

- les fonctions d'ondes des électrons de cœur et de valence ne doivent pas se chevaucher. De plus, on suppose que les orbitales associées aux électrons de cœur de différents atomes ne se recouvrent pas. Il est possible de séparer les contributions des états de cœur et de valence dans tous les termes de l'énergie. Par exemple, le terme d'échange-corrélation s'écrit

$$E_{xc}[\rho_c + \rho_v] = E_{xc}[\rho_c] + E_{xc}[\rho_v] \quad (1.54)$$

où  $\rho_c$  et  $\rho_v$  désignent respectivement les densités électroniques partielles associés aux états de cœur et de valence [38].

- le pseudopotentiel ne doit pas diverger au voisinage du noyau. On résout ce problème par le concept de conservation de la norme : la densité de charge à l'intérieur d'une sphère de rayon  $r_c$  est la même pour la pseudo-fonction d'onde et la fonction d'onde réelle.

$$\int_0^{r_c} dr r^2 [R_l^{PP}(r)]^2 = \int_0^{r_c} dr r^2 [R_{n,l}(r)]^2 \quad (1.55)$$

Ces pseudopotentiels à **norme conservée** (*norm-conserving potentials*) ont été développés par Trouiller et Martins [39], Hamann [40]. Leurs formulations sont différentes puisque la méthode de Hamann nécessite des rayons de coupure plus petits et des pseudo-fonctions d'onde se rapprochant exponentiellement des fonctions d'onde de valence au-delà de  $r_c$ , alors que dans la méthode de Trouiller et Martins l'égalité est imposée pour  $r \geq r_c$ . Cependant ces deux approches présentent un coût prohibitif en temps de calcul pour les éléments de la deuxième ligne du tableau périodique.

Les différentes conditions énumérées ci-dessus utilisent la dépendance angulaire des électrons dans les pseudopotentiels, i.e. dans le développement

$$V_{ps}(r) = \sum_{l,m} R_l^{PP}(r) \hat{P}_l \quad (1.56)$$

où  $\hat{P}_l$  est un opérateur de projection sur les harmoniques sphériques  $Y_{l,m}$  de moment angulaire  $l$  ( $P_l = |Y_{l,m}\rangle\langle Y_{l,m}|$ ).

Si on utilise la même pseudo-fonction d'onde  $R_l^{PP}(r)$  pour tous les moments angulaires, le pseudopotentiel est dit local ; si  $R_l^{PP}(r)$  dépend de  $l$  le pseudopotentiel est dit non local. Les pseudopotentiels à *norme conservée* sont semi locaux, i.e. les pseudopotentiels sont locaux en  $r$ , mais dépendent d'une manière non locale en  $l$ . Le pseudopotentiel  $V_{ps}(r)$  de l'équation (1.56) peut s'écrire en terme de deux contributions, l'une locale et l'autre semi locale en ajoutant et en soustrayant une fonction  $R_{local}^{PP}(r)$

$$V_{ps}(r) = R_{local}^{PP}(r) + \sum_{L=0}^{L_{max}} \delta R_L \hat{P}_L \quad (1.57)$$

où on a posé  $L = (l, m)$  et  $\delta R_L = R_l^{PP}(r) - R_{local}^{PP}(r)$  qui peut être interprété comme une correction au pseudopotentiel local dans la région de cœur.

- **Méthode de la non-conservation de la norme**

Une autre classe de pseudopotentiels dits « **ultra-mous** » (*ultrasoft potentials*) développés par Vanderbilt [41] ne respectent pas la conservation de la norme. Dans le schéma proposé par Vanderbilt, les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lisses dans la région du cœur. Ceci a pour effet de réduire fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire les orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour les pseudopotentiels à norme conservée. Malheureusement, ces fonctions d'ondes ne permettent pas de retrouver toute la charge du système, et il est nécessaire d'augmenter la densité électronique autour des atomes, afin de récupérer la partie manquante. Dans la méthode proposée par Vanderbilt, cette difficulté est contournée en remplaçant la condition d'orthonormalisation des fonctions d'onde par la condition :

$$\langle \varphi_i | S(\{\vec{\mathbf{R}}_N\}) | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.58)$$

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

$$S(\{\vec{\mathbf{R}}_N\}) = I + \sum_{nm,N} q_{nm} \left| \beta_n^N \right\rangle \left\langle \beta_m^N \right| \quad (1.59)$$

avec

$$q_{nm} = \int d\vec{r} Q_{nm}(\vec{r})$$

où  $I$  représente la matrice identité, les  $\beta_n^N$  sont les fonctions composées d'une fonction angulaire multipliée par une fonction qui s'annule hors de la région de cœur. Les indices  $n$  et  $m$  courent sur le nombre total de ces fonctions. Les fonctions  $Q_{nm}(\vec{r})$  sont les fonctions d'augmentation localisées dans la région du cœur. Ces fonctions  $Q_{nm}(\vec{r})$  peuvent s'écrire en terme d'une décomposition suivant le moment orbital total  $L$  :

$$Q_{nm}(\vec{r}) = \sum_L c_{nm}^L Y_L(\hat{r}) Q_{nm}^{rad}(r) \quad (1.60)$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \left\{ \left| \varphi_i(\vec{r}) \right|^2 + \sum_{n,m,N} Q_{nm}^N(\vec{r}) \langle \varphi_i | \beta_n^N \rangle \langle \beta_m^N | \varphi_i \rangle \right\} \quad (1.61)$$

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

$$E_{tot} = \sum_i \langle \varphi_i | \left[ -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{NL} \right] | \varphi_i \rangle + \int d^3 \vec{r} \rho(\vec{r}) V_{loc}^{ion}(\vec{r}) + \int d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{ext} + E_{xc} \quad (1.62)$$

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  $V_{loc}^{ion}$  est la partie locale du pseudopotentiel.

On applique le principe variationnel à l'équation (1.62) en tenant compte de la nouvelle définition de la densité de charge. Cela donne les équations de Kohn-Sham qui prennent en compte des conditions d'orthonormalisation généralisées :

$$\left[ -\frac{1}{2} \Delta_i + U_{eff}^{pp}(\vec{r}) + \sum_{nm,I} D_{nm}^N | \beta_n^N \rangle \langle \beta_m^N | \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i S \varphi_i(\vec{r}) \quad (1.63)$$

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

$$U_{eff}^{pp}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{loc}^{ion}(\vec{r}) \quad (1.64)$$

les coefficients  $D_{nm}^N$  sont définis par :

$$D_{nm}^N = D_{nm}^0 + \int d^3\vec{r} U_{eff}^{pp}(\vec{r}) Q_{nm}^N(\vec{r}) \quad (1.65)$$

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

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé les pseudopotentiels de Vanderbilt qui sont implémentés dans le code de calcul dont nous disposons. Dans la majorité des cas, les pseudopotentiels de Vanderbilt ont montré une bonne description des paramètres énergétiques et géométriques des systèmes que nous avons étudiés.

### 1.2.3. La base d'ondes planes

En supposant connues les fonctionnelles d'échange-corrélation, il est possible de construire un hamiltonien approché du système à étudier. Celui-ci est la somme des hamiltoniens monoélectroniques  $h_m$  satisfaisant l'équation aux valeurs propres :

$$h_m \varphi_m = \varepsilon_m \varphi_m \quad (1.66)$$

Deux difficultés majeures doivent être surmontées : les fonctions d'onde  $\varphi_m$  doivent être calculées pour un grand nombre d'électrons et pour une base infinie. Les deux problèmes peuvent être surmontés en développant les calculs sur des systèmes périodiques comme dans le cas des cristaux parfaits. On peut alors exprimer la fonction d'onde du système grâce au théorème de Bloch qui s'énonce : dans tout matériau périodique, toute fonction propre de l'hamiltonien peut s'écrire sous forme du produit d'une fonction ayant la périodicité du réseau et d'une onde plane [42]:

$$\phi_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \varphi_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.67)$$

où  $\phi$  est la fonction d'onde du système périodique,  $\vec{k}$  un vecteur de l'espace réciproque du cristal et  $\varphi$  une fonction périodique, de même périodicité que le système étudié, associé à une bande  $n_B$ .

L'emploi de ce théorème implique que le calcul se fasse dans une cellule étant elle-même une partie du réseau dans l'espace réel. Le réseau réciproque associé est également périodique et sa cellule élémentaire est appelée première zone de Brillouin (*PZB*). Et chaque reproduction de la *PZB* est une zone de Brillouin.

Pour déterminer  $\varphi$  qui est une fonction périodique, l'idée la plus simple est de la décomposer en ondes planes à l'aide de la série de Fourier :

$$\varphi_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{n_B, \vec{k}}(\vec{g}) e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}} \quad , \quad n_B = 1, \dots, N_e \quad (1.68)$$

où  $\vec{g}$  représente un vecteur du réseau réciproque et  $\vec{k}$  un vecteur de la zone de Brillouin.

D'où l'expression de la fonction d'onde totale :

$$\phi_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{n_B, \vec{k}}(\vec{g}) e^{i(\vec{g} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (1.69)$$

En théorie, avec une telle décomposition, les équations de Kohn-Sham peuvent être résolues. En pratique les choses ne sont pas aussi simples. Deux considérations font obstacle. D'une part, il existe une infinité de vecteurs  $\vec{k}$  appartenant à la *PZB* ; d'autre part les vecteurs  $\vec{g}$  sont aussi en nombre infini.

Pour résoudre le premier problème, on discrétise la *PZB* et on suppose une évolution continue des bandes entre deux points-k. C'est ce qu'on désigne par le terme **échantillonnage des points-k**. De nombreuses procédures existent pour générer les pavages des points-k. On

peut citer celles de Chadi et Cohen [43] et son extension par Monkhorst et Pack [44]. C'est cette dernière que nous avons utilisée dans cette thèse.

Pour résoudre le deuxième problème, la base spécifiée par l'équation (1.69) peut être tronquée, en ne s'intéressant qu'aux fonctions d'ondes planes d'énergie cinétique  $E_k = \frac{1}{2}(\vec{k} + \vec{g})^2$  inférieure, en particulier, à une énergie de coupure  $E_{cut} = \frac{1}{2}G_{cut}^2$ . Cela revient à sélectionner une sphère de rayon  $G_{cut}$  dans le réseau réciproque. La valeur de l'énergie de coupure  $E_{cut}$  dépend du système étudié et en particulier du choix des pseudopotentiels pour la description de l'interaction cœur-valence. Pour un pseudopotentiel donné le choix de  $E_{cut}$  détermine la fiabilité des calculs.

Autres avantages des ondes planes :

- il n'y a pas de problèmes de superposition de bases puisque les ondes planes décrivent de façon uniforme l'espace ;
- elles permettent l'usage massif des transformées de Fourier rapides (*FFT*), ce qui leur confère une grande efficacité d'utilisation, puisque ce type d'opération est implémenté sur la plupart des machines avec un haut degré d'optimisation ;
- la convergence des calculs sur les propriétés physiques obtenues peut être contrôlée, tout simplement, en augmentant le nombre d'ondes planes ;
- puisque l'onde plane ne dépend pas de la position atomique, les forces  $F_i$  agissant sur les atomes peuvent être facilement calculées par le théorème de Hellmann-Feynman [46],  $F_i = -\langle \phi | \frac{\partial H}{\partial R_i} | \phi \rangle$

Mais l'utilisation des fonctions d'ondes planes mène à quelques désavantages

- leur nombre augmente très rapidement pour des systèmes localisés;
- aucune différence n'est faite entre les zones où la densité électronique est importante et les zones quasiment vides ; d'où un coût important dans les calculs ;
- les conditions aux frontières périodiques imposent, pour l'étude des molécules isolées et chargées, de prendre toujours la cellule de simulation de taille suffisante afin que le système étudié ne soit pas trop perturbé par des répliques périodiques.

Dans la plupart des cas, les bases d'ondes planes sont mieux adaptées pour calculer les propriétés physiques de la matière condensée. Ce sont donc elles que nous avons utilisé dans cette thèse.

#### 1.2.4. Ondes planes augmentées

Les ondes planes ne sont pas localisées comme le sont les électrons dans un solide en particulier s'ils sont proches de noyaux. Il est alors plus intéressant de développer les fonctions  $\phi_{n_B, \vec{k}}^-(\vec{r})$  de l'équation (1.68) non pas sur une base d'ondes planes mais sur une base combinant orbitales atomiques localisées aux environs des noyaux et ondes planes. C'est la méthode dite des ondes planes augmentées (APW).

Dans cette méthode, l'espace est divisé entre les sphères de rayon  $R_\alpha$  et une partie interstitielle connexe I. On écrit les fonctions d'ondes de la façon suivante :

$$\phi_{k, g}^-(\vec{r}, \varepsilon) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{g})\vec{r}} & r \in I \\ \sum_{l, m, \alpha} A_{l, m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{g}} \phi_l^\alpha(r', \varepsilon) Y_l^m(\hat{r}') & r \in S_\alpha \end{cases} \quad (1.70)$$

où :

- $V$  est le volume de la cellule de base du réseau ;
- $r' = r - r_\alpha$ ,  $r_\alpha$  étant le centre de la sphère  $S_\alpha$ ;
- $\hat{r}'$  désigne les angles  $\theta$  et  $\varphi$  indiquant la direction du vecteur  $r'$  en coordonnées sphériques ;
- les  $Y_l^m$  sont des harmoniques sphériques ;
- $\phi_l^\alpha$  sont des solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour l'atome  $\alpha$  isolé ;
- $A_{l, m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{g}}$  et  $\varepsilon$  sont des paramètres à déterminer.

Le paramètre  $A_{l, m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{g}}$  peut se déterminer en imposant les conditions de continuité des fonctions d'ondes aux bords des sphères. La valeur de  $\varepsilon$  doit être exactement celle de la valeur propre de l'hamiltonien associé à  $\phi_{k, g}^-(\vec{r}, \varepsilon)$ . En pratique, on part d'une valeur initiale de  $\varepsilon$  pour obtenir la fonction d'onde et on résout le problème par une série d'itérations.

De nos jours, cette méthode n'est presque plus utilisée puisqu'elle a été supplantée par les méthodes dérivées *LAPW*, *LMTO*, *ASW* [47]. Ces méthodes sont fondées sur la linéarisation des orbitales dépendantes de l'énergie. Les orbitales sont développées en série de Taylor par rapport à  $\varepsilon$ , et transformées ainsi en des fonctions d'ondes indépendantes de l'énergie bien que le développement contient la dépendance en énergie. Le problème de la structure de bandes est résolu alors une seule fois pour chaque point  $k$ .

Ces méthodes ont en fait un double avantage. D'une part elles permettent d'éviter l'approximation des pseudopotentiels. D'autre part elles permettent de caractériser l'évolution des interactions entre les électrons de cœur et de valence sans pour autant passer par l'approximation de cœur gelé. Elles sont extrêmement rapides, mais moins exactes que les méthodes non-linéaires dont elles dérivent.

### 1.3. Description succincte du code Dacapo

Dans cette thèse, nous avons utilisé le programme Dacapo développé par CAMP (Center for Atomic-scale Materials Physics) à l'Université Technique du Danemark [46]. Ce code est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*).

#### 1.3.1. Données essentielles du code Dacapo

Les données essentielles de ce code peuvent être résumées comme suit :

1. Données du calcul des fonctions d'onde
  - *base d'ondes planes pour la description des états monoélectroniques de Kohn-Sham*
  - *interactions ions-électrons de valence simulées par un pseudopotentiel « ultra-mou » de Vanderbilt [41]*
2. Calcul périodique
  - *technique de la supercellule*
  - *modèle de « slab »*

### 3. Optimisation de la géométrie

- *calcul des forces par le théorème de Hellmann-Feynman [45],*
- *optimisation de la géométrie par la méthode BFGS (Brayden-Fletcher-Goldfarb-Shanno)*

### 4. Données des fonctionnelles

- *fonctionnelle d'échange-corrélation (GGA) paramétrisée par Perdew-Wang (PW91)[17]*

### 5. Points-k et bandes

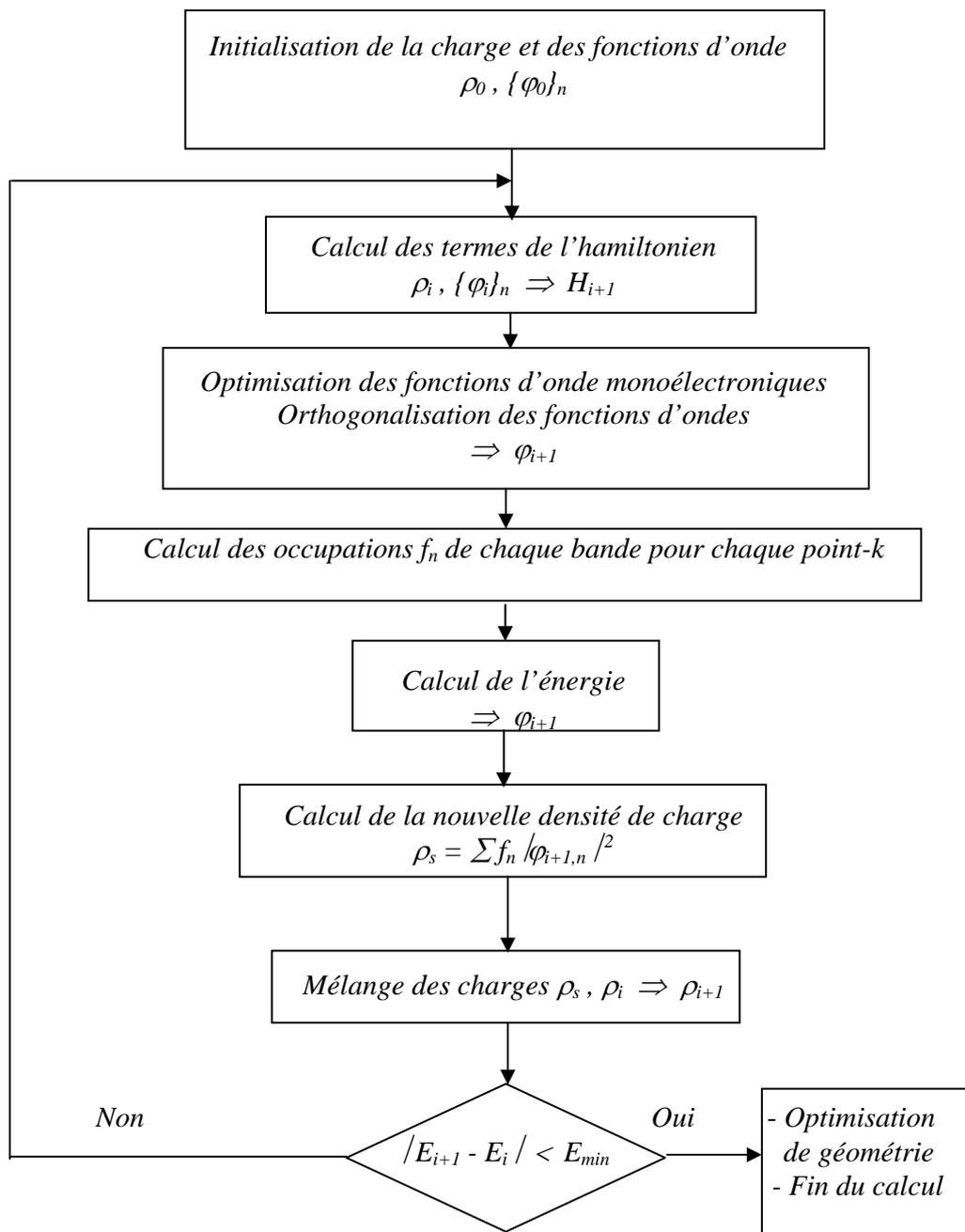
- *génération des points-k par la méthode de Monkhorst et Pack [44] ;*
- *intégration des états occupés par la méthode de Fermi-Dirac*

### 6. Critère de convergence

- *par gradient des forces,  $\frac{\partial F_i}{\partial R_i} \leq 0.05 \text{ eV} / \text{Å}$*

## 1.3.2. Schéma de fonctionnement du code Dacapo

Pour connaître les propriétés de l'état fondamental d'un système, il faut déterminer les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale, tout en sachant que cette énergie ne présente qu'un seul minimum. Le fonctionnement du code Dacapo consiste, à partir d'un jeu de fonctions initiales (par conséquent de charges initiales), à construire l'hamiltonien de Kohn-Sham correspondant, afin d'obtenir les états propres et les énergies propres. Ces états propres serviront à construire une nouvelle densité ou un nouvel hamiltonien et ainsi de suite jusqu'à l'autocohérence. Le schéma qui vient d'être décrit est représenté par la figure 1.2.



**Figure 1.2 :** Visualisation de l'algorithme de convergence du code Dacapo

## 1.4. Calcul de la densité d'états locale

Le code Dacapo permet de calculer la densité des états locale (*LDOS, Local Density of States*). 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 « *ultra-mous* », la LDOS est définie par l'expression suivante :

$$\rho(\vec{r}, \varepsilon) = \sum_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) \quad (1.71)$$

où  $\varphi_i(\vec{r})$  et  $\varepsilon_i$  sont des fonctions d'onde et des énergies de Kohn-Sham de la molécule adsorbée.

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

$$\rho(\varepsilon) = \int \rho(\vec{r}, \varepsilon) d^3 \vec{r} \quad (1.72)$$

$$\rho(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}, \varepsilon) d\varepsilon \quad (1.73)$$

Ainsi l'énergie  $\varepsilon_i$  de la structure de bande dans l'énergie totale (équation 1.30) peut être écrite comme une intégrale :

$$\sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i = \int \rho(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon \quad (1.74)$$

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

$$\rho_a(\varepsilon) = \sum_i |\langle \varphi_i | \varphi_a \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) \quad (1.75)$$

où les  $\varphi_a$  sont des fonctions d'onde de la molécule libre, dans la même super cellule, avec la même configuration géométrique comme dans le cas de la molécule adsorbée sur la surface.

## Bibliographie

- [1] M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- [2] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge. Philos. Soc.*, **24**, 328 (1928).
- [3] V.A. Fock, *Z. Phys.*, **15**, 126 (1930).
- [4] E.P. Wigner, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 678 (1938).
- [5] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 867 (1964).
- [7] M. Lévy, *Phys. Rev. A* **26**, 1200 (1982).
- [8] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).
- [9] J.C. Slater, J.B. Mann, J.M. Wilson, J.H. Wood, *Phys. Rev.*, **184**, 672 (1969).
- [10] D.J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and LAPW Method*. Kluwer Academic Publishers, Boston (USA), 1994
- [11] E.P. Wigner, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 678 (1938).
- [12] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [13] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [14] D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [15] U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972)
- [16] O. Gunnarson and B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
- [17] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1993).
- [18] 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).
- [19] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [20] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1997).
- [21] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [22] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [23] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993)
- [24] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **107**, 8554 (1997)
- [25] A.D. Becke, *J. Comp. Chem.* **20**, 63 (1999)
- [26] D.J. Tozer and N.C. Handy, *J. Chem. Phys.* **108**, 2545 (1998)
- [27] T. van Voorhis and G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **109**, 400 (1998)

- [28] R.G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Oxford, 1989)
- [29] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **82**, 2544 (1999).
- [30] J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov and G.E. Scuseria, Phys. Rev. Lett. **91**, 146401 (2003).
- [31] J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov and G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. **119**, 12129 (2003).
- [32] A.D. Becke, J. Chem. Phys. **104**, 1040 (1996).
- [33] Y.H. Ki, I.H. Lee, S. Nagaraja, J.P. Leburton, R.Q. Hood and R.M. Martin, Phys. Rev. B **61**, 5202 (2000).
- [34] S. Kurth, J.P. Perdew and P. Blaha, Int. J. Quantum Chem. **75**, 889 (1999).
- [35] C. Adamo, M. Ernzerhof and G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. **112**, 2643 (2000).
- [36] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [37] J.C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287 (1959).
- [38] D. Max and J. Hutter. “*Ab initio molecular dynamics: Theory and Implementaion*”. Dans J. Grotendorst, éditeur(s), *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, volume **1** of NIC series, pp 301-449. John von Neumann Institute for Computing, Jülich (Allemagne), 2000.
- [39] N. Trouillier and J.L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [40] D.R. Hamann, Phys. Rev. B **40**, 2980 (1989).
- [41] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, **41**, 7892 (1990).
- [42] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt Saunders, Philadelphia) p. 103 (1976).
- [43] D.J. Chadi and L. Cohen, Phys. Rev. B **8**, 5747 (1993)
- [44] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B **18**, 5897 (1978).
- [45] R.P. Feynmann, Phys. Rev. **56**, 340 (1939).
- [46] Code Dacapo (version 2.7.3, 2003), développé à CAMP (*Center for Atomic-Scale Materials Physics, Département de Physique, Université Technique du Danemark, Lyngby*; voir [www.fysik.dtu.dk](http://www.fysik.dtu.dk) pour les détails).
- [47] O.K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2571 (1984).

# **CHAPITRE 2**

**ADSORPTION DE CH<sub>4</sub> SUR LA SURFACE DE Pt(100)**

## CHAPITRE 2

### ADSORPTION DE CH<sub>4</sub> SUR LA SURFACE DE Pt(100)

#### 2.1. CALCULS PRELIMINAIRES

Avant d'exposer nos résultats sur l'adsorption de CH<sub>4</sub>, les propriétés électroniques et les chemins réactionnels des espèces atomiques ou moléculaires, nous allons, tout d'abord, faire des études sur les paramètres qui conditionnent de manière cruciale toutes les simulations *ab initio* dans un formalisme *DFT+ondes planes+pseudopotentiels*.

##### 2.1.1. Détermination du paramètre de maille du platine

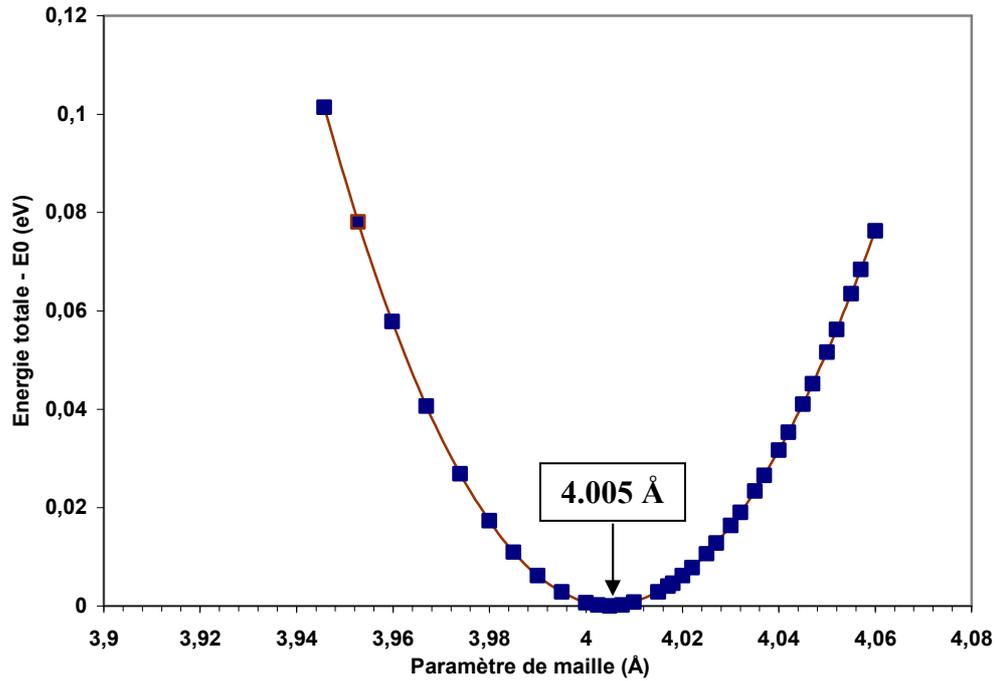
Le platine, Pt, est un métal de structure cristallographique cubique à faces centrées (fcc). Pour mener les calculs, le premier point à établir concerne le paramètre de maille. Il est clair que le choix est limité à deux valeurs : celle donnée par l'expérience ou celle que l'on peut calculer par minimisation de l'énergie totale d'une maille élémentaire du système, dite *valeur théorique*. Nous avons choisi, dans le cadre de cette thèse, de considérer cette dernière valeur, ce qui permet une cohérence interne des calculs. De plus, cette valeur théorique est nécessaire pour mieux expliquer et comparer nos résultats avec ceux rapportés dans d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

Pour déterminer ce paramètre de maille, nous avons fait une étude sur le substrat de platine en volume pour la densité de points-k = (10x10x10) et une énergie de coupure  $E_{\text{cut}} = 400$  eV (voir paragraphe 2.1.5) comme limite maximale de la base d'ondes planes utilisée.

La figure 2.1 montre le comportement de l'énergie totale du platine fcc en volume, en fonction du paramètre cristallin. Le minimum d'énergie correspond à un paramètre cristallin égal à 4.005 Å ( $d_{\text{Pt-Pt}} = 2.832$  Å)

Nous observons que la valeur du paramètre du réseau est de 2.5% plus grand que la valeur expérimentale (3.924 Å) [1]. Notre résultat est cependant en bon accord avec les valeurs 3.98 Å, 3.99 Å et 4.00 Å respectivement calculées par Kokalj et Causa [2], Steckel et al [3], et par Crljen et al [4] qui utilisent une méthode similaire à la nôtre.

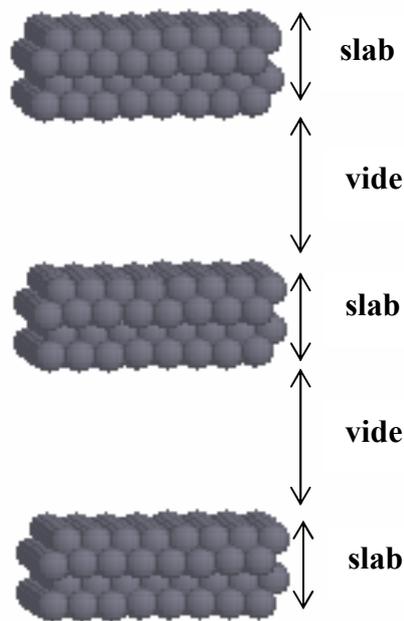
Le paramètre cristallin d'équilibre donné par le calcul de l'énergie totale, sera utilisé par la suite, dans les études du système adsorbat/Pt(100).



**Figure 2.1 :** Variation de la différence d'énergie  $E_t - E_0$  en fonction du paramètre de maille.  $E_t$  est l'énergie totale et  $E_0$  l'énergie correspondant au minimum de  $E_t$ .

### 2.1.2. Technique de la supercellule

Le code Dacapo utilise la méthode *DFT+ondes planes+pseudopotentiels*, appliquée dans l'espace réciproque ( $\vec{k}$ ) valable uniquement pour des systèmes invariants par translation (théorème de Bloch). Dans le cas d'une surface, où l'invariance par translation n'est plus respectée suivant Oz, il est donc nécessaire d'insérer un espace vide afin de préserver la périodicité 3D pour une étude dans l'espace réciproque. Le système à étudier est alors représenté par la répétition d'une supercellule (voir figure 2.2) qui contient un nombre fini de plans métalliques (*slab*) et l'espace vide. Ces plans atomiques sont empilés selon l'orientation cristallographique choisie pour représenter la surface. Le modèle possède en fait, deux surfaces tout en conservant la périodicité bidimensionnelle. La taille de l'espace vide est un critère très important pour bien représenter la surface. Cette condition est satisfaite lorsque les liaisons inter-slabs sont coupées, i.e. les interactions entre deux *slabs* séparés par l'espace vide sont brisées. Par ailleurs les calculs portant sur une cellule de grande dimension sont plus longs. On cherche alors un compromis entre annulation des interactions et temps de calcul.



**Figure 2.2 :** *Vue du motif utilisé dans les calculs périodiques pour représenter une surface Pt(100).*

### 2.1.3. Détermination de l'espace vide

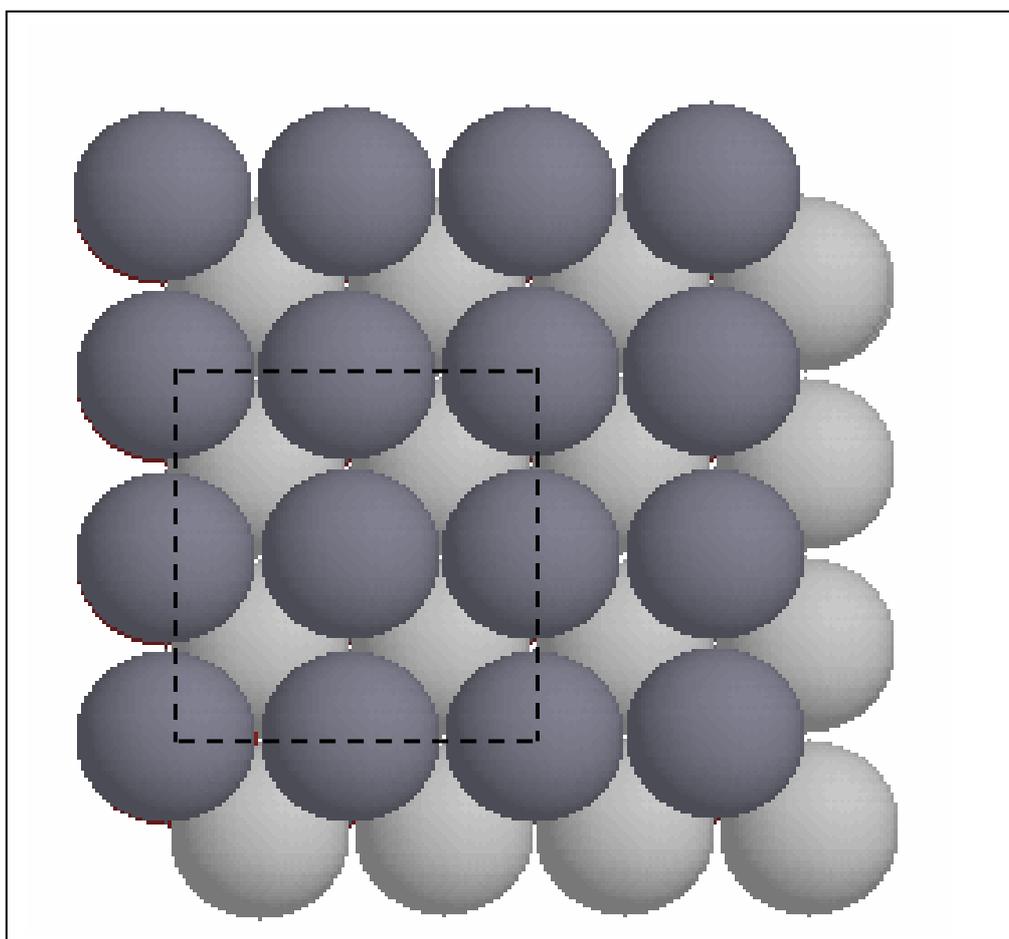
Pour déterminer la taille de l'espace vide, nous avons mené une série de simulations sur la variation de l'énergie avec la distance entre surfaces dans la direction Oz et la variation des forces sur les atomes de surface. Ainsi, la taille de l'espace vide doit être assez large afin que les interactions entre *slabs* successifs deviennent négligeables. Nous avons obtenu une convergence de toutes ces propriétés recherchées pour un espace vide de 18 Å pour une surface nue.

### 2.1.4. Construction de la surface

Le *slab* est formé par des plans de Pt(100). Des contraintes sont imposées dans la construction du *slab*. On doit obtenir des propriétés de surface représentatives de la région d'un objet de taille infinie. La technique du slab et les limitations de calcul nous imposent

d'avoir un *slab* d'épaisseur aussi restreinte que possible. Nous devons nous limiter à une épaisseur minimale. Pour déterminer la taille du *slab*, il faut augmenter son épaisseur tout en gardant la taille de l'espace vide constante. De plus, la densité d'états locale en surface ne doit pas varier sensiblement par l'ajout d'un plan atomique supplémentaire. Nous avons fait des tests d'optimisation pour un nombre de couches de Pt variant entre 3 et 5 couches. Finalement, le critère a été vérifié pour un *slab* à 4 couches de Pt.

Dans cette thèse nous avons utilisé une maille (2x2) représentée dans la figure 2.3. Pour une maille (1x1) de platine, les dimensions géométriques du méthane ou du méthyle sont telles que les interactions répulsives entre molécules adsorbées deviennent importantes, ce qui peut poser des problèmes de convergence des calculs, mais surtout correspond à des taux de couverture exagérément élevés



**Figure 2.3 :** Représentation de la maille (2x2) ( - - - ) de Pt(100) (2x2) . Les atomes foncés sont ceux du plan de surface et les clairs, ceux en dessous de la surface.

### 2.1.5. Détermination du nombre de points-k et de l'énergie de coupure

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

Pour la détermination de la densité des points-k, nous avons utilisé une maille (1x1) de 4 plans de Pt(100) et relaxé le plan de surface en faisant varier le nombre de points-k. L'augmentation de la densité des points-k augmente le temps de calcul dans la recherche de l'autocohérence mais une bonne précision sur la valeur de l'énergie totale demande une densité de points-k relativement importante. Nous avons trouvé une convergence raisonnable de l'énergie pour un nombre de points-k de (10x10x1). Cette convergence de l'énergie a été ensuite vérifiée pour une maille (2x2) avec un nombre de points-k de (5x5x1). Cette densité de points-k (5x5x1) a été donc conservée dans les calculs.

Pour l'énergie de coupure  $E_{cut}$ , Baraldi et al [5] ont montré qu'une valeur de 340 eV est suffisante pour des pseudopotentiels « *ultra-doux* » dans le cas de métaux de transition. Cependant, à cause des espèces atomiques ou moléculaires adsorbées sur la surface de Pt(100), nous avons calculé la plupart des structures (géométries et énergies totales) avec une énergie de coupure de 400 eV. Ceci est conforme aux calculs développés par Légaré [6] et par Pick et Demangeat [7], respectivement sur les systèmes H/Pt(111) et Mn/O/Co(001), en utilisant le code Dacapo.

Un dernier point à préciser est l'élargissement au niveau de Fermi. Nous avons utilisé une largeur de Fermi correspondant à  $k_B T = 0.1$  eV ( $k_B$  est la constante de Boltzmann) afin de faciliter la convergence. Toutes les énergies rapportées dans cette thèse sont obtenues après extrapolation à  $T = 0$  K.

## 2.2. ADSORPTION DE CH<sub>4</sub>

Pour aborder l'étude de la dissociation du méthane (voir chapitre 4), il est indispensable d'étudier au préalable l'adsorption de cette molécule sur une surface de Pt(100). Du point de vue théorique, la surface Pt(100) a été très peu étudiée par rapport aux deux autres surfaces Pt(111) et Pt(110). Il est donc intéressant d'étudier cette surface Pt(100) pour comprendre théoriquement sa réactivité lors de l'adsorption du méthane ou d'autres espèces atomiques ou moléculaires. Les surfaces Pt(111) et Pt(110), sur lesquelles des études

théoriques et expérimentales ont été réalisées depuis plusieurs dizaines d'années, seront considérées comme des surfaces de référence.

### 2.2.1. Contexte expérimental et théorique

Les études expérimentales concernant l'adsorption des molécules sur les surfaces de métaux de transition remontent à une trentaine d'années. Cet intérêt pour les métaux de transition s'est accru avec le temps et l'amélioration des moyens expérimentaux, promus par l'intérêt suscité par leurs propriétés magnétiques, chimiques, catalytiques et structurales.

Sur le plan théorique, le développement de l'informatique à travers la puissance des ordinateurs depuis une dizaine d'années a permis d'aborder des systèmes complexes tels que l'adsorption des espèces atomiques ou moléculaires sur les métaux de transition.

Il y a relativement très peu d'études expérimentales sur l'adsorption du méthane sur Pt. Une étude, effectuée à basse température, a été consacrée à la désorption du méthane sur la surface Pt(111) qui se produit vers 64 K. Elle a été réalisée par Kao et Madix [8] qui ont utilisé la technique de désorption programmée en température (*TPD, Temperature Programmed Desorption*). Dans le cas de la désorption de 0.22 monocouche de méthane, ils trouvèrent une énergie de désorption de 0.16 eV. Plus récemment, Bukoski et al [9] ont développé une théorie microcanonique à une seule molécule pour analyser les expériences sur la désorption programmée thermique du méthane sur Pt(111). Ces auteurs trouvent un puits de physisorption à 0.16 eV. Ce qui s'accorde bien avec les travaux expérimentaux de Kao et Madix [8].

Des études théoriques plus anciennes avaient été réalisées par Au et al [10] sur des petits clusters simulant la surface (111) comprenant 10 atomes de Pt. En utilisant les calculs *DFT*, ils trouvèrent des énergies d'adsorption de 0.14 eV et 0.05 eV sur les sites apical et ternaire respectivement.

Dans cette partie, nous présentons les premiers calculs *DFT* de l'adsorption du méthane sur Pt(100). Toutefois, l'absence d'études exhaustives sur l'adsorption du méthane sur des surfaces de Pt nous conduira à étendre la confrontation de nos résultats avec d'autres études réalisées sur l'adsorption du méthane sur Ni(111), Ni(100) et Fe(100).

Nous avons calculé l'adsorption du méthane sur une surface de Pt(100) pour un taux de couverture de 0.25 obtenu pour une cellule élémentaire (2x2) contenant une seule molécule de méthane.

## 2.2.2. Adsorption de CH<sub>4</sub> sur Pt(100)

La molécule de méthane est formée par quatre atomes d'hydrogène arrangés dans une structure tétraédrique autour de l'atome de carbone. La détermination de la géométrie de la molécule libre constitue l'étape première dans cette étude. Il est donc nécessaire d'être très méticuleux dès le point de départ pour mieux faire les analyses ultérieures. En effet, les conclusions peuvent totalement changer selon que toutes les géométries possibles auront été étudiées ou non. La démarche que nous avons choisie comporte deux étapes : (i) déterminer la géométrie initiale de la molécule en phase gaz de manière à la comparer avec la géométrie expérimentale ; (ii) faire relaxer simultanément la molécule et le plan de surface en minimisant l'énergie totale jusqu'à convergence du calcul.

### 2.2.2.1. Géométrie de la molécule en phase gaz

Nous avons vérifié que les propriétés géométriques du méthane gazeux ont été exactement reproduites. Le tableau 2.1 compare les angles H-C-H et les longueurs des liaisons C-H calculés et expérimentaux de CH<sub>4</sub>.

| Longueur de liaison C-H (Å) |                   | Angle H-C-H (degré) |                   |
|-----------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|
| Calculé                     | Expérimental [11] | Calculé             | Expérimental [11] |
| 1.097                       | 1.09              | 109.5               | 109.5             |

**Tableau 2.1** : Comparaison entre paramètres structuraux calculés et expérimentaux du CH<sub>4</sub> libre.

On peut constater, sur le tableau 2.1, que nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [11].

### 2.2.2.2. Energie d'adsorption

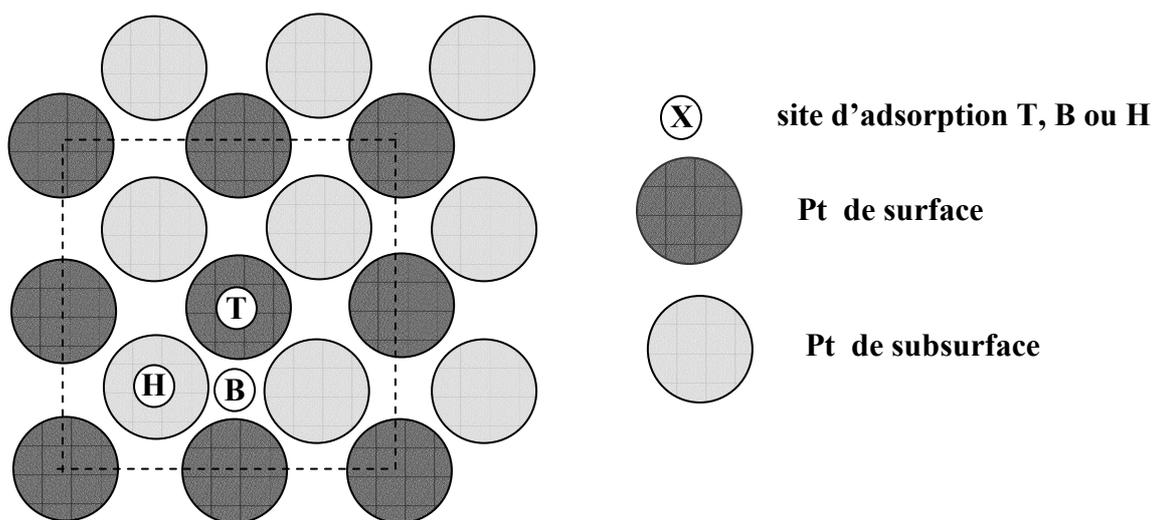
En plus des paramètres structuraux, les calculs d'énergie totale permettent d'accéder à l'énergie d'adsorption de la molécule définie par [12]

$$E_{ad} = E_{mol} + E_{slab} - E_{mol/slab}$$

où  $E_{\text{mol/slab}}$  désigne l'énergie totale du système (molécule + slab),  $E_{\text{mol}}$  l'énergie totale de la molécule en phase gaz, et  $E_{\text{slab}}$  l'énergie totale du slab isolé. Le système formé par la molécule adsorbée est d'autant plus stable que l'énergie d'adsorption est plus grande.

Il faut donc calculer toutes les énergies totales  $E_{\text{mol/slab}}$ ,  $E_{\text{mol}}$  et  $E_{\text{slab}}$  avec les mêmes paramètres de simulation (même énergie de coupure, même nombre de points-k en particulier). Cela sous-entend qu'il faut recalculer ces trois énergies chaque fois qu'un paramètre de simulation a changé. L'énergie de la molécule en phase gaz a été déterminée à partir des calculs réalisés sur la molécule enfermée dans une boîte cubique d'arête 16 Å, avec un seul point-k situé au centre de la zone de Brillouin.

L'adsorption du méthane a été étudiée sur les trois sites de haute symétrie de la surface Pt(100) (voir figure 2.4).

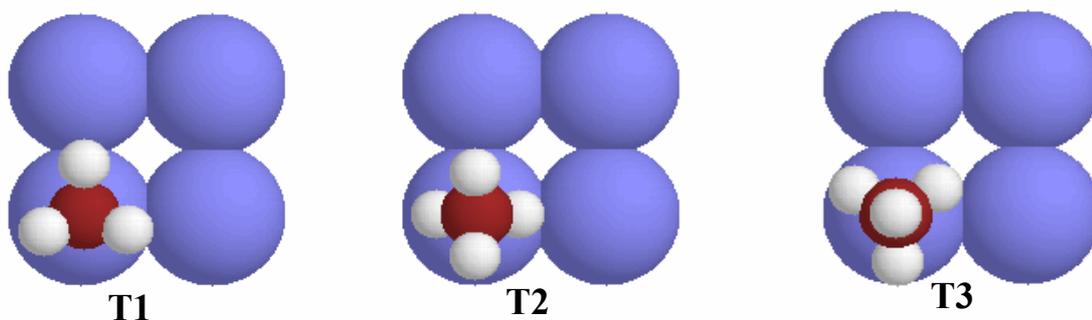


**Figure 2.4 :** Représentation de la surface de Pt (2x2) (100) avec les sites d'adsorption T, B et H. Les rayons atomiques de Pt ont été réduits pour faire apparaître le second plan.

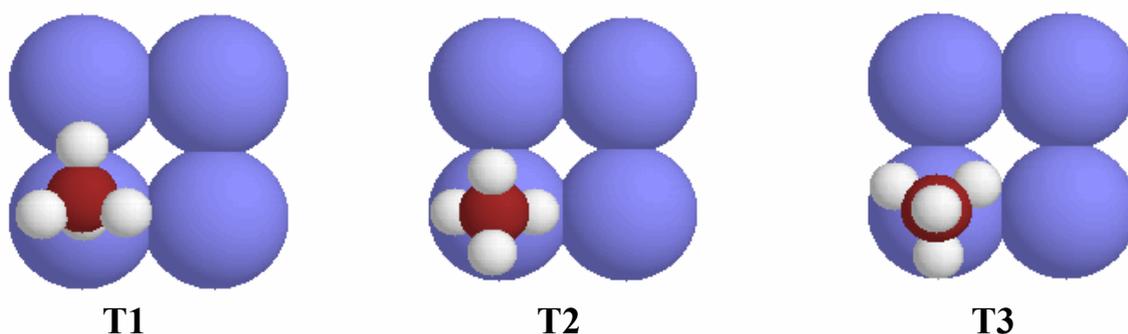
Plusieurs orientations géométriques de la molécule ont été examinées sur chaque site. Ces sites d'adsorption sont désignés par les labels T (pour apical), B (pour ponté) ou H (pour symétrie 4), auxquels on adjoint le nombre (de 1 à 3) d'atomes d'hydrogène pointant vers la surface avant l'optimisation de la géométrie. Par exemple, une configuration T1 signifie qu'une liaison C-H pointe vers l'atome de Pt du site apical au-dessus duquel se trouve la

molécule. Mais dans le cas de la configuration B2 du site ponté, nous considérons, en fait, deux orientations possibles de la molécule. Les deux atomes d'hydrogène pointant vers la surface peuvent être dans un plan parallèle ou perpendiculaire à l'axe Pt-Pt (voir Fig. 2.6). Nous les avons désignés respectivement par B2a (l'indice a pour axial) et par B2p (l'indice p pour perpendiculaire). Les configurations moléculaires initiales (i.e. avant optimisation) et finales (i.e. après optimisation) étudiées, dans le cadre de cette thèse, sont représentées sur les figures 2.5, 2.6 et 2.7.

**Avant optimisation géométrique**



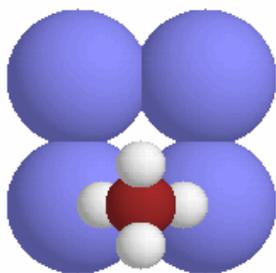
**Après optimisation géométrique**



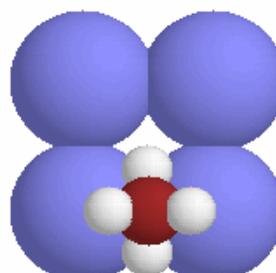
**Figure 2.5 :** *Vue de dessus de diverses configurations du  $\text{CH}_4$  adsorbé sur le site apical de  $\text{Pt}(100)$ . Les hydrogènes (H) sont représentés par les petites sphères blanches, le carbone (C) par les petites sphères foncées, et les platines (Pt) par les grandes sphères sombres.*

**Figure 2.6 :** *Vue de dessus de diverses configurations du CH<sub>4</sub> adsorbé sur le site ponté de Pt(100). Les hydrogènes (H) sont représentés par les petites sphères blanches, le carbone (C) par les petites sphères foncées, et les platines (Pt) par les grandes sphères sombres.*

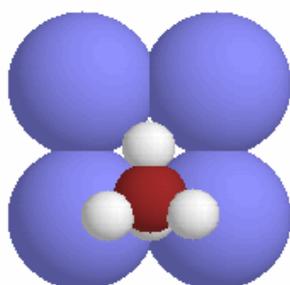
**Avant optimisation géométrique**



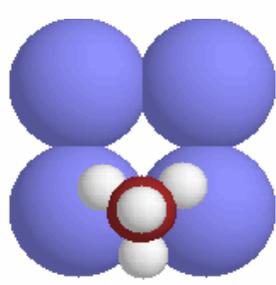
**B2a**



**B2p**

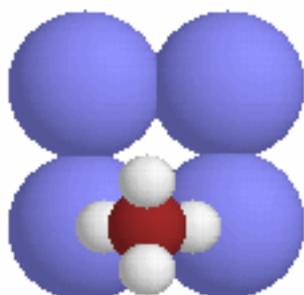


**B1**

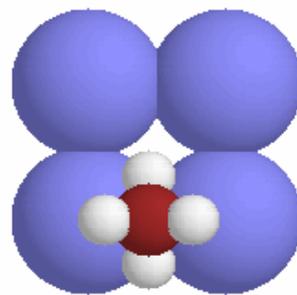


**B3**

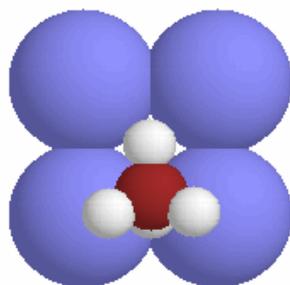
**Après optimisation géométrique**



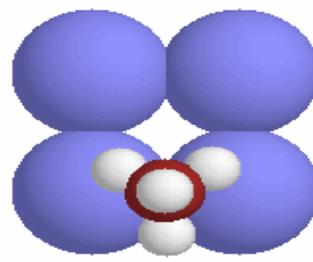
**B2a**



**B2p**

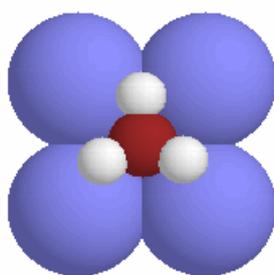


**B1**

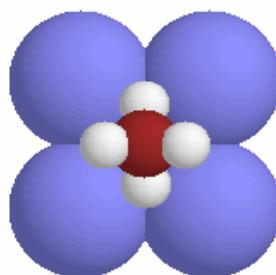


**B3**

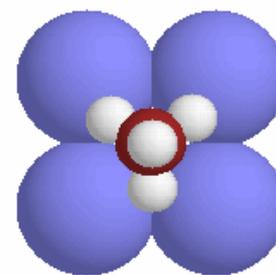
Avant optimisation géométrique



H1

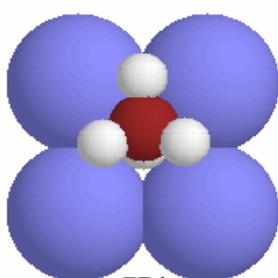


H2

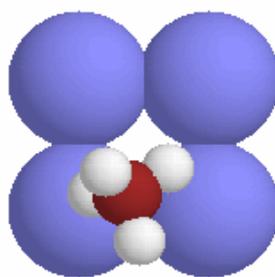


H3

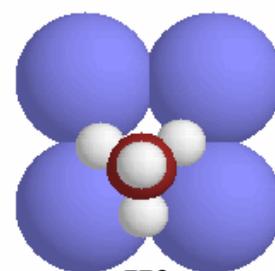
Après optimisation géométrique



H1



H2



H3

**Figure 2.7 :** *Vue de dessus de diverses configurations du CH<sub>4</sub> adsorbé sur le site de symétrie 4 de Pt(100). Les hydrogènes (H) sont représentés par les petites sphères blanches, le carbone (C) par les petites sphères foncées, et les platines (Pt) par les grandes sphères sombres.*

En comparant ces figures, nous notons que les configurations relaxées T et B sont identiques aux configurations initiales. Par contre, les configurations H2 et H3 ne sont pas stables et dérivent à partir de leur site d'adsorption initiale vers le site ponté. La configuration H1 s'écarte sensiblement de l'axe de symétrie 4.

Pour ces différentes géométries, les calculs ont été menés en relaxant le plan de surface et la molécule. Nous avons fait une série de tests consistant à relaxer deux plans de surface : la différence d'énergie d'adsorption entre ces deux calculs ne dépasse pas 0.1 meV.

Les énergies d'adsorption calculées sont rassemblées dans le tableau 2.2.

| Site d'adsorption et configuration | Energie d'adsorption (meV) |
|------------------------------------|----------------------------|
| T1                                 | 59                         |
| T2                                 | 48                         |
| T3                                 | 47                         |
| B1                                 | 48                         |
| B2a                                | 48                         |
| B2p                                | 46                         |
| B3                                 | 47                         |
| H1                                 | 44                         |
| H2                                 | 48                         |
| H3                                 | 48                         |

**Tableau 2.2 :** *Energie d'adsorption du méthane adsorbé en sites apical (T), ponté (B) et de symétrie 4 (H) sur une surface Pt(100) pour différentes configurations de la molécule.*

Nous voyons, dans le tableau 2.2, que les énergies d'adsorption obtenues par ces calculs indiquent que l'interaction de la molécule avec la surface du métal est faible : les énergies d'adsorption calculées se situent entre 44 meV et 59 meV. L'orientation de la molécule n'influe presque pas sur l'énergie d'adsorption quelque soit le site. Toutefois, le site apical, avec un atome d'hydrogène pointant vers un atome de Pt (i.e. la configuration T1) est plus stable que les autres (de 10 meV environ). Pour le site de symétrie 4, la variation de l'énergie d'adsorption entre les configurations les plus stables (H2 et H3) et la moins stable

(H1) est de 4 meV, alors que pour les orientations moléculaires B1, B2a, B2p et B3, la variation d'énergie est de 2 meV. Ces faibles énergies d'adsorption sont en accord qualitatif avec les interprétations expérimentales de Kao et al [13] qui ont étudié la désorption à basse température de CH<sub>4</sub>/Pt(111) qui se produit vers 64 K.

Il est évident, d'après les résultats du tableau 2.2, qu'il n'y a pas de grandes variations d'énergie d'adsorption entre les différentes configurations du CH<sub>4</sub> adsorbé sur Pt(100) ; par conséquent le potentiel qui régit l'interaction du méthane avec la surface de Pt(100) est quasiment plat comme cela a été évoqué par Weaver et al [14]. Ainsi, une conséquence visible de ce potentiel plat est que la molécule ressemble à une sphère capable de rouler au dessus d'une surface plate.

Comme nous l'avons déjà souligné au paragraphe 2.2.1, très peu d'études théoriques ont été consacrées à la détermination des énergies d'adsorption du méthane sur les surfaces de Pt. La première étude a été réalisée par Au et al [10] qui calculent par la méthode *DFT* les énergies d'adsorption du méthane sur une surface de Pt(111). La surface Pt(111) est simulée par un modèle de cluster de 10 atomes. Mais ces auteurs ne fournissent pas de détails sur l'orientation de la molécule par rapport à la surface. Au et al [10] ont trouvé des valeurs d'énergie d'adsorption de 50 meV pour le site ternaire. Ce résultat est quantitativement en accord avec les nôtres. Cependant, dans le cas du site apical, ils ont trouvé 140 meV. Nous attribuons cette valeur élevée aux effets de bord résultant du modèle de clusters utilisé par ces auteurs. En effet la première couche du cluster est représentée par 6 atomes de platine seulement. On sait que les atomes de faible coordination sont plus réactifs, ce qui expliquerait une énergie d'adsorption artificiellement plus grande.

D'autre part, Lai et al [15] calculent, par une méthode *DFT-slab*, les énergies d'adsorption du méthane sur la surface de Ni(100) avec plusieurs orientations de la molécule par rapport à la surface. Ils trouvent des énergies d'adsorption qui se situent entre 50 meV et 60 meV. Ces résultats confirment ceux que nous avons obtenus.

De même, Sorescu [16], utilisant le code *ab initio VASP*, analyse, en fonction du site d'adsorption et de l'orientation de la molécule par rapport à la surface, l'énergie d'adsorption du méthane sur la surface de Fe(100) : il obtient des valeurs de l'énergie d'adsorption qui se situent entre 17 meV et 39 meV. Ces valeurs sont faibles comparées à celles que nous avons calculées, mais dans le même ordre de grandeur.

Enfin, plus récemment, Haroun [17] a calculé les énergies d'adsorption du méthane adsorbé sur une surface de Ni(111) en utilisant le code Dacapo sans spin polarisé. Notons que la différence d'énergie d'adsorption entre les calculs en spins polarisés et non polarisés est

très faible, de l'ordre de  $3 \times 10^{-3}$  eV. Les énergies d'adsorption calculées par Haroun [17], pour diverses orientations de la molécule par rapport à la surface, se situent entre 34 meV et 53 meV. Ces derniers résultats sont en accord avec nos travaux.

Les faibles valeurs des énergies d'adsorption du  $\text{CH}_4$  sur un métal de transition s'expliquent par la grande stabilité du méthane qui le rend peu sensible à l'interaction exercée par la surface.

La première conclusion que nous pouvons tirer est que nos résultats sont en excellent accord avec les résultats théoriques obtenus sur l'adsorption du méthane sur d'autres surfaces de métaux de transition : l'interaction de la molécule de  $\text{CH}_4$  avec un métal de transition est faible, avec des énergies d'adsorption faibles dépendant peu de la configuration de la molécule. D'autre part, il s'avère que les énergies d'adsorption obtenues suggèrent qu'il y a physisorption. Les interactions de type van der Waals intervenant sont connues pour être mal décrites par la *DFT* [18]. Ceci peut expliquer que les valeurs que nous avons obtenues sont sensiblement inférieures à l'évaluation expérimentale (0.16 eV) de Kua et Madix [8]. Cependant, nous allons chercher à préciser si un certain caractère chimique apparaît dans cette interaction  $\text{CH}_4\text{-Pt}(100)$ , à travers les structures géométrique et électronique de l'adsorbat

- **Structures géométriques**

Nous analysons les structures géométriques optimisées de  $\text{CH}_4/\text{Pt}(100)$  en fonction de l'orientation géométrique de la molécule, i.e. l'orientation des hydrogènes par rapport à la surface.

**(a) Paramètres structuraux des configurations T1, B1 et H1**

Nous présentons dans le tableau 2.3 les paramètres géométriques des configurations T1, B1 et H1.

Nous commençons par analyser les angles H-C-H calculés sur ces trois configurations T1, B1 et H1. Le premier constat concerne les hydrogènes qui sont inéquivalents dans toutes les configurations puisque les valeurs des angles sont clairement différentes. En effet, on peut remarquer que les angles calculés entre les hydrogènes pointant vers le vide sont plus ouverts que les angles comprenant l'hydrogène dirigé vers la surface. Les angles les plus ouverts atteignent les valeurs  $110.0^\circ$  pour la configuration T1,  $109.9^\circ$  pour la B1 et  $109.7^\circ$  pour la H1. Ces valeurs sont supérieures à celle calculée ( $109.5^\circ$ ) dans le méthane en phase gaz. On peut

en outre noter que les configurations T1 et B1 ont des angles H-C-H les moins ouverts (109.0°). Comparés à l'angle H-C-H du méthane en phase gaz, on peut conclure que l'interaction a tendance à réduire les angles H-C-H calculés entre les hydrogènes dirigés vers le vide et celui pointant vers la surface, et à ouvrir davantage les angles H-C-H calculés entre les hydrogènes dirigés vers le vide.

| Configuration | Angle<br>H-C-H (degré) | d <sub>C-H</sub> (Å) | Z <sub>C-surface</sub> (Å) |
|---------------|------------------------|----------------------|----------------------------|
| T1            | 110.0, 109.8(2)        | 1.096(3)             | 3.65                       |
|               | 109.1, 109.0(2)        | 1.104                |                            |
| B1            | 109.9, 109.8, 109.7    | 1.097(2), 1.096      | 3.66                       |
|               | 109.2(2), 109.0        | 1.101                |                            |
| H1            | 109.7, 109.6(2)        | 1.097, 1.096(2)      | 3.74                       |
|               | 109.3(3)               | 1.099                |                            |

**Tableau 2.3 :** Structures géométriques du méthane adsorbé sur une surface Pt(100) pour les configurations T1, B1 et H1. Les nombres entre parenthèses représentent le nombre de liaisons avec cette longueur ou le nombre d'angles avec la même valeur. La première ligne de la colonne des angles H-C-H présente les angles calculés entre les hydrogènes qui pointent vers le vide ; tandis que la deuxième présente ceux calculés entre les hydrogènes dirigés vers le vide et l'hydrogène pointant vers la surface. Dans la colonne des distances C-H, la première ligne est pour les distances C-H calculées pour les hydrogènes pointant vers le vide et la deuxième pour l'hydrogène dirigé vers la surface. Z<sub>C-surface</sub> représente la distance verticale entre le carbone et le plan de surface de Pt.

Nous allons nous intéresser aux longueurs de liaison C-H des différentes configurations. Nous constatons deux effets, quelque soit la configuration : (i) les longueurs de liaison C-H des hydrogènes dirigés vers le vide sont du même ordre de grandeur (1.096 Å) que celle du CH<sub>4</sub> en phase gaz, (ii) l'hydrogène directement en contact avec la surface voit sa longueur de liaison s'allonger sensiblement. Celle-ci atteint la valeur 1.104 Å pour T1, 1.101 Å pour B1 et 1.099 Å pour H1. Ces résultats peuvent s'expliquer par une forte interaction entre cet hydrogène et la surface qui se traduit par un étirement de la longueur de liaison C-H par rapport à celle du méthane gazeux. La configuration T1 est la plus déformée de toutes ; c'est aussi elle qui a la plus grande énergie d'adsorption.

Nous remarquons aussi que la distance verticale entre l'atome de carbone de la molécule et la surface  $Z_{C\text{-surface}}$  est similaire pour T1 et B1 (3.65 Å), et sensiblement plus grande pour H1 (3.74 Å). Ceci suggère que le potentiel d'interaction entre le méthane et la surface est plus faible pour ce site que pour les autres. Cependant, la différence d'énergie entre B1 et H1 ne justifie pas une différence de  $Z_{C\text{-surface}}$ . De plus, nous remarquons que la même valeur de  $Z_{C\text{-surface}}$  est obtenue pour T1 et B1 alors que la différence d'énergie d'adsorption est relativement importante.

**(b) Paramètres structuraux des configurations T2, B2 et H2**

Dans le tableau 2.4 ci-dessous, nous présentons les valeurs des paramètres géométriques optimisés des configurations T2, B2 et H2.

| Configuration | Angle H-C-H (degré)    | $d_{C-H}$ (Å) | $Z_{C\text{-surface}}$ (Å) |
|---------------|------------------------|---------------|----------------------------|
| T2            | 109.7                  | 1.097(2)      | 4.03                       |
|               | 109.5, 109.4(4)        | 1.097(2)      |                            |
| B2a           | 109.6                  | 1.097(2)      | 4.03                       |
|               | 109.5(2), 109.4(3)     | 1.097(2)      |                            |
| B2p           | 109.6                  | 1.096(2)      | 4.03                       |
|               | 109.5(3), 109.4(2)     | 1.097(2)      |                            |
| H2            | 109.6 (2)              | 1.096(2)      | 4.03                       |
|               | 109.5, 109.4(2), 109.3 | 1.097, 1.098  |                            |

**Tableau 2.4 :** Structures géométriques du méthane adsorbé sur une surface Pt(100) pour les configurations T2, B2 et H2. Les nombres entre parenthèses représentent le nombre de liaisons avec cette longueur ou le nombre d'angles avec la même valeur. La première ligne de la colonne des angles H-C-H présente les angles calculés entre les deux hydrogènes dirigés vers le vide. La deuxième présente les angles calculés entre un hydrogène dirigé vers le vide et l'hydrogène le plus proche en contact avec la surface. Dans la colonne des liaisons C-H, les première et deuxième lignes sont, respectivement, pour les hydrogènes dirigés vers le vide et vers la surface.  $Z_{C\text{-surface}}$  représente la distance verticale entre le carbone et le plan de surface de Pt.

Le premier constat concerne les distances  $Z_{C\text{-surface}}$  qui présentent la même valeur (4.03 Å), quelque que soit la configuration, mais plus grande que T1, B1 et H1. Une interprétation possible est que le potentiel qui régit l'interaction entre la molécule et la surface est le même pour cette géométrie de la molécule

Quant aux angles H-C-H, nous trouvons, comme dans le cas précédent, que les angles des hydrogènes tournés vers le vide sont plus ouverts que ceux en contact avec la surface. Ceci est cependant moins marqué que pour les configurations de type X1. D'autre part, on constate que quantitativement, les longueurs de liaison C-H de toutes les configurations sont similaires à celles du méthane en phase gaz.

**(c) Paramètres structuraux des configurations T3, B3 et H3**

Sur le tableau 2.5 ci-dessous, nous présentons les paramètres géométriques optimisés des configurations T3, B3 et H3.

| Configuration | Angle           | $d_{C-H}$ (Å) | $Z_{C\text{-surface}}$ (Å) |
|---------------|-----------------|---------------|----------------------------|
|               | H-C-H (degré)   |               |                            |
| T3            | 109.5(3)        | 1.097         | 3.66                       |
|               | 109.5(3)        | 1.097(3)      |                            |
| B3            | 109.6(3)        | 1.096         | 3.67                       |
|               | 109.3, 109.4(2) | 1.097(3)      |                            |
| H3            | 109.5, 109.6(2) | 1.097         | 3.68                       |
|               | 109.4(3)        | 1.097(3)      |                            |

**Tableau 2.5 :** Structures géométriques du méthane adsorbé sur une surface Pt(100) pour les configurations T3, B3 et H3. Les nombres entre parenthèses représentent le nombre de liaisons avec cette longueur ou le nombre d'angles avec la même valeur. La première ligne dans la colonne des angles H-C-H présente les angles calculés entre l'hydrogène orienté vers le vide et les trois hydrogènes dirigés vers la surface. La deuxième présente les angles calculés entre les hydrogènes dirigés vers la surface. Dans la colonne des liaisons C-H, la première ligne est pour l'hydrogène orienté vers le vide et la deuxième est pour les hydrogènes orientés vers la surface.  $Z_{C\text{-surface}}$  représente la distance verticale entre le carbone et le plan de surface de Pt.

En examinant les valeurs du tableau 2.5, nous remarquons que, quantitativement, les distances  $Z_{C\text{-surface}}$  sont du même ordre de grandeur ( $\sim 3.66 \text{ \AA}$ ). C'est aussi la même que celle trouvée pour T1, B1. Mais, il n'y a pas de rapport simple entre distance et énergie d'adsorption. Quant aux longueurs de liaison C-H et aux valeurs angulaires, elles sont similaires dans toutes les configurations. Elles ont la même valeur ( $1.097 \text{ \AA}$ ) que dans le méthane libre.

Globalement, lorsque l'interaction se localise sur un seul hydrogène dirigé vers la surface les déformations moléculaires sont importantes. Par contre, dans le cas de plusieurs hydrogènes, les conséquences de cette interaction semblent se diluer entre les différents hydrogènes dirigés vers la surface.

### 2.2.2.3. Structures électroniques

- **Structures électroniques du site d'adsorption apical**

Nous considérons, premièrement, la configuration T1 qui est la plus stable de toutes les configurations que nous avons étudiées. Nous allons étudier d'abord la *LDOS* de l'atome d'hydrogène dirigé vers la surface dans  $\text{CH}_4$  adsorbé sur Pt(100). Celle-ci sera comparée à la *LDOS* des hydrogènes dans la molécule de  $\text{CH}_4$  en phase gaz.

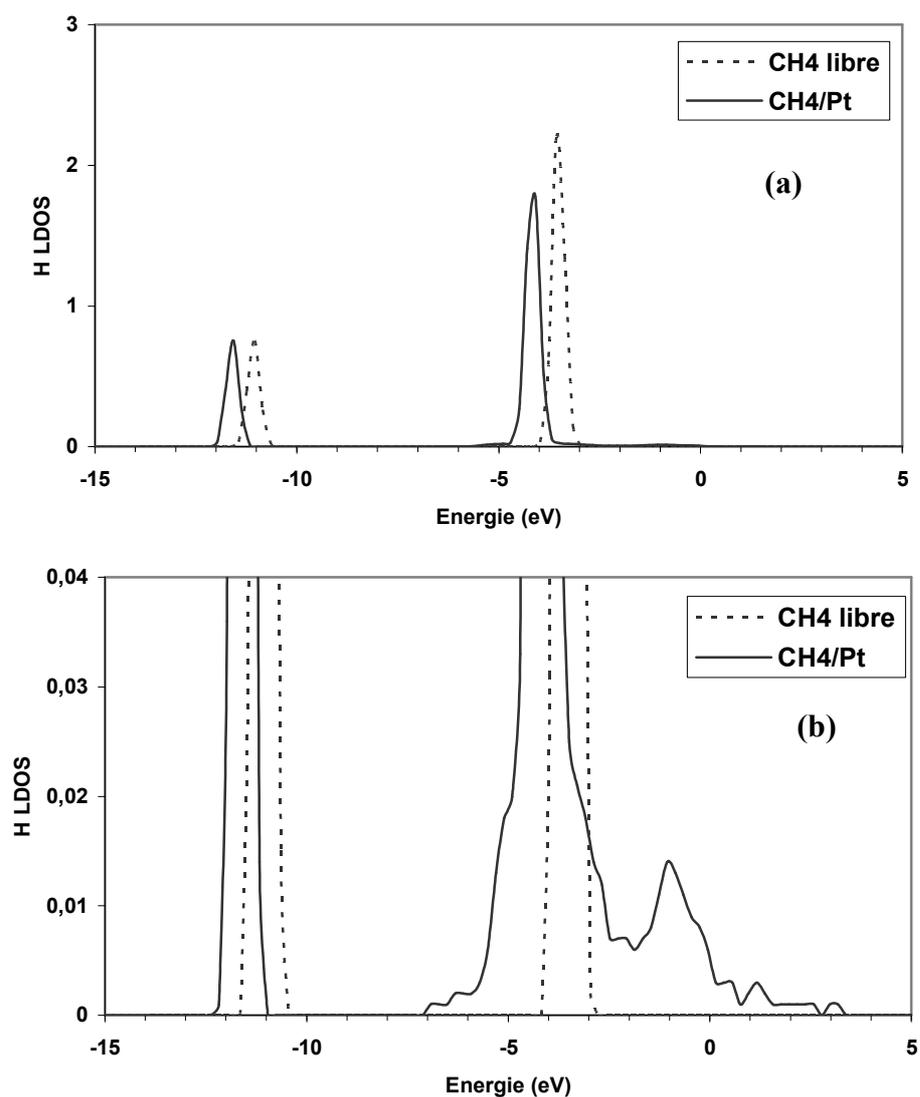
Sur les figures 2.8-a et 2.8-b, nous présentons les densités d'états locales sur l'hydrogène dans  $\text{CH}_4/\text{Pt}(100)$  et dans  $\text{CH}_4$  gaz.

On peut tout de suite remarquer, sur la figure 2.8-a, qu'il y a un changement entre la *LDOS* de l'hydrogène dans  $\text{CH}_4$  adsorbé et libre. Nous constatons que l'intensité du pic (à  $-4.1 \text{ eV}$ ) de l'hydrogène dans  $\text{CH}_4/\text{Pt}$  est diminuée comparée à celle correspondante de la molécule libre. De plus, on peut noter des déplacements des pics vers les basses énergies par rapport au méthane libre. Ces déplacements sont d'environ  $0.53 \text{ eV}$ . Sur la figure 2.8-b, on peut encore noter une délocalisation d'états de faible intensité à partir de  $-4 \text{ eV}$  jusqu'au dessus du niveau de Fermi. Cette délocalisation absente à l'état moléculaire traduit l'implication de l'orbitale  $1s$  de l'hydrogène dans l'interaction avec la surface.

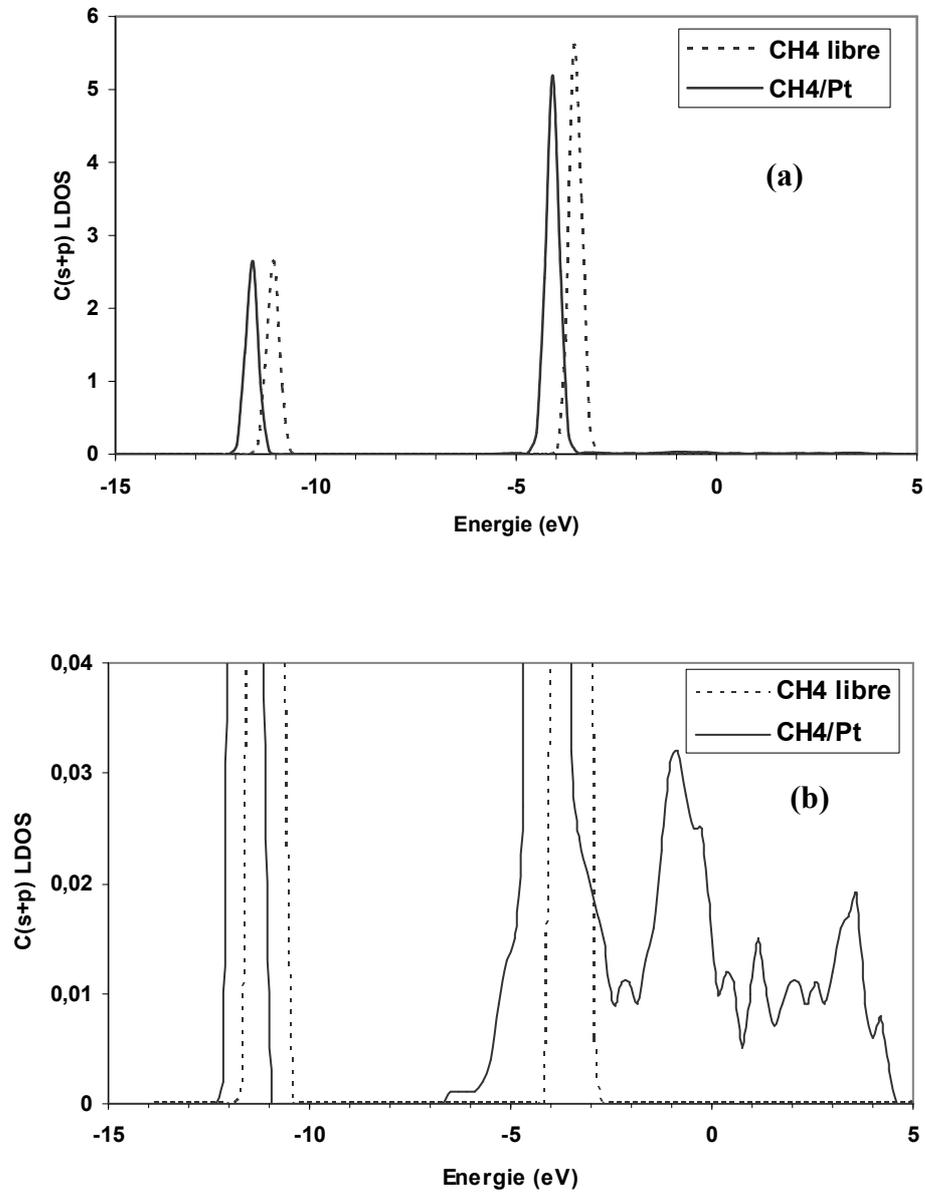
Nous avons tracé les *LDOS* des orbitales (s+p) du carbone. Les résultats sont présentés sur la figure 2.9. Le caractère s apparaît au voisinage de  $-11 \text{ eV}$ , tandis que le caractère p se situe autour de  $-3.5 \text{ eV}$ .

Nous remarquons que les positions des pics principaux des *LDOS* de ces figures sont aux mêmes énergies que celles de la figure 2.8-a. On constate, comme dans le cas précédent,

une diminution de l'intensité du pic du carbone à  $-4.1$  eV dans  $\text{CH}_4/\text{Pt}$  par rapport au pic correspondant de la molécule libre. D'autre part, on peut noter un élargissement des *LDOS* et un déplacement (de  $\sim 0.53$  eV) des pics du carbone vers les basses énergies dans  $\text{CH}_4/\text{Pt}$  par rapport au méthane libre. On observe de plus une délocalisation des états au-dessus de  $-3$  eV, avec l'apparition de plusieurs pics de  $-2$  eV à  $+5$  eV. Ces pics sont plus nombreux et beaucoup plus intenses comparés à la *LDOS* de l'hydrogène. Il est clair que ces effets résultent d'une interaction entre la molécule et la surface.

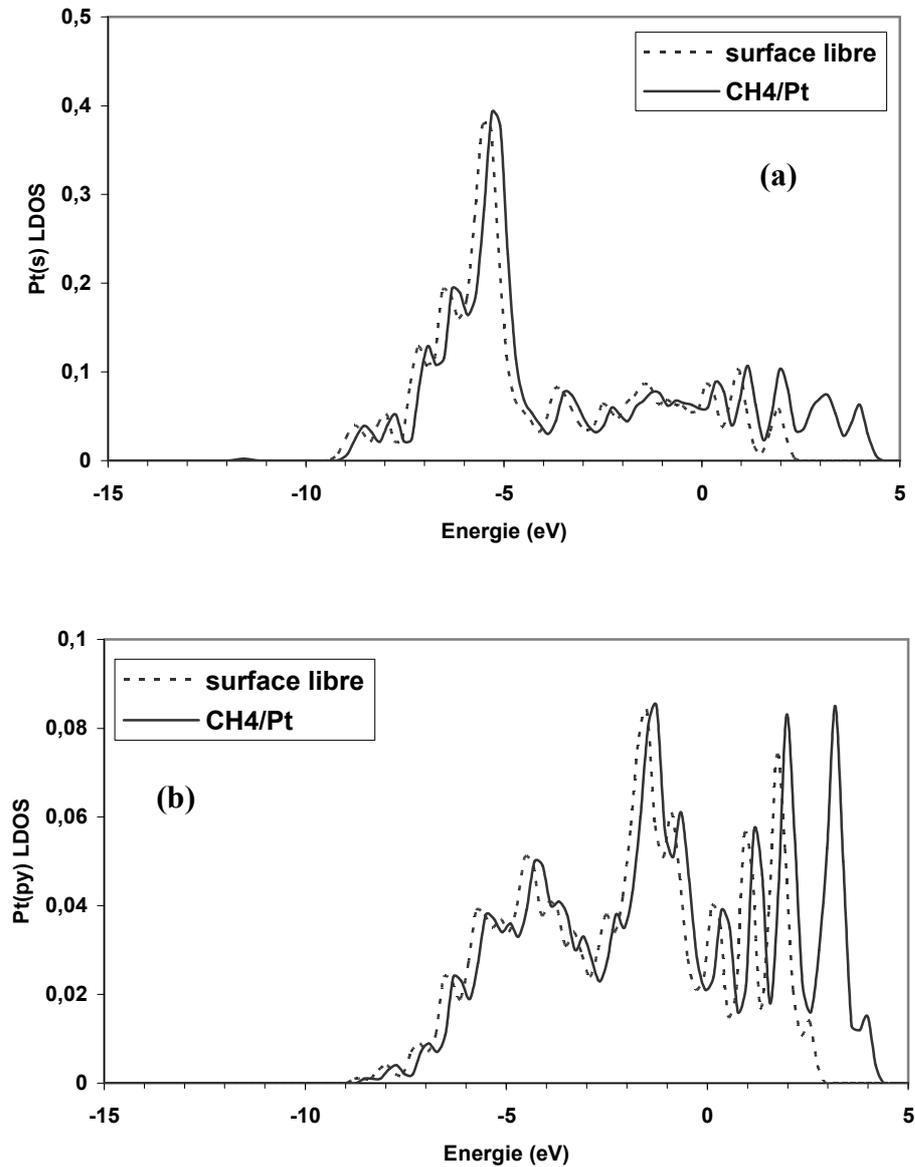


**Figure 2.8 :** Densité des états locale projetée sur l'orbitale  $1s$  de l'hydrogène dans  $\text{CH}_4$  en phase gaz (en pointillés) et dans  $\text{CH}_4/\text{Pt}(100)$  (en traits pleins) pour le site apical (configuration T1). Pour la courbe (b), l'échelle a été modifiée par rapport à la courbe (a) pour amplifier la région comprise entre  $-8$  eV et  $+5$  eV. Le niveau de Fermi de la surface  $\text{Pt}(100)$  avec adsorbat se trouve à  $0$  eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.

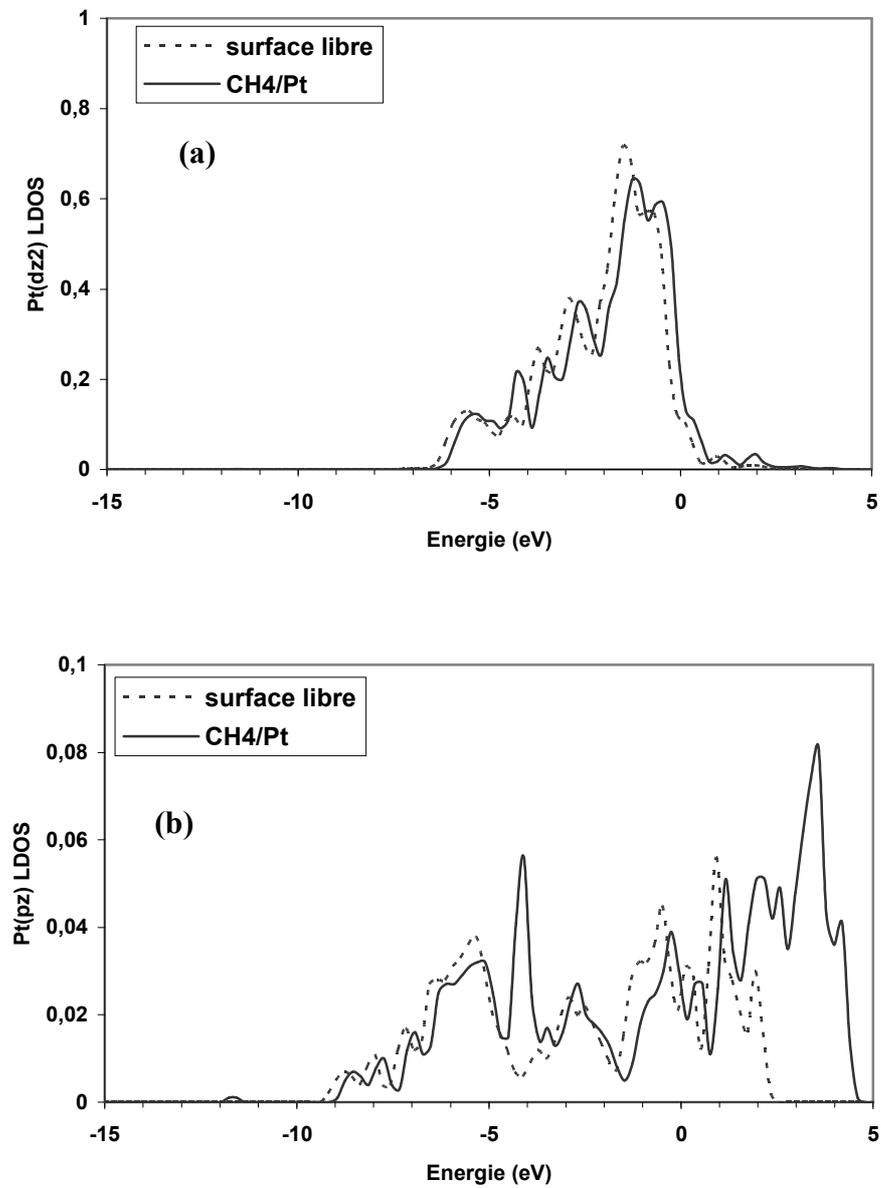


**Figure 2.9 :** LDOS projetée sur les orbitales (s+p) du carbone dans  $CH_4$  libre (en pointillés) et dans  $CH_4/Pt(100)$  (traits pleins) pour le site apical (configuration T1) Pour la courbe (b), l'échelle a été modifiée par rapport à la courbe (a) pour amplifier la région comprise entre -8 eV et +5 eV. Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.

Nous allons maintenant étudier les *LDOS* des bandes de Pt de surface où l'on a adsorbé la molécule de méthane dans la configuration T1. Celles-ci seront comparées aux *LDOS* de Pt de la surface nue. Sur les figures 2.10 et 2.11, nous présentons les états de Pt qui sont affectés par l'adsorption du méthane.



**Figure 2.10 :** *LDOS* correspondant aux bandes  $s$  (a),  $p_y$  (b) de Pt de surface pour une surface de Pt seule (en pointillés) et dans le cas d'une surface Pt(100) avec  $\text{CH}_4$  adsorbé dans la configuration T1 (traits pleins) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.



**Figure 2.11** : LDOS correspondant aux bandes  $d_{z^2}$  (a),  $p_z$  (b) de Pt de surface pour une surface de Pt seule (en pointillés) et dans le cas d'une surface Pt(100) avec  $\text{CH}_4$  adsorbé dans la configuration T1 (traits pleins) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.

En examinant les *LDOS* de ces orbitales pour CH<sub>4</sub>/Pt, nous constatons qu'elles se décalent légèrement vers les hautes énergies par rapport à celles correspondantes à la surface nue.

D'autre part, l'analyse du comportement des orbitales s et p<sub>y</sub> (Fig. 2.10) montre qu'après adsorption de CH<sub>4</sub>, les *LDOS* font apparaître essentiellement de nouveaux états non occupés entre +2.5 eV et +5 eV.

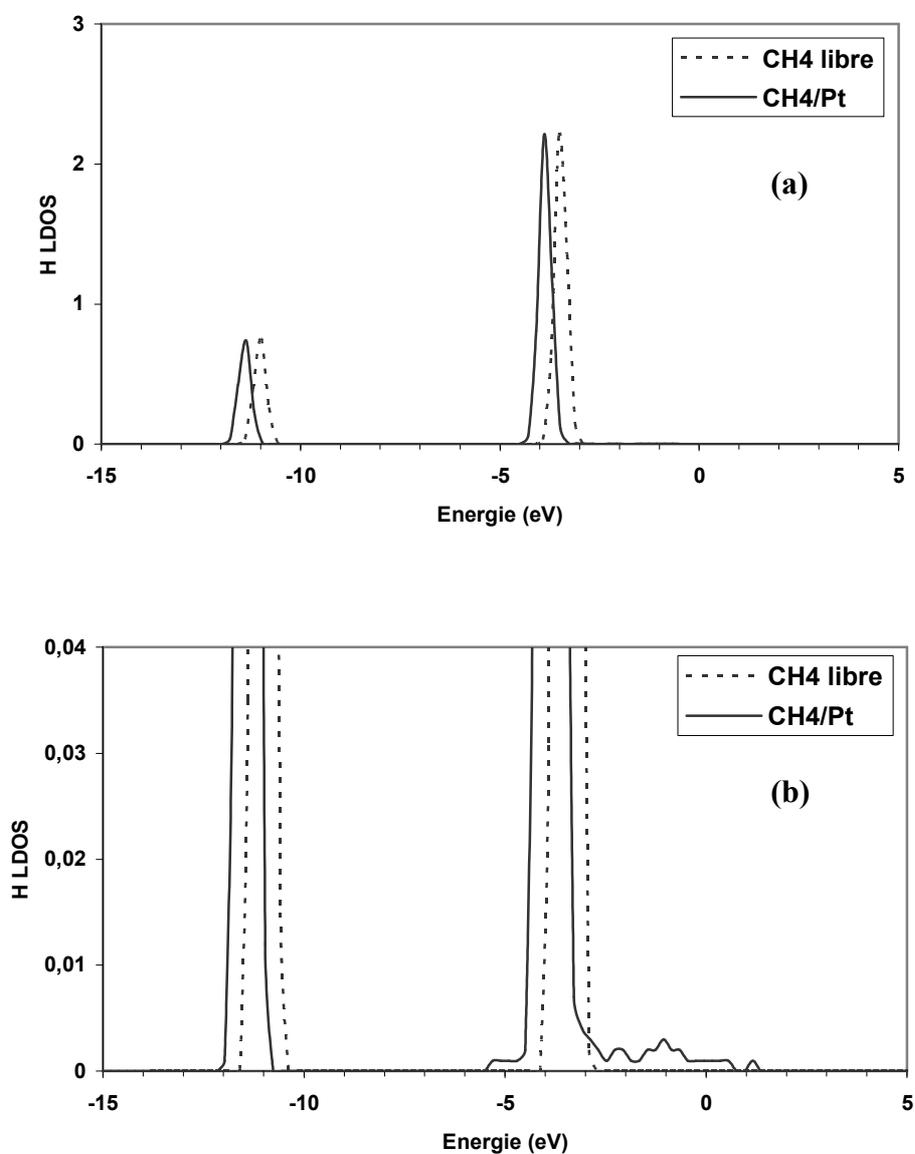
Quant à la *LDOS* de l'orbitale d<sub>z<sup>2</sup></sub> (Fig. 2.11-a), on observe une diminution des intensités des pics aux environs de -1 eV et -3.5 eV, et une augmentation de l'intensité du pic à -4.3 eV. Sur la *LDOS* projetée sur l'orbitale p<sub>z</sub> on observe l'apparition des pics de résonance à -4.1 eV et à -11.6 eV (Fig. 2.11-b). Ces pics à -4.1 eV et à -11.6 eV sont présents à la fois dans les *LDOS* de H et C dans CH<sub>4</sub>/Pt, on peut donc les attribuer à une interaction entre l'orbitale Pt(p<sub>z</sub>) et les orbitales de H et C. L'interaction de cette orbitale avec le méthane se traduit, en outre, au niveau de la densité d'états par l'apparition d'états électroniques au dessus du niveau de Fermi, i.e. entre +2 eV et +5 eV.

- **Structures électroniques du site d'adsorption ponté pour la configuration B2a**

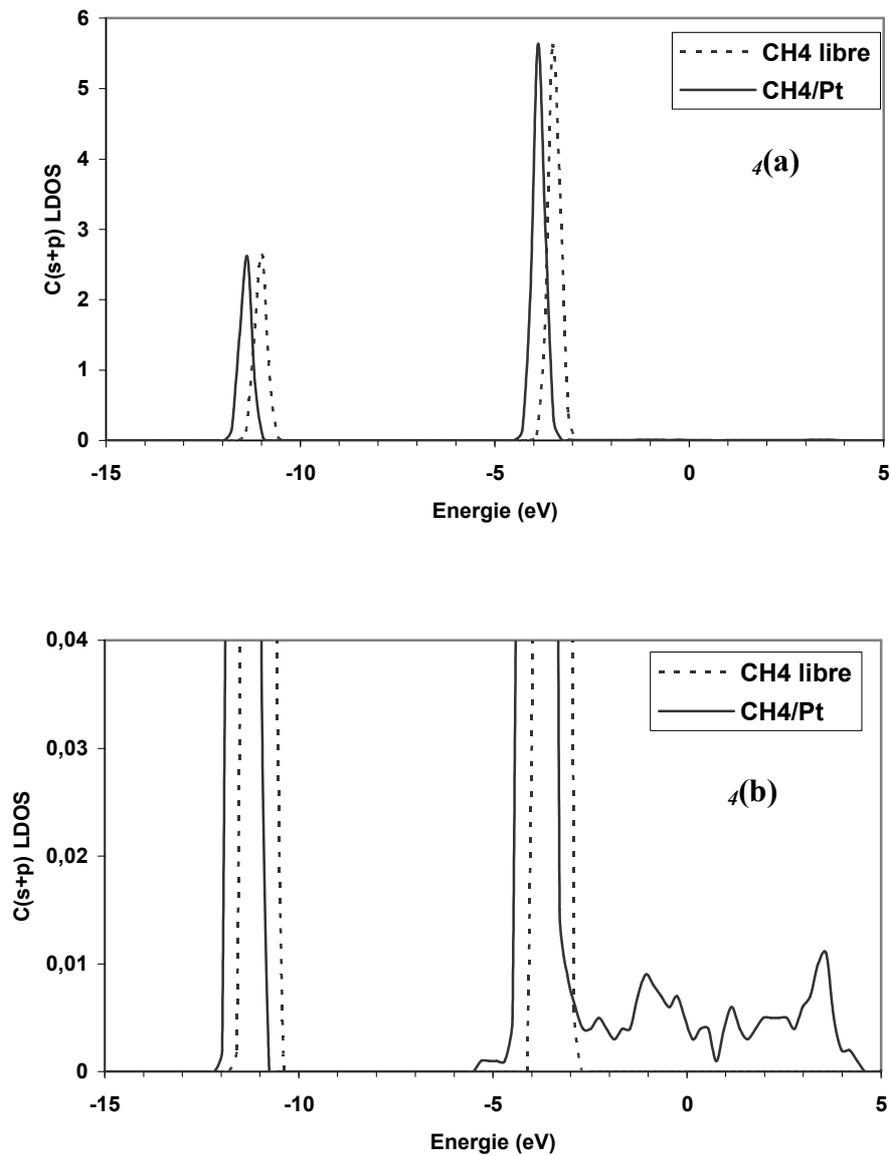
Nous terminons par l'étude de la variation de la densité électronique au cours de l'adsorption du méthane sur le site ponté d'une surface Pt(100). Nous nous limitons à la configuration B2a puisque les autres configurations B1, B2p et B3 présentent des courbes de densité d'états similaires.

Sur la figure 2.12, nous avons représenté la *LDOS* de l'atome d'hydrogène dans CH<sub>4</sub> en phase gaz et celle d'un atome d'hydrogène pointant vers la surface dans CH<sub>4</sub>/Pt. Contrairement à la configuration T1, on n'observe pas de diminution de l'intensité de la *LDOS* lorsque la molécule est adsorbée sur la surface. Cependant, les pics de l'hydrogène dans CH<sub>4</sub>/Pt sont décalés vers les basses énergies de 0.37 eV par rapport à ceux correspondant de CH<sub>4</sub> libre. Cette interaction fait apparaître une délocalisation des états jusqu'au dessus du niveau de Fermi mais moins importante par rapport au site apical pour la configuration T1.

Nous avons aussi représenté sur la figure 2.13 la *LDOS* projetée sur les orbitales (s+p) du carbone dans la molécule adsorbée sur la surface et dans la molécule libre. On note que l'aspect général de la *LDOS* du carbone est similaire à celle de l'hydrogène examinée plus haut. En particulier, notons que la *LDOS* du carbone présente un déplacement des pics d'environ 0.37 eV vers les basses énergies, ainsi qu'une délocalisation des bandes et l'apparition des nouveaux états au dessus du niveau de Fermi.



**Figure 2.12 :** LDOS projetée sur l'orbitale  $1s$  de l'hydrogène dans  $\text{CH}_4$  en phase gaz (en pointillés) et dans  $\text{CH}_4/\text{Pt}(100)$  (en traits pleins) pour le site ponté (configuration B2a). Pour la courbe (b), l'échelle a été modifiée par rapport à la courbe (a) pour amplifier la région comprise entre  $-8$  eV et  $+5$  eV. Le niveau de Fermi de la surface  $\text{Pt}(100)$  avec adsorbat se trouve à  $0$  eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.



**Figure 2.13 :** LDOS projetée sur les orbitales (s+p) du carbone dans CH<sub>4</sub> libre (en pointillés) et dans CH<sub>4</sub>/Pt(100) (traits pleins) pour le site ponté (configuration B2a). Pour la courbe (b), l'échelle a été modifiée par rapport à la courbe (a) pour amplifier la région comprise entre -8 eV et +5 eV. Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.

- **Nature de l'interaction entre la molécule de méthane et la surface de Pt**

Nous devons souligner que les états moléculaires faiblement liés décrits ci-dessus devraient être soigneusement discutés car les calculs de la *DFT* ne traitent pas correctement les interactions de van der Waals et par conséquent ne pourraient pas fournir une description précise de tels états faiblement liés [18, 19]. Ces limitations posent le problème de l'interprétation à donner sur la nature de l'interaction qui existe entre les hydrocarbures et la surface d'un métal. Les premières études expérimentales réalisées par Hoffmann et Upton [20], et Weckesser et al [21] par spectroscopie *UPS* avaient montré que la structure électronique de la molécule adsorbée se superpose à la densité électronique du métal, et par conséquent les faibles variations de la structure moléculaire sont difficiles à observer. De plus, la technique *UPS* ne permet pas une résolution spatiale, ce qui rend difficile l'interprétation de la nature de l'interaction entre l'hydrocarbure saturé et la surface du métal.

En examinant les *LDOS* des hydrogènes et du carbone de  $\text{CH}_4/\text{Pt}$  (voir figures 2.8 et 2.9), nous avons remarqué un déplacement, vers les basses énergies, des *LDOS* de  $\text{CH}_4/\text{Pt}$  par rapport à celles de  $\text{CH}_4$  libre. De plus, nous avons noté une délocalisation importante des états électroniques et l'apparition de nouveaux états au dessus du niveau de Fermi. Ceci traduit l'implication des orbitales de l'hydrogène et du carbone du méthane dans l'interaction avec la surface de Pt. D'autre part, les états de Pt de surface sont affectés par l'adsorption de  $\text{CH}_4$ , l'interaction se faisant par les états  $d_{z^2}$  et surtout  $p_z$  du métal. Ceci se traduit par l'apparition de nouveaux états électroniques au dessus du niveau de Fermi et des résonances à  $-4.1\text{eV}$  et  $-11.6\text{eV}$ .

Nos résultats peuvent être interprétés à la lumière des travaux théoriques de Bagus et al [22] et Wöll et al [23]. Dans une étude théorique sur l'adsorption de Xe sur la surface de Cu(111), Bagus et al [22] montrent que l'effet principal dû à l'interaction entre le Xe et le Cu est la répulsion de Pauli qui induit un dipôle de surface important. Ce dipôle est interprété comme étant dû à un effet d'échange dans l'interaction Xe-Cu, i.e. un phénomène essentiellement physique. Pour argumenter cette interprétation, Bagus et al [22] ont comparé la différence entre la somme des densités de charge des sous-systèmes Xe et Cu, et la charge totale du système Xe-Cu. Leurs résultats montrent que les charges sont poussées vers l'intérieur du métal, i.e. pour le cas de Xe/Cu(111) aucun transfert de charge n'est observé de Cu au Xe.

D'autre part, Wöll et al [23] ont étudié l'adsorption de  $\text{C}_3\text{H}_6$  sur la surface de Cu(111). Dans leur étude, ces auteurs trouvent des effets similaires à ceux observés dans le cas de

Xe/Cu(111), i.e. la présence d'un dipôle répulsif dû aux polarisations de la surface de Cu(111) et de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Mais la comparaison s'arrête là, car contrairement au cas de Xe/Cu (111), Wöll et al [23] montrent que dans le cas de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/Cu(111) une interaction chimique existe impliquant un transfert de charge significatif du métal aux espèces moléculaires. Ceci affectera légèrement le dipôle de surface. Cette polarisation est sans doute à l'origine des décalages systématiques des *LDOS* de la molécule vers les basses énergies de liaison. Elle est liée également à la diminution du potentiel d'extraction électronique observée expérimentalement dans l'adsorption des hydrocarbures sur les métaux de transition [24].

Dans notre étude, nous avons aussi mis en évidence les variations de structures électroniques des espèces moléculaires de CH<sub>4</sub> et des bandes de Pt de surface. Il semble donc possible qu'une interaction à caractère chimique existe entre le méthane et la surface de Pt(100), comme l'ont déjà suggéré Wöll et al [23] dans l'interaction des hydrocarbures saturés avec la surface d'un métal. Les observations que nous avons faites sur les modifications du système électronique le confirment.

## 2.3. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressé à l'adsorption du méthane sur la surface Pt(100). Pour cela, nous avons effectué une étude *ab initio* basée sur la méthode *DFT + ondes + pseudopotentiels « ultra doux »*.

Nous avons, tout d'abord, calculé les énergies d'adsorption en considérant plusieurs orientations moléculaires du méthane par rapport à la surface. Nous avons trouvé que l'interaction du méthane avec la surface de Pt existe mais elle est très limitée. Une conséquence immédiate est que les énergies d'adsorption sont faibles et se situent entre 44 meV et 59 meV, et dépendent peu de l'orientation de la molécule par rapport à la surface et de la nature du site d'adsorption. Ces résultats sont confirmés, par ailleurs, par d'autres calculs introduisant d'autres métaux de transition [9, 15, 16, 17]. Ceci montre que la molécule adsorbée se stabilise sur la surface. Nous avons expliqué nos résultats par le fait que le potentiel qui régit l'interaction méthane-surface est peu corrugué.

D'autre part, nous avons étudié les paramètres géométriques optimisés du CH<sub>4</sub>/Pt(100). Nous avons remarqué que, comparés aux angles H-C-H du méthane en phase gaz, l'interaction de CH<sub>4</sub> avec la surface induit une réduction des angles H-C-H des hydrogènes dirigés vers la surface, et une augmentation des angles H-C-H des hydrogènes

orientés vers le vide. De plus, les longueurs de liaison C-H des hydrogènes orientés vers la surface sont plus étirés ( $\sim 1.104 \text{ \AA}$ ) comparés à celles ( $1.097 \text{ \AA}$ ) du méthane en phase gaz. Ce résultat confirme celui de Haroun [17] qui a étudié l'adsorption du  $\text{CH}_4/\text{Ni}(111)$ . Nous avons calculé que ces déformations dans la molécule et dans la surface représentent au mieux une déstabilisation des objets individuels ( $\text{CH}_4$  et surface) de  $5 \text{ meV}$ .

Par ailleurs, nous avons analysé les densités d'états locales du carbone, de l'hydrogène et du Pt de surface dans  $\text{CH}_4/\text{Pt}$ , dans le but d'étudier la nature de l'interaction entre le méthane et la surface. Comparées aux *LDOS* de  $\text{CH}_4$  libre et de la surface de Pt nue, nous avons mis en évidence les changements de la structure électronique de  $\text{CH}_4/\text{Pt}(100)$ . En effet, dans le cas du  $\text{CH}_4$ , cette étude montre une diminution des intensités des pics, un déplacement et un élargissement des pics vers les basses énergies mais aussi l'apparition d'états distribués de façon quasi-continue en résonance avec les états du métal. Ces faits observés nous permettent de conclure à un caractère chimique de l'interaction qui se produit entre la molécule et la surface lors de l'adsorption qui se manifeste par un mélange d'électrons  $sp$  de  $\text{CH}_4$  avec la bande  $d_{z^2}$  et surtout  $p_z$  de Pt.

## Bibliographie

- [1] Landolt-Böstein, New series Vol. III.b. Structure Data of Elements and Intermetallic Phases (Springer, Berlin, Heidelberg 1971).
- [2] A. Kokalj and M. Causā, *J. Phys. Condens. Matter* **11**, 7463 (1999)
- [3] J.A. Steckel, A. Eichler and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **68**, 085416 (2003).
- [4] Ž. Crljen, P. Lazič, D. Šokčević and R. Brako, *Phys. Rev. B* **68**, 195411 (2003)
- [5] A. Baraldi, S. Lizzit, G. Comelli, M. Kiskinova, R. Rosei, K. Honkala, J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 046101 (2004).
- [6] P. Légaré, *Surf. Sci.* **559**, 169 (2004).
- [7] Š. Pick, C. Demangeat, *Surf. Sci.* **584**, 146 (2005)
- [8] C.-L. Kao, R.J. Madix, cités par J.F. Weaver, A.F. Carlson, R.J. Madix, *Surf. Sci. Rep.* **20**, 107 (2003).
- [9] A. Bukoski, D. Blumling, I. Harrison, *J. Chem. Phys.* **118**, 843 (2003).
- [10] C.-T. Au, C.-F Ng, M.-S. Liao, *J. Catal.* **185**, 12 (1999).
- [11] *CRC Handbook of Chemical and Physics*, vol. 81, first ed. CRC Press, Boca Raton, FL, 2000.
- [12] A. Groß, *Theoretical Surfaces Sciences*, Springer-Verlag 2003.
- [13] C.-L. Kao, R.J. Madix, *Surf. Sci.* **557**, 215 (2004).
- [14] J.F. Weaver, A.F. Carlson, R.J. Madix, *Surf. Sci. Rep.* **20**, 107 (2003).
- [15] W. Lai, D. Xie, D.H. Zhang, *Surf. Sci.* **594**, 83 (2005).
- [16] D.C. Sorescu, *Phys. Rev. B* **731**, 55420 (2006).
- [17] M.F. Haroun, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (en préparation).
- [18] H. Rydberg, M. Dion, N. Jacobson, E. Schröder, P. Hyldgaard, S.I. Simak, D.C. Langreth, B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 126402 (2003).
- [19] J.F. Dobson, J. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2123 (1999).
- [20] F.M. Hoffmann, T.H. Upton, *J. Phys. Chem.* **88**, 6209(1984).
- [21] J. Weckesser, D. Fuhrmann, K. Weiss, C. Wöll, N.V. Richardson, *Surf. Rev. Lett.* **4**, 209 (1997).
- [22] P.S. Bagus, V. Staemmler, Ch. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 096104 (2002).
- [23] Ch. Wöll, K. Weiss, P.S. Bagus, *Chem. Phys. Lett.* **332**, 553 (2000).
- [24] Y. Morikawa, H. Ishii, K. Seki, *Phys. Rev. B* **69**, 041403 (2004).

# **CHAPITRE 3**

**ADSORPTION DE CH<sub>3</sub> ET H SUR LA SURFACE DE Pt(100)**

# CHAPITRE 3

## ADSORPTION DE CH<sub>3</sub> ET H SUR LA SURFACE DE Pt(100)

### 3.1. ADSORPTION DE CH<sub>3</sub> SUR Pt(100)

Cette deuxième étude est aussi nécessaire dans la réaction de déhydrogénation du méthane sur une surface de Pt(100). Les propriétés du méthyle doivent être étudiées puisque cette molécule est le premier fragment lourd obtenu lors la rupture d'une liaison C-H dans la molécule de méthane.

#### 3.1.1. Contexte expérimental et théorique

Les interactions entre le méthyle (CH<sub>3</sub>) et la surface d'un métal de transition ont déjà fait l'objet de plusieurs études tant expérimentales que théoriques. Les études expérimentales relativement anciennes ont démarré avec l'identification et la caractérisation par spectroscopie photoélectronique des rayons X (*XPS*, *X-ray photoelectron spectroscopy*) ou par spectroscopie photoélectronique des rayons UV (*UPS*, *UV photoelectron spectroscopy*) de CH<sub>3</sub> sur Ni(111) [1]. D'autre part, le CH<sub>3</sub> sur Ni(111) a été étudié par spectrométrie à haute résolution *HREELS* (*high-resolution electron energy loss spectroscopy*) [2]. En outre CH<sub>3</sub> a été observé dans les réactions de méthanation de CO et H sur Ni(111) grâce aux techniques *XPS* et *SIMS* (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*) [3]. Bent et al [4–7] ont mis en évidence des groupes CH<sub>3</sub> sur le Cu (111) par *HREELS*.

Les études expérimentales sur platine ont démarré avec les mesures *XPS* qui ont permis d'identifier les fragments CH<sub>x</sub> (x = 1 – 3) à partir de la décomposition des halogénures méthyliques (particulièrement CH<sub>3</sub>I) adsorbés sur Pt(111) [8, 9]. D'autres études expérimentales par *RAIRS* (*Reflection-adsorption infrared spectroscopy*) ont été réalisées dans les réactions de désorption du méthane ou de formation des produits de déhydrogénation: des espèces méthyliques ont été observées puis activées thermiquement sur Pt(111) à des températures de l'ordre de 240 K [10–16].

Sur le plan théorique, les investigations sur l'adsorption de CH<sub>3</sub> sur les métaux de transition ont suscité beaucoup d'attention ces vingt dernières années. Les premières études à

partir du modèle de Hückel ont été développées par Gavin et al [17] sur la chimisorption des hydrocarbures sur Ni(111). En utilisant une technique basée sur les clusters dans la modèle de Hückel, Minot et al [18] ont étudié l'adsorption de CH<sub>3</sub> sur Pt(111). Le même modèle de clusters a été utilisé par Yang et Whitten [19], et par Koster et Santen [20] pour étudier l'adsorption du méthyle sur Ni(111). Zheng et al [21] simulent le métal par un *slab* dans leur étude de CH<sub>3</sub> adsorbé sur Co(0001), Cr(110) et Ti(0001). Les calculs *DFT* utilisant le modèle de cluster ou le modèle de *slab* sur l'adsorption de CH<sub>3</sub> ont été réalisés sur Pt(111) [22 – 28], Pt(110)[29], Ni(111)[30–36], Ni(100)[30, 37–39], Pd(111)[40, 41], Pd(100)[42], Ru(0001)[43, 44], Ru(1120)[45], Rh(111)[46-49], Co(0001)[21, 32, 50–52] et Ir(111)[53, 54], Fe (100) [55].

Le but principal de ces études consistait à déterminer la stabilité relative des sites d'adsorption de CH<sub>3</sub> à la surface, les énergies d'adsorption ainsi que les structures géométriques et électroniques de CH<sub>3</sub> adsorbé. Un autre intérêt est la réactivité de ces surfaces permettant de situer l'importance de l'activité catalytique. L'ensemble des études citées ici n'est nullement exhaustif mais il sert à illustrer les données de base courantes de l'adsorption de CH<sub>3</sub> sur les surfaces métalliques.

### 3.1.2. Géométrie, site de préférence et énergie d'adsorption

Nous avons utilisé les mêmes étapes de calculs que dans le cas du méthane pour déterminer les structures d'équilibre de CH<sub>3</sub> libre. Nous avons vérifié que les propriétés structurales de CH<sub>3</sub> isolé sont correctement reproduites. L'énergie de CH<sub>3</sub> en phase gaz a été déterminée à partir des calculs réalisés sur le radical méthyle enfermé dans une boîte cubique d'arête 16 Å

Le tableau 3.1 compare les longueurs des liaisons C-H et les angles H-C-H de CH<sub>3</sub> calculés et expérimentaux. Nous observons sur le tableau 3.1 un bon accord entre nos valeurs calculées et les résultats expérimentaux [56]. En outre, nos paramètres structuraux sont quantitativement en accord avec les résultats théoriques de Michaelides et Hu [33], et Lai et al

[37] qui trouvent, respectivement, 1.09 Å et 1.085 Å pour la liaison C-H et 120° pour l'angle H-C-H. Ceci est bien en accord avec l'hybridation  $sp_2$  de  $CH_3$ .

| Longueur de liaison C-H (Å) |         | Angle H-C-H (degré) |         |
|-----------------------------|---------|---------------------|---------|
| Expérimental [56]           | Calculé | Experimental [56]   | Calculé |
| 1.08                        | 1.09    | 120.0               | 120.0   |

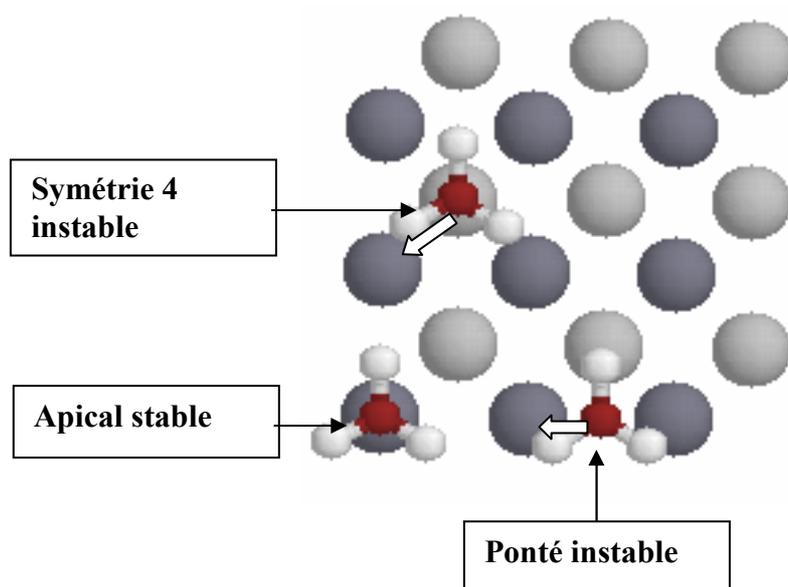
**Tableau 3.1** : Comparaison entre paramètres structuraux de  $CH_3$  libre

Nous avons ensuite cherché à déterminer le site de préférence de  $CH_3$  adsorbé sur la surface de Pt(100). L'adsorption du méthyle sur la surface Pt(100) a été étudiée sur chacun des trois sites de la figure 3.1. Les calculs de l'adsorption de  $CH_3/Ni(111)$  effectués par Haroun [36] ont montré des barrières à la rotation très faibles. Dans notre étude, nous considérons donc un méthyle placé dans une seule orientation par rapport aux atomes de Pt de surface. Sur le site apical, l'une des liaisons C-H du méthyle se projette vers l'atome de platine le plus proche dans le plan de surface. Sur le site ponté, l'une des liaisons C-H du méthyle se projette sur le site de symétrie 4 dans le plan de surface. Sur le site de symétrie 4, l'une des liaisons C-H du méthyle se projette sur le site ponté dans le plan de surface.

Nous examinons les structures géométriques et les énergies d'adsorption de  $CH_3$  sur Pt(100). Les tests de convergence sont les mêmes que ceux utilisés pour  $CH_4$  : l'énergie de coupure de la base d'ondes planes  $E_{cutoff}$  reste fixée à 400 eV. Nous avons calculé l'énergie d'adsorption pour un *slab* formé de 4 plans de Pt. La différence d'énergie d'adsorption entre un *slab* de 4 plans de Pt et un *slab* de 5 plans est de  $\sim 0.08$  eV. Tous les calculs ont été menés en ne relaxant que le dernier plan de surface de Pt et le radical méthyle. Dans ce cas, la différence d'énergie d'adsorption entre la relaxation avec deux plans de Pt et la relaxation avec un plan de Pt n'excède pas  $\sim 0.002$  eV.

Dans les phases d'optimisation du radical méthyle, nous avons trouvé que les sites ponté et de symétrie 4 initialement considérés ne correspondent pas à un site d'adsorption

stable, car le  $\text{CH}_3$  migre vers le site apical. Ceci est nouveau car, à notre connaissance, aucun calcul sur l'adsorption de  $\text{CH}_3$  sur  $\text{Pt}(100)$  n'est paru dans la littérature. Nous pouvons cependant noter les calculs concernant l'adsorption de  $\text{CH}_3$  sur la surface (100) du nickel. Upton [38], Siegbahn et Panas [30], par un calcul sur le modèle de cluster, trouvent que les sites de symétrie 4 et ponté sont stables. La stabilité du méthyle sur ces sites a été récemment confirmée par les calculs de Wonchoba et Truhlar [39], et de Lai et al [37] basés respectivement sur les potentiels semi empiriques et la *DFT-slab*.



**Figure 3.1 :** Différents sites d'adsorption possibles pour le méthyle sur une surface  $\text{Pt}(100)$ . Les grandes sphères sombres sont des atomes de Pt de surface et les claires des atomes de subsurface. Les hydrogènes sont représentés par les petites sphères blanches et le carbone par les petites sphères foncées. Les flèches noires indiquent les sites apical, ponté et de symétrie 4, et les blanches montrent la direction de migration de  $\text{CH}_3$  vers le site apical.

Pour le site apical, nous avons calculé l'énergie d'adsorption ( $E_{\text{ads}}$ ) et les paramètres structuraux du méthyle sur la surface considérée avec un taux de couverture de 0.25. Ces résultats sont donnés dans le tableau 3.2.

| Site d'adsorption | $E_{\text{ads}}$ (eV) | $d_{\text{C-Pt}}$ (Å) | $d_{\text{C-H}}$ (Å) | $d_{\text{H-Pt}}$ (Å) | Angle H-C-H (degré) | Angle Pt-C-H (degré) |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|----------------------|
| Apical            | 2.60                  | 2.08                  | 1.10 (3)             | 2.63 (3)              | 111.1 (3)           | 107.7 (3)            |

**Tableau 3.2 :** Structures géométriques du méthyle adsorbé sur une surface Pt(100) pour le site apical. Les nombres entre parenthèses représentent le nombre de liaisons pour les distances et le nombre d'angles égaux.

- **Energie d'adsorption**

Nous allons exploiter les résultats de nos calculs sur l'adsorption de  $\text{CH}_3/\text{Pt}(100)$  en commençant par analyser l'énergie d'adsorption. La préférence de l'adsorption au site apical sur les surfaces Pt(111) et Pt(110) a été trouvée dans un certain nombre d'études théoriques [18, 22 – 29, 33]. Ainsi, l'énergie d'adsorption de  $\text{CH}_3$  sur Pt(100) que nous avons calculée (2.60 eV) peut être comparée avec celle obtenue dans les études théoriques antérieures sur l'adsorption de  $\text{CH}_3$  sur Pt(111) et Pt(110).

Sur le tableau 3.3, nous comparons nos résultats avec ceux d'autres études théoriques sur l'adsorption de  $\text{CH}_3/\text{Pt}(111)$  et  $\text{CH}_3/\text{Pt}(110)$ .

Il est évident, d'après les données du tableau 3.3, que les énergies d'adsorption les plus faibles sont obtenues par Au et al [22] et Minot et al [18] qui trouvent une valeur de  $\sim 1.75$  eV dans leur modèle de cluster et avec la méthode de Hückel.

Kua et Goddard [23, 25] ont obtenu une énergie d'adsorption de 2.33 eV pour l'adsorption de  $\text{CH}_3$  sur le site apical de Pt(111), à partir des calculs *DFT* réalisés sur les clusters ; et la même valeur a été calculée par Petersen et al [29] sur l'adsorption de  $\text{CH}_3$  sur Pt(110) à partir des calculs *DFT* développés dans le formalisme de la supercellule.

Michaelides et Hu [27, 33] et Ford et al [28] ont déterminé des énergies d'adsorption respectives de 2.05 eV et 2.04 eV pour l'adsorption de CH<sub>3</sub> sur Pt(111) en utilisant les calculs *DFT-slab*.

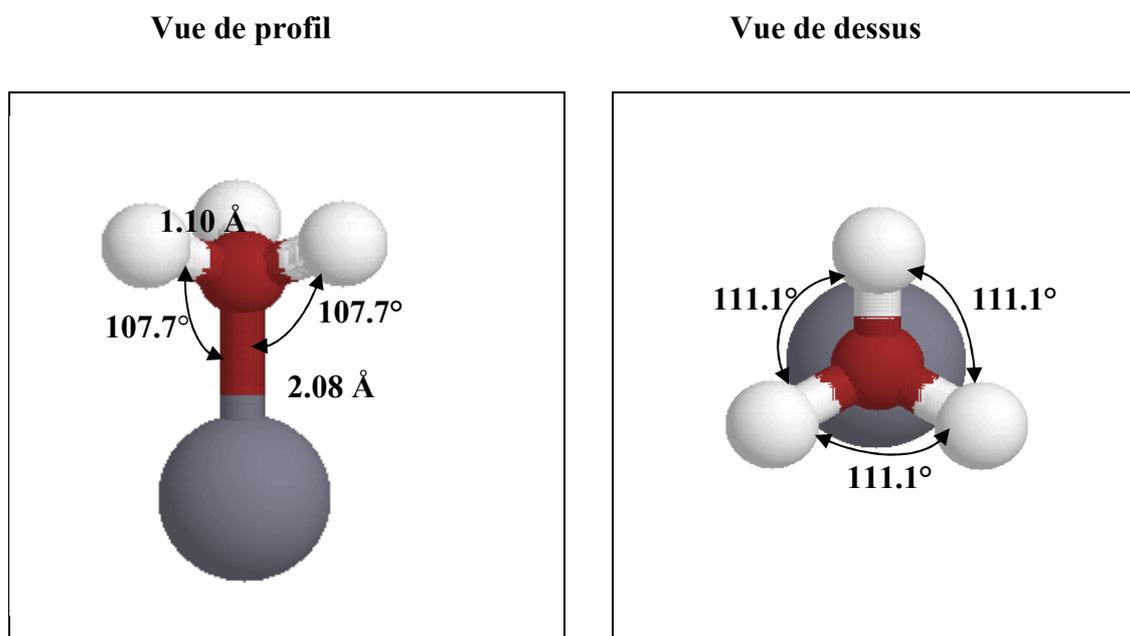
|                            | <b>Surface</b> | <b>Energie d'adsorption (eV)</b> |
|----------------------------|----------------|----------------------------------|
| Notre résultat             | Pt(100)        | 2.60                             |
| Petersen et al [29]        | Pt(110)        | 2.33                             |
| Kua et al [25]             | Pt(111)        | 2.33                             |
| Michaelides et al [27, 33] | Pt(111)        | 2.05                             |
| Ford et al [28]            | Pt(111)        | 2.04                             |
| Au et al [22]              | Pt(111)        | 1.77                             |
| Minot et al [18]           | Pt(111)        | 1.73                             |

**Tableau 3.3 :** Comparaison entre énergies d'adsorption de CH<sub>3</sub> pour le site apical des faces (100), (110) et (111) de Pt.

Sur le tableau 3.3, on peut remarquer que notre résultat est sensiblement supérieur mais cependant dans le même ordre de grandeur que les autres résultats obtenus sur Pt par des méthodes comparables à la nôtre. En particulier, le plan (100) étant plus ouvert que le (111), on peut prévoir une énergie d'adsorption supérieure pour le premier.

- **Paramètres géométriques**

Nous allons examiner les paramètres géométriques du méthyle adsorbé sur Pt(100). Nous avons donné sur la figure 3.2 une représentation de CH<sub>3</sub> adsorbé sur le site apical.



**Figure 3.2 :** Vues de profil et de dessus de  $\text{CH}_3$  adsorbé sur  $\text{Pt}(100)$ . Les atomes de Pt sont des grosses sphères sombres. Les petites sphères blanches représentant les atomes d'hydrogène. Les petites sphères noires les atomes de carbone.

Dans cette structure optimisée, la distance C-Pt est 2.08 Å. Ce résultat est en accord avec ceux de Petersen et al [29] pour  $\text{CH}_3/\text{Pt}(110)$ , Kua et Goddard [23] pour  $\text{CH}_3/\text{Pt}(111)$ , et Ford et al [28] pour  $\text{CH}_3/\text{Pt}(111)$ , qui trouvent des valeurs respectives de 2.05 Å, 2.07 Å et 2.08 Å. Haroun [36] et Lai et al [37], dans leurs études respectives de  $\text{CH}_3/\text{Ni}(111)$  et  $\text{CH}_3/\text{Ni}(100)$ , trouvent une valeur de 1.95 Å.

Dans le tableau 3.2 nous voyons que la distance H-Pt est 2.63 Å. Cette valeur est en bon accord avec celle de Petersen et al [29] qui trouvent 2.60 Å pour  $\text{CH}_3/\text{Pt}(110)$  mais supérieur à celles de Haroun [36] pour  $\text{CH}_3/\text{Ni}(111)$  et de Lai et al [37] pour  $\text{CH}_3/\text{Ni}(100)$  qui s'accordent pour une valeur de 2.53 Å. Ceci pourrait s'expliquer par le paramètre de maille de Ni (3.525 Å) inférieur à celui de Pt (4.005 Å).

D'autre part, nous remarquons que les trois atomes d'hydrogène sont équivalents, avec une longueur de liaison qui passe de 1.09 Å dans le radical méthyle libre (voir tableau 3.1) à 1.10 Å dans  $\text{CH}_3$  adsorbé sur la surface. Ce résultat est en bon accord avec ceux de Ford et al [28], Haroun [36] et Lai et al [37] qui obtiennent 1.10 Å.

Enfin, nous constatons que les angles H-C-H de CH<sub>3</sub> adsorbé sont de 111.1° inférieurs à ceux calculés pour l'espèce libre (120.0°). Ce résultat est en accord avec ceux de Petersen et al [29] et Lai et al [37] qui trouvent dans leurs études des valeurs respectives de 111.0° et 110.0°. Il est donc clair que l'interaction CH<sub>3</sub>-Pt(100) fait que les hydrogènes s'écartent de la surface. Ceci montre que CH<sub>3</sub> passe d'un état d'hybridation sp<sub>2</sub> à sp<sub>3</sub> lorsqu'il s'adsorbe.

### 3.1.3. Structures électroniques

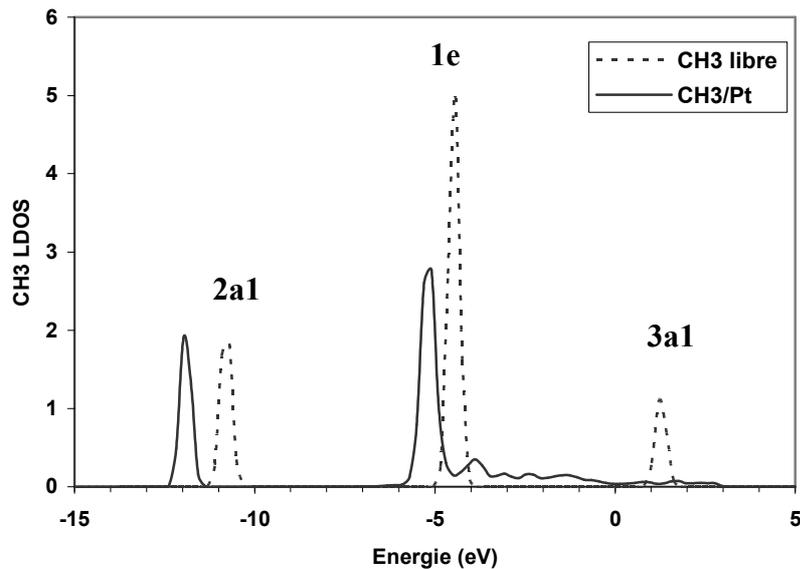
Dans cette partie, nous nous intéressons aux structures électroniques de la surface de Pt et du radical méthyle avant et après adsorption. Nous allons d'abord voir comment les structures atomiques de CH<sub>3</sub> peuvent être modifiées après adsorption de CH<sub>3</sub> sur Pt(100).

#### 3.1.3.1. Structures électroniques de CH<sub>3</sub>

Nous avons étudié la variation de la densité électronique de CH<sub>3</sub> au cours d'une adsorption sur la surface de Pt(100). Sur la figure 3.3, nous avons comparé les *LDOS* des orbitales moléculaires de valence de CH<sub>3</sub>/Pt avec celles du radical méthyle libre.

En suivant la description de Michaelides et Hu [34], la *LDOS* de CH<sub>3</sub> libre présente trois pics principaux : le premier pic à -10.7 eV correspond à l'état moléculaire 2a1. L'orbitale 2a1 est formée d'une combinaison de l'orbitale 2s du carbone et des orbitales 1s des trois atomes d'hydrogène. Le second pic autour de -4.4 eV représente les orbitales 1e formées d'une paire dégénérée d'orbitales de liaison C-H, chacune d'elles étant composée d'une orbitale p du carbone et d'une orbitale s de l'hydrogène. Le dernier pic à +1.2 eV représente l'orbitale 3a1, formée à partir d'une combinaison des orbitales 2p de C.

La *LDOS* de CH<sub>3</sub> libre est dominée par les orbitales 1e. Après adsorption, nous nous attendons à ce que les orbitales de CH<sub>3</sub> puissent interagir avec les atomes de Pt de surface. On peut remarquer la transformation de l'orbitale 3a1 « *en continuum* » par un mélange fort entre 3a1 et les orbitales d<sub>z2</sub> et d<sub>xz</sub> de Pt de surface. L'intensité du pic correspondant aux orbitales 1e est moins fortement atténué et il se décale vers les basses énergies de 0.66 eV de sa position en phase gaz. Ceci est dû essentiellement à un mélange moins fort entre les orbitales 1e du CH<sub>3</sub> et les orbitales Pt(d<sub>z2</sub>, d<sub>xz</sub>). L'intensité du pic de l'orbitale 2a1 n'est pratiquement pas modifiée mais il se décale vers les basses énergies de 1.27 eV par rapport à sa position dans CH<sub>3</sub> libre.

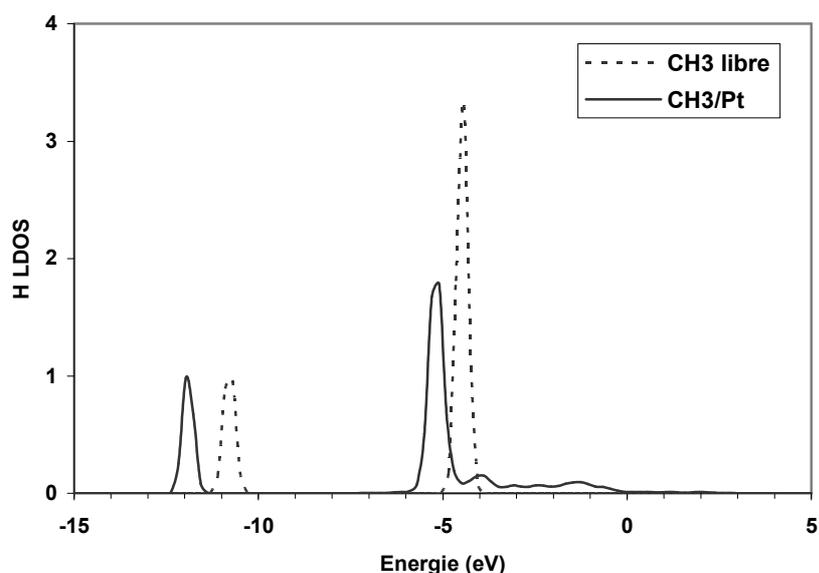


**Figure 3.3:** LDOS projetée sur les orbitales de  $\text{CH}_3$  libre (en pointillés) et  $\text{CH}_3/\text{Pt}(100)$  (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface  $\text{Pt}(100)$  avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.

Tous ces résultats sont en bon accord avec ceux publiés par Michaelides et Hu [34] et Haroun [36] pour  $\text{CH}_3/\text{Ni}(111)$ , par Xiao et Xie [46] pour  $\text{CH}_3/\text{Rh}(111)$ , et par Petersen et al [29] pour  $\text{CH}_3/\text{Pt}(110)$ .

Nous allons maintenant nous intéresser à l'interaction entre les orbitales des atomes du radical méthyle et celles des atomes de Pt de surface. Nous présentons sur les figures 3.4, 3.5, 3.6 et 3.7 la LDOS des hydrogènes et les LDOS des orbitales du carbone dans  $\text{CH}_3/\text{Pt}$  et  $\text{CH}_3$  libre.

On peut remarquer (figure 3.4) que le pic des LDOS des hydrogènes, situé à -5.1 eV, est diminué et déplacé vers les basses énergies de 0.66 eV par rapport celui correspondant au radical méthyle libre. Par contre l'intensité du pic à -12 eV dans la LDOS des hydrogènes dans  $\text{CH}_3/\text{Pt}$  n'est pratiquement pas modifiée mais il se décale vers les basses énergies de 1.27 eV par rapport à la phase gaz.



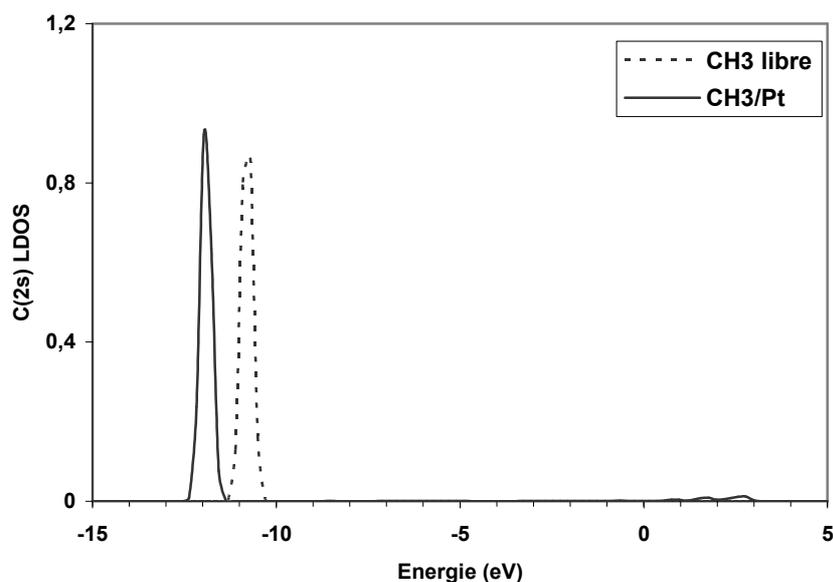
**Figure 3.4 :** LDOS projetée sur l'orbitale  $1s$  de H dans  $CH_3$  libre (en pointillés) et  $CH_3/Pt(100)$  (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface  $Pt(100)$  avec adsorbat se trouve à  $0$  eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.

D'autre part, on peut noter, sur la figure 3.5 représentant la LDOS de C( $2s$ ), que l'intensité du pic à  $-12$  eV est légèrement augmentée mais on remarque surtout qu'elle se décale vers les basses énergies de  $1.27$  eV par rapport au  $CH_3$  libre.

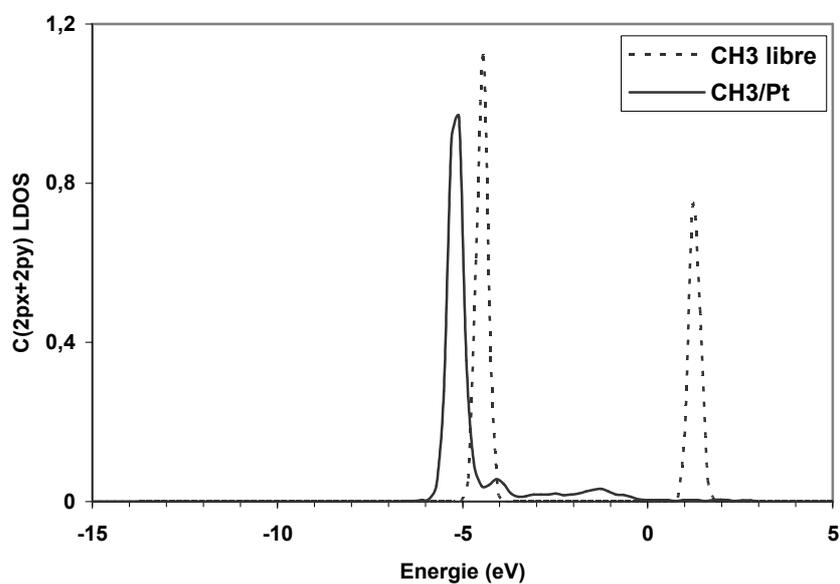
Le changement de la LDOS de la combinaison ( $2p_x+2p_y$ ) (voir figure 3.6) est la disparition du pic situé à  $+1.2$  eV. On note l'apparition d'une densité d'états faible et continue entre  $-4.5$  eV et  $+3$  eV. La diminution de l'intensité du pic à  $-5.1$  eV est inférieure à celle des hydrogènes mais le décalage vers les basses énergies est le même ( $0.66$  eV).

Pour la LDOS de l'orbitale  $2p_z$  représentée sur la figure 3.7, on note qu'elle est fortement modifiée avec une perte complète des pics localisés à  $-4.4$  eV et  $+1.2$  eV dans la phase gaz. Dans  $CH_3/Pt$ , on a des états distribués de façon quasi continue de  $-7$  eV à  $+3$  eV avec des maxima intermédiaires en particulier à  $-3.8$  eV. De plus, on note l'apparition d'un pic de résonance vers  $-12$  eV totalement absente dans la LDOS de C( $2p_z$ ) dans  $CH_3$  libre.

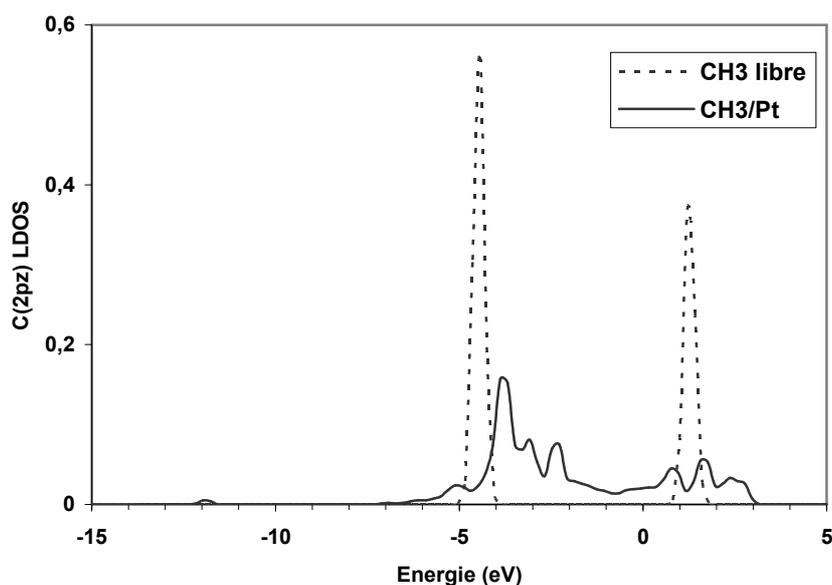
L'interaction principale de  $CH_3$  avec les états d du site d'adsorption se fait donc à travers l'orbitale  $2p_z$  du carbone. Cependant les états  $1s$  des hydrogènes,  $2p_x$  et  $2p_y$  du carbone participent aussi à cette interaction.



**Figure 3.5 :** LDOS projetée sur l'orbitale  $2s$  de C, dans  $CH_3$  libre (en pointillés) et  $CH_3/Pt(100)$  (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface  $Pt(100)$  avec adsorbat se trouve à  $0$  eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.



**Figure 3.6 :** LDOS projetée sur les orbitales  $(2p_x+2p_y)$  de C dans  $CH_3$  libre (en pointillés) et  $CH_3/Pt(100)$  (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface  $Pt(100)$  avec adsorbat se trouve à  $0$  eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.



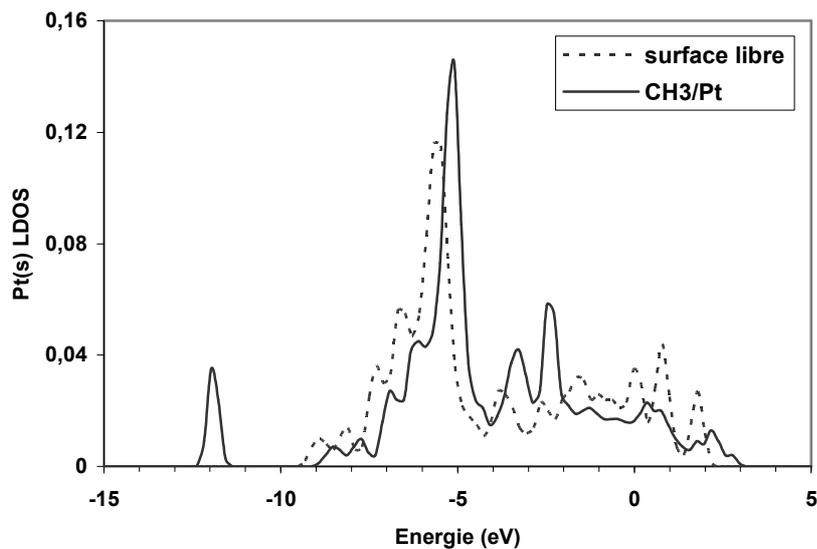
**Figure 3.7:** LDOS projetée sur l'orbitale  $2p_z$  de C dans  $CH_3$  libre (en pointillés) et  $CH_3/Pt(100)$  (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface  $Pt(100)$  avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.

### 3.1.3.2 Structures électroniques de la surface de Pt

- **Bande s**

Sur la figure 3.8, nous comparons la LDOS de la bande s de Pt dans le système  $CH_3/Pt$  avec celle de la surface nue.

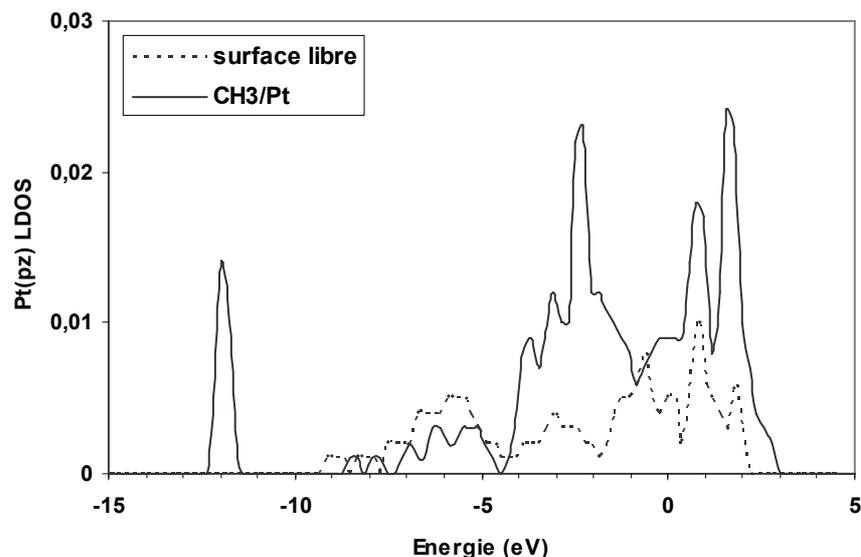
On peut tout de suite remarquer l'apparition d'un pic localisé à -12 eV totalement absent pour la surface nue. Ce point important témoigne d'une interaction entre le radical méthyle et la surface de Pt qui fait apparaître des nouveaux états. Ceux-ci proviennent d'un mélange entre la bande s de Pt et les orbitales H(1s) et C(2s) de  $CH_3$  puisqu'en examinant les LDOS de H(1s) (voir figure 3.4) et de C(2s) (voir figure 3.5) nous remarquons l'apparition de ces résonances localisées à -12 eV. On peut aussi noter l'augmentation d'intensité des pics aux environs de -5.1 eV, -3.3 eV et -2.5 eV.



**Figure 3.8:** LDOS projetée sur l'orbitale  $s$  de Pt de surface. La courbe en pointillés est pour la surface Pt(100) pure et celle en traits continus est pour la surface en liaison avec le  $\text{CH}_3$  dans le site apical. Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.

- **Bande p**

La figure 3.9 montre la variation de la densité d'états locale de l'orbitale  $p_z$  qui est la seule l'orbitale modifiée après adsorption de  $\text{CH}_3$ . Nous remarquons, tout d'abord, l'apparition d'un pic à -12 eV. Il est clair que ces nouveaux états s'expliquent par l'hybridation de l'orbitale  $p_z$  de Pt avec les orbitales 2s de C et 1s de H du méthyle, comme dans le cas de la LDOS de Pt(s). On constate aussi une augmentation d'intensité des pics entre -4.5 eV et -1.0 eV particulièrement à -2.3 eV. Ces résonances sont essentiellement dues à un mélange entre l'orbitale  $p_z$  de Pt et les orbitales C(2p) et H(1s) de  $\text{CH}_3$ . On note enfin une augmentation de la densité des états non occupés avec l'apparition des pics à +0.7 eV et +1.5 eV.



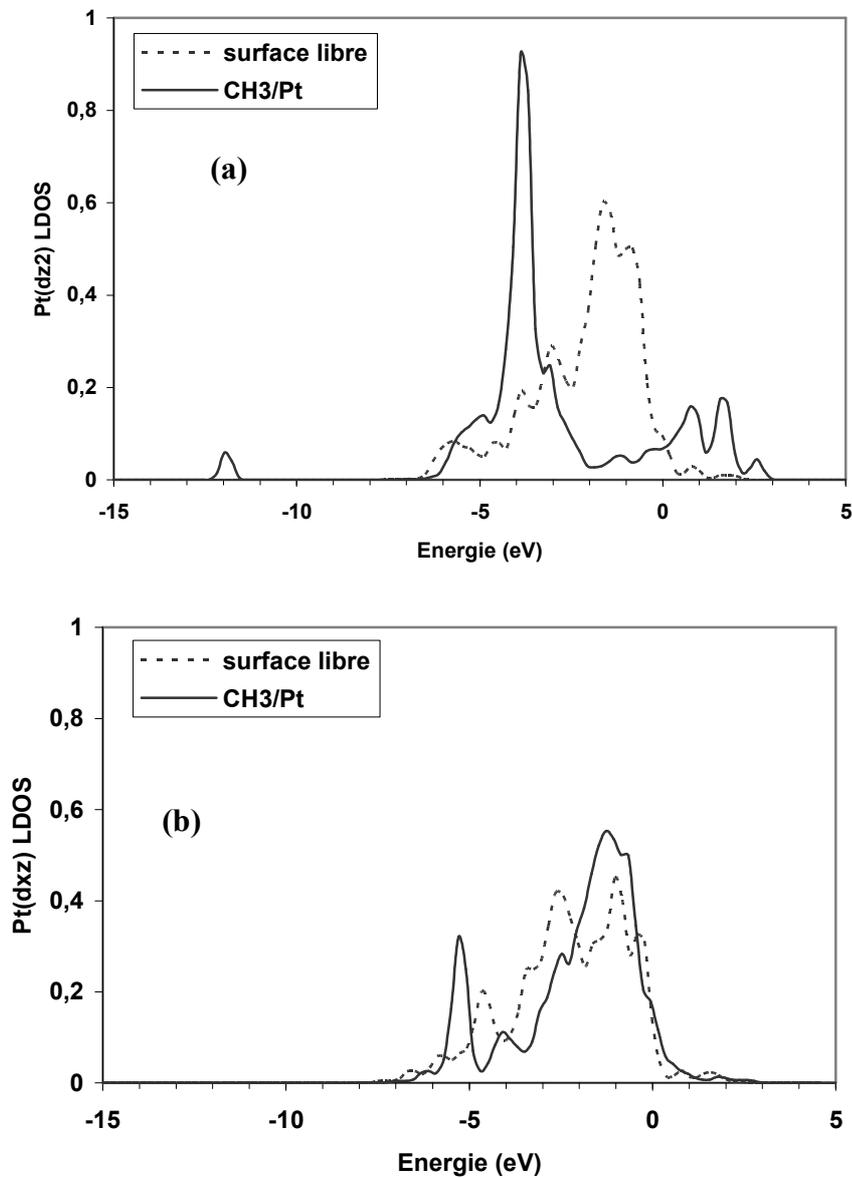
**Figure 3.9:** LDOS projetée sur l'orbitale  $p_z$  de Pt de surface. La courbe en pointillés est pour la surface Pt(100) pure et celle en traits continus est pour la surface en liaison avec le  $\text{CH}_3$  dans le site apical. Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.

- **Bande d**

Les dernières orbitales que nous avons examinées sont celles de la bande d. Les orbitales ayant la symétrie pour interagir de manière importante avec les orbitales de  $\text{CH}_3$  sont des orbitales  $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ . Les autres orbitales,  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$  interagissant faiblement, nous négligerons leur action. Par raison de symétrie les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  présentent des LDOS similaires. Nous présentons les LDOS de chacune des orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{xz}$  (voir figure 3.10).

L'orbitale la plus modifiée est l'orbitale  $d_{z^2}$  (Fig. 3.10-a) qui change énormément par rapport à celle de la surface nue. On observe un éclatement de la LDOS de cette orbitale dont une petite partie passe au dessus de celle de la surface nue, au dessus du niveau de Fermi. Ceci est une conséquence de l'interaction de l'orbitale  $d_{z^2}$  avec l'orbitale  $2p_z$  de C de  $\text{CH}_3$  (voir Fig. 3.7). La position moyenne de cette LDOS se décale vers les basses énergies. On note surtout l'apparition des pics à -12 eV et -3.9 eV. Le pic à -12 eV est présent à la fois dans les LDOS de H(1s) et C(2s) de  $\text{CH}_3$  (voir Fig. 3.4 et 3.5). On peut donc dire que cette résonance à -12 eV résulte d'une interaction entre l'orbitale  $d_{z^2}$  de Pt et les orbitales C(2s) et

H(1s) de CH<sub>3</sub>. En outre, le pic à -3.9 eV est présent à la fois dans la LDOS de C(2p<sub>z</sub>) de CH<sub>3</sub>, donc on peut l'attribuer à une interaction entre l'orbitale Pt(d<sub>z<sup>2</sup></sub>) et l'orbitale C(2p<sub>z</sub>) de CH<sub>3</sub>.



**Figure 3.10** : LDOS projetée sur l'orbitale  $d_{z^2}$  (a) et l'orbitale  $d_{xz}$  (b) de Pt de surface. Les courbes en pointillés sont pour la surface Pt(100) pure et celles en traits continus sont pour la surface en liaison avec le CH<sub>3</sub> dans le site apical. Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.

La *LDOS* de l'orbitale  $d_{xz}$  (Fig. 3.10-b) est beaucoup moins modifiée par rapport à celle de l'orbitale  $d_{z^2}$ . On note un rétrécissement de la largeur de cette bande et surtout l'apparition d'un pic de résonance à -5.3 eV. Cette résonance est la fois dans la *LDOS* de l'orbitale H(1s) (Fig. 3.6) et l'orbitale C(2p<sub>x</sub>+2p<sub>y</sub>) (Fig. 3.7) de CH<sub>3</sub>, donc on peut l'attribuer à un mélange entre l'orbitale Pt( $d_{xz}$ ) et les orbitales (2p<sub>x</sub>+2p<sub>z</sub>) de C et 1s de H du radical méthyle.

## 3.2. ADSORPTION DE H SUR Pt(100)

Dans cette partie, nous allons étudier l'adsorption de l'hydrogène sur la surface de Pt(100). Cette étape constitue la deuxième phase des études préliminaires préparant l'étude de la déshydrogénation du méthane.

### 3.2.1. Contexte expérimental et théorique

La molécule d'hydrogène, H<sub>2</sub>, est probablement l'un des systèmes les plus simples étudiés dans les processus catalytiques. L'adsorption de H (i.e. adsorption dissociative) sur les métaux de transition a fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques. Beaucoup de revues sur la chimisorption de H sur les métaux de transition existent dans la littérature [57, 58].

Expérimentalement, l'adsorption dissociative de l'hydrogène sur Ir(111) a été étudiée par spectrométrie *HREELS* [59]. De même, l'adsorption de l'hydrogène sur la surface de Ni(111) a été étudiée en utilisant des techniques *TPD*, *LEED*, *STM*, *EELS* et des techniques de diffraction optique [57 – 61]. 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* [62 – 65], *HREELS* [66], *LEIS* [67], *UPS* [68] et calorimétriques [69].

Sur le plan théorique, de nombreux travaux ont été réalisés sur l'adsorption de l'hydrogène sur les métaux de transition. Nordlander et al [70] 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*). Par la méthode *DFT-slab*, Jiang et Carter [71] ont étudié l'adsorption de l'hydrogène sur Fe(110). Greeley et Mavrikakis [72], et Kresse et Hafner [73] ont utilisé une méthode similaire pour calculer l'adsorption de H sur Ni(111), Ni(100) et Ni(110). Un nombre important d'études théoriques sur l'adsorption de H sur les surfaces de Pt existe dans la littérature. En utilisant la méthode d'orbitales localisées combinée à la technique de *slab*, Bullett et Cohen [74] ont étudié l'adsorption de H sur Pt(001). Papoian et al [24] ont utilisé le modèle de Hückel pour calculer les énergies de H sur Pt(111). Récemment les calculs *DFT* sur la chimisorption de H sur Pt(111) ont été développés par Liu et al [75], Légaré [76], Ford et al [28], et Faglioni et Goddard [77] ; sur Pt(110) par Petersen et al [29].

### 3.2.2. Géométrie, site de préférence et énergie 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 de Pt(100) et des adsorbats.

Nous avons vérifié que les propriétés structurales de la molécule H<sub>2</sub> sont bien reproduites. Nous avons calculé l'énergie totale de la molécule H<sub>2</sub> en phase gaz, en la plaçant dans une boîte cubique de côté 15 Å. Le tableau 3.4 compare les longueurs de liaison H-H ( $d_{\text{H-H}}$ ) des différentes études théoriques [37, 71, 73] et expérimentales [56].

|  | <b>Notre travail</b> | <b>Lai et al [37]</b> | <b>Jiang et al [71]</b> | <b>Kresse et al [73]</b> | <b>Expérience [56]</b> |
|--|----------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|
| <b><math>d_{\text{H-H}}</math> (Å)</b> | 0.7557               | 0.7488                | 0.7520                  | 0.7500                   | 0.7414                 |

**Tableau 3.4 :** Comparaison entre notre paramètre structural calculé et plusieurs autres études théoriques et expérimentale pour H<sub>2</sub> libre.

Nous observons que ces valeurs sont sensibles au type d'approximations utilisées pour décrire les interactions électron-ion dans la molécule H<sub>2</sub>. Lai et al [37], Jiang et Carter [71], et Kresse et Hafner [73] décrivent l'interaction électron-ion par des potentiels PAW (*Projected Augmented Wave*) différents des pseudo-potentiels Vanderbilt utilisés ici. Toutefois, notre valeur calculée est en accord raisonnable avec les calculs précédents *PAW-GGA* [37, 71, 73] et l'expérience [56].

Nous avons déterminé l'énergie d'adsorption et les paramètres structuraux de l'hydrogène, pour les trois sites d'adsorption de Pt(100) (il suffit de remplacer CH<sub>3</sub> par H dans la figure 3.1) et pour différents taux de couverture obtenus par l'utilisation de différentes tailles de la cellule élémentaire de Pt(100) où l'on adsorbe un ou plusieurs hydrogènes. La cellule élémentaire (2x2), contenant un, deux ou trois atomes d'hydrogène, est utilisée pour des taux de couverture respectifs de 0.25, 0.5 et 0.75. Pour la cellule (2x2), nous avons utilisé la densité de points-k égale à (5x5x1). La cellule élémentaire (1x1), contenant un seul atome d'hydrogène est utilisée pour le taux de couverture de 1, avec une densité de points-k égale à (10x10x1).

Pour ces différents taux de couverture, l'énergie d'adsorption ( $E_{\text{ads}}$ ) de l'hydrogène se calcule à partir de la formule suivante :

$$E_{\text{ads}} = [E_{\text{Pt}} + nE_{\text{H}_2}/2 - E_{\text{nH/Pt}}]/n$$

où  $E_{\text{nH/Pt}}$  représente l'énergie totale du *slab* de Pt(100) après adsorption de n atomes d'hydrogène,  $E_{\text{Pt}}$  l'énergie totale du slab de Pt(100) libre et  $E_{\text{H}_2}$  l'énergie totale de la molécule H<sub>2</sub> isolée.

Dans les phases d'optimisation de l'hydrogène, nous avons trouvé que le site de symétrie 4 est très instable. L'atome H sur ce site se dirige toujours vers le site ponté. Les énergies d'adsorption ( $E_{\text{ads}}$ ) et les paramètres structuraux ( $d_{\text{H-Pt}}$ ) calculés sont représentés dans le tableau 3.5.

| Taux de couverture de H (monocouche) |        | 0.25      | 0.5       | 0.75      | 1.0       |
|--------------------------------------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $E_{\text{ads}}$ (eV)                | Apical | 0.39      | 0.40      | 0.35      | 0.35      |
|                                      | Ponté  | 0.61      | 0.61      | 0.60      | 0.62      |
| $d_{\text{H-Pt}}$ (Å)                | Apical | 1.572 (1) | 1.572 (1) | 1.572 (1) | 1.570 (1) |
|                                      | Ponté  | 1.763 (2) | 1.762 (2) | 1.758 (2) | 1.764 (2) |

**Tableau 3.5 :** *Energies d'adsorption et paramètres structuraux de l'hydrogène adsorbé sur la surface de Pt(100). Les nombres entre parenthèses représentent le nombre de liaisons H-Pt avec cette distance.*

- **Energie d'adsorption**

Nous allons exploiter les résultats de nos calculs en commençant par une analyse de l'énergie d'adsorption. Dans le tableau 3.5, on note que le site ponté est plus stable que le site apical. Petersen et al [29] ont étudié l'adsorption de H/Pt(110) et leurs travaux montrent que le site ponté est plus stable parmi les 11 sites étudiés dans une maille (1x2).

D'autre part, quand on passe d'un taux de couverture de 0.25 à 1, la variation d'énergie d'adsorption est de 0.05 eV pour le site apical et négligeable pour le site ponté.

Pour un taux de couverture de 0.25, Petersen et al [29], étudient l'adsorption de H/Pt(110) et trouvent pour le site ponté une valeur de l'énergie d'adsorption de 0.64 eV. Ce résultat est peu différent de celui que nous avons trouvé. Par contre, la valeur de l'énergie d'adsorption donnée par Petersen et al [29] de 0.53 eV pour le site apical dépasse d'environ 27% celle que nous avons obtenue. Remarquons que l'atome de surface présente une plus basse coordination sur la surface (110) que sur (100). Ceci pourrait expliquer une tendance vers une énergie d'adsorption plus importante sur (110), spécialement pour le site apical où l'interaction Pt-H est très localisée.

Par ailleurs, Ford et al [28] et Légaré [76] ont étudié l'adsorption de H/Pt(111) au taux de couverture de 0.25. Ces travaux présentent des énergies d'adsorption peu différentes. Pour le site apical, Ford et al [28] trouvent 0.46 eV à comparer avec 0.39 eV trouvé dans ce travail. Sur les sites ternaires fcc et hcp, Ford et al [28] et Légaré [76] obtiennent des valeurs respectives 0.45 eV et 0.49 eV pour le fcc, 0.42 eV et 0.45 eV pour le hcp. Pour le site hcp, ces valeurs, comparées aux nôtres pour le site apical, présentent un bon accord. Le même argument concernant la coordination est valable aussi en comparant (100) (coordination 8 en surface) et (111) (coordination 9 en surface).

Expérimentalement, Engstrom et al [65] ont mesuré une énergie de désorption de 0.57 eV dans leur étude de H/Pt(110). D'autre part, dans une étude expérimentale sur l'adsorption de H/Pt(111), Spiewk et al [69] trouvent une énergie d'adsorption de 0.47 eV. Ces résultats (0.47 eV et 0.57 eV) sont compris entre ceux que nous avons calculés, dans ce présent travail, pour les sites apical et ponté.

Nous comparons maintenant nos résultats à ceux effectués sur d'autres métaux de transition. Jiang et Carter [71] effectuent des calculs sur l'adsorption de H/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. Nos résultats sont quantitativement inférieurs à ceux rapportés par ces auteurs [71]. Ceci peut s'expliquer par la nature différente des deux métaux Fe et Pt.

Krekelberg et al [78] ont étudié l'adsorption de H/Ir(111) avec un taux de couverture de 0.25. Sur le site apical qui est le plus stable dans leurs travaux, ils trouvent une énergie d'adsorption de 0.44 eV. Cette valeur est légèrement supérieure comparée à celle que nous avons obtenue pour le site apical.

D'autre part, avec un taux de couverture de 0.25, Greeley et Mavrikakis [72] déterminent une énergie d'adsorption de H/Ni(111) de 0.60 eV pour les sites ternaires. Ce résultat est en bon accord avec celui que nous avons trouvé pour le site ponté.

- **Paramètres structuraux**

Dans les sites apical et ponté les distances H-Pt optimisées sont très différentes. On remarque que le taux de couverture a une influence très limitée sur la distance H-Pt. Pour le site apical la distance H-Pt optimisée est d'environ 1.57 Å. Cette tendance à l'augmentation de la distance avec la coordination au site d'adsorption est conforme au comportement général constaté dans les études expérimentales et théoriques de l'adsorption atomique.

Petersen et al [29], et Ford et al [28] trouvent des valeurs similaires (1.57 Å) dans leurs calculs *DFT-slab* sur l'adsorption de H sur Pt(110) et Pt(111). Par contre, Greeley et Mavrikakis [72] trouvent pour H/Ni(1111) une valeur de 1.47 Å.

Dans le cas du site ponté, nous obtenons une distance H-Pt de 1.76 Å. Cette valeur est en bon accord avec les travaux de Petersen et al [29] qui trouvent un résultat similaire (1.75 Å).

### 3.2.3. Structures électroniques

Après avoir discuté de l'énergie d'adsorption et des paramètres structuraux de H adsorbé sur Pt(100), il est intéressant d'étudier les structures électroniques mises en œuvre dans cette adsorption. Nous nous limiterons dans cette étude à un taux de couverture de 0.25. Dans un premier temps, nous comparerons les structures électroniques de l'hydrogène adsorbé en site apical ou en site ponté avec celles d'un hydrogène de la molécule H<sub>2</sub> libre.

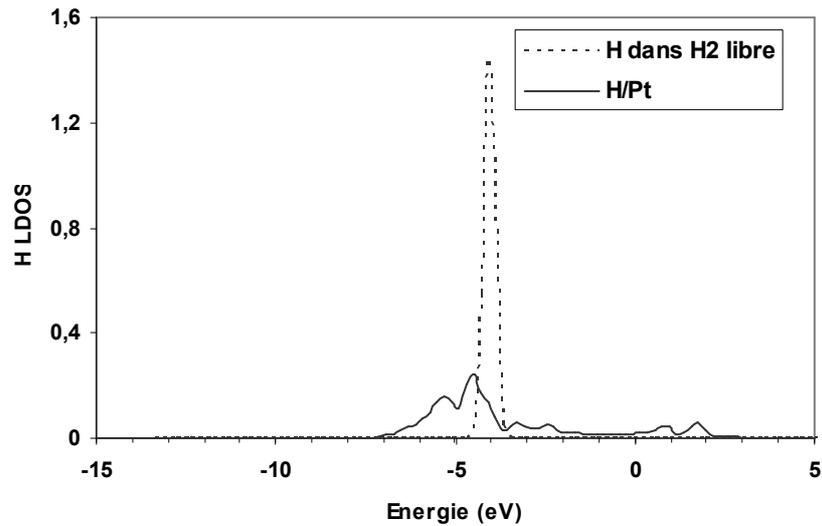
Dans un deuxième temps, nous comparerons les structures électroniques des bandes de Pt de surface pour une adsorption de H en site apical ou en site ponté avec celles des bandes de Pt de la surface propre.

#### 3.2.3.1. Structures électroniques de H

- **Structures électroniques de H en site apical**

Nous discutons d'abord des structures électroniques de l'hydrogène adsorbé en site apical pour un taux de couverture de 0.25. Sur la figure 3.11, nous avons représenté la *LDOS* de la bande 1s de H/Pt et de H dans H<sub>2</sub> libre.

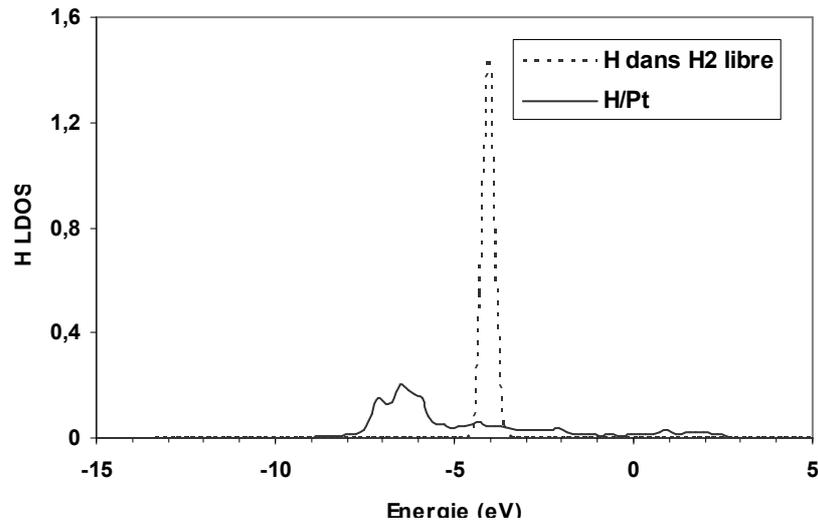
Après l'adsorption, nous remarquons une disparition presque complète de l'intensité du pic à -4 eV. Dans H/Pt, on a des états distribués de façon continue de -7 eV à +3 eV avec des maxima intermédiaires en particulier à -4.5 eV. Ceci s'explique par un fort mélange entre la bande 1s de H et les bandes de Pt de surface, particulièrement s, p<sub>z</sub> et d<sub>z<sup>2</sup></sub>, comme nous le verrons dans l'analyse de la *LDOS* de Pt.



**Figure 3.11** : LDOS projetée sur l'orbitale 1s de H en site apical (en trait continu) et dans  $H_2$  libre (en pointillés). Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.

- **Structures électroniques de H en site ponté**

Sur la figure 3.12, nous présentons la LDOS de l'hydrogène correspondant à H/Pt et H dans  $H_2$  libre. On peut tout de suite remarquer que l'évolution de cette LDOS est similaire à celle du site apical. Après l'adsorption, on a des états distribués de façon quasi continue entre -9 eV et +3 eV. Le même argument concernant le fort mélange 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 et  $p_x$  de Pt, comme nous allons le démontrer dans l'analyse des LDOS de Pt. On peut noter une stabilisation des états de H plus importante que dans le site apical en effet le centre de gravité de la LDOS de H après adsorption dans le site ponté se déplace de 2.26 eV vers les basses énergies par rapport à celle correspondante de H dans  $H_2$  libre, tandis que celui de H dans le site apical se déplace de 0.43 eV vers les basses énergies.



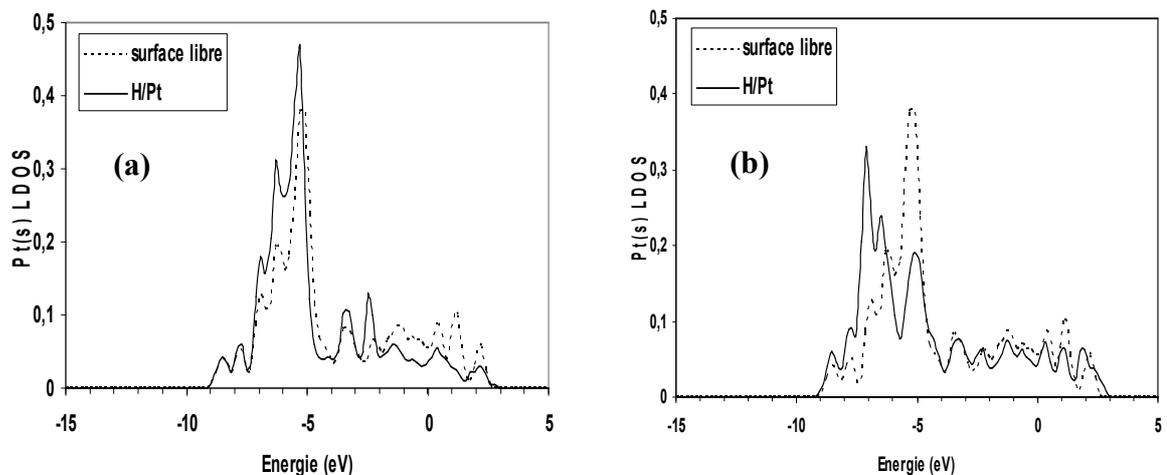
**Figure 3.12 :** LDOS projetée sur l'orbitale 1s de H en site ponté (en trait continu) et H dans H<sub>2</sub> libre (en pointillés). Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.

### 3.2.3.2. Structures électroniques de Pt de surface

Nous avons calculé les LDOS des bandes de Pt de surface. Cependant, nous présentons uniquement celles qui interagissent avec la bande 1s de H lors de l'adsorption de H/Pt(100).

- **Structures électroniques de la bande s de la surface Pt(100) pour H en site apical et en site ponté**

Sur la figure 3.13, nous présentons les LDOS de la bande s du Pt pour la surface propre, et pour H/Pt avec H en site apical (Fig. 3.13-a) et H en site ponté (Fig. 3.13-b).



**Figure 3.13.** LDOS projetée sur l'orbitale  $s$  de Pt (a) : H en site apical, (b) : H en site ponté. Les traits pleins représentent les états après adsorption. Les traits en pointillés sont ceux de la surface propre. Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.

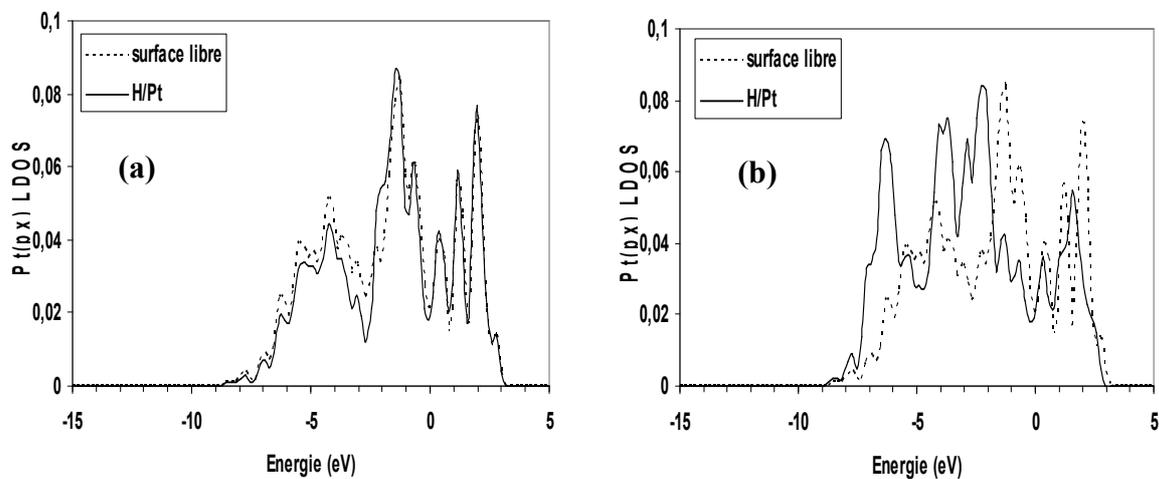
En examinant la LDOS de la figure 3.13-a correspondant à H en site apical, nous remarquons l'apparition des résonances qui se caractérisent par l'augmentation des intensités des pics à -7 eV, -6.3 eV, -5.3 eV, -3.3 eV et -2.5 eV. L'apparition de ces résonances s'explique par un mélange entre la bande  $s$  de Pt et la bande  $1s$  de H. De plus, on note une diminution du nombre d'états à partir de -2 eV jusqu'au dessus de niveau de Fermi par rapport à la surface propre.

Dans le cas où H est en site ponté (Fig. 3.13-b), la LDOS de Pt( $s$ ) est très modifiée. On note non seulement un déplacement du centre de gravité de cette bande vers les basses énergies, mais aussi l'apparition des résonances à -7 eV et -6.5 eV. Ceci s'explique par un fort mélange entre la bande  $s$  de Pt et la bande  $1s$  de H. Rappelons que le site ponté est le plus stable.

L'interaction de la bande  $1s$  de H avec la bande de Pt( $s$ ) est plus forte dans le cas de H en site ponté que dans le cas de H en site apical.

- Structures électroniques de la bande  $p_x$  de la surface Pt(100) pour H en site apical et en site ponté

Sur la figure 3.14, nous trouvons que la densité des états locale  $p_x$  correspondant à H en site ponté est nettement modifiée par rapport à celle de H en site apical. Sur cette *LDOS*, nous observons que les pics situés vers -2 eV, -4 eV et -6.3 eV augmentent en intensité et en largeur. Ce sont de nouveaux états électroniques issus des résonances avec l'état 1s de H. Par contre, sur la *LDOS* de H en site apical on observe une faible interaction de la bande Pt( $p_x$ ) avec la bande H(1s).

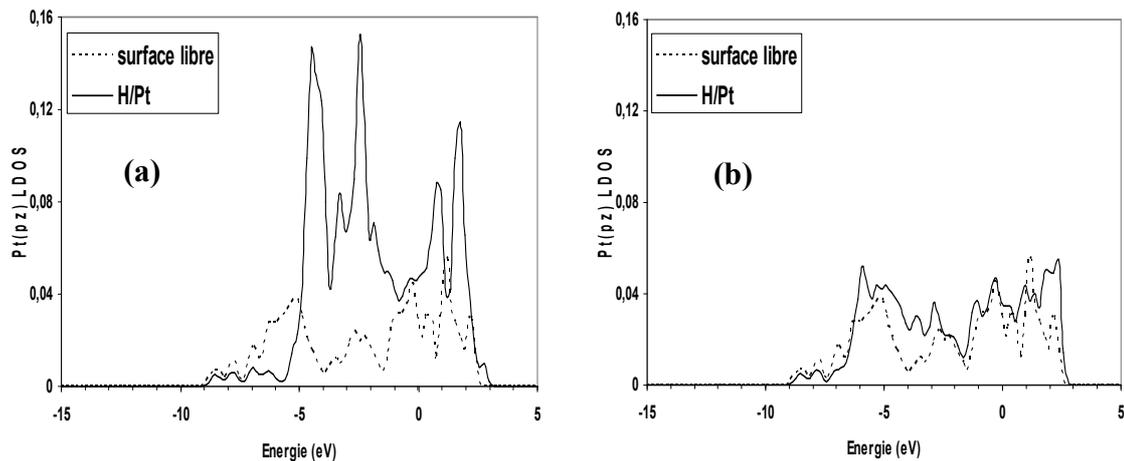


**Figure 3.14 :** *LDOS* projetée sur l'orbitale  $p_x$  de Pt (a) : H en site apical, (b) : H en site ponté. Les traits pleins (en pointillés) représentent les états sous l'adsorption (libre). Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.

- Structures électroniques de la bande  $p_z$  de la surface Pt(100) pour H en site apical et en site ponté

La figure 3.15 représente la *LDOS* de la bande  $p_z$ . Nous remarquons que, pour H en site apical (Fig. 3.15-a), la bande est fortement modifiée lorsque nous la comparons à celle de la surface nue. L'interaction de cette bande avec l'hydrogène induit des pics intenses à -4.5 eV, -2.5 eV, +0.75 eV et +1.75 eV. Ce sont des résonances dues au mélange de la bande Pt( $p_z$ ) avec la bande H(1s). Par contre, lorsque H est en site ponté (Fig. 3.15-b), la bande  $p_z$  est

légèrement modifiée. Nous notons une légère augmentation de la *LDOS* de cette bande entre -6.3 eV et -2.5 eV d'une part, et au dessus du niveau de Fermi d'autre part. L'interaction de la bande  $p_z$  avec l'hydrogène est plus faible en site apical qu'en site ponté.



**Figure 3.15 :** *LDOS* projetée sur l'orbitale  $p_z$  de Pt (a) : H en site apical, (b) : H en site ponté. Les traits pleins (en pointillés) représentent les états sous l'adsorption (libre). Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.

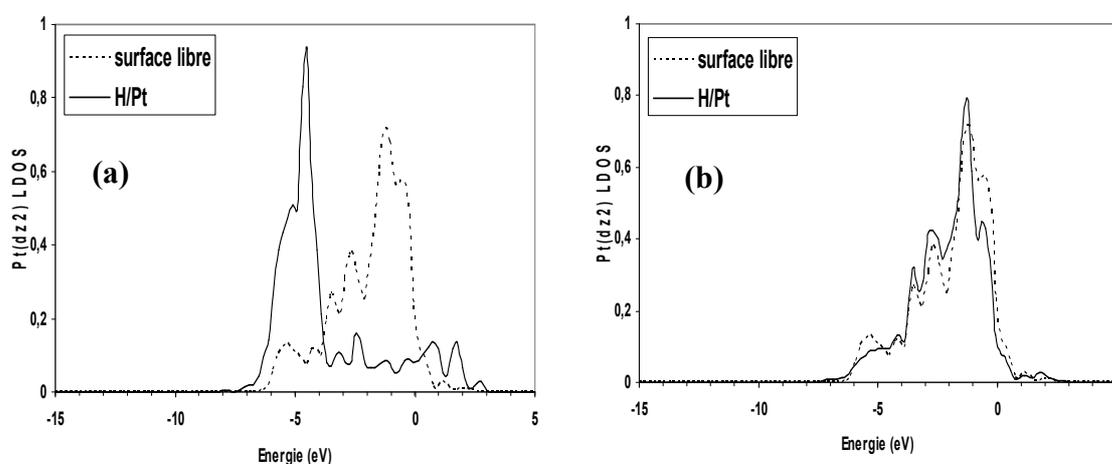
- **Structures électroniques de la bande  $d_{z^2}$  de la surface Pt(100) pour H en site apical et en site ponté**

Les bandes d des atomes de Pt sont examinées dans la suite. Nous ne représentons que la *LDOS* de la bande  $d_{z^2}$  (voir figure 3.16) qui interagit avec la bande H(1s).

Quand H est en site apical (Fig. 3.16-a), nous observons une forte modification de la structure électronique de cette bande. Elle se décale vers les plus basses énergies de manière que son centre de gravité passe de -1 eV (pour la surface libre) à -5 eV (pour H en site apical).

On s'aperçoit que la résonance à -5 eV est due à l'interaction avec la bande 1s de l'hydrogène. De plus, la bande  $d_{z^2}$  a une distribution d'états quasi continue de -3.5 eV à + 3 eV.

Sur la figure 3.16-b représentant la *LDOS* de la bande  $d_{z^2}$  correspondant à H en site ponté, nous voyons que cette bande est peu modifiée. L'interaction de la bande Pt( $d_{z^2}$ ) avec celle de H(1s) est plus forte en site apical qu'en site ponté.



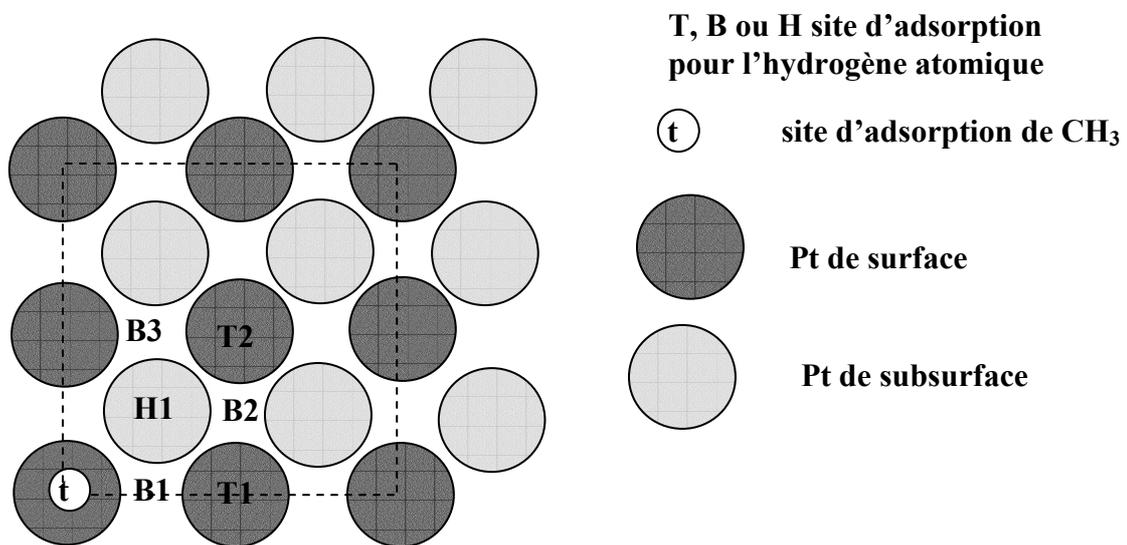
**Figure 3.16 :** *LDOS* projetée sur l'orbitale  $d_{z^2}$  de Pt (a) : H en site apical, (b) : H en site ponté. Les traits pleins (en pointillés) représentent les états sous l'adsorption (libre). Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.

### 3.3. COADSORPTION DE CH<sub>3</sub> ET H SUR Pt(100)

Au paragraphe 3.1.2, nous avons vu que le radical méthyle s'adsorbe uniquement en site apical sur la surface de Pt(100). En outre, nos calculs d'optimisation ont révélé que l'hydrogène s'adsorbe sur les sites apical et ponté. La coadsorption de CH<sub>3</sub> et H est l'étape ultime qui prépare la dissociation de CH<sub>4</sub> en CH<sub>3</sub> + H.

### 3.3.1. Géométrie, site de préférence et énergie d'adsorption

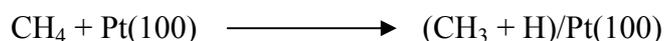
Nous avons étudié la coadsorption de  $\text{CH}_3$  et H avec les mêmes critères de convergence des calculs précédents. Le  $\text{CH}_3$  s'adsorbe sur le site apical et nous cherchons à déterminer les sites de coadsorption de l'hydrogène. La figure 3.17 représente différents sites de coadsorption de  $\text{CH}_3$  et H.



**Figure 3.17 :** Sites de coadsorption de  $\text{CH}_3$  et H. Plusieurs configurations sont présentées : un site  $t$  pour le méthyle (représenté par un cercle blanc) et des sites apical [ $T_x(x=1,2)$ ], ponté [ $B_x(x=1-3)$ ] ou symétrie 4 (H1) pour l'hydrogène atomique.

Dans l'optimisation du système  $(\text{CH}_3+\text{H})/\text{Pt}(100)$ , nous avons trouvé que l'hydrogène initialement sur le site H1 ou le site T1 se dirige toujours vers le site B2. Ceci signifie l'absence de minima d'énergie sur les sites d'adsorption H1 et T1, et implique une barrière limitée pour la diffusion de l'hydrogène au site d'adsorption B2.

La coadsorption du méthyle avec l'hydrogène permet d'évaluer la variation d'énergie d'adsorption dans la réaction de dissociation de CH<sub>4</sub> :



Nous avons calculé cette variation d'énergie d'adsorption ( $\Delta E_{\text{ads}}$ ) de la réaction à partir de l'équation suivante :

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{Pt}} + E_{\text{CH}_4} - E_{(\text{CH}_3+\text{H})/\text{Pt}}$$

où  $E_{(\text{CH}_3+\text{H})/\text{Pt}}$  et  $E_{\text{Pt}}$  représentent respectivement les énergies totales de la surface de Pt(100) avec ou sans adsorbat, tandis que  $E_{\text{CH}_4}$  est l'énergie totale de la molécule libre de CH<sub>4</sub> calculée au Chapitre 2.

Les variations d'énergie d'adsorption calculées dans la réaction dissociative de CH<sub>4</sub> sont rassemblées dans le tableau 3.6.

| CH <sub>3</sub> (t) – H(B1) | CH <sub>3</sub> (t) – H(B2) | CH <sub>3</sub> (t) – H(B3) | CH <sub>3</sub> (t) – H(T2) |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0.023                       | 0.196                       | 0.193                       | 0.016                       |

**Tableau 3.6.** Variation d'énergie d'adsorption ( $\Delta E_{\text{ads}}$  en eV) pour l'adsorption dissociative en fonction des sites de coadsorption des fragments CH<sub>3</sub> et H.

Dans le tableau 3.6, nous remarquons que ces énergies d'adsorption sont positives. Ceci signifie que les fragments sont stables quand ils sont coadsorbés. Les configurations CH<sub>3</sub>(t) – H(B1) et CH<sub>3</sub>(t) – H(T2) ont des valeurs d'énergie d'adsorption très faibles, alors que la paire CH<sub>3</sub>(t) – H(B2) est plus stable,

Dans le tableau 3.7, nous présentons les paramètres géométriques de CH<sub>3</sub> et H dans les différents sites de coadsorption. Sur ce tableau, nous remarquons que les géométries du radical méthyle sont légèrement modifiées par rapport à l'adsorption de CH<sub>3</sub> seul (voir tableau 3.2 au paragraphe 3.1.2), lorsque l'hydrogène se trouve dans le site B1, i.e. le méthyle et l'hydrogène s'adsorbent respectivement sur le site apical et ponté par rapport au même atome de Pt. Dans cette configuration CH<sub>3</sub>(t)-H(B1), le méthyle se stabilise avec trois atomes

d'hydrogènes inéquivalents avec des angles H-C-H de 110.8°, 111.0° et 111.2°. Dans le cas des autres configurations, les angles sont égaux à 111.2°. C'est pratiquement la même valeur que dans le cas de l'adsorption de CH<sub>3</sub> seul. Quant aux longueurs de liaison C-H, elles sont quantitativement égales (1.096 Å) quelque soit la configuration.

D'autre part, l'analyse de la distance verticale entre l'atome de carbone de CH<sub>3</sub> et la surface montre que quand l'hydrogène est en site B1, le CH<sub>3</sub> est plus proche de la surface ( $Z_{C\text{-surface}} = 2.057$  Å) que lorsqu'il est dans les autres sites qui se caractérisent par une distance du même ordre de grandeur ( $Z_{C\text{-surface}} = 2.074$  Å). Ceci peut être expliqué par une forte interaction répulsive entre le méthyle et l'hydrogène (B1) qui se traduit au niveau du carbone par un léger déplacement par rapport au site apical comme on peut le remarquer sur la figure 3.18.

|                           | H-C-H (°)<br>(CH <sub>3</sub> ) | C-H (Å)<br>(CH <sub>3</sub> ) | H-Pt (Å)             | Z <sub>C-surface</sub> (Å) |
|---------------------------|---------------------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------------|
| CH <sub>3</sub> (t)-H(B1) | 110.8(1), 111.0(1),<br>111.2(1) | 1.096(2)<br>1.095             | 1.724(1)<br>1.757(1) | 2.057                      |
| CH <sub>3</sub> (t)-H(B2) | 111.2(3)                        | 1.096(2)<br>1.097             | 1.742(1)<br>1.778(1) | 2.071                      |
| CH <sub>3</sub> (t)-H(B3) | 111.2(3)                        | 1.096(3)                      | 1.740(1)<br>1.778(1) | 2.074                      |
| CH <sub>3</sub> (t)-H(T2) | 111.2(3)                        | 1.096(2)<br>1.097             | 1.573(1)             | 2.076                      |

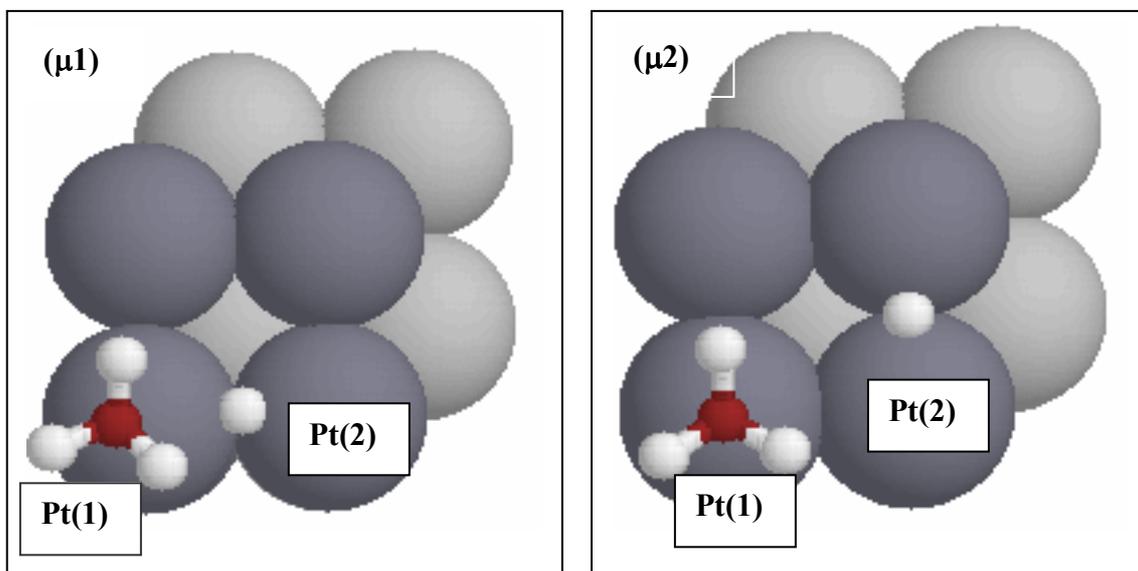
**Tableau 3.7 :** Paramètres géométriques de CH<sub>3</sub> et H coadsorbés sur Pt(100). La distance H-Pt est entre l'hydrogène atomique et le Pt le plus proche.  $Z_{C\text{-surface}}$  correspond à la distance verticale entre l'atome de carbone et la surface de Pt. Le nombre entre parenthèses représente le nombre de liaisons avec cette longueur ou le nombre d'angles avec la même valeur. La dernière colonne du tableau présente la distance entre le carbone de CH<sub>3</sub> et la surface de Pt.

### 3.3.2. Structures électroniques

Nous avons calculé les *LDOS* des configurations marquées dans le tableau 3.7. Cependant, nous présentons uniquement les configurations  $\text{CH}_3(t)\text{-H(B1)}$  et  $\text{CH}_3(t)\text{-H(B2)}$  vu que les *LDOS* des deux autres sont proches de celles de  $\text{CH}_3/\text{Pt}(100)$  (voir paragraphe 3.1.3) puisque l'hydrogène en coadsorption avec  $\text{CH}_3$  est très éloigné des atomes de Pt considérés dans cette analyse. Les configurations  $\text{CH}_3(t)\text{-H(B1)}$  et  $\text{CH}_3(t)\text{-H(B2)}$  [voir figure 3.18] seront notées, respectivement, ( $\mu 1$ ) et ( $\mu 2$ ) pour plus de simplicité.

- Structures électroniques des Pt de surface

Nous analysons les *LDOS* sur l'atome de Pt sous le méthyle et sur l'un des Pt à coté de l'hydrogène.

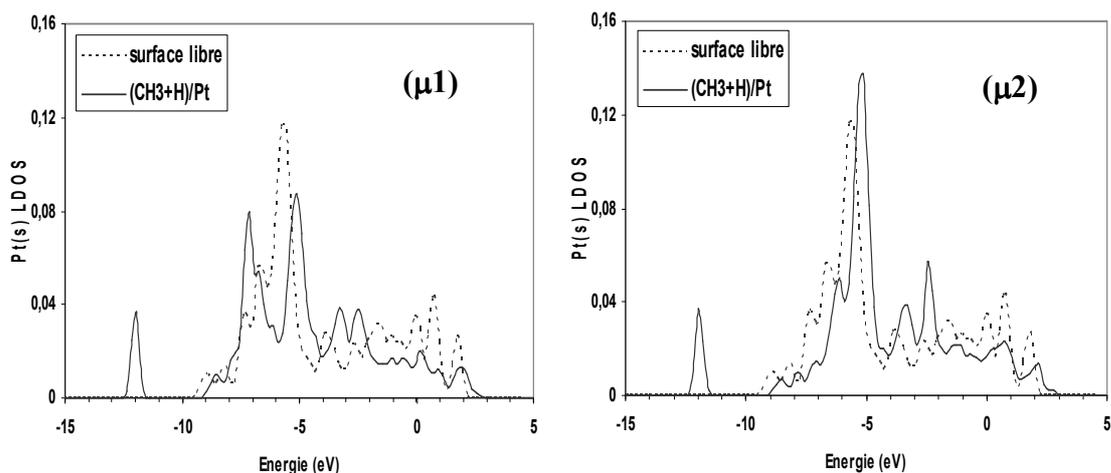


**Figure 3.18 :** Deux sites de coadsorption de  $\text{CH}_3$  et H. ( $\mu 1$ ) correspond à la configuration  $\text{CH}_3(t)\text{-H(B1)}$  et ( $\mu 2$ ) représente la configuration  $\text{CH}_3(t)\text{-H(B2)}$ . Les grosses sphères sombres sont les atomes de Pt de surface et les claires des atomes de deuxième couche.

- **Structures électroniques de l'atome Pt(1)**

Dans un premier temps, nous examinons les *LDOS* de l'atome Pt(1). Sur la figure 3.19 nous présentons l'évolution des densités d'états de la bande s pour les configurations ( $\mu 1$ ) et ( $\mu 2$ ) étudiées.

L'analyse des densités d'états locales montre que la *LDOS* de la configuration ( $\mu 2$ ) a un aspect proche de celui de  $\text{CH}_3$  adsorbé seul sur la surface Pt(100) (voir figure 3.8). Celle-ci se caractérise par l'apparition d'un pic à -12 eV. La position de ce pic est à la même énergie que celle des *LDOS* de l'orbitale 1s des hydrogènes et de l'orbitale 2s du carbone dans le méthyle (voir figures 3.4 et 3.5). On peut donc considérer que l'apparition de cette résonance à -12 eV est due essentiellement à un mélange entre la bande s de Pt(1) et les orbitales C(2s) et H(1s) de  $\text{CH}_3$ . Donc, dans le cas considéré ici, l'interaction Pt(1)- $\text{CH}_3$  domine l'interaction Pt(1)-H.

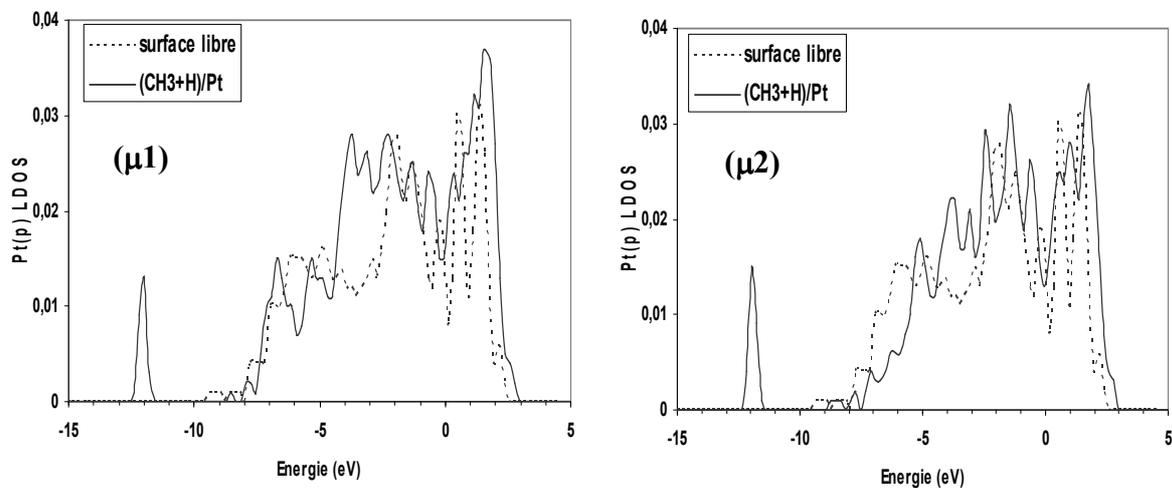


**Figure 3.19 :** *LDOS* projetée sur l'orbitale s de l'atome de Pt(1) sous  $\text{CH}_3$ . ( $\mu 1$ ) correspond à la configuration  $\text{CH}_3(t)\text{-H(B1)}$  et ( $\mu 2$ ) à la configuration  $\text{CH}_3(t)\text{-H(B2)}$ . Les courbes en pointillés sont pour la surface Pt(100) pure et celles en traits continus pour la surface en liaison avec  $\text{CH}_3\text{+H}$ . Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.

Sur la *LDOS* de la configuration ( $\mu_1$ ), on note que le même type de résonance apparaît à -12 eV comme dans le cas de la *LDOS* de la configuration ( $\mu_2$ ). Ceci suppose un mélange entre la bande s de Pt(1) et les orbitales de CH<sub>3</sub>. Mais on peut surtout noter que cette structure est maintenant dédoublée entre -10 eV et -4 eV avec l'apparition de deux pics vers -7 eV et -5 eV. L'aspect de la *LDOS* de -8 eV jusqu'au dessus du niveau de Fermi rappelle le comportement général constaté dans l'étude des *LDOS* de H/Pt particulièrement dans l'adsorption de H en site ponté (voir figure 3.13.b). Ces résonances constatées à -7 eV et -5 eV s'expliquent en terme d'interaction dominante entre la bande s de Pt(1) et l'orbitale 1s de H.

Sur la figure 3.20 nous présentons les densités d'états locales de la bande p de l'atome Pt(1) dans les deux configurations ( $\mu_1$ ) et ( $\mu_2$ ).

On peut tout de suite remarquer qu'il y apparition, dans les deux configurations, d'un pic localisé à -12 eV, comme dans le cas de la bande s (figure 3.19). Nous retrouvons ainsi le pic de résonance due à l'interaction dominante Pt(p)-méthyle.

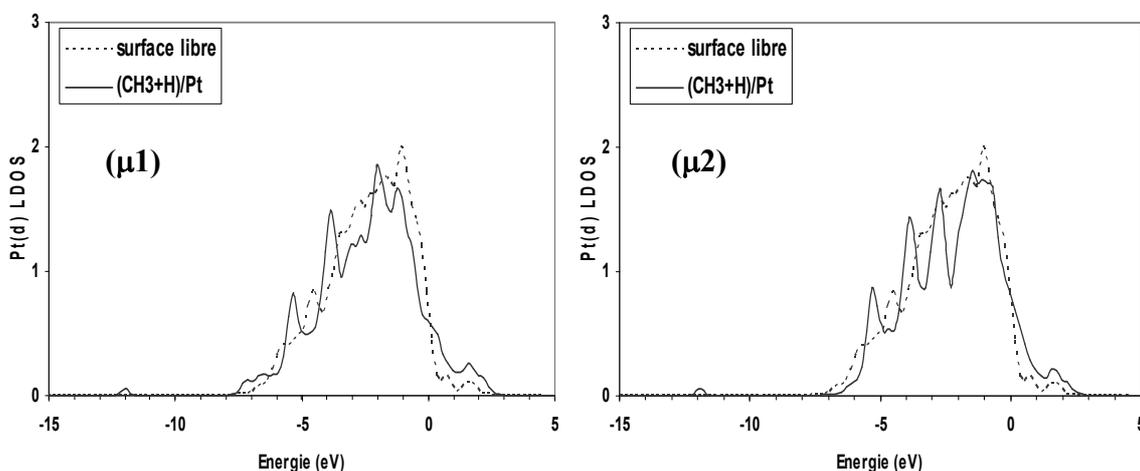


**Figure 3.20 :** Densités d'états locales sur la bande p de l'atome de Pt(1) sous CH<sub>3</sub>. ( $\mu_1$ ) correspond à la configuration CH<sub>3</sub>(t)-H(B1) et ( $\mu_2$ ) à la configuration CH<sub>3</sub>(t)-H(B2). Les courbes en pointillés sont pour la surface Pt(100) pure et celles en traits continus pour la surface en liaison avec CH<sub>3</sub>+H. Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.

D'autre part, de -9 eV à +3 eV on observe une modification des *LDOS* dans les deux configurations. La bande p dans la configuration ( $\mu 1$ ) voit un pic large de la *LDOS* apparaître à +1.5 eV et augmenter ses contributions entre -4.5 eV et -1.5 eV par rapport à la surface nue. La forme générale de cette *LDOS* entre -9 eV et +3 eV rappelle celle que nous avons examinée dans le cas de *LDOS* de Pt( $p_x$ ) lors de l'adsorption de H en site ponté (voir figure 3.14-b). Dans le même intervalle d'énergie, une résonance apparaît vers -6.5 eV due à un mélange entre la bande H(1s) et la bande 1s de Pt(1).

Nous allons, pour terminer, nous intéresser aux densités d'états locales des orbitales d de Pt(1) dans les configurations ( $\mu 1$ ) et ( $\mu 2$ ) [voir figure 3.21].

On peut remarquer que dans les deux configurations, il y a apparition des nouveaux états localisés à -12 eV. Cette résonance s'explique par un mélange entre les orbitales H(1s) et C(2s) du méthyle et la bande d de platine. D'autre part, au niveau de Fermi, la  $\mu 2$  a une densité d'états locale (0.84 états/eV) plus importante que celle (0.61 états/eV) de la  $\mu 1$ . On peut aussi noter que les deux configurations se caractérisent par l'apparition des pics d'intensité plus nombreux entre -6 eV et -1 eV. Comparée à la configuration ( $\mu 2$ ), la configuration ( $\mu 1$ ) a de nouveaux états entre -8 eV et -6 eV. Ceci s'explique par l'interaction H(1s)-Pt(1).

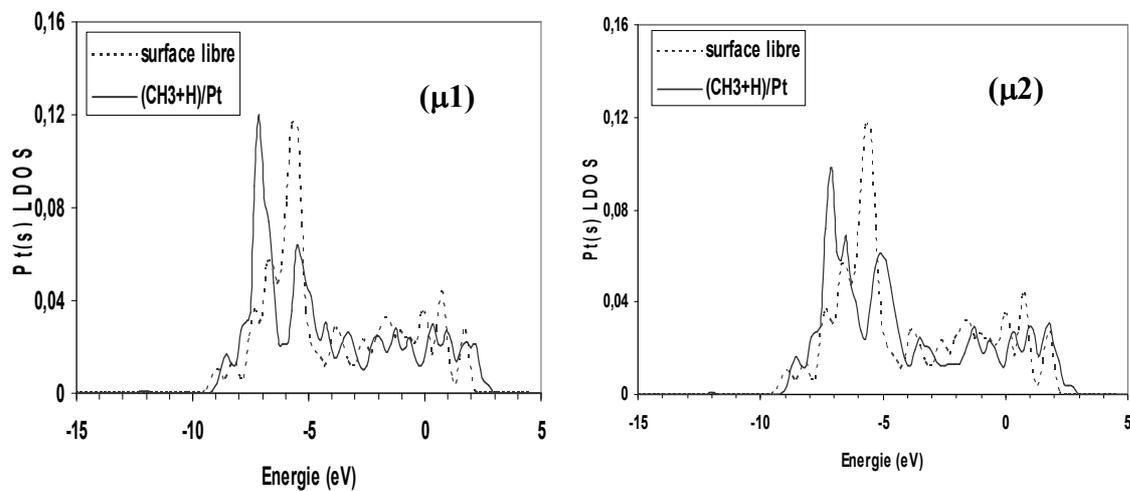


**Figure 3.21.** Densités d'états locales sur la bande d de l'atome de Pt(1) sous  $CH_3$ . ( $\mu 1$ ) correspond à la configuration  $CH_3(t)$ -H(B1) et ( $\mu 2$ ) à la configuration  $CH_3(t)$ -H(B2). Les courbes en pointillés sont pour la surface Pt(100) pure et celles en traits continus pour la surface en liaison avec  $CH_3+H$ . Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.

- **Structures électroniques de l'atome Pt(2)**

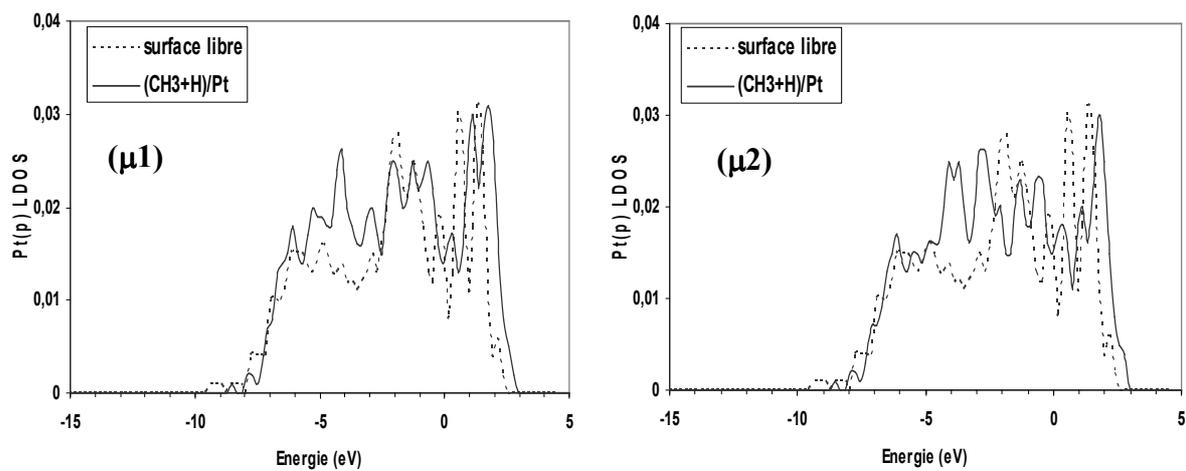
Nous nous intéressons maintenant à l'étude des *LDOS* d'un autre atome de Pt pour voir comment la coadsorption de CH<sub>3</sub> et H affecte les structures électroniques des Pt de surface. Nous discutons des *LDOS* de l'atome Pt(2) (voir figure 3.18).

Sur la figure 3.22, nous présentons la *LDOS* de la bande s de Pt(2) des configurations ( $\mu 1$ ) et ( $\mu 2$ ). On peut noter que le pic à -12 eV présent dans la *LDOS* de l'orbitale s de Pt(1) (figure 3.19) a disparu dans les deux configurations. Ceci montre une interaction moins forte Pt(2)-CH<sub>3</sub>. A partir de -9 eV jusqu'à +3 eV, nous constatons que l'aspect général de la *LDOS* de la configuration  $\mu 2$  (Fig. 3.22- $\mu 2$ ) est similaire à celle obtenue dans l'adsorption de l'hydrogène seul en site ponté (voir figure 3.13-b). Cette modification de la *LDOS* est donc dominée essentiellement par l'interaction Pt(2)-hydrogène avec l'apparition d'une résonance plus marquée à vers -7 eV. La même résonance apparaît aussi vers -7 eV avec un pic plus intense dans la configuration  $\mu 1$  (Fig. 3.22- $\mu 1$ ).



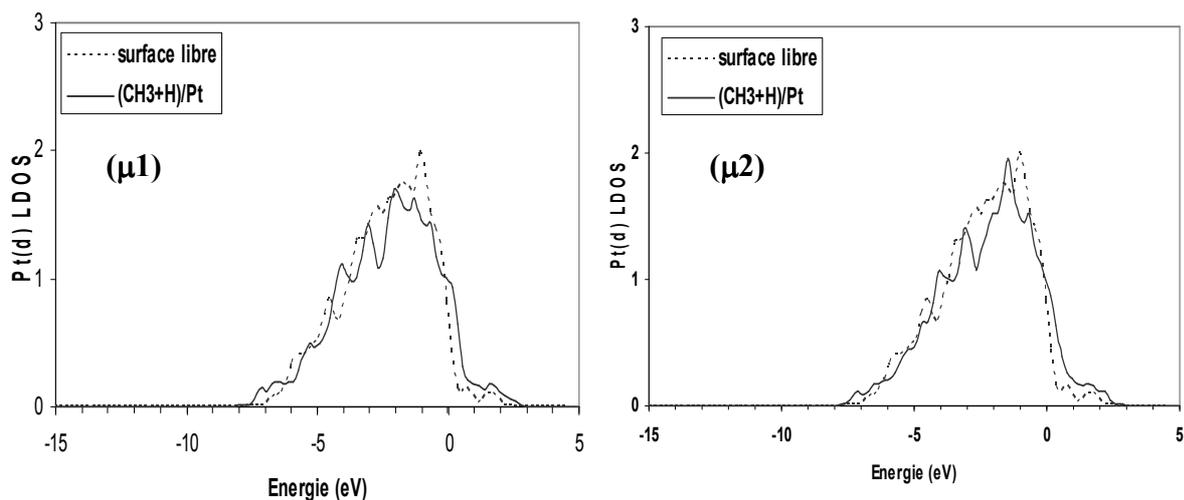
**Figure 3.22 :** Densités d'états locales sur l'orbitale s de l'atome Pt(2) proche de H. ( $\mu 1$ ) correspond à la configuration CH<sub>3</sub>(t)-H(B1) et ( $\mu 2$ ) à la configuration CH<sub>3</sub>(t)-H(B2). Les courbes en pointillés sont pour la surface Pt(100) pure et celles en traits continus pour la surface en liaison avec CH<sub>3</sub>+H. Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.

Nous allons maintenant discuter de la *LDOS* de la bande p de Pt(2). Nous présentons sur la figure 3.23 les densités d'états des deux configurations ( $\mu_1$ ) et ( $\mu_2$ ). On peut tout de suite constater que le pic vers -12 eV présent dans la *LDOS* de l'orbitale p de Pt(1) (voir figure 3.20) a disparu. Il n'existe plus d'interaction forte entre le méthyle et l'orbitale p de Pt(2). Dans le cas de la configuration  $\mu_2$  (Fig. 3.23- $\mu_2$ ), on note des résonances vers -6 eV, -4 eV et -2.5 eV. Quant à la configuration  $\mu_1$  (Fig. 3.23- $\mu_1$ ), on voit apparaître une résonance avec un pic plus intense vers -4 eV.



**Figure 3.23.** Densités d'états locales sur les orbitales p de l'atome Pt(2) proche de H. ( $\mu_1$ ) correspond à la configuration  $CH_3(t)-H(B1)$  et ( $\mu_2$ ) à la configuration  $CH_3(t)-H(B2)$ . Les courbes en pointillés sont pour la surface Pt(100) pure et celles en traits continus pour la surface en liaison avec  $CH_3+H$ . Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.

Nous avons enfin calculé la LDOS de la bande d de Pt(2). Les courbes de variation de densité électronique des configurations ( $\mu_1$ ) et ( $\mu_2$ ) sont présentées dans la figure 3.24. Encore une fois, ces *LDOS* sont modifiées comparées à celles de la surface nue. On note que sur la configuration  $\mu_1$  (Fig. 3.24- $\mu_1$ ) le pic de la *LDOS* à -0.5 eV diminue, mais la largeur à mi-hauteur augmente. L'interaction  $(CH_3+H)-Pt$  induit une augmentation du nombre d'états de la bande d au dessus du niveau de Fermi.



**Figure 3.24 :** Densités d'états locales sur les orbitales d de l'atome Pt(2) proche de H. ( $\mu_1$ ) correspondant à la configuration  $\text{CH}_3(t)\text{-H(B1)}$  et ( $\mu_2$ ) à la configuration  $\text{CH}_3(t)\text{-H(B2)}$ . Les courbes en pointillés sont pour la surface Pt(100) pure et celles en traits continus pour la surface en liaison avec  $\text{CH}_3\text{+H}$ . Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres coïncident.

### 3.4. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'adsorption du méthyle, de l'hydrogène et à la coadsorption du méthyle et de l'hydrogène, afin de préparer la dissociation du méthane.

Nous avons, tout d'abord, étudié l'adsorption du  $\text{CH}_3$  sur Pt(100). Nos calculs ont montré que le radical méthyle est instable sur les sites de symétrie 4 et ponté et se dirige, par optimisation, vers le site apical. La préférence du site apical sur la surface Pt(111) et Pt(110) a été trouvée, respectivement, par Ford et al [28] et Petersen et al [29]. La valeur de l'énergie d'adsorption trouvée (2.60 eV) sur ce site apical est quantitativement en bon accord avec celle de Petersen et al [29]. Après adsorption, la distance C-Pt est de 2.08 Å. Les angles H-C-H de  $\text{CH}_3/\text{Pt}$  sont de  $111.1^\circ$ , très proches de ceux du méthane en phase gaz ( $109.5^\circ$ ). Ceci montre que  $\text{CH}_3$  passe d'un état d'hybridation  $\text{sp}_2$  à  $\text{sp}_3$  lorsqu'il s'adsorbe. L'analyse de la densité d'états locale montre qu'il existe essentiellement une interaction forte entre l'orbitale  $3a_1$  et la

bande  $d_{z^2}$  de Pt de surface. C'est ainsi que les pics dans la *LDOS* de  $\text{CH}_3/\text{Pt}$  sont diminués par rapport ceux de  $\text{CH}_3$  libre. Par conséquent, nous concluons qu'une interaction chimique existe entre le méthyle et la surface. Ce résultat confirme celui de Michaelides et Hu [34], Xiao et Xie [46], et Petersen et al [29] qui ont étudié, respectivement, les systèmes  $\text{CH}_3/\text{Ni}(111)$ ,  $\text{CH}_3/\text{Rh}(111)$  et  $\text{CH}_3/\text{Pt}(110)$ .

Dans notre étude, nous avons aussi mis en évidence que l'hydrogène en site de symétrie 4 est instable et se dirige, par optimisation, vers le site ponté. Quand on passe d'un taux de couverture de 0.25 à 1, la variation d'énergie d'adsorption est de 0.05 eV pour le site apical et négligeable pour le site ponté. Nous avons trouvé des énergies d'adsorption en accord avec les données théoriques et expérimentales de nombreux groupes [28, 29, 65, 69, 76].

Par ailleurs, nous avons étudié la coadsorption du méthyle et l'hydrogène. Nous trouvons des valeurs positives de la variation de l'énergie d'adsorption dans l'adsorption dissociative du méthane : il existe, de ce fait, une stabilité des fragments  $\text{CH}_3$  et H coadsorbés.

Nous avons enfin constaté que la coadsorption du méthyle avec l'hydrogène ne modifie pas sensiblement les *LDOS* de  $\text{CH}_3$  et H, en comparaison avec celles que nous avons analysées dans l'adsorption de  $\text{CH}_3$  seul et celle de H seul.

## Bibliographie

- [1] F. Steinbach, J. Kiss, R. Krall, Surf. Sci. **157**, 401(1985).
- [2] S.T. Ceyer, J.D. Beckerle, M.B. Lee, S.L. Tang, Q.Y. Yang, M.A. Hines, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 501(1987).
- [3] M.P. Kaminsky, N. Winograd, G.L. Geoffroy, M.A. Vannice, J. Am. Chem. Soc. **108**, 1315 (1986).
- [4] C.-M. Chiang, T.H. Wentzlaff, B.E. Bent, J. Chem. Phys. **96**, 1836 (1992).
- [5] C.-M. Chiang, B.E. Bent, Surf. Sci. **279**, 79 (1992).
- [6] J.-L. Lin, B.E. Bent, J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 2202 (1992).
- [7] J.-L. Lin, B.E. Bent, Chem. Phys. Lett. **194**, 208 (1992).
- [8] Z.M. Liu, S. Akhter, B. Roop, J.M. White, J. Am. Chem. Soc. **110**, 8708 (1988).
- [9] M.A. Hendersen, G.E. Mitchell, J.M. White, Surf. Sci. **184**, L325 (1987).
- [10] D.J. Oakes, M.R.S. McCousta, M.A. Chesters, Faraday Discuss. **96**, 325 (1993).
- [11] F. Zaera, Chem. Rev. **95**, 2651(1995).
- [12] F. Zaera, Surf. Sci. **262**, 335 (1992).
- [13] F. Zaera, H. Hoffmann, J. Phys. Chem. **95**, 6297 (1991).
- [14] F. Zaera, Catal. Lett. **11**, 95 (1991).
- [15] F. Zaera, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 640 (1989).
- [16] D.H. Fairbrother, X.D. Peng, R. Viswanathan, P.C. Stair, M. Trenary, J. Fan, Surf. Sci. Lett. **285**, L 455 (1993).
- [17] R.M. Gavin, J. Reutt, E.L. Muettertides, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **78**, 3981(1981).
- [18] C. Minot, M.A. van Hove, G.A. Somorjai, Surf. Sci. **127**, 441 (1983).
- [19] H. Yang, J.L. Whitten, J. Am. Chem. Soc. **113**, 6442 (1991).
- [20] A.D. Koster, R.A. van Santen, J. Catal. **127**, 141 (1991).
- [21] C. Zheng, Y. Apeloig, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **110**, 749 (1988).
- [22] C.-T. Au, C.-F. Ng, M.S. Liao, J. Catal. **185**, 12 (1999).
- [23] J. Kua, W.A., III Goddard, J. Phys. Chem. B **102**, 9492 (1998).
- [24] G. Papoian, J.K. Nørkov, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **122**, 4129 (2000).
- [25] J. Kua, W.A., III Godard, J. Phys. Chem. B **103**, 2318 (1999).
- [26] R.M. Watwe, B.E. Spiewak, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, J. Catal. **180**, 184 (1998).
- [27] A. Michaelides, P. Hu, J. Chem. Phys. **114**, 2523 (2001).

- [28] D.C. Ford, Y. Xu, M. Mavrikakis, *Surf. Sci.* **587**, 159 (2005).
- [29] M.A. Petersen, S.J. Jenkins, D.A. King, *J. Phys. Chem. B* **108**, 5909 (2004).
- [30] P.E.M. Siegbahn, I. Panas, *Surf. Sci.* **240**, 37 (1990).
- [31] H. Yang, J.L. Whitten, *Surf. Sci.* **255**, 193 (1991).
- [32] H. Burghgraef, A.P.J. Jansen, R.A. van Santen, *Surf. Sci.* **324**, 345 (1995).
- [33] A. Michaelides, P. Hu, *Surf. Sci.* **437**, 362 (1999).
- [34] A. Michaelides, P. Hu, *J. Chem. Phys.* **112**, 8120 (2000).
- [35] J. Schule, P. Siegbahn, U. Wahlgren, *J. Chem. Phys.* **89**, 6982 (1988).
- [36] M.F. Haroun, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (en préparation).
- [37] W. Lai, D. Xie, D.H. Zhang, *Surf. Sci.* **594**, 83 (2005).
- [38] T.H. Upton, *J. Vac. Sci. Technol.* **20**, 527 (1982).
- [39] S.E. Wonchoba, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem.* **102**, 6842 (1998).
- [40] J. -F. Paul, P. Sautet, *J. Phys. Chem. B* **102**, 1578 (1998).
- [41] B. Bertani, C. Cavallotti, M. Massi, S. Carrà, *J. Phys. Chem. A* **104**, 11390 (2000).
- [42] C.J. Zhang, P. Hu, *J. Chem. Phys.* **116**, 382 (2002).
- [43] I.M. Ciobîcà, F. Frechard, R.A. van Santen, A.W. Kleyn, J. Hafner, *Chem. Phys. Lett.* **311**, 185 (1999).
- [44] I.M. Ciobîcà, F. Frechard, R.A. van Santen, A.W. Kleyn, J. Hafner, *J. Phys. Chem. B* **104**, 3364 (2000).
- [45] I.M. Ciobîcà, R.A. van Santen, *J. Phys. Chem. B* **106**, 6200 (2002).
- [46] H. Xiao, D. Xie, *Surf. Sci.* **558**, 15 (2004).
- [47] E.J. Watter, A.M. Rappe, *Surf. Sci.* **549**, 265 (2004).
- [48] M. Chen, C.M. Friend, R.A. van Santen, *Catal. Today* **50**, 621 (1999).
- [49] M. Mavrikakis, J. Rempel, J. Greeley, *J. Chem. Phys.* **117**, 6737 (2002).
- [50] D.J. II Klinke, S. Wilke, L.J. Broadbelt, *J. Catal.* **178**, 6737 (2002).
- [51] D.J. II Klinke, D.J. Dooling, L.J. Broadbelt, *Surf. Sci.* **425**, 334 (1999).
- [52] X.-Q. Gong, R. Raval, P. Hu, *J. Chem. Phys.* **122**, 024711 (2005).
- [53] W.P. Krekelberg, J. Greeley, M. Mavrikakis, *J. Phys. Chem. B* **108**, 987 (2004).
- [54] G. Henkelman, H. Jónsson, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 664 (2001).
- [55] D.C. Sorescu, *Phys. Rev. B* **73**, 155420 (2006).
- [56] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, London, 1998.
- [57] K. Christmann, *Surf. Sci. Rep.* **9**, 1 (1988).
- [58] G.A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis* (Wiley-Interscience, New York, 1994).

- [59] M. Schick, J. Lauterbach, W. Weinberg, Surf. Sci. **14**, 1511 (1996).
- [60] H. Okuyama, T. Ueda, T. Aruga, M. Nishijima, Phys. Rev. B **63**, 233403 (2001).
- [61] G.X. Cao, E. Nabighian, X.D. Zhu, Phys. Rev. Lett. **79**, 3696 (1997).
- [62] A.E. Morgan, G.A. Somorjai, Surf. Sci. **12**, 405 (1968).
- [63] R.W. McCabe, L.D. Schmidt, Surf. Sci. **60**, 85 (1977).
- [64] K. Christmann, G. Ertl, T. Pignet, Surf. Sci. **54**, 365 (1976).
- [65] J.R. Engstrom, W. Tsai, W.H. Weinberg, J. Chem. Phys. **87**, 3104 (1987).
- [66] L.J. Richter, W. Ho, Phys. Rev. B **36**, 9797 (1978).
- [67] B.J.J. Koelman, S.T. de Zwart, A.L. Boers, B. Poelsema, L.K. Verheij, Phys. Rev. Lett. **56**, 1152 (1986).
- [68] W. Di, K.E. Smith, S.D. Kevan, Phys. Rev. B **45**, 3652 (1992).
- [69] B.E. Spiewak, R.D. Cotright, J.A. Dumesic, J. Catal. **176**, 405 (1998).
- [70] P. Nordlander, S. Holloway, J.K. Nørskov, Surf. Sci. **136**, 59 (1984).
- [71] D.E. Jiang, E.A. Carter, Surf. Sci. **547**, 85 (2003).
- [72] J. Greeley, Mavrikakis, Surf. Sci. **540**, 215 (2003).
- [73] G. Kresse, J. Hafner, Surf. Sci. **459**, 287 (2000).
- [74] D.W. Bullet, M.L. Cohen, J. Phys. C: Solid State. Phys. **10**, 2101(1977).
- [75] P. Liu, A. Logadottir, J.K. Nørskov, Electrochim. Acta **48**, 3731(2003).
- [76] P. Légaré, Surf. Sci. **559**, 169 (2004).
- [77] F. Faglioni, W.A. Goddard III, J. Chem. Phys. **122**, 014704 (2005).
- [78] W.P. Krekelberg, J. Greeley, M. Mavrikakis, J. Phys. Chem. B **108**, 987 (2004).

# **CHAPITRE 4**

## **DISSOCIATION DU METHANE SUR Pt(100)**

# CHAPITRE 4

## DISSOCIATION DU METHANE SUR Pt(100)

Après l'étude de l'adsorption du méthane, du radical méthyle, de l'hydrogène et la coadsorption du méthyle avec l'hydrogène, nous traitons de l'activation du méthane et sa dissociation en fragments  $\text{CH}_3$  et H, i.e. la rupture d'une liaison C-H dans le méthane adsorbé sur la surface Pt(100).

Nous rappelons tout d'abord les principaux travaux expérimentaux et théoriques disponibles sur la dissociation de  $\text{CH}_4$  sur les métaux de transition, en nous limitant à Ni, Rh, Ir, Co, Pd et Pt.

### 4.1. Contexte expérimental et théorique

Les premières investigations expérimentales concernant la chimisorption dissociative du méthane ont commencé avec les travaux de Stewart et Ehrlich [1] qui ont effectué des mesures basées sur la technique de jets moléculaires pour étudier la dissociation de  $\text{CH}_4$  sur Rh(111). Ces auteurs ont montré que la distribution de l'énergie cinétique des molécules ne dépend que de la température de l'appareillage et non de la masse moléculaire : ils ont conclu que les états de vibration moléculaires jouent un rôle important dans la dissociation de la molécule sur la surface avec une énergie d'activation de 0.30 eV.

D'autres travaux sur la dissociation de  $\text{CH}_4$ /Rh(111) ont été réalisés par Brass et Ehrlich [2] par spectroscopie de vibration infrarouge : ces auteurs ont obtenu une barrière d'activation de 0.48 eV.

Les expériences de jets moléculaires effectués par Hamza et al [3] sur la dissociation de  $\text{CH}_4$ /Ir(110) ont donné une barrière d'activation de 1.10 eV.

D'autre part, les travaux de chimisorption dissociative du méthane sur les facettes de nickel ont été effectués par les techniques de jets moléculaires. Beebe et al [4] ont mesuré la probabilité dans la réaction de dissociation du méthane sur Ni(111), Ni(100) et Ni(110) en fonction du flux incident moléculaire. Leurs résultats donnent des énergies d'activation de 0.55 eV, 0.28 eV et 0.57 eV pour les faces (111), (100) et (110) de Ni, respectivement. Pour

étudier la dissociation de  $\text{CH}_4/\text{Ni}(111)$ , Ceyer et al [5, 6] ont utilisé les expériences de jets moléculaires couplées à la technique *HREELS*. Ces auteurs trouvent une barrière d'activation de 0.53 eV et ils suggèrent que  $\text{CH}_3$  et H sont les produits de la dissociation du méthane. Cependant, les résultats par *XPS* de Chorkendorff et al [7, 8], qui trouvent des énergies d'activation de 0.52 eV et 0.77 eV pour la dissociation de  $\text{CH}_4$ , respectivement, sur Ni(100) et Ni(111), semblent contredire ceux de Beebe et al [4] et Ceyer et al [5, 6].

La chimisorption dissociative de  $\text{CH}_4/\text{Pt}(111)$  a été étudiée par différents groupes [9, 10, 11]. Luntz et Harris [9], utilisent des jets moléculaires d'énergies cinétiques supérieures à 0.10 eV mais ne donnent aucune indication sur la barrière d'activation. D'autre part, Schoofs et al [10] ont mesuré une barrière d'activation de 1.25 eV pour la dissociation de  $\text{CH}_4/\text{Pt}(111)$ , en utilisant la technique de jets moléculaires supersoniques. Très récemment, Wei et Iglesia [11] ont effectué des études sur le système  $\text{CH}_4/\text{Pt}(111)/\text{ZrO}_2$ , en utilisant la techniques de jets moléculaires. Ils trouvent une énergie d'activation de 0.81 eV. Par contre, Reeves et al [12] utilisent la même technique pour la dissociation de  $\text{CH}_4/\text{Pt}(110)$ , et rapportent une énergie d'activation de 0.20 eV.

Enfin, par des mesures de désorption en température programmée (*TPD, temperature programmed desorption*), Harris et al [13] montrent que la formation du  $\text{CH}_4/\text{Pt}(111)$ , à partir de la coadsorption de  $(\text{CH}_3+\text{H})/\text{Pt}(111)$  nécessite une barrière d'activation de réaction se situant entre 0.50 eV et 0.70 eV.

Sur le plan théorique, la dissociation de  $\text{CH}_4/\text{MT}$  a suscité un intérêt considérable chez beaucoup de chercheurs. Différentes méthodes de calculs ont été utilisées pour l'étude de la barrière d'activation du méthane.

Blomberg et al [14] utilisent la méthode *ab initio* basée sur l'interaction de configuration et le modèle de cluster pour calculer l'activation du méthane sur Pd, Rh, Ni, Co et Fe. Ces auteurs trouvent des énergies d'activation respectives de 1.10 eV, 0.45 eV, 0.78 eV, 0.95 eV et 1.20 eV. En utilisant la même technique, Yang et Whitten [15] ont étudié la dissociation de  $\text{CH}_4/\text{Ni}(111)$  et trouvent une énergie d'activation de 0.72 eV. D'autre part, Swang et al [16], utilisant une méthode similaire, trouvent une barrière d'activation qui se situe entre 0.65 eV et 0.74 eV pour  $\text{CH}_4/\text{Ni}(100)$ .

Par une méthode de superposition atomique et d'orbitales moléculaires électroniques délocalisées (*ASED-MO, atom superposition and electron delocalization-molecular orbital*) et de clusters, Anderson et Maloney [17] calculent des barrières d'activation de 0.45 eV et 0.65 eV, respectivement, pour la dissociation de  $\text{CH}_4$  sur Pt(111) et Ni(111).

La méthode *DFT-cluster* a été appliquée à l'étude de la dissociation de CH<sub>4</sub>/MT par différents théoriciens [18, 19]. Au et al [18] simulent les surfaces de Rh(111), Ir(111), Pd(111) et Pt(111) par un modèle de cluster de 10 atomes, et trouvent des énergies d'activation respectives de 0.63 eV, 0.79 eV, 0.84 eV et 0.84 eV. Burghgraef et al [19] calculent l'activation du méthane sur Ni(111) et Co(111) en fonction de la taille du cluster. Ces auteurs trouvent pour Ni(111), des énergies d'activation qui se situent entre 0.41 eV et 1.21 eV, alors que pour Co(111), elles se situent entre 0.79 eV et 1.11 eV.

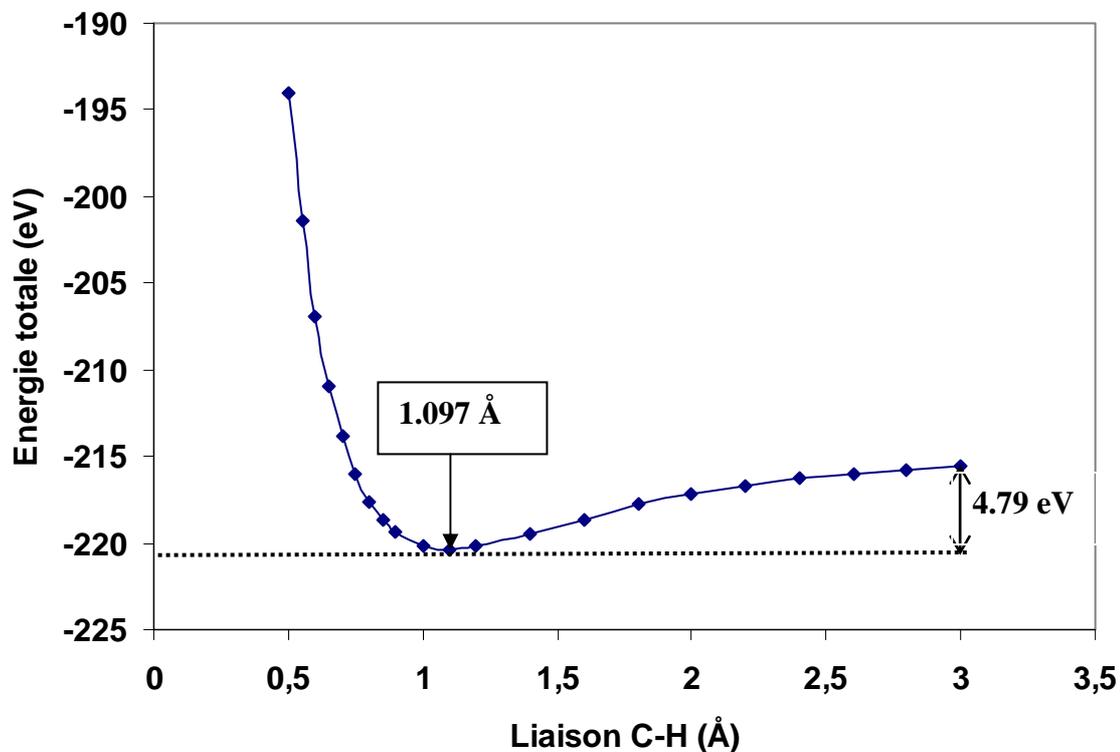
Dans une série d'études, basées sur la *DFT* avec le modèle de *slab*, Kratzer et al [20] calculent une barrière d'activation de 1.12 eV pour CH<sub>4</sub>/Ni(111), tandis que Lai et al [21] trouvent 0.64 eV pour CH<sub>4</sub>/Ni(100). Haroun [22] examine trois chemins réactionnels différents par leurs états initiaux dans la dissociation de CH<sub>4</sub>/Ni(111) et il trouve une même barrière d'activation de 0.70 eV. La même méthode *DFT-slab* a été appliquée à la dissociation de CH<sub>4</sub>/Pt(110) par Anghel et al [23]. Ces auteurs examinent deux chemins réactionnels et trouvent des barrières d'activation de 0.51 eV et 0.52 eV.

Enfin, par la théorie microcanonique pour une molécule (*MURT, microcanonical unimolecular rate theory*) sur la surface, Bukoski et al [24, 25] ont déterminé l'énergie d'activation pour la dissociation du CH<sub>4</sub> sur Pt(111)/ZrO<sub>2</sub> et Pt(111). Les calculs prévoient une barrière d'activation de 0.61 eV sur la surface de Pt(111) nue et 0.69 eV sur la surface de Pt(111) déposée sur ZrO<sub>2</sub>.

## 4.2. Energie de scission d'une liaison C-H de CH<sub>4</sub> en phase gaz

Pour mieux comparer les énergies d'activation de CH<sub>4</sub>/Pt(100) issues de nos calculs avec celles signalées par les travaux expérimentaux et théoriques précités au paragraphe 4.1, nous nous intéressons à l'énergie nécessaire pour briser une liaison C-H de CH<sub>4</sub> en phase gaz. Sur la figure 4.1, nous présentons l'énergie totale de la molécule CH<sub>4</sub> gaz en fonction de l'étirement d'une liaison C-H. Le minimum d'énergie correspond à une longueur de liaison C-H d'équilibre égale à 1.097 Å.

Le tableau 4.1 compare les énergies de scission d'une liaison C-H des différentes études théoriques [26, 27] et expérimentales [28]. Il est clair, d'après le tableau 4.1, que notre résultat est quantitativement en accord les calculs théoriques de Au et al [26] et Paul et Sautet [27], et l'expérience [28].



**Figure 4.1 :** Energie totale de la molécule CH<sub>4</sub> gaz, en fonction de l'étirement d'une liaison C-H.

|                                 | Notre travail | Au et al<br>[26] | Paul et al<br>[27] | Expérience<br>[28] |
|---------------------------------|---------------|------------------|--------------------|--------------------|
| Energie de scission de C-H (eV) | 4.79          | 4.85             | 4.76               | 4.51               |

**Tableau 4.1 :** Comparaison entre notre énergie de scission d'une liaison C-H du CH<sub>4</sub> en phase gaz et d'autres études théoriques et expérimentales.

### 4.3. Détermination des chemins réactionnels

Notre but est de déterminer le chemin réactionnel qui permet la scission d'une liaison C-H de  $\text{CH}_4/\text{Pt}(100)$ , i.e. de trouver le chemin d'énergie minimale permettant de passer d'une configuration à une autre configuration. Ceci est réalisé avec l'algorithme *Nudged Elastic Band (NEB)* [29]. La méthode *NEB* classique, introduite par Mills et Jónsson dans les années 1990 [29], consiste à construire une suite d'images du système (appelées configurations), permettant de passer de la configuration initiale à la configuration finale. Pour chaque image, les forces s'exerçant sur les atomes sont calculées. Cependant la relaxation de la géométrie se fera non pas avec les forces réelles mais avec leurs composantes orthogonales à la trajectoire. Des forces de rappel sont établies entre les configurations intermédiaires de façon à maintenir les images suffisamment écartées produisant ainsi une espèce de ruban élastique (*elastic band*) [29]. Il existe une autre méthode *NEB* avec configurations intermédiaires remontantes. Celle-ci corrige l'inconvénient dans la méthode *NEB* classique qui, par la contrainte imposée par les forces de rappel, fait qu'aucune image n'a de chance de se trouver à la position du col et celui-ci se résume à une interpolation entre les deux images intermédiaires du col. Pour une image d'énergie maximale (col) pour le chemin réactionnel, l'algorithme modifié *NEB (Climbing Image NEB method)* consiste à minimiser les forces de manière que cette image suive la partie perpendiculaire et remonte la partie parallèle [30, 31]. Nous utiliserons l'implémentation *ASE (Atomic Simulation Environment)* de Dacapo pour le *NEB*.

- **Procédure utilisée pour la recherche du chemin réactionnel**

La méthode suivie pour explorer la scission d'une liaison C-H de  $\text{CH}_4/\text{Pt}(100)$  peut être décomposée en trois étapes principales. La première est l'adsorption du méthane gazeux sur la surface représentant l'état initial de la dissociation. La deuxième étape est la coadsorption du radical méthyle avec l'hydrogène qui n'est autre que l'état final de la dissociation. Dans une troisième étape, l'algorithme *NEB* est mis en œuvre pour reconstituer le chemin réactionnel allant de l'état initial à l'état final, i. e. le passage de  $\text{CH}_4/\text{Pt}(100)$  à  $(\text{CH}_3+\text{H})/\text{Pt}(100)$ .

La première étape permet de définir le point de départ de la réaction. Les sites d'adsorption du méthane ont été étudiés au Chapitre 2. Ici nous nous limitons aux sites apical (configurations T1 et T2) et de symétrie 4 (configuration H1). Nous avons étudié, au Chapitre

3, les sites de coadsorption du radical méthyle avec l'hydrogène. Nous avons considéré pour l'état final le cas où le radical méthyle est en site apical et l'hydrogène en site le plus proche du méthyle, i.e. le méthyle et l'hydrogène s'adsorbent respectivement sur le site apical et le site ponté par rapport au même atome de Pt.

Un calcul *NEB* avec  $N$  configurations intermédiaires correspond en puissance numérique requise, à  $N$  calculs *ab initio* avec optimisation de la géométrie. La recherche du col d'activation est donc une opération onéreuse en temps de calcul. C'est pourquoi, nous avons utilisé la maille (2x2) représentée par trois plans de Pt et le critère de convergence des forces fixée à  $0.05 \text{ eV}/\text{Å}$ . Ceci dans le but de limiter le temps de calcul.

Cependant, comme toute méthode d'approximation, la technique *NEB* à ses limites. Le chemin réactionnel obtenu n'est pas nécessairement le chemin physique emprunté. En effet, avec une température non nulle, et selon la forme de la surface d'énergie potentielle, le système réel passera par telle ou telle position plus ou moins proche du col d'activation. Nous considérerons les valeurs obtenues en se plaçant dans l'approximation classique des états de transition correspondant à la barrière d'énergie minimale nécessaire pour l'activation de la transformation considérée.

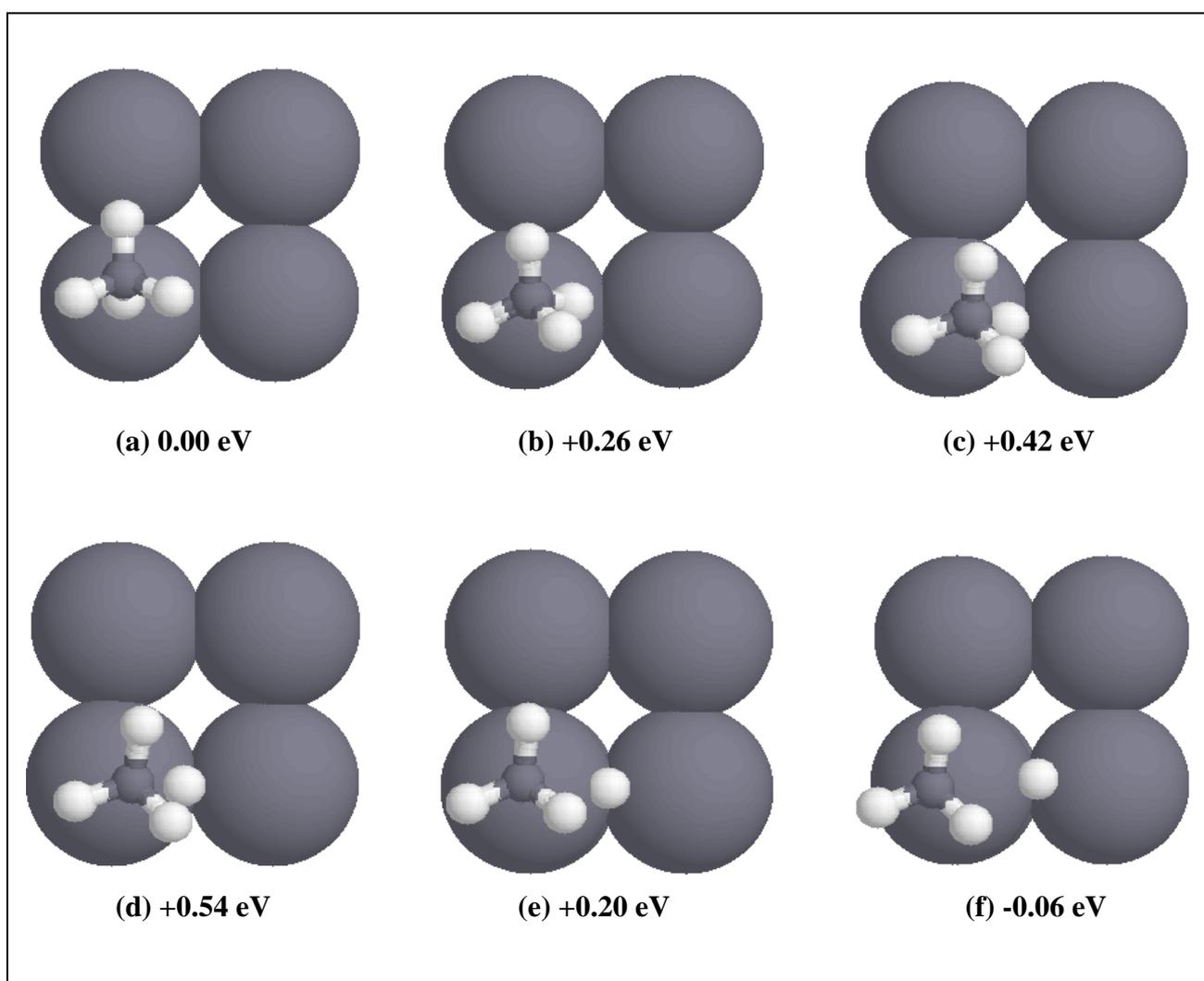
#### **4.3.1. Chemin réactionnel de la configuration T1**

Le premier chemin que nous avons étudié est celui qui commence par un méthane dans la configuration T1, i.e. dans le site apical avec une liaison C-H pointant vers un atome de Pt.

- **Description du chemin réactionnel**

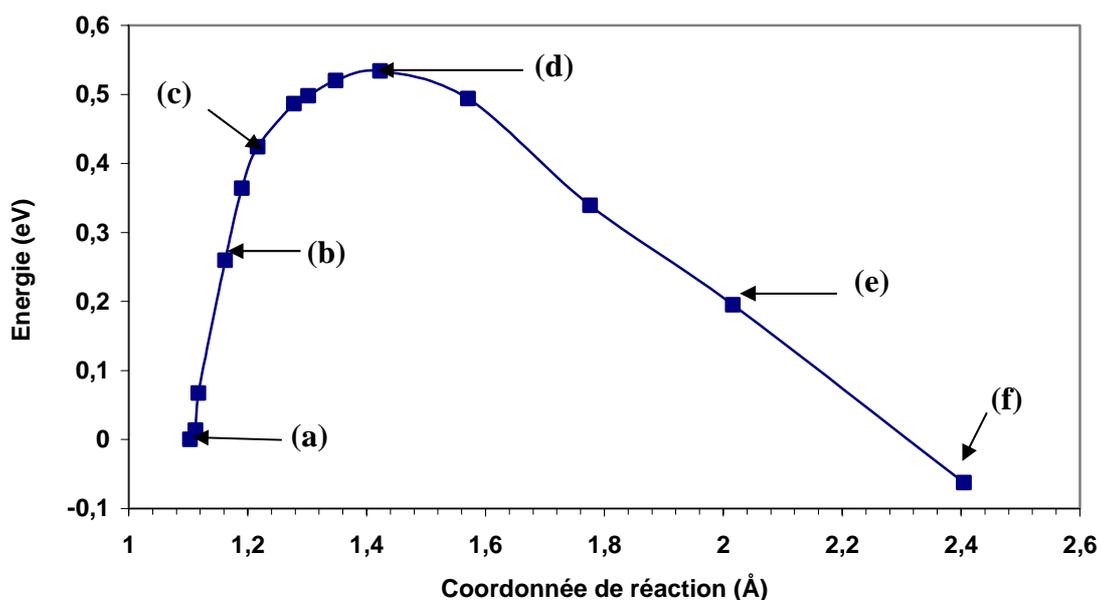
La figure 4.2 présente les principales images du chemin réactionnel à partir de la configuration T1. Le chemin est fait d'une suite d'événements. Initialement, le  $\text{CH}_4$  est adsorbé dans le site apical avec une liaison C-H dirigée vers le platine (Figure 4.2-a). Dans cet état initial, la longueur de liaison C-H de l'hydrogène dirigé vers la surface et qui sera détaché est plus étirée ( $1.104 \text{ Å}$ ) que celles des trois autres hydrogènes ( $1.097 \text{ Å}$ ), et le carbone se trouve à une distance  $3.64 \text{ Å}$  de la surface de Pt.

La réaction commence par un mouvement du système au cours duquel : (i) la molécule de méthane se rapproche de la surface en se déplaçant vers le site ponté de  $\sim 1 \text{ \AA}$  par rapport à sa position initiale, (ii) l'hydrogène qui se détache pointe vers le site ponté (Fig. 4.2-b). La longueur de la liaison C-H active est de  $1.162 \text{ \AA}$  et le carbone se trouve à une distance  $2.58 \text{ \AA}$  de la surface. La figure 4.2-c montre l'évolution du système vers le pseudo-méthyle et l'hydrogène. Cet état est caractérisé par une longueur de liaison C-H active de  $1.217 \text{ \AA}$  et le carbone est à une distance  $2.37 \text{ \AA}$  de la surface. A l'état de transition (Fig. 4.2-d) le méthane se dissocie en un pseudo-méthyle et un hydrogène. La liaison C-H active est de  $1.423 \text{ \AA}$  et la distance carbone-surface est de  $2.22 \text{ \AA}$ . Cet état de transition correspond à une énergie d'activation de  $0.54 \text{ eV}$ .



**Figure 4.2 :** *Chemin réactionnel à partir de la configuration T1 pour la dissociation de  $\text{CH}_4$  en  $\text{CH}_3+\text{H}$  sur  $\text{Pt}(100)$ . (a) est la référence énergétique pour  $\text{CH}_4/\text{Pt}(100)$ . (b), (c), (d) et (e) sont des états intermédiaires. (f) est l'état final.*

Après le franchissement de cet état de transition, le système évolue avec un radical méthyle qui remonte en site apical tandis que l'hydrogène actif se dirige vers le site ponté (Fig. 4.2-e). Ceci signifie qu'une répulsion existe entre le méthyle et l'hydrogène. La liaison C-H active est de 2.016 Å et la distance carbone-surface est de 2.14 Å. La figure 4.2-f montre la fin de la réaction avec des fragments CH<sub>3</sub> et H respectivement en site apical et en site ponté. D'autre part, on remarque que le radical méthyle se trouve avec trois angles H-C-H différents. La distance C-H est de 2.405 Å et le carbone est à une distance de 2.05 Å au dessus de la surface. La figure 4.3 représente le chemin réactionnel correspondant à la réaction de dissociation de CH<sub>4</sub> en CH<sub>3</sub> + H.

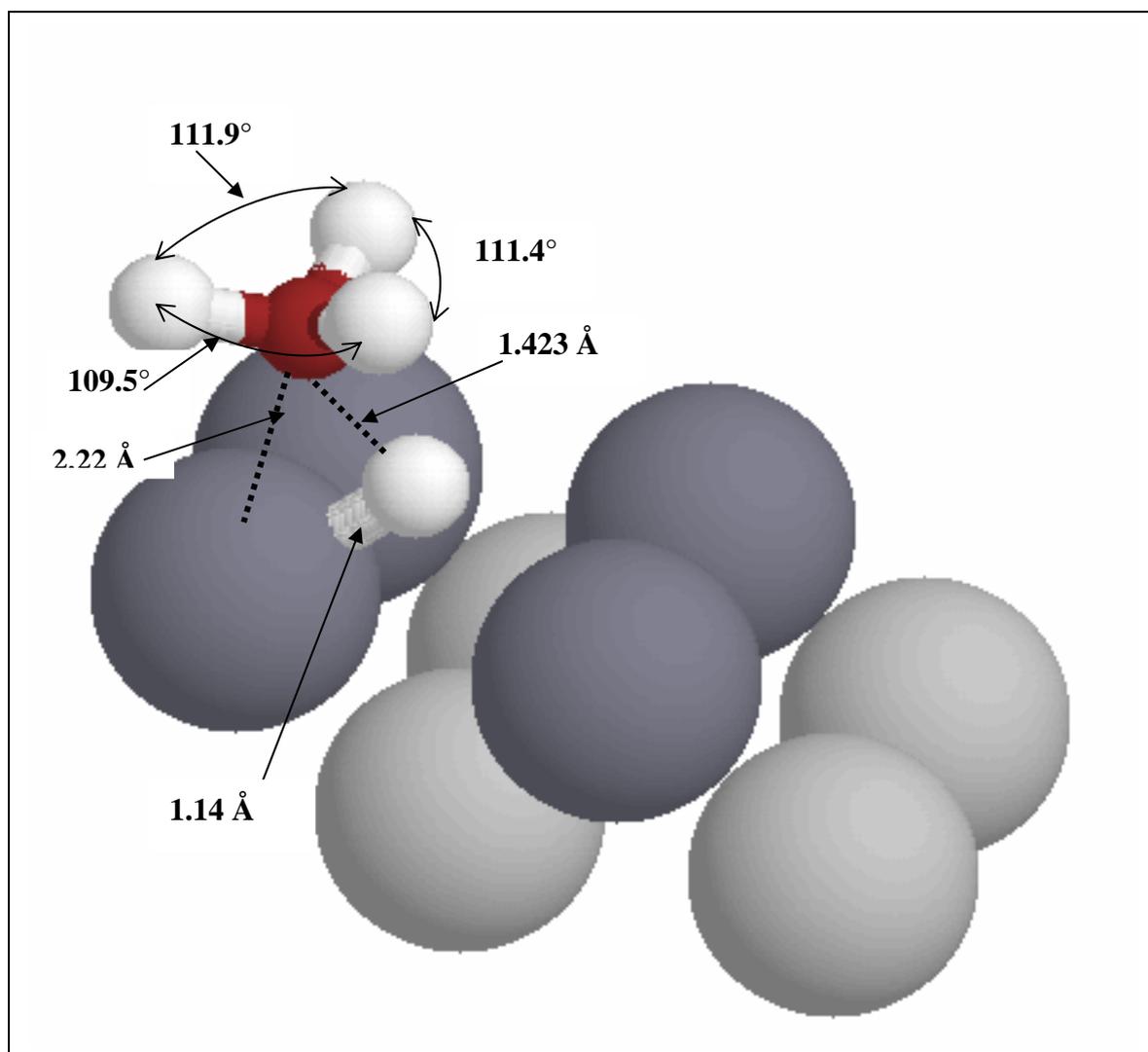


**Figure 4.3 :** Courbe d'évolution énergétique du chemin réactionnel pour la dissociation de CH<sub>4</sub> sur Pt(100) à partir de la configuration initiale T1. La coordonnée de réaction est la distance entre le carbone et l'hydrogène actif. (a), (b), (c), (d), (e) et (f) font référence aux images dans la figure 4.2.

- **Etat de transition**

L'état de transition est le point le plus haut en énergie du chemin réactionnel (voir figure 4.3). Il est intéressant d'étudier sa géométrie sur la figure 4.4.

Dans cet état de transition, le méthyle se trouve avec trois atomes d'hydrogène inéquivalents avec des longueurs de liaison C-H de 1.093 Å, 1.096 Å et 1.098 Å. Les angles H-C-H correspondants sont 109.5°, 111.4° et 111.9°. L'hydrogène qui se détache a une liaison C-H de 1.423 Å légèrement plus courte que celle (1.45 Å) déterminée par Anderson et Maloney [17] sur l'activation du CH<sub>4</sub>/Pt(111). Le carbone est à 2.22 Å au dessus de la surface, valeur inférieure à celle trouvée (2.30 Å) dans l'étude de Anderson et Maloney [17].



**Figure 4.4 :** Géométrie de l'état de transition du chemin réactionnel à partir de la configuration T1. Les hydrogènes sont représentés par des petites sphères blanches, le carbone par la petite sphère foncée. Les grandes sphères sombres sont les platines de surface et les claires ceux de subsurface.

### 4.3.2. Chemin réactionnel de la configuration T2

Le second chemin que nous avons étudié est celui qui commence par un méthane dans la configuration T2, i.e. dans le site apical avec deux atomes d'hydrogène pointant vers la surface. La configuration T2 est de 10 meV moins stable que la configuration T1.

- **Description du chemin réactionnel**

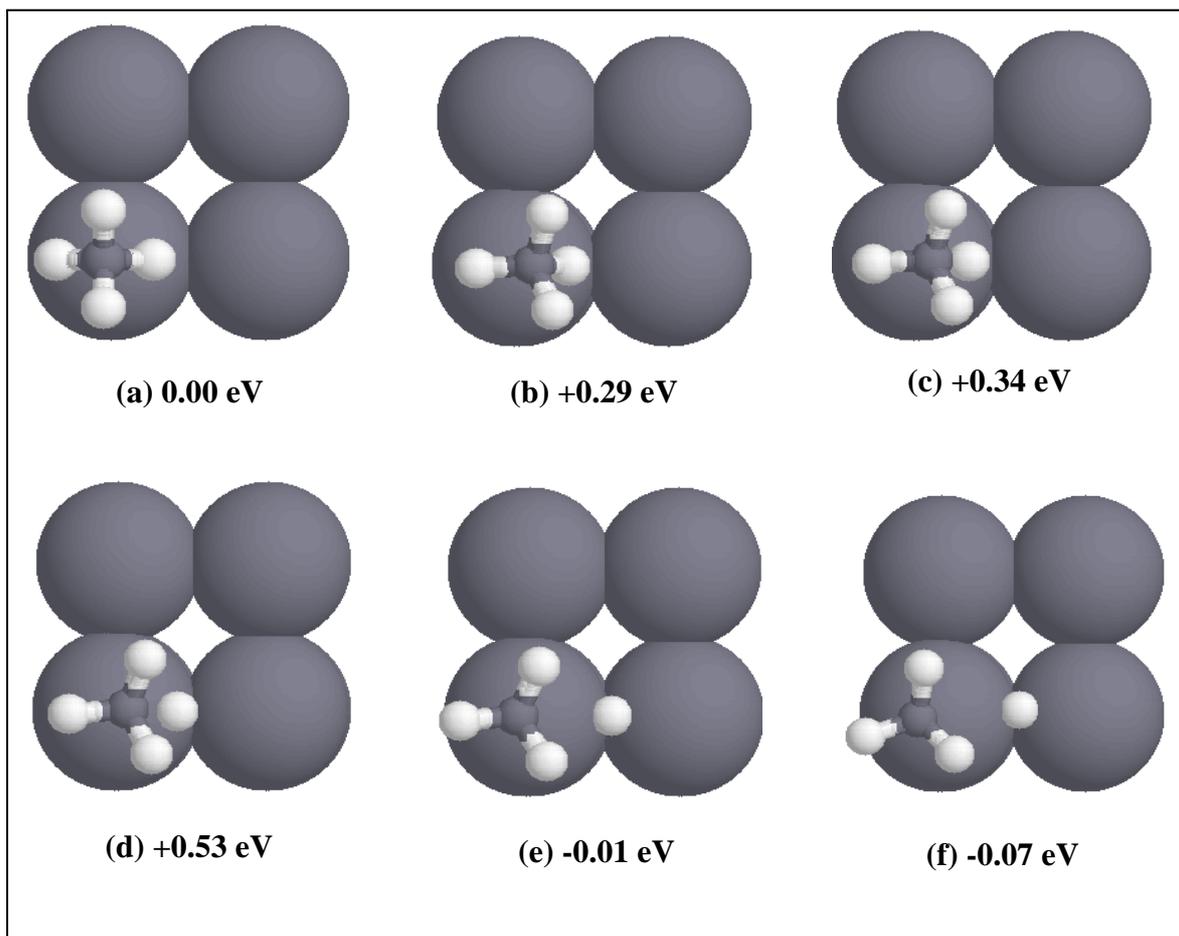
La figure 4.5 présente les principales images du chemin réactionnel à partir de la configuration T2. Dans l'état initial (Fig. 4.5-a), toutes les longueurs de liaison C-H des hydrogènes du méthane sont égales (1.097 Å) et le carbone se trouve à une distance 4.03 Å de la surface de Pt.

Le chemin commence par un déplacement du méthane de son site apical vers le site ponté. Dans ce mouvement, le méthane se trouve dans une configuration avec trois atomes d'hydrogène dirigés quasiment vers le vide et un atome d'hydrogène actif pointant vers le site ponté (Fig. 4.5-b). La longueur de liaison C-H active est de 1.127 Å et le carbone se trouve à une distance de 2.77 Å de la surface de Pt (Fig. 4.5-b).

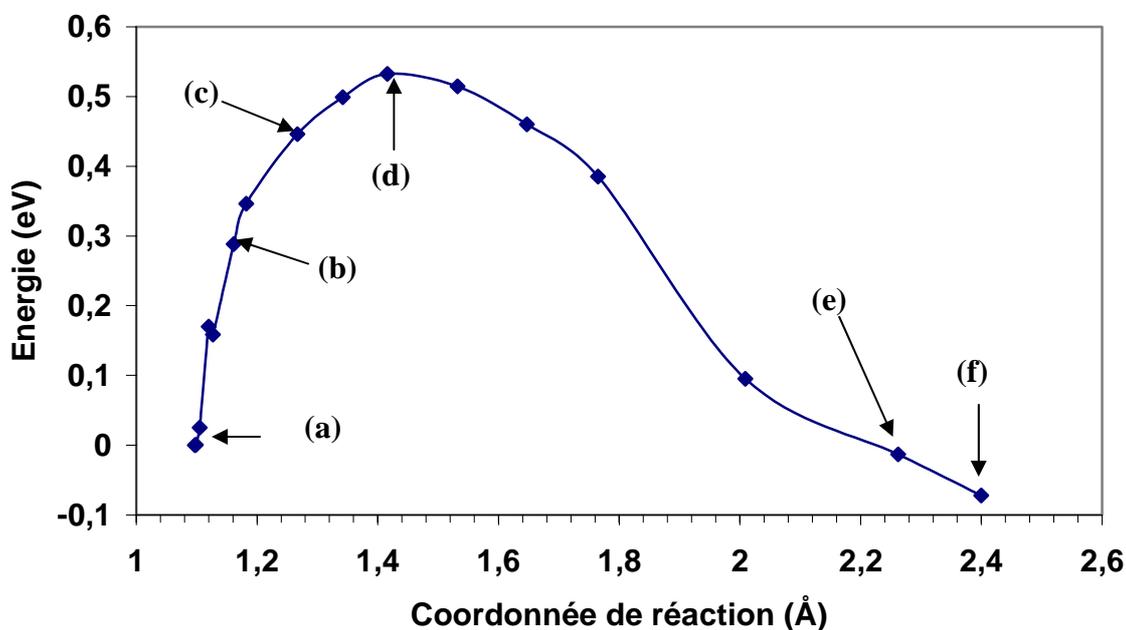
La figure 4.10-c montre le début de la rupture de la liaison C-H du méthane et la formation du pseudo-méthyle. A cette étape, la longueur de liaison C-H active est 1.182 Å et la distance carbone-surface est de 2.44 Å. Il y a ensuite passage du système par l'état de transition (Fig. 4.5-d). La barrière à franchir est de 0.53 eV similaire à celle du chemin précédent (0.54 eV). La longueur de la liaison active C-H est de 1.416 Å et la distance carbone-surface est de 2.25 Å.

La figure 4.5-e montre l'une des étapes après le franchissement de l'état de transition. Le pseudo-méthyle diffuse en site apical et l'hydrogène actif se dirige vers le site ponté. La liaison active C-H est de 2.262 Å et le carbone se trouve à une distance 2.09 Å de la surface de Pt. La figure 4.5-f montre la fin de la réaction avec le méthyle en site apical et l'hydrogène en site ponté.

La figure 4.6 représente le chemin réactionnel de la dissociation de CH<sub>4</sub> en CH<sub>3</sub>+H à partir de la configuration T2.



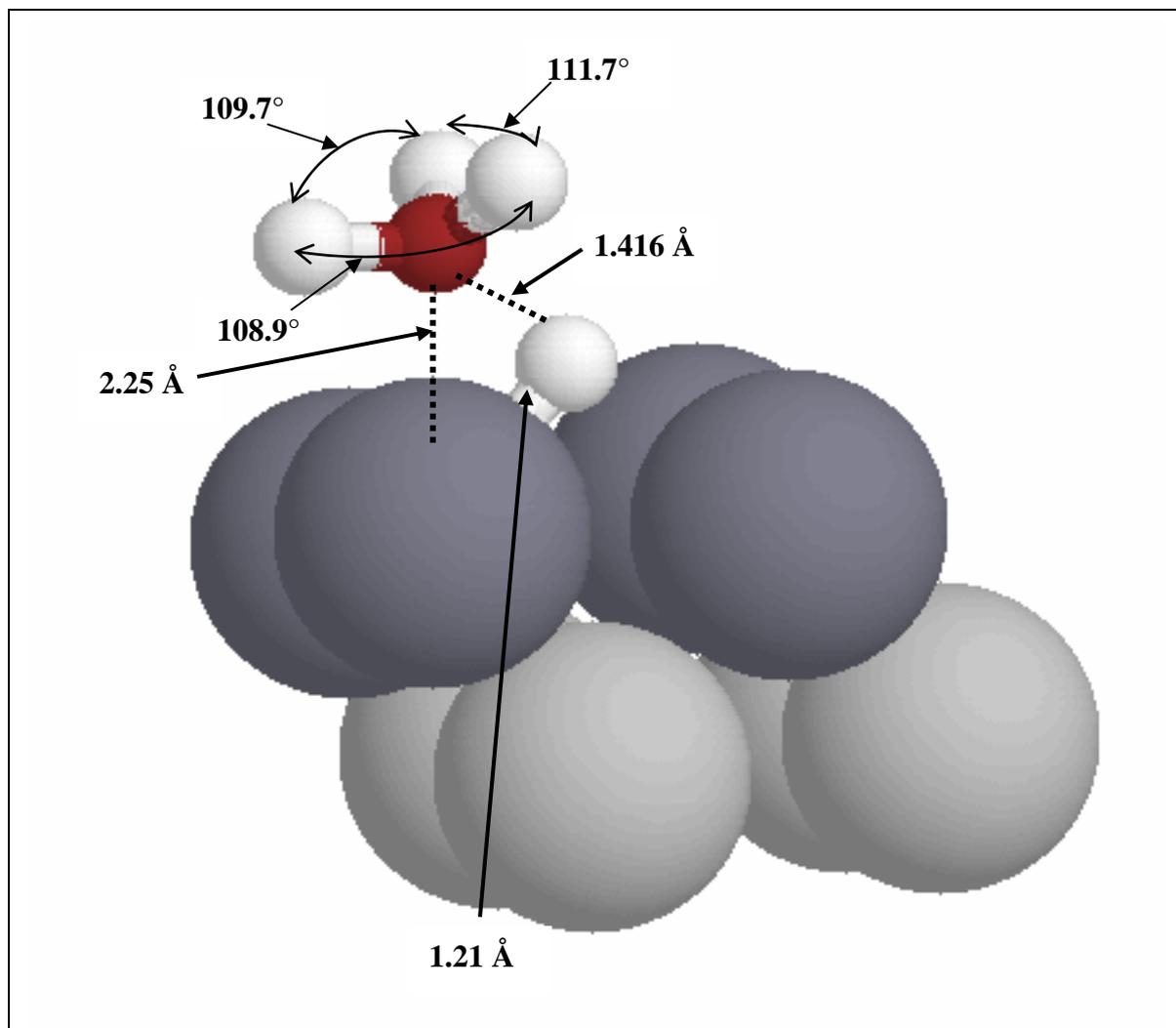
**Figure 4.5.** *Chemin réactionnel à partir de la configuration T2 pour la dissociation de  $\text{CH}_4$  en  $\text{CH}_3+\text{H}$  sur  $\text{Pt}(100)$ . (a) est la référence énergétique pour  $\text{CH}_4/\text{Pt}(100)$ . (b), (c), (d) et (e) sont les états intermédiaires. (f) est l'état final.*



**Figure 4.6 :** Courbe d'évolution énergétique du chemin réactionnel pour la dissociation de  $\text{CH}_4$  sur  $\text{Pt}(100)$  à partir de la configuration initiale T2. La coordonnée de réaction est la distance entre le carbone et l'hydrogène actif. (a), (b), (c), (d), (e) et (f) font référence aux images dans la figure 4.10

- **Etat de transition**

La structure de l'état de transition est présentée sur la figure 4.7. Le carbone du pseudo-méthyle est à 2.25 Å au dessus de la surface. Les angles H-C-H du pseudo-méthyle sont 108.9°, 109.7° et 111.7° inférieurs à ceux du chemin précédent. L'un des hydrogènes a une longueur de liaison C-H de 1.099 Å, tandis que les deux autres ont des longueurs de liaison C-H similaires (1.095 Å). La distance entre le carbone et l'hydrogène actif est relativement courte (1.416 Å contre 1.423 Å sur le chemin précédent).



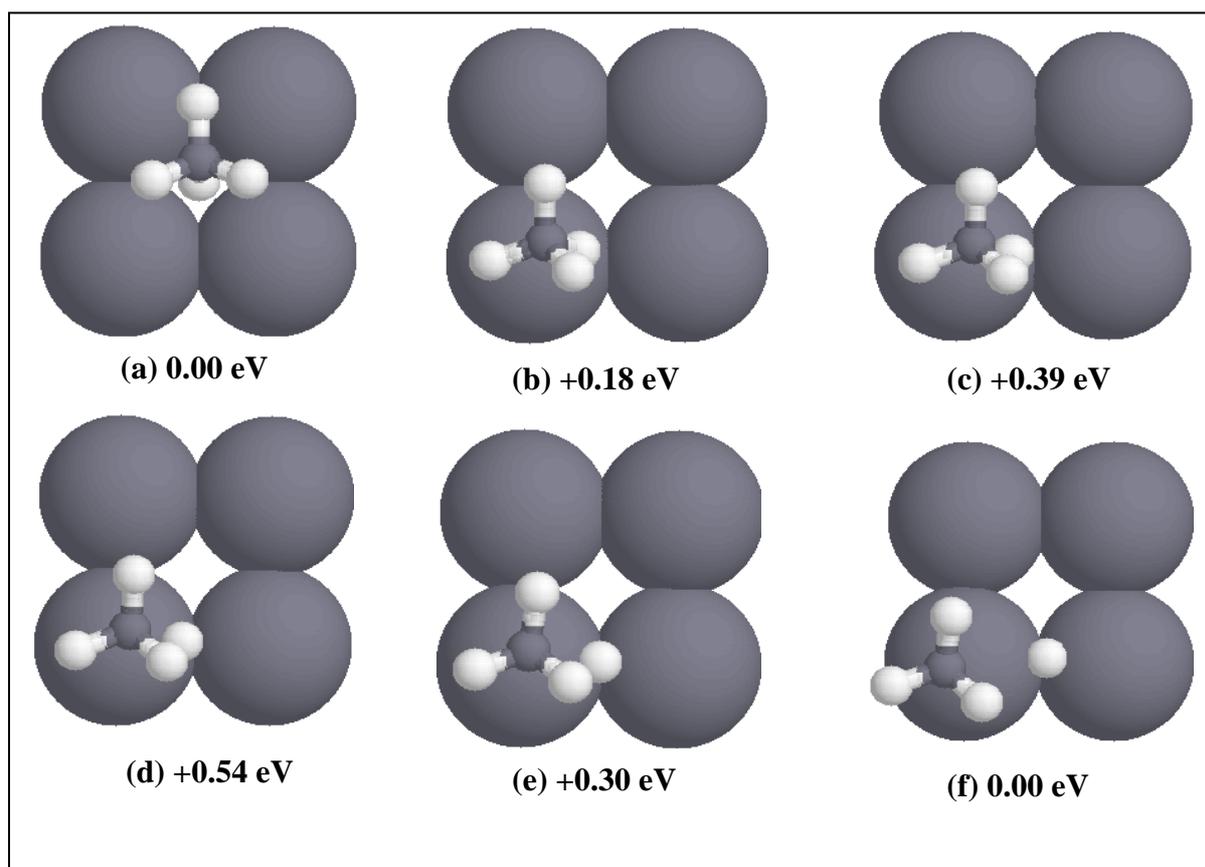
**Figure 4.7 :** Géométrie de l'état de transition du chemin réactionnel à partir de la configuration T2. Les hydrogènes sont représentés par des petites sphères blanches, le carbone par la petite sphère foncée. Les grandes sphères sombres représentent les platines de surface et les claires ceux de subsurface.

### 4.3.3. Chemin réactionnel de la configuration H1

Le troisième chemin réactionnel que nous avons étudié est celui qui commence par un méthane dans la configuration H1, i.e. dans le site de symétrie 4 avec une liaison C-H dirigée vers la surface.

- **Description du chemin réactionnel**

Les principales images du chemin réactionnel à partir de la configuration H1 sont présentées sur la figure 4.8. Dans l'état initial (Fig. 4.8-a), le méthane est adsorbé avec une longueur de liaison C-H de l'hydrogène dirigé vers la surface, qui sera détaché, plus étirée (1.099 Å) que celles des trois autres hydrogènes (1.096 Å) dirigés vers le vide.

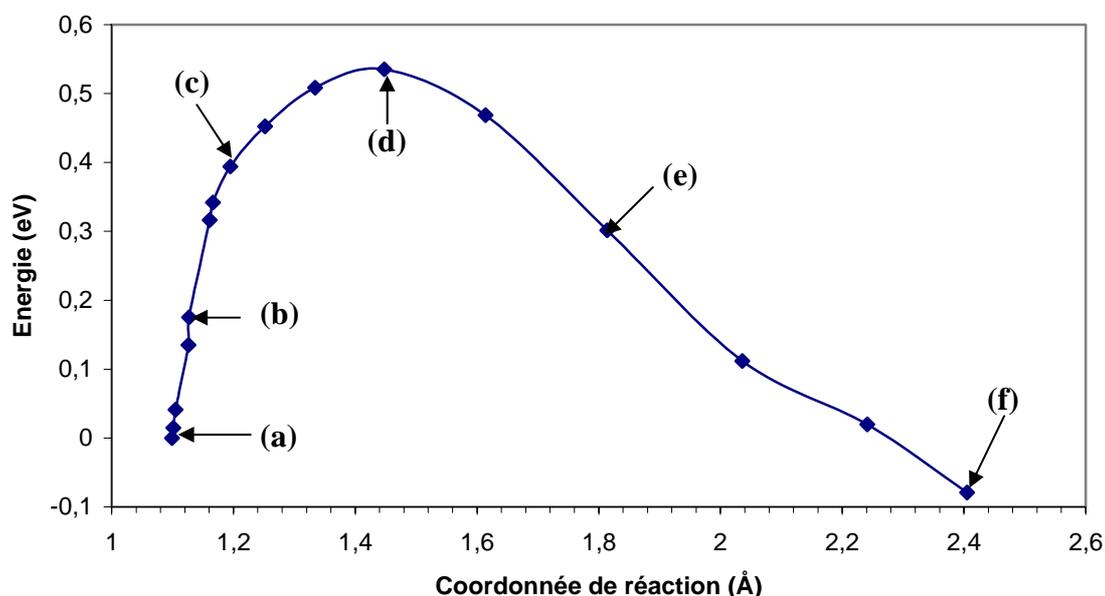


**Figure 4.8.** Chemin réactionnel à partir de la configuration H1 pour la dissociation de  $CH_4$  en  $CH_3+H$  sur  $Pt(100)$ . (a) est la référence énergétique pour  $CH_4/Pt(100)$ . (b), (c), (d) et (e) sont les états intermédiaires. (f) est l'état final.

La réaction commence par le déplacement du méthane de son site de symétrie 4 vers le site apical. La figure 4.8-b montre l'image du système avec l'hydrogène qui se détache pointant vers le site ponté. A ce stade, la longueur de liaison C-H active est de 1.127 Å et le carbone se trouve à une distance 2.79 Å de la surface. La figure 4.8-c représente le début de la rupture de la liaison C-H active et l'évolution du système vers un pseudo-méthyle et l'hydrogène. Cet état est caractérisé par une longueur de liaison C-H active de 1.195 Å et la distance carbone-surface est de 2.42 Å. A l'état de transition (Fig. 4.8-d), nous avons un pseudo-méthyle qui se dirige vers le site apical et l'hydrogène actif se meut vers le site ponté. La liaison C-H active est de 1.448 Å et le carbone est à une distance 2.24 Å de la surface. A partir de cette étape, il faut franchir le col d'activation de 0.54 eV pour poursuivre la scission complète de la liaison C-H active.

La figure 4.8-e montre l'une des images après l'état de transition. Le pseudo-méthyle est proche du site apical avec un carbone qui se trouve à une distance 2.15 Å de la surface, et l'hydrogène actif est quasiment en site ponté avec une liaison C-H active de 1.815 Å. La figure 4.8-f représente la fin de la réaction avec le radical méthyle en site apical et l'hydrogène en site ponté.

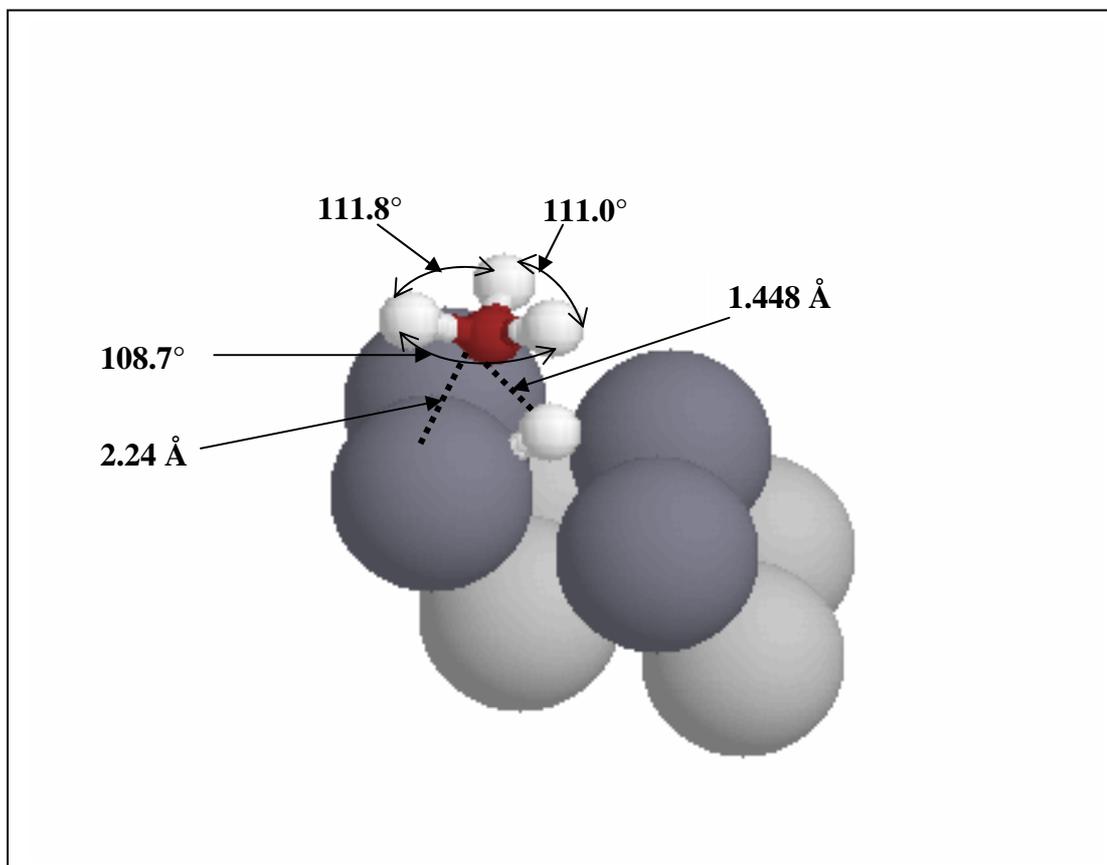
La figure 4.9 représente le chemin réactionnel de la dissociation de  $\text{CH}_4$  en  $\text{CH}_3+\text{H}$  à partir de la configuration H1.



**Figure 4.9 :** Courbe d'évolution énergétique du chemin réactionnel pour la dissociation de  $\text{CH}_4$  sur  $\text{Pt}(100)$  à partir de la configuration initiale H1. La coordonnée de réaction est la distance entre le carbone et l'hydrogène actif. (a), (b), (c), (d), (e) et (f) font référence aux images dans la figure 4.8.

- **Etat de transition**

L'état de transition du chemin réactionnel à partir de la configuration H1 est présentée sur la figure 4.10.



**Figure 4.10 :** Géométrie de l'état de transition du chemin réactionnel à partir de la configuration H1. Les hydrogènes sont représentés par des petites sphères blanches, le carbone par la petite sphère foncée. Les grandes sphères sombres représentent les platines de surface et les claires ceux de subsurface.

La longueur de liaison C-H de l'hydrogène actif est de 1.448 Å. Le pseudo-méthyle a deux hydrogènes équivalents de longueur de liaison C-H de 1.096 Å, par contre la liaison C-H de l'hydrogène inéquivalent est de 1.093 Å. Les angles H-C-H du pseudo-méthyle sont de 108.7°, 111.0° et 111.8°. Le carbone se trouve à une distance 2.24 Å de la surface de Pt.

### 4.3.4. Comparaison des chemins réactionnels

Les états de transition de nos trois chemins réactionnels examinés ici donnent des barrières d'activation très proches (0.54 eV, 0.53 eV et 0.54 eV). La différence d'énergie entre les états de transition des deux premiers chemins (i.e. à partir des configurations T1 et T2) très faible (10 meV) est la même que celle des états initiaux. Ces écarts très faibles entre les énergies d'activation des trois chemins réactionnels suggèrent l'absence de barrière entre les trois chemins. En outre, ces résultats suggèrent que l'orientation moléculaire de CH<sub>4</sub> par rapport à la surface n'a pas d'effet sur la barrière d'activation. Ce point important peut être expliqué en réexaminant les énergies d'absorption de CH<sub>4</sub> sur Pt(100). En effet, les résultats obtenus au Chapitre 2 montrent que les énergies d'adsorption dépendent peu de l'orientation moléculaire du méthane.

Dans le tableau 4.2, nous présentons les paramètres structuraux trouvés aux états de transition pour les trois chemins réactionnels étudiés.

| Chemin réactionnel<br>à partir de la configuration | $d_{C\text{-surface}}$<br>(Å) | Angle H-C-H<br>(degré)<br>dans CH <sub>3</sub> | $d_{C\text{-H}}$<br>(Å)<br>dans CH <sub>3</sub> | $d'_{C\text{-H}}$<br>(Å) |
|--|-------------------------------|--|---|--------------------------|
| T1   | 2.22                          | 111.9(1)<br>111.4(1)<br>109.5(1)               | 1.098(1)<br>1.096(1)<br>1.093(1)                | 1.423                    |
| T2   | 2.25                          | 111.7(1)<br>109.7(1)<br>108.9(1)               | 1.099(1)<br>1.095(2)                            | 1.416                    |
| H1   | 2.24                          | 111.8(1)<br>111.0(1)<br>108.7(1)               | 1.096(2)<br>1.093(1)                            | 1.448                    |

**Tableau 4.2:** Paramètres structuraux des états de transition des chemins réactionnels à partir des trois configurations étudiés. T1 et T2 désignent l'état initial de CH<sub>4</sub> sur le site apical avec un ou deux hydrogènes orientés vers la surface respectivement. H1 correspond à l'état initial de CH<sub>4</sub> dans le site de symétrie 4 avec un atome d'hydrogène dirigé vers la surface.  $d_{C\text{-surface}}$  est la distance entre le carbone et la surface de Pt.  $d'_{C\text{-H}}$  représente la distance entre le carbone et l'hydrogène actif. Les nombres entre parenthèses représentent le nombre de liaisons pour les distances et le nombre d'angles égaux.

Tout d'abord, une constante peut être dégagée quant aux distances carbone-surface pour ces trois états de transition. En effet, ces distances ( $d_{C\text{-surface}}$ ) sont du même ordre de grandeur (2.24 Å), quelle que soit la configuration initiale du chemin réactionnel considéré.

D'autre part, l'analyse des angles H-C-H du pseudo-méthyle montre que celui-ci se trouve avec des hydrogènes inéquivalents dans les trois états de transition puisque les valeurs des angles sont différentes. Les angles les plus ouverts sont du même ordre de grandeur (111.8 Å) pour les trois états de transition, tandis que les angles les moins ouverts atteignent les valeurs 108.7° pour l'état de transition à partir de la configuration H1, 108.9° pour la T2 et 109.5° pour la T1.

Du côté de la distance carbone-hydrogène ( $d_{C-H}$ ) dans le pseudo-méthyle, on observe que la plus petite distance est trouvée (1.093 Å) sur les états de transition des configurations T1 et H1. L'état de transition de la configuration T2 a la distance  $d_{C-H}$  la plus élevée (1.099 Å).

A l'état de transition, la distance entre le carbone et l'hydrogène actif est plus allongée (1.448 Å) pour H1 que pour T1 et T2 qui présentent des valeurs de 1.423 Å et 1.416 Å.

#### 4.3.5. Discussion

Les calculs présentés ici permettent de conclure que la barrière d'activation pour la dissociation de CH<sub>4</sub> sur la surface de Pt(100) est de l'ordre de 0.54 eV. Le calcul de cette énergie d'activation est réalisé sans tenir compte des corrections du point zéro. La détermination des corrections du point 0 (non calculées ici) nécessite le calcul des modes de vibrations du système considéré à l'état de transition. Selon Kratzer et al [20] cette correction du point 0 est de l'ordre de 0.10 eV pour la dissociation de CH<sub>4</sub> sur Ni(111). Notre résultat (0.54 eV) est en accord avec les travaux théoriques de Anghel et al [23] qui trouvent une barrière d'activation de 0.51 eV pour la dissociation de CH<sub>4</sub>/Pt(110) en utilisant une méthode similaire à la nôtre. Notre valeur est plus élevée que la barrière d'activation de 0.43 eV trouvée dans les calculs *ASED-MO* pour Pt(111) [17]. Elle est inférieure aux énergies d'activation de 0.84 eV et 0.61 eV calculées par Au et al [18] et Bukoski et al [24, 25] pour la dissociation de CH<sub>4</sub>/Pt(111). Ce désaccord peut être expliqué par le fait que la surface (100) de Pt étant plus ouverte que la (111), elle est a priori plus réactive car plus susceptible de chimisorber fortement les molécules [32, 33].

Nous pouvons comparer notre résultat aux mesures expérimentales. Dans une étude utilisant la technique des jets moléculaires, Schoofs et al [10] trouvent une barrière d'activation de 1.25 eV pour la dissociation de CH<sub>4</sub>/Pt(111). Szuromi et al [34] ont étudié par la technique *LEED* l'activation de CH<sub>4</sub>/Pt(110) et trouvent une barrière d'activation de 0.46 eV. Ces désaccords peuvent être expliqués par les compositions structurales différentes entre les surfaces Pt(111), Pt(110) et Pt(100).

D'autre part, en considérant la réaction inverse sur Pt(111),  $\text{CH}_{3\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}} \longrightarrow \text{CH}_{4\text{ads}}$ , Harris et al [13] déterminent une barrière d'activation qui varie entre 0.50 eV et 0.70 eV. Dans notre étude, le point le plus bas en énergie du chemin réactionnel est celui de l'état final qui reste 0.06 eV plus bas que l'état initial. La réaction inverse conduit à une barrière d'activation de 0.60 eV en accord quantitatif avec les résultats expérimentaux de Harris et al [13].

#### 4.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressé à la dissociation du méthane sur Pt(100). Nous avons, tout d'abord, déterminé l'énergie de scission d'une liaison C-H de CH<sub>4</sub> en phase gaz. La valeur de 4.79 eV que nous avons trouvée est en bon accord avec les déterminations théoriques [26, 27] et expérimentales [28]. Une conséquence immédiate est que cette valeur doit être comparée à celle correspondante à la même opération pour CH<sub>4</sub>/Pt(100). En effet, nous avons examiné trois chemins possibles de dissociation du méthane sur Pt(100). Les barrières d'activation (correspondants aux états de transition décrits) sont très proches malgré les configurations différentes du méthane dans les états initiaux. Les valeurs des barrières d'activation trouvées sont 0.54 eV pour la configuration T2 du méthane, et 0.53 eV pour la configuration T1 et 0.54 eV pour la configuration H1. Ces résultats sont en accord, d'une part avec les calculs théoriques de Anghel et al [23] qui trouvent 0.51 eV et 0.52 eV pour deux chemins réactionnels sur l'activation de CH<sub>4</sub>/Pt(110), et d'autre part avec les valeurs expérimentales (0.50 eV – 0.70 eV) de Harris et al [31] pour la formation de CH<sub>4</sub> à partir de la coadsorption de CH<sub>3</sub>+H sur Pt(111). Cependant, les valeurs de ces barrières d'activation, comparées aux valeurs théoriques sur Pt(111) et expérimentales sur Pt(110) et Pt(111) présentent une différence dû à la nature différente entre les faces (111), (110) et (100) du platine.

## Bibliographie

- [1] C.N. Stewart, G. Ehrlich, *J. Chem. Phys.* **62**, 4672 (1975).
- [2] S.G. Brass, G. Ehrlich, *Surf. Sci.* **187**, 21 (1987).
- [3] A.V. Hamza, H.-P. Steinrück, R.J. Madix, *J. Chem. Phys.* **86**, 6506 (1987).
- [4] T.P. Beebe, Jr, D.W. Goodman, B.D. Kay, J.T. Yates, Jr, *J. Chem. Phys.* **87**, 2305 (1987).
- [5] M.B. Lee, Q.Y. Yang, S.T. Ceyer, *J. Chem. Phys.* **87**, 2724 (1987).
- [6] S.T. Ceyer, *Langmuir* **6**, 82 (1990).
- [7] I. Chorkendorff, I. Alstrup, S. Ullmann, *Surf. Sci.* **227**, 291 (1990).
- [8] R.C. Egeberg, S. Ullmann, I. Alstrup, C.B. Mullins, I. Chordendorff, *Surf. Sci.* **497**, 183 (2002).
- [9] A.C. Luntz, J. Harris, *Surf. Sci.* **258**, 397 (1991).
- [10] G.R. Schoofs, C.R. Arumainayagam, M.C. McMaster, R.J. Madix, *Surf. Sci.* **215**, 1 (1989).
- [11] J. Wei, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* **108**, 4094 (2004).
- [12] C.T. Reeves, D.C. Seets, C.B. Mullins, *J. Mol. Catal. A* **167**, 207 (2001).
- [13] J. Harris, J. Simon, A.C. Luntz, C.B. Mullins, C.T. Rettner, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 652 (1991).
- [14] M.R.A. Blomberg, P.E.M. Siegbahn, U. Nagashima, J. Wennerberg, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 424 (1991).
- [15] H. Yang, J.L. Whitten, *J. Chem. Phys.* **96**, 5529 (1992).
- [16] O. Swang, J.K. Faegri, O. Gropen, U. Wahlgren, P. Siegbahn, *Chem. Phys.* **156**, 379 (1991).
- [17] A.B. Anderson, J.J. Maloney, *J. Phys. Chem.* **92**, 809 (1988).
- [18] C.-T. Au, C.-F. Ng, M.-S. Liao, *J. Catal.* **185**, 12 (1999).
- [19] H. Burghgraef, A.P. Jansen, R.A. van Santen, *J. Chem. Phys.* **101**, 11012 (1994).
- [20] P. Kratzer, B. Hammer, J.K. Nørkov, *J. Chem. Phys.* **105**, 5595 (1996).
- [21] W. Lai, D. Xie, D.H. Zhang, *Surf. Sci.* **594**, 83 (2005).
- [22] M.F. Haroun, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (en préparation).
- [23] A.T. Anghel, D.J. Walls, S.J. Jenkins, D.A. King, *Phys. Rev. B* **71**, 113410 (2005).
- [24] A. Bukoski, D. Blumberg, I. Harrison, *J. Chem. Phys.* **118**, 843 (2003).
- [25] A. Bukoski, H.L. Abbott, I. Harrison, *J. Chem. Phys.* **123**, 094707 (2005).

- [26] C.-T. Au, M.-S. Liao, C.-F. Ng, Chem. Phys. Lett. **267**, 44 (1997).
- [27] J.-F. Paul, P. Sautey, J. Phys. Chem. B **102**, 1578 (1998).
- [28] CRC Handbook of Chemical and Physics, vol. **81**, first ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2000.
- [29] G. Mills, H. Jónsson, Phys. Rev. Lett. **72**, 1124 (1994).
- [30] G. Henkelman, B. Uberuaga, H. Jónsson, J. Chem. Phys. **113**, 9901 (2000).
- [31] G. Henkelman, H. Jónsson, J. Chem. Phys. **113**, 9978 (2000).
- [32] B. Hammer, O.H. Nielsen, J.K. Nørkov, Catal. Lett. **46**, 31 (1997).
- [33] M. Mavrikakis, B. Hammer, J.K. Nørkov, Phys. Rev. Lett. **81**, 2819 (1998).
- [34] P.D. Szuromi, J.R. Engstrom, W.H. Weinberg, J. Phys. Chem. **89**, 2497 (1985).

# **CHAPITRE 5**

**ADSORPTION DU METHANOL, DE L'OXYGENE  
ET FORMATION DU METHANOL SUR Pt(100)**

# CHAPITRE 5

## ADSORPTION DU METHANOL, DE L'OXYGENE ET FORMATION DU METHANOL SUR Pt(100)

Après l'adsorption du méthane discutée au Chapitre 2, nous allons nous intéresser dans un premier temps à l'adsorption du méthanol et de l'oxygène. Puis nous allons déterminer les sites de coadsorption du méthane et de l'oxygène. L'objectif final est d'étudier le chemin réactionnel de formation du méthanol à partir de la coadsorption du méthane et de l'oxygène.

### 5.1. Adsorption du méthanol

Le méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) dont la molécule est représentée sur la figure 5.1 présente une structure dérivée de  $\text{CH}_4$  où une liaison C-H est remplacée par une chaîne C-O-H.

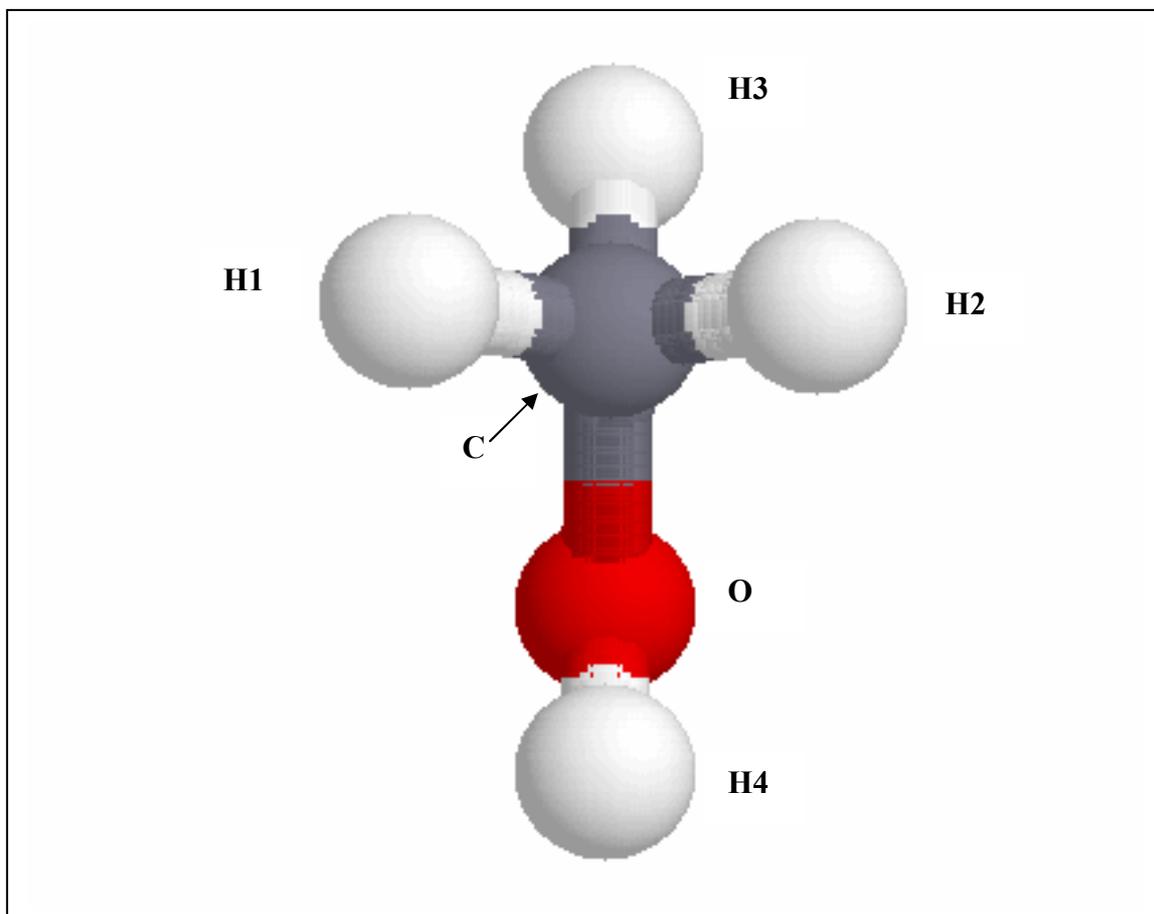
L'intérêt que portent les chercheurs sur le méthanol vient du fait que c'est un prototype particulièrement adapté à l'étude de l'activation sélective des liaisons chimiques sur les surfaces des métaux. De plus, bien que ce soit une petite molécule, le méthanol possède des caractéristiques chimiques des molécules hydrocarbonées plus complexes. Mais, l'intérêt du méthanol ne s'arrête pas là. L'industrie chimique l'utilise dans la production d'hydrogène pour les piles à combustible.

#### 5.1.1. Contexte expérimental et théorique.

Sur le plan expérimental, l'étude de l'adsorption et la dissociation de  $\text{CH}_3\text{OH}$  sur les métaux de transition (MT) remonte à une trentaine d'années.

Par des mesures de la décomposition rapide en spectrométrie de masse, Wachs et Madix [1] montrent que l'oxydation de  $\text{CH}_3\text{OH}$  sur Cu(110) permet l'identification du méthoxy ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) qui se transforme en formaldéhyde ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) et en hydrogène. Dans une étude *HREELS*, Demuth et Ibach [2] étudient la dissociation de  $\text{CH}_3\text{OH}$  sur Ni(111). Ces auteurs

identifient le groupement  $\text{CH}_3\text{O}$  dans un état quasi stable avec un oxygène très proche de la surface et le groupe méthylique ( $\text{CH}_3$ ) incliné par rapport à la surface.



**Figure 5.1 :** Représentation de la molécule de méthanol. Les hydrogènes (H) sont représentés par les sphères blanches, le carbone (C) par la sphère sombre et l'oxygène (O) par la sphère foncée.

D'autre part, en utilisant différentes techniques spécifiques aux surfaces (*HREELS*, *LEED*, *TPD*, *EELS*, *UPS*, *AES*), de nombreux chercheurs ont étudié la dissociation du méthanol sur Ni(110) [3], Pd(111) [4, 5], Pd(100) [6], Ru(001) [7], Fe(100) [8], Rh(100) [9] et Rh(111) [10, 11]. Ces auteurs trouvent que la dissociation du méthanol conduit, dans un premier temps, à la formation de  $\text{CH}_3\text{O}$  lorsque la rupture de la liaison O-H est réalisée.

Cependant, les mesures *XPS* et *SIMS* effectuées par Levis et al [12] sur la dissociation de  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Pd}(111)$  semblent contredire les observations des auteurs précédents [3 – 11]. Levis et al [12] montrent que la dissociation de  $\text{CH}_3\text{OH}$  semble se produire avec la rupture de la liaison C-O.

Des études expérimentales similaires, utilisant *HREELS*, *TPD*, *IRS* et des techniques de jets moléculaires, ont été réalisées sur la dissociation de  $\text{CH}_3\text{OH}$  sur la surface de Pt. Sexton [13] rapporte, par des mesures *EELS* et *TPD*, sur l'interaction de  $\text{CH}_3\text{OH}$  avec la surface de Pt(111), des résultats qui montrent que la dissociation du méthanol conduit au CO et H adsorbés.

D'autre part, l'étude de la dissociation du méthanol et des fragments intermédiaires a été effectuée, par *XPS*, *LEED* et *IR*, sur les surfaces de Pt(100) [14] et Pt(110) [15 – 19]. Dans ces différents travaux, la rupture d'une liaison O-H est observée sur une maille (2x2) de Pt(110) [17, 18] alors que celle d'une liaison C-O est signalée sur une maille (1x1) de Pt(110) [19]. Ces contradictions observées sur Pt(110) persistent également sur la dissociation de  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Pt}(111)$  [20, 21]. Ceci suggère que le mécanisme de la décomposition de  $\text{CH}_3\text{OH}$  dépend du taux de couverture.

Sur le plan théorique, le système  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{MT}$  a suscité un intérêt considérable chez beaucoup de chercheurs. Différentes méthodes ont été utilisées pour l'étude des réactions de synthèse du méthanol sur les métaux de transition.

Par la méthode de conservation de l'ordre de liaison (*BOC*, *bond-order-conservation*), Shustorovich et Bell [22] ont calculé les barrières d'activation (de 0.56 eV à 4 eV) pour plusieurs réactions élémentaires pour la formation de  $\text{CH}_3\text{OH}$  par l'hydrogénation de CO sur Ni(111), Pd(111) et Pt(111). D'autre part, Kua et Goddard [23] et Ishikawa et al [24], par une méthode *DFT-cluster*, ont étudié l'oxygénation du méthanol sur Pt(111) et d'autres MT (Ir, Os, Pd, Rh et Ru). L'ensemble de ces études donne des informations qui expliquent les mécanismes de déhydrogénation du méthanol. De plus, les énergies d'adsorption de  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Pt}(111)$  calculées par ces auteurs [23, 24] sont similaires (0.66 eV).

La méthode *DFT-slab* a été appliquée à l'étude de  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{MT}$  [25 – 29]. Zhang et Hu [25] ont étudié l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Pd}(111)$  et trouvent une énergie d'adsorption de 0.37 eV avec un taux de couverture de 0.25. Remediakis et al [26] et Wang et al [27] étudient les mécanismes de dissociation et de synthèse de  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ni}(111)$  pour des taux de couverture respectifs de 1/6 et 1/4. Ces travaux donnent des énergies d'adsorption de  $\text{CH}_3\text{OH}$  de 0.15 eV et 0.02 eV, respectivement. Enfin, Desai et al [28] et Greeley et Mavrikakis [29] ont étudié l'adsorption du méthanol sur Pt(111) pour des taux de couverture respectifs de 1/4 et 1/9. Ces auteurs trouvent des énergies d'adsorption de 0.43 eV et 0.33 eV, respectivement. On peut noter que le désaccord entre ces résultats paraît d'autant plus marqué que l'énergie d'adsorption la plus faible correspondrait au taux de couverture le plus bas.

## 5.1.2. Adsorption de CH<sub>3</sub>OH

### 5.1.2.1. Géométrie de la molécule en phase gaz

Nous avons commencé nos calculs par la détermination des paramètres géométriques de CH<sub>3</sub>OH en phase gaz. Le tableau 5.1 présente nos résultats comparés à ceux fournis par d'autres études théoriques [26, 30] et expérimentales [31].

|                             | Notre travail | De Vito<br>[30] | Remediakis<br>et al [26] | Expérience<br>[31] |
|-----------------------------|---------------|-----------------|--------------------------|--------------------|
| <b>d<sub>C-O</sub> (Å)</b>  | 1.426         | 1.418           | 1.430                    | 1.425              |
| <b>d<sub>O-H4</sub> (Å)</b> | 0.978         | 0.965           | 0.980                    | 0.945              |
| <b>d<sub>C-H1</sub> (Å)</b> | 1.104         | 1.101           | 1.100                    | 1.094              |
| <b>d<sub>C-H2</sub> (Å)</b> | 1.104         | 1.101           | 1.100                    | 1.094              |
| <b>d<sub>C-H3</sub> (Å)</b> | 1.097         | 1.093           | 1.100                    | 1.094              |
| <b>Angle H1-C-H3 (°)</b>    | 108.3         | -               | 109.0                    | 109.0              |
| <b>Angle H2-C-H3 (°)</b>    | 108.3         | -               | 109.0                    | 109.0              |
| <b>Angle H1-C-H2 (°)</b>    | 108.8         | -               | 109.0                    | 109.0              |
| <b>Angle C-O-H4 (°)</b>     | 108.7         | 107.7           | 108.0                    | 108.5              |
| <b>Angle C-O-H1 (°)</b>     | 112.4         | 112.8           | -                        | 112.0              |
| <b>Angle C-O-H2 (°)</b>     | 112.4         | 112.8           | -                        | 112.0              |
| <b>Angle C-O-H3 (°)</b>     | 106.5         | 106.9           | -                        | 107.0              |

**Tableau 5.1 :** Comparaison entre paramètres géométriques calculés et expérimentaux de CH<sub>3</sub>OH en phase gaz. H1, H2, H3 et H4 font référence aux hydrogènes du méthanol représenté sur la figure 5.1.

Nous observons sur le tableau 5.1 que nos paramètres structuraux sont quantitativement en accord avec les valeurs expérimentales [31] et les résultats théoriques de De Vito [30] et Remediakis et al [26].

### 5.1.2.2. Sites d'adsorption

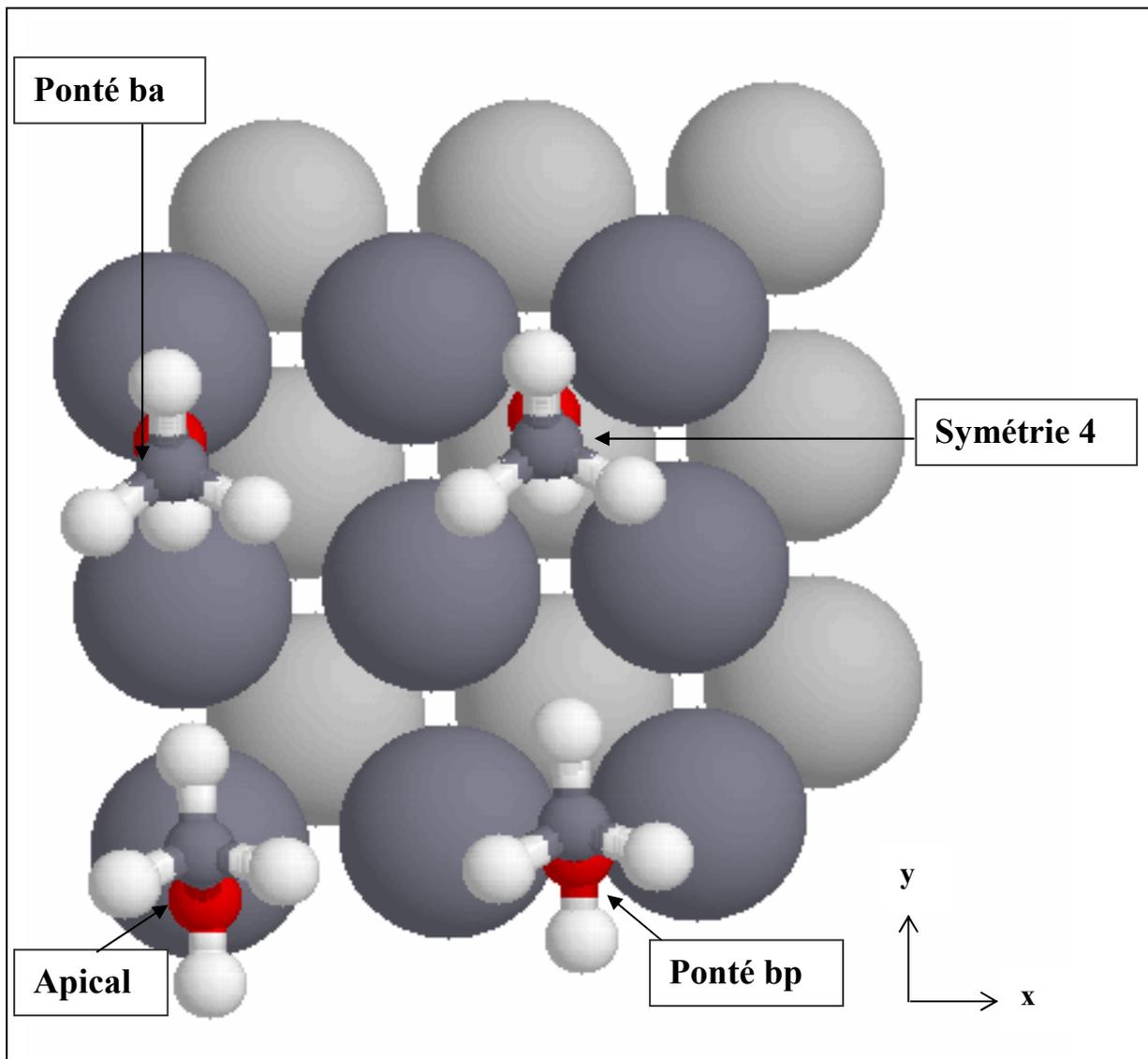
Des études effectuées sur l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{OH}$  sur les métaux de transition ayant permis de mettre en évidence que  $\text{CH}_3\text{OH}$  s'adsorbe via l'oxygène [22 – 29]. Nous avons considéré dans ce travail que  $\text{CH}_3\text{OH}$  s'adsorbe sur la surface Pt(100) via l'atome d'oxygène.

L'adsorption de  $\text{CH}_3\text{OH}$  a été étudiée sur chacun des sites apical, ponté ou de symétrie 4 de la surface Pt(100) selon une maille (2x2) avec un taux de couverture  $\theta = 1/4$ . Cependant, dans le cas du site ponté, nous considérons deux orientations possibles de la molécule. Dans le plan (xy) définissant la maille (2x2) de Pt(100) (voir figure 5.2), la liaison O-H4 peut être parallèle ou perpendiculaire au côté de la maille passant par le site d'adsorption. Nous avons désigné ces orientations respectivement par ba (l'indice a pour axial) et bp (l'indice p pour perpendiculaire). Les configurations moléculaires sur les différents sites d'adsorption sont représentées sur la figure 5.2.

### 5.1.2.3. Energies d'adsorption et paramètres géométriques optimisés

Dans nos calculs sur l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , nous avons utilisé les mêmes tests de convergence que ceux des calculs précédents : l'énergie de coupure de la base d'ondes planes reste fixée à 400 eV. L'énergie du méthanol en phase gaz a été déterminée à partir des calculs réalisés sur la molécule enfermée dans une boîte cubique d'arête 20 Å, avec un seul point-k situé au centre de la zone de Brillouin.

Les énergies d'adsorption ( $E_{\text{ads}}$ ) et les paramètres géométriques optimisés sont présentés dans le tableau 5.2.



**Figure 5.2 :** Différents sites d'adsorption possibles pour le méthanol sur une surface de Pt(100). Les grandes sphères sombres sont des atomes de Pt de surface et les claires des atomes de subsurface. Les hydrogènes sont représentés par les petites sphères blanches, l'oxygène par les petites sphères foncées et le carbone par les petites sphères sombres. Les flèches indiquent les sites apical, ponté et de symétrie 4. Le site ponté se caractérise avec deux orientations possibles de la liaison O-H<sub>4</sub> qui est respectivement parallèle (ponté ba) et perpendiculaire (ponté bp) à l'axe de la liaison Pt-Pt.

- **Energie d'adsorption**

Nous allons exploiter les résultats de nos calculs sur l'adsorption de CH<sub>3</sub>OH/Pt(100) en commençant par analyser l'énergie d'adsorption. Les énergies d'adsorption calculées sont 0.15 eV, 0.12 eV, 0.16 eV et 0.17 eV respectivement pour les sites apical, ponté (ba), ponté (bp) et de symétrie 4. Il est clair que le site ponté (ba) est le moins stable. La différence d'énergie entre le site ponté (ba) et les trois autres est d'environ 0.04 eV. Nos résultats montrent ainsi que le potentiel de surface qui régit l'interaction CH<sub>3</sub>OH-Pt(100) est faiblement corrugué.

| Site d'adsorption                                      | E <sub>ads</sub> (eV) | d <sub>C-H</sub> (Å) | d <sub>C-O</sub> (Å) | d <sub>O-H</sub> (Å) | Z <sub>C-Pt</sub> (Å) | Z <sub>O-Pt</sub> (Å) | Angle C-O-H (°) | Angle H-C-H (°)      |
|--|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|----------------------|
| Apical   | 0.15                  | 1.102(2)<br>1.096(1) | 1.428                | 0.983                | 3.729                 | 2.405                 | 112.6           | 108.8(2)<br>108.7(2) |
| Ponté (ba)   | 0.12                  | 1.103(2)<br>1.097(1) | 1.427                | 0.987                | 4.245                 | 2.846                 | 109.7           | 108.9(1)<br>108.5(2) |
| Ponté (bp)   | 0.16                  | 1.102(2)<br>1.098(1) | 1.430                | 0.984                | 3.880                 | 2.841                 | 111.2           | 108.6(2)<br>108.4(1) |
| Symétrie 4   | 0.17                  | 1.103(2)<br>1.097(1) | 1.428                | 0.990                | 3.994                 | 2.613                 | 110.0           | 109.0(1)<br>108.7(2) |
| <b>Paramètres géométriques de CH<sub>3</sub>OH gaz</b> | -                     | 1.104(2)<br>1.097(1) | 1.426                | 0.978                | -                     | -                     | 108.7           | 108.8(1)<br>108.3(2) |

**Tableau 5.2 :** Energies d'adsorption ( $E_{ads}$ ) et paramètres géométriques optimisés de CH<sub>3</sub>OH sur Pt(100).  $Z_{A-Pt}$  ( $A = C, O$ ) correspond à la distance verticale entre l'atome C ou O et la surface de Pt. Les nombres entre parenthèses représentent le nombre de liaisons avec cette longueur ou le nombre d'angles avec la même valeur. La dernière ligne du tableau présente les paramètres géométriques du méthanol en phase gaz.

A notre connaissance, l'énergie d'adsorption de  $\text{CH}_3\text{OH}$  sur la surface de  $\text{Pt}(100)$  n'a été déterminée ni de façon expérimentale ni théorique. Cependant, des investigations expérimentales et théoriques existent sur la surface  $\text{Pt}(111)$  et sur la face (111) d'autres métaux de transition en particulier le palladium, le nickel et le cuivre.

Sur le plan expérimental, Villegas et Weaver [32] ont étudié la désorption de  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Pt}(111)$  par *TPD*. Ces travaux montrent que l'énergie d'adsorption est de 0.48 eV. Notre résultat est nettement inférieur à cette valeur expérimentale bien qu'on puisse espérer plus de réactivité de la part de (100) que de (111). Friedrich et al [33] trouvent une énergie de désorption de 0.23 eV dans leur étude de  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ni}(111)$  par spectroscopie de relaxation de jets moléculaires (*MBRS, molecular beam relaxation spectrometry*). Ce deuxième résultat serait plus proche des nôtres.

Par un calcul théorique sur l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Pt}(111)$ , Desai et al [28] trouvent une énergie d'adsorption de 0.45 eV pour un taux de couverture de 0.25 tandis que Greeley et Mavrikakis [29] rapportent une valeur de 0.33 eV pour un taux de couverture de 1/9. Pour le taux de couverture considéré ici (0.25), tous nos résultats sont nettement inférieurs à ceux obtenus sur  $\text{Pt}(111)$ . Ce désaccord peut avoir plusieurs origines : (i) d'abord la nature différente entre les faces (111) et (100) de Pt, (ii) Desai et al [28] et Greeley et Mavrikakis [29] utilisent une énergie de coupure de la base d'onde de 340 eV, inférieure à la nôtre (400 eV). Notons qu'une base large est généralement reconnue comme nécessaire à une bonne description des propriétés électroniques de l'oxygène, (iii) Desai et al [28] utilisent un slab de 3 plans de  $\text{Pt}(111)$  et un espace vide de 11 Å. Dans nos calculs, nous avons utilisé 4 plans de  $\text{Pt}(100)$  et un espace vide de 14 Å (après adsorption de  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Nous avons vérifié que l'espace vide est suffisamment large pour éliminer les interactions entre les images successives du système  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{Pt}(100)$ , (iv) Greeley et Mavrikakis [29] utilisent un slab de 3 plans de  $\text{Pt}(111)$  (sans aucune relaxation de plan de surface) et la surface de la zone de Brillouin est décrite par 6 points-k. Ici, nous avons relaxé la molécule et le plan de surface de  $\text{Pt}(100)$ , et la zone de Brillouin est décrite par un maillage de 13 points-k. Notre méthode de travail fait donc espérer plus de fiabilité dans nos résultats que ceux des autres auteurs.

Sur  $\text{Ni}(111)$ , Wang et al [27] et Remediakis et al [26] calculent des énergies d'adsorption respectives de 0.17 eV et 0.02 eV pour des taux de couverture respectifs de 1/6 et 1/4. Greeley et Mavrikakis [34] sur  $\text{Cu}(111)$  obtiennent des valeurs 0.16 eV, 0.14 eV et 0.13 eV sur les sites apical et ternaires hcp et fcc pour un taux de couverture de 1/9.

- **Géométrie de CH<sub>3</sub>OH adsorbé**

Dans le tableau 5.2, nous avons présenté les paramètres structuraux optimisés du méthanol.

Le premier constat concerne les angles C-O-H du méthanol adsorbé qui présentent des valeurs élevées comparées à celles du méthanol en phase gaz. Ces angles croissent en partant du site ponté (ba) où leur valeur atteint 109.7° jusqu'à 110.0°, 111.2° et 112.6° pour les sites de symétrie 4, ponté (bp) et apical respectivement. Remarquons que le site apical de plus faible coordination présente la valeur de l'angle C-O-H la plus importante.

Les angles H-C-H du groupe CH<sub>3</sub> sont peu modifiés après l'adsorption. Ceci peut être expliqué par une faible interaction entre le groupe CH<sub>3</sub> du méthanol et la surface.

De même, les longueurs de liaison C-H du groupe CH<sub>3</sub> sont peu modifiées. La longueur de liaison C-H de l'hydrogène inéquivalent du groupe CH<sub>3</sub> est de 1.097 Å comme dans le méthanol en phase gaz, tandis que les deux autres sont d'environ 1.103 Å. Greeley et Mavrikakis [34] et Wang et al [27] ont étudié l'adsorption de CH<sub>3</sub>OH sur Cu(111) et Ni(111) respectivement. Ces auteurs trouvent des longueurs de liaison respectives 1.101 Å et 1.100 Å en bon accord avec les nôtres.

D'autre part, la longueur de liaison O-H est étirée comparée à celle de la phase gaz. De plus, nous constatons l'augmentation de la distance O-H avec la coordination au site d'adsorption. Cette distance O-H passe de la valeur 0.983 Å pour le site apical (de faible coordination) à 0.990 Å pour le site de symétrie 4 (de plus grande coordination). Greeley et Mavrikakis [34] trouvent des valeurs similaires (0.980 Å) dans leur étude sur l'adsorption de CH<sub>3</sub>OH/Ni(111).

Par contre, nous remarquons que les distances C-O sont peu affectées lorsque nous passons de la phase gaz (1.426 Å) à la phase adsorbée (~ 1.428 Å). Cependant, notre résultat est légèrement inférieur aux travaux de Greeley et Mavrikakis [29] pour CH<sub>3</sub>OH/Pt(111) et Wang et al [27] pour CH<sub>3</sub>OH/Ni(111) qui s'accordent pour une valeur de 1.440 Å. Nos résultats suggèrent donc que la liaison O-H est plus affectée que la liaison C-O et tendrait à favoriser une adsorption dissociative avec rupture de la liaison O-H.

Sur Pt(100), le méthanol se trouve à une distance verticale  $Z_{O-Pt}$  de 2.405 Å sur le site apical. Greeley et Mavrikakis [29] trouvent une valeur similaire (2.430 Å) pour l'adsorption de CH<sub>3</sub>OH/Pt(111). Par contre, Remediakis et al [26] et Wang et al [27] trouvent des valeurs 2.660 Å et 2.371 Å respectivement. La plus faible valeur (2.25 Å) a été calculée par Zhang et Hu [25] sur CH<sub>3</sub>OH/Pd(111).

#### 5.1.2.4. Structures électroniques

Nous étudions maintenant l'évolution des structures électroniques de la molécule de  $\text{CH}_3\text{OH}$  et de la surface de Pt après adsorption. Nous considérons, premièrement, le site de symétrie 4 le plus stable et de plus grande coordination de tous les sites que nous avons étudiés. Les *LDOS* des hydrogènes, du carbone et de l'oxygène de  $\text{CH}_3\text{OH}$  adsorbés sont comparées aux *LDOS* des espèces atomiques correspondantes dans la molécule du méthanol en phase gaz. Dans un deuxième temps, nous analyserons les structures électroniques de la surface de Pt en contact avec les adsorbats.

##### (a) Structures électroniques du site d'adsorption de symétrie 4

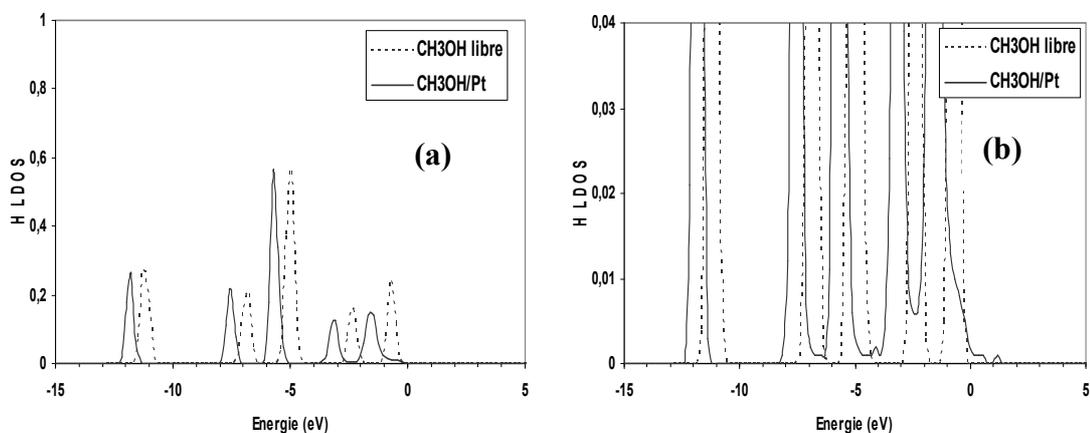
- *Structures électroniques des hydrogènes de  $\text{CH}_3\text{OH}$*

Nous commençons par étudier les *LDOS* des hydrogènes du groupe  $\text{CH}_3$ , lequel a deux hydrogènes équivalents. Sur la figure 5.3, nous présentons la *LDOS* de l'un des hydrogènes équivalents (H1 ou H2 sur la figure 5.1). La *LDOS* de l'hydrogène dans la molécule en phase gaz a des pics localisés à -11.2 eV, -6.8 eV, -5 eV, -2.4 eV et -0.7 eV (voir Fig. 5.3-a). Après l'adsorption, les modifications de la *LDOS* sont clairement identifiées : les pics sont essentiellement décalés vers les basses énergies d'environ 0.74 eV. En outre, les pics à -3 eV et à -1.5 eV sont diminués en intensité par rapport à la molécule libre. De plus, il y a un élargissement, une délocalisation des états traduite par une distribution quasi continue des états entre -4 eV et +1 eV (voir Fig. 5.3-b). Tous ces changements constatés sur la *LDOS* démontrent un certain degré d'interaction chimique entre l'hydrogène de la molécule et la surface de Pt puisqu'ils ne peuvent provenir que d'un mélange avec les états de valence du métal.

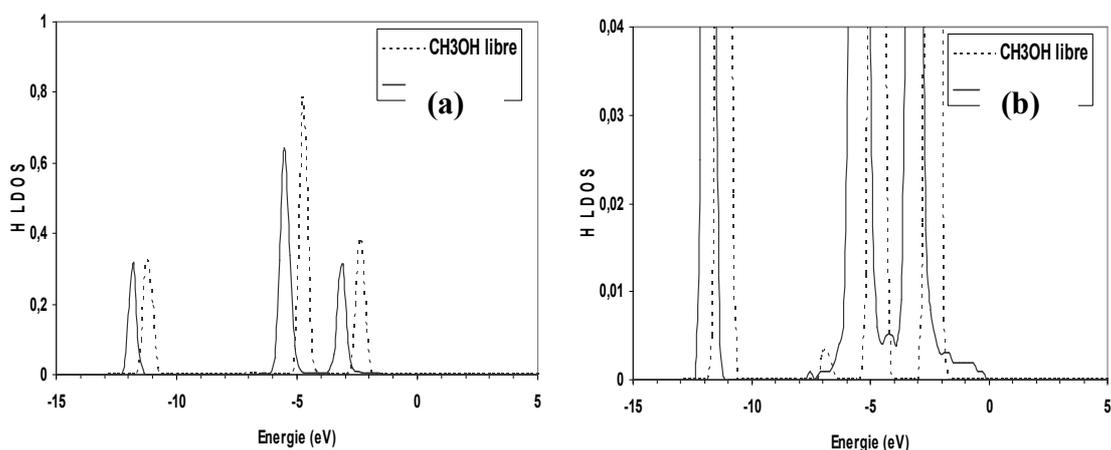
Sur la figure 5.4, nous présentons la *LDOS* de l'hydrogène inéquivalent (H3 sur la figure 5.1) du groupe  $\text{CH}_3$ . La *LDOS* de l'hydrogène inéquivalent dans la molécule libre présente maintenant quatre pics principaux localisés à -11.2 eV, , -4.8 eV et -2.4 eV (voir Fig. 5.4-a).

On observe les mêmes modifications de la densité d'états locale comme dans le cas de la figure 5.3. Les intensités des pics sont diminuées (voir Fig. 5.4-a) et le décalage global vers les basses énergies est le même (0.74 eV) que dans le cas de la figure 5.3, mais surtout il y a

une délocalisation des états de -8 eV à 0 eV (voir Fig. 5.4-b). Le même argument concernant le mélange avec les états de valence de Pt de surface reste valable.

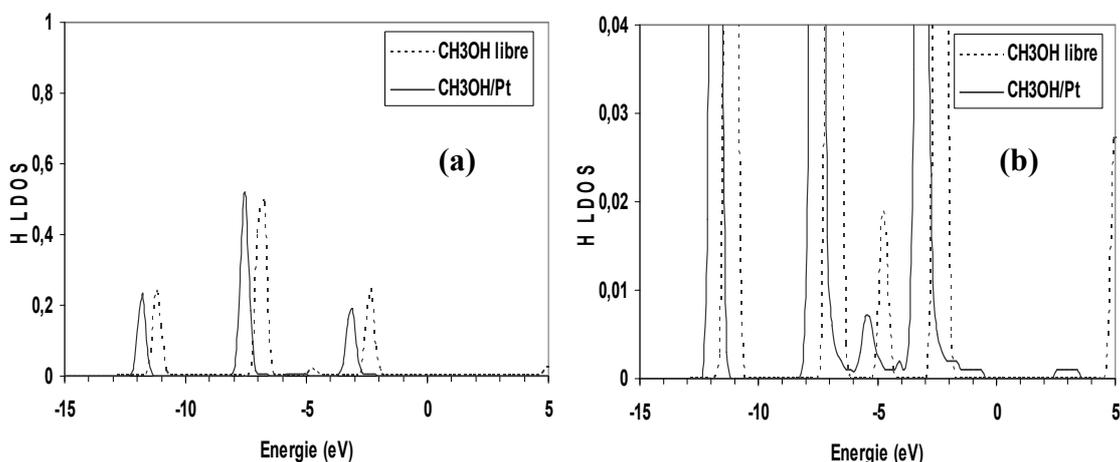


**Figure 5.3 :** LDOS de l'hydrogène (H1) dans  $\text{CH}_3\text{OH}$  en phase gaz (en pointillés) et dans  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Pt}$  (en traits pleins) pour le site de symétrie 4. Pour la courbe (b), l'échelle a été modifiée par rapport à la courbe (a) pour amplifier la région comprise entre -10 eV et +5 eV. Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres ont été mis en coïncidence.



**Figure 5.4 :** LDOS de l'hydrogène H3 (voir Fig. 5.1) dans  $\text{CH}_3\text{OH}$  en phase gaz (en pointillés) et dans  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Pt}$  (en traits pleins) pour le site de symétrie 4. Pour la courbe (b), l'échelle a été modifiée par rapport à la courbe (a) pour amplifier la région comprise entre -9 eV et 0 eV. Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres ont été mis en coïncidence.

Nous présentons sur la figure 5.5 la *LDOS* de l'hydrogène lié à l'oxygène (H4 sur la figure 5.1). Lorsque le méthanol se trouve dans la phase gaz, la *LDOS* de l'hydrogène a des pics principaux localisés à -11.2 eV, -6.8 eV et -2.4 eV.



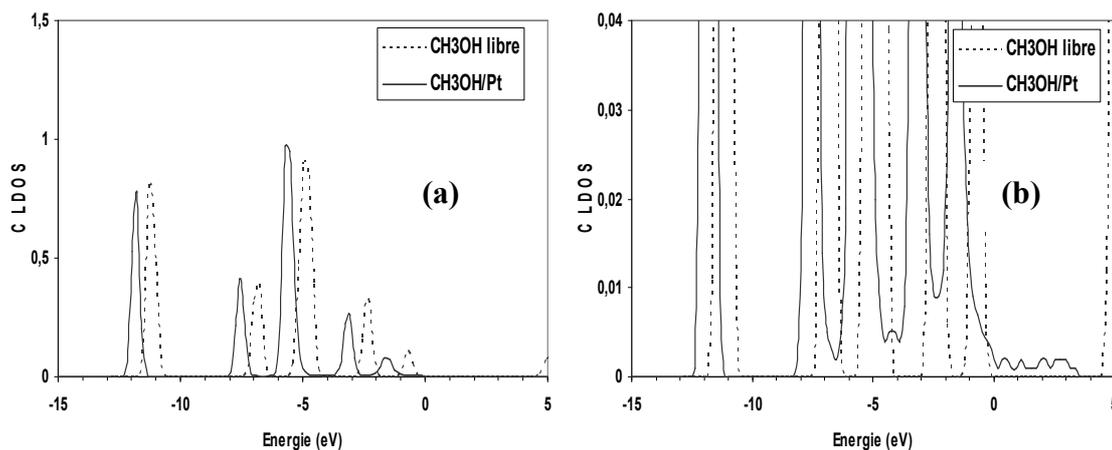
**Figure 5.5 :** *LDOS* de l'hydrogène H4 (voir Fig. 5.1) dans  $\text{CH}_3\text{OH}$  en phase gaz (en pointillés) et dans  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Pt}$  (en traits pleins) pour le site de symétrie 4. Pour la courbe (b), l'échelle a été modifiée par rapport à la courbe (a) pour amplifier la région comprise entre -10 eV et 0 eV. Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres ont été mis en coïncidence.

On observe un déplacement (d'environ 0.74 eV) des pics vers les basses énergies par rapport à la *LDOS* du méthanol libre. En outre, on note une diminution des intensités des pics localisés à -4.8 eV et -2.4 eV dans  $\text{CH}_3\text{OH}$  libre. On note également: (i) un élargissement et une distribution quasi continue des états de -8 eV à -0.5 eV (voir Fig. 5.5-b), (ii) une délocalisation des états et l'apparition des états non occupés localisés à +3 eV. Toutes ces modifications de la *LDOS* de l'hydrogène s'expliquent par le mélange de l'orbitale 1s de H avec les bandes de Pt de surface, en particulier les orbitales s,  $p_z$  et  $d_{z^2}$  de Pt (voir Fig. 5.8, 5.9 et 5.10 et discussion).

- **Structure électronique du carbone de  $CH_3OH$**

Nous examinons à présent la *LDOS* projetée sur les orbitales (s+p) du carbone. La figure 5.6 présente la *LDOS* du carbone dans  $CH_3OH$  libre et  $CH_3OH/Pt$ . Dans le méthanol en phase gaz, le caractère de l'orbitale s du carbone apparaît à -11.2 eV tandis que le caractère p a des pics principaux localisés à -6.8 eV, -5 eV, -2.4 eV et -0.7 eV.

Sur la figure 5.6-a, nous remarquons que les positions des pics de la *LDOS* sont aux mêmes énergies que celles de la figure 5.3. On constate, comme dans le cas de la figure 5.3, un déplacement global (0.74 eV) de la *LDOS* du carbone dans  $CH_3OH/Pt$  vers les basses énergies par rapport à la molécule  $CH_3OH$  libre. De plus, on note une délocalisation des états et l'apparition des états quasi continus entre -8 eV et +3.5 eV (voir figure 5.6-b). Il est clair que ces effets résultent d'une interaction entre les états p du carbone de la molécule et la surface.



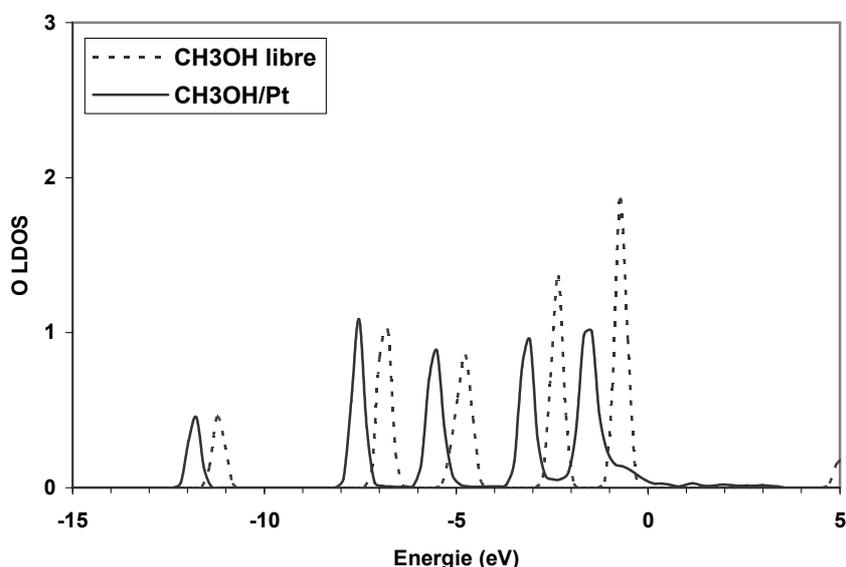
**Figure 5.6 :** *LDOS* du carbone dans  $CH_3OH$  en phase gaz (en pointillés) et dans  $CH_3OH/Pt$  (en traits pleins) pour le site de symétrie 4. Pour la courbe (b), l'échelle a été modifiée par rapport à la courbe (a) pour amplifier la région comprise entre -10 eV et +4 eV. Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres ont été mis en coïncidence

- **structure électronique de l'oxygène de  $CH_3OH$**

Nous terminons l'analyse de la densité d'états locale de  $CH_3OH$  par l'étude de la *LDOS* projetée sur les orbitales (s+p) de l'oxygène. La figure 5.7 représente les *LDOS* relatives à  $CH_3OH$  libre et  $CH_3OH/Pt$ . Dans la molécule libre, la *LDOS* de l'orbitale s de l'oxygène a

des pics principaux à -11.2 eV, -6.8 eV, -4.8 eV et -2.4 eV, tandis que les pics correspondant à l'orbitale p sont localisés à -6.8 eV, -4.8 eV, -2.4 eV et -0.7 eV. Dans la phase gaz, la LDOS totale de l'oxygène est dominée par la bande p.

Après l'adsorption, nous notons un déplacement (0.74 eV) de la LDOS de CH<sub>3</sub>OH/Pt vers les basses énergies par rapport à celle de CH<sub>3</sub>OH libre. De plus, on note aussi (Fig. 5.7): (i) une diminution importante des intensités des pics situés entre -4 eV et 0 eV contrairement aux autres pics, (ii) une délocalisation des états mais surtout une distribution quasi continue plus importante des états de -1 eV jusqu'au dessus du niveau de Fermi. Ceci s'explique par le fait que l'interaction à caractère liant oxygène-surface est importante.

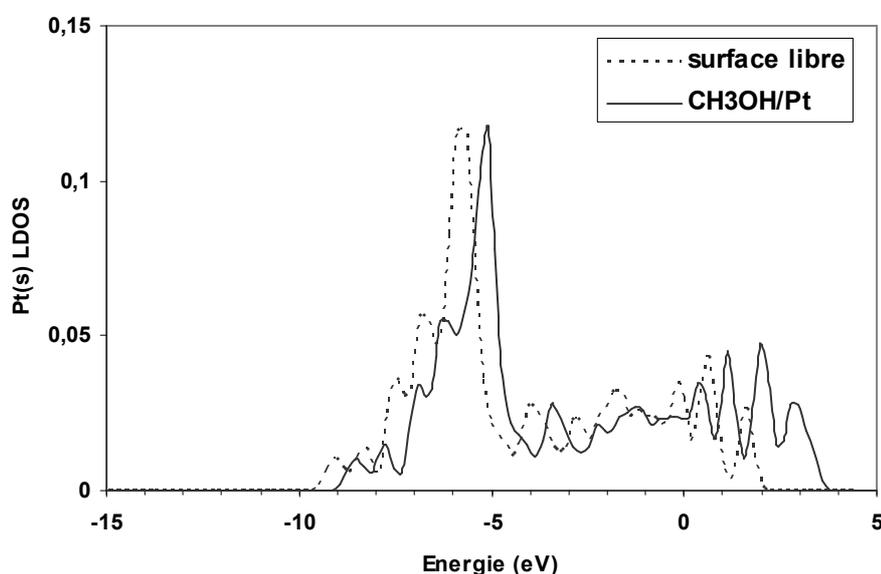


**Figure 5.7 :** LDOS de l'oxygène dans CH<sub>3</sub>OH en phase gaz (en pointillés) et dans CH<sub>3</sub>OH/Pt (en traits pleins) pour le site de symétrie 4. Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres ont été mis en coïncidence.

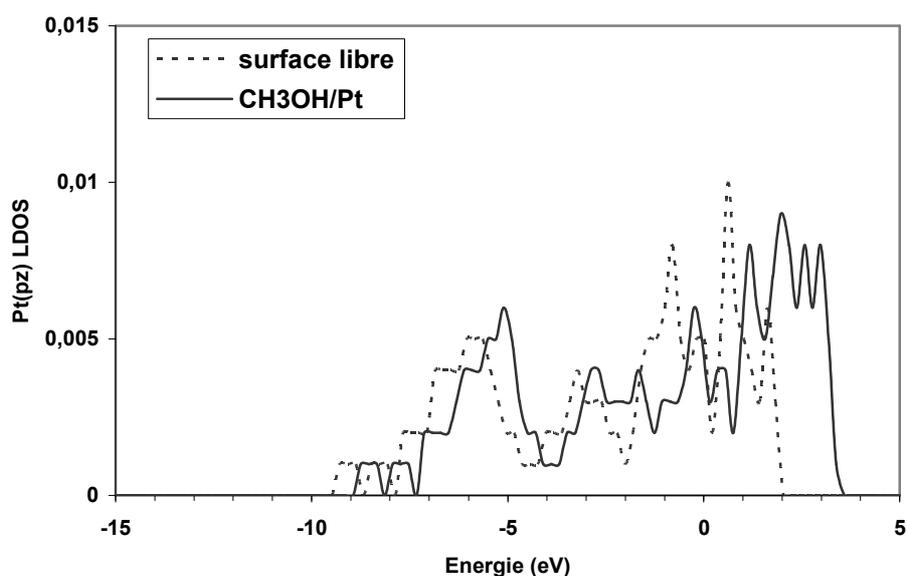
- **Structures électroniques de la surface de Pt**

La surface de Pt est aussi modifiée après adsorption du méthanol. Ceci est illustré dans les figures 5.8, 5.9 et 5.10 où nous présentons les LDOS projetées sur les orbitales s, p<sub>z</sub> et d<sub>22</sub> qui sont affectées après l'adsorption de CH<sub>3</sub>OH.

En examinant la *LDOS* de la bande de Pt(s) (Figure 5.8), on note un déplacement de 0.54 eV de la *LDOS* de CH<sub>3</sub>OH/Pt vers les hautes énergies par rapport à celle de la surface nue. On note également une corrélation avec le pic à -1.5 eV qui apparaît à la fois dans la *LDOS* de l'hydrogène H1 (Fig. 5.3-a), du carbone (Fig. 5.6-a) et de l'oxygène (Fig. 5.7) : on a une interaction Pt(s)-molécule de méthanol. Il y a également une augmentation importante des états non occupés de +0.5 eV à +4 eV avec surtout l'apparition des pics de résonance vers +2 eV et +3 eV. Ces résonances proviennent d'un fort mélange entre l'orbitale Pt(s) et les orbitales de l'hydrogène H4 (Fig. 5.5-b), du carbone (Fig. 5.6-a) et de l'oxygène (Fig. 5.7). La formation de la liaison Pt-O entraîne un élargissement des états liants-antiliants.



**Figure 5.8 :** *LDOS* de la bande *s* de Pt de surface pour une surface de Pt nue (en pointillés) et dans le cas d'une surface de Pt(100) avec CH<sub>3</sub>OH adsorbé sur le site de symétrie 4 (en traits pleins). Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres ont été mis en coïncidence.

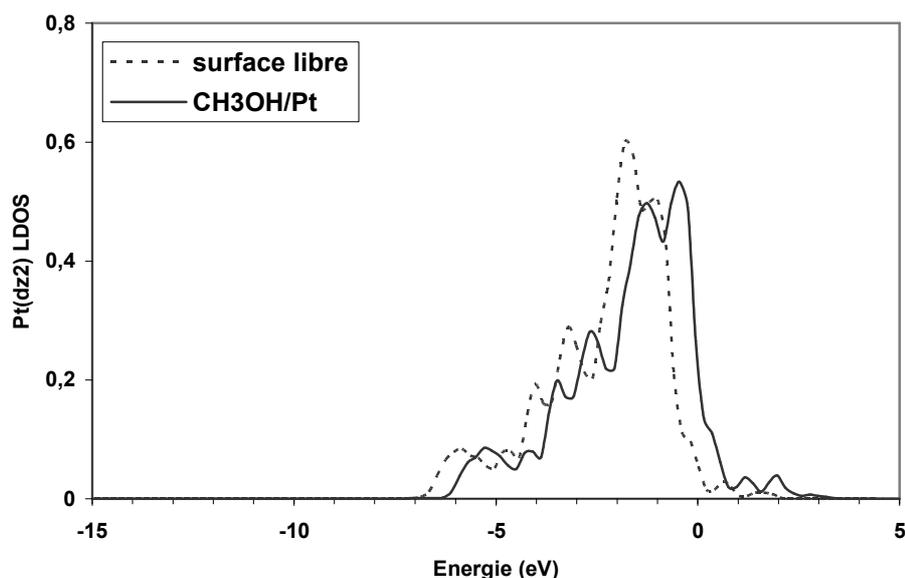


**Figure 5.9 :** LDOS de la bande  $p_z$  de Pt de surface pour une surface de Pt nue (en pointillés) et dans le cas d'une surface de Pt(100) avec  $\text{CH}_3\text{OH}$  adsorbé sur le site de symétrie 4 (en traits pleins). Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres ont été mis en coïncidence.

D'autre part, l'analyse de la LDOS projetée sur l'orbitale  $p_z$  (figure 5.9) montre une diminution du nombre d'états de -1.3 eV à +0.5 eV. Il y a aussi une augmentation importante de la LDOS des états non occupés entre +1.5 eV et +3 eV avec l'apparition des pics localisés à +1.2 eV, +2 eV et +3 eV. On retrouve ici les observations faites sur la LDOS projetée sur l'orbitale Pt(s) qui indiquent cette fois-ci un mélange entre l'orbitale Pt( $p_z$ ) et les orbitales de l'hydrogène H4 (Fig. 5.5-b), du carbone (Fig. 5.6-a) et de l'oxygène (Fig. 5.7).

Quant à la bande  $d_{22}$  (Fig. 5.10), on note également un déplacement (0.54 eV) de la LDOS vers les hautes énergies après adsorption du méthanol. On observe également une diminution de la LDOS entre -2 eV et -0.7 eV, et une relative augmentation d'intensité à -0.5 eV.

En conclusion l'interaction de  $\text{CH}_3\text{OH}$  avec la surface de Pt(100) affecte toute la molécule même si elle plus marquée sur l'oxygène.



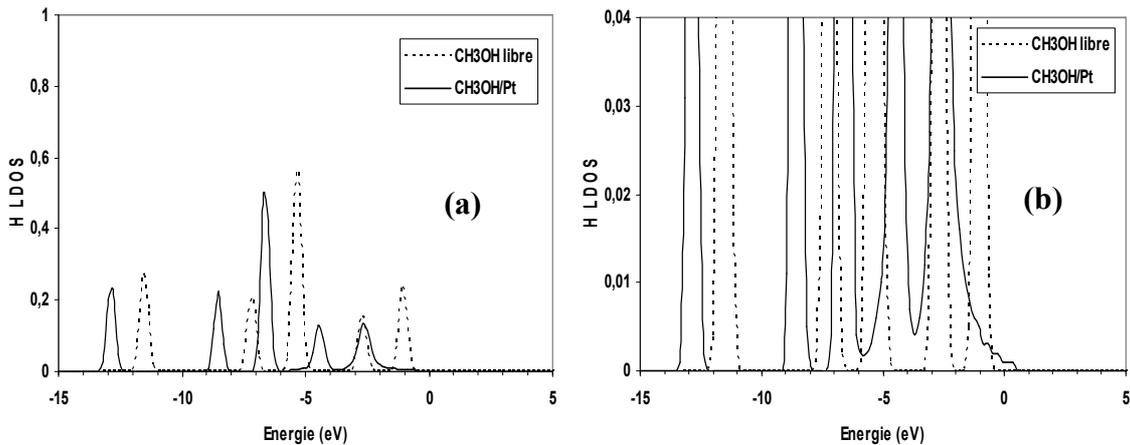
**Figure 5.10 :** LDOS de la bande  $d_{z_2}$  de Pt de surface pour une surface de Pt nue (en pointillés) et dans le cas d'une surface de Pt(100) avec  $\text{CH}_3\text{OH}$  adsorbé sur le site de symétrie 4 (en traits pleins). Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres ont été mis en coïncidence.

### (b) Structures électroniques du site d'adsorption apical

Il est intéressant de faire une analyse de la LDOS des différents types d'atomes du méthanol et des orbitales de la surface de Pt(100) pour le site de faible coordination pour bien comparer avec le site de plus grande coordination. Nous nous intéressons donc aux LDOS projetées sur les atomes d'hydrogène, du carbone, de l'oxygène et de Pt de surface au cours de l'adsorption du méthanol sur le site apical.

- **Structures électroniques des hydrogènes de  $\text{CH}_3\text{OH}$**

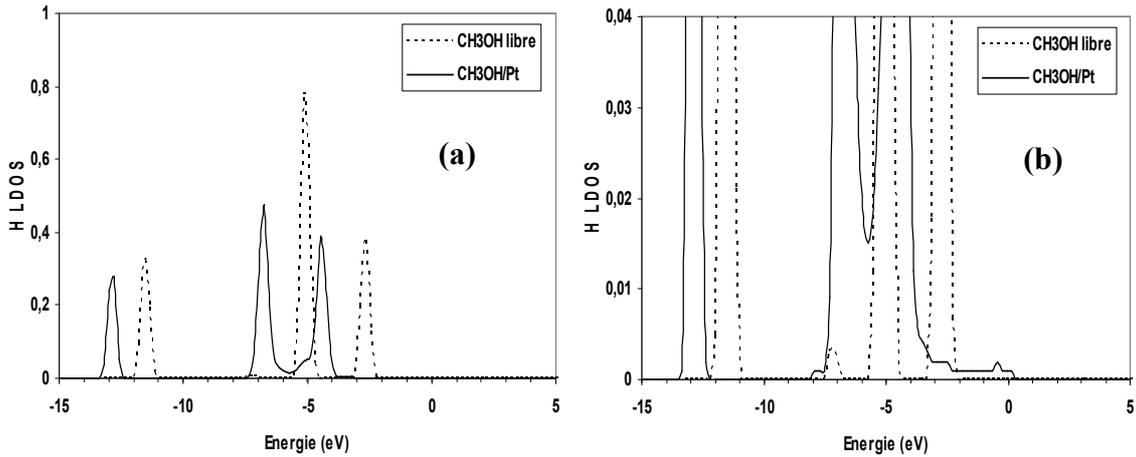
Sur la figure 5.11 nous présentons la LDOS projetée sur l'un des hydrogènes équivalents (H1 ou H2 sur la figure 5.1) du groupe  $\text{CH}_3$  pour le méthanol libre et adsorbé sur la surface de Pt(100).



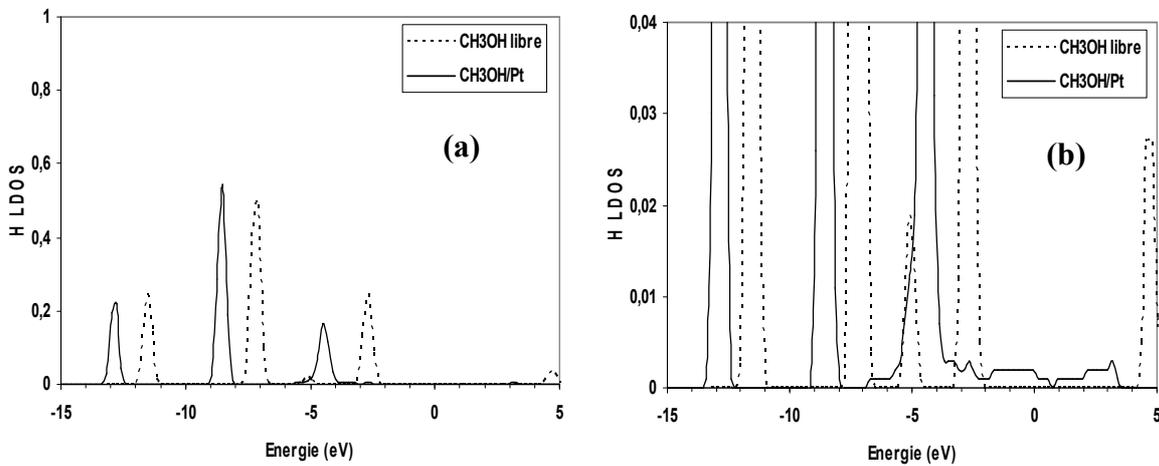
**Figure 5.11 :** LDOS projetée sur l'hydrogène (H1 voir Fig. 5.1) dans  $\text{CH}_3\text{OH}$  en phase gaz (en pointillés) et dans  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Pt}$  (en traits pleins) pour le site apical. Pour la courbe (b), l'échelle a été modifiée par rapport à la courbe (a) pour amplifier la région comprise entre -10 eV et +1 eV. Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres ont été mis en coïncidence.

La variation de la LDOS dans le système  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Pt}$  est très proche de celles observées dans le cas du site de symétrie 4. On observe toujours un déplacement de la LDOS vers les basses énergies par rapport à la surface nue. Le décalage global est d'environ 1.5 eV, ce qui est plus grand que celui observé pour le site d'adsorption de symétrie 4 (0.74 eV). Sur cette LDOS nous observons, l'amoindrissement des intensités des pics à -12.8 eV, -6.7 eV, -4.5 eV et -2.7 eV, la délocalisation des états et une distribution quasi continue entre -8 eV et +1 eV.

Nous avons regardé les modifications de la LDOS sur l'hydrogène inéquivalent (H3 sur la figure 5.1). Cette LDOS est représentée sur la figure 5.12. On peut remarquer (voir Fig. 5.12-a) que les pics situés vers -12.8 eV et -6.7 eV sont diminués et déplacés vers les basses énergies d'environ 1.5 eV par rapport à ceux de l'hydrogène (H3) dans  $\text{CH}_3\text{OH}$  libre. De plus, il n'y a pas de modification importante d'intensité du pic vers -4.5 eV, mais on remarque une délocalisation des états qui génère un recouvrement des ailes des pics et des états quasi continus entre -4 eV et +0.4 eV.



**Figure 5.12 :** LDOS projetée sur l'hydrogène (H3 voir Fig. 5.1) dans  $\text{CH}_3\text{OH}$  en phase gaz (en pointillés) et dans  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Pt}$  (en traits pleins) pour le site apical. Pour la courbe (b), l'échelle a été modifiée par rapport à la courbe (a) pour amplifier la région comprise entre -10 eV et +1 eV. Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres ont été mis en coïncidence.



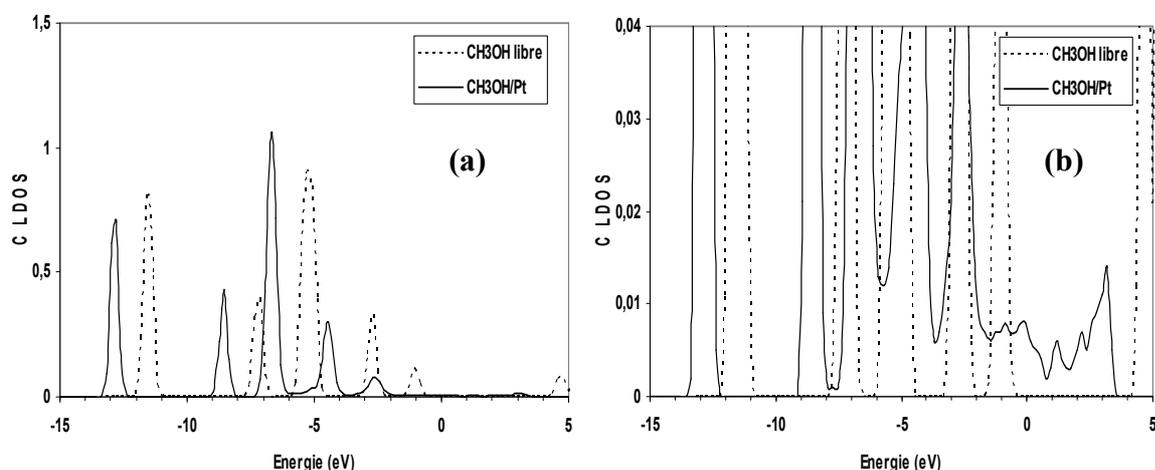
**Figure 5.13 :** LDOS projetée sur l'hydrogène (H4 voir Fig. 5.1) dans  $\text{CH}_3\text{OH}$  en phase gaz (en pointillés) et dans  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Pt}$  (en traits pleins) pour le site apical. Pour la courbe (b), l'échelle a été modifiée par rapport à la courbe (a) pour amplifier la région comprise entre -10 eV et +5 eV. Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres ont été mis en coïncidence.

Sur la *LDOS* de l'hydrogène H4 (voir figure 5.1) lié à l'oxygène (Fig. 5.13), nous observons un déplacement (d'environ 1.5 eV) des pics vers les basses énergies par rapport à ceux de la *LDOS* de l'hydrogène dans CH<sub>3</sub>OH libre. En outre il y a, diminution des intensités des pics à -12.8 eV et -4.5 eV, augmentation du pic à -8.5 eV (voir Fig. 5.13-a). Enfin, il y a une distribution quasi continue des états entre -4 eV et +3.5 eV (voir Fig. 5.13-b).

- **Structure électronique du carbone de CH<sub>3</sub>OH**

La figure 5.14 représente la *LDOS* projetée sur les orbitales (s+p) du carbone dans CH<sub>3</sub>OH libre et CH<sub>3</sub>OH/Pt.

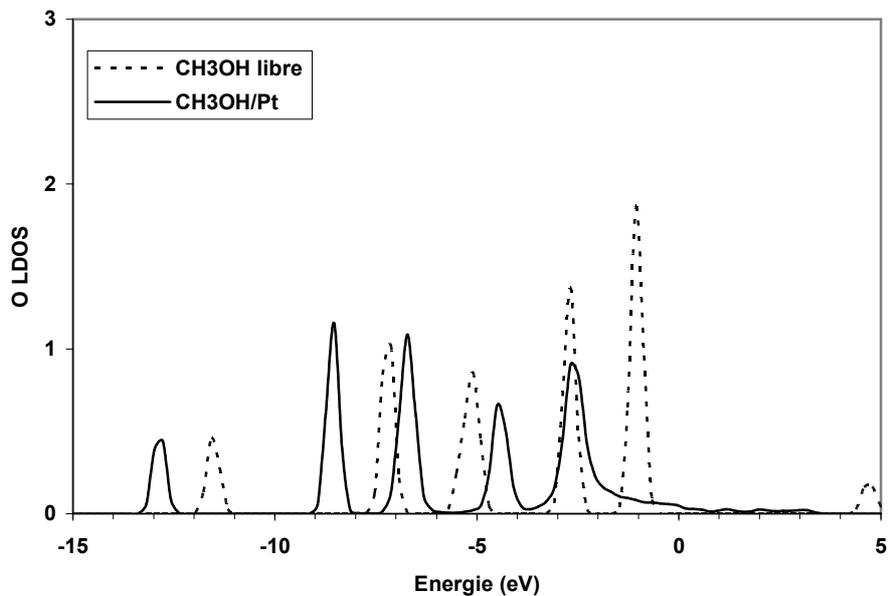
Sur la figure 5.14-a, on note un déplacement d'environ 1.5 eV vers les basses énergies de la *LDOS* sur le carbone dans CH<sub>3</sub>OH/Pt par rapport à celle du carbone dans CH<sub>3</sub>OH libre. On note également une distribution quasi continue des états avec plusieurs maxima entre -2 eV et +3.5 eV (voir Fig. 5.14-b). Ceci traduit l'interaction entre les orbitales (s+p) du carbone avec les bandes de Pt de surface.



**Figure 5.14 :** *LDOS* du carbone dans CH<sub>3</sub>OH en phase gaz (en pointillés) et dans CH<sub>3</sub>OH/Pt (en traits pleins) pour le site apical. Pour la courbe (b), l'échelle a été modifiée par rapport à la courbe (a) pour amplifier la région comprise entre -10 eV et +5 eV. Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres ont été mis en coïncidence.

- *Structure électronique de l'oxygène de CH<sub>3</sub>OH*

La variation de la *LDOS* projetée sur l'oxygène dans CH<sub>3</sub>OH/Pt est représentée sur la figure 5.15. Les intensités des pics vers -4.5 eV et -2.7 eV sont diminuées, tandis que celles situées vers -8.5 eV et -6.7 eV sont augmentées par rapport à celles correspondantes à la phase gaz. En outre, les pics de la *LDOS* de CH<sub>3</sub>OH/Pt sont décalés de 1.5 eV vers les basses énergies par rapport à ceux du méthanol libre. D'autre part, il y a délocalisation et distribution quasi continue des états entre -2 eV et +4 eV. Les interactions les plus importantes de l'oxygène avec les états de Pt de surface se font à travers les pics situés à -4.5 eV et -2.7 eV.

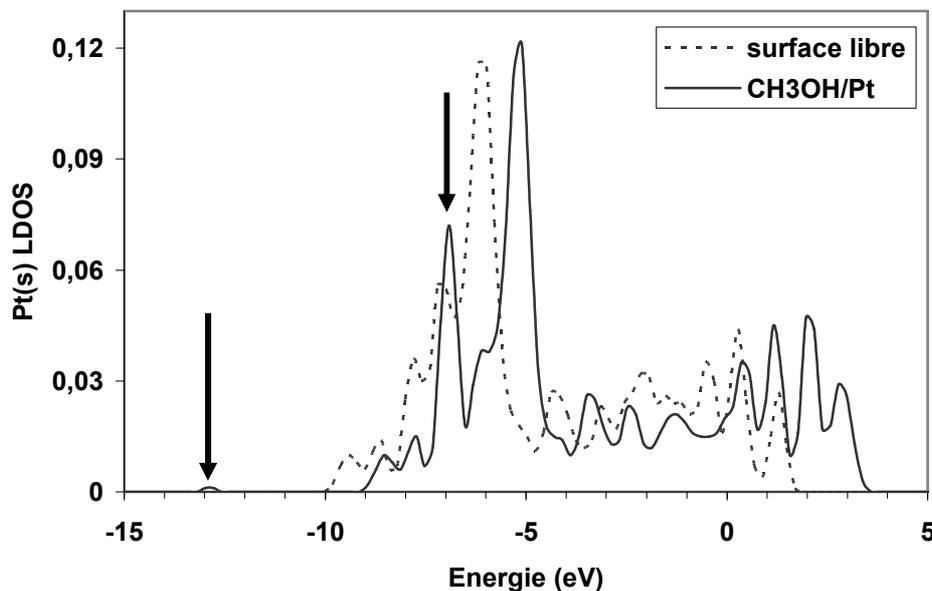


**Figure 5.15:** *LDOS* projetée sur l'oxygène dans CH<sub>3</sub>OH en phase gaz (en pointillés) et dans CH<sub>3</sub>OH/Pt (en traits pleins) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres ont été mis en coïncidence.

- *Structures électroniques de la surface de Pt*

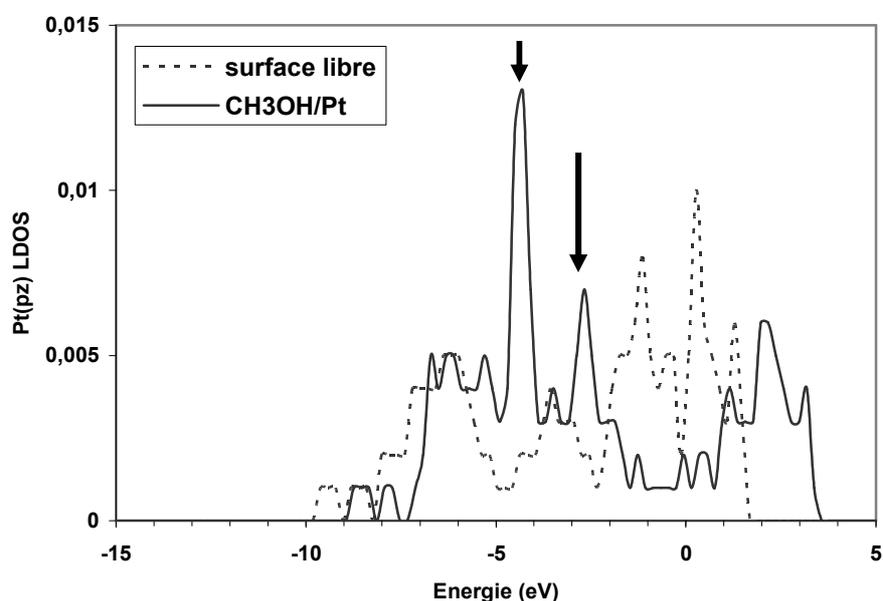
Pour les atomes de Pt de surface, nous constatons que la modification de la densité électronique n'est pas cantonnée aux orbitales  $s$ ,  $p_z$  et  $d_{z^2}$  mais que l'orbitale  $d_{xz}$  est aussi modifiée, contrairement au site de symétrie 4.

La figure 5.16 représente à la fois la LDOS de l'orbitale Pt(s) pour CH<sub>3</sub>OH/Pt et celle correspondante pour la surface nue. La densité d'états est sensiblement réduite entre -4.5 eV et +0.35 eV. De plus, il apparaît deux pics de résonance à -12.8 eV et -6.7 eV. Ces pics sont présents dans les LDOS des hydrogènes H1 et H3 (voir Fig. 5.11-a et 5.12-a), du carbone (voir Fig. 5.14-a) et de l'oxygène (voir Fig. 5.15) dans CH<sub>3</sub>OH/Pt(100). Ceci indique un mélange entre l'orbitale Pt(s) et les orbitales de CH<sub>3</sub>OH majoritairement des atomes H1, H2, C, et O.



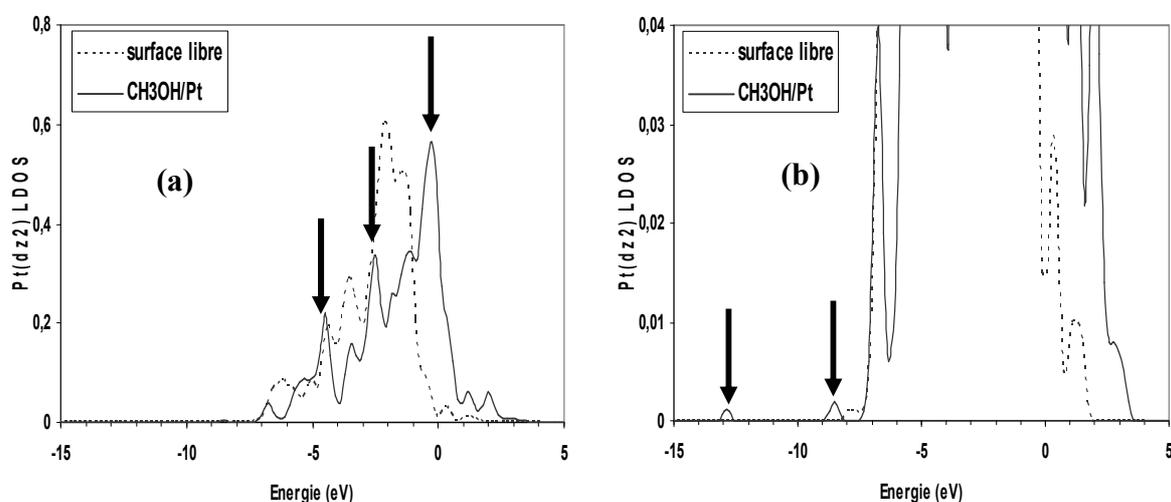
**Figure 5.16 :** LDOS projetée sur l'orbitale  $s$  de Pt de surface pour une surface de Pt(100) nue (en pointillés) et dans le cas d'une surface de Pt(100) avec CH<sub>3</sub>OH adsorbé sur le site apical (en traits pleins). Les flèches noires indiquent les positions des pics de résonance. Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres ont été mis en coïncidence.

La figure 5.17 montre la variation de la densité d'états locale de l'orbitale  $p_z$ . Nous remarquons un grand abaissement de la densité d'états entre -2 eV et +1.5 eV, mais surtout l'apparition de deux pics de résonance vers -4.5 eV et -2.5 eV. Le pic vers -4.5 eV est présent à la fois dans la LDOS des hydrogènes H1, H3 et H4 (voir Fig. 5.11-a, 5.12-a et 5.13-a), du carbone (voir Fig. 5.14-a) et l'oxygène (voir Fig. 5.15-a) dans  $\text{CH}_3\text{OH}$  libre. Ceci indique un mélange entre l'orbitale  $\text{Pt}(p_z)$  et le  $\text{CH}_3\text{OH}$ . De même, le pic vers -2.5 eV est présent à la fois dans la LDOS de l'hydrogène (H1), du carbone et de l'oxygène, i.e. un mélange existe entre les orbitales  $\text{Pt}(p_z)$  et celles du méthanol.



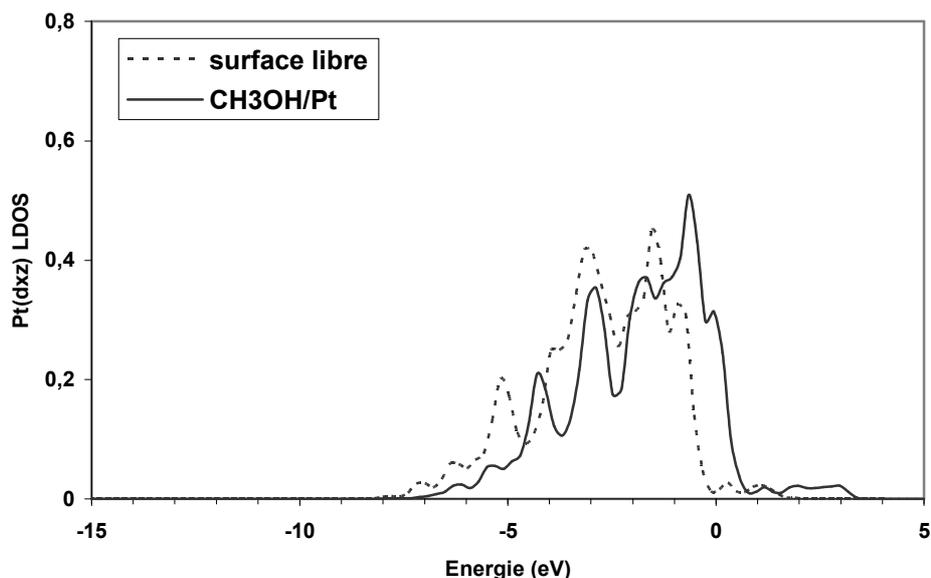
**Figure 5.17 :** LDOS projetée sur l'orbitale  $p_z$  de Pt de surface pour une surface de  $\text{Pt}(100)$  nue (en pointillés) et dans le cas d'une surface de  $\text{Pt}(100)$  avec  $\text{CH}_3\text{OH}$  adsorbé sur le site apical (en traits pleins). Les flèches noires indiquent les positions des pics de résonance. Le niveau de Fermi de la surface  $\text{Pt}(100)$  avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres ont été mis en coïncidence.

La *LDOS* de l'orbitale  $d_{z^2}$ , représentée sur la figure 5.18, est beaucoup modifiée en comparaison à celle de  $\text{CH}_3\text{OH}$  en site de symétrie 4. Après adsorption de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , le centre de gravité de la *LDOS* de l'orbitale  $\text{Pt}(d_{z^2})$  se décale vers les hautes énergies par rapport à celle correspondante à la surface nue. De plus, on observe des pics de résonance importants vers -4.5 eV, -2.5 eV et -0.5 eV. Comme dans le cas de la *LDOS* de  $\text{Pt}(p_z)$ , ces pics sont présents à la fois dans la *LDOS* sur les hydrogènes (H1, H3 et H4), le carbone et l'oxygène, il existe donc une interaction entre l'orbitale  $\text{Pt}(d_{z^2})$  et le méthanol. Enfin de nouveaux états de faible intensité, totalement absents dans la *LDOS* de la surface nue, sont observés vers -12.8 eV et -8.5 eV (voir Fig. 5.18-b). La résonance vers -12.8 eV est présente à la fois dans la *LDOS* sur les hydrogènes (H1, H3 et H4), le carbone et l'oxygène dans  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Pt}$ . De même, la résonance à -8.5 eV est à la fois dans la *LDOS* sur les hydrogènes (H1 et H4), le carbone et l'oxygène. L'ensemble est dominé par des états à -0.5 eV. Ceci signifie que ces résonances résultent de l'interaction entre l'orbitale  $\text{Pt}(d_{z^2})$  et le méthanol.



\*

**Figure 5.18:** *LDOS* projetée sur l'orbitale  $d_{z^2}$  de Pt de surface pour une surface de  $\text{Pt}(100)$  nue (en pointillés) et dans le cas d'une surface de  $\text{Pt}(100)$  avec  $\text{CH}_3\text{OH}$  adsorbé sur le site apical (en traits pleins). Pour la courbe (b), l'échelle a été modifiée par rapport à la courbe (a) pour amplifier la région comprise entre -15 eV et +5 eV. Les flèches noires indiquent les positions des pics de résonance. Le niveau de Fermi de la surface  $\text{Pt}(100)$  avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres ont été mis en coïncidence.



**Figure 5.19:** LDOS projetée sur l'orbitale  $d_{xz}$  de Pt de surface pour une surface de Pt(100) nue (en pointillés) et dans le cas d'une surface de Pt(100) avec  $\text{CH}_3\text{OH}$  adsorbé sur le site apical (en traits pleins). Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres ont été mis en coïncidence.

Enfin, la LDOS projetée sur l'orbitale  $d_{xz}$  est présentée dans la figure 5.19. Cette structure électronique est légèrement déplacée (0.88 eV) vers les hautes énergies et modifiée essentiellement entre -5 eV et -1 eV. Ces changements de LDOS résultent d'une interaction entre l'orbitale Pt( $d_{xz}$ ) et le méthanol.

Nous avons étudié également les LDOS des espèces atomiques de  $\text{CH}_3\text{OH}$  adsorbé sur les sites ponté ba et ponté bp. Les variations de ces LDOS (non représentées ici) se caractérisent également par les déplacements des LDOS vers les basses énergies sont de 0.51 eV et 1.19 eV respectivement pour les états de la molécule adsorbée sur les sites ponté ba et ponté bp.

### (c) Comparaison des structures électroniques

Malgré le fait que les sites d'adsorption du méthanol sur la surface Pt(100) sont très différents, les énergies d'adsorption calculés sont presque les mêmes. Dans le tableau 5.3, nous présentons les valeurs des déplacements des *LDOS* de H, C et O dans CH<sub>3</sub>OH/Pt trouvées pour les quatre sites étudiés, ainsi que la différence d'énergie de Fermi  $\Delta\phi$  entre CH<sub>3</sub>OH/Pt(100) et Pt(100) nu.

| Site<br>d'adsorption | Déplacement des <i>LDOS</i> (eV) |      |      | $\Delta\phi$ (eV) |
|----------------------|----------------------------------|------|------|-------------------|
|                      | H                                | C    | O    |                   |
| Symétrie 4           | 0.74                             | 0.74 | 0.74 | 0.543             |
| Ponté bp             | 1.19                             | 1.19 | 1.19 | 0.783             |
| Ponté ba             | 0.51                             | 0.51 | 0.51 | 0.487             |
| Apical               | 1.50                             | 1.50 | 1.50 | 0.883             |

**Tableau 5.3 :** Déplacement des *LDOS* de H, C et O dans CH<sub>3</sub>OH/Pt par rapport aux *LDOS* correspondantes dans CH<sub>3</sub>OH libre. La dernière colonne du tableau présente la différence d'énergie de Fermi  $\Delta\phi$  entre CH<sub>3</sub>OH/Pt(100) et Pt(100) nu pour les quatre sites étudiés.

Notons d'abord que pour un site d'adsorption donné, les déplacements des *LDOS* sont les mêmes pour H, C et O. Par contre les déplacements des *LDOS* de H, C et O dépendent du site d'adsorption du méthanol. Le plus grand déplacement des *LDOS* vers les basses énergies est observé pour le site apical (1.50 eV). Le site ponté ba, de plus faible énergie d'adsorption, a le plus petit déplacement des *LDOS* (0.51 eV).

L'explication des déplacements des *LDOS* de H, C et O dans CH<sub>3</sub>OH/Pt par rapport à celles de CH<sub>3</sub>OH libre peut être trouvée en reprenant les arguments développés au Chapitre 2 sur la nature de l'interaction entre le méthane et la surface. Ceci s'explique par la formation d'un dipôle entre la surface du métal et les molécules adsorbées. Ces déplacements des *LDOS*

sont directement liés à la différence d'énergie de Fermi  $\Delta\phi$  entre  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Pt}(100)$  et  $\text{Pt}(100)$  nu. Dans nos calculs, l'adsorption du méthanol entraîne une différence d'énergie de Fermi  $\Delta\phi$  de 0.543 eV, 0.783 eV, 0.487 eV et 0.883 eV respectivement pour les sites d'adsorption de symétrie 4, ponté bp, ponté ba et apical (voir tableau 5.3).

A côté de cet effet de polarisation, l'observation la plus importante est celle d'une interaction chimique claire entre la molécule et la surface. Elle se manifeste par une délocalisation des états moléculaires dans la région correspondant aux états de valence du métal et l'apparition d'une séparation des états liants et antiliants, ces derniers étant largement inoccupés. Ceci est essentiellement marqué sur le carbone, l'oxygène et l'hydrogène de la chaîne C-O-H de la molécule.

### 5.1.3. Conclusion

Dans cette partie, nous avons apporté notre contribution à l'étude de l'adsorption du méthanol sur la surface  $\text{Pt}(100)$ . Nous avons trouvé que les énergies d'adsorption déterminées sur les sites d'adsorption sont toutes relativement proches ( $\sim 0.15$  eV).

Dans notre étude, l'analyse des densités d'états locales de H, C et O de la molécule de  $\text{CH}_3\text{OH}$  révèle un déplacement vers les basses énergies des *LDOS* de  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Pt}$  par rapport à celles de  $\text{CH}_3\text{OH}$  en phase gaz. De plus, les *LDOS* des espèces (H, C, O) de la molécule adsorbée montrent des états dispersés au-dessus du niveau de Fermi. Par ailleurs, les états de Pt de surface sont affectés par l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , l'interaction principale se faisant avec l'état  $d_{z^2}$  du Pt. Tous ces changements des *LDOS* s'expliquent par une interaction chimique qui favorise un mélange entre les orbitales de la molécule avec les bandes de Pt de surface.

## 5.2. Adsorption atomique de l'oxygène sur $\text{Pt}(100)$

Dans cette partie, nous allons étudier l'adsorption de l'oxygène sur  $\text{Pt}(100)$  pour différents taux de couverture de l'oxygène. L'étude de  $\text{O}/\text{Pt}(100)$  sert aussi de référence pour l'étude du mode de formation du méthanol via la coadsorption du méthane avec l'oxygène.

### 5.2.1. Contexte expérimental et théorique

La molécule d'oxygène  $O_2$  est, avec l'hydrogène, l'un des deux adsorbats les plus simples étudiés dans les processus catalytiques. L'adsorption dissociative de  $O_2$  sur la surface de Pt a été étudiée en utilisant différentes techniques spécifiques aux surfaces.

Les études de l'interaction  $O_2$ -Pt(111) effectuées aux basses températures par *EELS* [35 – 37], *TPDS* [37] et *LEED* [37, 38] montrent que l'adsorption moléculaire se produit à 120 K. Pour des températures supérieures à 120 K, la molécule  $O_2$  se dissocie et les atomes d'oxygène occupent les sites ternaires fcc sur la structure (2x2) formée pour un taux de couverture de 0.25 [35 – 38].

Dans une étude calorimétrique de l'adsorption de O/Pt(111), Yeo et al [39] rapportent des énergies d'adsorption 0.88 eV et 0.68 eV pour des taux de couverture de 0.25 et 0.5, respectivement. Bradley et al [40] ont étudié l'adsorption dissociative de  $O_2$ /Pt(100) par des techniques de jets moléculaires supersoniques mais ne donnent aucune indication sur l'énergie d'adsorption de l'oxygène sur Pt(100). Norton et al [41] mesurent par *LEED* et *TDS* une énergie de désorption de 0.96 eV pour l'adsorption de O/Pt(100). Pour des taux de couverture supérieurs à 0.2, Coulston et Haller [42] rapportent par *TDS* une énergie d'adsorption de 0.26 eV pour O/Pt(100).

Wilf et Dawson [43] étudient l'adsorption de O/Pt(110) par *LEED* et *TDS* et trouvent des énergies d'adsorption qui varient entre 1.23 eV et 1.33 eV pour des taux de couverture élevés. Ces énergies d'adsorption sont élevées par rapport à celles déterminées (0.78 eV), par des mesures calorimétriques, par Wartnaby et al [44] pour l'adsorption de O/Pt(110).

Sur le plan théorique, l'adsorption de l'oxygène sur la surface de Pt a été étudiée par beaucoup de chercheurs. La méthode *DFT-slab* a été développée par beaucoup de groupes [45 – 49, 51, 52]. Eichler et al [45] étudient l'adsorption dissociative de  $O_2$ /Pt(111) et trouvent des énergies d'adsorption de -0.15 eV, 0.29 eV, 0.49 eV et 0.83 eV pour les sites apical, ponté, ternaire hcp et ternaire fcc respectivement, pour un taux de couverture de 0.5. Sur l'adsorption de  $O_2$ /Pt(111), Sljivancanin et Hammer [46] trouvent comme Eichler et al [45] que le site ternaire fcc est le plus stable avec une énergie d'adsorption de 0.7 eV pour un taux de couverture 0.5. Xu et al [47] rapportent les valeurs d'énergie d'adsorption de -0.33 eV, 0.67 eV et 1.06 eV pour les sites apical, ternaire hcp et ternaire fcc pour un taux de couverture de 0.25. Dans une étude récente sur l'adsorption de O/Pt(111), Légaré [48] trouve des énergies d'adsorption de 0.67 eV et 1.03 eV respectivement sur les sites ternaires hcp et fcc, tandis que Ford et al [49] rapportent des énergies d'adsorption de -0.46 eV, 0.57 eV et

1.01 eV respectivement pour les sites apical, ternaire hcp et ternaire fcc pour un taux de couverture de 0.25.

La méthode *DFT-cluster* a été utilisée par Jacob et al [50] pour l'étude de l'adsorption atomique de l'oxygène sur la surface de Pt(111) simulée par un modèle de cluster de 28 atomes. Ces auteurs trouvent des énergies d'adsorption de 0.62 eV, 0.29 eV, 0.07 eV et -0.64 eV pour les sites ternaire fcc, ternaire hcp, ponté et apical respectivement.

Par une méthode semi-empirique d'orbitales localisées combinée à la méthode de *slab*, Bullett et Cohen [51] calculent, pour O/Pt(100), des énergies d'adsorption de 2.94 eV, 2.34 eV et 0.94 eV pour les sites de symétrie 4, ponté et apical, respectivement. Les valeurs de Bullett et Cohen [51] sont très élevées par rapport à celles déterminées par Ge et al [52] pour l'adsorption de O sur la surface de Pt(100) non reconstruite. Ge et al [52] trouvent des énergies d'adsorption de 0.290 eV pour le site de symétrie 4, 0.944 eV pour le site ponté et -0.005 eV pour le site apical, pour un taux de couverture de 0.5. Pour un taux de couverture de 0.25, Ge et al [52] trouvent des valeurs 0.939 eV et 0.933 eV pour les sites ponté et de symétrie 4, respectivement.

## 5.2.2. Adsorption de l'oxygène

### 5.2.2.1. Paramètres structuraux de la molécule $O_2$ en phase gaz

Dans nos calculs sur l'adsorption de l'oxygène, nous avons utilisé la même énergie cinétique de coupure de 400 eV pour la base d'ondes planes. Nous avons commencé nos calculs par la détermination des propriétés structurales de la molécule  $O_2$  libre. Le tableau 5.4 compare les longueurs de liaison O-O ( $d_{O-O}$ ) des différentes études théoriques [45, 47, 52] et expérimentales [53].

|                                 | <b>Notre travail</b> | <b>Eichler et al<br/>[45]</b> | <b>Xu et al<br/>[47]</b> | <b>Ge et al<br/>[52]</b> | <b>Expérience<br/>[53]</b> |
|---------------------------------|----------------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|
| <b><math>d_{O-O}</math> (Å)</b> | 1.236                | 1.240                         | 1.240                    | 1.220                    | 1.207                      |

**Tableau 5.4:** Comparaison entre notre paramètre structural calculé et plusieurs autres études théoriques et expérimentales pour  $O_2$  en phase gaz.

Nous observons sur le tableau 5.4 que notre longueur de liaison  $d_{O-O}$  (1.236 Å) est surestimée à 2.5% par rapport à la valeur expérimentale (1.207 Å). Notre résultat est cependant en accord raisonnable avec les valeurs théoriques de Eichler et [45], Xu et al [47] et Ge et al [52] qui utilisent une méthode similaire à la nôtre.

### 5.2.2.2. Sites d'adsorption, Energie d'adsorption et Paramètres structuraux optimisés

L'adsorption de l'oxygène atomique a été étudiée sur chacun des sites [apical (T), ponté (B) ou de symétrie 4 (H)] de la surface Pt(100) (il suffit de remplacer  $CH_3$  par O dans la figure 3.1). L'énergie d'adsorption et les paramètres structuraux pour chaque site ont été déterminés pour différents taux de couverture obtenus par l'utilisation de différentes tailles de la cellule élémentaire de Pt(100) où l'on adsorbe un ou plusieurs atomes d'oxygène. La maille (2x2), contenant un, deux ou trois atomes d'oxygène, est utilisée pour des taux de couverture respectifs de 0.25, 0.5 et 0.75 avec un nombre de points-k de (5x5x1). La maille (1x1), contenant un seul atome d'oxygène est utilisée pour un taux de couverture de 1, avec un nombre de points-k de (10x10x1).

Pour ces différents taux de couverture, l'énergie d'adsorption  $E_{ads}$  de l'oxygène se calcule à partir de la formule suivante

$$E_{ads} = [ E_{Pt} + nE_{O_2}/2 - E_{nO/Pt} ]/n$$

où  $E_{nO/Pt}$  représente l'énergie totale du *slab* de Pt(100) après adsorption de n atomes d'oxygène par maille,  $E_{Pt}$  l'énergie totale du *slab* de Pt(100) libre et  $E_{O_2}$  l'énergie totale de la molécule  $O_2$  libre.

L'énergie totale ( $E_{O_2}$ ) de la molécule libre a été déterminée à partir des calculs réalisés sur la molécule  $O_2$  enfermée dans une boîte cubique d'arête 10 Å, avec un seul point-k situé au centre de la zone de Brillouin.

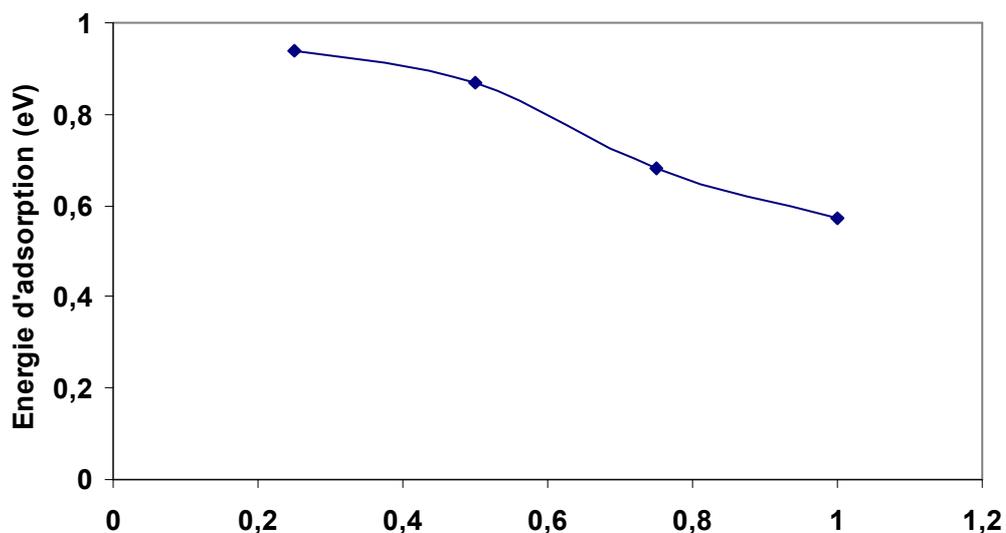
Les énergies d'adsorption ( $E_{ads}$ ) et les paramètres structuraux optimisés sont présentés dans le tableau 5.5.

| Grandeur calculée | Site d'adsorption | Taux de couverture de O |                      |          |          |
|-------------------|-------------------|-------------------------|----------------------|----------|----------|
|                   |                   | 0.25                    | 0.5                  | 0.75     | 1        |
| $E_{ads}$ (eV)    | apical            | 0.199                   | 0.203                | -0.260   | 0.272    |
|                   | ponté             | 0.938                   | 0.871                | 0.681    | 0.567    |
|                   | symétrie 4        | 0.480                   | 0.247                | -0.075   | 0.299    |
| $d_{O-Pt}$ (Å)    | apical            | 1.841(1)                | 1.832(1)             | 1.836(1) | 1.839(1) |
|                   | ponté             | 1.972(1)                | 1.973(2)             | 1.961(2) | 1.972(2) |
|                   |                   | 1.974(1)                |                      |          |          |
|                   | symétrie 4        | 2.263(4)                | 2.272(1)<br>2.275(3) | 2.269(4) | 2.242(4) |
| $Z_{O-Pt}$ (Å)    | apical            | 1.841                   | 1.832                | 1.836    | 1.839    |
|                   | ponté             | 1.298                   | 1.308                | 1.203    | 1.372    |
|                   | Symétrie 4        | 1.015                   | 1.079                | 1.067    | 1.008    |

**Tableau 5.5 :** Energies d'adsorption ( $E_{ads}$ ) et paramètres structuraux ( $d_{O-Pt}$  et  $Z_{O-Pt}$ ) de l'oxygène adsorbé sur la surface de Pt(100).  $d_{O-Pt}$  est la distance entre l'oxygène et les Pt les plus proches.  $Z_{O-Pt}$  correspond à la distance verticale entre l'oxygène et le plan de Pt. Les nombres entre parenthèses représentent le nombre de liaisons O-Pt avec cette distance.

- **Energie d'adsorption**

Nos calculs montrent que le site ponté est énergétiquement le plus favorable quelque soit le taux de couverture. Ce résultat est en accord avec les résultats théoriques de Ge et al [52] pour l'adsorption de O/Pt(100). Pour ce site d'adsorption ponté, l'énergie d'adsorption diminue avec l'augmentation du taux de couverture (figure 5.20). L'énergie d'adsorption pour le site ponté ne montre pas de différence notable (0.065 eV) entre les taux de couverture de 0.25 et de 0.5.



**Figure 5.20:** Energie d'adsorption de l'oxygène en fonction du taux de couverture pour le site ponté

Les sites apical et de symétrie 4 sont métastables. Ces deux sites se caractérisent surtout par une désorption de l'oxygène pour un taux de couverture de 0.75.

Nous allons maintenant comparer nos résultats à ceux fournis par d'autres études théoriques et expérimentales. Sur le tableau 5.6, nous comparons nos résultats aux valeurs théoriques obtenues par Ge et al [52] sur l'adsorption de O/Pt(100).

| Site d'adsorption | Taux de couverture de O | 0.25  | 0.5    | 0.75   | 1     |
|-------------------|-------------------------|-------|--------|--------|-------|
| apical            | Notre travail           | 0.199 | 0.203  | -0.260 | 0.272 |
|                   | Ge et al [52]           | -     | -0.005 | -      | -     |
| ponté             | Notre travail           | 0.938 | 0.871  | 0.681  | 0.567 |
|                   | Ge et al [52]           | 0.939 | 0.944  | -      | -     |
| symétrie 4        | Notre travail           | 0.480 | 0.247  | -0.075 | 0.299 |
|                   | Ge et al [52]           | 0.933 | 0.290  | -      | 0.341 |

**Tableau 5.6 :** Comparaison entre nos résultats d'énergie d'adsorption (en eV) à ceux de Ge et al [52] sur l'adsorption de O/Pt(100)

Pour un taux de couverture de 0.5, nos résultats pour les sites ponté et de symétrie 4 sont légèrement inférieurs à ceux de Ge et al [52] mais dans le même ordre de grandeur (voir tableau 5.6). Dans nos calculs, la différence d'énergie d'adsorption entre les sites ponté et de symétrie 4 est de 0.624 eV alors que Ge et al [52] trouvent des valeurs 0.654 eV et 0.632 eV pour des énergies de coupure de la base d'ondes planes de 500 eV et 600 eV.

Il y a donc un excellent accord avec Ge et al [52] pour le site ponté qui est le plus favorable. Par contre les désaccords avec Ge et al [52] portent sur les énergies d'adsorption pour le site apical (-0.005 eV contre 0.203 eV dans nos travaux) pour un taux de couverture de 0.5, et pour le site de symétrie 4 (0.933 eV contre 0.480 eV dans nos travaux) pour un taux de couverture de 0.25.

Notons que l'instabilité du site apical se révèle également pour O/Pt(111). Eichler et al [45], Xu et al [47] et Ford et al [49] calculent l'adsorption de O/Pt(111) par une méthode similaire à la nôtre. Eichler et al [45] trouve -0.15 eV pour un taux de couverture  $\theta = 0.5$ , et pour  $\theta = 0.25$  Xu et al [47] et Ford et al [49] trouvent respectivement -0.33 eV et -0.45 eV. Dans nos calculs pour l'adsorption de O/Pt(100), la répulsion la plus importante (-0.26 eV) apparaît au site apical pour un taux de couverture de 0.75.

Pour un taux de couverture de 0.25, l'énergie d'adsorption la plus élevée (0.938 eV) est obtenue dans le cas de l'oxygène en site ponté. Notre résultat est en bon accord avec la valeur expérimentale (0.960 eV) déterminée par Norton et al [41] dans leur étude sur la désorption de O/Pt(100). Ce résultat suggère que dans l'expérience la surface Pt(100) est déconstruite. Mais, l'énergie d'adsorption que nous avons calculée (0.938 eV) est légèrement plus grande que celles des résultats expérimentaux de Yeo et al [39] (0.88 eV) pour O<sub>2</sub>/Pt(111), et Wartnaby [44] (0.78 eV) pour O/Pt(110). Cependant, cette différence peut être considérée comme raisonnable du fait de la nature différente des faces (111), (110) et (100) de Pt.

- **Paramètres structuraux optimisés**

Sur le tableau 5.5, nous avons présenté les valeurs des distances oxygène-platine ( $d_{O-Pt}$ ) optimisées pour tous les sites et pour les différents taux de couverture. On peut tout suite remarquer que le taux de couverture a une influence très faible sur la distance  $d_{O-Pt}$  quelque soit le site d'adsorption de l'oxygène. Tous les atomes d'oxygène sur le site apical présentent des distances  $d_{O-Pt}$  très proches (1.837 Å). Le site ponté présente une même distance  $d_{O-Pt}$

d'environ 1.973 Å pour des taux de couverture de 0.25, 0.5 et 1, mais pour un taux de couverture de 0.75 la distance  $d_{\text{O-Pt}}$  est de 1.961 Å. Sur le site de symétrie 4 la distance  $d_{\text{O-Pt}}$  est d'environ 2.270 Å pour les taux de couverture de 0.25, 0.5 et 0.75. Pour le taux de couverture de 1 elle prend la valeur 2.242 Å. Enfin, remarquons que la distance  $d_{\text{O-Pt}}$  augmente avec la coordination au site d'adsorption. Ceci est conforme au comportement général observé dans les études expérimentales et théoriques de l'adsorption de l'oxygène atomique sur d'autres métaux de transition (Cu, Ni et Ag) [54].

Nous pouvons comparer nos paramètres structuraux à d'autres résultats théoriques et expérimentaux. Pour un taux de couverture de 0.25, Materer et al [38], par *LEED*, étudient l'adsorption de  $\text{O}_2/\text{Pt}(111)$  et trouvent que les atomes d'oxygène s'adsorbent sur les sites ternaires fcc. La distance  $d_{\text{O-Pt}}$  mesurée est d'environ 2.02 Å. Dans notre étude, nous trouvons une distance  $d_{\text{O-Pt}}$  de 2.263 Å sur le site de symétrie 4 pour un taux de couverture de 0.25. On peut qualitativement attendre cette augmentation de la longueur de liaison en passant de la coordination 3 à 4 du site d'adsorption.

Pour un taux de couverture de 0.5, l'oxygène sur le site de symétrie 4 est à une distance verticale de la surface de 1.079 Å et la distance  $d_{\text{O-Pt}}$  est de 2.274 Å. Nos résultats sont en accord avec les calculs de Ge et al [52] qui trouvent des valeurs respectives de 1.05 Å et 2.231 Å pour le même taux de couverture de 0.5.

Sur les sites ponté et apical, Ge et al [52] trouvent des distances  $d_{\text{O-Pt}}$  de 1.940 Å et 1.789 Å, respectivement. Nos résultats sont respectivement de 1.7% et 2.4% plus grands que ceux de Ge et al [52].

### 5.2.2.3. Structures électroniques

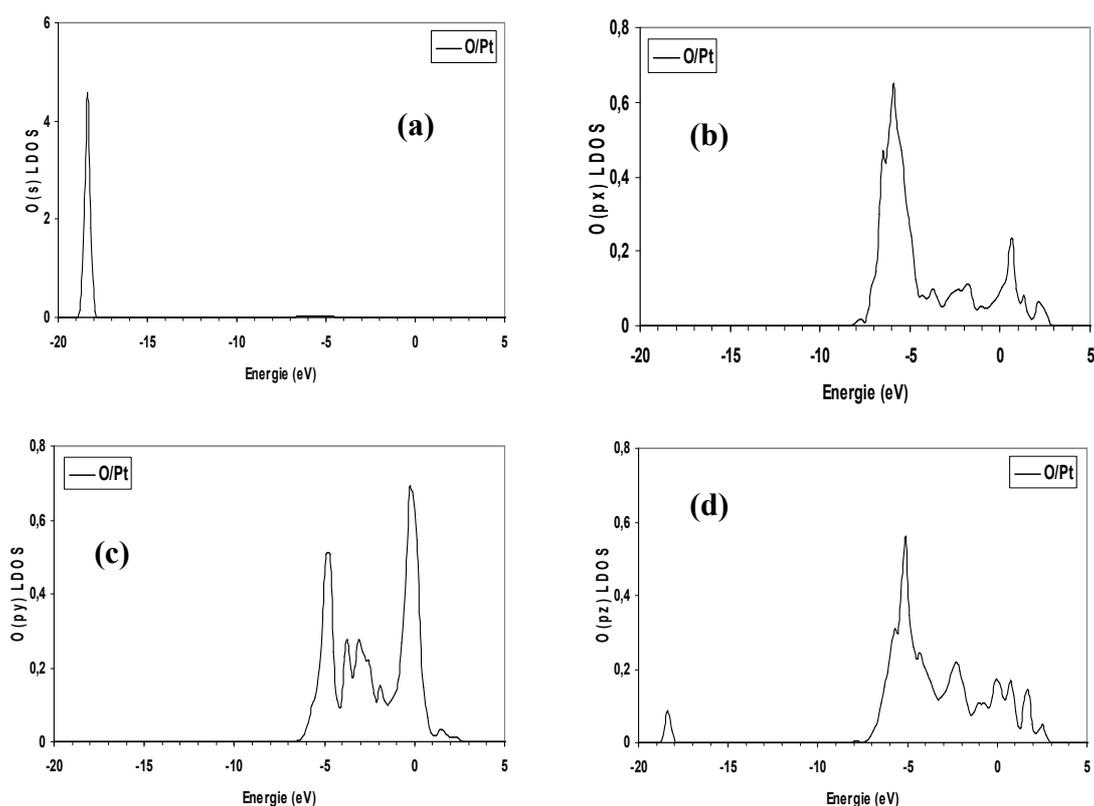
Dans cette partie, nous nous intéressons aux structures électroniques de l'oxygène et des Pt de surface avant et après adsorption de l'oxygène en nous limitant au taux de couverture de 0.25 et au site ponté le plus stable.

- ***Structures électroniques du site d'adsorption ponté***

La figure 5.21 représente les *LDOS* projetées sur les orbitales s,  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$  de O/Pt(100). Lorsque l'atome d'oxygène s'adsorbe (suivant l'axe des x) en site ponté, les *LDOS* projetées sur les orbitales  $p_x$  et  $p_y$  de O ne sont pas similaires. La faible intensité des états s autour de -5 eV suggère que ces états sont peu impliqués dans l'interaction avec la surface. Au contraire

les états p s'étendent depuis  $\sim -7$  eV jusqu'au dessus du niveau de Fermi, avec une forte délocalisation et des pics de résonance. Tout ceci correspond bien à l'interaction liante forte révélée par l'énergie d'adsorption.

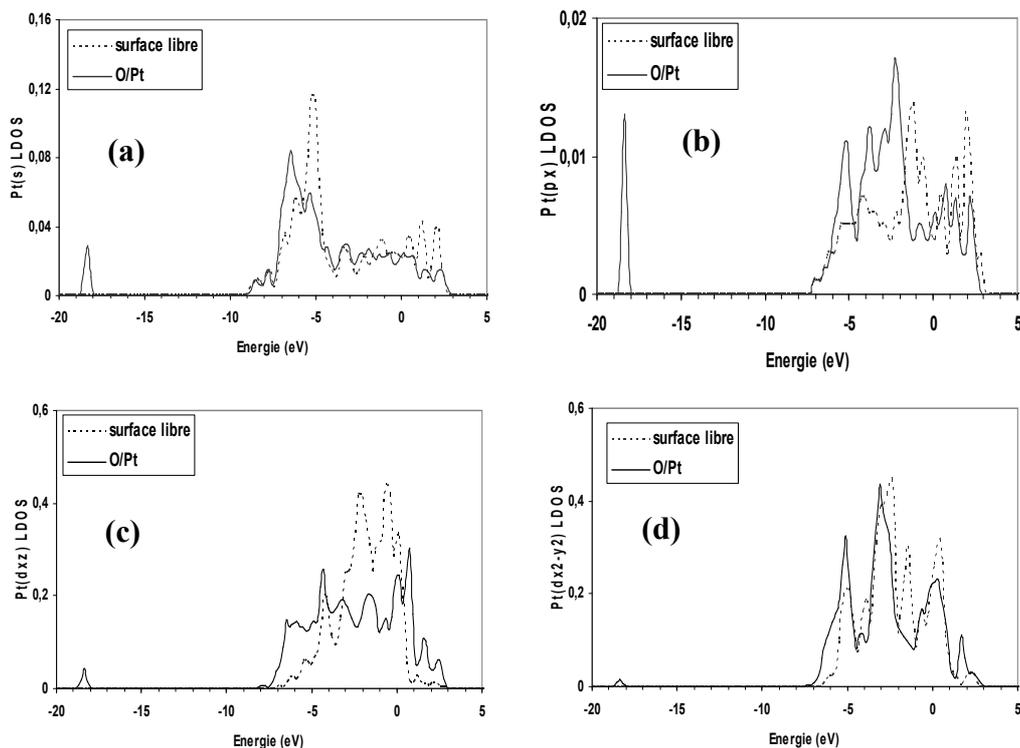
Sur la figure 5.22, nous comparons les *LDOS* projetées sur les orbitales de Pt de surface (qui interagissent avec les orbitales de l'atome d'oxygène) avec celles de la surface propre. Les *LDOS* des Pt de la surface propre sont essentiellement dominées par les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{x^2-y^2}$ . Après l'adsorption de l'oxygène atomique, nous constatons des modifications des *LDOS* de ces orbitales. En effet, le premier constat concerne l'apparition d'un pic de résonance à  $-18.35$  eV sur les *LDOS* de s,  $p_x$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{x^2-y^2}$ . Ce pic de résonance correspond à un pic dans les *LDOS* des orbitales s et  $p_z$  de O/Pt (voir Fig. 5.21-a et 5.21-d). Ces nouveaux états sont essentiellement dûs au mélange entre les orbitales de O(s et  $p_z$ ) et les orbitales Pt(s,  $p_x$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{x^2-y^2}$ ) : l'interaction la plus importante se faisant particulièrement avec l'orbitale s de l'oxygène.



**Figure 5.21** : *LDOS* projetée sur les orbitales s (a),  $p_x$  (b),  $p_y$  (c) et  $p_z$  (d) de O/Pt(100) pour le site ponté. Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV.

D'autre part, l'interaction de l'oxygène atomique avec les atomes de Pt de surface modifie essentiellement les *LDOS* projetées sur les orbitales  $p_x$  et  $d_{xz}$  (voir Fig. 5.22-b et 5.22-c). Sur la *LDOS* de l'orbitale  $p_x$  (Fig. 5.22-b), nous observons une augmentation du nombre d'états entre -6.5 eV et -1.64 eV avec l'apparition de trois pics à -5.10 eV, -3.69 eV et -2.28 eV. Les pics à -5.10 eV et -2.28 eV sont aussi présents dans les *LDOS* de l'orbitale  $p_z$  de O, donc il y a interaction de l'orbitale  $p_x$  de Pt avec l'orbitale  $p_z$  de O. Le pic à -3.69 eV correspond à un pic large dans les *LDOS* de  $p_x$  de l'oxygène (voir Fig. 5.21-b et 5.21-c), donc il y a un mélange entre les orbitales  $p_x$  de O avec l'orbitale  $p_x$  de Pt.

L'interaction Pt-O est particulièrement marquée dans les *LDOS* projetées sur les orbitales  $d_{xz}$  de Pt. On peut noter pour cette dernière une forte augmentation des états anti-liants non occupés. Des états occupés à caractère liant apparaissent par ailleurs dans la région de -7 eV à -5 eV correspondant à des résonances des états  $p_x$  et  $p_z$  de O. Les états  $d_{x^2-y^2}$  sont relativement peu impliqués.



**Figure 5.22 :** *LDOS* projetée sur les orbitales  $s$ (a),  $p_x$  (b),  $d_{xz}$  (c) et  $d_{x^2-y^2}$  (d) de Pt de surface pour une surface de Pt(100) nue (en pointillés) et dans le cas d'une surface de Pt(100) avec O adsorbé sur le site ponté (en traits pleins). Le niveau de Fermi de la surface Pt(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV. Les niveaux du vide des deux spectres ont été mis en coïncidence.

Nous avons également étudié les structures électroniques de l'oxygène et de Pt de surface lors de l'adsorption de O sur les sites apical et de symétrie 4. L'interaction Pt-O modifie des *LDOS* (non représentées ici) particulièrement des bandes  $d_{x^2}$  et  $d_{xz}$  (pour le site apical) et  $p_z$  (pour le site de symétrie 4) de Pt de surface.

### 5.2.3. Conclusion

Dans cette partie, nous nous sommes intéressé à l'étude de l'adsorption de l'oxygène sur la face (100) de Pt. Tout d'abord, nous avons déterminé l'énergie d'adsorption en fonction du site d'adsorption et du taux de couverture de l'oxygène. Nous avons trouvé que le site d'adsorption ponté est énergétiquement le plus stable quelque soit le taux de couverture. Ce résultat confirme celui de Ge et al [52] qui ont étudié le système O/Pt(100) avec le code *CASTEP*. Pour le site d'adsorption ponté qui est le plus favorable, l'énergie d'adsorption diminue avec l'augmentation du taux de couverture mais domine toujours les autres sites. Les sites apical et de symétrie 4 sont métastables et se caractérisent par une désorption de l'oxygène pour un taux de couverture de 0.75.

D'autre part, la comparaison entre nos énergies d'adsorption et celles des études expérimentales et théoriques montre un bon accord. Pour un taux de couverture de 0.25, l'énergie d'adsorption (0.938 eV) sur le site ponté est en accord avec la valeur expérimentale (0.960 eV) déterminée par Norton et al [41] pour O/Pt(100). Du point de vue théorique, pour des taux de couverture de 0.25, 0.5 et 1, nos résultats confirment ceux de Ge et al [52] pour l'adsorption de O/Pt(100). Cependant, la contradiction avec la seule étude théorique, sur ce système O/Pt(100), est évidente. En effet, Ge et al [52] trouvent une valeur de l'énergie d'adsorption deux fois plus élevée que la nôtre pour le site d'adsorption de symétrie 4 pour un taux de couverture 0.25. Nous n'avons pas pu déterminer l'origine de ce désaccord.

Par ailleurs, nous avons étudié l'évolution des densités d'états électroniques de l'oxygène et de Pt de surface pour un taux de couverture de 0.25 et pour le site préférentiel ponté. En examinant les *LDOS* de O, nous avons trouvé que ce sont les états p qui sont plus impliqués dans l'interaction avec la surface. Ces états s'étendent depuis -7 eV jusqu'au dessus du niveau de Fermi, avec une forte délocalisation et des pics de résonance. Pour la surface, l'interaction O-Pt est essentiellement cantonnée sur la bande  $d_{xz}$  de Pt. Nous avons noté sur cette bande l'apparition des états à caractère liant dans la région située entre -7 eV et -5 eV correspondant à des résonances avec les orbitales  $p_x$  et  $p_z$  de O. Ces changements des *LDOS* s'expliquent par un mélange des électrons des états de O avec les bandes de Pt de surface.

## 5.3 Formation de CH<sub>3</sub>OH

Nous avons traité, dans les deux premières parties de ce chapitre, de l'adsorption du méthanol et de l'oxygène. L'adsorption du méthane a été étudiée au chapitre 2. Ici nous étudions la conversion du méthane en méthanol en présence de l'oxygène. Nous allons tester la possibilité d'une insertion (en une étape) de l'oxygène entre le carbone et l'hydrogène de CH<sub>4</sub>. Les mécanismes, généralement envisagés dans la littérature, comportent au moins deux étapes successives. Dans le contexte de cette thèse, il nous a semblé intéressant d'examiner cette première possibilité qui est conceptuellement (et d'un point de vue calculatoire) la plus simple.

### 5.3.1. Contexte expérimental et théorique

Les premières études expérimentales sur la conversion du méthane par oxydation partielle ont mis en évidence la formation de l'éthane et de l'éthylène [55 – 59]. D'autre part, l'oxydation du méthane conduit aussi à la formation de CH<sub>3</sub>OH et H<sub>2</sub>CO [55, 59]. Liu et al [60] et Khan et al [61] utilisent les catalyseurs à base d'oxydes de métaux pour étudier la synthèse directe du méthanol à partir de CO et H<sub>2</sub>.

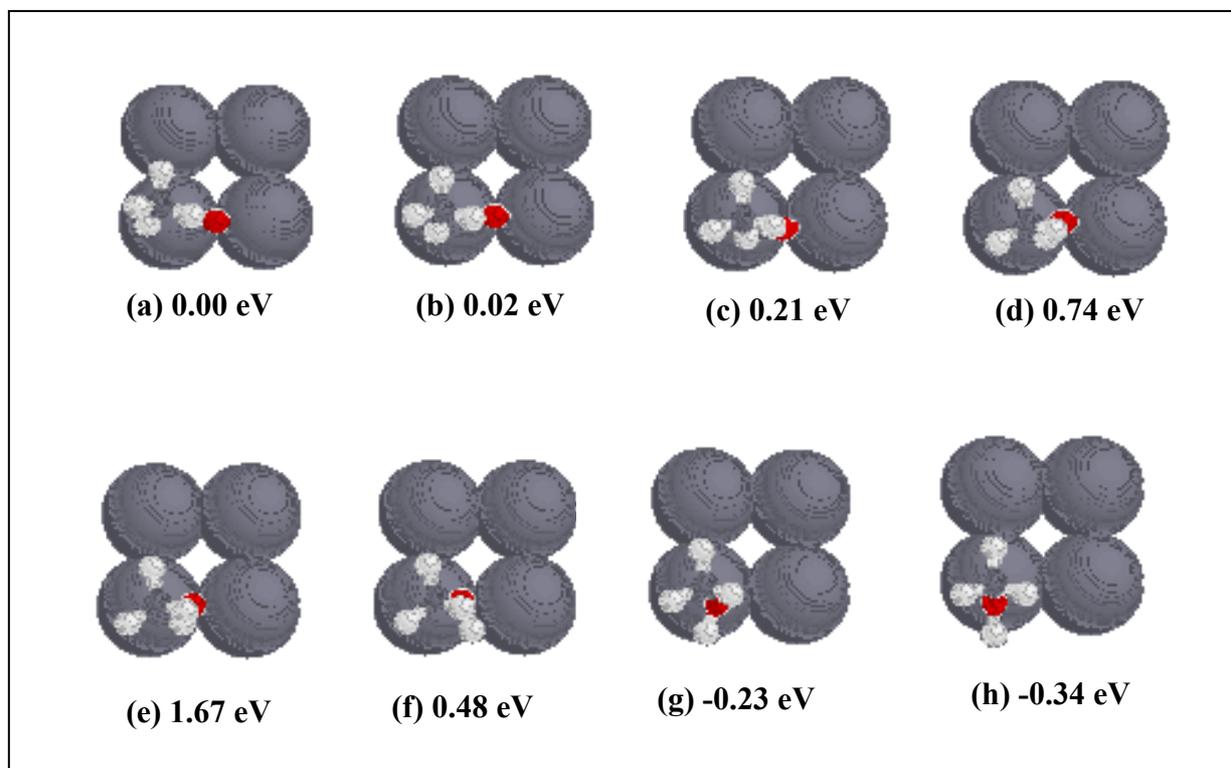
Sur le plan théorique, les seuls travaux, à notre connaissance, sur la conversion directe du méthane en méthanol sur les métaux catalytiques sont de Paredes-Olivera et al [62], Shustrovich et al [63] et Fratesi et Gironcoli [64]. En utilisant la méthode de conservation des liaisons dans le modèle du potentiel de Morse (*BOC-MP, bond order conservation Morse potential model*), Olivera et al [62] ont calculé les barrières d'activation dans les réactions de synthèse du méthanol. Dans l'un des chemins proposés par Olivera et al [62] le CH<sub>4</sub>/Pt(111), dans une première étape, se dissocie en (CH<sub>3</sub> + H)/Pt(111) pour une barrière d'activation de 0.77 eV. Dans une deuxième étape H (adsorbé) réagit avec O (adsorbé) pour former OH avec une énergie d'activation 0.42 eV. A la troisième étape le CH<sub>3</sub> est coadsorbé avec OH pour former du méthanol. Le calcul prévoit une barrière d'activation de 0.15 eV pour cette étape. Plus récemment, Fratesi et Gironcoli [64] analysent par la méthode *DFT-slab* la conversion (en une seule étape qui consiste à insérer l'oxygène entre l'une des liaisons C-H de CH<sub>4</sub>) du méthane en méthanol sur la surface Rh(111). Cependant, la barrière d'activation calculée par ces auteurs [64] est très élevée (2.06 eV)

### 5.3.2. Détermination du chemin réactionnel

Dans notre étude, nous avons considéré un chemin débutant par un méthane dans le site apical coadsorbé avec un oxygène en site le plus proche du méthane, i.e. le méthane et l'oxygène s'adsorbent respectivement sur le site apical et un site ponté en premier voisin. Pour l'état final, nous avons choisi la configuration de CH<sub>3</sub>OH adsorbé par l'intermédiaire de l'oxygène en site apical.

- **Description du chemin réactionnel**

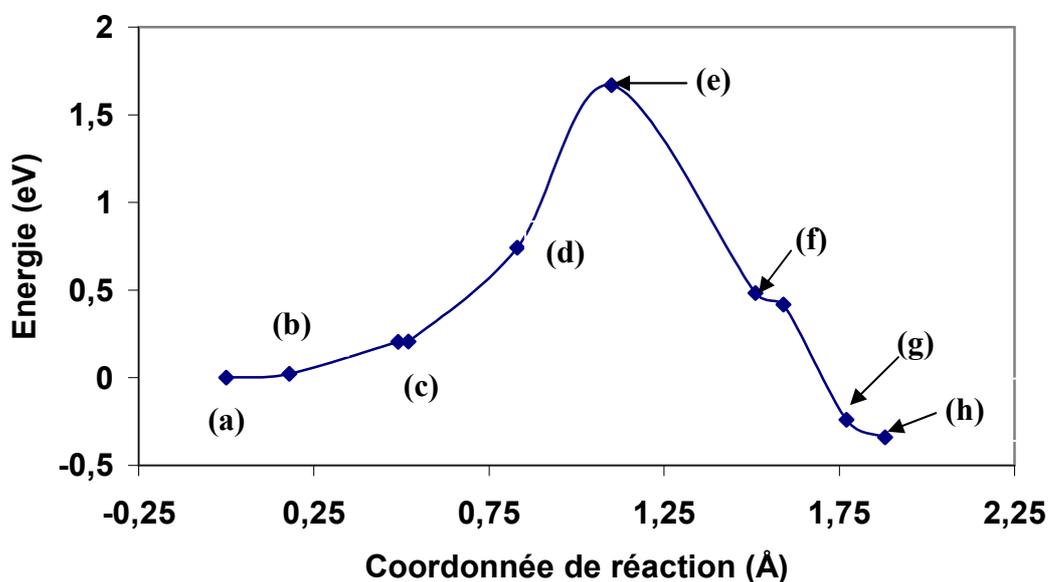
La figure 5.34 présente les principales images du chemin réactionnel. Le chemin réactionnel commence après coadsorption de l'oxygène et du méthane. Dans cet état initial, le méthane est quasiment dans la configuration T1 déformée (voir Chapitre 2) avec une liaison C-H orientée vers la surface. Deux liaisons C-H ont des valeurs 1.096 Å tandis que les deux autres sont égales à 1.097 Å. Le carbone se trouve à une distance 4.08 Å de la surface.



**Figure 5.34 :** *Chemin réactionnel de formation de CH<sub>3</sub>OH à partir de CH<sub>4</sub> et O coadsorbés sur Pt(100). (a) est la référence énergétique pour (CH<sub>4</sub>+O)/Pt. (b), (c), (d), (e), (f) et (g) sont des états intermédiaires. (h) est l'état final.*

L'oxygène est à une distance 3.31 Å du carbone. Il y a une forte interaction répulsive entre le méthane et l'oxygène qui fait que le carbone n'est plus exactement en site apical d'une part, et la liaison C-H de CH<sub>4</sub> qui pointe vers la surface de Pt n'est pas perpendiculaire à cette surface d'autre part, comme on peut le remarquer sur la figure 5.34-a.

La réaction commence par le méthane qui remonte en site apical tandis que l'oxygène migre vers la liaison C-H de CH<sub>4</sub> dirigée vers la surface (Fig. 5.34-b et 5.34-c) : on peut noter que la répulsion est encore faible. La figure 5.34-d montre l'évolution du système. A cette étape du chemin réactionnel, la longueur C-H qui pointait vers la surface s'est étirée (1.17 Å) mais on ne peut pas parler de rupture de la liaison C-H dans CH<sub>4</sub>; la distance C-O est de 2.48 Å et le carbone se trouve à une distance 3.66 Å de la surface de Pt. Il y a passage par l'état de transition qui se caractérise par la rupture d'une liaison C-H (1.66 Å) de CH<sub>4</sub> et la formation d'une liaison O-H et du groupe CH<sub>3</sub> (Fig. 5.34-e). La liaison O-H formée est de 1.057 Å et le carbone se trouve à une distance 3.80 Å de la surface. Le coût énergétique entre l'état initial et l'état de transition est 1.67 eV.



**Figure 5.35 :** Courbe d'évolution énergétique du chemin réactionnel pour la formation de CH<sub>3</sub>OH à partir de la coadsorption de CH<sub>4</sub> et O. La coordonnée de réaction est la distance entre le carbone et l'oxygène. La référence de la coordonnée de réaction correspond à la configuration (CH<sub>4</sub>+O)/Pt(100). (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) et (h) font référence aux images dans la figure 5.34.

Après le franchissement de cet état de transition le groupe OH pivote permettant à l'oxygène de se rapprocher du carbone (Fig. 5.34-f). Les distances C-O et O-H sont de 1.72 Å et 0.96 Å, respectivement. A l'étape de la figure 5.34-g, les distances C-O et O-H sont respectivement de 1.44 Å et 0.98 Å, et le carbone se trouve à une distance 3.75 Å de la surface de Pt.

La figure 5.34-h montre la fin de la réaction avec un méthanol en site apical. La figure 5.35 représente l'évolution énergétique du chemin réactionnel correspondant à la réaction de formation de CH<sub>3</sub>OH à partir de CH<sub>4</sub> et O coadsorbés.

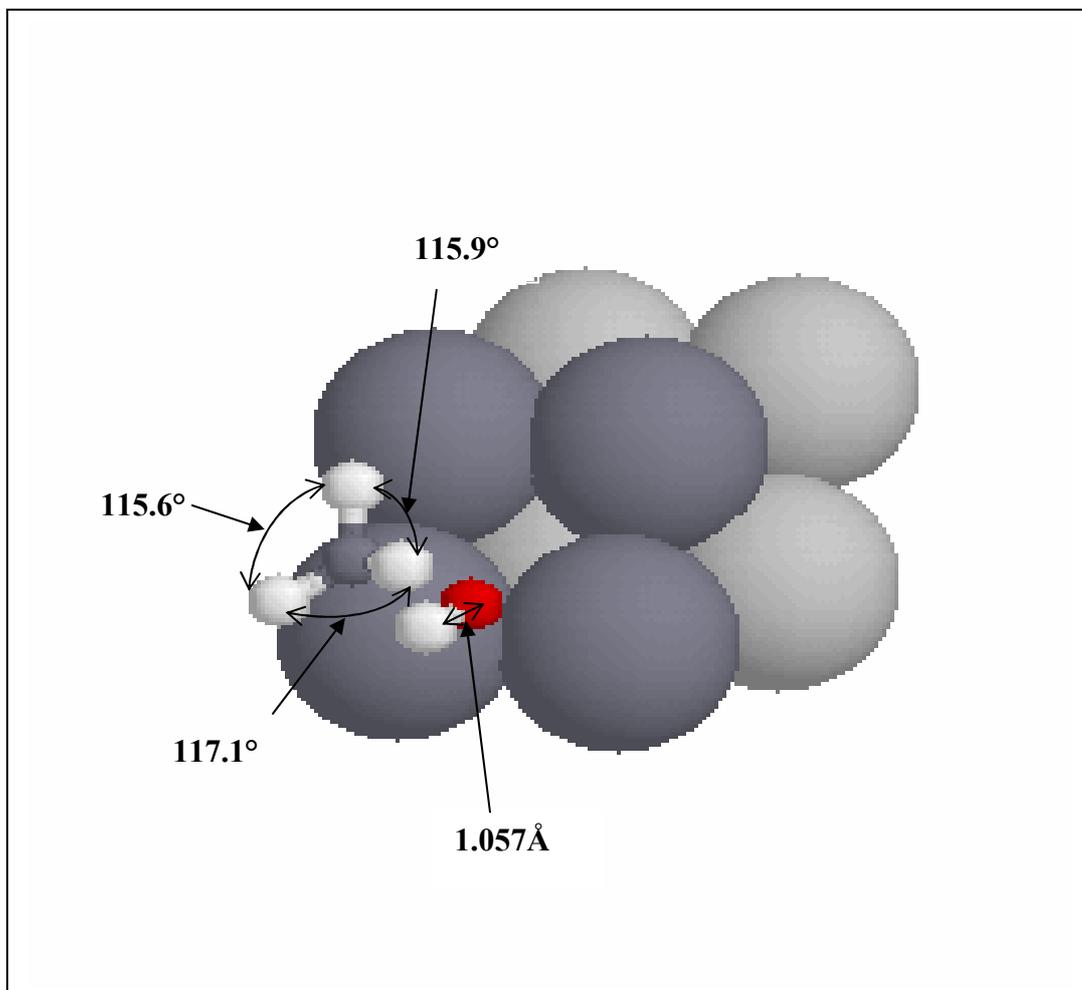
- **Etat de transition**

L'état de transition associé au chemin réactionnel est représenté dans la figure 5.36. Dans cet état de transition, le groupe CH<sub>3</sub> a des longueurs de liaison C-H de 1.091 Å. Les angles H-C-H sont de 115.6°, 115.9° et 117.1°.

La liaison O-H en formation est de 1.057 Å : cette valeur est quantitativement proche de celle obtenue (0.983 Å) dans le cas de CH<sub>3</sub>OH adsorbé sur le site apical. Par contre la distance C-O en formation (2.44 Å) est beaucoup plus grande que la valeur obtenue (1.428 Å) dans le cas de l'adsorption du méthanol en site apical. La distance C-H de la liaison active est de 1.66 Å.

Un examen qualitatif des forces s'exerçant sur les atomes du complexe montre que l'attraction principale entre le carbone et l'hydrogène actif est encore importante. A ce stade, l'oxygène est essentiellement rappelé vers son site d'adsorption initial. De plus il semble plutôt exercer une action répulsive sur l'hydrogène.

D'autre part, la distance verticale du carbone à la surface de Pt est de 3.754 Å, inférieure à la valeur correspondante (4.038 Å) à l'état de coadsorption de CH<sub>4</sub> et O.



**Figure 5.36:** Géométrie de l'état de transition du chemin réactionnel de la réaction de formation du méthanol à partir de la coadsorption du méthane avec l'oxygène. Les hydrogènes sont représentés par des petites sphères blanches, le carbone par la petite sphère sombre et l'oxygène par la petite sphère foncée. Les grandes sphères sombres représentent les platines de surface et les claires ceux de subsurface.

### 5.3.3. Discussion et conclusion

Dans les études de conversion directe de  $\text{CH}_4$  en  $\text{CH}_3\text{OH}$ , plusieurs chemins comportant plusieurs étapes ont été proposées [62, 63]. Au contraire ici, nous avons cherché à voir s'il était possible de réaliser la synthèse de  $\text{CH}_3\text{OH}$  en une seule étape. Ceci est équivalent à supposer que la rupture C-H pouvait se faire de manière concertée avec la formation des C-O et O-H. Notre résultat montre que c'est théoriquement réalisable mais avec un coût énergétique très important (1.67 eV). La première conclusion est qu'il faudrait examiner un mécanisme comportant plusieurs étapes successives comme dans les travaux de Paredes-Olivera et al [62] et Shustrovich et al [63]. Ceci dépasserait le cadre de cette thèse. Cependant, nous avons examiné la possibilité de coadsorber  $\text{CH}_3$  (en site apical) et le radical OH sur le site ponté proche voisin. Nous avons vérifié que ce site permet de stabiliser OH lorsque celui-ci est isolé. Lors de l'optimisation du système coadsorbé  $\text{CH}_3 + \text{OH}$ , l'hydrogène de OH était progressivement attiré en direction du carbone tandis que l'oxygène restait attiré par le site ponté. Nous avons arrêté l'optimisation lorsque que la configuration  $\text{CH}_4$  (site apical) était clairement identifiable. Bien que les divers sites de coadsorption n'aient pas été envisagés, ceci suggère qu'une étape  $\text{CH}_3 + \text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$  est peu favorable. Cette observation met en doute l'énergie d'activation de cette étape (0.38 eV) calculée par Paredes-Olivera et al [62] qui utilise la méthode semi-empirique de conservation de l'ordre de liaison (*BOC*) avec un potentiel de Morse. Ceci amène à penser qu'une autre étape, telle que  $\text{CH}_3 + \text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}$  devrait être envisagée. Dans tous les cas l'élimination de H à partir de  $\text{CH}_4$  et la formation de  $\text{CH}_3\text{OH}$  à partir de  $\text{CH}_3\text{O}$  doivent être prises en compte également.

## Bibliographie

- [1] I.E. Wachs, R.J. Madix, *J. Catal.* **53**, 208 (1978).
- [2] J.E. Demuth, H. Ibach, *Chem. Phys. Lett.* **60**, 395 (1979).
- [3] S.R. Bare, J.A. Stroschio, W. Ho, *Surf. Sci.* **150**, 399 (1985).
- [4] J.L. Davis, A. Barteau, *Surf. Sci.* **187**, 387 (1987).
- [5] X. Guo, J.T. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 3155 (1989).
- [6] K. Christmann, J.E. Demuth, *J. Chem. Phys.* **76**, 6308 (1982).
- [7] J. Hrbek, R.A. dePaola, F.M. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **81**, 2818 (1984).
- [8] J.P. Lu, M.R. Albert, S.L. Bernasek, *Catal. Lett.* **6**, 245 (1990).
- [9] J.E. Parmeter, X. Jiang, D.W. Goodman, *Surf. Sci.* **240**, 85 (1990).
- [10] C. Houtman, M.A. Barteau, *Langmuir* **6**, 1558 (1990).
- [11] F. Solymosi, A. Berkó, T.I. Tarmóczy, *Surf. Sci.* **141**, 533 (1984).
- [12] R.J. Levis, Z. Jiang, N. Winograd, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 4605 (1989).
- [13] B.A. Sexton, *Surf. Sci.* **102**, 271 (1981).
- [14] N. Kizhakevarian, E.M. Stuve, *Surf. Sci.* **286**, 246 (1993).
- [15] G.A. Attard, K. Chibane, H.D. Ebert, R. Parsons, *Surf. Sci.* **224**, 331 (1989).
- [16] G.A. Attard, H.D. Ebert, R. Parsons, *Surf. Sci.* **240**, 125 (1990).
- [17] K. Franaszczuk, E. Herrero, P. Zelenay, A. Wieckowski, J. Wang, R.I. Masel, *J. Phys. Chem.* **96**, 8509 (1992).
- [18] J. Wang, R.I. Masel, *Surf. Sci.* **243**, 199 (1991).
- [19] J. Wang, R.I. Masel, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5850 (1991).
- [20] R.J. Levis, Z. Jiang, N. Winograd, S. Akhter, J.M. White, *Catal. Lett.* **1**, 385 (1988).
- [21] K.D. Gibson, L.H. Dubois, *Surf. Sci.* **233**, 59 (1990).
- [22] E. Shustorovich, A.T. Bell, *J. Catal.* **113**, 341 (1988).
- [23] J. Kua, W.A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 10928 (1999).
- [24] Y. Ishikawa, M.-S. Liao, C.R. Cabrera, *Surf. Sci.* **463**, 66 (2000).
- [25] C.J. Zhang, P. Hu, *J. Chem. Phys.* **115**, 7182 (2001).
- [26] I.N. Remediakis, F.A.-Pedersen, J.K. Nørskov, *J. Phys. Chem. B* **108**, 14535 (2004).
- [27] G.-C. Wang, Y.-H. Zhou, Y. Morikawa, J. Nakamura, Z.-S. Cai, X.-Z. Zhao, *J. Phys. Chem. B* **109**, 12431 (2005).
- [28] S.K. Desai, M. Neurock, K. Kourtakis, *J. Phys. Chem. B* **106**, 2559 (2002).

- [29] J. Greeley, M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 3910 (2004).
- [30] D.A. De Vito, Thèse de Doctorat ès sciences, Université de Genève, Suisse (2003).
- [31] D.R. Lide, Ed. *Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press; Boca Raton, FL, 2000.
- [32] I. Villegas, M.J. Weaver, *J. Chem. Phys.* **103**, 2295 (1995).
- [33] S. Friedrich, S. Hans-Joachim, *Surf. Sci.* **104**, 318 (1981).
- [34] J. Greeley, M. Mavrikakis, *J. Catal.* **208**, 291 (2002).
- [35] J.L. Gland, B.A. Sexton, G.B. Fisher, *Surf. Sci.* **95**, 587 (1980).
- [36] P.J. Feibelman, J. Hafner, G. Kresse, *Phys. Rev. B* **58**, 2179 (1998).
- [37] H. Steininger, S. Lehwald, H. Ibach, *Surf. Sci.* **123**, 1 (1982).
- [38] N. Materer, U. Starke, A. Barbieri, R. Döll, K. Heinz, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **325**, 207 (1995).
- [39] Y.Y. Yeo, L. Vattuone, D.A. King, *J. Chem. Phys.* **106**, 392 (1997).
- [40] J.M. Bradley, X.-C. Guo, A. Hopkinson, D.A. King, *J. Chem. Phys.* **104**, 4283 (1996).
- [41] P.R. Norton, K. Griffiths, P.E. Bindner, *Surf. Sci.* **138**, 125 (1984).
- [42] G.W. Coulston, G.L. Haller, *J. Chem. Phys.* **95**, 6932 (1991).
- [43] M. Wilf, P.T. Dawson, *Surf. Sci.* **65**, 399 (1977).
- [44] C.E. Wartnaby, A. Struck, Y.Y. Yeo, D.A. King, *J. Phys. Chem.* **100**, 12483 (1996).
- [45] A. Eichler, F. Mittendorfer, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **62**, 4744 (2000).
- [46] Ž. Šljvančanin, B. Hammer, *Surf. Sci.* **515**, 235 (2002).
- [47] Y. Xu, A.V. Ruban, M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4717 (2004).
- [48] P. Légaré, *Surf. Sci.* **580**, 137 (2005).
- [49] D.C. Ford, Y. Xu, M. Mavrikakis, *Surf. Sci.* **587**, 159 (2005).
- [50] T. Jacob, R.P. Muller, W.A. Goddard, III, *J. Phys. Chem. B* **107**, 9465 (2003).
- [51] D.W. Bullett, M.L. Cohen, *J. Phys. C* **10**, 2101 (1977).
- [52] Q. Ge, P. Hu, D.A. King, M.-H. Lee, J.A. Whiet, M.C. Payne, *J. Chem. Phys.* **106**, 1210 (1997).
- [53] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed; CRC Press: Boca Raton, FL, 2002.
- [54] F. Besenbacher, J.K. Nørskov, *Prog. Surf. Sci.* **44**, 5 (1993).
- [55] E.E. Wolf, Ed., *Methane Conversion by Oxidation Processes, Fundamentals and Engineering Aspects* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1992).
- [56] J.C. Mackie, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **33**, 169 (1991).
- [57] J.R. Anderson, *Appl. Catal.* **47**, 177 (1989).
- [58] M.S. Scurrall, *Appl. Catal.* **32**, 1 (1987).
- [59] H.D. Gesser, N.R. Hunter, C.B. Prakash, *Chem. Rev.* **85**, 235 (1985).

- [60] H.F. Liu, R.S. Liu, K.YI Liew, R.E. Johnson, J.H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4117 (1984).
- [61] M.M. Khan, G.A. Somorjai, *J. Catal.* **91**, 263 (1985).
- [62] P Paredes-Olivera, E.M. Patrito, H. Sellers, *Surf. Sci.* **327**, 330 (1995).
- [63] E. Shustorovich, H. Sellers, *Surf. Sci. Rep.* **31**, 1 (1998).
- [64] G. Fratesi, S. de Gironcoli, *J. Chem. Phys.* **125**, 044701 (2006).

# **CONCLUSION GENERALE**

# CONCLUSION GENERALE

Le premier objectif de ce travail de thèse consistait à étudier l'adsorption et l'activation du méthane. Cette molécule hydrocarbonée est l'alcane le plus stable, le plus abondant dans la nature, le moins cher. A cause de sa stabilité, l'adsorption du méthane sur la surface est un processus difficile. Il est donc nécessaire d'étudier les surfaces de métaux de transition et les sites d'adsorption susceptibles d'activer le méthane en vue d'une réaction catalytique. C'est ainsi que notre choix s'est porté sur la face (100) de Pt. La face (111), la plus stable car la plus dense de toutes les faces cristallines de Pt, est peu active vis-à-vis du méthane comme le montre la rare littérature à ce sujet. La face (100) de platine est plus ouverte et plus versatile que la (111) mais plus dense que la (110). Elle est donc susceptible de se montrer plus active que la face (111) vis-à-vis du méthane et donc de constituer une référence en tant que face compacte de Pt.

Pour ces simulations, nous avons utilisé la méthode de la structure électronique basée sur les *premiers principes (ab initio)* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : *Density Functional Theory*), les fonctions d'ondes projetées sur la base d'ondes planes, et les pseudopotentiels de Vanderbilt.

Nous avons étudié l'adsorption du méthane sur la surface de Pt(100). Nos travaux sont les premiers à être effectués sur Pt(100). Nous avons trouvé que la molécule de méthane adsorbée se stabilise sur la surface avec des énergies d'adsorption faibles (de 44 meV à 59 meV), dépendant peu de l'orientation du méthane par rapport à la surface et du site d'adsorption. Ces résultats suggèrent que le potentiel qui régit l'interaction entre le méthane et la surface Pt(100) est peu corrugué. Donc la molécule ressemble à une sphère capable de rouler au dessus d'une surface presque plate. Des résultats théoriques récents de Lai et al [Surf. Sci. **594**, (2005) 83], Sorescu [Phys. Rev. B **731**, (2006) 55420] et Haroun [thèse de Doctorat, ULP (2006)] sur l'adsorption de CH<sub>4</sub> sur Ni(100), Fe(100) et Ni(111), respectivement, montrent également que les interactions du méthane avec la surface restent faibles. Ces énergies d'adsorption faibles peuvent s'interpréter dans le cadre de la physisorption. Les interactions de van der Waals intervenant sont connues pour être mal décrites par la DFT. En revanche, nous avons analysé les densités d'états locales (LDOS) de la molécule adsorbée sur la surface. Nous avons observé des décalages systématiques des

LDOS de la molécule adsorbée en comparaison à celles de la molécule en phase gaz. Ce phénomène s'explique par l'existence d'un dipôle de surface qui a pour conséquence une diminution du potentiel d'extraction électronique. A ce stade, la tendance à la physisorption semble confirmée. Cependant, en plus de cette polarisation, il s'ajoute une délocalisation électronique qui se manifeste dans la région proche du niveau de Fermi. Nous avons interprété ce phénomène en terme d'interaction chimique faible.

Pour préparer la dissociation du méthane, nous avons étudié l'adsorption du radical méthyle et celle de l'hydrogène. Dans le cas de  $\text{CH}_3/\text{Pt}(100)$ , nous avons trouvé que le radical méthyle ne s'adsorbe que dans le site apical. L'énergie d'adsorption trouvée est quantitativement en accord avec les autres résultats obtenus sur  $\text{Pt}(111)$  et  $\text{Pt}(110)$  par des méthodes comparables à la nôtre. L'analyse des paramètres géométriques optimisés a mis en évidence le passage de  $\text{CH}_3$  de l'état d'hybridation  $sp_2$  à  $sp_3$  lorsqu'il s'adsorbe.

Pour le système  $\text{H}/\text{Pt}(100)$ , nous avons trouvé deux sites d'adsorption de H : le site ponté et le site apical. Cette étude a montré que le taux de couverture de H a une influence limitée sur l'énergie d'adsorption. Nous avons obtenu des énergies d'adsorption en accord avec les résultats théoriques et expérimentaux effectués sur  $\text{Pt}(111)$  et  $\text{Pt}(110)$ .

Dans le cas de la coadsorption de  $\text{CH}_3$  avec H sur  $\text{Pt}(100)$ , l'enjeu était de taille : il s'agissait de déterminer les sites de coadsorption du méthyle et de l'hydrogène pour préparer la dissociation du méthane. Nous avons trouvé une stabilité énergétique du système  $(\text{CH}_3+\text{H})/\text{Pt}(100)$  : le radical méthyle s'adsorbe en site apical, tandis que pour H trois configurations sont possibles : (i) H se stabilise en site ponté proche voisin du site d'adsorption apical de  $\text{CH}_3$ , (ii) H se stabilise en site apical différent de celui de  $\text{CH}_3$ , (iii) H s'adsorbe en un site ponté plus éloigné que dans le cas (i).

Dans le quatrième chapitre de cette thèse, nous nous sommes penché sur la dissociation de  $\text{CH}_4$  en  $\text{CH}_3+\text{H}$ . Nous avons examiné trois chemins réactionnels différents par les sites d'adsorption et l'orientation initiaux de la molécule de  $\text{CH}_4$  à la surface. Nous avons trouvé des barrières d'activation très proches, en accord avec les travaux théoriques récents sur la dissociation du méthane sur  $\text{Pt}(110)$ . La comparaison entre les différentes espèces à l'état de transition fait penser que, dans la limite de notre précision, elles représentent une espèce unique.

Le deuxième objectif (chapitre 5) consistait à étudier l'adsorption et l'activation du méthanol. Pour l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Pt}(100)$ , il a été clairement établi que le site de symétrie 4 est le plus stable. L'analyse de densités d'états locales de H, C, et O de la molécule

de CH<sub>3</sub>OH révèle un déplacement vers les basses énergies des LDOS de CH<sub>3</sub>OH/Pt par rapport à celles de CH<sub>3</sub>OH en phase gaz

Nous avons, ensuite, étudié l'adsorption de O/Pt(100) pour des taux de couverture de 0.25, 0.5, 0.75 et 1. Nous avons trouvé que le site d'adsorption ponté est plus stable quelque soit le taux de couverture en accord avec le seul résultat théorique de Ge et al [J. Chem. Phys. **106**, (1997) 1210]. Pour ce site ponté, l'énergie d'adsorption décroît lorsque le taux de couverture diminue. D'autre part, nous avons trouvé un bon accord entre nos valeurs et les seuls résultats théorique [Ge et al, J. Chem. Phys. **106**, (1997) 1210] et expérimental [Norton et al, Surf. Sci. **138**, (1984) 125] pour l'adsorption de O en site ponté pour un taux de couverture de 0.25. La distance entre l'oxygène et le plan de surface de Pt subit une augmentation avec la coordination au site d'adsorption. C'est un comportement général dans les études expérimentales et théoriques de l'adsorption de l'oxygène sur les métaux de transition. Nous avons, enfin, analysé les LDOS projetées sur les orbitales de l'oxygène et de Pt de surface pour le système O/Pt(100). Nous avons trouvé un fort mélange entre les orbitales de O et les états de Pt les plus proches du niveau de Fermi.

Dans la dernière partie du chapitre 5, nous avons simulé par un calcul *ab initio* la conversion du méthane en méthanol par insertion directe de l'oxygène entre le carbone et un hydrogène du méthane. L'enjeu était crucial : il s'agissait de déterminer la barrière d'activation à franchir pour former le méthanol à partir d'une coadsorption du méthane avec l'oxygène, et comparer le résultat à ceux obtenus par un mécanisme comportant plusieurs étapes. La barrière d'activation trouvée dans notre approche est élevée (1.67 eV). Il en découle que le chemin réactionnel en une étape est peu vraisemblable. Le mécanisme se ferait donc par un processus à plusieurs étapes comme le suggère les expériences de catalyse hétérogène de synthèse directe du méthanol à partir du méthane.

Les données que nous avons rassemblées sur CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>, H, O, CH<sub>3</sub>OH et la surface Pt(100) sont très nombreuses, et leur exploitation est loin d'être terminée. Nous avons exposé ici leurs caractéristiques principales (énergies et sites préférentiels d'adsorption, géométries optimisées, densités électroniques, barrières d'activation) et de nombreux détails pourront être éclaircis par une analyse plus approfondie. C'est le cas, par exemple, de la détermination des chemins réactionnels en faisant attention aux corrections du point 0 (calcul des modes de vibrations du système considéré) qui peuvent être importantes pour ces réactions. Les courbes d'isodensité de la variation de la densité électronique des orbitales du système pourront préciser le caractère des liaisons impliquées dans les interactions adsorbat-surface de Pt(100).

La synthèse du méthanol est d'un grand intérêt pour les industries de production des carburants mais aussi pour la Science des Surfaces. Les simulations qui seront menées dans l'avenir pourront inclure d'autres réactions élémentaires impliquant le méthane et l'oxygène sur Pt(100) ou d'autres métaux de transition (Co, Ni, Fe, ...). Pour ces métaux magnétiques, les calculs incluant la polarisation du spin seront nécessaires afin de reproduire leurs propriétés. Avec l'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs, il devrait être possible d'étudier les barrières d'activation de deux réactions essentielles : (i) l'extraction de H à partir de CH<sub>4</sub> :  $\text{CH}_4 + \text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}$ , (ii) formation du méthanol à partir de CH<sub>3</sub>O :  $\text{CH}_3\text{O} + \text{H} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ . Enfin, l'ensemble de ces résultats devra être exploité afin d'affiner les possibilités de production de l'hydrogène à partir du méthanol.

# **RESUME**

**Title: Adsorption and Activation of Methane and Methanol on Pt(100) surface : a Density Functional Study**

**Abstract:**

*The activation of methane ( $CH_4$ ) and methanol ( $CH_3OH$ ) on Pt(100) surface has been investigated using density functional theory calculations based on plane-wave basis and pseudo-potential.*

*We optimised  $CH_4/Pt(100)$  system. The calculated adsorption energies over the top, bridge and hollow sites are small, weakly dependent on the molecular orientation. The nature of the  $CH_4$ -Pt interaction was examined through the electronic structure changes. The adsorption of methyl ( $CH_3$ ) and hydrogen (H) and the coadsorption of  $CH_3+H$  were also calculated. From these results, we examined the dissociation of  $CH_4$  to  $CH_3+H$ , and the activation energies found are in good agreement with the experimental and theoretical values.*

*The activation of  $CH_3OH/Pt(100)$  has been studied. All the sites have almost the same adsorption energy. The adsorption of oxygen (O) and the coadsorption of  $CH_4$  and O were also examined. In addition, the formation of  $CH_3OH$  assuming a one-step mechanism step via the coadsorption of  $CH_4+O$  has been studied and the barrier height was found to be high.*

**Titre: Adsorption et Activation du Méthane et du Méthanol sur la surface (100) du platine: une étude par la fonctionnelle de la densité.**

**Résumé :**

*L'activation du méthane ( $CH_4$ ) et du méthanol ( $CH_3OH$ ) sur la surface (100) du platine a été étudiée par des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité basée sur les ondes planes et les pseudopotentiels.*

*Nous avons optimisé le système  $CH_4/Pt(100)$ . Les énergies d'adsorption calculées sur les sites apical, ponté et symétrie 4 sont très faibles, dépendant peu de l'orientation moléculaire. La nature de l'interaction  $CH_4$ -Pt a été examinée à travers les modifications de la structure électronique. L'adsorption du méthyle ( $CH_3$ ) et de l'hydrogène (H) et la coadsorption de  $CH_3+H$  ont également été calculées. De ces résultats, nous avons examiné la dissociation de  $CH_4$  en  $CH_3+H$ , et les énergies d'activation trouvées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques.*

*L'activation de  $CH_3OH/Pt(100)$  a été étudiée. Tous les sites ont presque la même énergie d'adsorption. L'adsorption de l'oxygène (O) et la coadsorption de  $CH_4$  et O ont aussi été examinées. En outre, la formation de  $CH_3OH$  selon un mécanisme via la coadsorption de  $CH_4+O$  a été étudiée et la barrière d'activation s'est avérée élevée.*

**Discipline :**

*Physique et Chimie des surfaces*

**Mots-clés**

*Calcul par la fonctionnelle de densité ; platine ; méthane ; méthyle ; hydrogène ; méthanol ; oxygène ; énergie d'adsorption ; barrière d'activation.*

**Laboratoires**

*1-Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (UMR 7515 CNRS Université Louis Pasteur) 25, rue Becquerel, 67087 Strasbourg*

*2-Groupe de Simulations Numériques en Magnétisme et Catalyse, Faculté des Sciences, Département de physique, Université Marien NGouabi-Brazzaville-Congo.*