

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSE

Présentée au Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Science de la matière

Filière: Physique

Option: Physique de la matière condensée

Par

KHETTAL Habib

THÈME

**Etude théorique des propriétés catalytiques des surfaces d'alliage à base de métaux de transition :
Dissociation du méthane sur les surfaces W-Cu(100)
et Ru-Cu(100)**

Soutenue le 21/04/2021 devant le Jury:

BOUHEMADOU Abdelmadjid	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
HAROUN Mohamed Fahim	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
BOUAMAMA Khaled	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
MAHTOUT Sofiane	Professeur	Univ. Abderrahmane Mira Béjaia	Examineur
BAADJI Nadjib	Professeur	Univ. Mohamed Boudiaf M'sila	Examineur
ISSAADI Saifi	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
BOUKELKOUL Mebarek	M.C.A.	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Invité

Remerciements

*C*et modeste travail est labouissement d'un dur labeur et de beaucoup de sacrifices ; Mes remerciements vont d'abord au créateur de l'univers qui nous a doté d'intelligence, et nous a maintenu en santé pour mener à bien ces années d'étude.

Je offre premièrement de sincères et chaleureux remerciements à mon encadreur, le professeur M. F. HAROUN pour la confiance qu'il m'a accordée ainsi que le soutien moral qu'il a manifesté à mon égard m'ont permis d'accumuler des expériences professionnelles et personnelles marquantes qui font de moi une personne grandie. Je lui suis reconnaissant de l'accueil qu'il m'a fait au sein de son laboratoire de Physique Quantique et système dynamique à l'université Ferhat ABBAS Sétif1. Je salue son amabilité, sa patience tout au long de ce travail, sa disponibilité, la clarté de ses explications, sa souplesse d'esprit et son savoir, il a su m'encadrer avec humour et bonne humeur. C'est certes avec joie et fierté que je dépose aujourd'hui cette thèse, mais aussi avec un brin de nostalgie que je conclus ce premier travail de recherche.

Je remercie mes très chers parents, qui ont toujours été là pour moi, et vous avez tout sacrifié pour vos enfants. Vous m'avez donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. Je suis redevable d'une éducation dont je suis fier.

Je voudrais remercier ma femme, je te suis profondément reconnaissant pour ce que tu as fait pour moi, pour ta patience, Une chose est sûre : je n'oublierai jamais.

Je voudrais dédié ces mots à ma fille Arinas : Tu es un enfant sensible, souriante, gentille et curieuse de tout. Puisses-tu garder cette intelligence émotionnelle et cette soif d'apprendre. Et réussir tout ce que tu entreprendras dans la vie.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au professeur BOUHEMADOU Abdelmadjid d'avoir accepté d'être président de mon jury de thèse.

Je remercie les Professeurs ; BOUAMAMA Khaled, MAHTOUT Sofiane, BAADJI Nadjib, ISSAADI Saifi et BOUKELKOUL Mebarek d'une part pour avoir participé à mon jury, et d'autre part pour s'être investis dans la lecture de ce manuscrit et de l'avoir rapporté.

Toute ma gratitude s'adresse à Mebarek BOUKELKOUL pour ses conseils, son soutien. Je tiens à lui dire un GRAND MERCI.

Je remercie, mes frères et sœurs, ainsi que tous les autres membres de ma famille et mes amis qui m'ont toujours encouragé à aller de l'avant en particulier ; Robert, Abed Alghani, Hamza, Faysel, Foudil.

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
1 Théorie des calculs ab-initio	6
1.1 L'équation de Schrödinger	6
1.2 Approximation de Born-oppheimer	7
1.3 Approximation des électrons indépendants (Hartree)	8
1.4 Approximation de Hartree-Fock	9
1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	9
1.6 Equations de Kohn-Sham	11
1.7 Les approximations utilisées en DFT	14
1.7.1 Approximation de la densité locale	14
1.7.2 Succès et limites de LDA	15
1.8 Approximation du gradient généralisé	16
1.9 Les pseudo-potentiels	16
1.9.1 Les pseudo-potentiels à norme conservée	17
1.9.2 Pseudopotentiels ultra doux de Vanderbilt	18
1.10 Approximation des ondes planes	19
1.10.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	19
1.11 Réseau réciproque et théorème de Block	22
1.12 Codes de calculs	23
1.12.1 Code DACAPO (Danish ab initio pseudo-potential code)	24
2 L'hydrogène et les enjeux de la transition énergétique	25
2.1 Généralité sur l'hydrogène	25
2.1.1 Le méthane	26
2.2 Graphène, propriétés et applications	27
2.3 Synthèse du graphène par CVD sur cuivre	27
2.3.1 Influence de quelques paramètres sur la synthèse du graphène	28
3 Alliages des métaux de transition et théorie de l'adsorption	30
3.1 Métaux de transition	30
3.2 Alliage a base de Métaux de transition	31
3.2.1 Introduction	31
3.2.2 Généralités	31
3.3 Alliages binaire	34
3.3.1 Diagramme d'équilibre binaire	35
3.3.2 La constitution de l'alliage	35

3.4	Les surfaces	37
3.4.1	Propriétés spécifiques des surfaces	37
3.4.2	Quelques domaines où l'étude de la surface est importante	38
3.5	Théorie de l'adsorption	38
3.5.1	Introduction	38
3.5.2	La nature de l'adsorption	39
3.5.3	Les isothermes d'adsorption	41
3.5.4	Modèles d'adsorption	43
3.5.5	Adsorption compétitive	45
3.5.6	Cinétique chimique en catalyse hétérogène	46
4	Conception des systèmes et détails de calcul	49
4.1	Paramètre de maille	49
4.2	Technique de la super cellule	50
4.3	Échantillonnage de la zone de brillouin	50
4.4	Détails de calcul	51
5	Résultats et discussion	53
5.1	Adsorption de CH ₄ , CH ₃ , CH ₂ , CH et H sur la surface RuCu(100)	53
5.1.1	Adsorption de la molécule CH ₄ /RuCu(100)	54
5.1.2	Structures géométriques de CH ₄ /RuCu(100)	57
5.1.3	Analyse de la densité d'états	57
5.1.4	Adsorption de CH ₃ /RuCu(100)	63
5.1.5	Structure électronique	66
5.1.6	Structure électroniques de la surface RuCu(100)	69
5.1.7	Adsorption de H/RuCu(100)	72
5.1.8	Coadsorption de CH ₃ et H/RuCu(100)	79
5.1.9	Structure électroniques de Ru de surface	80
5.1.10	Orbitale 5s	80
5.1.11	Orbitale 5p	81
5.1.12	Orbitale 4d	81
5.1.13	Dissociation du méthane sur la surface RuCu(100)	82
5.1.14	Coadsorption de CH ₂ et H/RuCu(100)	83
5.1.15	Dissociation du CH ₃ sur la surface RuCu(100)	84
5.1.16	Adsorption de CH ₂ /RuCu(100)	84
5.1.17	Coadsorption de CH et H/RuCu(100)	84
5.1.18	Dissociation du CH ₂ sur la surface RuCu(100)	85
5.1.19	Adsorption de CH/RuCu(100)	85
5.1.20	Adsorption de C/RuCu(100)	85
5.1.21	Coadsorption de C et H/RuCu(100)	86
5.1.22	Dissociation de CH sur la surface RuCu(100)	86
5.2	Adsorption de CH ₄ , CH ₃ , CH ₂ , CH et H sur la surface WCu(100)	87
5.2.1	Adsorption de CH ₄ /WCu(100) et Cu(100)	87
5.2.2	Structure électronique de CH ₄ /WCu(100)	89
5.2.3	Adsorption de CH ₃ /WCu(100)	92
5.2.4	Adsorption de H/WCu(100)	97
5.2.5	Coadsorption de CH ₃ et H/WCu(100)	101

5.2.6	Dissociation du CH ₄ sur la surface WCu(100)	101
5.2.7	Coadsorption de CH ₂ et H/WCu(100)	102
5.2.8	Dissociation du CH ₃ sur la surface WCu(100)	102
5.2.9	Adsorption de CH ₂ /WCu(100)	103
5.2.10	Coadsorption de CH et H/WCu(100)	103
5.2.11	Dissociation du CH ₂ sur la surface WCu(100)	103
5.2.12	Adsorption de CH/WCu(100)	104
5.2.13	Adsorption de C/WCu(100)	104
5.2.14	Coadsorption de C et H/WCu(100)	105
5.2.15	Dissociation de CH/WCu(100)	105

CONCLUSION GÉNÉRALE

Bibliographie

INTRODUCTION GÉNÉRALE

LE besoin mondial en énergie augmente d'année en année, cette énergie provient, en grande partie, des gisements fossiles de charbon, de pétrole et de gaz. L'exploitation en crescendo des ressources fossiles a eu pour effet, d'une part, la diminution des réserves mondiales de combustible, d'autre part, a créé des problèmes climatiques. En effet, suite à leur combustion, le CO_2 , gaz à effet de serre, est émis dans l'atmosphère. L'effet de serre est la absorption, par les gaz formant l'atmosphère, d'une partie du rayonnement infrarouge émis de nuit par la terre, l'empêchant de s'échapper vers l'espace, ce qui contribue au réchauffement climatique. On note parmi les gaz à effet de serre le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O), la vapeur d'eau (H_2O).etc. Aujourd'hui, la recherche des énergies propres et durables pour remplacer les énergies fossiles est un challenge. Parmi les solutions proposées, on trouve l'hydrogène qui est considéré comme une source d'énergie propre et joue un rôle important dans le développement durable. Il est utilisé comme combustible en alternance avec d'autres carburants pour de nombreux moteurs de voiture. Il est carburant pour piles à combustible pour certaines voitures électriques. A noter, en l'absence de catalyseur, la rupture ou la formation de liaisons chimiques nécessite le franchissement de barrières de réaction d'énergie, dans des conditions de température et de pression élevées sont exigées. De plus, une réaction chimique aboutit généralement à plusieurs produits. La catalyse hétérogène est également une discipline importante de la nanoscience, car elle utilise des nano-objets tels que des surfaces à base des métaux de transition pour convertir des matières premières fossiles tel le méthane en gaz de synthèse et en hydrogène moyennant des énergies d'activation relativement basses et une sélectivité pour certaines réactions (produits) . Le méthane étant une source particulièrement intéressante, il est l'hydrocarbure le plus abondant, bon marché, avec des sources très diversifiées. Il constitue plus de 50% des réserves de gaz naturel, il est aussi le principal biogaz produit par la fermentation de la matière organique. Le méthane est également produit par les flatulences des ruminants. Ce qui fait de lui une source d'énergie abondante, renouvelable et bon marché. Il est l'alcane qui présente le rapport H/C le plus élevé et donc une source de production de l'hydrogène. L'émanation du méthane dans l'atmosphère et sa combustion produit le dioxyde du carbone, deux gaz à effet de serre particulièrement importants. Leurs concentrations atmosphériques augmentent d'année en années aggravant ainsi le réchauffement climatique.

Pour parer à cette éventualité et pour une meilleure exploitation du méthane, offrant de nou-

velles sources d'énergies et permettant son contrôle, la récupération d'une partie de l'hydrogène que contient le méthane par la formation de molécules plus lourdes, oxygénées ou non, ou en entier par sa dissociation complète et en évitant la dispersion du carbone sous forme de CO_2 , sont techniquement réalisable. Un certain nombre de stratégies de conversion du méthane sont étudiées à différents niveaux, allant de la recherche scientifique fondamentale à la technologie de l'ingénierie. Cela comprend le reformage du méthane à la vapeur pour produire de l'hydrogène et du gaz de synthèse, suivi de la chimie de Fischer-Tropsch dont la réaction principale consiste à combiner l'hydrogène et le monoxyde de carbone pour produire des hydrocarbures liquides et des hydrocarbures oxygénés. Outre la dissociation complète du méthane qui transforme le CH_4 en C et H sur les surfaces de catalyseurs, il est utilisé pour la production des nano-fibres de carbone et de graphènes destinés à des applications de dispositifs. L'accès aux propriétés physico-chimiques des catalyseurs, qui sont soit des métaux, soit des alliages ou des oxydes, afin de maîtriser leurs performances de fabrication pour certaines réactions. Cette finalité a conduit à un grand développement d'outils expérimentaux en vue d'élaborer de nouveaux matériaux pour des réactions catalytiques bien définies. L'article de Larsen et Chorkendorff (From Fundamental Studies of Reactivity on Single Crystal to Design of Catalysts, Sur. Sci. Rep. 35, 163 (1999)) résume ce développement et établit la compréhension voulue. Le rôle de la chimie-physique des surfaces est de comprendre les propriétés régissant la réactivité des matériaux. Une fois qu'on a accès à ces propriétés, il est donc facile d'accéder à la réactivité des surfaces, qui pourraient comprendre les effet de structure, les effets de mélange (alliage) ou les effet des espèces adsorbées ..etc. Ceci suggère qu'on peut fabriquer des catalyseurs avec des propriétés bien définie pour des réactions bien déterminées. Mais pour que ces informations soient accessibles, il faut que les efforts entre expérimentateurs et théoriciens se combinent parce qu'il y a d'une part des grandeurs qui ne sont pas accessibles sur le plan expérimental et d'autre part économiser le temps et optimiser les conditions dans lesquelles les matériaux et les réactions chimiques sont réalisés. Pour répondre à cette nécessité, plusieurs codes de calcul physique, basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT, Density Functional Theory) ont été développés. En effet, ces codes de calcul étudient la stabilité des surfaces, décrivent les interactions entre molécules et surfaces et donnent leurs structures électroniques. De plus, ils permettent de reproduire une réaction catalytique depuis les réactifs jusqu'aux produits, c'est-à-dire avoir accès aux états intermédiaires. Ces informations ne sont pas accessibles sur le plan expérimental.

L'activation du méthane sur des surfaces métalliques a été sujet de nombreuses études tant sur le plan expérimental que théorique. La molécule du méthane étant stable ce qui fait de sa valorisation un challenge. En effet, cette molécule polyatomique est suffisamment petite pour être traitée par un calcul théorique à très haut niveau [1]. Cependant, la grande stabilité de la liaison C-H (432 kJ mol⁻¹) [2] en phase gazeuse rend sa dissociation difficile à température ambiante et nécessite donc un catalyseur. En fait, de nombreux auteurs ont étudié la dissociation du méthane sur des catalyseurs à base de métaux de transition mono et bimétalliques [3-9]. Les catalyseurs utilisés

pour transformer le méthane sont principalement des métaux de transition (TM), notamment le nickel (Ni), des métaux précieux (tels Pt, Pd, Ru et Rh) et des métaux de transition alliés à des métaux précieux [10-16]. Ces catalyseurs en alliage à base de métaux précieux se sont révélés être de bons candidats pour l'activation du méthane [17-21].

Sur le plan expérimental, plusieurs études expérimentales ont été menées pour décrire l'interaction des espèces de CH_x avec des surfaces à base de ruthénium. En effet, Ahlafi et al [22] ont utilisé du $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ comme catalyseur pour faire réagir le monoxyde de carbone avec l'hydrogène. Ils ont utilisé les techniques spectrométriques de masse et le FTIR dans des systèmes d'écoulement et de réacteurs distincts. Ils ont révélé que les espèces C_xH_y donnent un pic de méthane lors de l'hydrogénation. En utilisant la technique de la désorption programmée (TPD) et la spectroscopie HREELS (High Resolution Energy Electron Loss Spectroscopy), Wu et al [23,24] ont montré que la dissociation du méthane sur les surfaces $\text{Ru}(0001)$ et $\text{Ru}(1120)$ conduit à la formation de divers intermédiaires d'hydrocarbures dont l'énergie d'activation apparente d'une liaison C-H du méthane sur la surface $\text{Ru}(0001)$ est d'environ 0,37 eV. Quant aux travaux de Larsen et al [25], dans lesquels ils ont étudié la réactivité des films de cobalt (Co) déposés sur la surface du cuivre $\text{Cu}(111)$. Ils ont montré que le cobalt déposé à la surface $\text{Cu}(111)$ est plus réactif que la surface du cobalt pur pour la déshydrogénation du méthane. Koranne et al. [26] ont étudié la conversion du méthane en hydrocarbures sur des catalyseurs Ru/SiO_2 et $\text{Cu-Ru}/\text{SiO}_2$, où ils ont constaté que les rendements initiaux élevés en catalyseur le rendement en méthane était amélioré, mais la conversion en méthane diminuait avec la teneur en cuivre.

Sur le plan théorique, seules quelques études théoriques ont été réalisées pour examiner l'interaction du méthane avec les surfaces de ruthénium. En effet, Ciobîca et al [27] ont étudié la dissociation successive du méthane sur la surface de $\text{Ru}(0001)$ au moyen de calculs (DFT). Ils ont été analysé chaque état de transition du processus de décomposition du méthane dont les barrières sont de 0,88 eV pour la décomposition du méthane, de 0,50 eV pour la décomposition du méthyle et de 0,16 eV pour la décomposition du méthylène. Dans un deuxième article Ciobîca et van Saten [28] ont examiné l'adsorption et les états de transition correspondant à l'activation successive du méthane sur la surface de $\text{Ru}(1120)$ où le site ponté de la surface de $\text{Ru}(1120)$ s'est avéré le meilleur pour adsorber les espèces (CH_x , $x=3-1$), tandis que le carbone atomique préfère le site de symétrie 4. Les barrières correspondant à la décomposition complète du méthane sont comprises entre 0,11 eV et 0,98 eV. Récemment, Arevalo et al. [29] ont élucidé, à l'aide des calculs ab-initio basés sur la DFT, le mécanisme de réaction du reformage du méthane à la vapeur (SMR) sur la surface du catalyseur $\text{Ru}(1120)$. Ils ont montré que l'activation du méthane est thermodynamiquement et cinétiquement favorable avec un processus adsorption dissociative exothermiques.

Par ailleurs, les catalyseurs à base de cuivre ont fait l'objet de plusieurs études en vue d'activer la molécule du méthane. En effet, Carey et al. [30] ont étudié l'adsorption dissociative de méthane sur CeO_2 dopé au Cu et au Zn, où ils ont montré que l'activation C-H se produit localement au

niveau des cations dopants et que la surface de CeO_2 dopée au Zn est thermodynamiquement et cinétiquement plus favorable que la surface de CeO_2 dopée au cuivre. En utilisant un modèle micro-cinétique dans le cadre de calcul DFT, Lui et al [31] ont exploré l'influence de la déformation de surface $\text{Cu}(100)$ sur les propriétés catalytiques dans un processus de dissociation du CH_4 . Ils ont conclu que l'activation du méthane est sensible à la contrainte appliquée à la surface, avec un résultat que la contrainte entrave le processus de dissociation du méthane sur cette surface. Toujours sur la surface $\text{Cu}(100)$ dopé au nickel, Yuan et al. [32] ont démontré que la présence du nickel a remarquablement amélioré la réactivité catalytique par rapport à la surface plane $\text{Cu}(100)$. Une meilleure performance pour activer le méthane a été aussi constatée sur la surface $\text{Cu}(111)$ [33,34] dopée métaux précieux. En effet, le rhodium adsorbé ou substitué sur la surface $\text{Cu}(111)$ a remarquablement réduit les barrières d'activation du processus complet de déshydrogénation du CH_4 .

Par ailleurs, les surfaces à base de ruthénium n'ont fait l'objet que de quelques études comme cité dans la littérature a indiqué que seule l'activation du méthane sur $\text{Ru}(0001)$ [27] et $\text{Ru}(1120)$ [28,29] a été étudiée, ce qui a montré une excellente performance catalytique.

Selon ces études, des atomes de métaux précieux adsorbés ou substitués sur des surfaces inertes à base de cuivre améliorent ses propriétés catalytiques. À notre connaissance, la structure de surface bimétallique $\text{RuCu}(100)$ et la dissociation du méthane à la surface de ce catalyseur ne sont pas connues.

Le cuivre, l'un des métaux de transition, a été largement étudié et utilisé dans de nombreuses réactions de déshydrogénation du méthane [5, 11, 13, 30-39]. Ces travaux font sortir, d'une part, que la combinaison au cuivre des métaux précieux améliore ses performances catalytiques surtout pour produire de l'hydrogène et des hydrocarbures et d'autre part, si ces catalyseurs sont développés et utilisés à l'échelle industrielle, on aura des catalyseurs à moindre, c'est-à-dire bon marché.

Sur la base des travaux théoriques et expérimentaux réalisés sur des catalyseurs à base de cuivre et afin d'obtenir de bonnes performances catalytiques en vue d'activer la molécule du méthane, le présent travail traite la réactivité des catalyseurs $\text{RuCu}(100)$ et $\text{WCu}(100)$. Ce choix de catalyseurs est motivé par les résultats expérimentaux [22-25,40,41] dans lesquels les métaux précieux tels Ru, Rh, Pd et Pt ont une activité élevée pour l'activation du méthane, en particulier le ruthénium et le même constat fut révélé sur la surface $\text{W}(100)$ du tungstène [42]. D'autre part, il est intéressant d'explorer de nouveaux catalyseurs moins coûteux avec performances meilleures, avoir une description de l'interaction catalytique de CH_x ($x=4,3,2,1,0$) et de leurs chemins réactionnels de dissociation sur les surfaces $\text{RuCu}(100)$ et $\text{WCu}(100)$. Ces résultats constituent une base de données sur ce type de catalyseurs et aussi sur leur efficacité pour la dissociation du méthane.

L'un des thèmes de recherche de notre équipe du Laboratoire de physique quantique et systèmes dynamiques à l'université Ferhat ABBAS Sétif-1 porte sur l'étude des interactions des systèmes atomiques ou moléculaires avec les métaux de transition, nobles et alliages. Ce manuscrit de thèse

est un apport pour une meilleure compréhension des propriétés physico-chimiques : de la molécule CH_4 , des fragments CH_3 , CH_2 et CH , des atomes C et H adsorbés sur les surfaces bimétalliques $\text{RuCu}(100)$ et $\text{WCu}(100)$. Les interactions entre adsorbat et surface ainsi que les processus de la déhydrogénation complète du méthane sont étudiées en utilisant le code ab initio Dacapo (Danish ab initio pseudopotential code). Ce code est basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec une librairie de pseudopotentiels et une base d'ondes planes.

Ce présent travail comporte cinq chapitres dont le premier sera consacré à la théorie des calculs ab-initio ainsi qu'à la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), le deuxième chapitre traitera de l'hydrogène et les enjeux de la transition énergétique, le troisième chapitre portera sur les alliages de métaux de transition et la théorie de l'adsorption, le quatrième portera sur la conception des systèmes et détails de calcul et le cinquième comprendra les résultats et discussion dans lequel on étudiera l'adsorption de CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH , C et H sur les surfaces $\text{RuCu}(100)$ et $\text{WCu}(100)$ ainsi que les chemins réactionnels de la dissociation complète du méthane.

Enfin, une conclusion qui élucidera les principaux enseignements de ce travail de thèse.

Chapitre 1

Théorie des calculs ab-initio

1.1 L'équation de Schrödinger

L'étude des propriétés microscopiques d'un système solide, éclairé par l'image d'électrons légers gravitant autour de noyaux, nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger, équation fondamentale de la mécanique quantique[42,43].

$$\hat{H}\psi_n = E\psi_n \quad (1.1)$$

Avec H l'hamiltonien du système, ψ_n la fonction d'onde du système associée au niveau d'énergie E_n .

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exacte du cristal (non relativiste) résulte de la présence des interactions électrostatiques : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons). L'hamiltonien électronique de notre système s'écrit :

$$H = \left(\sum_{i=1}^{n_e} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{n_N} \frac{\Delta_i}{m_N} \right) + \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{\substack{N,N' \\ N \neq N'}}^{n_N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{N=1}^{n_N} \frac{Z_N}{|\mathbf{R}_N - \mathbf{r}_i|} \right) \quad (1.2)$$

Ce système est un problème à $(n_e + n_N)$ particules en interaction, sans simplification de la résolution, même numériquement est impossible [44] à réaliser, donc pour résoudre cette équation, il est obligatoire de passer par certaines approximations.

1.2 Approximation de Born-oppenheimer

Born-Oppenheimer [45] ont proposé la simplification du problème en découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, de fait que la masse des nucleons est plus de 1800 [46]fois importante que celle des électrons, donc, on peut négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et lon ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires.

Il résulte de cette approximation que l'opérateur énergie cinétique \hat{T}_{nucl} appliqué aux noyaux est l'opérateur nul, et que l'opérateur de répulsion noyau-noyau $\hat{V}_{nucl-nucl}$ fournit un terme énergie potentielle constant qui va contribuer à l'énergie totale. Cette approximation est appliquée de manière à ramener le problème à plusieurs corps (électrons et noyaux) de départ en un problème à électrons seuls (polyélectroniques) à travers une dissociation de l'effet des noyaux, exprimé sous la forme d'une interaction externe, de celui du nuage électronique. Et réécrite sous une forme plus réduite avec comme seuls termes ceux de l'énergie cinétique électronique \hat{T}_e et de l'interaction (électron-électron) \hat{V}_{e-e} et de l'interaction externe (électron-noyaux) \hat{V}_{ext} :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} \quad (1.3)$$

Où :

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{n_e} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \quad (1.4)$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.5)$$

$$\hat{V}_{ext} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{N=1}^{n_N} \frac{Z_n}{|\mathbf{R}_N - \mathbf{r}_i|} \quad (1.6)$$

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{v}_{ext}(r_i) \quad (1.7)$$

Où $\hat{v}_{ext}(r_i)$ est le potentiel externe agissant sur chacun des électrons [47].
donc :

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left\{ -\frac{1}{2} \Delta_i + \hat{v}_{ext}(r_i) \right\} + \hat{V}_{e-e} \quad (1.8)$$

Le problème passe donc d'un système de $N_e + N_n$ particules en interaction à un système de N_e électrons en interaction dans un potentiel extérieur généré par les noyaux, donc le terme $\hat{T}_e + \hat{V}_e$ est indépendant de la nature et de la structure des systèmes traités, des informations entièrement contenues dans le terme externe \hat{V}_{ext} (le potentiel externe engendré par les N_n noyaux sur N_e électrons) [45, 46].

1.3 Approximation des électrons indépendants (Hartree)

Le modèle de Hartree [48] est le plus simple des modèles qui traite les systèmes multi-électronique. Il postule que chaque électron est indépendant, ou ce dernier peut se déplacer dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(r)$ provenant de l'ensemble des électrons voisins.

Cette indépendance nous permettra de réécrire la fonction d'onde globale du système comme un produit des fonctions d'onde mono-électronique.

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \psi_N(r_N) \quad (1.9)$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree décrivant le système s'écrivent :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V(r) + \sum_{i'} \int \frac{|\psi_{i'}(r')|^2}{|r-r'|} dr' \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r). \quad (1.10)$$

Avec ψ_i est la fonction mono-électronique

ε_i l'énergie propre mono-électronique ;

$V(r)$ est le potentiel exercé par le réseau atomique ;

le terme $\sum_{i'} \int \frac{|\psi_{i'}(r')|^2}{|r-r'|} dr'$ représente le potentiel de Hartree, qui correspond à l'interaction coulombienne électron-électron.

Les fonctions propres résultant de la solution de l'équation (1.10) permettent de calculer une

nouvelle densité électronique :

$$\rho_e(r) = \sum_i \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (1.11)$$

La relation « densité–potentiel » est obtenue à partir l'équation de Poisson :

$$\Delta V(r) = -\frac{\rho(r)}{\varepsilon_0} \quad (1.12)$$

Où $V(r)$ est le potentiel de Hartree en (r) et ρ est la densité électronique. ε_0 est la constante diélectrique du vide. Comme le potentiel et la densité d'état et donc la fonction d'onde sont interdépendantes. Cette approche nous apporte une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

1.4 Approximation de Hartree-Fock

Comme le modèle de Hartree est quantitativement éloigné des résultats expérimentaux. L'amélioration de ce modèle fut celle de Hartree-Fock [49]. En ajoutant à ce dernier la condition d'antisymétrie des fonctions d'ondes électroniques due à la séparation spatiale entre les électrons de même spin. Du fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment. $\psi(r_1, r_2) = -\psi(r_2, r_1)$, qui fait apparaître un terme supplémentaire nommé potentiel d'échange. L'apparition de ce potentiel et principalement due au fait que, la fonction d'onde totale est antisymétrique.

$$\int V_{exchange}(r, r')|\psi_i(r')dr' = \sum_i \int \frac{\psi_j^*(r')\psi_i(r)}{|r - r'|}dr' \psi_i(r')dr'$$

La précision des résultats de cette méthode demeure faible pour la plupart des systèmes, il lui manque un terme d'énergie important, qui est l'énergie de corrélation. La théorie de la fonctionnelle de la densité est venue apporter une réponse pratique à cette lacune.

1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les méthodes de calculs physique basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) expriment l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique [47.46.50].

Le concept fondamental de cette théorie est que l'énergie d'un système électronique peut être

exprimée comme fonctionnelle de sa densité [51].

Historiquement, l'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas et Fermi en 1927 [52], et les premières bases ont été données en 1964 par Hohenberg et Kohn, et en 1965, par Kohn et Sham qui ont démontré la possibilité de calculer les propriétés d'un système à l'aide de sa densité électronique [53.54].

La théorie de Thomas et Fermi est une véritable théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans la mesure où toutes les contributions à l'énergie électronique totale (cinétique aussi bien qu'électrostatique) sont exprimées en termes de la densité électronique. Elle consiste à subdiviser le système inhomogène en « petites boîtes » de volumes élémentaires d^3r où les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante.

Elle repose sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le premier théorème développé par Hohenberg-Kohn (1964) [55] est utilisé pour relier la densité de charge ρ d'un système polyélectronique à l'état fondamental avec le potentiel externe de ses noyaux V_{ext} .

Autrement dit cette possible utilisation de la densité de charge à la place de la fonction d'onde est justifiée par le fait que chaque système polyélectronique ne pouvant présenter qu'un seul et unique potentiel externe (celui utilisé pour la construction de son propre hamiltonien, une résolution de son équation de Schrödinger ne conduisant qu'à une seule et unique fonction d'onde et donc qu'à une seule et unique densité électronique, cette dernière grandeur contenant autant d'informations sur le système traité que sa fonction d'onde. En gros, à chaque potentiel externe va correspondre une densité de charge unique et viceversa.

Théorème 1 :

Le potentiel externe est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité des particules dans l'état fondamental

L'hamiltonien d'un système ne dépend que du nombre d'électrons considéré et du potentiel extérieur $V_{ext}[\rho]$. La densité électronique contenant beaucoup d'informations sur les systèmes traités, la connaissance de cette densité entraîne ainsi celle du potentiel (selon le théorème).

Théorème 2 :

Pour tout potentiel externe V_{ext} , il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité de particules $\rho(\mathbf{r})$. La valeur qui minimise cette fonctionnelle correspond à l'énergie de l'état fondamental. La densité qui lui est associée est la densité exacte $\rho_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamental. [56] donc :

$$E[\rho_0(\mathbf{r})] = \min_{\rho} E[\rho].$$

Une application de ces deux théorèmes de Hohenberg-Kohn aux systèmes polyélectroniques à l'état fondamental a donné lieu à des énergies totales des systèmes manifestant des minimums coïncidant avec les densités de charge propre à leur état fondamental. Autrement dit, parmi les nombreuses densités de charge ρ possibles, celle correspondant à l'état fondamental est déterminée à partir du principe variationnel sur la base d'une minimisation de l'énergie du système $E[\rho]$, pour un potentiel externe $V_{ext}(\rho)$ bien défini :

Pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, on va chercher à minimiser la fonctionnelle énergie. En appliquant le principe variationnelle suivant :

$$\left[\frac{dE[\rho]}{d\rho} = 0 \right].$$

Où l'énergie de système s'écrit sous la forme :

$$E[\rho_e] = F_{HK}[\rho_e] + \int V_{e-n}(r)\rho_e(r)dr$$

Avec $F_{HK}[\rho_e]$ La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn composé de $T[\rho_e]$, l'énergie cinétique et $V[\rho_e]$ l'interaction éle-éle. Cependant la difficulté n'est toujours pas écartée ; il n'existe pas d'expression analytique de cette fonctionnelle unique $F_{HK}[\rho_e]$ pour un système de N_e électrons en interaction. La réponse sera apportée l'année suivante par Kohn et Sham [57].

1.6 Equations de Kohn-Sham

L'idée majeure proposée par Kohn-Sham est de ramener le système de N_e électrons en interaction à un système fictif de N_e électrons indépendants de même densité électronique permettant de passer d'un problème avec une fonction d'onde ψ_r de N_e électrons à un problème de N_e fonctions d'ondes mono-électronique ϕ_r , à travers l'obtention d'une fonctionnelle universelle $G[\rho]$ entièrement indépendante du potentiel des noyaux. Elle est basée sur la soustraction de la partie électrostatique (de Hartree) de l'expression de la première fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ figure (1.1).

La fonctionnelle $G[\rho]$ ainsi obtenue est essentiellement constituée d'une partie cinétique et d'un écart d'énergie entre l'interaction exacte $V_{e-e}[\rho]$ et l'interaction coulombienne.

$$G[\rho] = F_{KH}[\rho] - \underbrace{\int v_H(r) \rho_e(r) dr(\mathbf{r})}$$

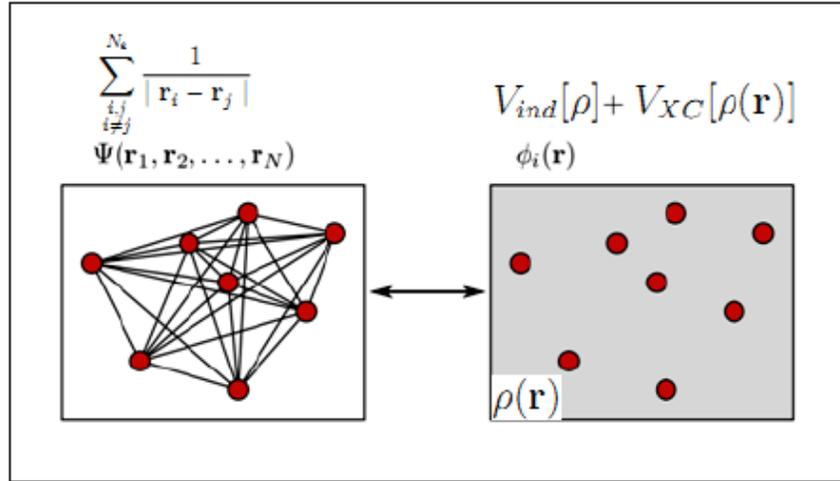


FIGURE 1.1 – Schéma représentant la relation entre le vrai système multi-électronique (à gauche) et le système de Kohn-Sham dans l'approximation du champ moyen (à droite)[44].

La forme de la fonctionnelle $G[\rho]$ choisi par Kohn-Sham (1965) est établie pour un système fictif (électrons sans-interaction) manifestant une même densité de charge $\rho(r)$ que celle du système réel (avec interaction).

En tenant compte du concept de système fictif de Kohn-Sham, la fonctionnelle de Kohn-Hohenberg est reformulé comme suit :

$$\begin{aligned}
 F_{KH}[\rho] &= T_{ele}[\rho] + V_{ele-ele}[\rho] = T_{ele}[\rho] + V_{ele-ele}[\rho] + \{T_s[\rho] - T_s[\rho]\} \\
 &= T_s[\rho] + V_{ele-ele}[\rho] + \underbrace{T_{ele}[\rho] - T_s[\rho]} \\
 &= T_s[\rho] + V_{ele-ele}[\rho] + E_c[\rho] + \{V_H[\rho] - V_H[\rho]\} \\
 &= T_s[\rho] + V_H[\rho] + E_c[\rho] + \underbrace{V_{ele-ele}[\rho] - V_H[\rho]} \\
 &= T_s[\rho] + V_H[\rho] + \underbrace{E_c[\rho] + E_x[\rho]} \\
 &= T_s[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho]
 \end{aligned}$$

d'où la nouvelle fonctionnelle de Kohn-Sham $G[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$G[\rho] = F_{HK}[\rho] - V_H[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

Compte tenu des termes (électrostatique, externe et échange corrélation) nécessaires à la construction des potentiels effectifs de Kohn-Sham $V_{KS}[\rho]$, l'énergie totale du système est développée comme celle d'un gaz d'électrons non-interagissant et soumis à l'action des potentiels externe (des noyaux) et échange-corrélation : Elle représente la différence entre les énergies cinétiques et potentiels du système réel et fictif.

$$\begin{aligned}
 E[\rho] &= T_s[\rho] + \underbrace{E_H[\rho] + E_{ext}[\rho] + E_{xc}[\rho]} \\
 &= T_s[\rho] + V_{KS}[\rho]
 \end{aligned}$$

L'intérêt apporté par Kohn-Sham et qu'il suffit juste de connaître la densité ρ pour déterminer le reste des grandeurs physique du système.

L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que lon convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham qui est en fait une équation de type Schrödinger avec un potentiel effectif V_{KS} qui représente la première équation de Kohn-Sham dans lequel des quasi-particules se déplacent. En remplaçant ce dernier dans l'équation de Schrödinger, on obtient la second équation de Kohn-Sham

$$\left[\frac{1}{2} \Delta + V_{eff}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r).$$

La résolution de cette équation permet d'avoir les énergies propres et les fonctions propre de Kohn-Sham. Il ne reste plus qu'à définir la densité électronique du système (3^{me} équation de Kohn-Sham :

$$\rho_e(r) = \sum_{i=1}^{N_e} | \phi_i(r) |^2$$

- Les calculs de type (DFT) sont basés sur la résolution d'une manière itérative de ces trois équations. Les termes qui ont un sens physique sont : l'énergie totale et la densité électronique, les états de Kohn-Sham ne sont que des intermédiaire de calcul. Le principe de la (DFT) est résumé dans la figure (1.2).

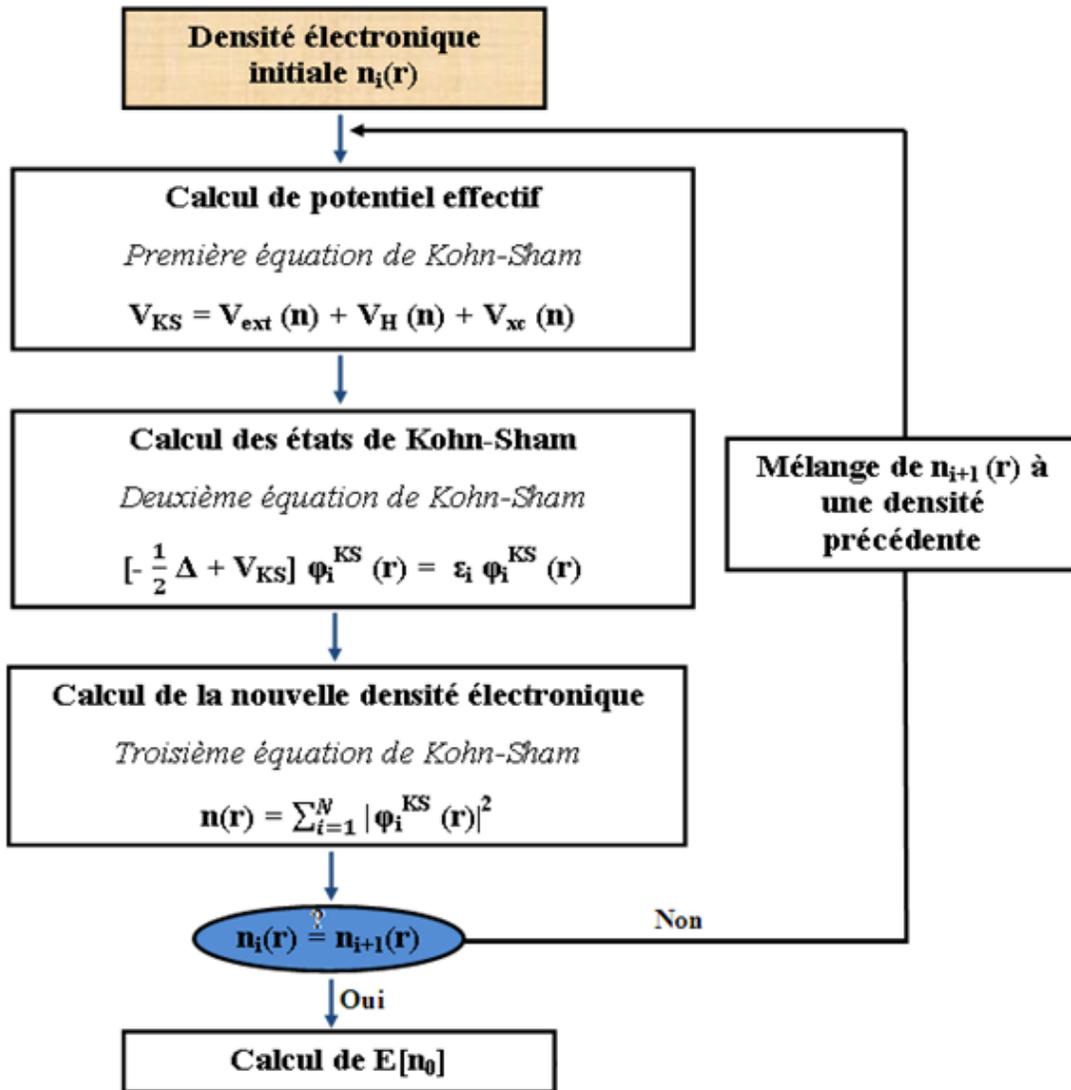


FIGURE 1.2 – Cycle de résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham [58].

1.7 Les approximations utilisées en DFT

1.7.1 Approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale (Local density approximation) est adaptée pour des systèmes manifestant de très faible variation de leur densité.

Le principe de base est de considérer la densité d'un système polyélectronique inhomogène variant lentement en fonction de la position comme étant homogène. Ceci est réalisé en considérant des volumes élémentaire d^3r de densité locale uniforme, afin de rendre la contribution de chacun de ces volumes à l'énergie d'échange-corrélation égale à celle d'un même volume occupé par un gaz d'électron homogène.

La LDA est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$.

$$E_{xc(\rho)}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr$$

Où : $E_{xc}[\rho]$ désigne l'énergie d'échange par particule d'un gaz d'électron homogène de densité ρ , donc la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant devient :

$$V_{xc(r)}^{LDA} = \frac{dE_{xc}^{LDA}[\rho]}{d\rho(r)} = E_{xc}[\rho] + \rho(r) \frac{dE_{xc}[\rho]}{d\rho(r)}$$

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$$

La partie d'échange, connue analytiquement [42], est calculé par le modèle de Thomas-Fermi-Dirac :

$$\varepsilon_X[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}}$$

Le 2^{eme} terme correspond à l'énergie de corrélation est évalué par simulation Monte-carlo [44]. Il existe d'autre modèle de paramétrisation numérique ou analytique, on peut citer par exemple celle de Hedin et Lundvist (1971) [59], Perdew et Zenger (1981) [60], Perdew-Wang [61].

1.7.2 Succès et limites de LDA

La LDA est appliquée à des systèmes dont la densité électronique ne varie pas trop. Elle reproduit précisément les propriétés structurales, comme la distance d'équilibre, et les propriétés mécanique comme la constante de compressibilité et la constante élastique, et permet d'accéder aux fréquences de vibration avec une erreur acceptable [43.56].

La (LDA) échoue dans le traitement des systèmes dont les interactions sont de type de Van der

Waals et elle décrit mal les liaisons hydrogène [44.42.56].

A cette effet plusieurs améliorations ont été apportée, afin de décrire les systèmes polarisée, et aussi pour étudier les systèmes qui ne sont pas homogène où le transfert de charge est très important entre les différents espèces atomiques. Doù l'introduction d'un gradient de densité (GGA) qu'on va la détailler dans la section prochaine.

1.8 Approximation du gradient généralisé

La LDA traite bien les systèmes dans lesquels les corrélations sont locale, elle est à la base de nombreuse approximations, permettant de pallier à ces limites. Pour tenir compte de la non-homogénéité des densités de charges, un recours à des approches allant au-delà LDA est plus que nécessaire. En introduisant les termes de la contribution additionnelles qui représentent l'effet des densités locales des atomes voisins à la densité d'échange-corrélation en gradient de la densité.

L'approximation qui prend en compte ce type de corrélation est dite approximation du gradient généralisé (GGA).

Dans cette approximation, une combinaison entre les termes locaux et les termes dépendant du gradient sont introduit. Elle s'exprime alors à partir d'une fonction f_{xc} qui depend de la densité, et du gradient de la densité en r .

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r))$$

Il existe différentes paramétrisation de la (GGA) [62.63]. Et ce grâce à la liberté liée au choix du gradient de la densité d'énergie d'échange-corrélation.

La GGA offert une meilleure description par rapport à la LDA dans le cas des propriétés des solides à l'état fondamental. Surtout pour les systèmes métalliques à base d'élément de TM(Métaux de transition).

1.9 Les pseudo-potentiels

L'approche du pseudo-potential est basée sur le fait que : les atomes qui composent un cristal sont entourés par plusieurs couches électroniques, le but est de réduire au maximum le nombre de variables à prendre en compte lors de la résolution du problème.

Une façon possible de simplifier le problème est de considérer deux groupes d'électrons : les électrons

proches du noyau sont très peu influencés par l'environnement extérieur (chimiquement inertes), et les électrons de valence, qui sont responsables de la grande partie des propriétés physico-chimiques des matériaux.

Cette approche permet de réduire énormément le nombre d'équations à résoudre, étant donné qu'on réduit le nombre d'électrons dans notre système. Cela permet de surmonter les résultats les plus localisés, qui nécessitent le plus grand nombre d'onde planes, et donc de temps de calcul.

L'étude d'un système physique constitué de plusieurs atomes, exige des machines très puissantes et un temps de calcul énorme. Afin de remédier à ces contraintes, la majorité des physiciens utilisent ce qu'on appelle les pseudo-potentiels ab-initio.

Il existe deux types de pseudo-potentiels, on peut les distinguer à partir de la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions :

1.9.1 Les pseudo-potentiels à norme conservée

Dans ce genre de pseudo-potential, la norme doit être conservée et la charge à l'intérieur du rayon de coupure r_c est identique. Autrement dit, il faut que la charge à l'intérieur de rayon de coupure r_c soit la même, la fonction d'onde doit coïncider avec la vraie fonction d'onde de valence, de plus la norme de la pseudo-fonction d'onde doit aussi être la même que celle de la fonction d'onde du système total $\ll tout \text{ électrons} \gg$. Tout cela se traduit par [49.51].

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

Avec $R_{n,l}(r)$ représente la partie radiale de l'orbitale atomique, $R_l^{PP}(r)$ est une pseudo-fonction d'onde.

Les deux fonctions d'ondes doivent satisfaire les conditions suivantes :

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

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

$$\varepsilon_l^{PS} = \varepsilon_l$$

La forme de la fonction d'onde $R_l^{PP}(r)$ est choisie de manière à supprimer les noeuds et les oscillations dues à l'orthogonalisation des fonctions d'ondes [64] à l'intérieure de la sphère de rayon r_c , la forme de pseudo-potential est représentée dans la figure (1.3).

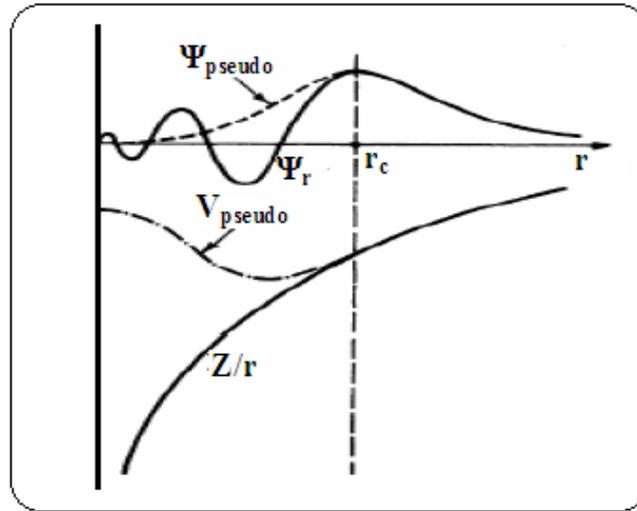


FIGURE 1.3 – Forme d'un pseudopotentiel et d'une pseudo-fonction d'onde, par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacts [64].

1.9.2 Pseudopotentiels ultra doux de Vanderbilt

Dans ce type de pseudo-potentiels la norme n'est pas conservée, lorsqu'il s'agit de décrire des orbitales de valence très localisées (états 1s, 2p, 3d, etc. métaux de transition), où un nombre très important de fonctions de base est nécessaire à leur développement. Une approche différente connue sous le nom de (pseudopotentiel ultra doux), 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 les décrire. Malheureusement, ces fonctions d'onde ne permettent pas de retrouver toute la charge du système, pour garantir la précision des calculs en introduisant une transformation qui reformule le problème dans une base de fonctions lisses, augmentée par une fonction auxiliaire autour de chaque noyau, qui reproduit les variations abruptes de la densité. Dans la méthode proposée par Vanderbilt, cette difficulté est surmontée en remplaçant la condition d'orthonormalisation des fonctions d'onde par la condition :

$$\langle \phi_i | S(R_N) | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Où S est une matrice qui dépend des positions des atomes s'écrit sous la forme :

$$S(R_N) = I + \sum_{nm,N} q_{nm} |\beta_n^N\rangle \langle \beta_m^N|$$

avec :

$$q_{nm} = \int_0^{r_c} Q_{nm}(r) d^2r$$

et I désigne l'opérateur unité.

La densité électronique de valence est définie par :

$$\rho(r) = \sum_i \{ |\phi_i(r)|^2 + \sum_{nm,N} Q_{nm}^N(r) \langle \phi_i | \beta_n^N \rangle \langle \beta_n^N | \phi_i \rangle \}$$

Où : β_n^N sont les fonctions composées d'une fonction angulaire multipliée par une fonction qui s'annule hors de la région de cur. Les indices n et m courent sur le nombre total de ces fonctions. Les fonctions Q_{nm} sont les fonctions d'augmentation localisées dans la région du coeur. La solution au problème revient à minimiser l'énergie totale :

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

Où : V_{NL} est le potentiel non local donnée par :

$$\sum_{nm,N} D_{nm}^0 | \beta_n^N \rangle \langle \beta_m^N |$$

D_{nm}^0 est un coefficient qui caractérise cette partie non locale du potentiel. Les β_n^N se composent d'une fonction angulaire multipliée par une fonction radiale qui s'annule hors de la région du coeur, et V_{loc}^{ion} est la partie locale du pseudopotentiel.

On applique le principe variationnel à l'équation comprenant l'énergie totale, en tenant compte de la nouvelle définition de la densité de charge, on aura les équations de Kohn-Sham qui prennent en compte des conditions d'orthonormalisation généralisées :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + U_{eff}^{pp}(r) + \sum_{nm,N} D_{nm}^N | \beta_n^N \rangle \langle \beta_m^N | \right\} \varphi_i(r) = \varepsilon_i S \varphi_i(r)$$

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

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

les coefficients D_{nm}^N sont donnés par :

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

On constate que le coefficient D_{nm}^N dépend des fonctions données à travers le potentiel effectif, et par conséquent il doit être recalculé à chaque cycle d'auto cohérence.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé les pseudopotentiels de Vanderbilt qui sont utilisés par le code de calcul dont nous disposons.

1.10 Approximation des ondes planes

1.10.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Dans cette méthode, on considère que l'espace dans un solide est divisé en deux régions [65] à savoir : -région Muffin-tin, région interstitielle. On introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin, tel que le potentiel et les fonctions d'ondes ont une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_a (figure 1.4).

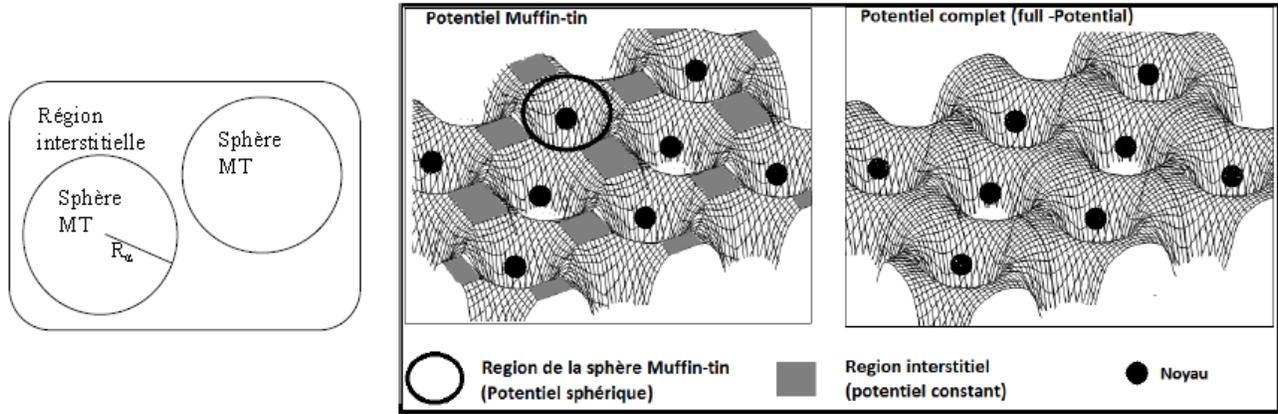


FIGURE 1.4 – Représentation schématique du potentiel de l'approximation Muffin-tin (à gauche) et le potentiel complet (full potential, FP) (à droite) [66].

Dans cette région le potentiel et les fonctions d'ondes sont décrits par les fonctions radiales, les électrons se comportent comme s'ils étaient dans un atome isolé [67.68].

Dans la région interstitielle (entre les atomes) [69], le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans la base des ondes planes.

Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ et de la forme :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} & \text{pour } r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r)] Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \end{cases}$$

Où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, A_{lm} et B_{lm} les coefficients du développement en harmonique sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de shrodinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left[\frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] rU_l(r) = 0$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les deux régions sont illustrées dans les figures (1.5, 1.6).

Pour assurer la continuité de la fonction d'onde $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développées en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles [71]

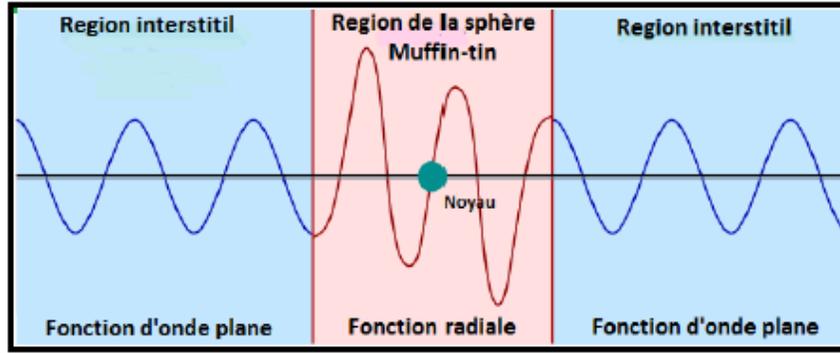


FIGURE 1.5 – Représentation schématique des bases de l'APW dans la région de la sphère Muffin-tin et la région interstitielle [70].

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l \exp^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}_\alpha}}{\sqrt{\Omega}U(R_\alpha, E)} j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G})$$

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de sphère et se comportent comme des fonctions radiales.

Afin de surmonter la difficulté liée à la fonction $U_l(R_\alpha)$. En effet, il est possible de trouver les valeurs de l'énergie pour lesquels $U(r)$ s'annule à la limite de la sphère, entraînant la séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes, de nombreuses modifications à la méthode APW ont été apportées. On peut citer celle proposée par Koelling [72] et par Andersen [73], donnant lieu à la naissance de la méthode FP-LAPW (Full-Potentiel).

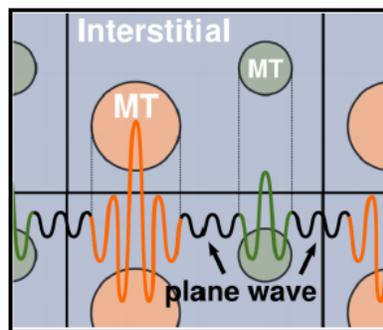


FIGURE 1.6 – Représentation schématique des bases de la méthode LAPW dans la région de la sphère Muffin-tin et la région interstitielle [63].

Cette méthode apporte une grande précision au niveau des calculs de l'énergie totale.

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base possèdent des ondes planes dans la région interstitielle et pour la région de la sphère muffin-tin, on prend E_l comme paramètre, le calcul approché

par un développement d'ordre un par rapport à l'énergie, au voisinage d'énergie E_l d'une base où les fonctions radiales définies à l'énergie ε permet de simplifier la dépendance des fonctions radiales vis à vis l'énergie.

$$U_l(r, \varepsilon) = U_l(r, \varepsilon_l) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) - O((\varepsilon - E_l)^2)$$

En remplaçant les deux premiers termes de $U_l(\varepsilon, r)$ dans APW, on va aboutir sur la base de la LAPW dans la région de la sphère MT. On aura donc une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

Les fonctions d'ondes de base figure (1.6) s'écrivent alors sous la forme :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} & \text{pour } r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r, \varepsilon) + B_{lm}\dot{U}(r)] Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \end{cases}$$

Où $U_l(r, E_l)$ est la solution propre de la (TISE) radiale pour une énergie E_l , et $\dot{U}(r, E_l)$ est sa dérivée par rapport à $E = E_l$, $A_{l,m}$ et $B_{l,m}$ sont des coefficients fixés pour que l'onde LAPW soit continue et dérivable sur les sphères muffin-tin.

La méthode FP-LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère, par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans cette méthode.

1.11 Réseau réciproque et théorème de Bloch

Dans un réseau cristallin, les noyaux sont répartis de façon périodique, séparés par un vecteur de réseau R , ce système infini est invariant par translation.

Comme les fonctions d'ondes électroniques ne sont pas périodiques dans l'espace direct :

$$T_R\psi(r) = \psi(R + r) = \exp^{ikR} \psi(r)$$

Cela exige une transformation de Fourier à un espace réciproque au travers d'une boucle sur tous les points k de la première zone de Brillouin ¹ (espace imaginaire) où on peut appliquer le théorème de Bloch, ce dernier stipule qu'un état propre peut toujours être représenté par une fonction périodique, de même périodicité que le réseau direct, multipliée par une onde plane est appelé état de Bloch. Considérons la fonction :

1. Une zone de Brillouin est une zone de l'espace réciproque sur laquelle tous les états propres de Hamiltonien

$$U(r) = e^{-ikr} \psi(r)$$

On remarque que :

$$U(r + R) = e^{-ik(r+R)} \psi(r + R) = e^{-ikr} \psi(r) = U(r)$$

Cela signifie que $U(r)$ est périodique, dans ce cas la fonction d'onde $\psi(r)$ peut aussi s'écrire comme suit :

$$\psi(r) = e^{ikr} U(r)$$

Où toute fonction périodique peut s'exprimer comme une série de fourier :

$$U(r) = \sum_G \mu_G e^{iGr}$$

Avec G est un vecteur de réseau réciproque défini par : $G.R = 2 \pi n$

Finalement, L'état ψ_{nk} peut se développer comme une combinaison d'onde plane :

$$\begin{aligned} \psi_{nk}(r) &= e^{ikr} U_{nk}(r) \\ &= \sum_G \mu_{nkG} e^{i(k+G).r} \end{aligned}$$

1.12 Codes de calculs

De nombreuses codes de calculs sont utilisés pour étudier les propriétés physiques des systèmes solides, ces derniers sont classés selon les représentations utilisées pour la densité. Autrement dit, la différence fondamentale entre les codes DFT est la base sur laquelle on développe les orbitales de Kohn et Sham. Le choix du code dépend des propriétés des systèmes qu'on veut étudier, et cela se fait de façon à minimiser le cout de calcul(en terme d'effort de programmation et de temps de calcul), tout en cherchant à maintenir une précision suffisante.

Grâce à l'avantage qu'offre les ondes planes, parce qu'elles forment une base complète et simple, ce qui signifie , au moins en principe, que l'on peut obtenir une précision des résultats en augmentant le nombre d'onde planes dans la base, et d'autre part on peut contrôler la convergence du calcul en variant l'énergie de coupure des ondes planes (cuttof).

L'inconvénient de cette base est qu'elle est mal adaptée pour la résolution directe des équations de Kohn-Sham car le potentiel et donc les fonctions d'onde varient rapidement près des noyaux

décrivant le système peuvent être repérés de façon unique. La première zone de Brillouin est la zone centrée sur l'origine du réseau réciproque (appelée point Γ). Géométriquement, elle est définie comme la maille-unitaire de Weigner-Seitz du réseau réciproque, il s'agit donc de la région de l'espace réciproque. dont tous les points sont plus proche de Γ

atomiques.

De ce désavantage sont nés les pseudo potentiels, ces derniers prennent en compte juste les électrons de valence. et pour s'affranchir le problème de la région du coeur, de nombreuses méthodes mises au point, notamment de la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), cette méthode repose sur la séparation de l'espace en deux zones distinctes, la région des sphères atomiques, et la région interstitielle. Une base d'onde plane utilisée dans la zone interstitielle et des combinaison linéaire de produit de fonctions d'onde radiales et harmoniques sphériques qui sont utilisées comme base dans la région des sphères atomique.

La méthodes LMTO (Linearised Muffin-tin Orbitals), basé sur le fait que l'espace est rempli de sphère atomique, ce qui évite de prendre en compte la région interstitielle, la base utilisée est similaire à celle de la région des sphères atomiques de la méthodes LAPW.

Le point commun de tout les codes de calcul DFT c'est qu'ils utilisent des conditions aux limites périodiques, cela signifie que le système étudié est considéré comme infini et que plusieurs étapes du calcul du cycle d'auto cohérence à travers la résolution des équation de Kohn-Sham.

La résolution des équations de Kohn-Sham sont menées alors dans l'espace réciproque à travers d'une boucle sur tous les points k de la première zone de Brillouin. Cette façon de procéder présente deux avantages, l'existence du théorème de Bloch d'une part, et des routines de transformées de Fourier rapide (FFT pour Fast Fourier Transform), d'autre part. Ces routines permettent en effet de passer rapidement d'une représentation dans l'espace réel à une représentation dans l'espace réciproque.

1.12.1 Code DACAPO (Danish ab initio pseudo-potential code)

Dans cette thèse, nous avons utilisé le code Dacapo développé par CAMP (Center for Atomic-scale Materials Physics) à l'Université Technique du Danemark.

Ce code est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

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

- Base dondes planes (pour la description des états monoélectroniques de K-S).
- Pseudopotentiels ultra-mous (interactions ions-électrons de valence).
- Technique de la supercellule.
- Optimisation géométrique : minimisation des forces (Hellmann-Feynman).
- Fonctionnelle échange-corrélation (GGA) paramétrisée par Perdew-Wang(PW91).
- Génération des points- k (Monkhorst-Pack).
- Critère de convergence : force $\leq 0,05$ eV/Å

Chapitre 2

L'hydrogène et les enjeux de la transition énergétique

2.1 Généralité sur l'hydrogène

LA lutte contre le réchauffement climatique fait le jeu de l'hydrogène dans tous les secteurs du transport. Produit avec une énergie durable, il devient l'une des voies de la transition énergétique. L'hydrogène comme vecteur énergétique représente aujourd'hui un enjeu majeur, tant scientifique, qu'environnemental et économique. Dominé par les énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon), notre système énergétique actuel fait planer une double menace sur notre environnement : il expose la planète à l'épuisement de ses réserves naturelles et contribue à l'effet de serre. Si nous voulons un développement durable pour les générations futures, il devient nécessaire de diversifier nos modes de production d'énergie. Certes, le dihydrogène n'est pas une source d'énergie mais un vecteur : il doit lui-même être produit dans un premier temps. Mais il a un double avantage : il est à la fois inépuisable et non polluant. Il devrait donc jouer, à l'avenir, un rôle très important. À la différence des combustibles à base de carbone, l'hydrogène ne produit pas de sous-produits nocifs lors de sa combustion. Lorsque l'hydrogène est combiné à l'oxygène dans une pile à combustible, seule l'énergie et de l'eau propre sont produites. L'hydrogène est l'élément chimique le plus simple : son noyau se compose d'un unique proton et son atome ne compte qu'un électron. La molécule de dihydrogène (H_2) est constituée de deux atomes d'hydrogène. On parle communément d'hydrogène pour désigner en fait le dihydrogène.

L'hydrogène est très abondant à la surface de la Terre mais n'existe pas à l'état pur. Il est toujours lié à d'autres éléments chimiques, dans des molécules comme l'eau et les hydrocarbures. Les organismes vivants (animal ou végétal) sont également composés d'hydrogène. La biomasse constitue donc une autre source potentielle d'hydrogène. Extraire l'hydrogène de ces ressources primaires que sont les hydrocarbures, la biomasse ou encore l'eau nécessite un apport en énergie.

Aujourd'hui, 95% du dihydrogène est produit par le vaporeformage de des hydrocarbures qui

sont issus de la combinaison d'atomes de carbone et d'hydrogène. C'est par exemple le cas du méthane ou gaz naturel, dont la formule est CH_4 , l'une des combinaisons les plus simples pour les hydrocarbures (voir la section suivante pour plus de détail sur le méthane).

2.1.1 Le méthane

Le méthane est l'hydrocarbure le plus simple, il possède une structure saturée (très stable), il est formé par un atome de carbone situé au centre d'un tétraèdre entouré par quatre atomes d'hydrogène. Il s'agit d'un puissant gaz à effet de serre : un seul kilogramme de CH_4 équivaut à 25 kilogrammes de CO_2 dans l'atmosphère.

Depuis des décennies, les géologues et les océanographes connaissent en effet l'existence en bordure des continents de gigantesques zones où s'accumulent les hydrates de méthane, mélanges de glace et de méthane emprisonné, sont de formidables réserves d'énergie tapies en bordure des océans, notamment en Arctique. Comme le méthane est un puissant gaz à effet de serre, ses réserves pourraient être une bombe climatique à retardement. Des micro-organismes pourraient être néanmoins de bons alliés face à ce risque.

Les mesures envisageables contre le réchauffement climatique ne sont toujours pas suffisantes et le temps presse. Quoi qu'il arrive, il faudra payer les conséquences de l'évolution déjà amorcée et les perspectives, sans être tragiques, ne sont déjà pas réjouissantes. Cela pourrait malheureusement s'aggraver si l'humanité venait à déstabiliser les réserves d'hydrates de méthane naturelles qui cache sous l'eau et dans le pergélisol.

L'inquiétude est d'autant plus légitime que, depuis quelque temps déjà, des suintements de méthane ont été détectés de plus en plus. Toutefois, plusieurs incertitudes sont à prendre en compte à ce sujet. Ces suintements pourraient se produire naturellement depuis longtemps, auquel cas ils n'indiqueraient pas l'imminence d'un problème grave. Surtout, il est possible qu'une bonne partie de ce méthane se dissolve dans l'eau de mer et ne rentre donc pas massivement dans l'atmosphère. Il n'en reste pas moins qu'une évaluation et une surveillance du phénomène qui est nécessaire pour mieux en comprendre les implications sur le climat de notre planète à court terme. L'exploitation de ses ressources en produisant l'hydrogène a plusieurs avantages :

- 1- Produire du l'hydrogène en remplaçant les énergies fossiles (ressources épuisables).
- 2- Limiter sa contribution à l'effet de serre (protéger notre globe terrestre).
- 3- La synthèse de graphène sur les surfaces des catalyseurs (voir section 2.3).

Comme le méthane possède une structure très stable, l'étude de l'interaction de ce dernier avec la surface des métaux de transition demande d'être très méticuleuse dès le départ, pour mieux analyser nos résultats par la suite et de les comparer avec d'autres résultats expérimentaux.

2.2 Graphène, propriétés et applications

Au cours de ces dernières années et grâce au développement des techniques de manipulation et de caractérisation, on a ouvert la voie à l'étude et la manipulation de structures à l'échelle de l'atome. Plus récemment, l'étude de nouvelles formes allotropiques de synthèse du carbone a connu un essor important. La découverte du fullerène par Kroto et al. [74] et la synthèse par ablation laser de graphite, a valu à ses auteurs le prix Nobel de chimie en 1996. Le graphène est étudié depuis longtemps de manière théorique. Dès 1947, P.R. Wallace prévoit la structure de bande du graphène [75] tandis qu'en 1956, J.W. McClure propose un modèle pour la fonction d'onde des électrons dans le graphène [76]. En 2004, Konstantin Novoselov et Andre Geim [77] ont réussi, à isoler et à observer une mono-couche du graphite appelée le graphène par exfoliation mécanique en isolant des feuillets de graphène à partir de graphite massif grâce à un ruban adhésif. La répétition de l'opération permet d'obtenir du graphite de plus en plus fin, jusqu'à l'obtention de graphène monocouche. Ces propriétés physiques sont tout à fait exceptionnelles, en particulier ses propriétés de transport des électrons et leur forte mobilité dans le plan. L'une de ses propriétés spectaculaires est sa mobilité électronique. Elle peut atteindre les $230\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ à température ambiante, dans le cas de graphène monocouche produit par exfoliation mécanique suspendu entre deux électrodes [78], soit près de 200 fois la mobilité atteinte dans le silicium. Ce qui fait que ce matériau est particulièrement attractif pour l'électronique haute fréquence. Lee et al. [79] ont utilisé la nano-indentation à l'aide d'un microscope à force atomique pour étudier les propriétés mécaniques d'un feuillet de graphène. Ces travaux évaluent son module de Young à 1,0 TPa, soit environ 5 fois supérieur à celui de l'acier. Grâce à ces propriétés pertinentes, ce dernier est sélectionné comme un candidat pour remplacer le silicium dans le domaine des composants électroniques. En particulier les transistors haute-fréquence au graphène qui sont capables d'atteindre des fréquences de 26 GHz [80], 100 GHz [81] et 300 GHz [82].

2.3 Synthèse du graphène par CVD sur cuivre

Le principe de la méthode est simple : il s'agit de la croissance de graphène sur un substrat à base de cuivre en exploitant un précurseur carboné, un hydrocarbure tel que le méthane par exemple, ce processus de croissance suit les étapes suivantes : 1- Le méthane s'adsorbe sur la surface du catalyseur (cuivre) porté à une température élevée (400 °C à 1100 °C). 2- La molécule va se dissocier à la surface du catalyseur. 3- Après la décomposition du méthane les atomes de carbone adsorbés à la surface se réorganisent en graphène selon un processus surfacique. En effet, à cause de sa faible solubilité (0,01 % at. à 1000 °C), les atomes de carbone restent au niveau de la surface, ils diffusent pas à l'intérieur de volume du Cu. Cette propriété intrinsèque du Cu donne lieu à la formation d'une seule couche de graphène, car une fois la surface recouverte de la première couche, elle perd son pouvoir catalytique et limite la vitesse de formation d'autres couches. Le film

de graphène obtenu par Li et al. [83] présente moins de 5 % de graphène multicouches.

Contrairement aux autres matériaux dont leur solubilité est très élevée, tel que le Ni (1,2 % at. à 1000 °C), la croissance du graphène engendré par la déshydrogénation du méthane, suit un mécanisme différent, les atomes de carbone adsorbés à la surface sous l'effet de la température élevée diffusent dans le volume du substrat. Lors du refroidissement de ce dernier, la solubilité de C diminue entraînant un phénomène de ségrégation/précipitation des atomes de C à la surface, ce qui favorise la formation de graphène multicouche. Yu et al. [84] ont montré que la croissance de graphène par CVD sur un substrat de nickel dépend de la vitesses de refroidissement, ils ont étudié la croissance de trois systèmes en fonction de la vitesse : refroidissement lent (0,1 °C/s), rapide (10 °C/s) et très rapide (20 °C/s). Dans les trois cas, le résultat est différent (Figure 6). Ils ont constaté quand le refroidissement est lent, il ny a pas de formation de graphène car les atomes de carbone ont suffisamment du temps pour diffuser à l'intérieur du volume dd nickel. Tandis que lorsque le refroidissement est rapide, ils ont observé la formation de quatre couches de graphène moins défectueux. Par contre les vitesse de refroidissement élevée, génèrent un graphène défectueux. Dautres études sur Rh [85], Ni [86] ou Pt [87] montrent leffet de la vitesse de refroidissement sur le nombre de couches de graphène.

2.3.1 Influence de quelques paramètres sur la synthèse du graphène

influence de la concentration du méthane

Plusieurs études ont mené à l'effet de la concentration de précurseur sur la qualité de graphène, Li et al. [88], Luo et al. [89], Wu et al. [90]. ont montré que la diminution de la concentration de méthane permettait d'améliorer les caractéristiques du graphène synthétisé, tant en terme de nombre de couches que de qualité cristalline des couches. Cependant, utiliser des concentrations trop faibles est déconseillé. En effet, Wu et al. [90] ont remarqué que les concentrations de méthane trop basses ne permettaient pas d'avoir un recouvrement total du substrat.

influence de la concentration de l'hydrogène

Vlassiouk et al. [91] et Ago et al. [92] ont démontré que l'hydrogène a une dualité du rôle, concernant la synthèse de graphène : 1. la gravure du graphène 2. Il joue un rôle d' un catalyseur dans la déshydrogénation du méthane.

La concentration d'hydrogène injecté dans un réacteur avec la présence d'un catalyseur joue un rôle crucial sur la forme des flocons de graphène. Comme le montre la figure (2.1), pour une concentration de CH_4 égale à 30 ppm, à 1000°C, les faibles concentrations d'hydrogène favorisent la formation de flocons multi lobes en forme de fleurs, tandis que se sont des hexagones qui sont obtenus pour les plus fortes concentrations.

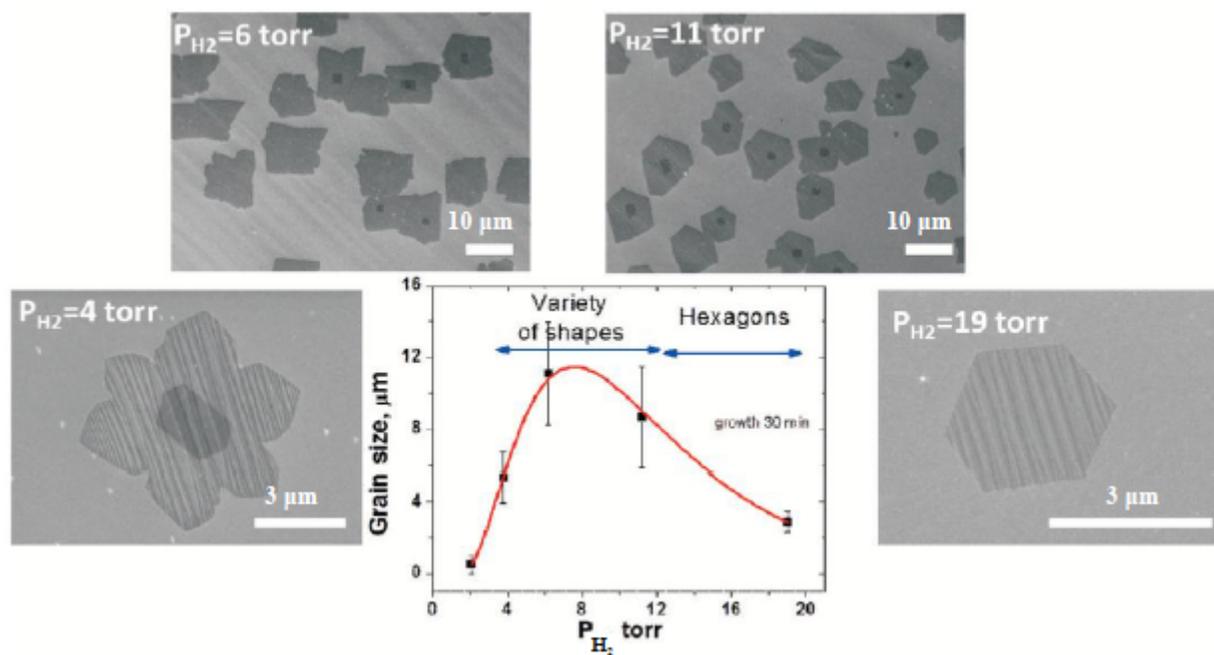


FIGURE 2.1 – Evolution de la forme et de la taille des nucléons en fonction de la pression partielle d'hydrogène [91].

Chapitre 3

Alliages des métaux de transition et théorie de l'adsorption

3.1 Métaux de transition

LES métaux de transition sont des éléments qui possèdent une sous-couche d incomplète. Ils sont presque tous durs, à haute température de fusion et d'ébullition, liée à la force de liaison entre les noyaux au sein du métal, plus ils sont liés, plus ils fondent difficilement. Ils conduisent bien la chaleur et l'électricité. Certains sont des aimants (fer, cobalt, nickel). Ils forment de nombreux alliages entre eux et avec d'autres métaux. Ils possèdent des propriétés intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne, ils ont une chimie extrêmement riche, de multiples degrés d'oxydation, de nombreux types de liaison, des complexes moléculaires de structures très variables. Ils sont très utilisés pour leur réactivité en catalyse. D'une façon générale, les orbitales d sont accessibles et participent à l'établissement de n liaisons de coordination z . Les configurations électroniques sont le plus souvent $3d^n 4s^2$, $4d^n 4s^2$ et $5d^n 4s^2$. Mais il existe des cas plus nombreux n exceptions z en $4s^1$ et $5s^1$ dans la première et la deuxième ligne du bloc d respectivement. Il y a 30 éléments d (Caractérise les éléments qui possèdent le sous-niveau d partiellement rempli). Représenté sur les tableaux (3.1, 3.2, 3.3).

Certains d'entre eux ont des propriétés physiques et chimiques extraordinaires, mais malheureusement sont coûteux et rares, ce qui limite leurs applications dans l'industrie. C'est pour cela que de nombreux travaux des chercheurs consistent aujourd'hui à (i) trouver des substituts abondants aux éléments les moins répandus et pourtant très utiles (platine, ruthénium, ...); (ii) concevoir des procédés simples de recyclage; (iii) mettre en forme les matériaux pour permettre un recyclage plus facile. Chimie durable.

[Ar]	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2

TABLE 3.1 – Configuration électronique des éléments 3d

[Kr]	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
4d	1	2	4	5	5	7	8	10	10	10
5s	2	2	1	1	2	1	1	0	1	2

TABLE 3.2 – Configuration électronique des éléments 4d

[Xe]	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
4f	0	14	14	14	14	14	14	14	14	14
5d	1	2	3	4	5	6	7	9	10	10
6s	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2

TABLE 3.3 – Configuration électronique des éléments 5d

3.2 Alliage a base de Métaux de transition

3.2.1 Introduction

Dans la plupart des domaines de la technologie moderne. Les améliorations dans le rendement des systèmes sont souvent limités par les propriétés des matériaux disponibles. Pour comprendre et prévoir les propriétés de ces matériaux, il est nécessaire de relier leur propriétés macroscopique à la structure élémentaire de la matière. Les matériaux purs ont souvent des propriétés technologiques peut intéressantes, lincorporation d'autre éléments dans leurs structures, donne lieu à la formation de nouveau matériaux appelé alliages. Ils sont des mélanges datomes ou de molécules de nature différente. Le matériau contient alors plusieurs phases de composition et structures distinctes. La juxtaposition de plusieurs phases différentes, produit différentes microstructures qui influencent considérablement les propriétés et les caractéristiques techniques des matériaux.

3.2.2 Généralités

Alliages

On définit un alliage comme une combinaison datomes, dions ou de molécules pour former un matériau dont les propriétés diffèrent de celles des constituants, et comporte une ou plusieurs phases. Une phase est une partie du système dans laquelle la composition (nature et concentration des constituants présents) et lorganisation atomique (structure cristalline ou amorphe...) sont fixées.

La structure microscopique :

C'est l'arrangement observé à l'échelle du microscope optique, dans lequel un alliage solide peut se présenter sous la forme d'une phase ou de plusieurs phases comme indiqué sur la figure (3.1). Chaque phase solide présente une certaine morphologie qui dépend de la forme (dendrites, lamelles, sphéroïdes,...) ; la taille ; la répartition et l'orientation.

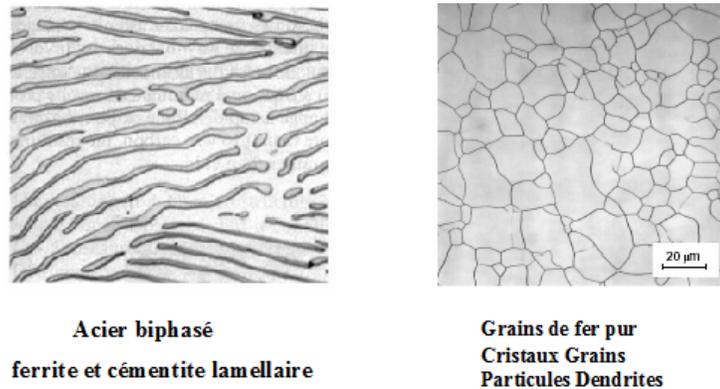


FIGURE 3.1 – Différentes structures microscopiques.

Miscibilité et solubilité

Représente la capacité d'un corps à dissoudre partiellement ou totalement dans un autre corps, on distingue deux sortes de miscibilités (partielle et totale), la solution solide représente la dissolution d'atomes du soluté dans le réseau du solvant par substitution ou par insertion comme il est indiqué sur la figure (3.2).

Dans le deuxième cas (solution solide d'insertion), il faut que l'atome inséré soit de petite taille pour ne pas provoquer de distorsion insupportable. C'est d'autant plus justifié, afin d'insérer les atomes de solutés dans le réseau du solvant, il faut que la condition suivante soit satisfaite :

$$2r + 2R \leq a \sqrt{2}$$

Ou :

R est le rayon atomique des atomes de soluté ;

r est le rayon atomique des atomes de solvant ;

a est le paramètre de maille.

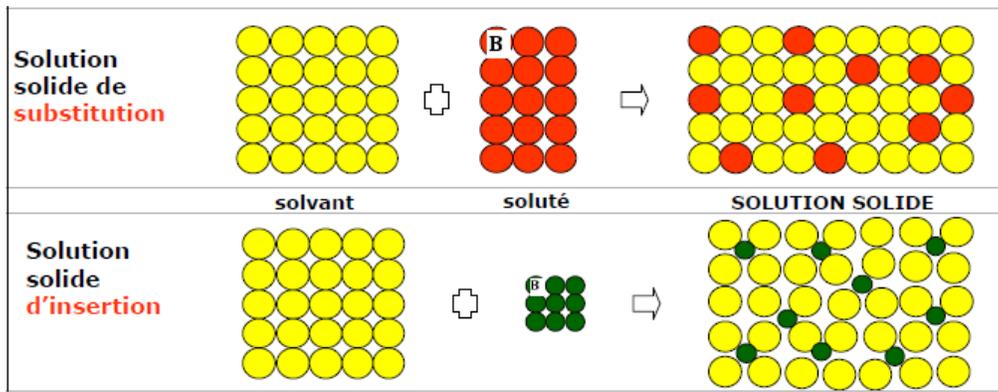


FIGURE 3.2 – Différentes structures microscopiques.

Pour mieux comprendre ces deux notions (solubilité et miscibilité), on a pris comme exemple trois solutions solides et trois solutions liquides représentées sur la figure (3.3) qui résume les différents cas de ces notions.

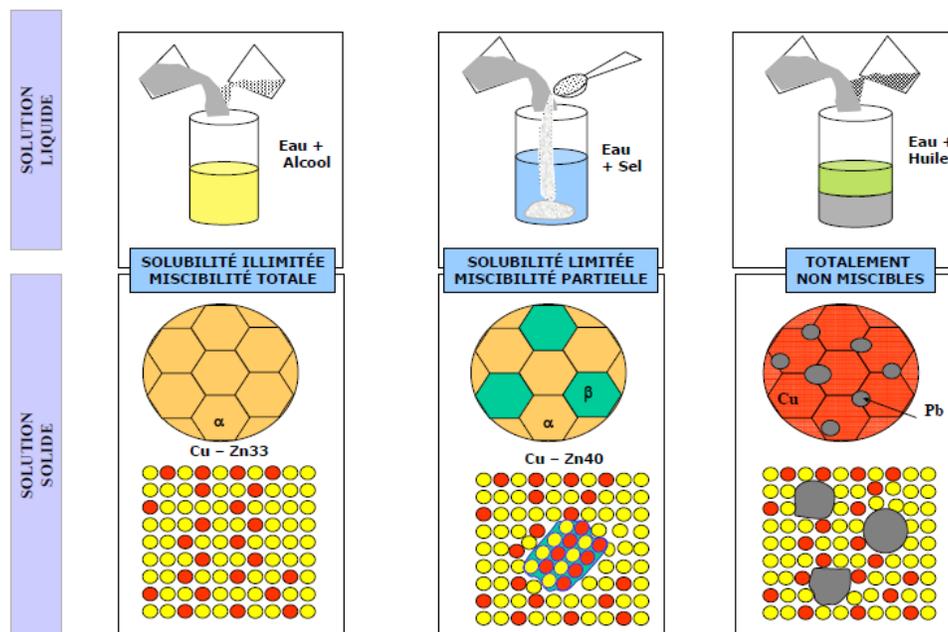


FIGURE 3.3 – Solubilité et miscibilité dans les deux solutions solide et liquide

Dans la solution solide et afin que l'élément insérer soit soluble en toute proportion, il faut vérifier les règles suivantes :

Taille voisine $\Delta r \leq 15\%$;

Même structure et même valence.

On peut prendre comme exemple l'alliage du Cuivre-Nickel figure (3.4) où la miscibilité est totale.

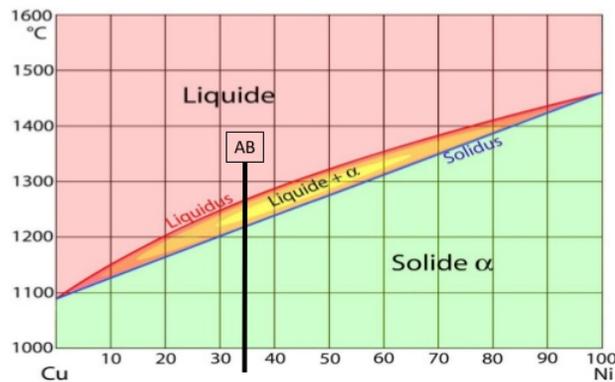


FIGURE 3.4 – Diagramme d'équilibre CuNi

Dans le cas de la miscibilité partielle, la température joue un rôle très important dans la composition des phases : comme le cas d'alliage Plomb-10%étain. A la température élevée la dilatation du réseau du plomb permet à Sn de substituer au plomb. Par contre au basse température le réseau du plomb se contracte, donne lieu à la saturation du réseau du plomb et la précipitation d'une nouvelle phase. Comme il est représenté sur la figure (3.5).

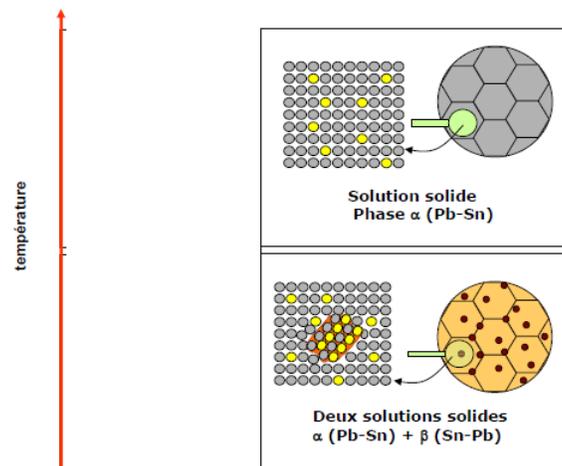


FIGURE 3.5 – Alliage plomb-10%étain.

3.3 Alliages binaire

Un diagramme de phases permet de résumer les constitutions d'équilibre d'un système d'alliage. IL permet de prédire, pour un mélange donné la constitution des phases en présence, en équilibre

les unes avec les autres.

3.3.1 Diagramme d'équilibre binaire

Les diagrammes de phases binaires sont les diagrammes les plus simples à établir. Les courbes du diagramme de phases déterminent :

- les limites de domaines dans lesquels peuvent exister des phases ;
- la composition et les proportions de ces différentes phases.

3.3.2 La constitution de l'alliage

La nature des phases

Le diagramme de phase permet de connaître à chaque instant de la solidification ou de la fusion, la composition et la nature de chacune des phases en présence. L'exemple du cuivre-nickel va permettre de comprendre l'utilisation de ces diagrammes.

A partir du diagramme d'équilibre représenté sur la figure (3.4) on peut remarquer la présence de trois phases différentes : une phase liquide, liquide + solide et une phase solide.

La ligne qui sépare le domaine liquide et le domaine liquide + solide s'appelle liquidus.

Lorsque la température est supérieure au liquidus, il n'existe qu'une seule phase, une phase liquide. Dans tous les cas, le matériau est totalement homogène. Par contre la ligne qui sépare le domaine solide et le domaine solide + liquide s'appelle solidus. Lorsque la température continue à s'abaisser, la phase liquide va progressivement s'appauvrir en nickel et s'enrichir en cuivre.

La concentration des phases

Pour déterminer la concentration dans chaque phase on applique la règle de l'horizontale : premièrement on va repérer le point représentatif soit disant p indiqué dans la figure (3.6), puis on trace la ligne de conjugaison MPN et on lit les abscisses de M et N.

Pour le point p on a la concentration de la phase liquide ($C_L = 32\%Ni$) et la concentration de la phase solide ($C_S = 45\%Ni$)

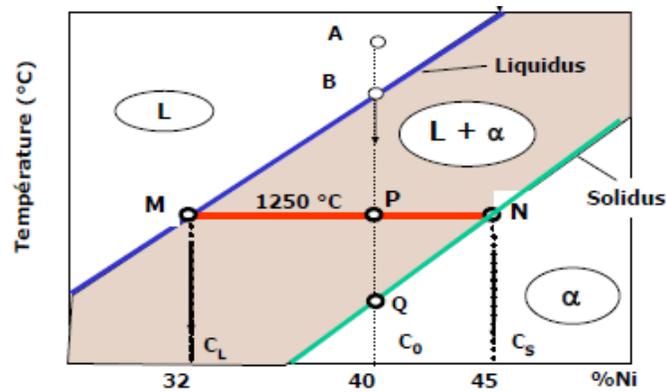


FIGURE 3.6 – Diagramme de phase Cu-Ni

La proportion des phases

Pour calculer la proportion de chaque phase on utilise la règle des segments inverse :

La proportion de la phase solide est donné par :

$$F_L = \frac{C_S - C_0}{C_S - C_L} \quad (3.1)$$

et celle de la phase liquide est donné par :

$$F_S = \frac{C_0 - C_L}{C_S - C_L} \quad (3.2)$$

Si on prend comme exemple la figure 3.6. pour calculer la proportion des phases on aura :

- La proportion de la phase liquide :

$$F_S = \frac{40 - 32}{45 - 32} * 100 = 61.5\% \quad (3.3)$$

- La proportion de la phase solide :

$$F_L = \frac{45 - 40}{45 - 32} * 100 = 38.5\% \quad (3.4)$$

Alors que, dans 100 g d'alliage il y'a :

61.5 g d'alliage liquide contenant 32% de Ni et 68% de Cu.

38.5 g d'alliage solide contenant 45% de Ni et 55% de Cu.

ces proportions sont représentées schématiquement sur la figure (3.7)

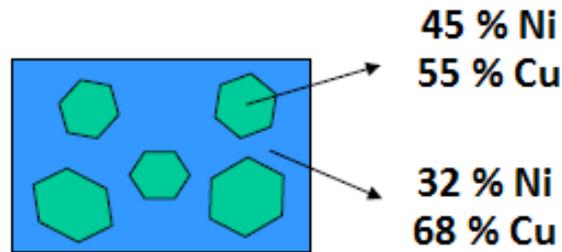


FIGURE 3.7 – Proportion des phases Cu-Ni

3.4 Les surfaces

La surface d'un corps est une couche peu profonde, elle désigne la limite (sa frontière) avec le milieu extérieur (une zone séparant deux phases, pouvant être constituées d'un même corps, ou de deux corps différents).

3.4.1 Propriétés spécifiques des surfaces

L'énergie superficielle

A l'intérieur d'une phase solide, les interactions entre les atomes sont à courte portée. L'atome entouré par d'autres atomes dans les trois directions de l'espace interagit avec tous ses voisins. Par contre les atomes placés au voisinage de la surface, eux, ne vont pas interagir de la même manière avec les celles situés en volume, et donc caractérisés par un état d'énergie différent.

Numériquement, cette dernière est constituée par l'empilement des plans atomiques appelé slab. Le choix de l'épaisseur de ce dernier est un facteur très important entre un gain de temps de calcul et la possibilité de le synthétiser expérimentalement. Pour le construire on fait une série de calculs constitués de quatre à sept plans atomiques tout en gardant le même nombre de points k et la même énergie de coupure avec un espace vide de 17 \AA , les résultats trouvés indiquent que l'énergie de la surface ne varie pas sensiblement à partir d'un slab formé de 5 couches.

La reconstruction

Lorsqu'on fait un clivage d'un massif selon une direction quelconque, la symétrie par translation change. Afin de minimiser l'énergie de surface, et de limiter le nombre de liaisons pendantes, les atomes s'assemblent d'une manière différente à l'intérieur du cristal. On appelle ce phénomène la reconstruction.

L'adsorption

Cette propriété est donnée par les métaux de transitions qui ont la sous couche d incomplète, la présence des électrons libres sur cette sous couche ont une tendance d'adsorber des espèces chimiques appelé adsorbés sur la surface.

3.4.2 Quelques domaines où l'étude de la surface est importante

L'électronique

Les surfaces sont utilisées à l'intérieur des composants électroniques, en particulier au niveau des jonctions. Parfois le dopage avec d'autres éléments permet de passer de la jonction N à une jonction P. l'importance de celles-ci augmente quand la taille des objets diminue.

La catalyse

Les surfaces de catalyseurs en phase solide sont très utilisées dans l'industrie, elles présentent une voie de recherche très en vogue depuis longtemps, à titre d'exemple elles sont utilisées comme des pots d'échappement catalytiques, dans l'hydrogénation et le reformage des hydrocarbures. un bon catalyseur doit être :

- Actif : capable d'accélérer les réactions désirées, et influence donc la vitesse de réaction. Le rôle purement cinétique du catalyseur se traduit par son absence dans l'équation de la réaction, dans l'expression du quotient de réaction et dans celle de la constante d'équilibre.
- Sélectif : un catalyseur sélectif va favoriser la production du produit désiré par rapport aux produits secondaires.
- Stable : résiste à la désactivation, ils sont thermodynamiquement stables et ne sont donc pas consommés par la réaction.

Le stockage d'information

En général, les surfaces à base de métaux de transition ont des propriétés magnétiques remarquables, la combinaison de deux éléments différents (cas des alliages) donne lieu à l'augmentation du moment magnétique, et donc l'augmentation de la capacité de stockage des informations.

3.5 Théorie de l'adsorption

3.5.1 Introduction

La réaction des gaz sur des surfaces métalliques joue un rôle crucial dans de nombreux domaines technologiques importants tels que la corrosion, l'adhérence, la synthèse de nouveaux matériaux,

l'électrochimie et la catalyse hétérogène. Pour décrire l'interaction des gaz avec les surfaces métalliques en termes de liaison chimique. L'orbite moléculaire et la théorie de la structure des bandes sont les outils de base.

De nos jours et avec le développement de la technologie et particulièrement l'informatique les calculs physiques ont atteint un niveau dans lequel l'adsorption, la dissociation et la formation de nouvelles liaisons peuvent être décrites avec une précision raisonnable. Par conséquent, les tendances des modèles de réactivité peuvent être très bien prédites. De telles études théoriques ont eu un fort impact dans le domaine de la catalyse hétérogène, en particulier parce que de nombreuses données expérimentales sont disponibles pour la comparaison à partir d'études en sciences de surface.

La catalyse est un cycle qui commence par l'adsorption de réactifs à la surface des catalyseurs. Souvent, au moins l'un des réactifs est dissocié et c'est souvent dans la dissociation de la liaison forte où réside l'essentiel de l'action catalytique. Nous nous concentrerons donc sur la physique et la chimie impliquées lorsque les gaz s'adsorbent et se dissocient sur une surface, en particulier sur des surfaces métalliques.

3.5.2 La nature de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface suggère la condensation de gaz sur des surfaces libres des adsorbants, en contradiction avec l'absorption où la molécule pénètre au sein de la phase adsorbante, quand un atome ou une molécule s'approche de la surface, il sent l'énergie potentielle créée par les atomes métalliques dans le solide. L'interaction est généralement divisée en deux types.

La physisorption

La physisorption est une interaction faible caractérisée par l'absence de partage de charge entre l'adsorbat et la surface, aucun électron n'est partagé. Elle met en jeu des forces de liaison faibles, de même nature que celles conduisant à la liquéfaction des gaz. Elle a lieu de façon rapide, sans modification de la structure des molécules physisorbées et réversible rendant ainsi les molécules adsorbées facilement désorbables. Ce sont des forces d'interaction moléculaire dites de Van der Waals. Ces forces sont la combinaison d'interaction répulsives et attractives qui aboutissent à la formation d'un puit de potentiel proche de la surface appelé le potentiel de Lennar-Jones, dont l'équation général est :

$$E(r) = -C.r^{-3} + B.r^{-12} \quad (3.5)$$

Où r est la distance entre la molécule et la surface du solide, C et B des constantes. Le premier

terme est une force attractive caractérisé par London en 1930, le deuxième terme provient des forces répulsives lors de l'interpénétration des nuages électroniques [93]. De même il peut aussi exister des forces électrostatiques quand le gaz ou le solide est polaire [94]. La forme générale de la courbe E en fonction de r est représenté sur la figure (3.8). La molécule qui s'approche de la surface est tout d'abord accélérée sous l'effet des forces attractives, puis ralentie par les forces de répulsion.

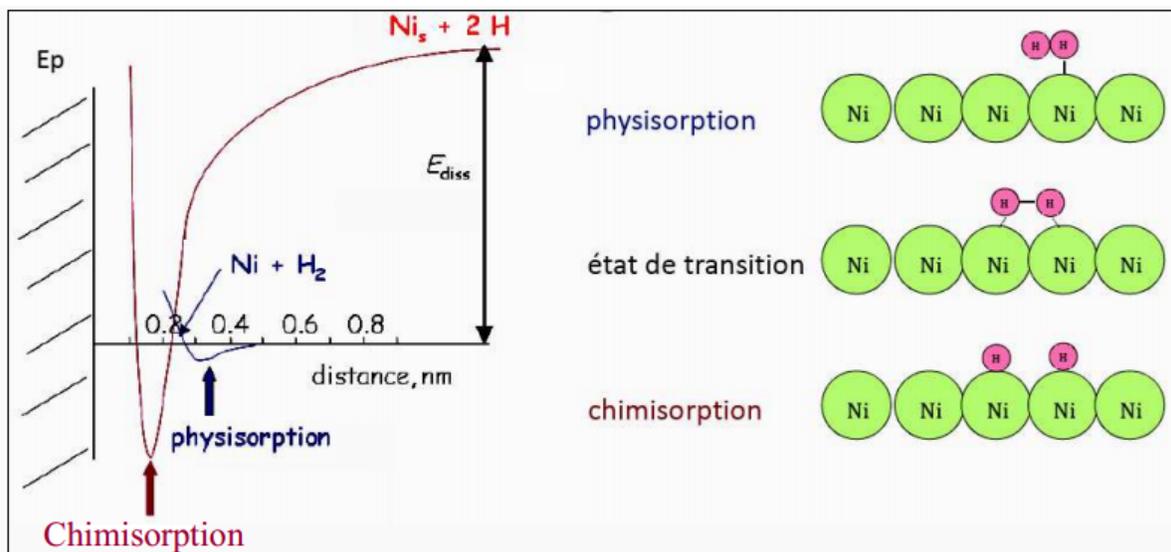


FIGURE 3.8 – Aspects énergétiques : physisorption vs chimisorption

Il est très important de noter que les molécules peuvent aussi interagir entre elles même au niveau de la surface. Cet effet est négligeable seulement lorsque le taux de recouvrement est suffisamment petit, autrement dit les molécules sont relativement éloignées les unes des autres. Tandis que, si la couche devient encombrée, l'interaction de ces molécules contribuent significativement dans l'énergie totale du système. Dans le cas où les molécules favorisent la répulsion, on peut citer comme exemple l'adsorption de CO sur Pd [95]. L'énergie totale du système diminue avec l'augmentation du taux de recouvrement. Bien au contraire l'énergie du système augmente quand l'interaction entre les molécules est attractives comme c'est le cas de l'adsorption de dioxygène sur W [95].

La chimisorption

Contrairement à la physisorption, elle résulte d'une interaction forte accompagnée par la formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbant et la surface d'adsorbant et met en jeu des énergies plus importantes, la chimisorption est une interaction à courte portée entre la molécule et la surface où réorganise sa configuration électronique, en interagissant avec les électrons s p et d du métal. Au cours de la chimisorption, la surface se remplit, au maximum du recouvrement,

d'une seule couche monomoléculaire d'adsorbat. Le processus de la chimisorption se fait en deux étapes : dans un premier temps la molécule est physisorbée selon le modèle de Lennard-Jones. Elle est donc dans un état appelé précurseur [96]. à partir duquel elle échange ses électrons de valence avec les atomes de la surface, dans un deuxième temps la molécule doit palier une barrière de potentiel pour passer à l'état chimisorbé comme illustré sur le diagramme de la chimisorption voir figure (3.8).

La désorption

Est un processus inverse de l'adsorption, l'énergie nécessaire pour désorbé une molécule piégé dans un puit de potentiel peu profond est très faible, il suffit de diminuer légèrement la pression ou de fournir un peu d'énergie thermique. Par conséquent le temps de séjour de la molécule à la surface est très court (de l'ordre de la nanoseconde), la désorption est donc toujours un phénomène endothermique. La constante de vitesse de la désorption est exprimée par la relation d'Arrhenius [95]

$$k_d = A.e^{-E_d/R.T} \quad (3.6)$$

Où E_d est l'énergie d'activation de la désorption et A la fréquence de vibration de la molécule adsorbé. Le temps de demi-vie $t_{1/2}$ est donné par la relation(3.7)

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_d} \quad (3.7)$$

3.5.3 Les isothermes d'adsorption

Isotherme de Langmuir (type I)

Est le modèle le plus simple qui décrit une adsorption monomoléculaire et parmi les principales de ses hypothèses sont les suivantes : - La répartition des sites d'adsorption sur la surface est uniforme, l'adsorption se fait donc sur une monocouche. - Tous les sites d'une surface plane sont équivalents. - Les interactions latérales entre les molécules adsorbées sont négligées. - A la collision élastique, la molécule retourne en phase gazeuse sans perdre d'énergie. A partir de ces hypothèses, la surface est composée de S sites dont S_n sites déjà occupés et donc $S - S_n$ sites libres. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la constante de la vitesse d'adsorption k_a , à la pression de gaz p , ainsi qu'au nombre de sites libres :

$$\frac{dn}{dt} = k_a p S (1 - n) \quad (3.8)$$

La vitesse de désorption dépend de la constante de la vitesse de désorption k_d et du nombre despèce adsorbées :

$$\frac{dn}{dt} = k_d S n \quad (3.9)$$

La somme des vitesses d'adsorption et de désorption étant nulle, ceci entraîne alors :

$$k_a p S (1 - n) = k_d S n \quad (3.10)$$

et donc

$$n = \frac{K P}{1 + K P} \quad (3.11)$$

Avec

$$K = \frac{k_a}{k_d}$$

appelée la constante d'adsorption. $K P$ devient négligeable devant 1 à très basse pression, et $n = K P$, ce qui rend le taux de recouvrement proportionnel à la concentration de la phase gazeuse et suit la loi de Henry [97].

Isotherme de Brunauer, Emmett et Teller (multicouche)

En 1938 Brunauer, Emmett et Teller [98] ont élargi le modèle de Langmuir pour des adsorptions multicouches et non uniformes. Ils ont montré que la croissance de couches des espèces adsorbées sur une surface peut augmenter indéfiniment voir figure (3.9).

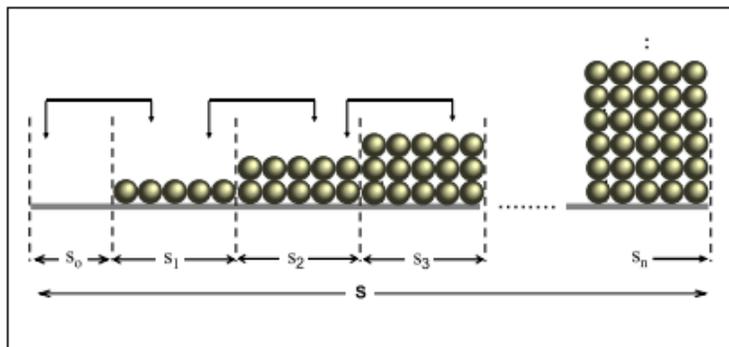


FIGURE 3.9 – Principe de remplissage des différentes surfaces selon BET

Ce modèle est fondé sur les hypothèses suivantes : - Il s'agit d'une adsorption physique donc

régie par les forces de van der Waals.

- Les molécules adsorbées formant la première couche se comporte comme un substrat pour une adsorption de la couche suivante.
- le modèle de langmuir peut s'appliquer à chaque couche, il s'agit donc de sites énergétiquement identiques et sans interactions latérales entre molécules adsorbées.
- L'énergie d'adsorption des couches au-delà de la première est supposée égale à l'énergie de liquéfaction du gaz.

Ce modèle est décrit par l'équation dite du BET :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0} \quad (3.12)$$

P est la pression à l'équilibre, P_0 la pression de saturation, V représente la quantité de gaz adsorbée (par exemple en unité de volume), V_m la quantité de gaz correspondant à la monocouche recouvrant tout le solide, C est la constante BET donnée par l'équation suivante :

$$C = e^{\frac{(E_1 - E_l)}{RT}} \quad (3.13)$$

E_1 est la chaleur d'adsorption de la première couche et E_l la chaleur de liquéfaction. C est un indicateur de l'affinité de la molécule adsorbée pour le solide.

Ce modèle a des limites pour les raisons suivantes : En point de vue énergétique, on ne peut pas supposer que tous les sites d'adsorption ont la même énergie. Les surfaces présentent toujours des défauts(des joints de grains, lacunes, des marches ...etc). Brunauer et al [98] expliquent que la dérive du modèle vis à vis des expériences aux basses pressions est due à cette lacune. Ce modèle ne prend pas en considération les interactions horizontales entre les molécules, et portant à haut taux de recouvrement elles devient importantes. Il considère aussi que au-delà de la première couche, l'énergie de la molécule est égale à l'énergie de l'adsorbat liquide quelque soit la distance de la couche par rapport à la surface.

3.5.4 Modèles d'adsorption

Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Ce modèle consiste à étudier le processus d'adsorption d'un gaz A sur une surface d'un catalyseur, pour aboutir à un produit B, ce dernier se fait par 3 étapes : 1. adsorption à la surface du catalyseur 2. réaction à la surface 3. illustré sur la figure (3.10). Dans ce type de processus, la réaction de A est uniforme sur la surface et le produit B est faiblement lié, il se désorbe rapidement.

ce qui rend l'étape qui se produisant à la surface du catalyseur, est l'étape limitante ($k_2 \ll k_1$ et k_3) donc c'est elle qui impose sa vitesse à la réaction. Ainsi, la vitesse de réaction du composé A s'écrit :

$$\nu = m k_2 S \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad (3.14)$$

Avec, S la surface du catalyseur et m sa masse.

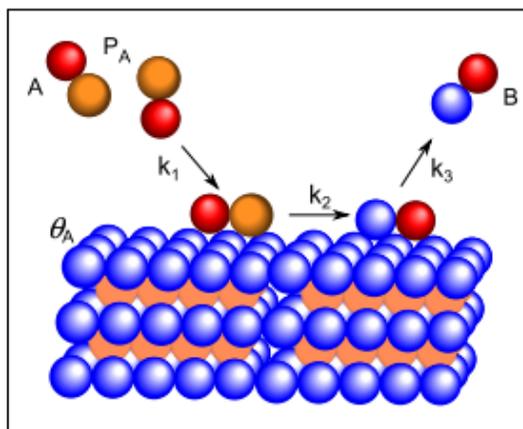


FIGURE 3.10 – Cinétique d'une réaction monomoléculaire.

Modèle de Eley-Rideal

Ce modèle décrit la réaction d'un gaz (B) non adsorbé avec un autre gaz (A) chimisorbé sur une surface d'un catalyseur voir figure (3.11).

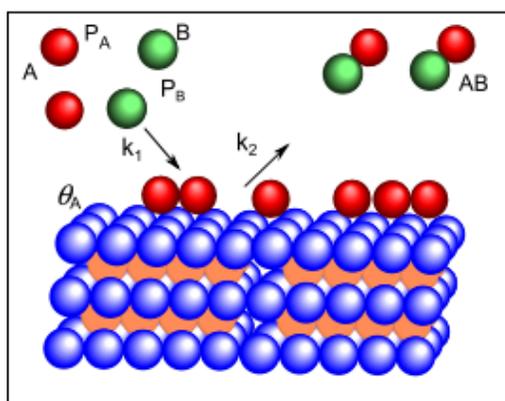


FIGURE 3.11 – Cinétique d'une réaction bimoléculaire selon Eley-Rideal.

La vitesse de gaz A est donnée par la relation suivante :

$$\nu = -\frac{dP_A}{dt} = k_1 S m \theta_A P_B = \frac{b_A P_A P_B}{1 + b_A P_A} \quad (3.15)$$

A partir de la relation (3.15), on peut constater que la vitesse de la réaction dépend de la pression du gaz libre, autrement dit d'autant la pression de gaz libre augmente d'autant le nombre de choc avec le gaz chimisorbé sur la surface devient fort et par conséquent le nombre de sites d'adsorption libéré est important.

3.5.5 Adsorption compétitive

Elle est gouvernée par l'adsorption de deux molécules différentes A et B, ces deux dernières rentrent dans une compétition afin qu'ils s'adsorbent sur les mêmes sites (homogènes d'un point de vue énergétique), avec des constantes d'adsorption respectives K_A et K_B , et pour ce cas on peut appliquer le modèle de Langmuir.

Donc pour la molécule A on a :

$$v_A = (1 - \theta_A - \theta_B)P_A \quad (3.16)$$

comme $v_d \simeq \theta_A$ et à l'équilibre, les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales,

$$(1 - \theta_A - \theta_B)b_A P_A = \theta_A \quad (3.17)$$

Avec, b_A est une constante traduisant le taux entre les constantes d'adsorption et de désorption de la molécule A. Le même raisonnement est appliqué pour la molécule B conduit à :

$$(1 - \theta_A - \theta_B)b_B P_B = \theta_B \quad (3.18)$$

le ratio des équations (3.17) et (3.18) nous donne :

$$\theta_B = \frac{b_B P_B}{b_A P_A} \theta_A \quad (3.19)$$

Si on remplace la relation (3.17) dans (3.15) on obtient :

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (3.20)$$

et par opération de symétrie on aura :

$$\theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + b_B P_B + b_A P_A} \quad (3.21)$$

On peut déduire à partir des relations (3.18) et (3.19) que les taux partiels de recouvrement (θ_A et θ_B) dépendent des pressions partielles de chaque molécule.

3.5.6 Cinétique chimique en catalyse hétérogène

Les hautes températures et les catalyseurs sont des paramètres clés pour accélérer une réaction chimique, gouvernée par la disparition des réactifs et l'apparition des produits.

Rôle de la température

L'augmentation de la température permet d'accroître l'énergie cinétique des molécules et par conséquent la collision entre les réactifs augmente, en effet la vitesse d'une réaction est proportionnelle à la fréquence de ces collisions. La théorie cinétique des gaz permet de calculer le nombre de collisions entre les molécules A et B par unité de temps, soit :

$$z_{A,B} = \frac{n_A}{V} \frac{n_B}{V} 2\pi (r_A + r_B)^2 v_{A,B} \quad (3.22)$$

Avec, $v_{A,B}$ est la vitesse relative, elle est liée à la température via la relation (3.23) :

$$\sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \quad (3.23)$$

Avec $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ la masse réduite, la fréquence des molécules devient :

$$z_{A,B} = 2\pi (r_A + r_B)^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} [A][B] \quad (3.24)$$

On peut déduire alors la vitesse (ν) de la réaction chimique :

$$\nu \simeq z_{A,B} = 2\pi (r_A + r_B)^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} [A][B] \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.25)$$

Le dernier terme de Boltzmann exprime la probabilité qu'une collision aura lieu, E_a représente l'énergie cinétique minimale afin qu'une collision aboutisse à une réaction chimique.

On pose :

$$K(T) = 2\pi (r_A + r_B)^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.26)$$

on va avoir donc :

$$\nu = K(T) \times [A][B] \quad (3.27)$$

On retrouve ainsi la loi d'Arrhénius,

$$K(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.28)$$

On peut constater à partir la relation (3.26) que la vitesse de la réaction dépend de la température, autrement dit, l'augmentation de la température donne lieu à l'accroissement de l'énergie cinétique des réactifs. Les chocs seront donc plus énergétiques et plus fréquents.

Rôle du catalyseur

L'utilisation d'un catalyseur est une autre façon pour accélérer une réaction chimique. La qualité de ce dernier est définie par son activité, sa sélectivité et sa stabilité. Grâce à la distribution des pores et la surface spécifique. Le catalyseur devient important pour abaisser l'énergie d'activation. On peut distinguer trois sortes de catalyseurs à savoir : les métaux, les semi-conducteurs (oxydes, sulfures ...) et les oxydes isolants, acides ou basiques. Le rôle de catalyseur est résumé sur le diagramme énergétique représenté sur la figure (3.12), en effet, l'action d'un catalyseur permet de réduire la barrière énergétique, de sorte que les réactifs la franchissent beaucoup plus facilement. Autrement dit, un catalyseur offre un nouveau chemin réactionnel aux réactifs, et sans avoir des produits indésirables dans les produits finaux de la réaction.

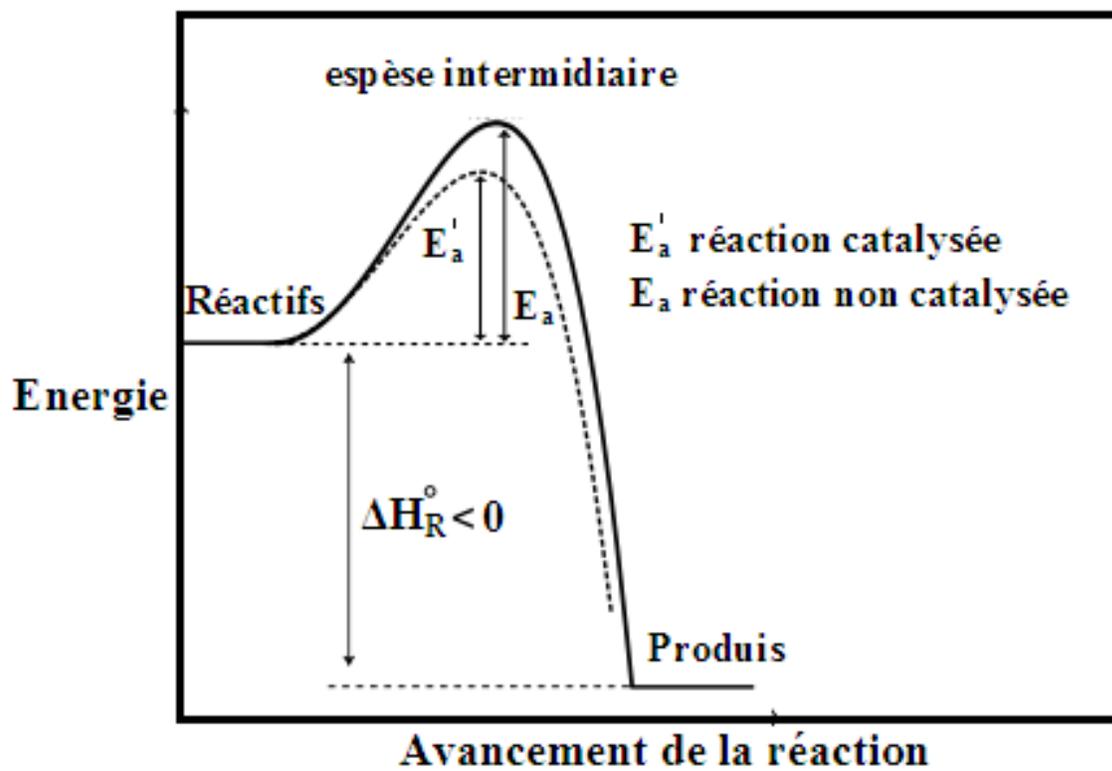


FIGURE 3.12 – Action d'un catalyseur.

Chapitre 4

Conception des systèmes et détails de calcul

4.1 Paramètre de maille

AFIN détudier les propriétés physiques et chimiques des systèmes périodiques via des calculs *Ab-initio*, le premier point à établir concerne le paramètre de maille, le choix de ce dernier est limité par deux valeurs : la valeur théorique obtenue à travers la minimisation de l'énergie totale d'une maille primitive du système, et celle donnée expérimentalement. Dans ce présent travail on a fait un calcul théorique avec une grille de points k de $(21 \times 21 \times 21)$ et une énergie de coupure de (400 eV). Le minimum d'énergie correspond à un paramètre de maille de 3.605 Å voir figure (4.1).

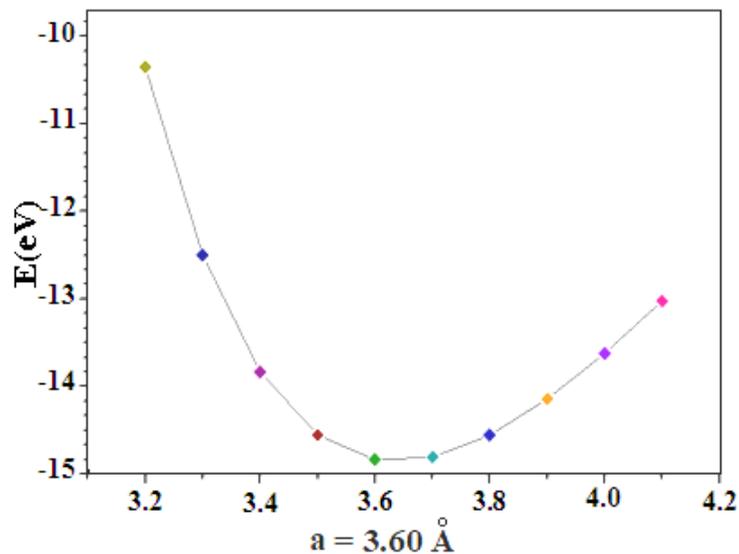


FIGURE 4.1 – Paramètre de maille du cuivre.

4.2 Technique de la super cellule

L'application du théorème de block requière une transformation de Fourier de l'espace direct à l'espace réciproque où l'invariance par translation est conservée selon les trois directions à travers la répétition d'une maille élémentaire (cellule élémentaire). Ce qui simplifie considérablement les calculs, comme cette invariance est brisée selon z dans le cas des surfaces, il est donc nécessaire d'insérer un espace vide afin de préserver la périodicité 3D dans cette espace. Le système à étudier est transformé à un système fictif périodique par translation à trois dimensions d'une maille élémentaire appelée une super cellule figure (4.2).

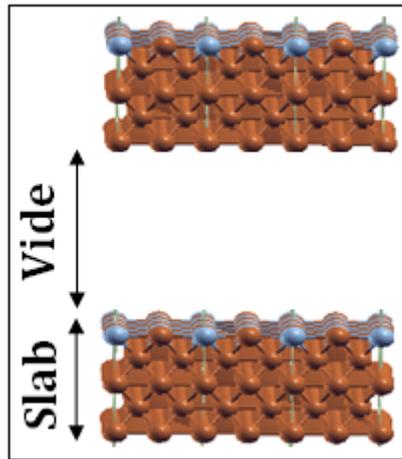


FIGURE 4.2 – La super cellule.

Le système est aussi composé de nombre finie de plans atomiques appelés (slab) et d'un espace vide, l'empilement de ces plans atomiques selon une direction cristallographique forment ce que on appelle une surface. Pour mieux décrire les propriétés d'une surface, le choix du vide reste un critère très important. En effet, le choix de ce dernier est un compromis entre la précision des résultats et le temps de calcul, autrement dit le vide représente une barrière d'interaction, si le vide est assez grand, les interactions entre deux slabs sont brisées et les calculs portant sur une cellule de grande dimension sont plus long.

4.3 Échantillonnage de la zone de brillouin

Les énergies de Kohn-Sham sont calculées par l'intégration sur la première zone de brillouin, c-a-d la description du système se fera en termes de bande d'énergie $E_i(\mathbf{k})$, à chaque état atomique associée une bande d'énergie dans le solide. Numériquement cette intégrale se fait à partir de la discrétisation de la première zone de brillouin, de sorte qu'on remplace l'intégrale sur la première zone de brillouin par une somme discrète de N_k points :

Dans ce présent travail on a utilisé la méthode courante de Monkhost-Pack, avec un maillage de $(5 \times 5 \times 1)$ de point k pour une cellule (2×2) voir figure (4.3).

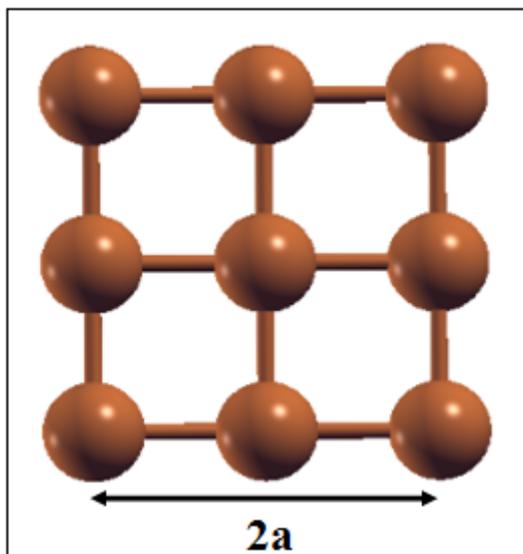


FIGURE 4.3 – Cellule (2×2) .

4.4 Détails de calcul

Dans ce présent travail, tous les calculs ont été effectués à l'aide du programme Dacapo [99-100] basé sur des pseudopotentiels ultra-moux [101] dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Les états de valence des électrons Kohn-Sham sont développés sur la base des ondes planes avec une énergie de coupure de 400 eV. Pour le traitement de l'énergie d'échange-corrélation, nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisée de Perdew-Wang (GGA-PW91) [102]. La première zone de Brillouin est échantillonnée par une grille de Monkhorst-Pack [103] en utilisant un maillage de points k $(5 \times 5 \times 1)$. Afin de faciliter la convergence, un élargissement de Fermi correspondant à un $k_B T = 0.1$. Les systèmes considérés ont été modélisés par un slab de cinq plans. Le dernier plan correspondant à 75% de Cu et à 25% de Ru pour le premier système et de 75% de Cu et à 25% du W pour le deuxième système. Une cellule (2×2) est utilisée pour réduire les interactions entre les espèces adsorbés. Par ailleurs, un vide de 17 Å a été introduit pour éviter les interactions entre slabs adjacents. Les espèces sont adsorbés sur une face du slab avec un taux couverture de 0,25 monocouche (ML) afin de réduire les interactions entre adsorbats. Les trois plans atomiques supérieurs et l'adsorbat sont relaxés et les deux plans inférieurs sont maintenus gelés en leurs position du volume. Le critère de convergence des forces est de 0,05 eV / Å. Les énergies d'adsorption sont données par la relation suivante :

$$-E_{ads} = E_{mol/CuRu} - E_{slab} - E_{mol} \quad (4.1)$$

Où $E_{mol/CuRu}$ représente l'énergie totale du slab CuRu (100) avec la molécule. E_{slab} est l'énergie de slab nue et E_{mol} est l'énergie de l'adsorbat en phase gaz. Il est très important de noter que le signe négatif de E_{ads} garantit que les énergies d'adsorption doivent être positives pour que les systèmes étudiés soient stables.

Chapitre 5

Résultats et discussion

Ce chapitre sera consacré à l'adsorption du méthane sur les surfaces RuCu(100) et WCu(100) en considérant plusieurs orientations possibles de la molécule du méthane sur les trois sites des deux surfaces. Puis, nous adsorbons les espèces CH_3 , CH_2 , CH , C et H , ainsi que les fragments, résultants de chaque étape de déshydrogénation, conjointement adsorbés. L'analyse des paramètres structuraux et des densités d'état projetées seront considérées pour les espèces adsorbées les plus stables. En dernier lieu et après avoir identifié les configurations les plus stables des espèces adsorbées et des fragments co-adsorbés, nous procéderons à la déshydrogénation complète de la molécule du méthane.

5.1 Adsorption de CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH et H sur la surface RuCu(100)

Dans ce chapitre nous avons utilisé la relation (4.1) pour calculer les énergies d'adsorption des différentes espèces adsorbées sur les sites de haute symétrie de surface RuCu(100). Il est donc intuitif d'utiliser les mêmes paramètres de calculs à savoir : même énergie de coupure, même nombre de points-k en particulier. Pour calculer les énergies d'adsorption de toutes les configurations, afin de distinguer le site le plus stable (celui qui stabilise mieux l'adsorbat), c-a-d celui qui correspond à la plus grande valeur d'énergie d'adsorption.

Dans cette partie nous allons procéder à l'adsorption du méthane sur la surface RuCu(100). Mais avant, nous devons préciser certains détails nécessaires pour tout calcul de ce genre à savoir :

1- Sites d'adsorption : La surface Ru-Cu(100) présente trois sites d'adsorption de hautes symétrie. illustrés sur la figure (5.1).

L'espèce adsorbée pourrait être situé sur les sites bridge ou hollow ou top Ru ou top Cu. Ici désignés respectivement par T(Ru ou Cu), B et H.

2- Reproduire les propriétés de l'adsorbat : cette étape consiste à faire des calculs physiques en vue d'avoir les paramètres structuraux des espèces chimiques qui vont être adsorbées, puis les

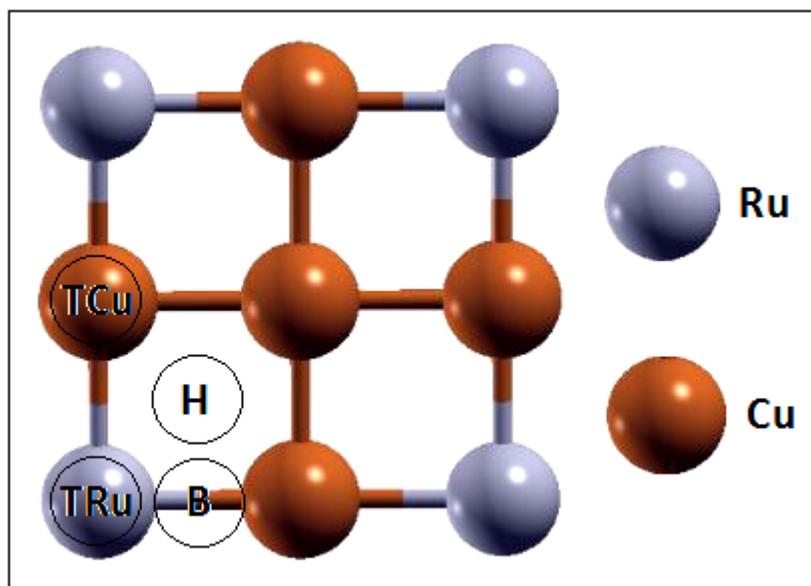


FIGURE 5.1 – Représentation de la surface (2×2) Ru-Cu(100) et les sites d'adsorption TRu, TCu, B et H.

comparer avec des données expérimentales.

5.1.1 Adsorption de la molécule CH_4 /RuCu(100)

Dans un premier temps, nous avons vérifié que les propriétés du méthane gaz sont bien reproduites. Le tableau (5.1) compare les angles H-C-H et les longueurs des liaisons C-H calculés et expérimentaux de CH_4 . On peut constater sur le tableau (5.1), que nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [105].

Longueur de liaison C-H (Å)		Angle H-C-H (degré)	
Calculé	Expérimental [105]	Calculé	Expérimental [105]
1.097	1.09	109.5	109.5

TABLE 5.1 – Comparaison entre les paramètres structuraux calculés et expérimentaux du CH_4 libre.

Dans un deuxième temps, nous avons adsorbé CH_4 sur la surface. Plusieurs orientations du CH_4 ont été considérées sur chaque site en fonction des hydrogènes orientés vers la surface. Les configurations résultantes sont désignées par l'étiquette du site et le nombre d'atomes d'hydrogène (1, 2 ou 3) orientés vers la surface comme indiqué sur la figure (5.2). Dans le cas du site bridge, seulement la configuration B3 est stable, les configurations avec un et deux atomes d'hydrogène orientés vers la surface se sont révélées instables, la molécule diffuse vers le site top Ru. Les énergies

calculées et les paramètres structuraux du méthane adsorbé sur les différents sites sont résumés sur le tableau (5.2).

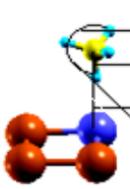
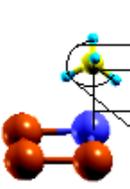
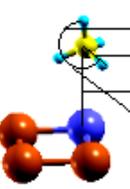
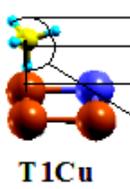
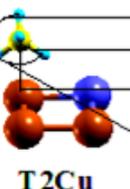
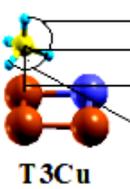
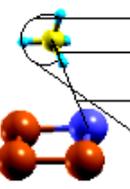
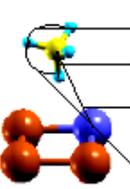
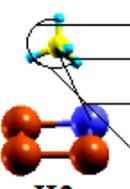
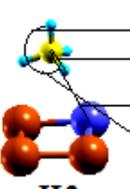
 <p> $\Theta_{\max} = 110.66^\circ$ 1.115 \AA 3.14 \AA $\Theta_{\min} = 108.22^\circ$ T1Ru $E_{\text{ads}} = 0.131 \text{ eV}$ </p>	 <p> $\Theta_{\min} = 107.76^\circ$ 1.117 \AA 2.71 \AA $\Theta_{\max} = 112.48^\circ$ T2Ru $E_{\text{ads}} = 0.150 \text{ eV}$ </p>	 <p> $\Theta_{\min} = 109.09^\circ$ 1.099 \AA 3.39 \AA $\Theta_{\max} = 109.71^\circ$ T3Ru $E_{\text{ads}} = 0.070 \text{ eV}$ </p>
 <p> $\Theta_{\max} = 109.69^\circ$ 1.099 \AA 4.15 \AA $\Theta_{\min} = 109.35^\circ$ T1Cu $E_{\text{ads}} = 0.075 \text{ eV}$ </p>	 <p> $\Theta_{\min} = 108.95^\circ$ 1.098 \AA 3.78 \AA $\Theta_{\max} = 109.51^\circ$ T2Cu $E_{\text{ads}} = 0.067 \text{ eV}$ </p>	 <p> $\Theta_{\min} = 109.29^\circ$ 1.098 \AA 3.84 \AA $\Theta_{\max} = 109.60^\circ$ T3Cu $E_{\text{ads}} = 0.073 \text{ eV}$ </p>
B1 Instable	B2 Instable	 <p> $\Theta_{\min} = 109.24^\circ$ 1.099 \AA 3.61 \AA $\Theta_{\max} = 109.82^\circ$ B3 $E_{\text{ads}} = 0.076 \text{ eV}$ </p>
 <p> $\Theta_{\max} = 109.76^\circ$ 1.101 \AA 3.74 \AA $\Theta_{\min} = 109.16^\circ$ H1 $E_{\text{ads}} = 0.074 \text{ eV}$ </p>	 <p> $\Theta_{\min} = 109.06^\circ$ 1.097 \AA 3.65 \AA $\Theta_{\max} = 109.72^\circ$ H2 $E_{\text{ads}} = 0.082 \text{ eV}$ </p>	 <p> $\Theta_{\min} = 109.16^\circ$ 1.099 \AA 3.61 \AA $\Theta_{\max} = 109.77^\circ$ H3 $E_{\text{ads}} = 0.070 \text{ eV}$ </p>

FIGURE 5.2 – Vue de profil de diverses configurations du CH_4 adsorbé sur la surface $\text{RuCu}(100)$.

Les valeurs du tableau (5.2) montrent que les énergies d'adsorption obtenues varient entre 0,067 eV et 0,15 eV pour les configurations en top. Tandis que pour les configurations hollow et bridge, l'interaction de l'adsorbant avec la surface est comprise entre 0,07 et 0,082 eV. On note aussi que les configurations de méthane avec un et deux atomes d'hydrogène orientés vers le site bridge se sont avérées instables, l'adsorbant diffuse vers le site top Ru. Les résultats indiquent que l'interaction du méthane avec la surface bimétallique est faible sur les sites top Cu, hollow et bridge. Une interaction légèrement plus forte sur le site top Ru avec une énergie presque deux fois plus grande que sur les autres sites. Pour les deux configurations les plus stables (T2Ru et T1Ru) ;

l'orientation de la molécule affecte l'énergie d'adsorption et sa variation est de l'ordre de 0,02 eV.

Site ads	$E_{ads}(eV)$	C-H (Å)	Z-C (Å)	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6
T1Ru	0.131	1.115	3.14	108.22	108.26	108.26	110.66	110.66	110.66
T2Ru	0.150	1.117	2.71	112.48	111.77	108.55	108.55	107.76	107.76
T3Ru	0.070	1.099	3.39	109.67	109.67	109.71	109.33	109.09	109.33
T1Cu	0.075	1.099	4.15	109.36	109.35	109.36	109.64	109.55	109.55
T2Cu	0.067	1.098	3.78	108.95	109.86	109.49	109.51	109.50	109.39
T3Cu	0.073	1.098	3.84	109.29	109.29	109.44	109.60	109.57	109.60
H1	0.074	1.101	3.74	109.16	109.16	109.45	109.76	109.76	109.64
H2	0.082	1.097	3.65	109.06	109.94	109.72	109.66	109.04	109.39
H3	0.070	1.099	3.61	109.16	109.41	109.31	109.41	109.77	109.72
B3	0.076	1.099	3.61	109.24	109.24	109.65	109.43	109.82	109.72

TABLE 5.2 – Structures géométriques et énergie d’adsorption du méthane adsorbé sur la surface RuCu(100) pour les configurations TRu, TCu et H avec différentes orientation vers la surface. la troisième colonne représente la distance entre l’hydrogène et le Carbone, Z-C surface représente la distance verticale entre le carbone et le plan de la surface RuCu(100).

Qui peut être considérée comme une barrière à la rotation. Les résultats du tableau (5.2) montrent clairement une grande variation des énergies adsorbées entre les différentes configurations. Par conséquent, le potentiel qui régit l’interaction du méthane avec la surface RuCu(100) n’est pas plat. Le potentiel élevé au site top Ru peut justifier la diffusion du méthane adsorbé sur le site bridge, avec un et deux atomes d’hydrogène dirigés vers la surface, vers le site top Ru. L’interaction du méthane avec les surfaces de métaux de transition a fait l’objet de plusieurs études. La plupart d’entre eux ont trouvé des énergies d’adsorption très faibles. En effet, Lai et al. [106] ont calculé par une méthode DFT-slab les énergies d’adsorption du méthane sur la surface Ni (100) avec plusieurs orientations de la molécule par rapport à la surface. Ils ont constaté que les valeurs d’énergie d’adsorption sont comprises entre 0,05 eV et 0,06 eV. Cependant, Sorescu [107] a utilisé le code VASP, il a constaté que l’énergie d’adsorption du méthane sur la surface de Fe (100) avec des configurations différentes est située entre 0,017 eV et 0,039 eV. Haroun et al. [108] ont étudié l’interaction du CH₄ avec les surfaces Ni(111) et Pt(100) via le code DACAPO. Les valeurs d’énergie données sont respectivement 53 meV et 59 meV. Ils ont conclu que l’interaction du méthane avec les surfaces des métaux de transition est généralement faible. Par ailleurs, et selon les études théoriques antérieures de Li et al.[14], l’énergie d’adsorption du méthane serait un processus de physisorption avec une faible énergie d’adsorption (entre 0,02 eV et 0,03 eV) sur les surfaces d’alliage NiM (M = Pd, Co, Rh, Ir). La première conclusion à tirer est que les valeurs obtenues dans ce présent travail suggèrent une faible interaction chimique du méthane sur le site top Ru. Les valeurs relativement élevée en site top Ru peuvent être attribuées à un effet de synergie entre le cuivre et Ruthénium. En effet, l’incorporation de Ru dans la surface du Cu(100) a probablement amélioré notablement ses propriétés. Pour mieux élucider la nature de l’interaction, nous analysons les structures géométriques et électroniques de l’adsorbat sur cette surface.

5.1.2 Structures géométriques de $\text{CH}_4/\text{RuCu}(100)$

Avant de commencer la discussion dans cette sous-section, il est à noter que les configurations B1 et B2 n'ont pas été décrites dans le tableau (5.2) car la molécule est répartie sur le site T2Ru après l'optimisation, présente les mêmes paramètres structuraux que la configuration T2Ru. Nous commençons par l'analyse des angles H-C-H, puis les longueurs de liaison C-H. Premièrement, la comparaison des angles H-C-H des différentes configurations avec le méthane libre a montré que l'interaction CH_4 -surface tend à réduire les angles entre les atomes d'hydrogène dirigé vers le vide et d'ouvrir les angles H-C-H entre les atomes d'hydrogène dirigé vers la surface par rapport à la référence en phase gazeuse ($109,5^\circ$). Pour les configurations T1Ru, T1Cu, H1, l'angle le plus ouverte a atteint la valeur de $110,66^\circ$ dans la configuration T1Ru et le moins ouvert a une valeur de $108,22^\circ$ pour la même configuration. Pour les configurations T2Ru, T2Cu et H2, l'angle le plus ouvert est de $112,48^\circ$ et l'angle le plus fermé a une valeur de $107,76^\circ$ pour la même configuration. Dans un deuxième temps, nous avons comparé les longueurs de liaison C-H de ces configurations. On peut distinguer deux résultats : (i) les longueurs de liaison C-H de l'hydrogène dirigé vers le vide est de même ordre de grandeur ($1,097 \text{ \AA}$) que celui de CH_4 en phase gaz, (ii) l'écartement de la longueur de la liaison C-H dirigé vers la surface, atteignant les valeurs de $1,117 \text{ \AA}$ et $1,115 \text{ \AA}$ pour les configurations T2Ru et T1Ru respectivement. De même, on peut constater que le méthane adsorbé en configuration T2Ru est beaucoup plus déformé. Nous avons également constaté que la distance verticale entre l'atome de carbone de la molécule et la surface Z-C (surface-carbone) est très courte pour la configuration T2Ru ($2,71 \text{ \AA}$). Ces résultats peuvent expliquer la plus grande valeur d'énergie d'adsorption trouvée pour cette configuration (T2Ru).

5.1.3 Analyse de la densité d'états

En vue de voir la nature de l'interaction du méthane avec la surface $\text{RuCu}(100)$, nous allons procéder à l'analyse des densités d'état du méthane et de la surface. Nous allons étudier deux cas d'interaction l'une physique qui concerne la configuration T1Cu et l'autre chimique concernant T2Ru.

CH_4 adsorbée sur le site T1Cu

Nous avons représenté sur la figure (5.3) la somme des densités d'états électroniques projetés s et p (PDOS) de la molécule adsorbée en configuration T1Cu, et la molécule libre, on remarque sur la courbe de la molécule adsorbée, la présence de deux pics à $-4,7 \text{ eV}$ et à $-12,2 \text{ eV}$. Ces pics (en traits plein) sont le résultat de la combinaison des orbitales atomiques H(s), C(s) et C(p). La PDOS est presque similaire à celle de la molécule libre (en pointillés) avec une légère différence. On remarque que le pic situé à $-4,7 \text{ eV}$ est élargi avec une diminution d'intensité lorsque la molécule est sur la surface. Nous notons également une dispersion des états de -4 eV à 4 eV qui proviennent des états sp

du carbone et des états s de l'hydrogène orienté vers la surface. Nous constatons aussi que les états électroniques induits (états dispersés) sont partiellement occupés, ce qui suggère leur caractère attractif. L'analyse de travail de sortie du cuivre, a montré qu'il a diminué de 0,20 eV après adsorption, ce qui suggère une certaine polarisation due à l'interaction adsorbat/surface, comme indiqué pour les molécules organiques adsorbées sur les surfaces métalliques [109]. Cela signifie qu'un dipôle est formé, traduit par une diminution du travail d'extraction. On peut conclure qu'il y a une polarisation interne entre la molécule et la surface. Suite à l'interaction mutuelle qui a provoqué une redistribution de la charge, en + et - entre adsorbat et surface.

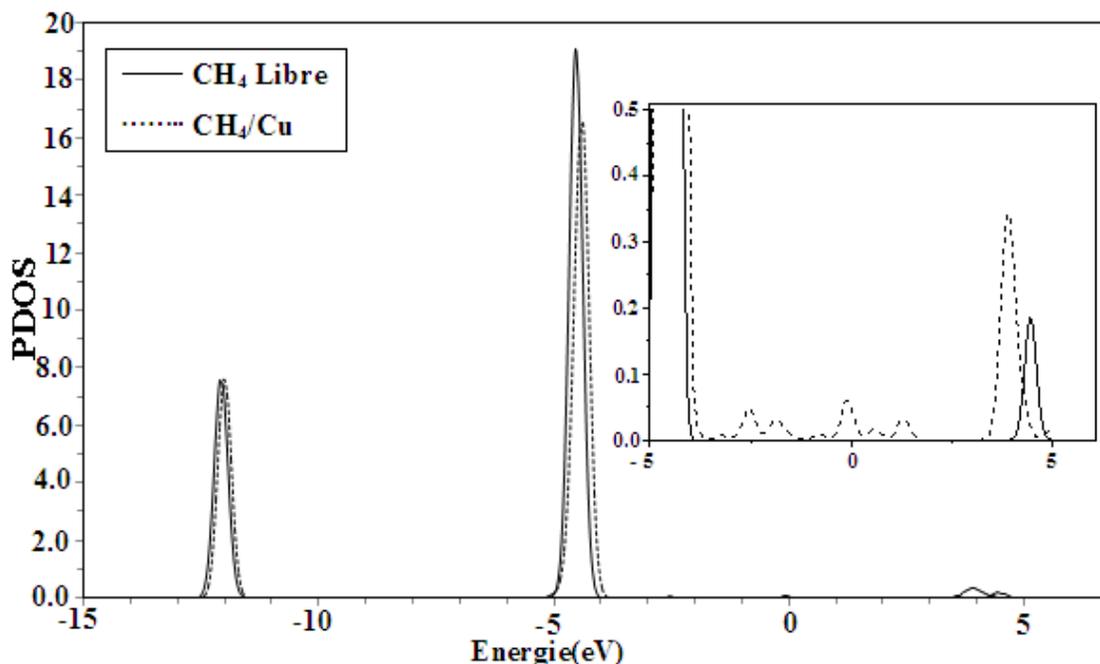


FIGURE 5.3 – Densité projetés des orbitales s et p dans CH_4 en phase gaz (en traits pleins) et dans $\text{CH}_4/\text{RuCu}(100)$ (en pointillés) pour le site apical (T1Cu). Pour la courbe en haut, l'échelle a été modifiée par rapport à la courbe pour amplifier la région comprise entre -5 eV et +5 eV. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.

Par ailleurs, nous avons aussi étudié les modifications de la PDOS de la bande 3d du Cu induites par l'adsorption de CH_4 dans la configuration T1Cu, voir la figure (5.4). Les modifications sp de l'atome du ruthénium induites par la molécule de CH_4 sont très faibles qu'on peut les considérer comme secondaires. Nous notons qu'il y a des gains en états électroniques 3d situés à -4,4 eV, -3,7 eV, -3,4 eV et -2 eV, et des pertes d'états électroniques autour de -5 eV, -4,1 eV, -3 eV, -2,5 eV, -1,3 eV et -0,5 eV. On note aussi que des états inoccupés sont apparus et perdus principalement autour de 0,25 eV, 0,6 eV, 3,6 eV, 4 eV et 4,5 eV. Ces modifications dans les DPDOS 3d proviennent principalement des orbitales dz^2 , dxz et dyz . L'information la plus importante que renseigne ces changements est la création et la disparition d'états qui révèlent clairement une faible interaction du CH_4 avec les électrons 3d de Cu. Nous pouvons conclure que cette interaction est très limitée et

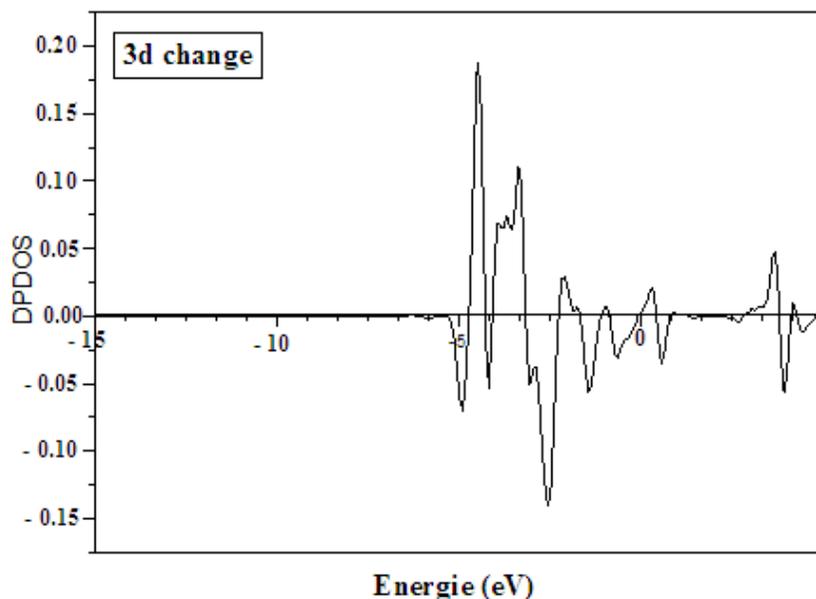


FIGURE 5.4 – La densité d'états projetée induite 3d Cu de CH_4 adsorbé sur la surface RuCu(100) avec la configuration t1Cu. Le niveau de Fermi est à l'origine de l'échelle énergétique.

que son caractère est plutôt physique que chimique, conférant à l'interaction, un caractère dipolaire qui nous permet de dire que l'interaction est physique.

CH_4 adsorbée sur le site T2Ru

Nous analysons dans cette partie les densités d'état de la configuration la plus stable. Tout d'abord, nous avons tracé les densités d'état projetées (PDOS) de la molécule adsorbée sur la configuration T2Ru représentée sur la figure (5.5). Nous constatons, sur cette figure que les changements de la PDOS du méthane adsorbé sont plus marqués par rapport au CH_4 libre. En effet, la première observation qu'on peut tirer est que le pic situé à -12,2 eV, est déplacé de 1,8 eV vers les basses énergies par rapport à la molécule libre. Notons que ce pic est situé loin de la région de la bande 4d de Ru. Ce décalage est dû à une polarisation induite par l'adsorption de la molécule. Ceci est confirmé par la valeur du travail de sortie de 4 eV par rapport à celle de la configuration T1Cu (4.32 eV). L'abaissement du travail de sortie est de 0.53 eV, ce qui montre que la polarisation entre la molécule et la surface est maintenant plus importante que lorsque CH_4 est adsorbé sur le cuivre. Quant au le pic situé à -4.5 eV est déplacé et divisé après l'adsorption en deux pics : l'un situé à -6 eV (α), et l'autre à -6.5 eV (β). Les deux pics (α) et (β) sont déplacés de 1,5 eV et 2 eV respectivement par rapport à celui du méthane en phase gaz. Les états électroniques contribuant au pic (β) sont principalement les états px, py et pz du carbone et les états s d'hydrogène orientés vers la surface. Tandis que le pic (α) provient des orbitales pz et s de carbone et s des hydrogènes dirigés vers le vide, voir figure (5.6).

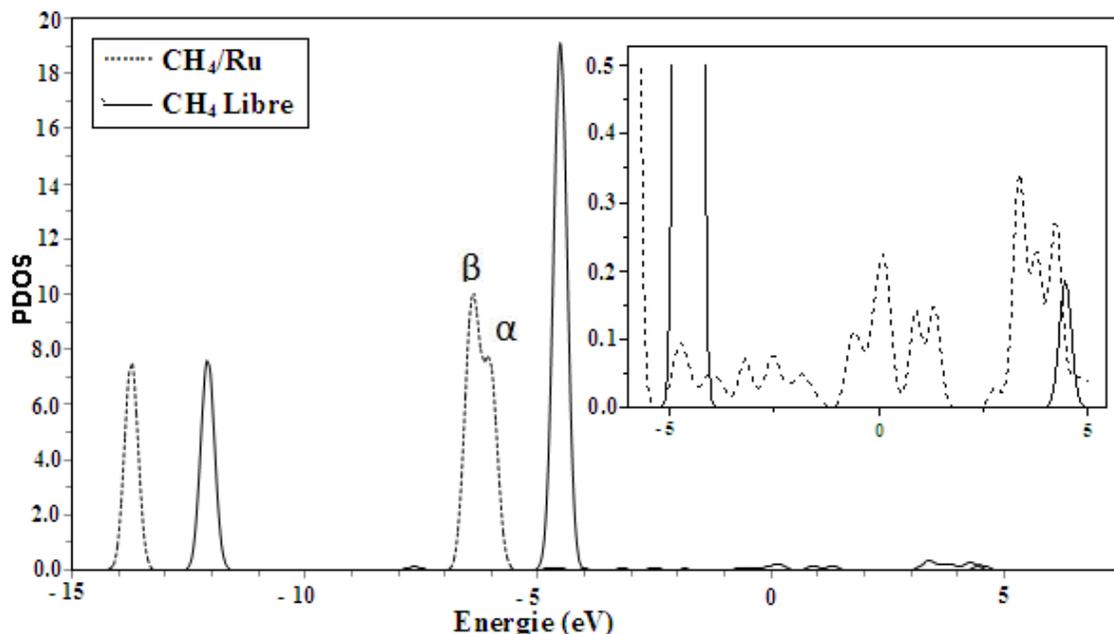


FIGURE 5.5 – Densité d'états projetée des orbitales s et p dans CH_4 en phase gaz (en traits pleins) et dans $\text{CH}_4/\text{RuCu}(100)$ (en pointillés) pour le site apical (configuration T2Ru). Pour la courbe en haut, l'échelle a été modifiée par rapport à la courbe pour amplifier la région comprise entre -5 eV et +5 eV. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.

Ces changements signifient que l'hybridation sp^3 du C est partiellement levée. Une conséquence directe de l'interaction entre les états C(px) et C(py) avec la surface est que les angles entre le carbone et les hydrogènes dirigés vers le vide et la surface sont ouverts. Ce résultat améliore probablement le chevauchement entre dz^2 (Ru)-p_z (C), s (H)-p_x (C) et s (H)-p_y (C). De plus, on peut voir des états faibles de -5 eV à +5 eV. Ces états résultent d'un léger mélange avec les états de Ru. Les principaux pics apparents se situent autour de -4,75 eV, -3,75 eV, -2,5 eV, -0,6 eV, 0,1 eV, 1 eV, 1,25 eV, 3,5 et 4 eV. Ce sont principalement des états (sp) de C. Ceci suggère qu'il s'agit probablement d'un transfert de charge entre les deux atomes d'hydrogène dirigés vers la surface, le carbone et Ruthénium.

L'analyse de la PDOS des orbitales sp induites de Ru illustrées sur la figure (5.7) révèle un gain et une perte de résonance coïncidant avec les pics (α) et (β) détectés sur PDOS de la molécule. Les pics les plus importants se situent autour de -6,5 eV, -6 eV et au-dessus du niveau de Fermi. Les nouveaux états inoccupés signifient que l'interaction des états sp avec la molécule est principalement non liante.

D'autre part, on peut voir, sur la DPDOS 4d induites du Ru, représenté sur la figure (5.8), que des états sont gagnés et perdus à -6.5 eV à -6 eV respectivement. La courbe présente un pic de résonance qui coïncide avec les états moléculaires de -6,5 eV (β) et de -6 eV (α). Le gain le plus important se trouve aux environ -1 eV et les états perdus sont presque au niveau de Fermi. Cela

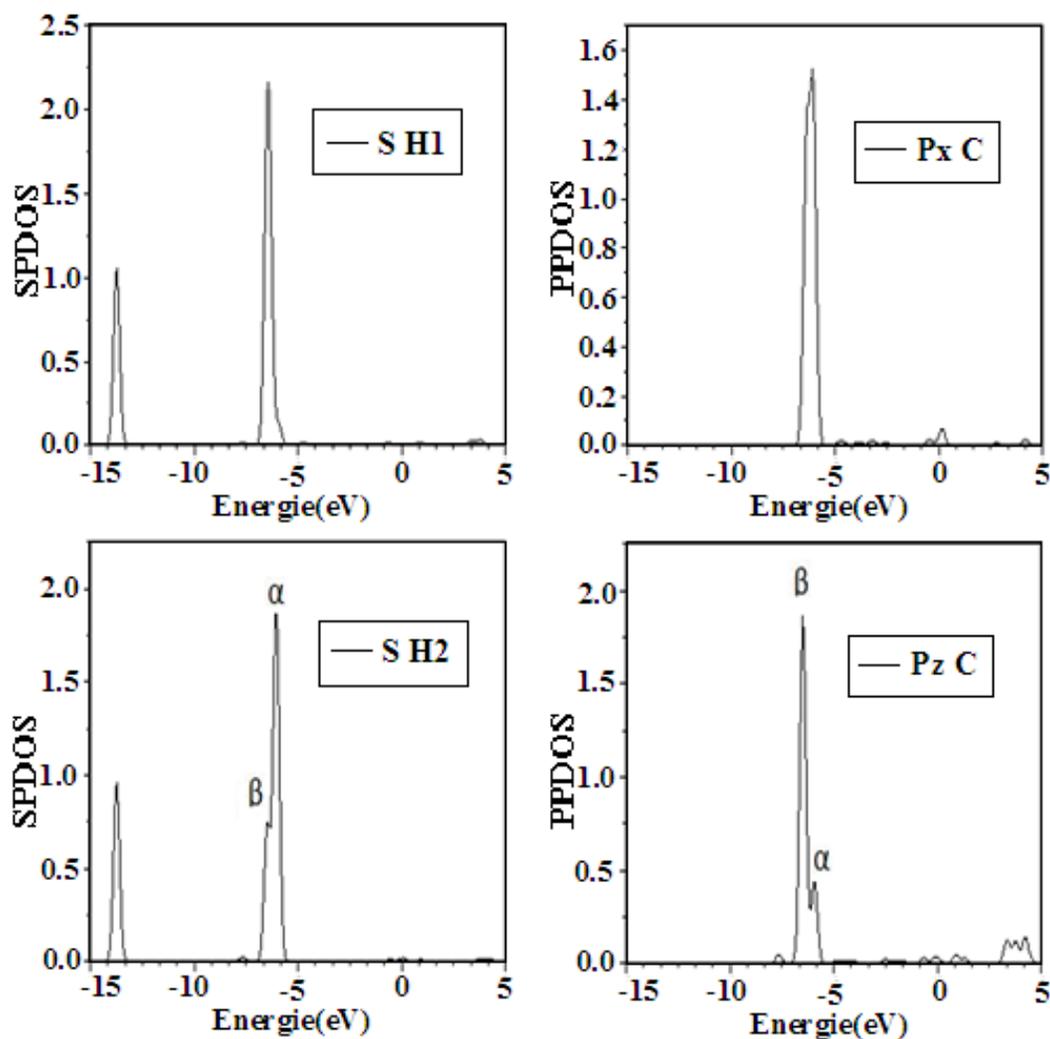


FIGURE 5.6 – Densité d'états projetée de l'orbitale 1s de l'hydrogène (H1) dirigé vers la surface et de l'hydrogène (H2) dirigé vers le vide, et de l'orbitale 2p du carbone dans CH_4 adsorbé T2Ru. Le niveau de Fermi est à l'origine de l'échelle énergétique.

signifie qu'un caractère chimique est apparu, c'est-à-dire qu'un transfert de charge s'est produit entre les états sp (C) et s (H) de la molécule et les états 4d de Ru, ce qui montre qu'il s'agit d'un canal pour le transfert de charge de la molécule à la surface. Toutes ces caractéristiques suggèrent une interaction de liaison 4d de Ru avec la molécule impliquant essentiellement les états sp (C) et s (H).

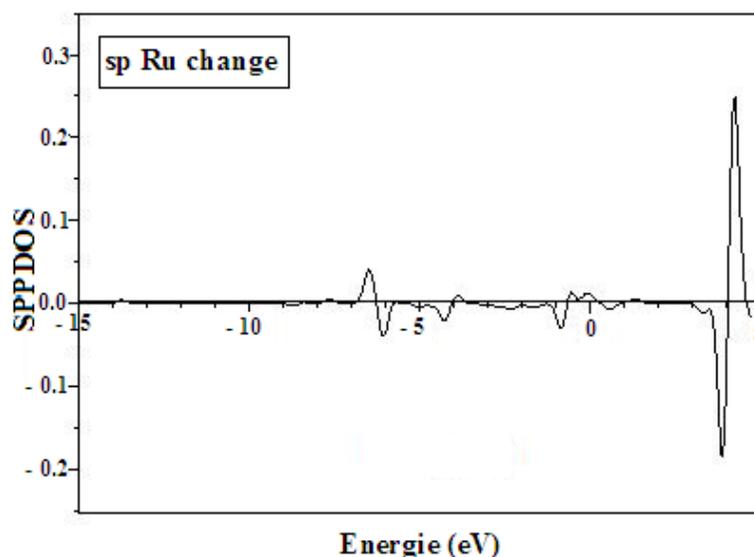


FIGURE 5.7 – La densité d'états projetée induite sp Ru de CH_4 adsorbé sur la surface RuCu(100) en configuration T2Ru. Le niveau de Fermi est à l'origine de l'échelle énergétique.

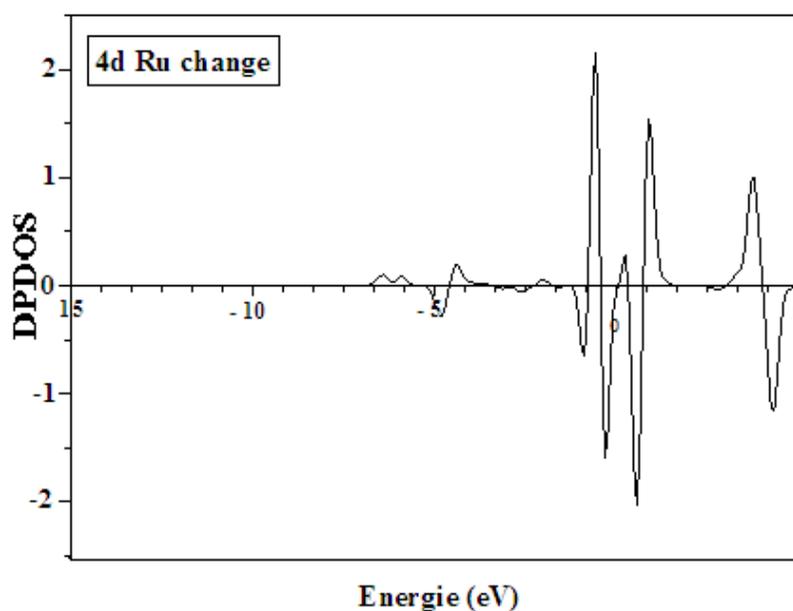


FIGURE 5.8 – La densité d'états projetée induite 4d Ru de CH_4 adsorbé T2Ru sur la surface RuCu(100). Le niveau de Fermi est à l'origine de l'échelle énergétique.

Nous soulignons que nos résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par Haroun et al. [30] sur l'adatom de Ni. De même, une telle interaction chimique entre une surface métallique et une molécule d'hydrocarbure est en bon accord qualitatif avec les résultats expérimentaux de Ötröm et al[110]. Philipsen et Baerends [111] ont étudié l'interaction de N_2 avec la surface W(100) via l'analyse de décomposition d'énergie. Ils ont constaté que l'interaction répulsive des

orbitales occupées (Pauli) commençaient à augmenter pour les distances moléculaires de la surface autour de 4 Å, mais était légèrement influencée par une interaction occupé-inoccupé (chimique) et électrostatique donnant une petite liaison (0,03 eV) entre la molécule et la surface. Les résultats confirment que la présente étude se situe dans la même plage d'attraction et sur la distance de surface N₂. Il a également été montré dans la référence [32] que l'interaction répulsive de Pauli est devenue dominante sur de courtes distances, de sorte que la stabilisation chimique complète puisse être obtenue autour de 2 Å.

Nous rapportons sur la figure (5.9), les densités d'états projetées 4d et 3d, respectivement, de Ru et de Cu. Il est clair que la bande 4d de Ru présente une densité élevée autour du niveau de Fermi qui n'est pas présente sur la bande 3d de Cu. Par conséquent, les deux systèmes électroniques interagissent différemment avec la molécule de méthane.

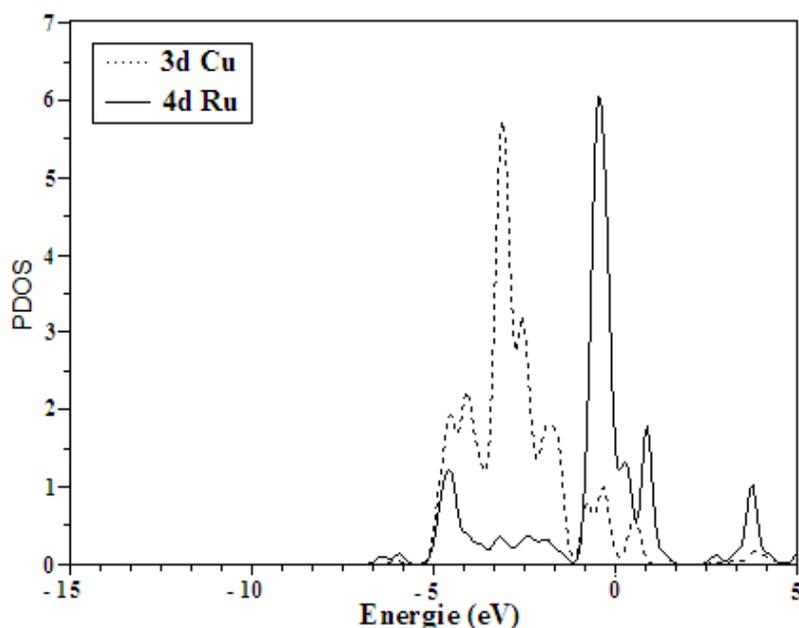


FIGURE 5.9 – La densité d'états projetée d pour un atome de Cu de la surface RuCu(100) (ligne pointillée) et un atome de Ru (ligne continue). Le niveau de Fermi est à l'origine de l'échelle énergétique.

5.1.4 Adsorption de CH₃/RuCu(100)

Géométrie, site de préférence et énergie d'adsorption

L'interaction des petites espèces d'hydrocarbures, tels que les fragments de méthyle, ont été étudiés à la fois théoriquement et expérimentalement sur une variété de surfaces métalliques [112, 113, 114, 115]. Le méthyle est le premier fragment généré dans la réaction de déshydrogénation du méthane. L'étude détaillée de ces propriétés est plus que nécessaire pour comprendre tout processus

dhydrogénation et de déshydrogénation catalytique. Notre objectif dans cette partie est d'étudier l'adsorption de CH_3 sur la surface $\text{RuCu}(100)$. Pour ce faire, nous avons dans un premier temps vérifié que les propriétés de méthyle en phase gaz sont bien reproduites. L'optimisation de la structure du méthyle libre a révélé une longueur de liaison C-H d'environ 1.097 \AA , et un angle H-C-H est de 120° . Les valeurs sont représentées sur le tableau (5.3). Ces résultats montrent que les grandeurs que nous avons calculées sont en bon accord avec celles obtenues expérimentalement.

Longueur de liaison C-H (\AA)		Angle H-C-H (degré)	
Calculé	Expérimental [116]	Calculé	Expérimental [116]
1.097	1.09	120	120

TABLE 5.3 – Comparaison entre paramètres structuraux de CH_3 libre

Dans un deuxième temps, nous avons cherché le site de préférence du CH_3 adsorbé sur la surface $\text{RuCu}(100)$ représenté sur la figure (5.10). Sachant que les calculs d'adsorption de $\text{CH}_3/\text{Ni}(111)$ réalisés par Haroun [117] ont montré des barrières à la rotation très faibles, pour cette raison dans cette étude, nous considérons le méthyle placé dans une seule orientation par rapport aux atomes de la surface $\text{RuCu}(100)$. Les mêmes tests de convergence que ceux de CH_4 sont utilisés à savoir : Une énergie de coupure de la base donne plane de 400 eV ; un maillage de point k ($5 \times 5 \times 1$) ; un slab de cinq couches ; tous les calculs ont été menés en relaxant les trois derniers plans et le radical méthyle.

L'optimisation du radical méthyle adsorbé a révélé que les sites T1Cu , H sont instables. Le radical CH_3 diffuse vers le site bridge, dans le premier cas et vers le site top Ru dans le deuxième cas. Nous avons calculé l'énergie d'adsorption et les paramètres structuraux du méthyle sur la surface considérée avec un taux de couverture de 0.25 .

Site d'adsorption	$E_{ads}(\text{eV})$	d C-Ru (\AA)	d C-H (\AA)	Angle H-C-H
TRu	2.73	2.08	1.10	109.55(2), 109.52
B	2.61	2.15	1.10 (2), 1.13	105.87 (2), 109.89

TABLE 5.4 – Structures géométriques et énergie d'adsorption du méthyle adsorbé sur une surface $\text{RuCu}(100)$ pour le site apical

On peut constater d'après les résultats, résumés sur le tableau (5.4), que le radical méthyle est fortement lié au site top Ru avec une énergie d'adsorption de 2.73 eV , toutefois le site bridge (B) est légèrement moins stable par rapport au site top Ru (0.08 eV) ce qui laisse dire que le puits de potentiel de cette surface se trouve au alentour de l'atome de ruthénium. L'énergie d'adsorption de CH_3 que nous avons calculée sur la surface $\text{RuCu}(100)$ peut être comparée avec celle obtenue dans les autres études théoriques représentées sur le tableau (5.5).

Il est clair, d'après les données de tableau (5.5), que notre résultat est supérieur à celui calculé par Haiyan Xiao [118] et Wenzhen Lai [119] sur les surfaces $\text{Rh}(111)$ et $\text{Ni}(100)$ respectivement, et

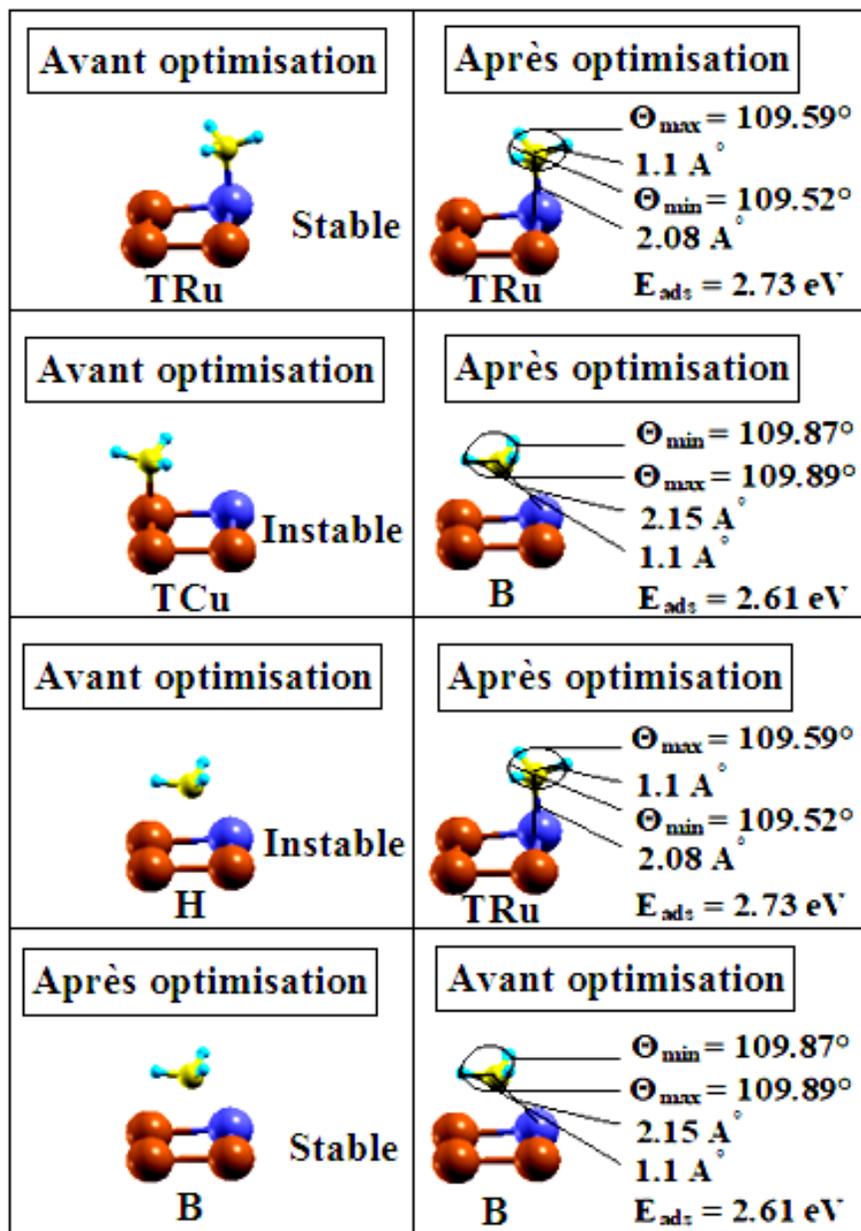


FIGURE 5.10 – Méthyle optimisé sur les différents sites de la surface RuCu(100).

dans le même ordre de grandeur que celui calculé par Qiuhoung Qi sur la surface PtIr(111) [120]. On peut aussi conclure que les alliages bimétalliques stabilisent mieux le méthyle. Nous allons examiner dans la suite les paramètres géométriques de CH_3 adsorbé sur la surface RuCu(100). Sur le tableau (5.4), nous voyons que la distance C-Ru est 2.08 Å. Ce résultat concorde avec ceux de Petrsen et al. [121] pour $\text{CH}_3/\text{Pt}(110)$, Kua et Goddard [122] pour $\text{CH}_3/\text{Pt}(111)$, et Ford et al. [123] pour $\text{CH}_3/\text{Pt}(111)$, Ma et al pour CH_3/RhMn [124] et Q. Qi et al pour CH_3/PtIr [120], qui trouvent des valeurs respectives 2.05 Å, 2.07 Å, 2.08 Å, 2.11 Å et 2.10 Å. Dautre part nous remarquons létirement des longueurs de liaison des trois hydrogènes C-H, atteignant la valeur 1.10

	Surface	Energie d'adsorption (eV)
Notre résultats	RuCu(100) CH ₃ TRu	2.73
Haiyan Xiao et al [118]	Rh(111)	1.83
Wenzhen Lai [119]	Ni(100)	2.24
QiuHong Qi et al [120]	PtIr(111)	2.72

TABLE 5.5 – Comparaison entre énergies d'adsorption de CH₃ pour le site apical avec d'autres résultats théoriques.

Å par rapport au méthyle en phase gaz (1.09 Å).

L'analyse des paramètres structuraux du méthyle adsorbé montre qu'il a passé d'une structure planaire (radical libre H-C-H = 120°) à une structure pyramidale avec des angles H-C-H variant de 109.52° à 109.55°.

Notons aussi que le passage du méthyle de la structure planaire à une structure adsorbé tétraédrique indique que le méthyle adsorbé est dans un état d'hybridation sp³ induite par la formation d'une liaison carbone-Ruthénium. Nos résultats concordent avec ceux de Ford et al. [123], Haroun et al. [117] et al. [119].

5.1.5 Structure électronique

Afin de voir plus la nature de l'interaction entre le méthyle et la surface RuCu(100), nous avons étudié la structure électronique du radical adsorbé dans la configuration la plus stable TRu comparée à celle du radical libre. Sur la figure (5.11), nous avons représenté les PDOS des orbitales moléculaires de CH₃/RuCu(100) et du radical méthyle libre. La PDOS de méthyle libre contient trois pics principaux situés à -10.7 eV, -4.4 eV et 0 eV, correspondant aux états moléculaires 2a₁, 1e et 3a₁, selon la description de Michaelides et Hu [125] respectivement. L'orbitale 2a₁, formée d'une combinaison de l'orbitale 2s du carbone et des orbitales 1s des trois hydrogènes. L'orbitale 1e, formée d'une paire dégénérée d'orbitales de liaison C-H, chacune d'elle est composée d'une orbitale p du carbone et d'une orbitale s de l'hydrogène. L'orbitale 3a₁, formée par une combinaison des orbitales 2p de C (voir figure 5.11 ; représentée en pointillé).

Nous constatons que la structure électronique du radical adsorbé est modifiée par rapport à l'état gaz. On peut remarquer que le pic correspondant à l'orbitale moléculaire 3a₁ est déplacé de 3.2 eV vers les basses énergies accompagné par un continuum entre -1.5 et -3 eV après adsorption. Ceci est dû à un mélange d'état entre 3a₁ et les orbitales atomiques Ru de surface. Le pic correspondant aux orbitales 1e s'est décalé vers les basses énergies de 1 eV de sa position en phase gaz avec une diminution d'intensité. L'intensité du pic de l'orbitale 2a₁ n'est pratiquement pas modifiée mais il s'est déplacé vers les basses énergies de 1.5 eV par rapport au méthyle libre.

Pour déceler la contribution de chaque orbitale des atomes de méthyle à la liaison CH₃-Ru, nous avons représenté les densités d'états électroniques projetés (PDOS) 1s de l'hydrogène, 2s et

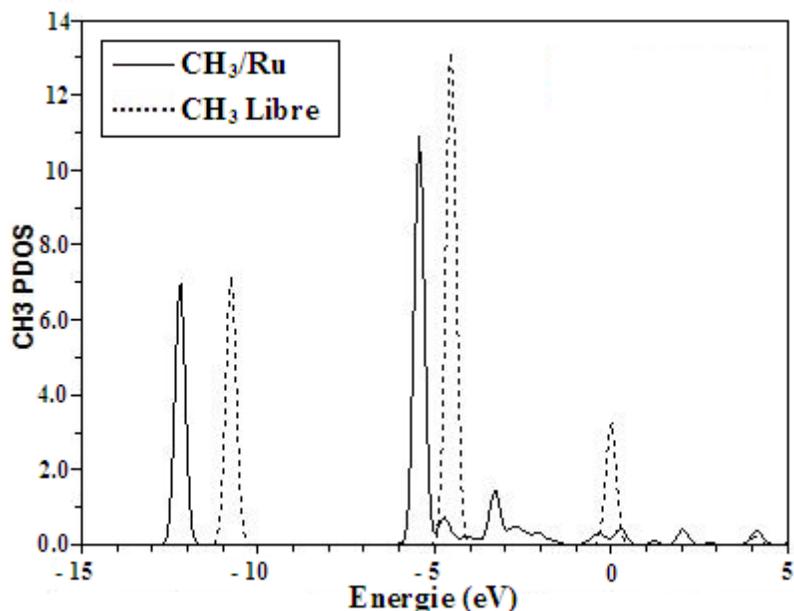


FIGURE 5.11 – Densité d'états projetée des orbitales s et p de CH_3 libre (en pointillés) et $\text{CH}_3/\text{CuRu}(100)$ (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface $\text{CuRu}(100)$ avec adsorbat se trouve à 0 eV.

de pz de carbone sur les figures (5.12, 5.13, 5.14).

D'une part, on peut constater sur la figure (5.12) que le pic des PDOS des hydrogènes, situé à -10.75 eV nest pratiquement pas modifié mais il s'est délocalisé vers les basses énergies de 1.45 eV, tandis que l'intensité du pic situé à -4.5 eV est diminuée, accompagné d'un déplacement vers les basses énergies de 1 eV par rapport au pic en phase gaz.

D'autre part, on peut remarquer aussi, sur la figure (5.13) représentant la PDOS de C(2s), que le pic situé à -10.75 eV s'est déplacé vers les basses énergies de 1.45 eV en augmentant légèrement son intensité.

Pour la PDOS de l'orbitale 2pz, nous notons qu'elle est fortement modifiée. On peut voir sur la figure (5.14) que les pics localisés à -4.5 eV et 0 eV dans la phase gaz sont presque disparus; les états sont distribués d'une façon quasi continue de -5 eV à -1 eV avec une dispersion d'état de -1 eV à 5 eV et aussi l'apparition d'un pic de résonance autour de -12 eV qui nest pas présent dans la PDOS de C(2pz) dans CH_3 libre. On peut dire à ce stade que la principale contribution à la liaison $\text{CH}_3\text{-Ru}$ provient de l'orbitale 2pz. Les autres orbitales participent pour stabiliser cette liaison.

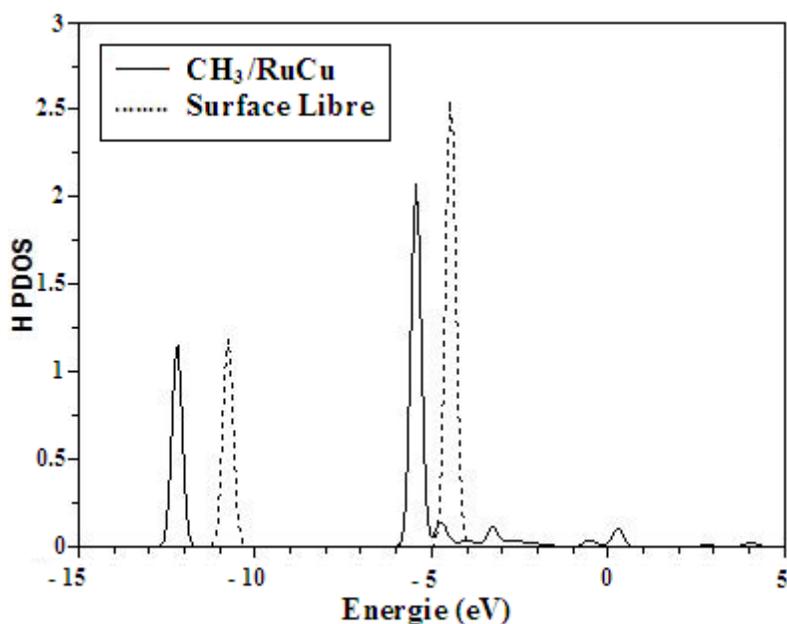


FIGURE 5.12 – PDOS de l'orbitale 1s de H dans CH_3 libre (en pointillés) et $\text{CH}_3/\text{RuCu}(100)$ (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface $\text{RuCu}(100)$ avec adsorbat se trouve à 0 eV.

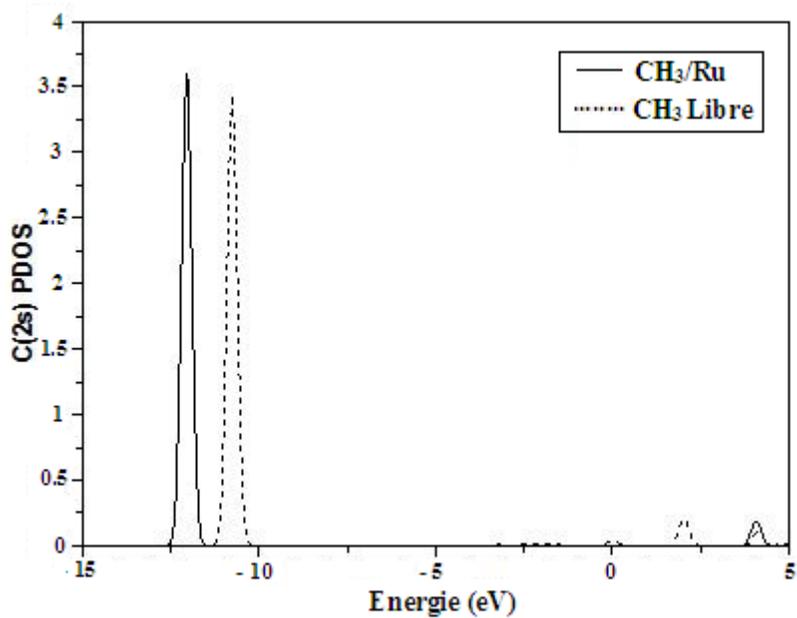


FIGURE 5.13 – PDOS de l'orbitale 2s de C, dans CH_3 libre (en pointillés) et $\text{CH}_3/\text{RuCu}(100)$ (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface $\text{RuCu}(100)$ avec adsorbat se trouve à 0 eV

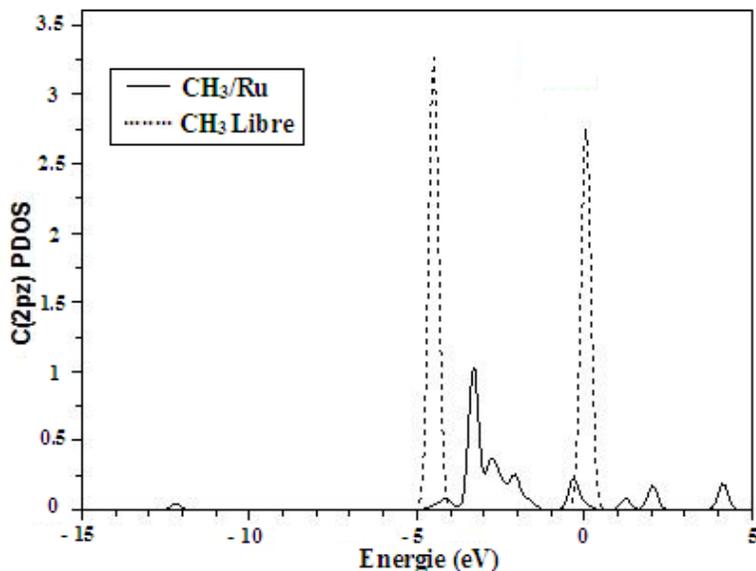


FIGURE 5.14 – PDOS de l'orbitale 2p z de C dans CH_3 libre (en pointillés) et $\text{CH}_3/\text{CuRu}(100)$ (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface $\text{RuCu}(100)$ avec adsorbat se trouve à 0 eV.

5.1.6 Structure électroniques de la surface $\text{RuCu}(100)$

Après avoir analysé la structure électronique du méthyle, nous procédons à l'étude des structures électronique du ruthénium à savoir les états 5s, 5p et 4d.

Orbitale s

On peut remarquer sur la figure (5.15) l'apparition d'un pic à -12.2 eV qui n'est pas présent dans le cas de la surface nue. Ce pic coïncide également avec celui de la PDOS H(1s) voir figure (5.12) et de C(2s) figure (5.13). Ce point laisse dire que l'interaction entre l'adsorbat et la surface a fait apparaître de nouveaux états suite à un transfert d'états de H(1s) et C(2s) vers 4s Ru. On peut aussi noter l'apparition des pics situés à -3.5 eV, 2 eV et au niveau de Fermi qui sont totalement absents dans la surface nue. Ces pics sont également présents dans la PDOS C(pz) voir figure (5.14). Ces pics proviennent d'un mélange entre les états 4s (Ru) et 2pz (C).

Orbitale p

Nous nous contentons de l'analyse de la densité d'états de l'orbitale 4pz de Ru, représentée sur la figure (5.16), parce que les orbitales 4px et 4py n'ont pas subi des modifications importantes. Nous observons l'apparition d'un pic à -12.2 eV qui est due principalement à l'interaction entre les orbitales 1s de l'hydrogène et 2s de carbone et avec l'orbitale 4pz de Ru. Nous observons également l'apparition de nouveaux états localisés à -3.5 eV, -2.5 eV, -2 eV et 0 eV, ces états sont aussi présents

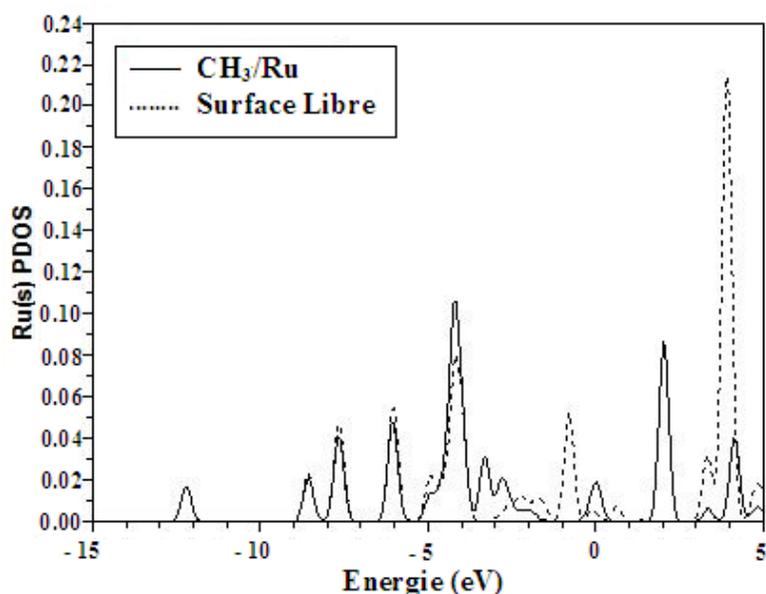


FIGURE 5.15 – PDOS de orbitale s de Ru de surface. La courbe en pointillés est pour la surface RuCu(100) pure et celle en traits continus est pour la surface en liaison avec le CH_3 dans le site apical. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV

dans orbitale 2pz du radical méthyle adsorbé sur la surface RuCu, ces constats témoignent un mélange d'états entre orbitale 2pz du radical méthyle et orbitale 4pz de Ru.

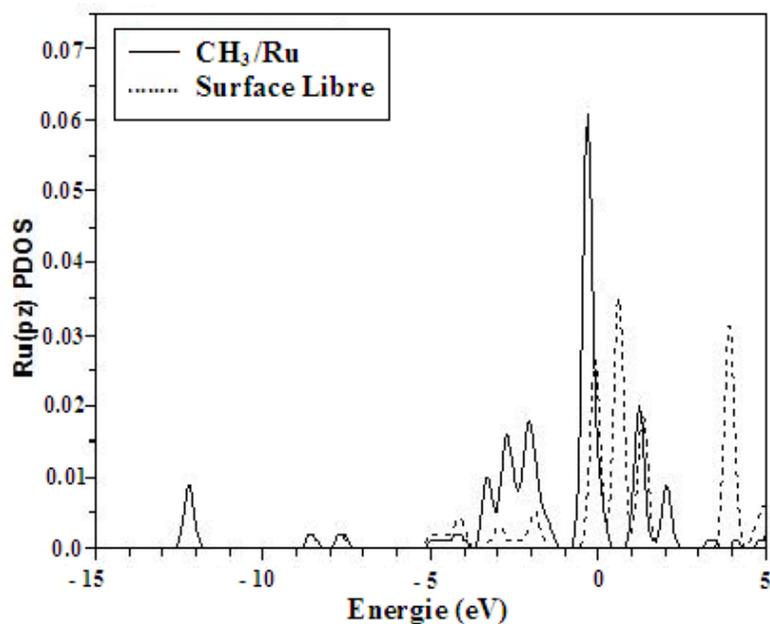


FIGURE 5.16 – PDOS de orbitale pz de Ru de surface. La courbe en pointillés est pour la surface RuCu(100) pure et celle en traits continus est pour la surface en liaison avec le CH_3 dans le site apical. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV

Orbitale d

Nous avons examiné les PDOS des orbitales (dz^2 , dxz) les plus exposées de par leur symétrie pour interagir avec les orbitales de CH_3 . Les orbitales dx^2-y^2 et dxy , dyz contribuent très faiblement à cette interaction, et de ce fait nous n'allons pas les analyser. Nous remarquons sur la figure (5.17) l'apparition d'un nouveau pic localisé à -12.2 eV qui est absent dans la surface nue, comme la PDOS de $\text{Ru}(s, pz)$. Il est clair que ceci provient de l'interaction entre les orbitales $1s$ de l'hydrogène, $2s$ de carbone du radical méthyle et l'orbitale dz^2 de Ru. Nous remarquons aussi l'apparition de nouveaux états à -3.5 eV, au niveau de Fermi, $1,5$ eV et 2 eV, ces états sont aussi présents dans la PDOS pz du radical méthyle adsorbé sur la surface (voir figure 5.11). Cela montre que l'interaction a eu lieu entre l'orbitale $\text{C}(pz)$ et $\text{Ru}(dz^2)$. La figure (5.18) montre la variation de la densité d'états dxz entre le système CH_3/Ru et la surface nue, on peut constater que les deux courbes sont presque similaires avec une petite différence. Il est clair que le pic situé à proximité de niveau de Fermi est élargi avec une diminution d'intensité lorsque le radical est adsorbé sur la surface. On peut l'attribuer à un mélange d'états entre l'orbitale $\text{Ru}(dxz)$ et $\text{C}(pz)$ du radical méthyle.

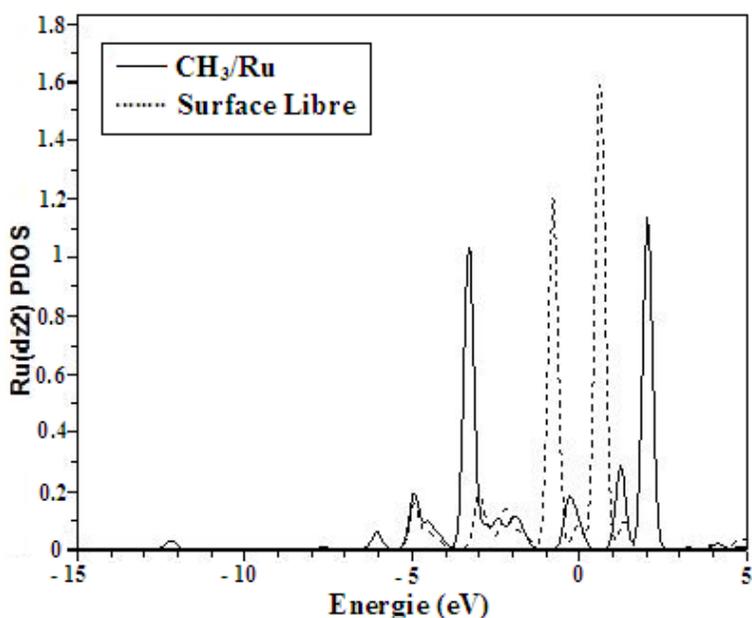


FIGURE 5.17 – PDOS de l'orbitale dz^2 de Ru de surface. La courbe en pointillés est pour la surface $\text{RuCu}(100)$ pure et celle en traits continus est pour la surface en liaison avec le CH_3 dans le site apical. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV

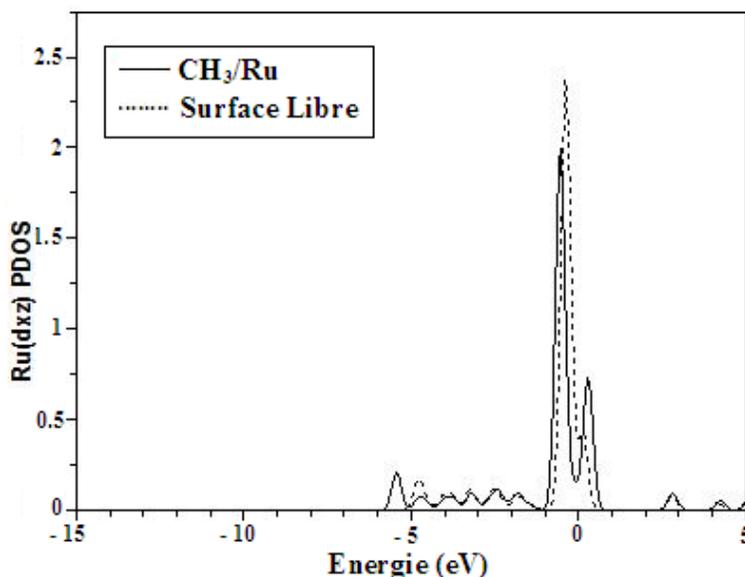


FIGURE 5.18 – PDOS de l'orbitale dxz de Ru de surface. La courbe en pointillés est pour la surface RuCu(100) pure et celle en traits continus est pour la surface en liaison avec le CH_3 dans le site apical. Le niveau de Fermi de la surface RuCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV

5.1.7 Adsorption de H/RuCu(100)

Géométrie, site de préférence et énergie d'adsorption

On a examiné tous les sites de haute symétrie représenté sur la figure (5.19) pour adsorber le fragment H sur la surface bimétallique RuCu(100), les paramètres structuraux et les énergies d'adsorption après la phase d'optimisation sont récapitulés sur le tableau (5.6). On peut remarquer que le site de haute coordination (hollow) stabilise mieux le fragment H avec une énergie de 3.95 eV. Notre résultat concorde avec celui obtenu par Qiuhoung Qi et al. [120] sur la surface PtIr(111) (3.90 eV). On peut remarquer également que la distance H-surface est différente sur tous les sites, pour les sites TRu, TCu la distance optimisée est d'environ 1.61 Å, 1.51 Å respectivement.

Dans le cas où H est adsorbé sur le site Hollow, le calcul a montré que l'hydrogène atomique diffuse selon la diagonale vers l'atome Ru avec une distance Ru-H = 0.95 Å, tandis que dans le cas du site bridge la distance est de 1.14 Å. Ces deux derniers sites ont révélés des énergies d'adsorption de l'ordre de 3.95 eV et 3.91 eV respectivement. Ce comportement est conforme avec les études expérimentales et théoriques de l'adsorption atomique. Qiuhoung et al. [120], ont trouvé des valeurs (1.57 Å), (1.60 Å) pour les sites top Pt, top Ir respectivement dans leurs calculs DFT-slab sur l'adsorption de l'hydrogène sur la surface bimétallique PtIr. Ils ont aussi constaté une augmentation de la distance entre l'hydrogène adsorbé sur les sites de haute coordination et les atomes de la surface par rapport au site apical.

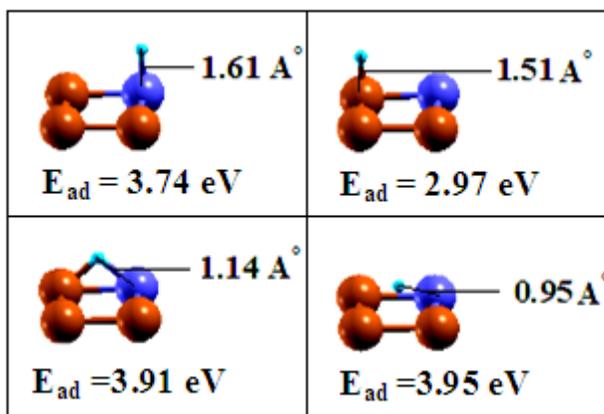


FIGURE 5.19 – Différents sites d'adsorption possibles pour l'hydrogène sur une surface RuCu(100)

Site d'adsorption	Énergie d'adsorption (eV)	d H-surface (Å)
topRu	3.74	1.61
topCu	2.97	1.51
bridge	3.91	1.14
hollow	3.95	0.95

TABLE 5.6 – Energies d'adsorption et paramètres structuraux de l'hydrogène adsorbé sur la surface de Ru(100)

Structures électroniques de H en site top Ru

Nous remarquons sur la figure (5.20), que la PDOS de l'hydrogène adsorbé sur la surface est fortement modifié, le pic situé au niveau de Fermi est déplacé vers les basses énergies de 4 eV avec une diminution de l'intensité, et des états distribués de façon quasi continue entre -1.5 eV et -3 eV. Ceci s'explique par la forte interaction entre l'orbitale 1s de H et les orbitales 5s, 4p_z, 4d_{z²}. On peut remarquer aussi l'apparition d'un pic situé à 2.5 eV qui était totalement absent dans le fragment libre, ce pic résulte d'un léger mélange des états de H avec ceux du Ru.

Structures électroniques de H en site Hollow

Sur la figure (5.21), nous présentons la PDOS de l'hydrogène correspondant à H/RuCu et H libre. On peut remarquer après l'adsorption que l'évolution de la PDOS est presque similaire à celle du site TRu. La seule différence cette fois-ci est que le pic situé au niveau de Fermi est divisé en plusieurs pics localisés en -6.5 eV, -5.5 eV, -4.5 eV, -3.5 eV, -2.5 eV et -1.5 eV. On peut les expliquer par une interaction entre les orbitales 1s de H et les orbitales 5s 4p 4d de Ru comparé à la PDOS du site TRu.

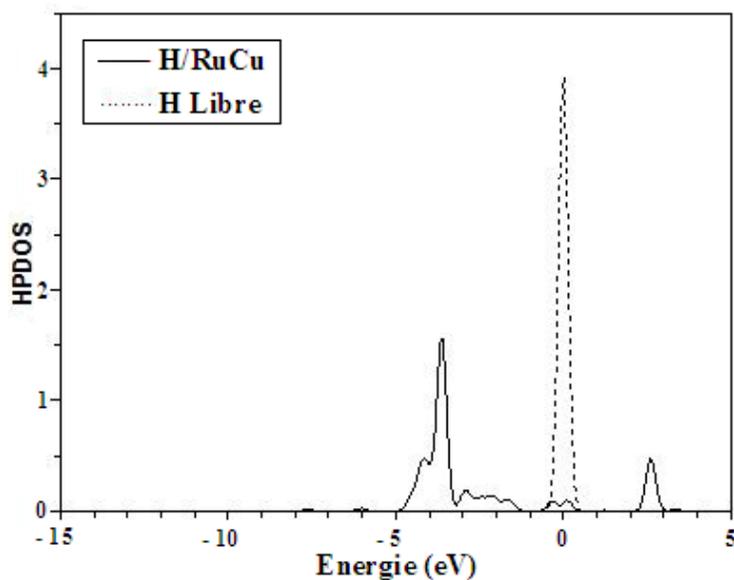


FIGURE 5.20 – PDOS de l'orbitale 1s de H en site topRu (en trait continu) et H libre (en pointillés). Le niveau de Fermi de la surface RuCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV.

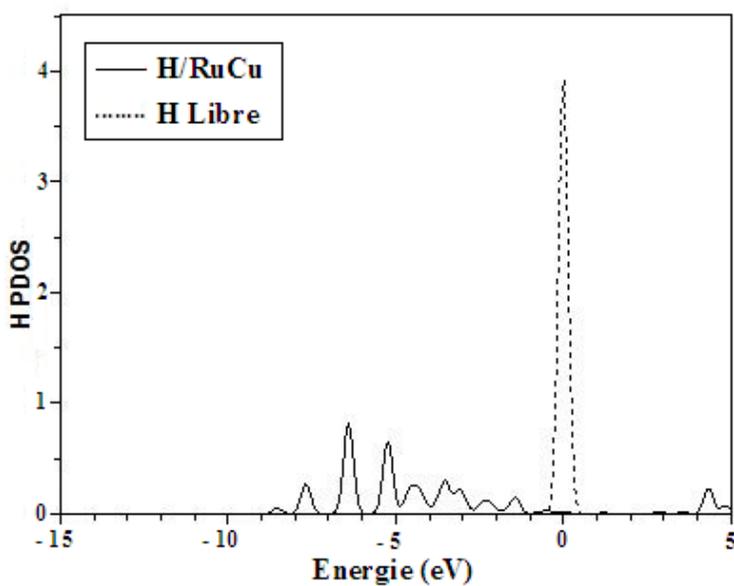


FIGURE 5.21 – PDOS de l'orbitale 1s de H en site Hollow (en trait continu) et H libre (en pointillés). Le niveau de Fermi de la surface RuCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV.

Structure électronique de Ru pour H en site top

Dans cette partie, on s'est contenté par l'examen des PDOS des orbitales (s , p_z , et d_{z^2}) de Ru, parce que elles ont subis des modifications suite à l'adsorption du fragment H.

Orbitale 5s

La PDOS de 5s de Ru représentée sur la figure (5.22) a subi des modifications notamment l'augmentation du pic situé à -4.2 eV et l'apparition de deux pics situés aux alentours du niveau de Fermi ainsi qu'à 2.5 eV.

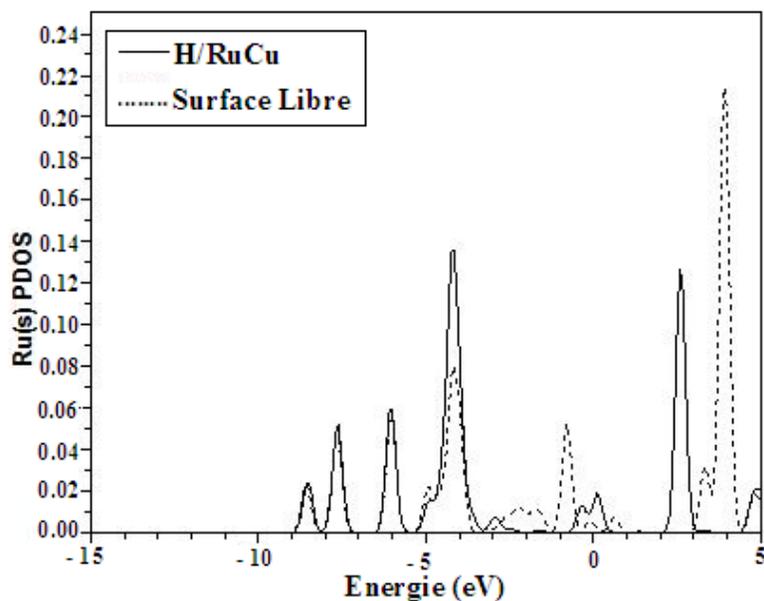


FIGURE 5.22 – PDOS de l'orbitale s de Ru : H en site TRu. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.

Orbitale 5p

Sur la figure (5.23), nous trouvons que la densité des états pz correspondant à H en site apical est nettement modifiée par rapport à celle de la surface nue, nous observons que les pics situés à -3 eV, -2 eV et au niveau de Fermi augmentent en intensité et en largeur, on note aussi l'apparition de nouveaux pics à -3.5 eV et à 2.5 eV, Ce sont de nouveaux états électroniques issus de l'interaction avec les états 1s de H.

Orbitale 4d

La figure (5.24) représente la PDOS de la bande dz^2 , nous remarquons que la bande de la surface avec l'hydrogène est différente à celle de la surface libre, l'interaction de cette bande avec celle de l'hydrogène induit un pic intense à -3.5 eV de plus on aperçoit une distribution d'états quasi continue entre -5 eV et -4 eV, en revanche l'augmentation de l'intensité du pic situé au niveau de Fermi dénote une forte interaction entre l'hydrogène et la bande dz^2 de Ru.

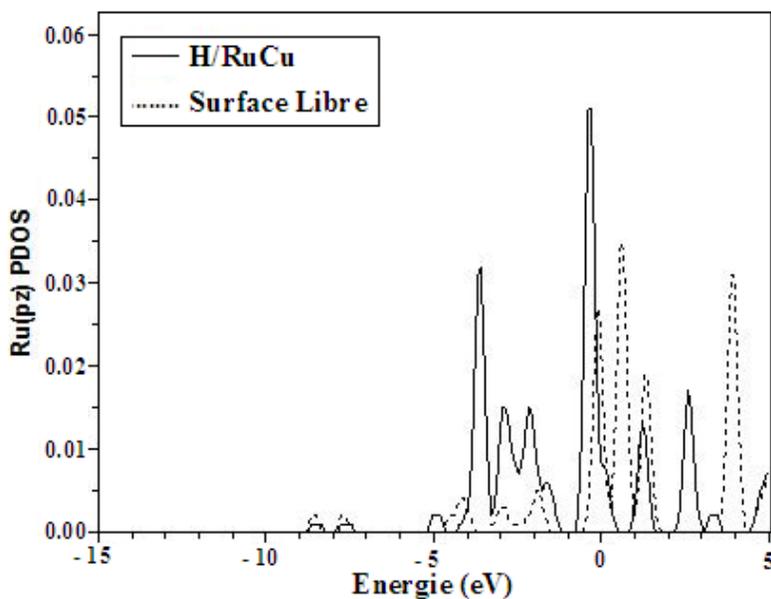


FIGURE 5.23 – PDOS de l'orbitale p_z de Ru : H en site topRu. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.

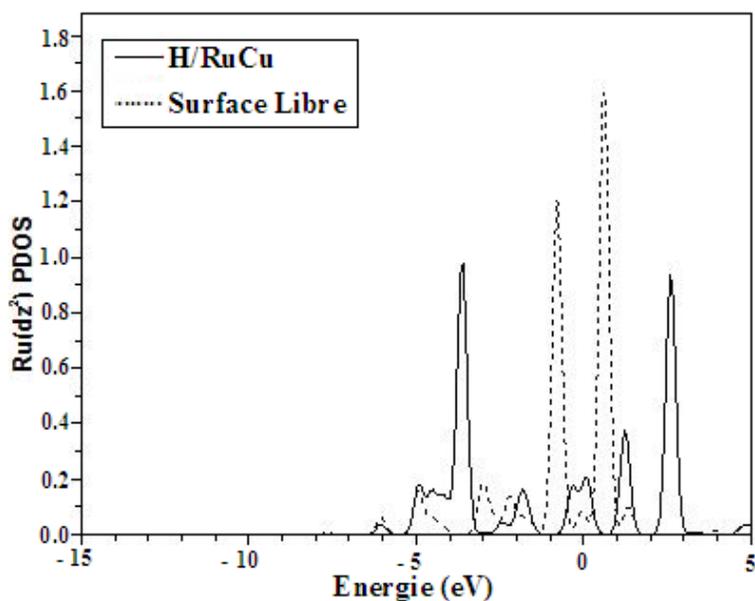


FIGURE 5.24 – PDOS de l'orbitale dz^2 de Ru : H en site topRu. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.

Structure électronique de Ru pour H en site hollow

Orbitale 5S

En examinant la PDOS de la figure (5.25-a) correspondant à H en site hollow, nous remarquons quelle a changé après l'adsorption, ce changement est caractérisé par : le déplacement du pic situé

à 4,8 eV vers les basses énergies suivi par une diminution en intensité, la diminution de l'intensité du pic situé à -0,8 eV et l'augmentation de l'intensité du pic situé à -7 eV. Ce changement s'explique par un mélange entre les états de l'orbitale 5s de Ru et les états de l'orbitale 1s de H.

Orbitale 5p

Les figures (5.25-b, 5.25-c, 5.25-d) représentent les PDOS des orbitales px, py et pz respectivement pour H en site hollow. Nous remarquons que, ces orbitales sont fortement modifiées lorsque nous les comparons à ceux de la surface nue. L'interaction de ces derniers avec l'hydrogène induit des pics à -5 et -6,5 pour l'orbitale pz et à -7,8 eV, -6,5 eV et 1,2 eV pour l'orbitale py. Nous notons aussi un déplacement et une diminution en intensité de quelques pics pour les 3 orbitales (px, py, pz). Nous notons que, les orbitales px, py ne sont pas modifiées lorsque H est adsorbé en top Ru, en raison de leurs symétrie.

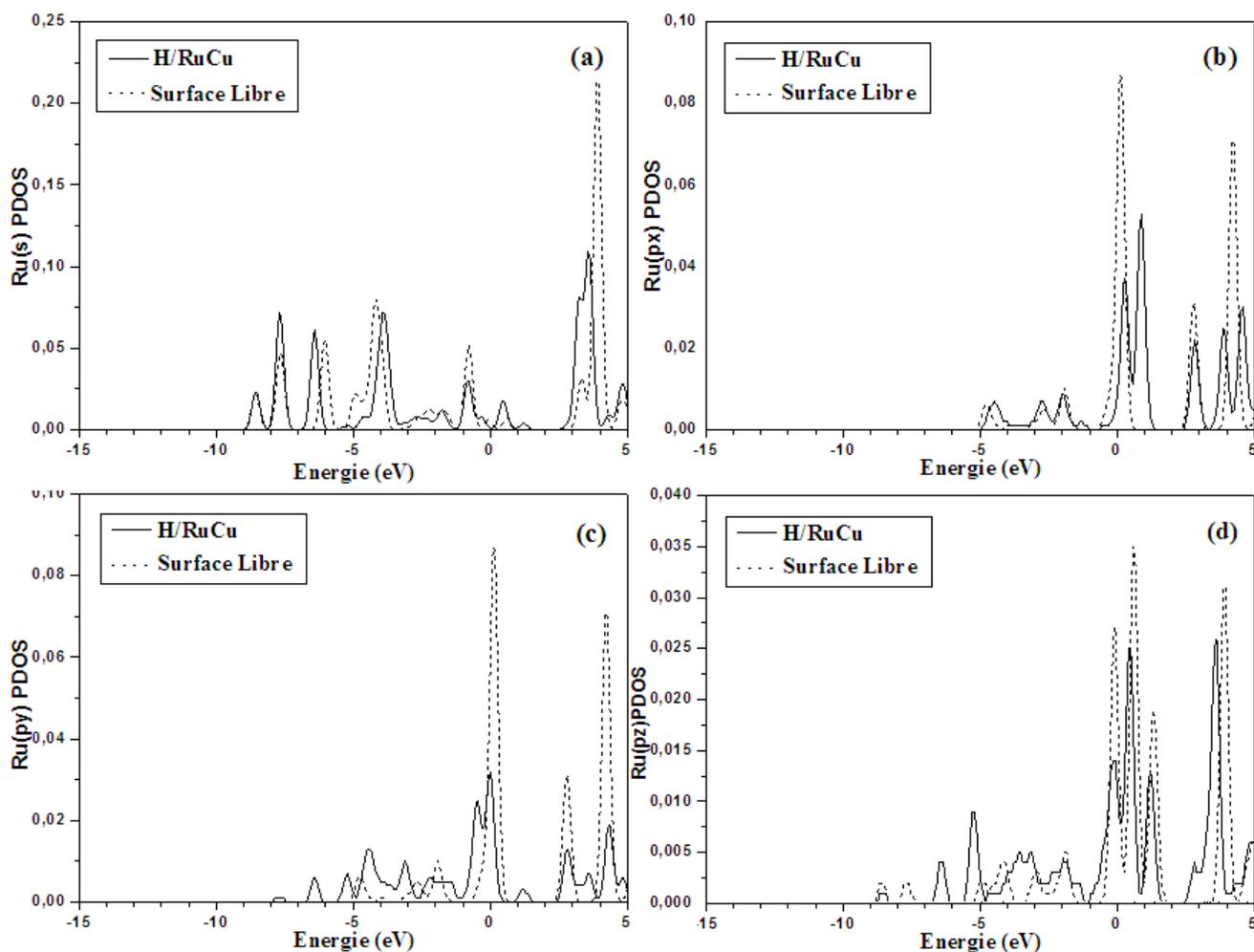


FIGURE 5.25 – PDOS de l'orbitale pz de Ru : H en site hollow. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.

Orbitale 4d

Sur la figure (5.26) nous représentons les PDOS des orbitales d de Ru qui interagissent avec l'orbitale H(1s). Quand H est en site hollow, nous observons une forte modification de la structure électronique de l'orbitale dxy voir figure (5.26-a), traduit par l'apparition de plusieurs nouveaux pics situés à -3,2 eV, -2 eV, 0,2 eV et 4 eV et une diminution en intensité des pics de cette orbitale. Ces changements dus à un mélange entre les états de l'hydrogène et l'orbitale dxy, par contre les orbitales dyz, dz², dx²-y² sont légèrement modifiées par l'adsorption de l'hydrogène voir les figures (5.27-b, 5.27-c, 5.27-d).

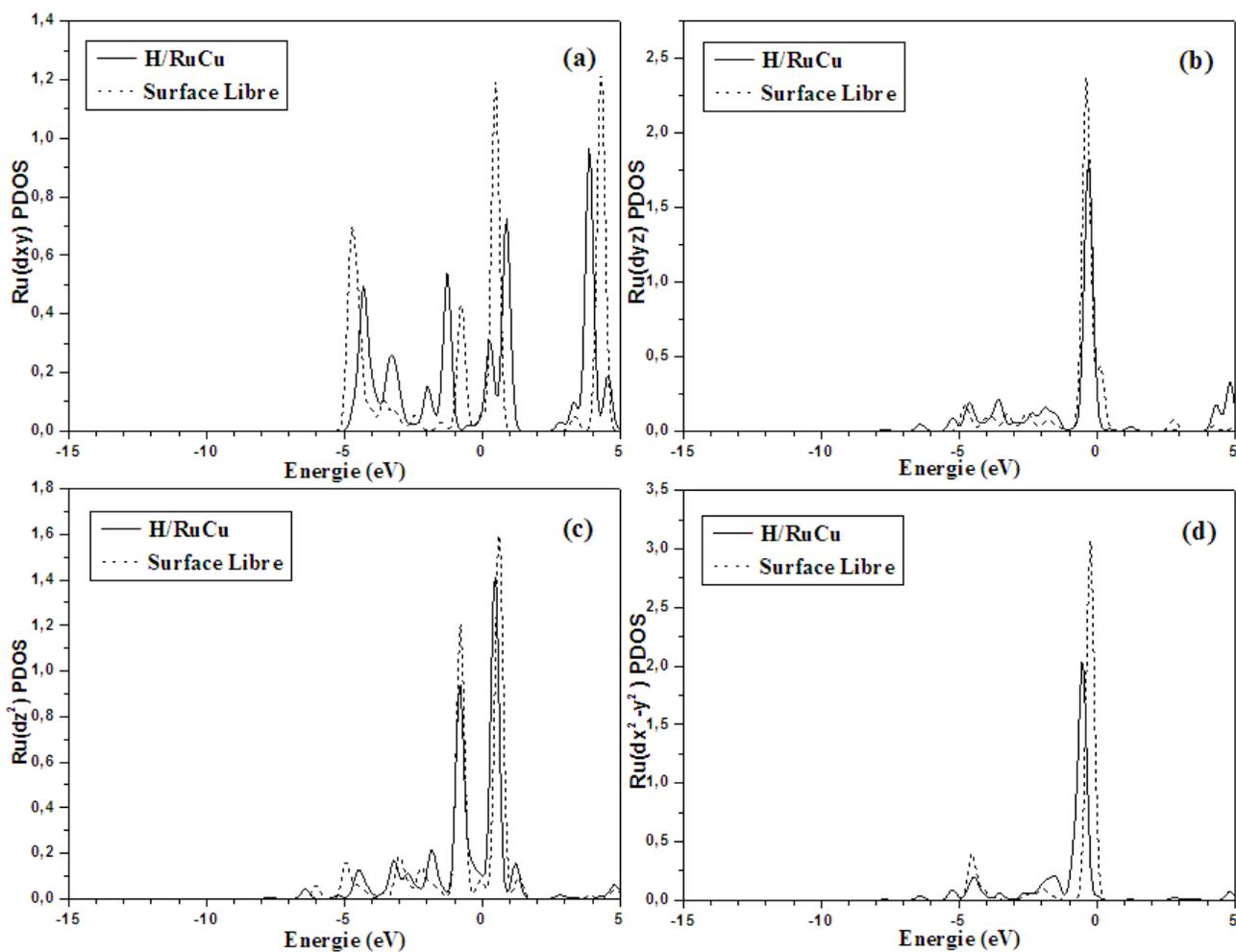


FIGURE 5.26 – PDOS de l'orbitale pz de Ru) : H en site hollow. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.

5.1.8 Coadsorption de CH₃ et H/RuCu(100)

La coadsorption est en effet joue un rôle important pour comprendre le processus de la dissociation du méthane.

La coadsorption du méthyle avec l'hydrogène permet d'évaluer la variation d'énergie d'adsorption dans la réaction de dissociation de CH₄, nous avons calculé cette variation d'énergie d'adsorption (E_{ads}) de la réaction à partir de l'équation suivante :

$$-E_{ads} = E_{CuRu} + E_{CH_4} - E_{slab} - E_{(CH_3+H)/CuRu} \quad (5.1)$$

Géométrie, site de préférence et énergie d'adsorption

Dans cette partie on a exploité les résultats obtenus dans la section précédente pour étudier la coadsorption des fragments CH₃ et H, autrement dit, les sites de préférences de ces derniers sont top Ru et hollow respectivement. Pour cette raison on a procédé à la coadsorption des deux fragments sur les mêmes sites.

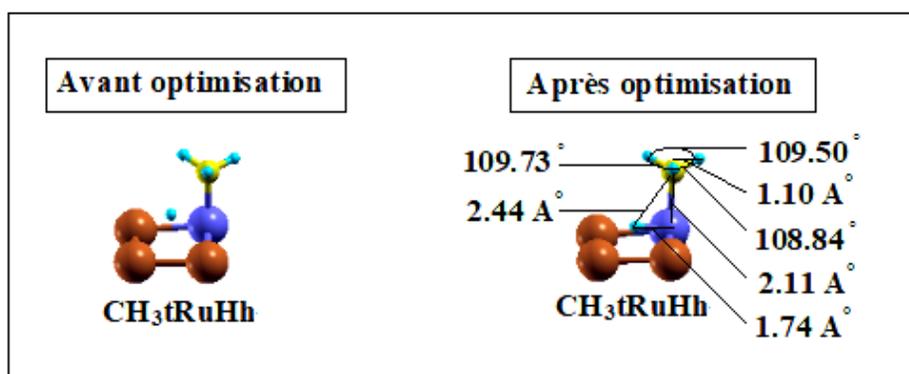


FIGURE 5.27 – Coadsorption des fragments CH₃ et H sur la surface RuCu(100)

Dans le tableau (5.7), nous présentons les paramètres géométriques de CH₃ et H et la variation de l'énergie d'adsorption pour la réaction dissociative de CH₄ en CH₃+H.

site de coads	E_{dis} (eV)	d C-Ru(Å)	H-Ru(Å)	C-H(Å)	C-H(CH ₃)(Å)	H-C-H(degré)
CH3tRuHh	0.01	2.11	1.74	2.44	1.10	108.84, 109.50, 109.73

TABLE 5.7 – Variation de l'énergie d'adsorption (E_{dis} (eV)) pour l'adsorption dissociative et paramètres structuraux des fragments CH₃ et H sur la surface RuCu(100)

Nous remarquons que l'énergie d'adsorption est positive. Ceci signifie que les fragments CH₃ et H sont stables. Nous constatons aussi que les paramètres géométriques de CH₃ sont modifiés par rapport à CH₃ adsorbé seul sur la surface RuCu(100), les trois angles du méthyle sont différents

108.84° , 109.50° , 109.73° , par contre la liaison entre le carbone et l'hydrogène n'a pas été modifiée (1.10 \AA). La distance verticale entre l'atome de carbone de CH_3 et Ru (2.11 \AA) est supérieure à celle de méthyle adsorbé seul (2.08 \AA) sur la surface. Ceci peut être expliqué par une forte interaction répulsive entre le méthyle et l'hydrogène coadsorbés qui s'est traduit au niveau du méthyle par un léger déplacement par rapport au site TRu, voir la figure (5.27).

5.1.9 Structure électroniques de Ru de surface

5.1.10 Orbitale 5s

L'analyse des densités d'états montre que la PDOS s de Ru a un aspect très proche de celui de CH_3 adsorbé seul sur la surface RuCu(100) voir figure (5.28). La seule différence qu'on peut tirer est le décalage des deux pics situés à -6 eV , -7.8 eV vers les basses énergies. Celle-ci se caractérise par l'apparition d'un pic à -12 eV . La position de ce pic est au même endroit que celle des PDOS de l'orbitale 1s des hydrogènes et de l'orbitale 2s du carbone dans le méthyle (5.12, 5.13). On peut dire que la résonance à -12 eV est due essentiellement à un mélange d'état entre l'orbitale s de Ru et les orbitales C(2s) et H(1s) de CH_3 . Donc, dans le cas considéré ici, l'interaction CH_3 -surface domine l'interaction H-surface.

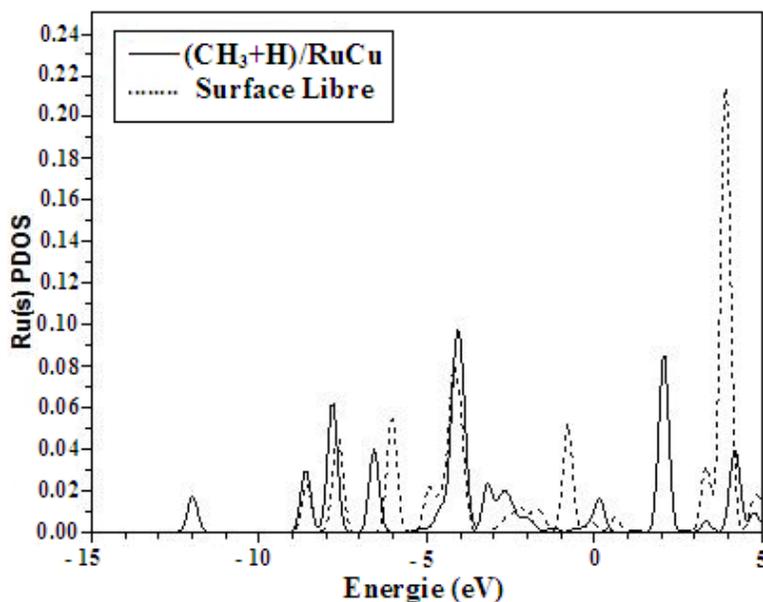


FIGURE 5.28 – PDOS de l'orbitale s de l'atome Ru sous CH_3 . La courbe en pointillé est pour la surface Ru(100) pure et celle en trait continu pour la surface en liaison avec CH_3+H . Le niveau de Fermi de la surface RuCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV

5.1.11 Orbitale 5p

Sur la figure (5.29), nous présentons l'évolution des densités d'états de l'orbitale pz de Ru avant et après la coadsorption des fragments CH_3 et H. On peut remarquer que la forme de la PDOS pz de Ru est presque similaire à celle de CH_3/CuRu voir figure (5.16). On note juste la disparition du pic situé à -3.5 eV et l'apparition de deux pics situés à -5.5 eV et -6.5 eV. On peut remarquer également l'apparition d'un pic à -12 eV suite à l'interaction entre l'orbitale pz de Ru et les orbitales C(2s) et H(1s) de CH_3 .

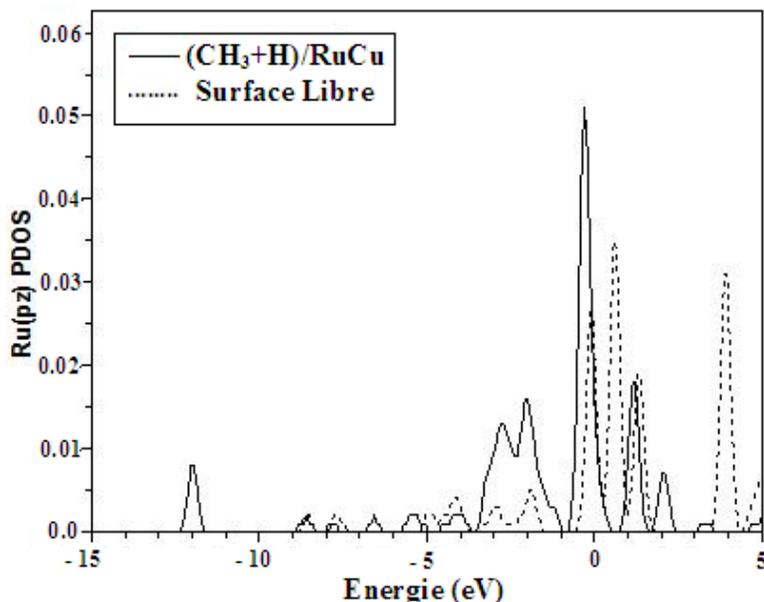


FIGURE 5.29 – PDOS de l'orbitale pz de l'atome Ru sous CH_3 . La courbe en pointillés est pour la surface Ru(100) pure et celle en trait continu pour la surface en liaison avec CH_3+H .

5.1.12 Orbitale 4d

Nous avons présenté, sur la figure (5.30), les densités d'états de deux systèmes : $\text{CH}_3+\text{H}/\text{RuCu}$ et la surface nue. On peut observer que le comportement de la PDOS de la bande d par rapport à celle de $\text{CH}_3/\text{RuCu}(100)$ est presque inchangée (5.17), On peut constater que le pic situé à -6 eV s'est déplacé de 0.5 eV vers les basses énergies, avec diminution de l'intensité du pic situé à -5 eV. On note aussi que le pic situé au niveau de Fermi est divisé en deux pics. Ces changements montrent que l'interaction CH_3 -surface est dominante par rapport à celle H-surface.

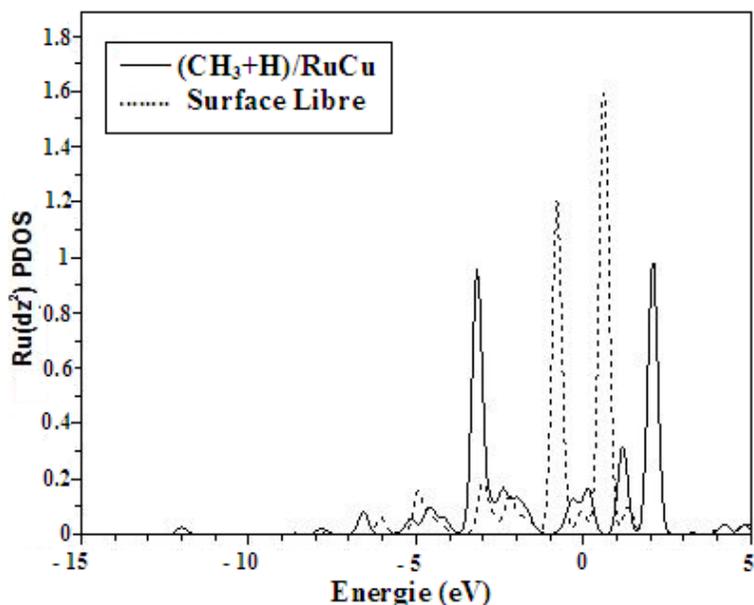


FIGURE 5.30 – PDOS de l'orbitale p_z de l'atome Ru sous CH_3 . La courbe en pointillé est pour la surface Ru(100) pure et celle en trait continu pour la surface en liaison avec CH_3+H .

5.1.13 Dissociation du méthane sur la surface RuCu(100)

Notre objectif est de déterminer le chemin réactionnel qui permet la rupture d'une liaison C-H de $\text{CH}_4/\text{RuCu}(100)$, i.e. de trouver le chemin d'énergie minimale permettant de passer d'une configuration initiale à une autre configuration finale. Ceci est réalisé via l'algorithme Nudged Elastic Band (NEB) [126] qui est une technique permettant de trouver des états de transition (et les barrières d'énergie correspondante) entre des états initiaux et finaux donnés. Il résume une interpolation entre les images intermédiaires. La méthode est construite sur une chaîne "d'images" du système reliant l'état initial adsorbé à l'état dissocié. Nous utiliserons l'implémentation ASE (Atomic Simulation Environment) de Dacapo pour le NEB.

Le parcours de hydrogénation du CH_4 sur la surface RuCu(100), est composé de trois étapes fondamentales, la première est l'adsorption du méthane gazeux sur la surface représentant l'état initial. 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 reproduire le chemin réactionnel allant de l'état initial à l'état final, i. e. le passage de $\text{CH}_4/\text{RuCu}(100)$ à $(\text{CH}_3+\text{H})/\text{RuCu}(100)$.

La structure la plus stable est choisie comme état initial, le CH_4 étant adsorbé sur le site top Ru, la distance entre l'atome de carbone et l'atome d'hydrogène est d'environ 1.117 Å. Il est ensuite dissocié en CH_3 et H avec la rupture de la liaison C-H. Les caractéristiques de l'état de transition voir figure (5.31) sont les suivantes : l'atome de H activé est à une distance de 1,63 Å du carbone.

Les longueurs de liaison C-H sont de 1,06 Å. La distance C-Ru est de 2,72 Å. La distance Ru-H pour l'atome H activé est de 1,61 Å. Les angles de méthyle H-C-H sont 109,62°, 109,17° et 110,08°.

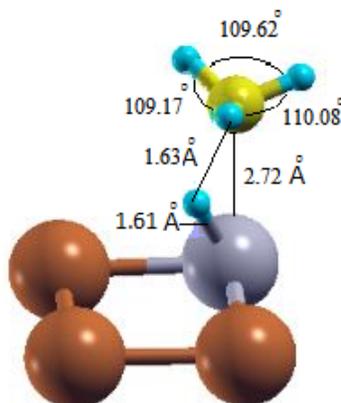


FIGURE 5.31 – Paramètres de l'état de transition de $\text{CH}_4 \mapsto \text{CH}_3 + \text{H}$ sur la surface RuCu(100).

L'énergie d'activation pour cette réaction est d'environ 0,96 eV figure (5.32). Cette barrière énergétique est en accord qualitatif avec les résultats obtenus pour le Ru pur (0001) de Ciobîca et al. [27], pour le Cu pur (100) de He et al. [31] et pour les métaux alliés Ni-Cu (111) [8] et Rh-Cu (111) [34].

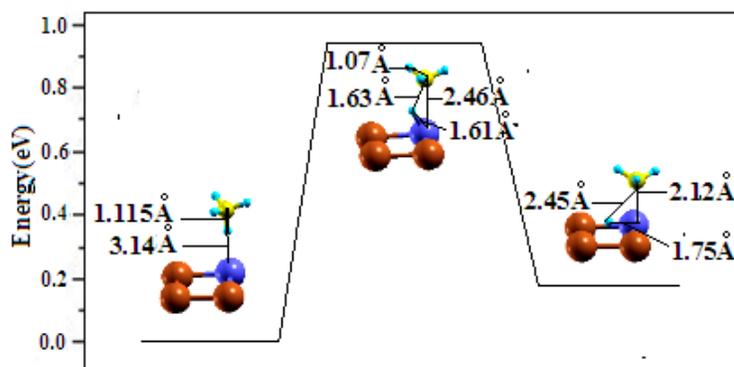


FIGURE 5.32 – Courbe dévolution énergétique du chemin réactionnel pour la dissociation de CH_4 sur RuCu(100) à partir de la configuration initiale T1

5.1.14 Cadsorption de CH_2 et H/RuCu(100)

Pour la dissociation de CH_3 , l'état final la plus stable est obtenue, lorsque les fragments CH_2 et H sont coadsorbés sur les sites bridges adjacents, l'énergie d'adsorption dissociative est de 2.44 eV. La dissociation de CH_3 est endothermique avec une énergie de réaction de 0.22 eV. Pour cette configuration, la structure géométrique de méthylène est légèrement différente par rapport au CH_2

adsorbé seul sur la surface. Les paramètres structuraux de cette configuration sont : la liaison C-H est de 1.10 Å, la distance entre CH₂ et l'hydrogène activé est de 2.39 Å.

5.1.15 Dissociation du CH₃ sur la surface RuCu(100)

Pour la déshydrogénation de CH₃ sur la surface RuCu(100), le méthyl adsorbé sur le site bridge est choisi comme état initial de la dissociation figure (5.33), puis CH₃ se dissocie en CH₂ et H avec la rupture de la liaison C-H. A l'état de transition, la liaison entre l'atome H actif et l'atome C s'étire jusqu'à 1.73 Å. Le groupe CH₂ reste stable sur le site bridge tandis que l'atome de l'hydrogène actif se déplace vers le site bridge adjacent. Cette réaction élémentaire doit surmonter la barrière d'énergie de 0.63 eV.

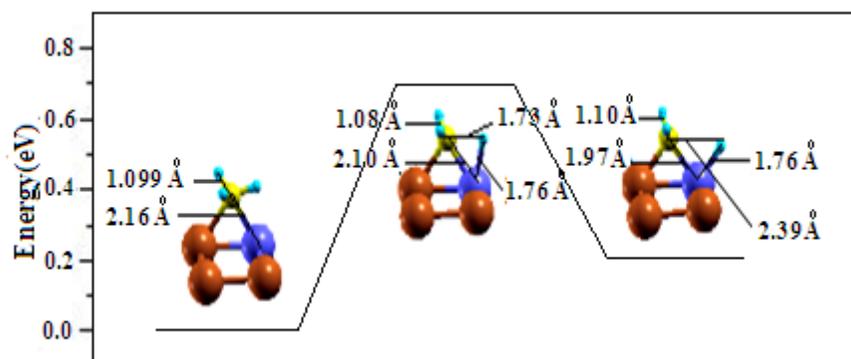


FIGURE 5.33 – Courbe dévolution énergétique du chemin réactionnel pour la dissociation de CH₃ sur RuCu(100)

5.1.16 Adsorption de CH₂/RuCu(100)

Pour le méthylène, les résultats montrent que son site d'adsorption préféré est le bridge avec l'énergie d'adsorption de 4.64 eV, suivi du site top Ru avec une énergie de 4.55 eV. En site bridge, le CH₂ interagit avec les atomes de Ru et Cu adjacents pour former deux liaisons Ru-C et Cu-C d'une longueur de 1,99 Å et 2,05 Å respectivement. La longueur de la liaison C-H est 1,13 Å, qui est proche de celui en phase gaz (1,12 Å). Cependant, l'angle H-C-H passe de 108,03° en phase gazeuse à 114.68°, ce qui suggère que CH₂ est déformé après son adsorption.

5.1.17 Coadsorption de CH et H/RuCu(100)

L'état final le plus stable de la réaction d'hydrogénation de CH₂ est obtenu quand les produits CH et H sont coadsorbés sur les sites bridges adjacents séparés par l'atome Ru, suggérant une répulsion entre eux, l'énergie d'adsorption dissociative sur la surface RuCu est de 4.3 eV. La réaction

de dissociation du méthylène est endothermique avec les paramètres structuraux suivants; les distances C-Ru, H-Ru et C-H activé sont 1.82 Å , 1.70 Å, 2.53 Å respectivement.

5.1.18 Dissociation du CH₂ sur la surface RuCu(100)

Pour la dissociation de CH₂ sur la surface RuCu(100), le méthylène adsorbé en site bridge c-à-d entre les atomes Ru et Cu est sélectionné comme état initial. La scission de la liaison C-H génère CH et H co-adsorbés sur les sites bridges adjacents de la surface RuCu (100). Dans l'état de transition figure(5.34), la distance entre CH et H activé est 1.42 Å. Ensuite, le H dissocié se dirige vers le site bridge adjacent. La réaction de dissociation de CH₂ en CH+H est endothermique avec une énergie de réaction de 0.21 eV. Sa dissociation se fait à une hauteur d'énergie de 1.04 eV.

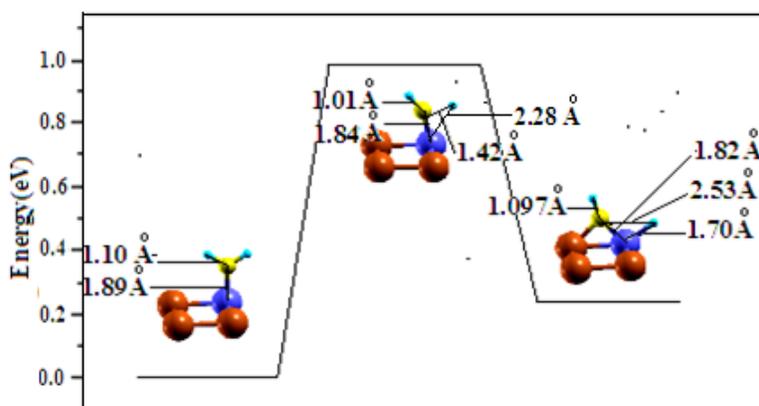


FIGURE 5.34 – Courbe dévolution énergétique du chemin réactionnel pour la dissociation de CH₂ sur RuCu(100)

5.1.19 Adsorption de CH/RuCu(100)

Le site hollow (H) de la surface RuCu(100) est le plus favorable pour l'adsorption de fragment CH et l'énergie d'adsorption correspondante est de 6,9 eV. Sur ce site, le CH interagit avec quatre atomes formant la cellule unitaire de la surface; la longueur de liaison entre les atomes du métal et le carbone est 1,98 Å. La liaison C-H est perpendiculaire à la surface RuCu(100) avec une longueur C-H de 1,10 Å.

5.1.20 Adsorption de C/RuCu(100)

Le carbone atomique possède l'énergie d'adsorption la plus importante parmi toutes les espèces adsorbées. Il préfère s'adsorber au milieu du carré qui forme la cellule élémentaire de la surface. Son énergie d'adsorption est de 1 eV plus stable que les autres sites de surface. Cela peut être

facilement interprété par le nombre de coordination du carbone atomique est plus élevé à ce site de surface. Les distances C-Ru, C-Cu et C-surface sont 1,87 Å, 1,97 Å et 0,55 Å respectivement.

5.1.21 Coadsorption de C et H/RuCu(100)

L'énergie de réaction est de 0,19 eV, moins endothermique que sur les catalyseurs Cu(100) et Ru(0001) [31,27]. L'énergie d'adsorption dissociative du CH en C et H est de 6,71 eV. Le carbone atomique et l'hydrogène ont une géométrie similaire que celle de C et H adsorbés seuls. La distance C-H est de 3,14 Å.

5.1.22 Dissociation de CH sur la surface RuCu(100)

L'état final de la déshydrogénation du CH, configuration co-adsorbée la plus stable est défini via l'énergie d'adsorption dissociative des espèces sur la surface RuCu(100). On a utilisé la relation (5.1) pour calculer cette énergie d'adsorption dissociative de radical CH en C et H.

La configuration du méthyn CH chimisorbé sur le site hollow est choisie comme configuration initiale, tandis que l'état final est défini par le carbone C et l'hydrogène H adsorbés sur les sites hollow et top Ru respectivement. A l'état de transition TS, représenté sur la figure (5.35), la liaison C-H activée est de 1,97 Å, le méthyn activé est presque parallèle à la surface. Les paramètres calculés ont les distances H-Ru, C-Ru égales à 1,45 Å et 0,73 Å respectivement. La déshydrogénation de méthyn en C et H nécessite une énergie d'activation de 0,88 eV. Cette valeur est meilleure que 1,39 eV trouvée sur la surface Cu(100) par He et al. [31] qui est 1,11 eV dans la surface Ru [27]. Ceci indique qu'il y a un effet de synergic entre le cuivre et le ruthénium, qui a amélioré les performances catalytiques de la surface RuCu(100) pour la dissociation de méthyn. Ceci concorde avec les études antérieures sur le Ni-Cu(111) [8] et NiPd(111) [21].

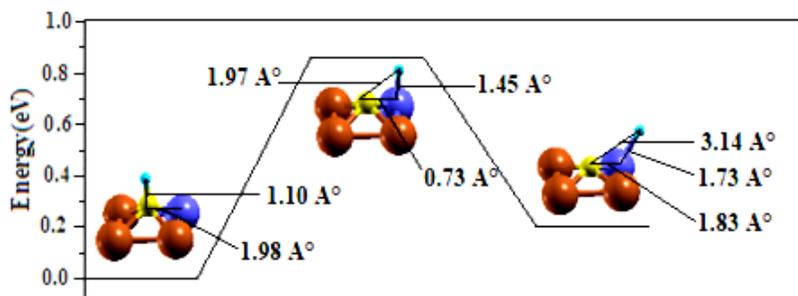


FIGURE 5.35 – Courbe dévolution énergétique du chemin réactionnel pour la dissociation de CH

Nos résultats montrent que la dissociation de $\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} + \text{H}$ est une étape limitante dans le processus de la déshydrogénation du méthane sur la surface RuCu (100). Alors que les surfaces à base d'alliage Ni-Cu(111) [8] et Rh-Cu(111) [34] ont montré que la dissociation du fragment

CH est une étape limitante avec des barrière d'énergie 1,54 eV et 1,49 eV respectivement. En outre, les énergies de réactions du CH_4 , CH_3 , CH_2 et CH sont moins endothermiques que celles indiquées par les études connexes [8,32,34]. Sur la base de l'analyse ci-dessus des barrières, on peut dire que, sur la surface RuCu(100), la déshydrogénation du CH_2 est l'étape déterminante dans le processus de dissociation de CH_4 . C'est-à-dire que les espèces CH_2 et H_2 sont les plus abondants des fragments CH_X dans la dissociation de la molécule CH_4 sur catalyseur RuCu(100). D'autre part, le catalyseur RuCu(100) peut aussi conduire à une réduction du dépôt de carbone dans la réaction de dissociation de CH_4 . En outre, les résultats thermodynamiques et cinétiques montrent aussi la déshydrogénation du CH_4 sur la surface RuCu (100) est très favorable. D'après l'analyse ci-dessus, comparativement aux travaux fournis par la littérature sur les alliages bimétalliques à base de cuivre [8,31,34,36], la surface RuCu(100) a réduit notablement les barrières d'activation et les réactions sont devenues moins endothermiques dans le processus de la déshydrogénation du CH_4 . Par conséquent, on peut dire que la surface RuCu(100) présente une bonne performance catalytique pour la dissociation du CH_4 . De plus, l'atome Ru peut constituer un centre de réaction actif pour la dissociation du CH_4 qui pourrait être considéré comme le centre de nucléation pour la croissance du graphène [8]. Ce résultat est cohérent avec les données expérimentales [129], montrant que les alliages bimétalliques à base de cuivre et de ruthénium sont un système efficace pour de nombreuses réactions catalytiques dont la déshydrogénation du méthane.

5.2 Adsorption de CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH et H sur la surface WCu(100)

Dans cette partie, nous avons étudié l'adsorption des espèces CH_X ($X = 4,3,1, 0$) et H sur les sites de haute symétrie de la surface bimétalliques tungstène-cuivre W-Cu (100). Nous avons également calculé les paramètres structuraux et les énergies d'adsorption sur la surface Cu(100). Pour adsorber le méthane en top (W, Cu), nous avons considéré les orientations géométriques désignées par TA (A : W, Cu) étiquette à laquelle nous avons ajouté le nombre (de 1 à 3) d'atomes d'hydrogène pointant vers la surface, il y a six configurations présentées sur la figure (5.32). Le processus de co-adsorption de $\text{CH}_x + \text{H}$ ($x = 0-3$), ainsi que les états de transition correspondant à la dissociation méthane ont été étudiés.

5.2.1 Adsorption de CH_4 /WCu(100) et Cu(100)

Énergie d'adsorption et structure géométrique de CH_4 /WCu(100)

On peut voir sur le tableau (5.8), à partir des valeurs des énergies d'adsorption, que l'interaction du méthane avec la surface WCu(100) est plus importante que sur la surface Cu(100), avec un changement des énergies d'adsorption $T2W > T3W > T1W$, c-a-d, la surface W-Cu(100) a mieux

stabilisé la molécule. L'analyse des paramètres structuraux montre que la molécule n'est pratiquement pas affectée sur la surface Cu(100), tandis que, sur la surface W-Cu (100), la molécule a subi des changements, comparée au méthane en phase gaz. En fait, les distances angulaires de liaison entre les deux atomes d'hydrogène et le carbone sont affectés. L'angle le plus ouvert est obtenu pour la configuration lorsque les deux atomes H pointent vers la surface ou vers le vide, tandis que les plus fermés sont obtenus lorsqu'un atome d'hydrogène est orienté vers la surface et l'autre vers le vide (voir tableau 5.8 et figure 5.36). Un changement similaire est également remarqué sur la distance C-W. Cela dépend de l'énergie d'adsorption, c'est-à-dire la distance C-W diminue lorsque l'énergie d'adsorption augmente. La distance la plus courte est obtenue pour la configuration T2W avec 2,6 Å, bien inférieure à 3,81 Å trouvée dans la même configuration, sur la surface Cu(100). Les liaisons C-H pour les atomes H orientés vers la surface sont plus long de 0,028 Å par rapport au méthane libre suggérant une attraction par les atomes de tungstène. Lorsque le CH₄ est adsorbé sur la surface Cu(100), trois configurations ont été considérées, la plus grande énergie d'adsorption est de 0,054 eV, avec une grande distance entre la molécule et Cu, révélant une interaction physique. Pour approfondir cela, nous avons tracé la densité d'états projetée (PDOS) du CH₄ adsorbé sur les deux surfaces.

On note aussi qu'on a introduit les interactions van der waals (vdw) concernant le méthane adsorbé sur la configuration T2W, l'énergie d'adsorption obtenue n'a pas changé, par contre la correction au point zéro a affecté légèrement l'énergie d'adsorption (0,235 eV). Nous avons également testé la dépendance du taux de couverture par rapport à l'énergie d'adsorption du méthane. Pour un taux de 0,5, l'énergie d'adsorption calculée est de 0,155 eV. Lorsque nous avons augmenté le taux de couverture à 0.75, le système s'est déstabilisé en raison de l'interaction répulsive entre adsorbats.

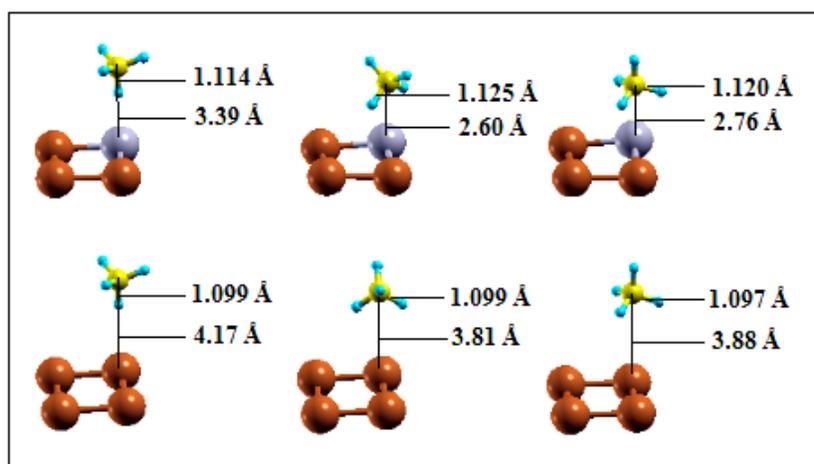


FIGURE 5.36 – Vue de profil de diverses configurations du CH₄ adsorbé sur la surface WCu(100)

Site d'adsorption	$E_{ads}(meV)$	C-H A	Z-C A	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6
T1W	110	1.114	3.39	107.48	107.81	107.81	111.18	111.18	111.18
T2W	280	1.125	2.60	115.33	112.64	107.17	107.33	107.34	107.16
T3W	210	1.120	2.76	100.10	109.99	109.99	112.21	112.21	112.21
T1Cu	54	1.099	4.17	109.60	109.60	109.60	109.33	109.33	109.33
T2Cu	48	1.099	3.81	109.35	109.79	109.39	109.42	109.41	109.44
T3Cu	50	1.097	3.88	109.52	109.52	109.54	109.39	109.39	109.42

TABLE 5.8 – Structures géométriques et énergie d'adsorption du méthane adsorbé sur une surface WCu(100) pour les configurations TW, TCu, avec différentes orientations vers la surface. la troisième colonne représente la distance entre l'hydrogène et le Carbone, Z C-surface représente la distance verticale entre le carbone et le plan de surface.

5.2.2 Structure électronique de CH₄/WCu(100)

Pour étudier les changements de la structure électronique du méthane après son adsorption sur la surface, on a représenté sur la figure (5.38) la PDOS des états s et p de la molécule,

Pour la configuration T2Cu (figure 5.37-a), la courbe de la molécule adsorbée a deux pics situés à -12 eV et -4,7 eV. Ces pics sont le résultat de la combinaison des orbitales atomiques d'hydrogène et de carbone. On note que la courbe est presque similaire à celle de la molécule libre avec une petite différence. On remarque que le pic principale situé à -4,7 eV est légèrement élargi et certains états faibles délocalisés sont apparus de -4 eV à 4 eV, ce qui signifie que l'interaction est très limitée et sa portée est plus représentative de l'origine physique.

Par contre la PDOS de la molécule adsorbée sur le site T2W figure (5.37-b) présente un grand changement, la diminution du travail de sortie de la surface couverte de 0.69 eV par rapport à celle de la surface nue montre que la surface est polarisée après l'adsorption de CH₄. Cette polarisation est aussi justifiée par le décalage du pic situé aux alentours de -12 eV vers les basses énergies de 2.4 eV, et par le pic situé à -4.5. Ce dernier est divisé en deux principaux pics (a) et (b), situés à -7.1 eV et à -7.7 eV respectivement, et donc décalés de 2.6 eV et 3.2 eV par rapport à la molécule en phase gaz.

Afin d'identifier l'origine de ces deux pics, on a représenté sur la figure (5.38), la PDOS des états s de l'hydrogène dirigé vers la surface (H1) et celui dirigé vers le vide (H2) et la PDOS des états px et pz du carbone de CH₄. On peut voir que le pic situé aux alentours de -7.1 (b) est présent dans l'orbitale s(H2) de l'hydrogène dirigé vers le vide et dans l'orbitale pz du carbone et absent dans l'orbitale s(H1) de l'hydrogène dirigé vers la surface et dans l'orbitale px et py du carbone, le décalage supplémentaire du pic (β) est dû à une interaction attractive subit par la surface pour stabiliser la molécule, par contre le décalage du pic (α) est dû à une interaction répulsive de la surface, signifiant que l'hybridation C sp³ est partiellement levée. Pour les atomes de H dirigés vers la surface, il en résulte une interaction préférentielle avec les états C px et C py, ce qui a poussé les atomes de H vers le plan xy afin d'améliorer le chevauchement entre les orbitales s(H)-px(C) et

s(H)-py(C). En outre, on peut voir sur la même figure des états faibles de -5 eV à +5 eV. Ces états résultent d'un faible mélange d'états entre l'atome W et CH₄. Les principaux pics apparents sont autour de -3.5 eV, -3 eV, -2 eV, 0 eV, 1eV, 1.5 eV, 3 eV et 4 eV. Ce sont principalement des états C (sp), il s'agit d'un transfert de charge entre les deux atomes d'hydrogène dirigés vers la surface, et du carbone vers la surface. L'occupation globale montre que le CH₄ a perdu 0,13 électrons. La charge est perdue à partir des atomes de H dirigés vers la surface et les états du carbone.

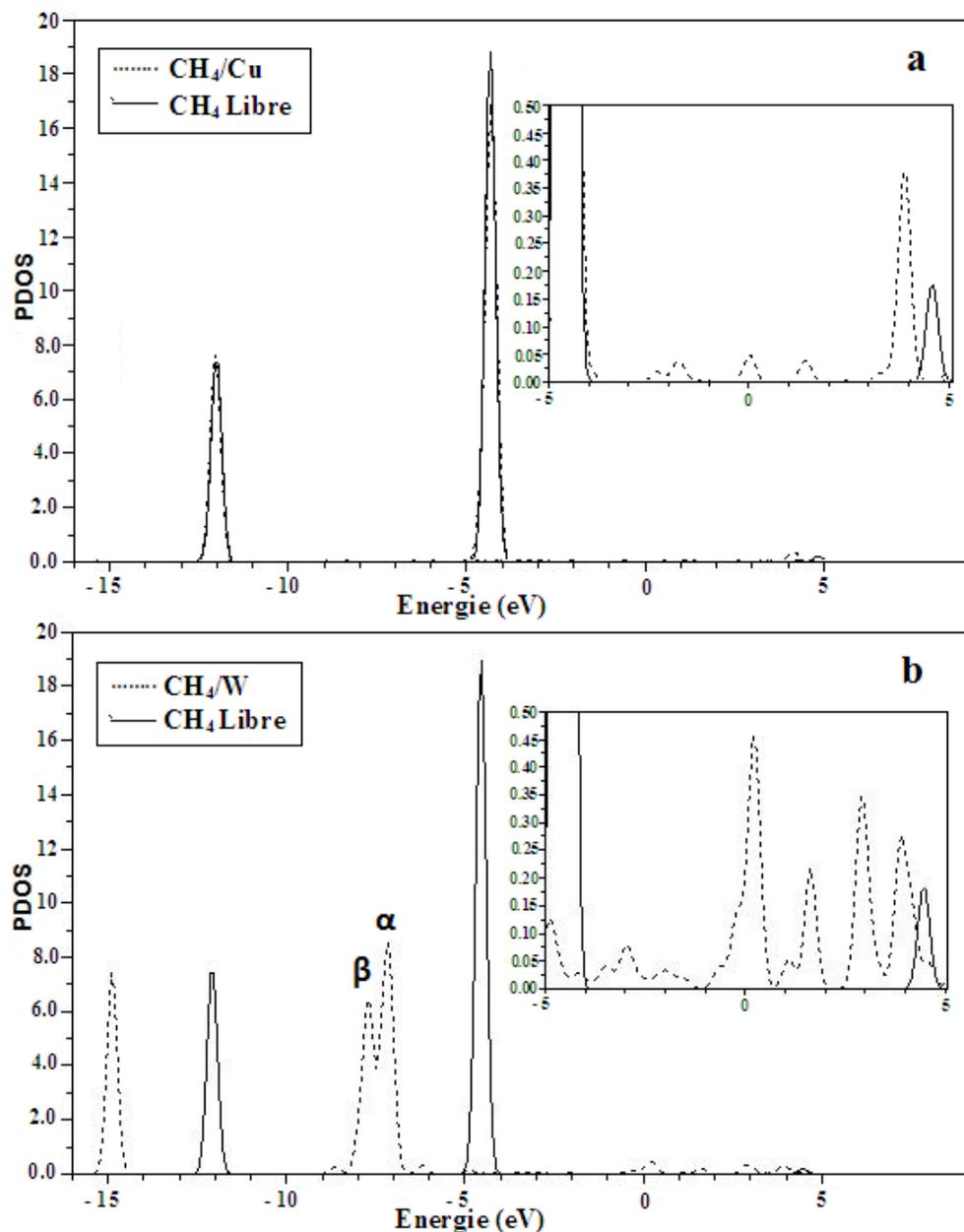


FIGURE 5.37 – Densité des états projetée des orbitales s et p dans CH₄ en phase gaz (en traits pleins) et dans CH₄/WCu(100) (en pointillés) pour le site apical (configuration T1Cu (a), T2W (b)). L'échelle a été modifiée par rapport à la courbe pour amplifier la région comprise entre -5 eV et +5 eV. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.

Nous rapportons sur la figure (5.39) la densité induite 5d W calculées en faisant la différence entre les PDOS respectives après et avant adsorption de CH_4 , on note que les états sont gagnés et perdus de -8 eV à 5 eV. La courbe présente des pics de résonance qui coïncident avec les états moléculaires dans -7.7 eV, -7.2 eV, 3 eV et 4 eV, et montrent qu'un caractère chimique est apparu, c'est-à-dire qu'un transfert de charge s'est produit à partir des états sp (C), s (H) de la molécule vers les états 5d de W. Ces caractéristiques suggèrent une interaction de liaison 5d de W avec la molécule.

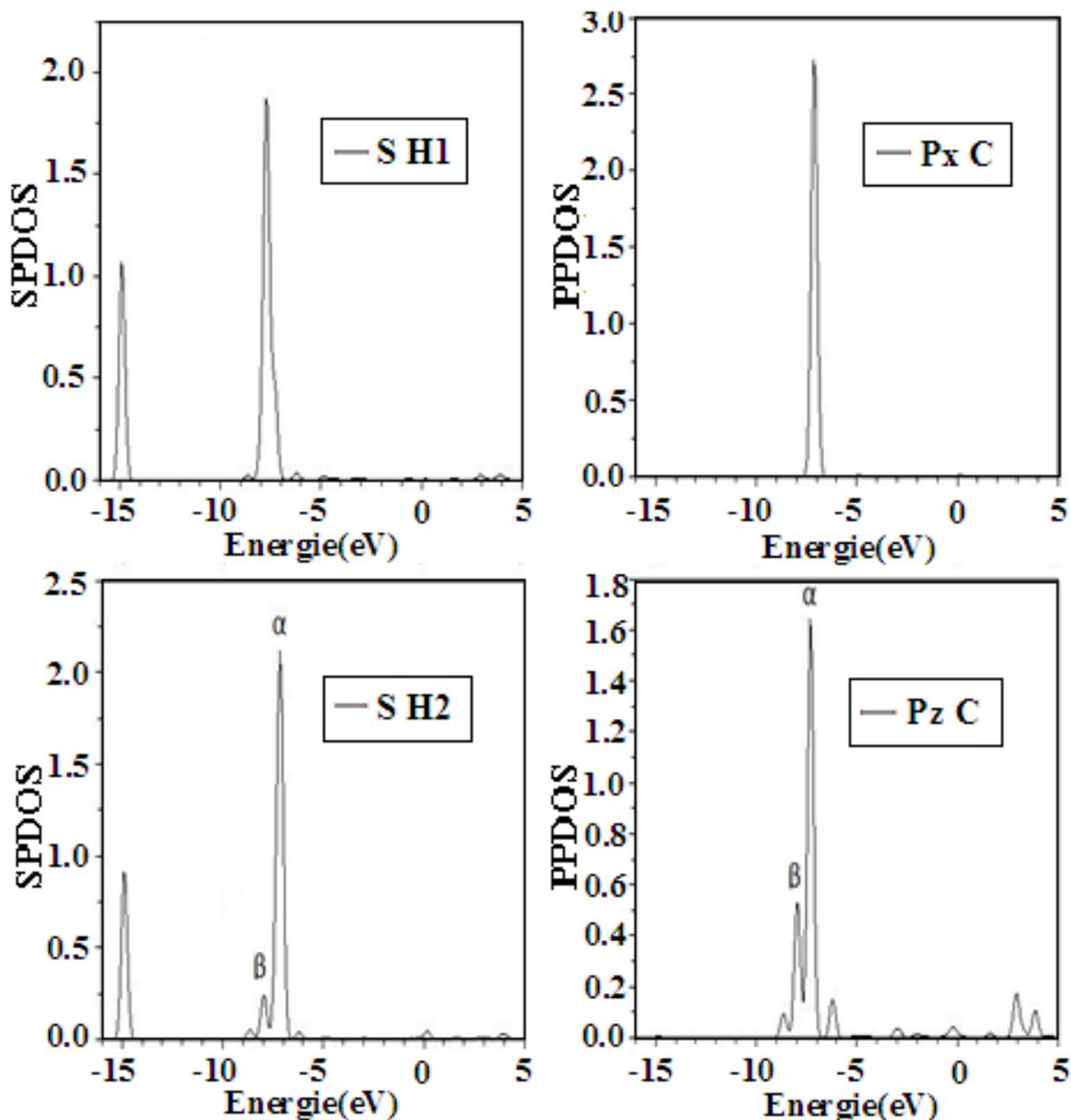


FIGURE 5.38 – Densité des états projetée de l'orbitale 1s de l'hydrogène (H1) dirigé vers la surface et de l'hydrogène (H2) dirigé vers le vide, et de l'orbitale 2p du carbone dans CH_4 adsorbé sur la surface $\text{WCu}(100)$. Le niveau de Fermi est à l'origine de l'échelle énergétique.

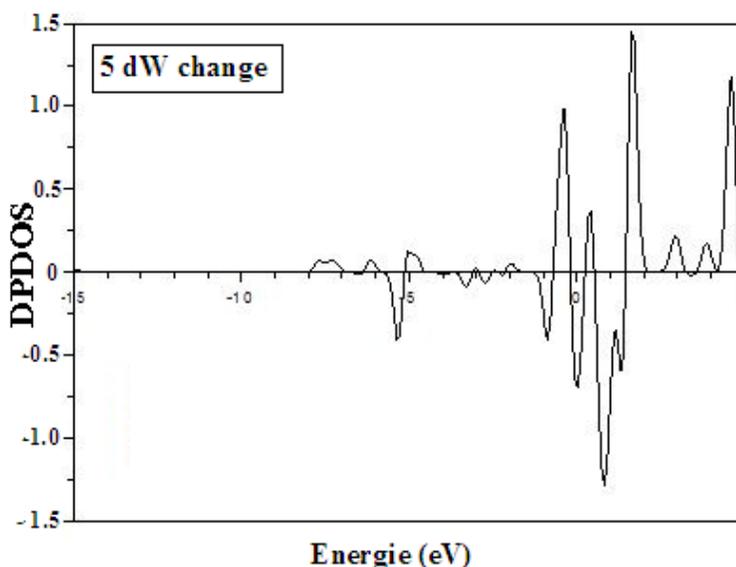


FIGURE 5.39 – Densité d'états projetée induite 5d W de CH_4 adsorbé sur la surface $\text{WCu}(100)$ avec la configuration T2W. Le niveau de Fermi est à l'origine de l'échelle énergétique.

5.2.3 Adsorption de $\text{CH}_3/\text{WCu}(100)$

Energie d'adsorption et structures géométriques de $\text{CH}_3/\text{WCu}(100)$

Concernant l'adsorption de CH_3 , tous les sites de hautes symétries de la surface WCu (TW, TCu, B et H) ont été examinés afin de révéler le site qui stabilise mieux le méthyle. Après la relaxation, les structures initiales de CH_3 adsorbé sur les sites bridge et hollow se sont révélées instables, le CH_3 migre vers le site TW ; La même tendance a été déjà constatée sur la surface RuCu confortée par les résultats R.G. Zhang et al. [130] ce qui confirme une forte interaction de CH_3 avec l'atome W (transfert de charge entre le radical CH_3 et les états d de la surface), autrement dit. Les orbitales de la espèce CH_3 ne sont pas saturées, ce qui avait une forte tendance pour récupérer ces orbitales manquantes via la formation de la liaison entre le carbone de CH_3 et les atomes de métal en surface, chaque hybride sp^3 insaturé de l'atome de C se lie indépendamment avec les états d du métal.

Nous constatons après l'analyse des paramètres structuraux avant et après l'optimisation que le radical CH_3 a subi des changements surtout au niveau de la longueur de liaison C-H et des angles H-C-H. En effet, CH_3 prend une forme pyramidale, avec des angles variant entre 108.420° et 109.51° , par rapport au cas libre (120°). Ces changements d'angles traduisent probablement le passage d'une hybridation sp^2 à sp^3 . L'énergie d'adsorption de CH_3 est 3.41 eV ; L'introduction de la correction au point zéro affecte légèrement cette énergie (3.45 eV). Les longueurs des liaisons C-W et C-H sont 2,04 Å et 1,10 Å respectivement, supérieures à celles du CH_3 libre (1,08 Å). Les résultats calculés sont cohérents avec les résultats de la surface RuCu et celle de Q. Qi et al. [120] pour CH_3/PtIr .

Structure électronique

Sur la figure (5.40), on a représenté la PDOS du radical CH_3 libre et celui adsorbé sur la surface. On peut constater tous de suite la délocalisation du pic $3a_1$ situé au niveau de Fermi vers les basses énergies de 3.5 eV, suivi d'une diminution en intensité. Cette délocalisation confirme bien un transfert de charge entre les états non saturés du radical et les états $5d$ de W après adsorption, tandis que les deux pics situés à -4.5 eV et à -10.7 eV se sont déplacés vers les basses énergies de 1.3 eV et 2.1 eV respectivement.

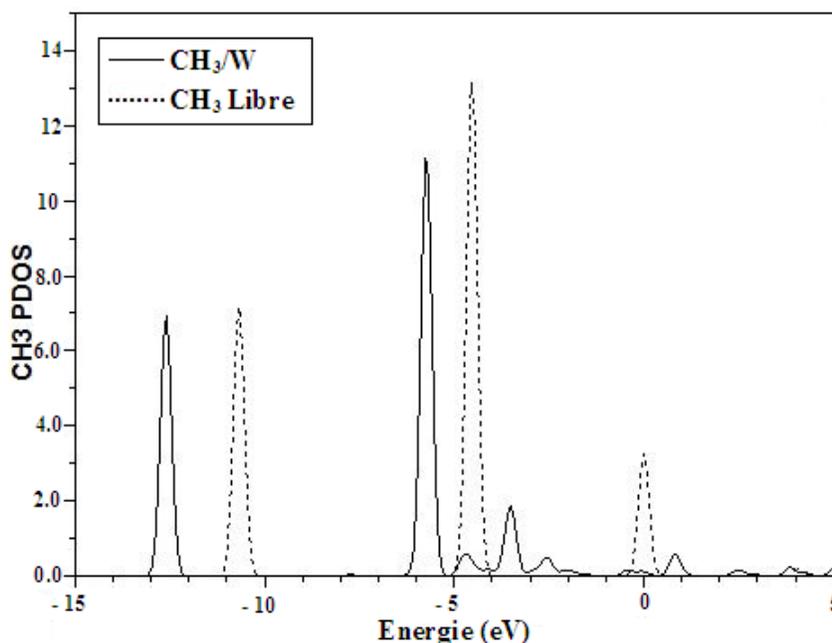


FIGURE 5.40 – Densité des états projetée des orbitales s et p de CH_3 libre (en pointillés) et $\text{CH}_3/\text{WCu}(100)$ (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface avec adsorbat se trouve à 0 eV.

Afin de révéler l'origine de ce transfert de charge entre le radical et la surface, on a étudié la structure électronique de la l'orbitale (s) de l'hydrogène et celles (2s et 2pz) de C représentées sur les figures (5.41, 5.42, 5.43) respectivement. On peut remarquer que les pics correspondant aux orbitales s de H et 2s de carbone sont légèrement modifiés, le décalage de ces derniers vers les basses énergies est du à une redistribution de charges. Tandis que le pic correspond à l'orbitale 2pz est fortement modifié, on peut déduire que la liaison entre le radical CH_3 et W provient de l'orbitale (2pz).

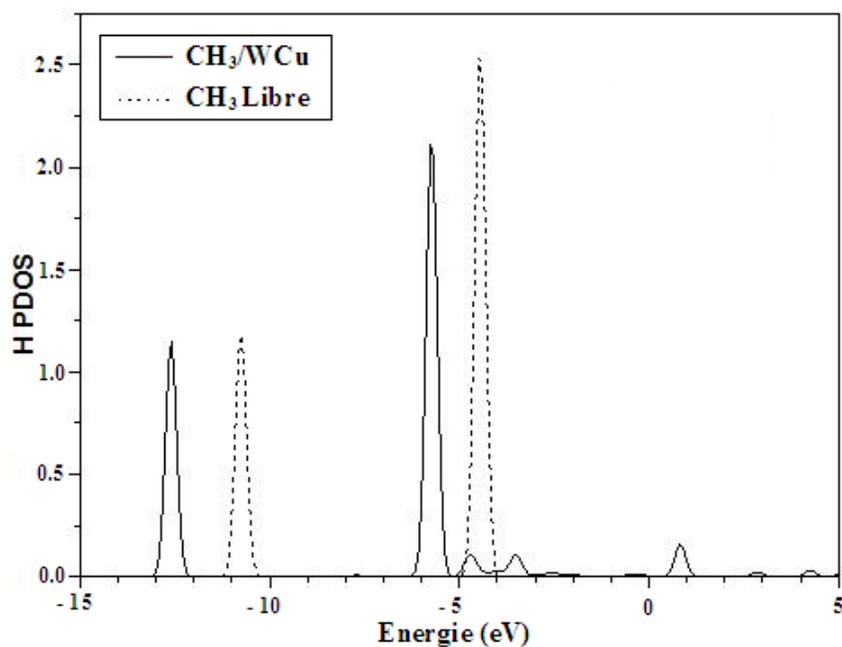


FIGURE 5.41 – PDOS de l'orbitale 1s de H dans CH_3 libre (en pointillés) et $\text{CH}_3/\text{WCu}(100)$ (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface $\text{WCu}(100)$ avec adsorbat se trouve à 0 eV.

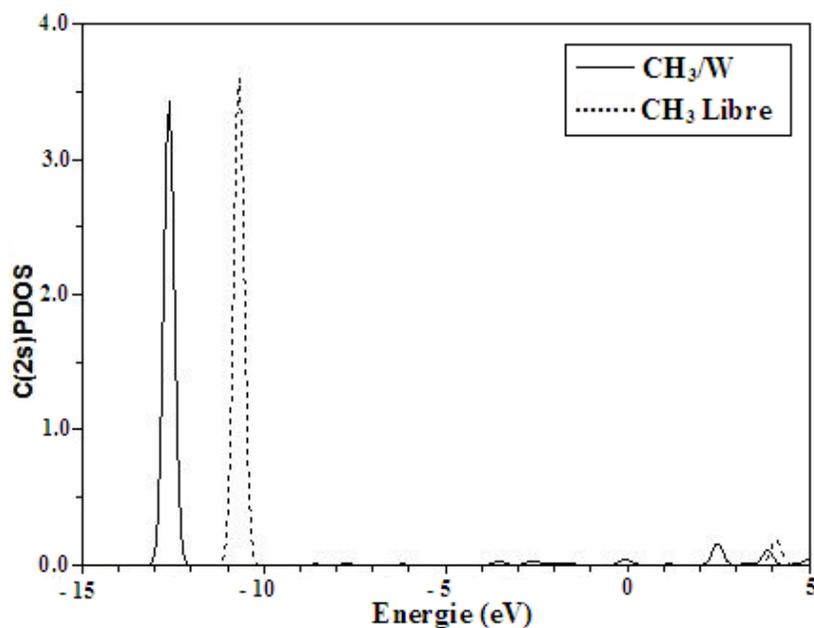


FIGURE 5.42 – PDOS de l'orbitale 2s de C, dans CH_3 libre (en pointillés) et $\text{CH}_3/\text{WCu}(100)$ (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface $\text{WCu}(100)$ avec adsorbat se trouve à 0 eV

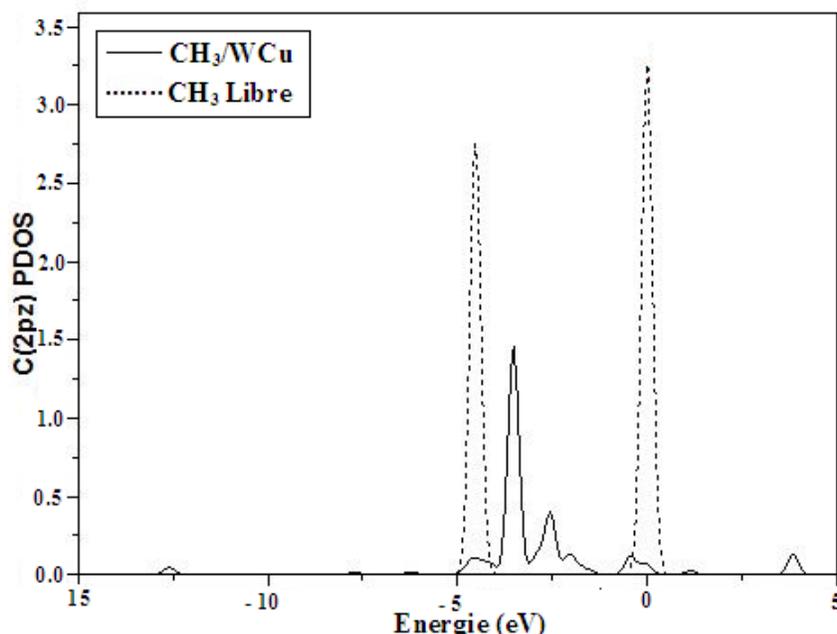


FIGURE 5.43 – PDOS de l'orbitale 2pz de C, dans CH₃ libre (en pointillés) et CH₃/WCu(100) (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface WCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV

Structure électronique de la surface

La surface WCu est aussi modifiée après adsorption du méthyle. Ceci est illustré sur les figures (5.44, 5.45, 5.46) où nous présentons les PDOS projetées sur les orbitales s, pz et dz², les plus affectées par l'adsorption de CH₃.

Nous voyons, sur la figure, qu'il y a un changement entre la PDOS de CH₃ adsorbé et celle de la surface nue, nous remarquons l'apparition d'un pic à -12.2 eV, qui est absent dans le cas de la surface nue. Ce pic est également présent dans la PDOS H(1s) (voir figure 5.36) et de C(2s) (voir figure 5.37). Ce point important indique l'interaction entre le méthyle et l'orbitale s de W, il y a aussi une augmentation importante de l'intensité des pics situés à -4.8, et à -5.2 eV, une diminution de l'intensité des pics situés à -7.8 et à -8.5 eV.

D'autre part, l'analyse de la PDOS de l'orbitale pz après l'adsorption du méthyle est presque similaire à celle de la surface nue figure (5.40), avec une petite différence traduite par une diminution des intensités des pics.

Nous constatons que, l'orbitale dz² est très modifiée par l'adsorption de CH₃. On peut tout de suite noter l'apparition d'un pic localisé à -12 eV totalement absent sur la surface nue. Ce pic important résulte d'une interaction entre le radical méthyle et W. On note l'apparition de nouveaux états provenant d'un mélange entre l'orbitale dz² de W et les orbitales H(1s) et C(2s) de CH₃ puisque, en examinant les PDOS de H(1s) (voir figure 5.36) et de C(2s) (voir figure 5.37) nous remarquons l'apparition de ces résonances localisées à -12.5 eV.

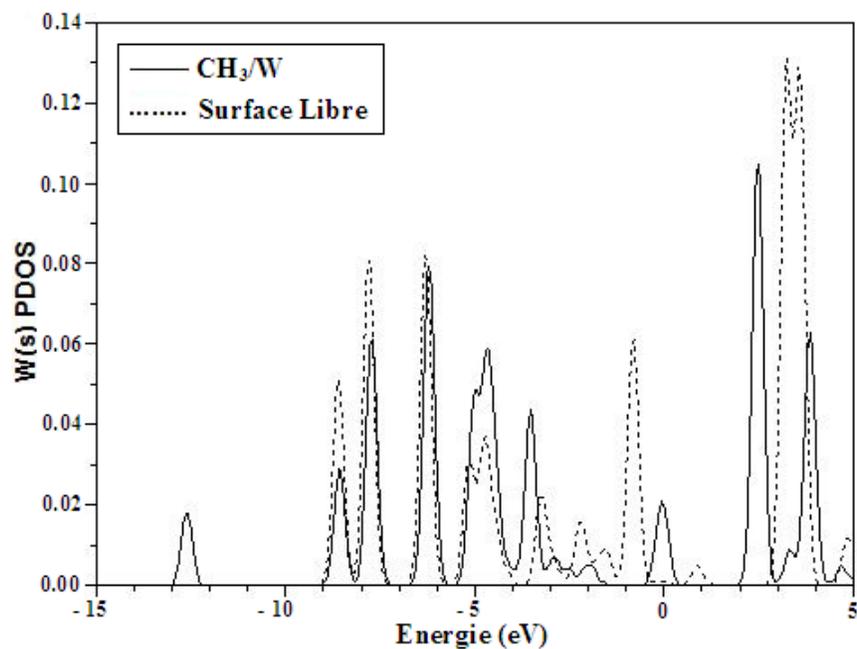


FIGURE 5.44 – PDOS de l'orbitale s de W dans CH_3 libre (en pointillés) et $\text{CH}_3/\text{WCu}(100)$ (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface $\text{WCu}(100)$ avec adsorbant se trouve à 0 eV.

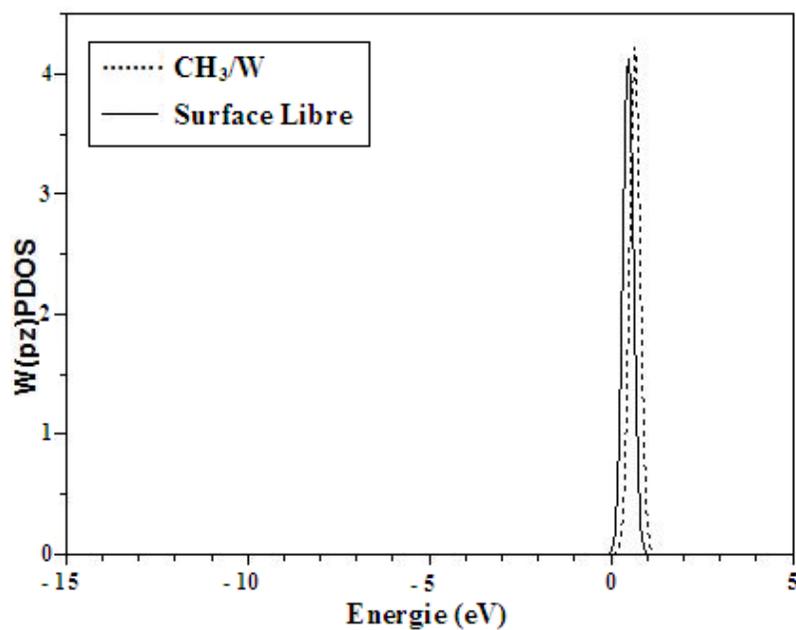


FIGURE 5.45 – PDOS de l'orbitale pz de W, dans CH_3 libre (en pointillés) et $\text{CH}_3/\text{WCu}(100)$ (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface $\text{WCu}(100)$ avec adsorbant se trouve à 0 eV.

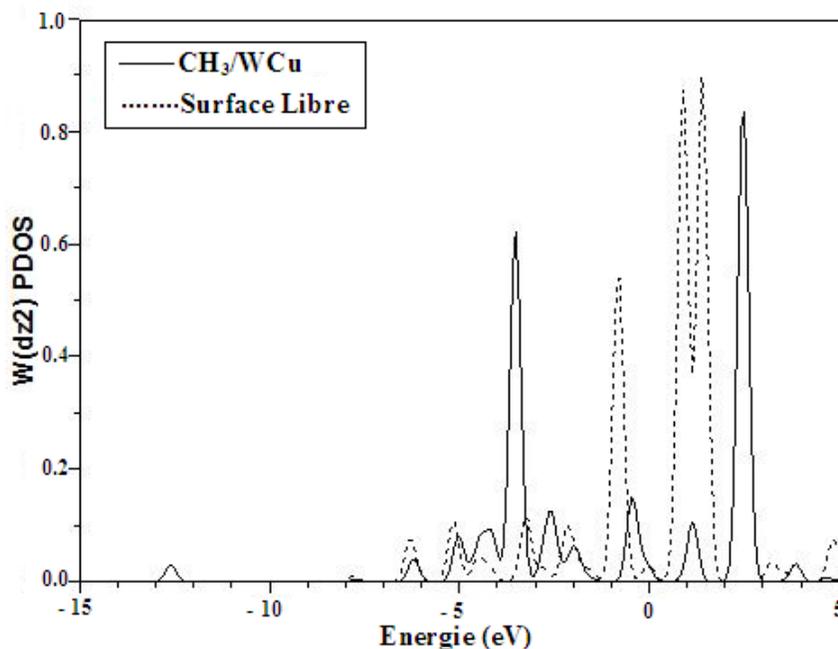


FIGURE 5.46 – PDOS de l'orbitale d_{2w} de W, dans CH_3 libre (en pointillés) et $\text{CH}_3/\text{WCu}(100)$ (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface $\text{WCu}(100)$ avec adsorbat se trouve à 0 eV

5.2.4 Adsorption de $\text{H}/\text{WCu}(100)$

L'adsorption de l'hydrogène sur les surfaces de métaux de transition a fait l'objet de plusieurs études tant sur le plan expérimental que théorique. De nombreuses études expérimentales ont été menées sur l'adsorption dissociative de l'hydrogène sur des surfaces de métaux de transition. L'adsorption de l'hydrogène sur la surface de $\text{Ni}(111)$ a été étudiée expérimentalement en utilisant les techniques TPD, LEED, STM, EELS et par les techniques de diffraction optique [131–135]. Quant au plan théorique, de nombreux travaux ont été réalisés sur l'adsorption de l'hydrogène sur les métaux de transition. Nordlander et al. [136] ont étudié l'adsorption de H sur les surfaces de $\text{Ni}(111)$, $\text{Ni}(100)$, $\text{W}(100)$ et $\text{W}(110)$ à l'aide de la théorie semi-empirique du milieu effectif (effective medium theory) et par la méthode DFT-slab, Jiang et Carter [137] ont étudié l'adsorption de l'hydrogène sur $\text{Fe}(110)$.

Energie d'adsorption de l'hydrogène

L'adsorption de l'hydrogène atomique a montré que la surface cuivre tungstène stabilise le fragment, et le site hollow est le mieux adapté pour fixer l'hydrogène atomique suivi de site bridge. Il s'adsorbe avec une énergie de 3.97 eV et 3.95 eV respectivement. Ce résultat est quantitativement supérieur à ceux rapportés par Carter et Jiang [137]. La différence entre les résultats est due à la

nature différente des deux composés Fe(110) et l'alliage WCu(100).

Structure électronique de l'hydrogène

Après avoir discuté l'énergie d'adsorption de H adsorbé sur la surface WCu(100), nous passons à l'étude des changements subis au niveau de sa structure électronique.

Dans un premier temps nous analysons le changement de sa structure électronique avant et après son adsorption.

Dans un deuxième temps, nous comparerons les structures électroniques des bandes W après l'adsorption de l'hydrogène atomique avec celles des orbitales de W de la surface nue.

Structure électronique de l'hydrogène en site TW

Sur la figure (5.47), nous présentons la PDOS de l'hydrogène adsorbé sur le site TW et H libre. On peut tout de suite remarquer une disparition presque complète de l'intensité du pic à 0 eV. On peut remarquer aussi la distribution quasi continue des états de -1 eV à -2.4 eV. On note l'apparition des maxima à 0 eV, -3.8 eV et -5.2 eV, ce résultat a été déjà trouvé lorsque l'hydrogène est adsorbé sur le site TRu (surface RuCu étudié bien avant). Il est clair que Ceci est dû à un fort mélange entre la bande 1s de H et les bandes de W de surface, particulièrement s, pz et dz²

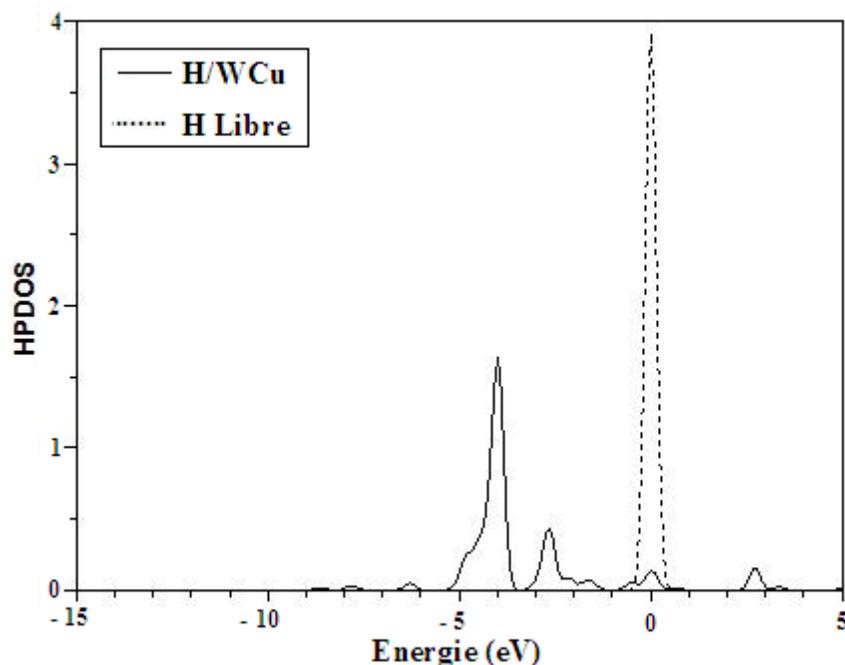


FIGURE 5.47 – PDOS de l'orbitale 1s de H en site TW (en trait continu) et H libre (en pointillés). Le niveau de Fermi de la surface WCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV.

Structure électronique de W pour H en site top

Orbitale s

Nous analysons la PDOS de l'orbitale s de W figure (5.48) avant et après l'adsorption de l'hydrogène, nous constatons qu'elle est fortement modifiée par l'apparition des résonances à -5 eV, 0 eV et 2.8 eV. On peut expliquer ce comportement par un fort mélange entre la bande s de W et la bande 1s de H.

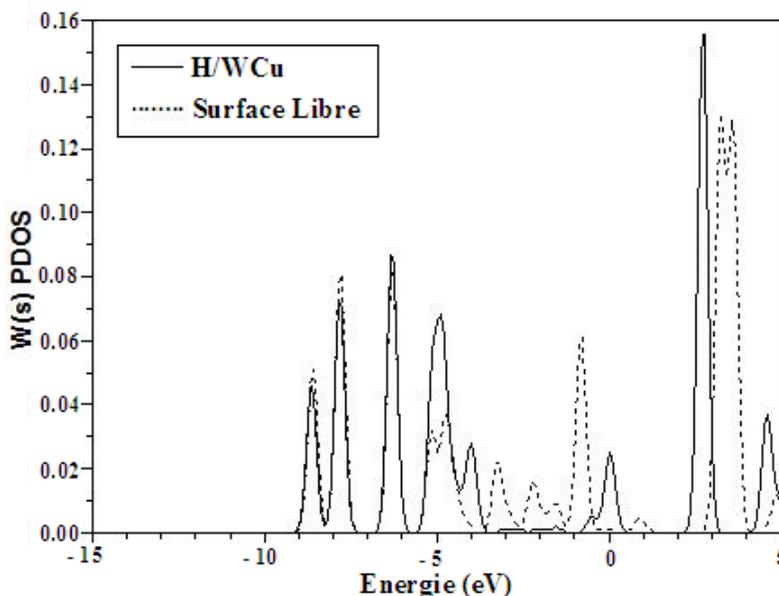


FIGURE 5.48 – PDOS de l'orbitale s de W. Les traits pleins représentent les états après adsorption. Les traits en pointillés sont ceux de la surface propre. Le niveau de Fermi de la surface WCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV.

Orbitale p

Sur la figure (5.49), nous trouvons que la densité des états locale pz correspondant à H en site TW est pratiquement pas modifiée par rapport à celle nue. On note juste un petit décalage du pic situé à 0.5 eV vers les basses énergies.

Orbitale dz²

Nous constatons sur la figure (5.50) que l'interaction de la bande H (1s) avec celle (dz²) de W est très forte, ceci se traduit par la modification totale de la PDOS de l'orbitale dz² après l'adsorption de l'hydrogène. On peut l'expliquer par des pics intenses qui sont induits à -4.5 eV, -2.8 eV, -0.5 eV et 2.7 eV. Ce sont des résonances dues au mélange d'états de l'orbitale dz² (W) avec la bande H(1s).

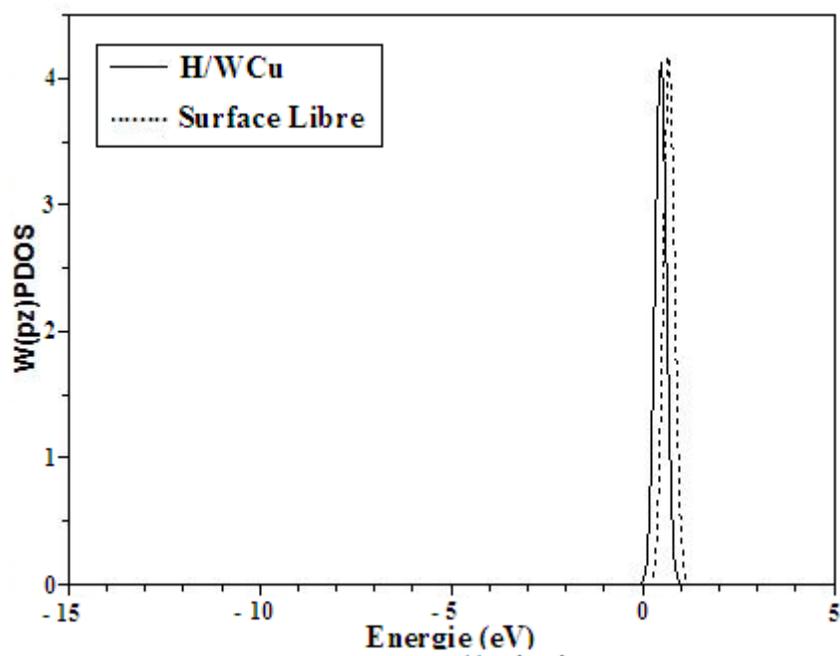


FIGURE 5.49 – PDOS de l'orbitale p_z de W. Les traits pleins représentent les états après adsorption. Les traits en pointillés sont ceux de la surface propre. Le niveau de Fermi de la surface WCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV.

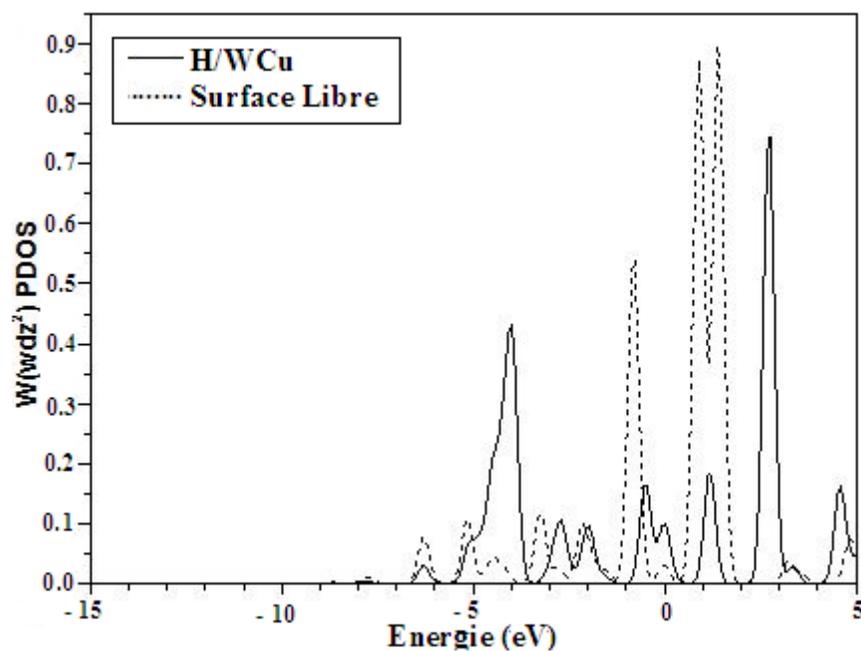


FIGURE 5.50 – PDOS de l'orbitale dw_2 de W. Les traits pleins représentent les états après adsorption. Les traits en pointillés sont ceux de la surface propre. Le niveau de Fermi de la surface WCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV.

5.2.5 Coadsorption de CH_3 et H/WCu(100)

Nous avons effectué des calculs d'optimisation de la géométrie et de la variation de l'énergie d'adsorption en mettant le CH_3 en site top tungstène et l'atome d'hydrogène sur le site hollow (H), les mêmes critères de convergence des calculs précédents sont utilisés. Nous avons déterminé les sites de co-adsorption du CH_3 et H les plus stables. Lorsque les fragments CH_3 et H sont coadsorbés, l'atome d'hydrogène se déplace selon la diagonale et se stabilise près du méthyle adsorbé en top W, d'autres configurations ont été essayées dans lesquelles adsorbé sur le site bridge, après optimisation, l'hydrogène diffuse vers la diagonale, et il reprend la même configuration. Le calcul de l'énergie d'adsorption dissociative réalisé a donné une valeur de 0.5 eV et a montré aussi que la réaction est exothermique bien meilleur que sur d'autres catalyseurs à base de métaux de transition précieux et sur le cuivre [31]. La géométrie du méthyle adsorbé est n'a presque pas changé, la distance C-W a légèrement augmenté à 2.12 Å et les distances H- CH_3 , H-Ru sont 2.45 Å, 1.75 Å respectivement.

5.2.6 Dissociation du CH_4 sur la surface WCu(100)

Maintenant, nous passons à la phase de la recherche des chemins réactionnels de dissociation du méthane en méthyle et hydrogène atomique. Pour ce faire, nous utilisons l'algorithme de (NEB). Pour mettre en œuvre le NEB, nous devons, en premier lieu, avoir un état initial qui est dans notre cas le système CH_4 adsorbé en configuration T2W. La deuxième étape est d'avoir un état final, c'est-à-dire l'état dissocié. Dans notre cas ce fut CH_3 et H adsorbés conjointement en sites top et hollow respectivement. Une fois que ces deux étapes sont réalisées, le NEB peut être mis en fonctionnement dans le but de reproduire le chemin réactionnel de minimum énergie. La dissociation du méthane commence par un mouvement pour faire orienter l'un des deux hydrogènes vers le site hollow et remonter l'autre hydrogène du système vers le haut. L'hydrogène actif se dirige vers le site hollow sur la diagonale du carré formant la cellule élémentaire de la surface. Le chemin réactionnel, présenté par la figure (5.51), montre qu'à l'état de transition le méthane est presque dissocié en un pseudo-méthyle et un hydrogène, Le col d'énergie qui correspond à cet état de transition est à 0.7 eV.

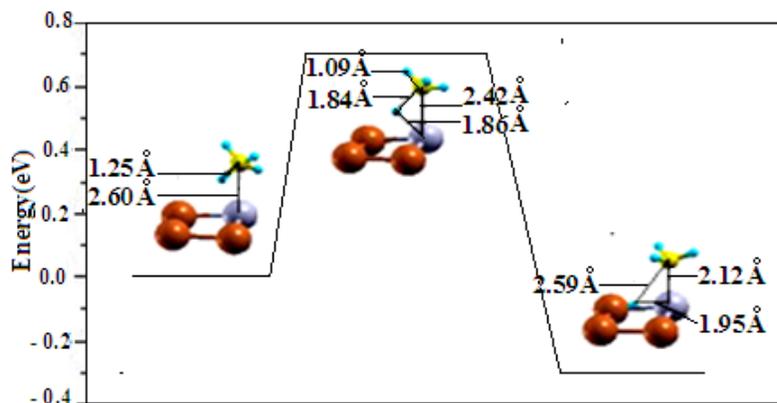


FIGURE 5.51 – Courbe dévolution énergétique du chemin réactionnel pour la dissociation de CH_4 sur $\text{WCu}(100)$ à partir de la configuration initiale T2W

5.2.7 Coadsorption de CH_2 et H/ $\text{WCu}(100)$

Les espèces CH_2 et H représentant le méthylène co-adsorbé et l'hydrogène atomique sur les sites bridges séparés par l'atome de tungstène, comme le montre la figure (5.48). Cette configuration a une énergie d'adsorption dissociative de 3,38 eV. Pour les paramètres structuraux de cette configuration : la distance C-W est de 1,97 Å, tandis que celles entre H- CH_2 et H-W sont 2,43 Å et 1,80 Å respectivement. La dissociation de CH_3 en CH_2 et H est légèrement endothermique avec une énergie de réaction de 0,043 eV. Cette valeur est meilleure que celle trouvée pour le Cu pur (100) [127,31] et est en accord avec les surfaces alliées.

5.2.8 Dissociation du CH_3 sur la surface $\text{WCu}(100)$

Le CH_3 adsorbé sur le site tungstène est choisi comme état initial de la dissociation, tandis que le CH_2 et H co-adsorbé sur les sites bridges représentent l'état final, comme il est présenté sur la figure (5.52), à l'état de transition, le méthyle est déformé où l'atome Ha activé et le fragment restant est adsorbé près du site top W, avec des distances W-C = 2,08 Å et W-Ha = 2,22 Å. Cette situation peut s'expliquer par la préférence des deux fragments de s'adsorber sur le même site. L'atome d'hydrogène Ha activé est à 1,71 Å de l'atome de tungstène, avec un pseudo méthylène en position d'inclinaison par rapport au site top W. La hauteur de la barrière est de 0,97 eV, qui est inférieure par rapport à 1,55 eV trouvée sur la surface Cu(100) pure [127]. La tendance à la baisse de ces barrières est confortée par d'autres surfaces alliées [34,31].

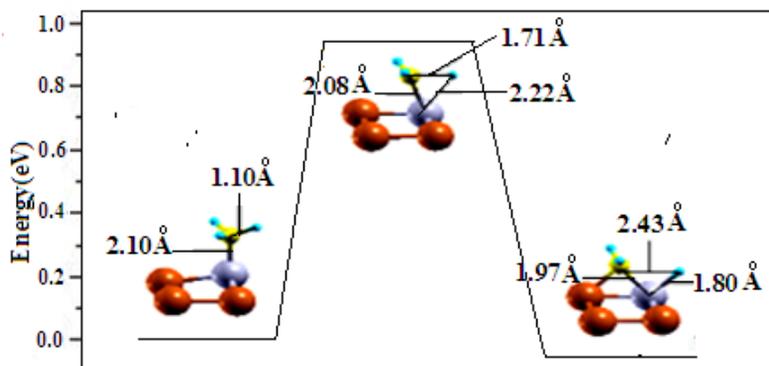


FIGURE 5.52 – Courbe dévolution énergétique du chemin réactionnel pour la dissociation de CH_3 sur $\text{WCu}(100)$

5.2.9 Adsorption de $\text{CH}_2/\text{WCu}(100)$

Pour le méthylène (CH_2), il se stabilise sur le site bridge, son énergie d'adsorption est 5,34 eV et 5,45 eV avec la correction au point zéro. Sur ce site, le méthylène interagit avec les atomes de tungstène et le cuivre via des atomes de carbone et d'hydrogène. Sa forme adsorbée est caractérisée par des longueurs de liaison C-H de 1,099 Å et 1,2 Å, et un angle H-C-H de 109,21°. Les distances de liaison W-C = 1,88 Å et C-Cu = 2,34 Å. Le deuxième site le plus stable est le top tungstène avec une énergie d'adsorption de 5,34 eV. Ces paramètres structuraux sont C-H = 1,099 Å, H-C-H = 112,59°, W-C = 1,928 Å et la liaison C-H du méthylène libre est de 1,112 Å. Ces changements sont le résultat d'une interaction orbitale moléculaire insaturée, qui a tendance à se chevaucher avec les orbitales 5d du métal pour se lier à la surface. Ce résultat est en accord avec l'étude précédente [3].

5.2.10 Coadsorption de CH et H/ $\text{WCu}(100)$

Initialement, les fragments de CH et H sont placés sur les sites bridges adjacents. La configuration optimisée représentée sur la figure (5.49), a révélé que le méthyn se stabilise près du tungstène, alors que l'hydrogène atomique est adsorbé sur le site bridge adjacent. L'énergie d'adsorption dissociative est de 5,75 eV, avec les paramètres structuraux suivants : W-CH = 1,97 Å, H-CH = 3,30 Å et H-W = 2,06 Å. La dissociation de méthylène sur la surface $\text{WCu}(100)$ est exothermique avec une énergie de 0,43 eV, ce qui est conforme à la littérature [3,31].

5.2.11 Dissociation du CH_2 sur la surface $\text{WCu}(100)$

L'état initial de la dissociation du méthylène est fixé avec du CH_2 adsorbé sur le tungstène, tandis que l'état final est la configuration où les fragments CH et H sont co-adsorbés sur les sites

bridges, comme le montre la figure (5.53). Dans l'état de transition, Le CH est incliné légèrement vers le site bridge près de tungstène, par contre le H détaché du carbone est orienté vers le site bridge adjacent. Les caractéristiques principales de cette état sont que le carbone et l'atome d'hydrogène activé sont à des distances $W-C = 1,80 \text{ \AA}$ et $W-Ha = 2,29 \text{ \AA}$. Pour les cordonnées de la réaction : la distance C-Ha est de $1,60 \text{ \AA}$, ce qui est presque la même valeur révélée sur la surface RhCu(111) [34]. Cette réaction se produit avec une hauteur de barrière égale à $0,98 \text{ eV}$ ce qui est très proche de la précédente réaction de dissociation de méthyle élémentaire. Notez que cette valeur est en accord qualitatif avec celui trouvé ($0,93 \text{ eV}$) pour la surface de RhCu(111) [34].

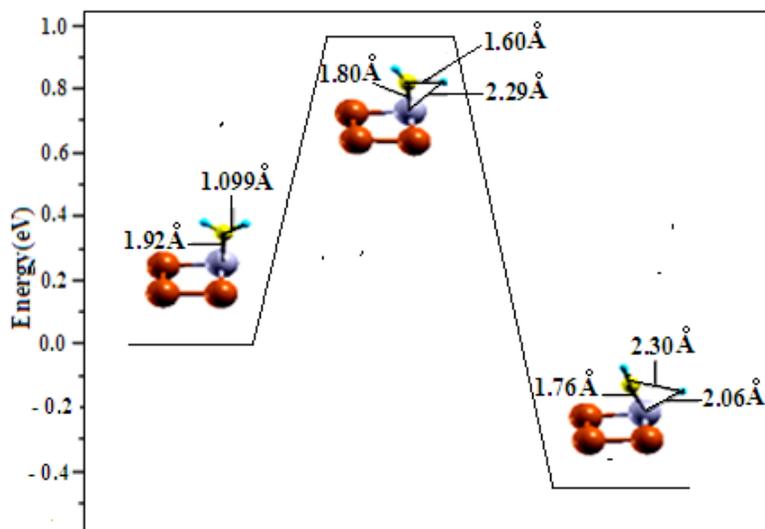


FIGURE 5.53 – Courbe dévolution énergétique du chemin réactionnel pour la dissociation de CH_2 sur WCu(100)

5.2.12 Adsorption de CH/WCu(100)

Le site hollow de la surface de W-Cu(100) s'avère le plus favorable à l'adsorption de CH. L'énergie d'adsorption correspondante est de $7,49 \text{ eV}$ et $7,53 \text{ eV}$ avec la correction au point zéro. Sur le site hollow, le CH interagit avec quatre atomes formant la cellule unitaire de surface avec des longueurs de liaison carbone-métal d'environ $1,93 \text{ \AA}$. La liaison C-H est perpendiculaire à la surface Cu-W(100) avec une longueur C-H de $1,09 \text{ \AA}$, conformément à une étude précédente sur la surface Cu(100)[31].

5.2.13 Adsorption de C/WCu(100)

Le carbone atomique possède l'énergie d'adsorption la plus importante parmi toutes les espèces adsorbées considérées dans cette étude. Il se stabilise beaucoup plus sur le site hollow (h) tel que

rapporté sur la surface Ru(0001)[27]. Le carbone interagit avec quatre atomes pour former quatre liaisons où la longueur de la liaison C-W et la distance C-surface sont d'environ 1,90 Å et 0,56 Å respectivement, ces résultats sont en accord avec l'étude précédente et sur la surface Cu(100)[31].

5.2.14 Coadsorption de C et H/WCu(100)

La configuration de co-adsorption la plus stable de C et H, dans laquelle les atomes de carbone et d'hydrogène co-adsorbés sont placés respectivement sur le site hollow et top tungstène respectivement, avec une géométrie comme l'adsorption des espèces séparée. La distance entre C et H est de 2,76 Å et l'énergie d'adsorption dissociative est de 7,20 eV. Cette réaction est endothermique de 0,27 eV, ce qui est inférieur à celui des catalyseurs Cu(100) [31,44] et NiCu (111) [8].

5.2.15 Dissociation de CH/WCu(100)

La configuration dans laquelle le méthyn CH chimisorbé sur le site est choisi comme structure initiale, tandis que l'état final est défini quand les atomes de carbone et d'hydrogène se trouvent aux sites hollow et top W respectivement. Dans la structure de l'état de transition (TS), représentée sur la figure (5.54), la liaison C-H activée est de 1,87 Å, le méthyn activé est légèrement incliné vers le plan de surface. D'après les paramètres calculés, les distances H-W, C-W, C-Surfaces sont 2,05 Å, 1,88 Å et 0,86 Å respectivement. La déshydrogénation méthyn en C et H nécessite une énergie de 1,25 eV. Cette barrière est inférieure à celle de Cu pure (100) [31], ce qui signifie que la surface du WCu(100) est favorable à la formation d'atomes C libres à partir de la dissociation du CH. L'abaissement de la barrière est dû à l'effet synergique entre le cuivre et le tungstène, qui améliore les performances catalytiques du cuivre pour la dissociation du CH. Cet effet a également été révélé dans des études antérieures sur des surfaces NiCu(111) [8].

Comme mentionné ci-dessus, les énergies de réaction de la première et de la dernière déshydrogénation du méthane sur WCu(100) sont respectivement -0,25 eV et 0,27 eV. En phase gazeuse, la dissociation du méthane et méthyn sont endothermique avec des énergies de réaction 4,73 eV et 3,62 eV respectivement[128], ce qui suggère que la déshydrogénation de CH₄ sur WCu(100) est thermodynamiquement favorable. Comparé à Cu(100) [31], NiCu(111) [8], par conséquent, le catalyseur d'alliage WCu est thermodynamiquement plus favorable. Pour la partie cinétique, comme les barrières d'activation pour la déshydrogénation du CH₃ et du CH₂ sont beaucoup plus faibles que celles de la dissociation du CH₄ et du CH [8,19,34,127]. La dernière étape CH → C + H est l'étape de limitation de vitesse pour la déshydrogénation complète du méthane avec une barrière d'activation de 1,25 eV. L'atome W substitué sur le catalyseur au Cu ne change pas l'étape de limitation de vitesse mais affecte les barrières de réaction. Ceci est confirmé par les études menées sur les surfaces Cu(100) [31,44] et RhCu(111) [34], où les barrières d'activation sont la première et la dernière déshydrogénation du méthane sur Cu pur (0,83 eV, 1,39 eV) et sur RhCu (0,87 eV

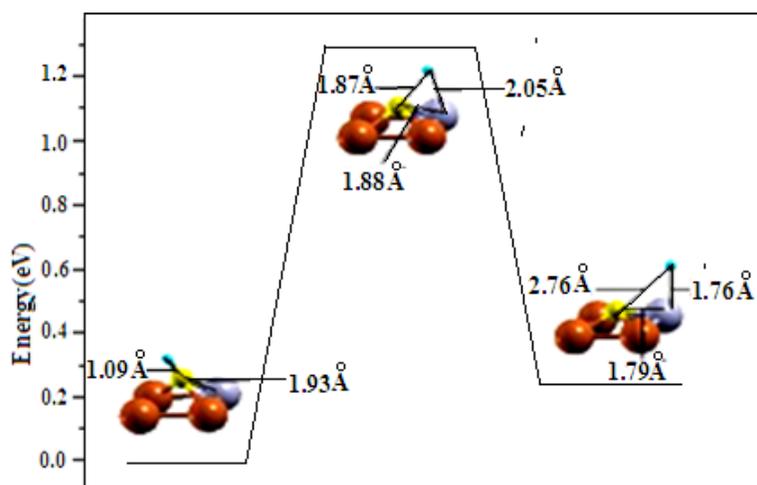


FIGURE 5.54 – Courbe dévolution énergétique du chemin réactionnel pour la dissociation de CH sur WCu(100)

1,49 eV). Sur la base des barrières de réaction ci-dessus de CH_4 et CH, la surface WCu(100) est cinétiquement plus favorable. Ainsi, ces résultats thermodynamiques et cinétiques montrent que la déshydrogénation du méthane sur la surface WCu(100) est très favorable, à la fois cinétiquement et thermodynamiquement, par rapport au cuivre pur et aux alliages bimétalliques à base de cuivre [10,14,36,44]. En d'autres termes, avec les propriétés catalytiques intéressantes, le WCu(100) est bien adapté à la dissociation du CH_4 .

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'OBJECTIF de cette thèse porte sur l'activation de la molécule de méthane sur les surfaces de catalyseurs bimétalliques $MCu(100)$ ($M = Ru, W$). Notre étude vise la mise au point de nouveaux catalyseurs à base de métaux de transition susceptibles d'activer le méthane pour remplacer les catalyseurs à base de métaux précieux (Pt, Rh, Ru, Ir, Ni). L'intérêt porté à genre de catalyseurs est de voir leur aptitude à activer la molécule CH_4 et par conséquent avoir des catalyseurs qui peuvent remplacer les catalyseurs à base de métaux précieux. Nous nous sommes intéressés à l'activation du méthane parce qu'il existe en grande quantité dans la nature, bon marché, renouvelable et un gaz à effet de serre. Le méthane est l'alcane le plus stable, son adsorption sur des surfaces de catalyseur suit un processus difficile, ce qui fait de son activation un challenge scientifique. Cette thèse met en lumière une étude originale de l'activation du méthane sur deux surfaces bimétalliques à base de cuivre à savoir : $RuCu(100)$ et $WCu(100)$.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le code DACAPO. Il s'agit d'un code DFT ab-initio qui utilise une librairie pseudo-potentielle ultra soft de type Vanderbilt et une base de données plane pour développer les fonctions de base.

Nous avons fait une étude systématique de l'adsorption du méthane en considérant plusieurs configurations sur les sites d'adsorption des deux surfaces. Les calculs ont montré que l'interaction de la molécule a évolué vers une faible chimisorption dans le cas de la surface $RuCu$ (0,15 eV) et une chimisorption relativement forte sur la surface WCu (0,27 eV), dépendant de l'orientation du méthane par rapport à la surface et du site. La configuration la plus stable est obtenue pour les deux surfaces quand les deux atomes d'hydrogène sont orientés vers la surface sur site top(Ru,W). La grande variation de l'énergie d'adsorption entre les configurations suggère que le potentiel qui régit l'interaction entre le méthane et les surfaces n'est pas plat et le minimum d'énergie est autour des atomes W et Ru. Ces résultats sont différents par rapport à ceux obtenus dans le cas des surfaces planes, où l'interaction relève du cadre de la physisorption. Pour mieux cerner l'interaction entre la molécule et les deux surfaces, nous avons analysé les densités d'états projetées (PDOS) de la molécule avant et après adsorption sur les deux surfaces. Nous avons observé une grande modification des PDOS de la molécule adsorbée en comparaison à celles de la molécule en phase gazeuse. Ces changements se sont traduits par un décalage des PDOS vers les basses énergies qui est dû à l'interaction électrostatique dipolaire entre le substrat et l'adsorbé dont la conséquence

est de réduire potentiel d'extraction. De plus l'apparition de nouveaux pics de résonance pour la molécule adsorbée et l'apparition d'une distribution quasi-continue de -5 eV au voisinage du niveau de Fermi, sur la PDOS de la molécule adsorbée, traduisant un mélange entre les états de surface et moléculaire et donc une contribution chimique.

Nous avons également étudié l'adsorption des radicaux CH_3 , CH_2 , CH , C et H . On a trouvé pour les radicaux CH_3 et CH_2 qu'ils sont stables sur le site top Ru pour la surface $\text{RuCu}(100)$ et sur le site bridge pour la surface $\text{WCu}(100)$. Les énergies d'adsorption trouvées sont qualitativement en accord avec les résultats fournies par la littérature sur les surfaces bimétalliques. L'analyse des paramètres géométriques a mis en évidence le passage de CH_3 de l'état d'hybridation sp^2 à sp^3 une fois adsorbé. Quant aux espèces CH , C et H , elles préfèrent s'adsorber sur le site hollow. Notons que le carbone atomique possède l'énergie.

En suite, nous avons étudié la co-adsorption des fragments CH_X ($X=3,2,1,0$) et H sur les deux surfaces, ultime étape avant de procéder à l'activation des espèces CH_X ($X=4,3,2,1$). La configuration CH_3tRuHh s'est avérée la plus stable pour les deux surfaces. L'analyse des PDOS a montré que cette stabilité est, en fait, due aux similitudes entre les PDOS de CH_3 et H adsorbés seuls et CH_3 et H coadsorbés. Les faibles changements reflètent les petits changements des paramètres structuraux entre CH_3 et H adsorbés seuls et co-adsorbés. Cette stabilité est traduite par la faible valeur d'énergie d'adsorption dissociative. Notons que dans le cas de la surface $\text{WCu}(100)$ est la réaction de dissociation du méthane est exothermique. Pour CH_2 et H co-adsorbés, la configuration la plus stable est donnée par le CH_2 et H sur deux sites bridges adjacents séparés par l'atome de tungstène. La géométrie du fragment CH_2 est presque similaire à celle du CH_2 adsorbé seul. La réaction de dissociation de CH_3 en CH_2 et H est légèrement endothermique pour les deux surfaces.

Dans la configuration de CH et H co-adsorbés, le méthyn se stabilise sur le site top tandis que l'hydrogène atomique préfère le site bridge. La réaction de dissociation du méthylène est exothermique.

Quant à la configuration de co-adsorption la plus stable de C et H , les atomes de carbone et d'hydrogène sont sur le site hollow et top respectivement. La réaction de dissociation de CH est endothermique.

Après avoir identifié les configurations initiales les plus stables pour les espèces adsorbées seules sur les deux surfaces et les configurations finales les plus stables des différents fragments co-adsorbés, nous avons reproduit les quatre chemins réactionnels de la dissociation complète du méthane sur les deux surfaces. En effet, nous avons obtenu, pour la déshydrogénation successive du méthane, des énergies d'activation 0.96 eV, 0.53 eV, 1.04 eV et 0.88 eV sur la surface $\text{RuCu}(100)$. Ces résultats montrent que la dissociation de CH_2 est une étape limitante dans le processus de la déshydrogénation. De plus, la surface $\text{RuCu}(100)$ a réduit notablement les barrières d'activation et les réactions de déshydrogénation du CH_4 sont devenues moins endothermiques. En guise de ces résultats, la surface $\text{RuCu}(100)$ présente une bonne performance catalytique et l'atome Ru pourrait

constituer un centre de réaction actif pour la dissociation du CH_4 , un centre de nucléation pour la croissance du graphène. Dans le cas de la surface $\text{WCu}(100)$, les cols d'activation successive de la molécule CH_4 sont 0.70 eV, 0.97 eV, 0.98 eV et 1.25 eV, indiquant que la dissociation du fragment CH est une étape limitante favorisant ainsi la formation de l'hydrogène.

Notons aussi que du point de vue thermodynamique et cinétique, la déshydrogénation du méthane est très favorable sur les deux surfaces par rapport au cuivre pur et d'autres alliages bimétalliques à base de cuivre. Ainsi on peut conclure que les deux surfaces présentent de bonnes propriétés catalytiques pour la dissociation du CH_4 .

ملخص

تم التحقيق في تنشيط CH_x ($x = 4,3,2,1,0$) على الأسطح ثنائية المعدن RuCu (100) و WCu (100) من خلال حسابات النظرية الوظيفية على أساس الموجات المستوية. نظرت الدراسة في مواقع التماثل السطحي العالية لأنواع H, CH, CH₂, CH₃, CH₄ والكربون بتغطية 0.25. تم تقديم الإعدادات الهيكلية لجميع الأنواع الممتصة ومنحنيات الطاقة المحتملة لانفصال CH_x ($x = 4,3,2,1$) نتيجة لذلك، وجد أن الموقع العلوي من الروثينيوم والتنجستن يستقر CH_4 بشكل أفضل من المواقع الأخرى للسطحين مع تفاعل كيميائي ضعيف. من الحاجز المحسوب، لم تؤثر سبيكة RuCu على تفكك الميثان. بينما خفض WCu بشكل كبير طاقة تنشيط الميثان. ومع ذلك، تم الكشف عن تأثير تآزري بين Ru و Cu مما ينتج عنه طاقة تنشيط منخفضة نسبيًا لتنشيط الميثان. هذا يغير خطوات حد السرعة وقد يؤدي إلى تشكيل الجرافين.

Titre : Étude théorique des propriétés catalytiques des surfaces d'alliage à base de métaux de transition : Dissociation du méthane sur les surfaces W-Cu(100) et Ru-Cu(100).

Résumé

L'activation de CH_x ($x=4,3,2,1,0$) sur les surfaces bimétalliques RuCu(100) et WCu(100) a été étudiée par des calculs de la théorie de la fonctionnelle basée sur les ondes planes et les pseudo-potentiels. L'étude portait sur les sites de haute symétrie de la surface pour les espèces de CH₄, CH₃, CH₂, CH, hydrogène et carbone à une couverture de 0,25. Les paramètres structuraux de toutes les espèces adsorbées et les courbes d'énergie potentielle pour les dissociations de CH_x ($x=4,3,2,1$) sont présentés. En conséquence, on constate que le site top de ruthénium et tungstène stabilise mieux le CH₄ que les autres sites pour les deux surfaces avec une faible interaction chimique. À partir de la barrière calculée, l'alliage RuCu n'a pas affecté la dissociation du méthane. Tandis que le WCu a abaissé significativement l'énergie d'activation du méthane. Cependant, un effet synergique est révélé entre Ru et Cu qui se traduit par une énergie d'activation relativement faible de l'activation de méthyn. Cela modifie les étapes de limitation de vitesse et peut donner lieu à la formation de graphène.

Title: Theoretical study of the catalytic properties of alloy surfaces based on transition metals: Dissociation of methane on the W-Cu (100) and Ru-Cu (100) surfaces.

Abstract

The activation of CH_x ($x=4,3,2,1,0$) on RuCu(100) and WCu(100) bimetallic surfaces has been investigated using density functional theory calculations based on plane-wave basis and pseudopotential. The study focused on high surface symmetry sites for CH₄, CH₃, CH₂, CH, hydrogen and carbon species with 0.25 coverage. The structural parameters of all adsorbed species and the potential energy curves for the dissociations of CH_x ($x=4,3,2,1$) are presented. Consequently, we see that the top site of ruthenium and tungsten stabilizes CH₄ better than the other sites for both surfaces with weak chemical interaction. From the calculated barrier, the RuCu alloy did not affect the dissociation of methane. While the WCu has significantly lowered the activation energy of the methane. However, a synergistic effect is revealed between Ru and Cu which results in a relatively low activation energy of methyn. This changes the speed limit steps and can lead to the formation of graphene.

Mots-clés

Méthane ; méthyn ; hydrogène ; graphène ; énergie d'adsorption ; dissociation.

Laboratoire

Laboratoire de Physique Quantique et Systèmes Dynamiques, Université Ferhat Abbas Sétif-1.
Campus El Bez, Sétif 19000, Algérie.

PERSPECTIVES

Dans cette thèse, nous avons cherché à comprendre la réactivité des surfaces d'alliage à base de cuivre à savoir RuCu(100) et WCu(100). Nous avons montré que la présence du ruthénium et tungstène en surface les rendent capables de faire chimisorber la molécule du méthane et de faire baisser les barrières de dissociation des liaisons C-H des différents fragments de manière appréciable, alors que la molécule est essentiellement physisorbée et les barrières sont particulièrement élevées sur la surface Cu(100). Ainsi nous avons établi une palette caractérisant le comportement de ces surfaces vis-à-vis du méthane et ses fragments. D'une part, cette démarche pourrait être élargie à d'autres molécules et d'autre part, il pourrait être intéressant d'examiner des réactions complètes comme les réactions de reformage du méthane (SMR) et les réactions d'oxydation, examiner les propriétés catalytiques des nanoparticules à base WCu et des photocatalyseurs pour des applications en photodissociation de H₂O.

Bibliographie

- [1] P. M. Hundt, M. E. van Reijzen, H. Ueta, R. D. Beck, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 1963-1967.
 - [2] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 96th ed., 2015, CRC Press.
 - [3] Q. Qi, X. Wang, L. Chen, B. Li, *Appl. Surf. Sci.* 284 (2013) 784-791.
 - [4] H. Burghgraef, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, *Surf. Sci.* 344 (1995) 149-158.
 - [5] H.Y. Liu, R.G. Zhang, R.X. Yan, J.R. Li, B.J. Wang, K.C. Xie, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 8177-8184.
 - [6] B. Wang, L. Song, R. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 3714-3722.
 - [7] P. M. Hundt, H. Ueta, M. v. Reijzen, B. Jiang, H. Guo, R. D. Beck, *J. Phys. Chem. A* 119 (2015) 12442-12448.
 - [8] F. He, K. Li, G. Xie, Y. Wang, M. Jiao, H. Tang, Z. Wu, *Appl.*
 - [9] *Catal. A : Gen.* 506 (2015) 1-7. V. Nagarajan, R. Chandiramouli, *Appl. Surf. Sci.* 344 (2015) 65-78.
 - [10] J. Li, L. Dong, L. Xiong, Y. Yang, Y. Du, L. Zhao, H. Wang, S. Peng, *Int. J. Hydrogen. Energy* 41 (2016) 12038-12048.
 - [11] J. Li, L. Dong, L. Xiong, Y. Yang, Y. Du, L. Zhao, H. Wang, S. Peng, *Int. J. Hydrogen. Energy* 41 (2016) 12038-12048.
 - [12] B. Steinhauer, M.R. Kasireddy, J. Radnik, A. Martin, *Appl. Catal. A :Gen.* 366 (2009) 333-341.
 - [13] C. Fan, Y.A. Zhu, Y. Xu, Y. Zhou, X.G. Zhou, *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 014703.
 - [14] F. Menegazzo, M. Signoretto, F. Pinna, P. Canton, N. Pernicone, *Appl. Catal. A : Gen.* 439 (2012) 80-87.
 - [15] A. Ota, E. Kunkes, J. Krohnert, M. Schmal, M. Behrens, *Appl. Catal. A : Gen.* 452 (2013) 203-213.
 - [16] P.S. Moussounda, M.F. Haroun, B.M. Passi-Mabiala, P. Légaré, *Surf. Sci.* 594 (2005) 231-239.
 - [17] L. Foppa, M. Iannuzzi, C. Copéret, A. Comas-Vives, *J. Catal.* 371 (2019) 270-275.
 - [18] K. Li, Z. Zhou, Y. Wang, Z. Wu, *Surf. Sci.* 612 (2013) 63-68.
 - [19] K. Li, M. Jiao, Y. Wang, Z. Wu *Surf. Sci.* 617 (2013) 149-155.
 - [20] P. C. Psarras, D. W. Ball, *Computational. and Theoretical Chem.* 1063 (2015) 1-9.
 - [21] Z. Yonghui, L. Shenggang, S. Yuhan, *Chin. J. Catal.* 34 (2013) 911-922.
 - [22] H. Ahlafi, M. Nawdali, A. K. Bencheikh, D. Bianchi, *Bull. Soc Chim. Belg.* 106 (1997) 245-262.
 - [23] M. C. Wu, D. W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 1364-1371.
 - [24] M. C. Wu, D. W. Goodman, *Surf. Sci. Lett.* 306 (1994) L529-L533.
-

- [25] J.H. Larsen, I. Chorkendorff, *Surf. Sci.* 405 (1998) 62-73.
- [26] L. M. M. Koranne, D. W. Goodman, *Methane and Alkane Conversion Chemistry*; Plenum Press : New York, 1995 ; p 49.
- [27] I. M. Ciobîca, F. Frechard, R. A. van Santen, A. W. Kleyn, J. Hafner, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 3364-3369.
- [28] I. M. Ciobîca and R. A. van Santen, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 6200-6205.
- [29] R. L. Arevalo, S. M. Aspera, M. C. S. Escano, H. Nakanishi, H. Kasai, *ACS Omega* 2 (2017) 1295-1301.
- [30] J. Carey, M. Nolan, *Appl. Catal. B : Environ.* 197 (2016) 321-336.
- [31] F. He, K. Li, G. Xie, Y. Wang, M. Jiao, H. Tang, Z. Wu, *Appl. Surf. Sci.* 360 (2016) 826-832.
- [32] S.J. Yuan, L.J. Meng, J.L. Wang, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 14796-14803.
- [33] A. Kokalj, N. Bonini, S. de Gironcoli, C. Sbraccia, G. Fratesi, S. Baroni, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 12448-12454.
- [34] R. Zhang, T. Duan, L. Ling, B. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 341 (2015) 100-108.
- [35] X. Sun, R. Zhang, B. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 265 (2013) 720-730.
- [36] H. Zheng, R. Zhang, Z. Li, B. Wang, *J. Mol. Catal. A : Chem.* 404-405 (2015) 115-130.
- [37] L. C. Grabow and M. Mavrikakis, *ACS Catal.*, 1 (2011) 365-384.
- [38] R. Zhang, G. Wang, and B. Wang, *J. Catal.*, 305 (2013) 238-255.
- [39] M. Zhang, R. Yao, H. Jiang, G. Li, Y. Chen, *RSC Adv.* 7 (2017) 1443-1452.
- [40] J. R. Rostrup-Nielsen, J.H. B. Hansen, *J. Catal.* 144 (1993) 38-49.
- [41] D. Qin and J. Lapszewicz, *J. Catal. Today* 21 (1994) 551-560.
- [42] Varchon François. Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium. PhD thesis, Université JOSEPH FOURIER, 2008.
- [43] Hiebel Fanny. Etude de l'interface graphène -SiC(000-1) (face carbone) par microscopie à effet tunnel et simulations numériques ab initio. PhD thesis, LUNIVERSITÉ DE GRENOBLE, 2011.
- [44] Allard Andrien. Étude Ab-initio des phonon du graphène sur substrats métalliques. PhD thesis, Université des sciences et technologie de Lille, 2011.
- [45] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).
- [46] Brémond Eric. Simulation ab initio de spectres UV-visibles. PhD thesis, université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.
- [47] K.Louzazna. Formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (dft). klouzazna. webege.com.
- [48] D.R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [49] V.A. Fock, *Z. Phys.*, 15, 126 (1930).
- [50] BETRANHANDY Emmanuel. PROPOSITION ET ÉTUDES AB INITIO DES STABILITÉS RELATIVES DE NOUVEAUX MATÉRIAUX PAR GEOMIMÉTISME STRUCTURAL. PhD thesis, UNIVERSITÉ de bordeaux I, 2005.
- [51] M. Lévy, *Phys. Rev. A* 26, 1200 (1982).
-

-
- [52] BERGHOUT Abid. Etude ab initio de composés et d'alliages ternaires II-VI à base de béryllium. PhD thesis, Université PAUL VERLAINE-METZ, 2007.
- [53] chabbal sylvain. Formalisme et implémentation des gradients analytiques pour les méthodes mixtes sr-DFT/lr-WFT. PhD thesis, Université de toulouse, 2010.
- [54] F. Al Alam M. Adel. Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques. PhD thesis, UNIVERSITÉ BORDEAUX I, 2009.
- [55] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev., pages 136, B864, (1964).
- [56] BOURGEOIS Emmanuel. Couplage électron-phonon dans les semi-conducteurs dopés. PhD thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, 2008.
- [57] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., 140 :A1133-A1138, 1965.
- [58] Fanny Hiebel. Etude de l'interface graphène -SiC(000-1) (face carbone) par microscopie à effet tunnel et simulations numériques ab initio. Nanophysique. UNIVERSITÉ DE GRENOBLE, 7 août 2006.
- [59] L. Hedin and B.I. Lundqvist. Explicit local exchange-correlation potential. J. Phys. C : Solid state Phys., 4 :2064-2083, 1971.
- [60] J.P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Phys. Rev, pages B23,5048, (1981).
- [61] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy. Phys. Rev, B, Vol. 45, No. 23 (1992).
- [62] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. phys. Rev. B, 45 :13244, 1992.
- [63] J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett., 77 :3865, 1996.
- [64] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64, 1045 (1992).
- [65] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [66] K. Louzazna. Méthode des orbitales muffin-tin linéarisées dans la représentation des liaisons fortes (tb-lmto). klouzazna.webege.com.
- [67] GUEZLANE MOURAD. Établissement théorique des courbes de solution métalliques, 2011.
- [68] AYAT Zahia. Calcul des propriétés électroniques de quelques dihydrures de terres rares déterminées par le code de simulation wien2k, 2006.
- [69] Haroun Mohamed. ÉTUDE AB-INITIO DU DICHROÏSME MAGNÉTIQUE CIRCULAIRE DES RAYONS X. Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2002.
- [70] Caroline Rohr. Berechnung mit fp-lapw dft-methoden, Université de Freiburg 2011.
- [71] Fouad El Haj HASSAN. Contribution à l'étude des propriétés électronique et structurales des composés à base de bore et de cuivre. PhD thesis, Université de Metz, 2009.
- [72] D.D. Koelling and G.O. Arman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [73] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [74] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, C₆₀ : Buckminsterfullerene, Nature, vol. 318, no. 6042, pp. 162163, Nov. 1985.
-

- [75] P. R. Wallace, The Band Theory of Graphite, *Phys. Rev.*, vol. 71, no. 9, pp. 622634, May 1947.
- [76] J. W. McClure, Diamagnetism of Graphite, *Phys. Rev.*, vol. 104, no. 3, pp. 666671, Nov. 1956.
- [77] K. S. Novoselov, a K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, and a a Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films., *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666669, 2004.
- [78] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Commun.*, vol. 146, no. 910, pp. 351355, 2008.
- [79] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Sci.*, vol. 321, no. 5887, pp. 385388, Jul. 2008.
- [80] Y.-M. Lin, K. a Jenkins, A. Valdes-Garcia, J. P. Small, D. B. Farmer, and P. Avouris, Operation of graphene transistors at gigahertz frequencies., *Nano Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 422426, 2009.
- [81] Y. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H. Chiu, A. Grill, and P. Avouris, 100 GHz Transistors from wafer-scale epitaxial graphene, p. 100.
- [82] L. Liao, J. Bai, R. Cheng, Y. Lin, S. Jiang, Y. Huang, and X. Duan, Top-gated Graphene Nanoribbon Transistors with Ultrathin High- k Dielectrics, pp. 26.
- [83] X. Li, W. Cai, L. Colombo, and R. S. Ruoff, Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling., *Nano Lett.*, vol. 9, no. 12, pp. 426872, Dec. 2009.
- [84] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen, and S.-S. Pei, Graphen segregated on Ni surfaces and transferred to insulators, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 11, p. 113103, 2008.
- [85] M. Liu, Y. Zhang, Y. Chen, Y. Gao, T. Gao, D. Ma, and Q. Ji, Thinning Segregated Graphene Layers on High Carbon Solubility Substrates of Rhodium Foils by Tuning the Quenching Process, no. 12, pp. 1058110589, 2012.
- [86] B. L. G. Jeong, Comparative study on graphene growth mechanism using Ni films, Ni / Mo sheets, and Pt substrates, pp. 1524, 2014.
- [87] K. Xiao, H. Wu, H. Lv, X. Wu, and H. Qian, The study of the effects of cooling conditions on high quality graphene growth by the APCVD method, pp. 55245529, 2013.
- [88] Li X.S., Magnuson C.W., Venugopal A., An J., Suk J.W., Han B., Borysiak M., Cai W., Velamakanni A., Zhu Y., Fu L., Vogel E.M., Voelkl E., Colombo L., Ruoff R.S., (2010). Graphène films with large domain size by a two-step chemical vapor deposition process. *Nano Letters*, vol.10 (11) : 4328-4334.
- [89] Luo, Z., Lim, S., Tian, Z., Shang, J., Lai, L., MacDonald, B., ... Lin, J. (2011). Pyridinic N doped graphene : synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property. *Journal of Materials Chemistry*, 21(22), 8038.
- [90] Wu, W., Yu, Q., Peng, P., Liu, Z., Bao, J., Pei, S.-S. (2012). Control of thickness uniformity and grain size in graphene films for transparent conductive electrodes. *Nanotechnology*, 23(3), 035603. doi :10.1088/09574484/23/3/035603.
- [91] Vlasiouk, I., Regmi, M., Fulvio, P., Dai, S., Datskos, P., Eres, G., Smirnov, S. (2011). Role of Hydrogen in Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Graphene. *ACS Nano*, 5(7), 6069-6076. doi :10.1021/nn201978y
-

- [92] Ago, H., Kawahara, K., Ogawa, Y., Tanoue, S., Bissett, M. A., Tsuji, M., ... Tsukagoshi, K. (2013). Epitaxial Growth and Electronic Properties of Large Hexagonal Graphene Domains on Cu(111) Thin Film. *Applied Physics Express*, 6(7), 075101. doi :10.7567/APEX.6.075101
- [93] Young D, M., Crowell A. D., (1962), *Physical adsorption of gases*, Butterworths, London.
- [94] De Boer J.H., (1956), *Advances in Catalysis*, vol. 8, p. 33, Academic Press, New York and London.
- [95] Atkins P. W., (1998), *Physical Chemistry-sixth edition*, Oxford University press, New York.
- [96] Fripiat J., Chaussidon J., Jelli A., (1971), *Chimie-Physique des phénomènes de surface. Applications aux oxydes et aux silicates*. Edition Masson et compagnie, Paris.
- [97] Dominé F., Rey-Hanot, L., (2002), *Geophys. Res. Lett.*, vol. 29, p. 1 873.
- [98] Brunauer S., Emmett P. H., Teller, E., (1938), *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, p. 309.
- [99] [https://wiki.fysik.dtu.dk/dacapo\(lastedited2010-10-2515:12:43\)](https://wiki.fysik.dtu.dk/dacapo(lastedited2010-10-2515:12:43)).
- [100] [https://wiki.fysik.dtu.dk/ase\(lastupdate2016-04-1409:46:20\)](https://wiki.fysik.dtu.dk/ase(lastupdate2016-04-1409:46:20)).
- [101] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892-7895.
- [102] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671-6687.
- [103] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188-5192.
- [104] *CRC Handbook of Chemical and Physics*, vol.81, first ed. CRC Press, Boca Raton, 2000.
- [105] *CRC Handbook of Chemical and Physics*, vol. 81, first ed. CRC Press, Boca Raton, FL, 2000.
- [106] W. Lai, D. Xie, D. H. Zhang, *Surf. Sci.* 594 (2005) 83-92.
- [107] D.C. Sorescu, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 155420.
- [108] M. F. Haroun, P.S. Moussounda, P. Légaré, *Catal. Today* 138 (2008) 77-83.
- [109] Y. Morikawa, H. Ishii, K. Seki, *Phys. Rev. B* 69 (2004), 041101(R)
- [110] H. Öström, L. Triguero, M. Nyberg, H. Ogasawara, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), 046102.
- [111] P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends, *J. Phys. Chem.* 110 (2006) 12470.
- [112] H. Xiao, D. Xie, *Surf. Sci.* 558, 15 (2004).
- [113] C. Zheng, Y. Apeloig, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 749 (1988).
- [114] W.P. Krekelberg, J. Greeley, M. Mavrikakis, *J. Phys. Chem. B* 108, 987 (2004).
- [115] I.M. Ciobîcă, F. Frechard, R.A. van Santen, A.W. Kleyn, J. Hafner, *J. Phys. Chem. B* 104, 3364 (2000).
- [116] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, London, 1998.
- [117] M.F. Haroun, *Thèse de Doctorat*, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- [118] H. Xiao, D. Xie, *Surf Sci* 558 (2004) 1522 Rh(111).
- [119] W. Lai, D. Xie, D.H. Zhang, *Surf. Sci.* 594, 83 (2005).
- [120] Q. Qi, X. Wang, L. Chen, B. Li, *Appl. Surf. Sci.* 284 (2013) 784 791.
- [121] M.A. Petersen, S.J. Jenkins, D.A. King, *J. Phys. Chem. B* 108, 5909 (2004).
- [122] J. Kua, W.A., III Goddard, *J. Phys. Chem. B* 102, 9492 (1998).
-

-
- [123] D.C. Ford, Y. Xu, M. Mavrikakis, Surf. Sci. 587, 159 (2005).
- [124] X. Ma, H. Deng, M. Yang, W. Li, JOURNAL OF CHEM PHY, 129, 244711 (2008).
- [125] A. Michaelides, P. Hu, J. Chem. Phys. 112, 8120 (2000).
- [126] G. Mills, H. Jónsson, Phys. Rev. Lett. 72, 1124 (1994).
- [127] W. Zhang, P. Wu, Z. Li, J. Yang, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 17782-17787.
- [128] S.G. Wang, D.B. Cao, Y.W. Li, J.G. Wang, H.J. Jiao, Surf. Sci. 600 (2006) 3226-3234.
- [129] J.H. Sinfelt, J. Chem. Phys. Int. Reviews in Physical Chemistry, 7 (1988) 281-315.
- [130] R.G. Zhang, L.Z. Song, Y.H. Wang, Appl Surf Sci 258 (2012) 71547160.
- [131] K. Christmann, Surf. Sci. Rep. 9, 1 (1988).
- [132] G.A. Somorjai, Introduction to Surface Chemistry and Catalysis (Wiley-Interscience, New York, 1994).
- [133] M. Schick, J. Lauterbach, W. Weinberg, Surf. Sci. 14, 1511 (1996).
- [134] H. Okuyama, T. Ueda, T. Aruga, M. Nishijima, Phys. Rev. B 63, 233403 (2001).
- [135] G.X. Cao, E. Nabighian, X.D. Zhu, Phys. Rev. Lett. 79, 3696 (1997).
- [136] P. Nordlander, S. Holloway, J.K. Nørskov, Surf. Sci. 136, 59 (1984).
- [137] D.E. Jiang, E.A. Carter, Surf. Sci. 547, 85 (2003).
-

Table des figures

1.1	Schéma représentant la relation entre le vrai système multi-électronique (à gauche) et le système de Kohn-Sham dans l'approximation du champ moyen (à droite)[44].	12
1.2	Cycle de résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham [58].	14
1.3	Forme d'un pseudopotentiel et d'une pseudo-fonction d'onde, par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacts [64].	18
1.4	Représentation schématique du potentiel de l'approximation Muffin-tin (à gauche) et le potentiel complet (full potential, FP) (à droite) [66].	20
1.5	Représentation schématique des bases de l'APW dans la région de la sphère Muffin-tin et la région interstitielle [70].	21
1.6	Représentation schématique des bases de la méthode LAPW dans la région de la sphère Muffin-tin et la région interstitielle [63].	21
2.1	Evolution de la forme et de la taille des nucléons en fonction de la pression partielle d'hydrogène [91].	29
3.1	Différentes structures microscopiques.	32
3.2	Différentes structures microscopiques.	33
3.3	Solubilité et miscibilité dans les deux solutions solide et liquide.	33
3.4	Diagramme d'équilibre CuNi.	34
3.5	Alliage plomb-10%étain.	34
3.6	Diagramme de phase Cu-Ni.	36
3.7	Proportion des phases Cu-Ni.	37
3.8	Aspects énergétiques : physisorption vs chimisorption.	40
3.9	Principe de remplissage des différentes surfaces selon BET.	42
3.10	Cinétique d'une réaction monomoléculaire.	44
3.11	Cinétique d'une réaction bimoléculaire selon Eley-Rideal.	44
3.12	Action d'un catalyseur.	48
4.1	Paramètre de maille du cuivre.	49
4.2	La super cellule.	50
4.3	Cellule (2 × 2).	51
5.1	Représentation de la surface (2 × 2) Ru-Cu(100) et les sites d'adsorption TRu, TCu, B et H.	54
5.2	Vue de profil de diverses configurations du CH ₄ adsorbé sur la surface RuCu(100).	55

5.3	Densité projetés des orbitales s et p dans CH ₄ en phase gaz (en traits pleins) et dans CH ₄ /RuCu(100) (en pointillés) pour le site apical (T1Cu). Pour la courbe en haut, l'échelle a été modifiée par rapport à la courbe pour amplifier la région comprise entre -5 eV et +5 eV. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.	58
5.4	La densité d'états projetée induite 3d Cu de CH ₄ adsorbé sur la surface RuCu(100) avec la configuration t1Cu. Le niveau de Fermi est à l'origine de l'échelle énergétique.	59
5.5	Densité d'états projetée des orbitales s et p dans CH ₄ en phase gaz (en traits pleins) et dans CH ₄ /RuCu(100) (en pointillés) pour le site apical (configuration T2Ru). Pour la courbe en haut, l'échelle a été modifiée par rapport à la courbe pour amplifier la région comprise entre -5 eV et +5 eV. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.	60
5.6	Densité d'états projetée de l'orbitale 1s de l'hydrogène (H1) dirigé vers la surface et de l'hydrogène (H2) dirigé vers le vide, et de l'orbitale 2p du carbone dans CH ₄ adsorbé T2Ru. Le niveau de Fermi est à l'origine de l'échelle énergétique.	61
5.7	La densité d'états projetée induite sp Ru de CH ₄ adsorbé sur la surface RuCu(100) en configuration T2Ru. Le niveau de Fermi est à l'origine de l'échelle énergétique.	62
5.8	La densité d'états projetée induite 4d Ru de CH ₄ adsorbé T2Ru sur la surface RuCu(100). Le niveau de Fermi est à l'origine de l'échelle énergétique.	62
5.9	La densité d'états projetée d pour un atome de Cu de la surface RuCu(100) (ligne pointillée) et un atome de Ru (ligne continue). Le niveau de Fermi est à l'origine de l'échelle énergétique.	63
5.10	Méthyle optimisé sur les différents sites de la surface RuCu(100).	65
5.11	Densité d'états projetée des orbitales s et p de CH ₃ libre (en pointillés) et CH ₃ /CuRu(100) (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface CuRu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV.	67
5.12	PDOS de l'orbitale 1s de H dans CH ₃ libre (en pointillés) et CH ₃ /RuCu(100) (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface RuCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV.	68
5.13	PDOS de l'orbitale 2s de C, dans CH ₃ libre (en pointillés) et CH ₃ /RuCu(100) (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface RuCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV	68
5.14	PDOS de l'orbitale 2p z de C dans CH ₃ libre (en pointillés) et CH ₃ /CuRu(100) (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface RuCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV.	69
5.15	PDOS de l'orbitale s de Ru de surface. La courbe en pointillés est pour la surface RuCu(100) pure et celle en traits continus est pour la surface en liaison avec le CH ₃ dans le site apical. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV	70
5.16	PDOS de l'orbitale pz de Ru de surface. La courbe en pointillés est pour la surface RuCu(100) pure et celle en traits continus est pour la surface en liaison avec le CH ₃ dans le site apical. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV	70
5.17	PDOS de l'orbitale dz ² de Ru de surface. La courbe en pointillés est pour la surface RuCu(100) pure et celle en traits continus est pour la surface en liaison avec le CH ₃ dans le site apical. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV	71
5.18	PDOS de l'orbitale dxz de Ru de surface. La courbe en pointillés est pour la surface RuCu(100) pure et celle en traits continus est pour la surface en liaison avec le CH ₃ dans le site apical. Le niveau de Fermi de la surface RuCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV	72
5.19	Différents sites d'adsorption possibles pour l'hydrogène sur une surface RuCu(100)	73

5.20	PDOS de l'orbitale 1s de H en site topRu (en trait continu) et H libre (en pointillés). Le niveau de Fermi de la surface RuCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV.	74
5.21	PDOS de l'orbitale 1s de H en site Hollow (en trait continu) et H libre (en pointillés). Le niveau de Fermi de la surface RuCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV.	74
5.22	PDOS de l'orbitale s de Ru : H en site TRu. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.	75
5.23	PDOS de l'orbitale pz de Ru : H en site topRu. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.	76
5.24	PDOS de l'orbitale dz ² de Ru : H en site topRu. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.	76
5.25	PDOS de l'orbitale pz de Ru : H en site hollow. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.	77
5.26	PDOS de l'orbitale pz de Ru) : H en site hollow. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.	78
5.27	Coadsorption des fragments CH ₃ et H sur la surface RuCu(100)	79
5.28	PDOS de l'orbitale s de l'atome Ru sous CH ₃ . La courbe en pointillé est pour la surface Ru(100) pure et celle en trait continu pour la surface en liaison avec CH ₃ +H. Le niveau de Fermi de la surface RuCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV	80
5.29	PDOS de l'orbitale pz de l'atome Ru sous CH ₃ . La courbe en pointillé est pour la surface Ru(100) pure et celle en trait continu pour la surface en liaison avec CH ₃ +H.	81
5.30	PDOS de l'orbitale pz de l'atome Ru sous CH ₃ . La courbe en pointillé est pour la surface Ru(100) pure et celle en trait continu pour la surface en liaison avec CH ₃ +H.	82
5.31	Paramètres de l'état de transition de CH ₄ \mapsto CH ₃ + H sur la surface RuCu(100).	83
5.32	Courbe dévolution énergétique du chemin réactionnel pour la dissociation de CH ₄ sur RuCu(100) à partir de la configuration initiale T1	83
5.33	Courbe dévolution énergétique du chemin réactionnel pour la dissociation de CH ₃ sur RuCu(100)	84
5.34	Courbe dévolution énergétique du chemin réactionnel pour la dissociation de CH ₂ sur RuCu(100)	85
5.35	Courbe dévolution énergétique du chemin réactionnel pour la dissociation de CH	86
5.36	Vue de profil de diverses configurations du CH ₄ adsorbé sur la surface WCu(100)	88
5.37	Densité des états projetée des orbitales s et p dans CH ₄ en phase gaz (en traits pleins) et dans CH ₄ /WCu(100) (en pointillés) pour le site apical (configuration T1Cu (a), T2W (b)). L'échelle a été modifiée par rapport à la courbe pour amplifier la région comprise entre -5 eV et +5 eV. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.	90
5.38	Densité des états projetée de l'orbitale 1s de l'hydrogène (H1) dirigé vers la surface et de l'hydrogène (H ₂) dirigé vers le vide, et de l'orbitale 2p du carbone dans CH ₄ adsorbé sur la surface WCu(100). Le niveau de Fermi est à l'origine de l'échelle énergétique.	91
5.39	Densité d'états projetée induite 5d W de CH ₄ adsorbé sur la surface WCu(100) avec la configuration T2W. Le niveau de Fermi est à l'origine de l'échelle énergétique.	92
5.40	Densité des états projetée des orbitales s et p de CH ₃ libre (en pointillés) et CH ₃ /WCu(100) (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface avec adsorbat se trouve à 0 eV.	93
5.41	PDOS de l'orbitale 1s de H dans CH ₃ libre (en pointillés) et CH ₃ /WCu(100) (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface WCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV.	94
5.42	PDOS de l'orbitale 2s de C, dans CH ₃ libre (en pointillés) et CH ₃ /WCu(100) (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface WCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV	94

5.43	PDOS de orbitale 2pz de C, dans CH ₃ libre (en pointillés) et CH ₃ /WCu(100) (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface WCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV	95
5.44	PDOS de orbitale s de W dans CH ₃ libre (en pointillés) et CH ₃ /WCu(100) (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface WCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV.	96
5.45	PDOS de orbitale pz de W, dans CH ₃ libre (en pointillés) et CH ₃ /WCu(100) (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface WCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV	96
5.46	PDOS de orbitale d2w de W, dans CH ₃ libre (en pointillés) et CH ₃ /WCu(100) (en traits continus) pour le site apical. Le niveau de Fermi de la surface WCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV	97
5.47	PDOS de orbitale 1s de H en site TW (en trait continu) et H libre (en pointillés). Le niveau de Fermi de la surface WCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV.	98
5.48	PDOS de orbitale s de W. 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 WCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV.	99
5.49	PDOS de orbitale pz de W. 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 WCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV.	100
5.50	PDOS de orbitale dw2 de W. 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 WCu(100) avec adsorbat se trouve à 0 eV.	100
5.51	Courbe dévolution énergétique du chemin réactionnel pour la dissociation de CH ₄ sur WCu(100) à partir de la configuration initiale T2W	102
5.52	Courbe dévolution énergétique du chemin réactionnel pour la dissociation de CH ₃ sur WCu(100)	103
5.53	Courbe dévolution énergétique du chemin réactionnel pour la dissociation de CH ₂ sur WCu(100)	104
5.54	Courbe dévolution énergétique du chemin réactionnel pour la dissociation de CH sur WCu(100)	106

Liste des tableaux

3.1	Configuration électronique des éléments 3d	31
3.2	Configuration électronique des éléments 4d	31
3.3	Configuration électronique des éléments 5d	31
5.1	Comparaison entre les paramètres structuraux calculés et expérimentaux du CH ₄ libre.	54
5.2	Structures géométriques et énergie d'adsorption du méthane adsorbé sur la surface RuCu(100) pour les configurations TRu, TCu et H avec différentes orientation vers la surface. la troisième colonne représente la distance entre lhydrogène et le Carbone, Z-C surface représente la distance verticale entre le carbone et le plan de la surface RuCu(100).	56
5.3	Comparaison entre paramètres structuraux de CH ₃ libre	64
5.4	Structures géométriques et énergie d'adsorption du méthyle adsorbé sur une surface RuCu(100) pour le site apical	64
5.5	Comparaison entre énergies d'adsorption de CH ₃ pour le site apical avec d'autres résultats théoriques.	66
5.6	Energies d'adsorption et paramètres structuraux de lhydrogène adsorbé sur la surface de Ru(100)	73
5.7	Variation de l'énergie d'adsorption (E_{dis} (eV)) pour l'adsorption dissociative et paramètres structuraux des fragments CH ₃ et H sur la surface RuCu(100)	79
5.8	Structures géométriques et énergie d'adsorption du méthane adsorbé sur une surface WCu(100) pour les configurations TW, TCu, avec différentes orientations vers la surface. la troisième colonne représente la distance entre lhydrogène et le Carbone, Z C-surface représente la distance verticale entre le carbone et le plan de surface. . .	89