

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE  
Ministère De L'enseignement Supérieur  
Université 08 mai 1945 Guelma  
Faculté de Mathématique et de l'Informatique et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la Matière



Mémoire de fin d'études  
Master

**Spécialité : Physique de la Matière Condensée**

*Présenté par :*

**Semtaoui Yamina**

---

**Adsorption du monoxyde de carbone sur les surfaces  
métalliques**

---

**Sous la Direction de :  
Kalarasse Fateh**

**Septembre 2020**

## ملخص

في هذه الأطروحة نقدم دراسة نظرية لامتناهات أول أكسيد الكربون على سطح الألومنيوم. تم الحساب في إطار نظرية الكثافة الدالية. وبالتالي ، حددنا الخصائص البنيوية للألمنيوم الصلب والسطح وسلوك جزيء ثاني أكسيد الكربون عند ترسيبه على سطوح Al (001). أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن ثاني أكسيد الكربون يمتص بشكل أفضل على موقع الجسر .

## **RÉSUMÉ**

Dans ce mémoire on présente une étude de premier principe de l'adsorption du monoxyde de carbone sur la surface d'aluminium. Le calcul a été effectué dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ainsi, nous avons déterminés les propriétés structurales d'aluminium massif et en surface et le comportement de la molécule CO lorsqu'elle se dépose sur les surfaces Al(001).

On s'intéresse à l'évolution de l'énergie d'adsorption avec le taux de recouvrement pour trois sites potentiels d'adsorption : ontop, bridge et hollow.

Les résultats obtenus montrent que le CO s'adsorbe mieux sur le site bridge de la surface Al(001). En plus, l'énergie augmente avec le tau de couverture. Les valeurs des énergies d'adsorption montre que l'adsorption est de type physique (physisorption).

## **Abstract**

We present a first principle study of the adsorption of carbon monoxide on the aluminum surface. The calculation was carried out within the framework of the density functional theory. Thus, we have determined the structural properties of bulk and surface aluminum and the behavior of the CO molecule when it is adsorbed on Al (001) surfaces.

We are interested in the evolution of the adsorption energy with the recovery rate for three potential adsorption sites : ontop, bridge and hollow.

The results obtained show that CO adsorbs better on the bridge site of the Al (001) surface. In addition, the energy increases with the coverage. The values of adsorption energies are all less than 1 eV showing that the adsorption is physical (physisorption).

## **Remerciements**

Je remercie tout d'abord « Allah » le tout puissant de m'avoir donné la santé, le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce modeste travail, malgré toutes les difficultés auxquelles j'ai été confrontées.

Je remercie de tout mon cœur mon encadreur Mr : Kalarasse Fateh pour sa disponibilité affichée à diriger ce travail, m'écouter, m'orienter et m'éclairer de ses précieux conseils.

Je remercie sincèrement Madame Djerroud Sasia et Madame Ben Amara Warda, d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie également l'ensemble des enseignants de mon parcours pour leur profitable orientation, savoir et discipline communiqués.

Je remercie également tous mes collègues, mes amies et toute la promotion de physique des matériaux.

J'adresse un grand merci à toute ma famille, mes parents, mes frères, mon mari et mes amis pour leurs soutiens, leur présence et leurs encouragements. Enfin, Je tiens à remercier tous ceux qui m'aident de près ou de loins.

## Dédicaces

Je dédie ce travail à :

- La lumière des yeux de ma mère et de mon père (Allah yarhmo).
- Celui qui était de mon côté m'a toujours soutenu à chaque pas vers un jumeau spirituel et le pouls de mon cœur de mari Hamza et toute la famille Labadla.
- A mes frères et sœurs : Ahmed, Halim, khaled, Ali, Warda, saida, qui m'ont soutenu dans les mauvais et bons moments.
- A ma sœur : Samira. Je te dis merci beaucoup ma belle-sœur et je te souhaite une belle vie pleine de joie et de réussites.
- Ma petite nièce « Issra ».
- A tous les enseignants de mon parcours, de la première année primaire jusqu'au master, particulièrement mon encadreur Ms :Kahlrassé Fateh .
- A mes belles, adorables, et jolies amis :Ahlem ,Amira,Sara,Maya ,Nad-jah,Wissam,Nour. Je vous souhaite le bon courage dans toute la vie.

# TABLE DES MATIÈRES

|          |                                                            |           |
|----------|------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introduction générale</b>                               | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Généralité sur le phénomène d'adsorption</b>            | <b>3</b>  |
| 2.1      | Introduction . . . . .                                     | 3         |
| 2.2      | Le phénomène d'adsorption . . . . .                        | 3         |
| 2.3      | Types d'adsorption . . . . .                               | 4         |
| 2.3.1    | Adsorption physique . . . . .                              | 4         |
| 2.3.2    | Adsorption chimique . . . . .                              | 4         |
| 2.4      | Mécanisme d'adsorption . . . . .                           | 5         |
| 2.4.1    | Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions . . . . . | 5         |
| 2.4.2    | Adsorption par liaison hydrogène . . . . .                 | 6         |
| 2.4.3    | Adsorption par les forces de Van der Waals . . . . .       | 6         |
| 2.4.4    | Rétention hydrophobe . . . . .                             | 6         |
| 2.5      | Facteurs influençant l'adsorption . . . . .                | 7         |
| 2.5.1    | Surface spécifique . . . . .                               | 7         |
| 2.5.2    | Porosité . . . . .                                         | 8         |
| 2.5.3    | Nature de l'adsorbat . . . . .                             | 8         |
| 2.5.4    | Polarité . . . . .                                         | 8         |
| 2.5.5    | L'effet du ph . . . . .                                    | 9         |
| 2.5.6    | Température . . . . .                                      | 9         |
|          | <b>Bibliographie</b> . . . . .                             | <b>10</b> |
| <b>3</b> | <b>Cadre théorique</b>                                     | <b>13</b> |
| 3.1      | Équation de Schrödinger . . . . .                          | 13        |
| 3.2      | Approximation de Born-Oppenheimer . . . . .                | 14        |
| 3.3      | Approximation de Hartree . . . . .                         | 15        |

|          |                                                               |           |
|----------|---------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.4      | Approximation de Hartee-Fock . . . . .                        | 17        |
| 3.5      | La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) . . . . .  | 18        |
| 3.5.1    | Théorèmes de Hohenberg et Kohn . . . . .                      | 18        |
| 3.5.2    | Les équations de Kohn et Sham . . . . .                       | 19        |
| 3.5.3    | Approximation de la densité locale (LDA) . . . . .            | 20        |
| 3.5.4    | Approximation du gradient généralisé(GGA) . . . . .           | 21        |
| 3.5.5    | Résolution des équations de Kohn-Sham . . . . .               | 22        |
| 3.6      | Méthode des Pseudo-potentiel et ondes planes . . . . .        | 23        |
| 3.6.1    | Les ondes planes . . . . .                                    | 23        |
| 3.6.2    | Le pseudo-potentiel . . . . .                                 | 24        |
|          | <b>Bibliographie</b> . . . . .                                | 26        |
| <b>4</b> | <b>Résultats et discussions</b>                               | <b>28</b> |
| 4.1      | Introduction . . . . .                                        | 28        |
| 4.2      | Détails de calcul . . . . .                                   | 28        |
| 4.3      | Molécule du monoxyde de carbone CO . . . . .                  | 29        |
| 4.4      | Al massif . . . . .                                           | 30        |
| 4.4.1    | Test de convergence . . . . .                                 | 31        |
| 4.4.2    | Propriétés structurales . . . . .                             | 31        |
| 4.5      | Surface Al(001) . . . . .                                     | 33        |
| 4.6      | Adsorption de la molécule CO sur la surface Al(001) . . . . . | 36        |
| 4.7      | Conclusion . . . . .                                          | 39        |
|          | <b>Bibliographie</b> . . . . .                                | 40        |



## TABLE DES FIGURES

|      |                                                                                                                                |    |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1  | Le mécanisme d'adsorption [8]. . . . .                                                                                         | 5  |
| 3.1  | Cycle self consistent pour résoudre les équations de Kohn–Sham.                                                                | 23 |
| 3.2  | Représentation de la pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potential [23]. . . . .                                               | 25 |
| 4.1  | Cellule élémentaire utilisée pour simuler la molécule CO. . . . .                                                              | 29 |
| 4.2  | Variation de l'énergie totale avec le paramètre $E_{cut}$ pour la molécule CO (à gauche). . . . .                              | 30 |
| 4.3  | Test des paramètres de calcul pour Al massif. . . . .                                                                          | 31 |
| 4.4  | Equation d'état de l'aluminium cfc. . . . .                                                                                    | 32 |
| 4.5  | Modèle de la surface (001) d'aluminium Al(001). . . . .                                                                        | 33 |
| 4.6  | Test de convergence pour un substrat de 7 couches (plans atomiques). . . . .                                                   | 34 |
| 4.7  | Énergie totale en fonction du nombre de couche atomique qui constitue le slab. . . . .                                         | 35 |
| 4.8  | Énergie totale en fonction de la largeur du vide (à gauche), et en fonction du paramètre de maille latéral (à droite). . . . . | 35 |
| 4.9  | Site d'adsorption ontop de CO sur la surface Al(001) pour un taux de recouvrement de 1. . . . .                                | 36 |
| 4.10 | Site d'adsorption hollow de CO sur la surface Al(001) pour un taux de recouvrement de 1. . . . .                               | 37 |
| 4.11 | Site d'adsorption bridge de CO sur la surface Al(001) pour un taux de recouvrement de 1. . . . .                               | 38 |
| 4.12 | Énergie d'adsorption en fonction du tau de couverture pour les différents site d'adsorption. . . . .                           | 38 |

# CHAPITRE 1

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'aluminium est le métal le plus abondant de l'écorce terrestre et l'un des matériaux les plus anciennement et les plus largement utilisé par l'homme, il était connu pour la première fois par le chimiste français Sainte-Claire Deville en 1854. De nos jours ,sa production importante fait de lui le premier des métaux non ferreux, la fabrication de l'aluminium débute par l'extraction de l'alumine de la bauxite, l'électrolyse de cette alumine conduit ensuite à l'aluminium, ce métal est ductile , malléable et très résistant à l'oxydation. Il est léger et possède de bonne propriétés thermiques et électriques et par un durcissement structural , il peut acquérir de bonnes propriétés mécaniques. Il bénéficie d'une protection naturelle contre les agents agressifs grâce à la présence d'une couche d'oxyde sur sa surface.

Aujourd'hui, l'aluminium occupe la deuxième place dans la construction industrielle de différentes pièces après le fer. Il se trouve dans une grande variété d'applications grâce à leurs excellentes propriétés mécaniques.

Le monoxyde de carbone (CO) est un gaz inodore, incolore, no irritant, volatile, diffusable, toxique et dangereux pour les êtres vivants. Les sources

principales de production de CO sont les incendies, la combustion de charbon ou de pétrole dans des poêles domestique, les appareils de chauffage défectueux ... L'intoxication au CO reste la principale cause de décès par intoxication dans la plupart des pays occidentaux, cela nous conduit à utiliser un procédé efficace et performant pour réduire sa formation et sa propagation c'est l'adsorption.

L'objectif de ce travail est l'étude de l'adsorption de monoxyde de carbone (CO) sur la surface d'aluminium (Al), en utilisant la technique de premier principe basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Nous avons organisé la présentation de ce mémoire en cinq chapitres, dans le premier chapitre nous avons commencé par une introduction générale comprend les concepts et des données liés au sujet étudié.

Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit le processus d'adsorption, sa définition, ces différents types, son mécanisme et les paramètres influençant ce phénomène.

Le troisième chapitre traite le principe de la DFT et présente la méthode de calcul (pseudopotentiel).

Le quatrième chapitre, nous résumons nos résultats et leurs interprétations.

Finalement, nous terminons notre mémoire par une conclusion générale.

---

## CHAPITRE 2

# GÉNÉRALITÉ SUR LE PHÉNOMÈNE D'ADSORPTION

### 2.1 Introduction

L'adsorption, est l'un des procédés les plus utilisés dans le monde qui trouve son application dans un large domaine (l'extraction, l'épuration, la dépollution, etc.) Ce terme a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier une condensation de gaz à la surface et d'une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse, en fin, le terme désorption a été proposé en 1909 par bain. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption [1].

### 2.2 Le phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses [2]. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface

---

de l'adsorbant. On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. [3].

## 2.3 Types d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption sont définis selon la nature des forces responsables de la formation de la couche inter faciale.

### 2.3.1 Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption d'un gaz ou d'un liquide (adsorbat) sur la surface d'un solide (adsorbant) s'effectue essentiellement par des forces d'interaction molécules-surface active de types Van Der Waals, qui sont des forces attractives. L'adsorption physique se caractérise par chaleur d'adsorption très faible ( $< 20$  kcal/mol), avec une température basse et une réversibilité parfaite et peu spécifique [4] : la désorption peut se produire et être même totale. Cette adsorption est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [5].

### 2.3.2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption implique un transfert d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat, elle intervient uniquement si le gaz est capable de former des liaisons chimiques covalentes ou ioniques avec les atomes de surface [6]. La chimisorption est essentiellement irréversible, lente et très spécifique, elle est soumise aux lois conventionnelles de la thermodynamique et de la cinétique et elle est caractérisée par une chaleur d'adsorption élevée (10-200 kcal/mol) [4] : la désorption est difficile. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

---

## 2.4 Mécanisme d'adsorption

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide ou gaz contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du l'adsorbant [7]. Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption. Les liaisons composés/adsorbant sont de deux types :

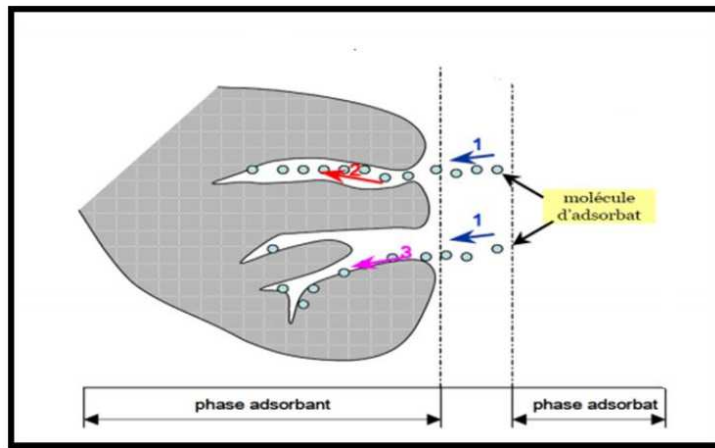


FIGURE 2.1 – Le mécanisme d'adsorption [8].

- liaisons de fortes énergies ( $> 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$ ) : liaisons ioniques et échanges de ligands .
- liaisons de faibles énergies ( $< 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$ ) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués [9] :

### 2.4.1 Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions

Ce mécanisme ne concerne que les produits sous forme cationique ou ceux qui peuvent le devenir, comme les bases faibles. Il s'agit d'une interac-

---

tion entre la molécule et les groupements ionisés ou facilement ionisables de l'adsorbant, tels que les groupements phénoliques et carboxyliques présents dans la structure des charbons. Ces liaisons sont le plus souvent peu réactives.

### 2.4.2 Adsorption par liaison hydrogène

Certains supports peuvent présenter à leur surface de nombreuses fonctions (oxygénées, hydroxyle ...) qui peuvent interagir par liaisons hydrogène avec les groupes complémentaires des molécules adsorbant, bien qu'il y ait une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption.

### 2.4.3 Adsorption par les forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des attractions dipolaires de faible intensité qui agissent à courte distance. Leur action s'ajoute à d'autres types d'interactions plus fortes. Dans le cas de molécules non-ioniques et apolaires, leur participation à la rétention n'est pas négligeable. Si la molécule est assez volumineuse et qu'elle peut s'adapter à la surface de l'adsorbant, ces forces sont alors additives et leur rôle peut devenir important.

### 2.4.4 Rétention hydrophobe

Ce type de mécanisme concerne en particulier les composés non-ioniques et apolaires. Deux approches peuvent être distinguées :

- certains auteurs proposent un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH [10]. Les molécules des produits phytosanitaires apolaires interagissent avec les sites hydrophobes du support comme les chaînes aliphatiques, les fractions lipidiques, les dérivés de la lignine (riches en carbone avec peu de groupes fonctionnels). Ces sites sont relativement accessibles car il n'y a quasiment aucune compétition
-

avec les molécules d'eau.

- d'autres auteurs préfèrent ne pas parler d'adsorption mais plutôt d'une partition [11,12].

## 2.5 Facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la cinétique de rétention d'une substance sur un support [13,14], parmi lesquels on distingue les paramètres suivants :

### 2.5.1 Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux, elle représente la surface totale par unité de masse (exprimée en  $m^2/g$ ). La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface absorbante, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible [15].

La surface spécifique comprend deux surfaces .la première est la surface interne ou microporeuse représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme.

La deuxième est la surface externe (non microporeuse) qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon.

Généralement, la surface spécifique externe ne représente qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption [14].



### 2.5.2 Porosité

La porosité est l'ensemble des vides (pores) d'un matériau solide, ces vides sont remplis par des fluides (liquide ou gaz). La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [16]. Une structure poreuse peut être :

- Fermée, lorsque les pores ne sont pas reliés entre eux.
- ouverte, lorsque les pores sont reliés entre eux et forment des canaux très fins.

### 2.5.3 Nature de l'adsorbat

La taille de molécules (ou la masse molaire) de l'adsorbat peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau. Nous citons en exemple, la fixation sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat dans ces conditions.

Pour une même famille de composés, plus la masse molaire est grande plus l'adsorption du composé est facile [17]. D'après la règle de Lundenius : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". La solubilité joue un rôle important, puisque plus elle est forte plus l'adsorption est facile [18].

### 2.5.4 Polarité

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires,

---

---

adsorbent préférentiellement des substances non polaires. [19].

### **2.5.5 L'effet du pH**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux Ph les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [20]. De nombreux auteurs affirment que le pH de milieu à traiter influe sur l'adsorption des ions métalliques sur divers supports [21-22]

### **2.5.6 Température**

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature de molécules adsorbées [23]. L'adsorption physique est généralement un processus exothermique et par conséquent son déroulement est favorisé à basse température. La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. Alors que la chimisorption est endothermique.

---

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] [1] EMNA ERRAIS, thèse du diplôme de docteur de l'université de STRASBOURG (géochimie de l'environnement), réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques, 21/03/2011, P47, 58, 59.
- [2] TERCHI SMAIL, adsorption du bore en solution aqueuse essais de dépollution, mémoire de magister, université Mentouri-Constantine. Département de chimie, (2009).
- [3] BOULKRAH Hafida; Etude comparative de d'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants; Thèse de Magister, l'université du 20 août 1955 SKIKDA (Année2008) p 35, 43,44 ,45.
- [4] J.F.LEPAGE, catalyse de contact-conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels, Edition technique, 1978.
- [5] ALA Abdessemed, Etude de l'Elimination de l'Ethyle Violet par Adsorption sur la Kaolinite et le charbon Actif et par des méthodes photochimiques en milieu Aqueux, mémoire de Magister, Université Mentouri –Constantine.

- 
- [6] V.M-CHAZEL, Analyse des processus d'adsorption a l'interface solide-Gaz par l'étude du phénomène de polarisation, Thèse de Doctorat, Université Montpellier.
- [7] C.Cordot, 1999 «le traitement des eaux», Edition Ellipses.
- [8] N.Yahiaoui, 2012 « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif », mémoire de magister, université de Tizi Ouzou.
- [9] Montacer H. Contribution à l'étude du devenir de la Therbuthylazine dans le sol et l'eau. Doctorat d'état. (1999)
- [10] Senesi N., J. The science of the total environment, 123-124, 63-76, (1992).
- [11] Chiou C. T., Peters L. J., Freed V. H. J. Environmental science and technology, 11, 475-478, (1979)
- [12] Karickhoff S. W., Brown D. S., Scott T. A., J. Water Research, 13, 241-248, (1997).
- [13] M. Mekaoui : Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photo de gradation du (TBM) dans le sol et l'eau, 2001.
- [14] Perrat C .Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption. Mémoire de DEA(2001).
- [15] E. Fernandez Ibañez (2002), Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, p.12-16.
- [16] W. J. MESSCHELEIN. Processus unitaires du traitement de l'eau potable. ED, CEBEDOC SPRL Liège 1996.
-

- 
- [17] LADJAL.N,Elaboration,caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques,Mémoire de Magister, Université de M'sila.
- [18] Yaacoubi A, Mazet M, Dusart O., Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif : cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols, *Water Research*, 1991,25, p. 929-937.
- [19] Cookson J.T., Adsorption mechanisms : the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in carbon adsorption, Vol 7, Ann Arbor Science Publishers-USA, 1978, p. 241-279.
- [20] Mme Nourdine N (2018), Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifier. Analyse cinétique et thermodynamique. Thèse de Doctorat, université de Sidi bel Abbés.
- [21] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa et D. Smith. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc. Londo.*, 1960, p.3973-3993.
- [22] E. Demirbas, M. Kobya, E. Senturk et T. Ozkana. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water SA* ., 2004,Vol. 30(4), p. 533-539.
- [23] AFNOR. La qualité des sols, thermologie, échantillonnage, contrôle et qualité. Tomme 1. Editor AFNOR, 1996, Paris, p 299-310.
-

## CHAPITRE 3

### CADRE THÉORIQUE

### 3.1 Équation de Schrödinger

En physique moderne la mécanique quantique est la théorie convenable pour traiter les systèmes microscopiques tel que les atomes, molécules et solides. Dans le cadre de cette théorie toutes les informations nécessaires pour décrire l'état d'un système sont contenues dans la fonction d'onde  $\psi$ . Cette fonction est obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi. \quad (3.1)$$

où :  $H$  représente l'hamiltonien du système cristallin,  $\Psi$  la fonction d'onde et  $E$  l'énergie propre.

Généralement, l'Hamiltonien est donné par :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (3.2)$$

avec :

$$T_e = \sum_i -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} \text{ l'énergie cinétique des électrons,}$$

$$T_N = \sum_k -\frac{\hbar^2 \nabla_k^2}{2M_k} \text{ l'énergie cinétique des noyaux,}$$

$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,i'} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|}$  l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons,  
 $V_{eN} = - \sum_{k,i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|}$ , l'énergie potentielle d'interaction électrons-noyaux,  
 et  $V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{k,k'} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k Z_{k'} e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|}$ , l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

L'Hamiltonien dépend des coordonnées de toutes les particules constituant le solide, les électrons et les ions, et par conséquent la fonction d'onde, sur laquelle on applique  $H$ , dépend aussi de toutes les coordonnées  $\vec{r}_i$  des électrons et  $\vec{R}_k$  des noyaux.

Pratiquement, il est impossible de résoudre le problème quantique du solide sans faire des approximations basées sur des considérations physiques. Deux simplifications sont habituellement adoptées : (i) dans le traitement d'un problème donné on peut toujours négliger des termes, ou bien les traiter par la suite par la théorie des perturbations. (ii) Le problème résultant de la dernière simplification peut être simplifié une autre fois en tenant compte (en profitant) de la symétrie du réseau cristallin. Une approximation particulière dépend du problème posé (la propriété qu'on veut étudier et la nature du solide considéré).

## 3.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer (Born-Oppenheimer Approximation, BOA) (1927) [2] est considérée comme une première approche pour les problèmes à plusieurs corps. Elle est basée sur le fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, donc plus lents. Le principe de cette approxi-

---

mation consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. On commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons dans le réseau rigide périodique. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante(=0). Nous pouvons donc définir un nouveau Hamiltonien :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (3.3)$$

L'hamiltonien électronique s'écrit de la forme suivante :

$$H = \sum_i -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + \frac{1}{2} \sum_{i,i'} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|} - \sum_{k,i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|}. \quad (3.4)$$

Grâce à cette approximation qui permet de séparer le mouvement des électrons à ceux des noyaux, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause des interactions électrons-électrons. Ces simplifications ne suffisent pas donc pour résoudre le problème, on fait recourt à d'autres approximations complémentaires, celles de Hartree [3] et de Hartree-Fock [4].

### 3.3 Approximation de Hartee

Même avec la simplification fournie par l'approximation de Born–Oppenheimer, la résolution de l'équation de Schrödinger reste délicate. L'Hamiltonien (3.4) dépend, d'un grand nombre de variables ; des coordonnées de tous les électrons. Ainsi, l'équation (3.4) constitue un problème à plusieurs corps. La difficulté de ce problème réside dans l'interaction entre les électrons. Dans l'absence de cette interaction, le problème à plusieurs corps découple en des problèmes à un corps, chaque problème décrit le mouvement d'un seul corps (électron) dans un potentiel donné.

---



Dans l'approche de Hartree [5] l'hamiltonien s'écrit comme la somme d'hamiltonien mono-électronique  $h_i$  :

$$H = \sum_{i=1}^N h_i \quad (3.5)$$

et la fonction d'onde a plusieurs électrons est écrite sous forme de produit de fonctions d'onde mono-électronique :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \psi(r_i) \quad (3.6)$$

Après l'insertion de  $H$  et  $\Psi$  dans l'équation de Schrödinger et quelque étape de développement on aboutit aux équations de Hartree :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_j}^2 - \sum_i \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i e}{|\vec{r}_j - \vec{R}_i|} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\Psi_i(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \right] \Psi_j = E_j \Psi_j \quad (3.7)$$

L'équation (3.7) est une équation à une particule appelée l'**équation de Hartree**. Elle décrit la dynamique de l'électron  $j$  au point  $\vec{r}$  dans le potentiel créé par les noyaux et un potentiel moyen créé par les autres électrons. Les paramètres  $E_j$  sont les énergies à une particule.

Ainsi, le problème à plusieurs particules se réduit à un problème à une particule. L'équation de Schrödinger à plusieurs particules est remplacée par  $N$  équations à une particule.

En 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [6], En effet cette méthode ne satisfait pas au principe d'exclusion de Pauli qui stipule que deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique. C'est la raison de l'apparition de l'approximation de Hartree-Fock.

### 3.4 Approximation de Hartee-Fock

L'approximation de Hartree ne présente pas encore une solution de l'équation de Schrödinger. En 1930, Fock , a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [4]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique c'est-à-dire que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$\psi(x_1, x_2) = -\psi(x_2, x_1) \quad (3.8)$$

Hartree et Fock ont écrit la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater construit sur la base des fonctions d'onde de chaque électron pour satisfaire le principe de Pauli. On écrit le déterminant de Slater comme [7] :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{x}_1) & \Psi_1(\vec{x}_2) & \Psi_1(\vec{x}_3) & \cdots & \Psi_1(\vec{x}_N) \\ \Psi_2(\vec{x}_1) & \Psi_2(\vec{x}_2) & \Psi_2(\vec{x}_3) & \cdots & \Psi_2(\vec{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_N(\vec{x}_1) & \Psi_N(\vec{x}_2) & \Psi_N(\vec{x}_3) & \cdots & \Psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.9)$$

Avec  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  la constante de normalisation.

Malgré les résultats très satisfaisants obtenus, cette approche négligeant le terme de corrélation instantanée entre les électrons, car elle consiste à remplacer le terme d'interaction inter-électronique de l'équation de Schrödinger par une interaction de champ moyen. Cette méthode est plus utilisée en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elle est moins précise. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

---

## 3.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est appropriée au traitement des solides, elle vient avec la publication des deux articles de Hohenberg-Kohn en 1964 [8] et Kohn-Sham en 1965 [9], qui fondèrent les bases de cette théorie. Le but de la DFT est de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique,  $\rho$ , les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction avec les noyaux ponctuels.

### 3.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn ont proposé deux théorèmes qui constituent une base pour la DFT, ils ont prouvé dans un premier temps que l'énergie totale d'un système à  $N$  électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe peut-être déterminée uniquement par sa densité électronique :

$$E = E(\rho) \tag{3.10}$$

Selon Hohenberg et Kohn :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr \tag{3.11}$$

Où :

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \tag{3.12}$$

La fonctionnelle  $F[\rho]$  est une fonction universelle de la densité électronique  $\rho$ .

$T$  est l'énergie cinétique et  $V_{ee}$  l'énergie d'interaction électron-électron.

Hohenberg et Kohn ont montré aussi que la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond

---

à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental. Ce qui se traduit par la relation :

$$E(\rho_0) = \min(E(\rho)) \quad (3.13)$$

$\rho_0$  : densité de l'état fondamental.

Cela est valable pour un système de spin non polarisé, mais pour un système à spin polarisé l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent une fonctionnelle des deux densités de spin up et down :

$$E = E[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \quad (3.14)$$

Malheureusement, la fonctionnelle  $F(\rho)$  n'est pas connue et les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues.

### 3.5.2 Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham ont pu montrer dans leur approche comment il était possible formellement, de remplacer un système à N électrons en interaction par un système fictif de particules sans interactions évoluant dans un potentiel extérieur effectif, manifestant la même densité électronique [9]. Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (3.15)$$

où  $T_0[\rho(r)]$  : l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction,

$E_H[\rho(r)]$  représentant le terme de Hartree des électrons.

et  $E_{xc}[\rho(r)]$  la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham de façon cohérente est de la forme :

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff} \right] \Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \quad (3.16)$$

Où le potentiel effectif est défini par :

$$V_{eff} = V_{ext} + V_H + V_{xc} \quad (3.17)$$

Avec :  $V_H$  est le potentiel de Hartree des électrons.

$V_{xc}$  est le potentiel d'échange et de corrélation.

En définissant la densité électronique du système, on peut alors aboutir à l'équation suivante :

$$\rho(r) = \sum_{occ} |\Phi_i|^2 \quad (3.18)$$

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, il est donc nécessaire d'approximer l'énergie d'échange et de corrélation, parmi ces expressions : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du Gradient Généralisé (GGA).

### 3.5.3 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (local density approximation), est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électron de Tomas et Fermi. Elle constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et corrélation, Elle annonce que la densité électronique d'un gaz d'électrons inhomogène est localement identique à celle d'un gaz d'électrons uniforme. La fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$  est décrite comme :

$$E_{xc}[\rho] = \int dr^3 \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] \quad (3.19)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle de  $\epsilon_{xc}$  est purement locale. Cette énergie est divisée en :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (3.20)$$

---

Où :

$\varepsilon_x(\rho)$  est l'énergie d'échange.

$\varepsilon_c(\rho)$  est l'énergie de corrélation.

En tenant compte du spin électronique, il existe une version de LDA connue sous le nom de l'approximation de spin locale (LSDA : Local spin Density Approximation). De ce fait, l'énergie d'échange et de corrélation devient comme suit :

$$E_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int dr^3 \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \quad (3.21)$$

Il existe plusieurs formes pour le terme d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène, entre autres celles de Kohn et Sham [10], Wigner [11], Ceperly et Alder [12], Perdew et Wang [13] Hedin et Lundqvist [14].

### 3.5.4 Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA, parfois aussi appelées méthodes non locales, elle prend en compte le caractère inhomogène du gaz d'électrons, dans cette approximation considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité électronique en chaque point, mais aussi de son gradient  $\nabla\rho(r)$ .

L'énergie d'échange et de corrélation prend la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int dr^3 f([\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla\rho_\uparrow, \nabla\rho_\downarrow]), \quad (3.22)$$

qui représente la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations, parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de

---

Becke (B88) [15] et de Perdew et Wang (PW91) [13], et pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [16], de Lee, Yang et Par (LYP) [17] .

### 3.5.5 Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes, que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme suivante :

$$\Phi_i(\vec{r}) = \sum_j \phi_{ij}(\vec{r}) \quad (3.23)$$

Où les  $\phi_j(\vec{r})$  sont les fonctions de base et les  $C_{ij}$  les coefficients de développement. En pratique, le calcul des coefficients  $C_{ij}$  est obtenu par la résolution d'une manière auto cohérente, jusqu'à minimisation de l'énergie totale de l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (3.24)$$

Où :  $H$  représente la matrice hamiltonienne, et  $S$  la matrice de recouvrement. Une nouvelle densité est calculée en utilisant l'équation (3.18), si l'on n'obtient pas la convergence des calculs cette densité est mélangée avec la densité d'entrée de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (3.25)$$

où  $\alpha$  représente le paramètre de mélange (mixage) et  $i$  le nombre d'itération. Le calcul se termine lorsque la convergence est obtenue.

La résolution des équations de Kohn et Sham [18] sont résolues d'une manière itérative en utilisant un cycle auto cohérent qui est illustré dans la figure 3.1 :

---

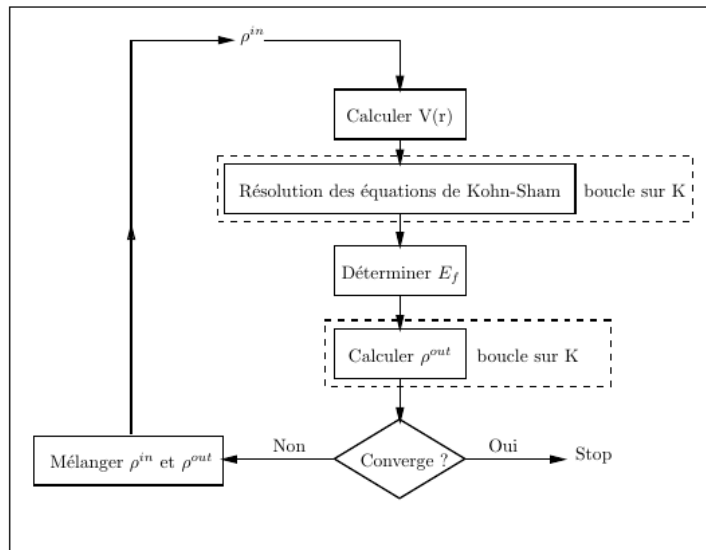


FIGURE 3.1 – Cycle self consistant pour résoudre les équations de Kohn-Sham.

## 3.6 Méthode des Pseudo-potentiel et ondes planes

Pour faire un calcul réel il est nécessaire de choisir une méthode de calcul. Les méthodes de calcul sont distinguées par le choix de la base de fonctions pour exprimer les fonctions d'onde et par la forme du potentiel cristallin.

### 3.6.1 Les ondes planes

La base la plus simple (mathématiquement), est constituée par des ondes planes, ceci permet de faciliter le développement théorique ainsi que le travail analytique.

La décomposition en ondes planes consiste à exprimer les fonctions d'onde à



l'aide de séries de Fourier :

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (3.26)$$

Pour que la base soit complète le nombre d'onde plane doit être infini. En pratique on introduit une énergie de coupure  $E_{cut}$  qui impose un nombre limité d'ondes. Ainsi, pour un vecteur d'onde  $\vec{k}$  donné, seuls les vecteurs du réseau réciproque  $\vec{G}$  qui vérifient :

$$\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq \frac{m_e E_{cut}}{\hbar^2} \quad (3.27)$$

sont inclus dans la base.

### 3.6.2 Le pseudo-potentiel

En 1934, Fermi a introduit la technique de pseudo-potentiel pour la première fois pour étudier les états atomiques des couches minces [19,20]. Dans l'année suivante, Hellman proposa que cette méthode puisse être utilisée pour obtenir les niveaux énergétiques des atomes des métaux alcalins. L'idée de base de cette méthode est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaire pour la description des propriétés physiques, c'est à dire le concept de base du pseudo-potentiel est l'approximation du cœur gelé [21], qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

Pratiquement, les fonctions d'onde  $\psi(r)$  des électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde  $\psi^{ps}(r)$  (figure (3-2)). L'égalité  $\psi^{ps}(r) = \psi(r)$  est imposé à l'extérieur d'une sphère de rayon ( $r_c$ ) autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de  $\psi^{ps}(r)$  est choisie de manière à sup-

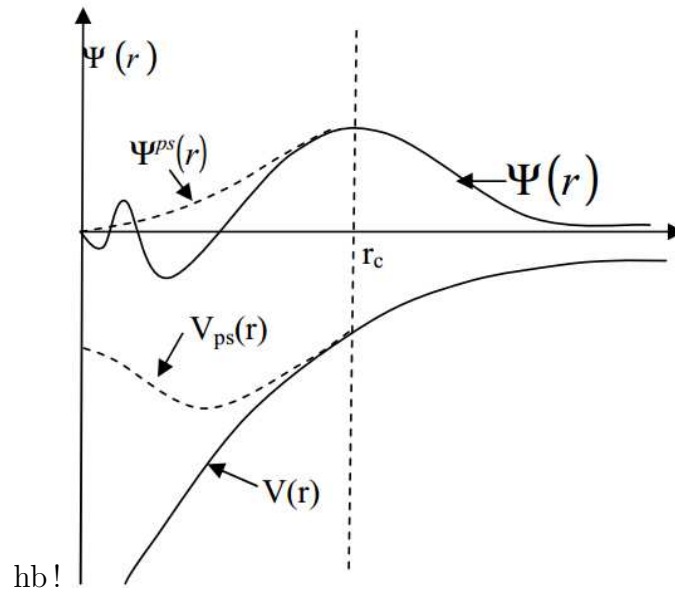


FIGURE 3.2 – Représentation de la pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potentiel [23].

primer les nœuds et les oscillations dues l'orthogonalité des fonction d'onde [22].

Ce potentiel est beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau avec tous les électrons car son effet est de repousser les électrons de valence loin du cœur , et on obtient par effet d'annulation un potentiel faible ou bien pseudo potentiel ce dernier peut être traité en utilisant la méthode des électrons presque libre ou toute autre méthode standard pour l'équation de Schrödinger.

Cette méthode fut appliquée notamment pour le calcul des structures électroniques des solides et liquides, les interactions électron-photon, la supraconductivité, les vibrations des réseaux, les liaisons et structures des cristaux ...etc.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys, 1926, 79, 361.
- [2] M. Born, J. Oppenheimer, Ann. Phys, 1927, 84, 361
- [3] D.R. Hartree, Proc. Combridge Phil. Soc.24 (1928) 89.
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61 (1930) 126.
- [5] C.J.Cramer, "Essentials of Computational "Chemistry Theories and Models (England : John Wiley & Sons Ltd, 2004).
- [6] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [7] J. L. Rivail, Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, Inter- Editions/ Editions du CNRS : Paris, 1989 .
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn : Phys. Rev. B 136. 864 (1964).
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 137, 6 (1965).
- [10] R.M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics (Plenum, New York) (1985).
- [11] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [12] D.M. Ceperley et B.J. Alder : Ground state of the electron gas by a stochastic method. Physical Review Letters, 45(7) :566, 1980.

- 
- [13] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [14] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [15] A. D. Becke, Phys, Rev. 1988 ,B38, 3098.
- [16] J. P. Perdew, Phys. Rev. B 1986, 33, 8822.
- [17] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B 1988, 37, 785.
- [18] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [19] W.A.Harisson, and S.Ciraci, Phys. Rev B 10 , (1974) 1516.
- [20] M.L.Cohen and J.R.Chelikowsky, ‘in electronic structure and optical proprieties of semiconductors”, Springer series in solid state sciences ed Springer new York (1988).
- [21] U.Von Barth , C.D. Gelatt. Phys. Rev .B,21,2222(1980).
- [22] M . C. Payne , M . P .Teter ,D. C ,Allan, T . A , Arias ,J.D.Joannopoulos. Rev. Mod/ Phys ,64, 1045(1992).
- [23] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier et al., Physica. B 252 (1998) 2295.
-

## CHAPITRE 4

# RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

### 4.1 Introduction

Dans ce chapitre on va étudier l'adsorption du monoxyde de carbone sur la surface d'aluminium.

### 4.2 Détails de calcul

Pour le calcul, nous avons utilisé quantum espresso est une suite de code de calcul, pour les structures électroniques et la modélisation de matériaux, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, une base d'ondes planes et les pseudo-potentiels [1], cette suite de codes peut être utilisé aussi bien pour les métaux que pour les isolants. les cœurs atomiques peuvent être représentés par des pseudo-potentiels à norme conservés (NC) et les pseudo-potentiels Ultra Soft. Pour l'énergie d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation GGA et la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [2].

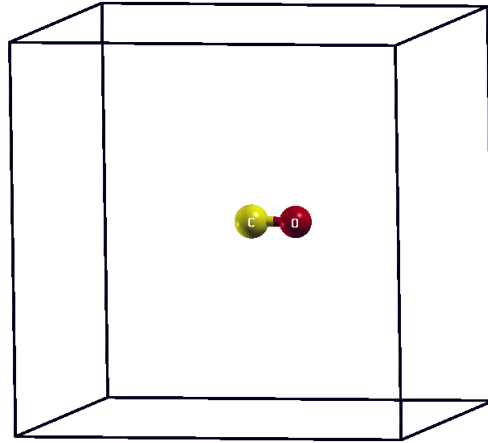


FIGURE 4.1 – Cellule élémentaire utilisée pour simuler la molécule CO.

### 4.3 Molécule du monoxyde de carbone CO

Le monoxyde de carbone est composé d'un atome de carbone et un atome d'oxygène [3]. Il est à l'état gazeux dans des conditions normales de température et de pression (soit 0 et 1 atmosphère). Sa densité est légèrement plus faible que celle de l'air, expliquant sa forte volatilité. Sa structure orbitallaire présente une asymétrie d'électronégativité qui joue un rôle de ligand dans des complexes métalliques. Il est très utilisé dans l'industrie pour la production de polycarbonates, polyuréthanes et oxo-alcools [4].

Pour déterminer l'état fondamental de la molécule CO on a utilisé une cellule cubique simple (figure 4.1) avec un paramètre de 10 Ang pour éviter les interaction entre les cellules voisines.

Le calcul est effectué en utilisant un seul point dans la zone de Brillouin (le point Gamma, centre de la zone). Pour déterminer le nombre d'onde plane nécessaire pour développer la fonction d'onde on a tester le paramètre  $E_{cut}$  (énergie de coupure). La variation de l'énergie totale en fonction de  $E_{cut}$  est illustrée sur la figure 4.2. Sur cette figure on observe que la valeur 32 Ry

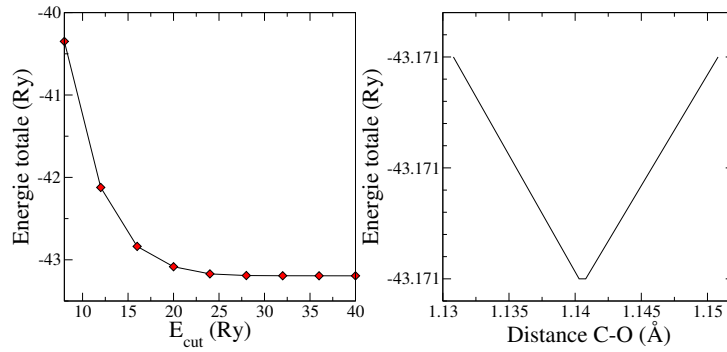


FIGURE 4.2 – Variation de l'énergie totale avec le paramètre  $E_{cut}$  pour la molécule CO (à gauche).

assure une bonne convergence pour l'énergie.

Ainsi, la longueur de la molécule est déterminée en minimisant l'énergie totale en fonction de la distance entre les atomes C et O. Le calcul est effectué en utilisant un seul point dans la zone de Brillouin (le point Gamma, centre de la zone) et une énergie de coupure  $E_{cut} = 32$  Ry. La figure 4.2 montre la variation de l'énergie totale en fonction de la distance interatomique. La distance entre C et O à l'équilibre est 1.1408 Ang, cette valeur est un peu plus grande que la valeur expérimentale 1.128 Ang.

## 4.4 Al massif

L'aluminium est l'élément chimique de numéro atomique 13, de symbole Al. il appartient au groupe 3 du tableau périodique ainsi qu'à la famille des métaux pauvres, sa configuration électronique  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$ .

Le corps simple aluminium est un métal malléable, argenté, peu altérable à l'air et peu dense. L'aluminium se cristallise dans une structure cubique à face centrée avec un paramètre de maille de 4.05 Ang [5].

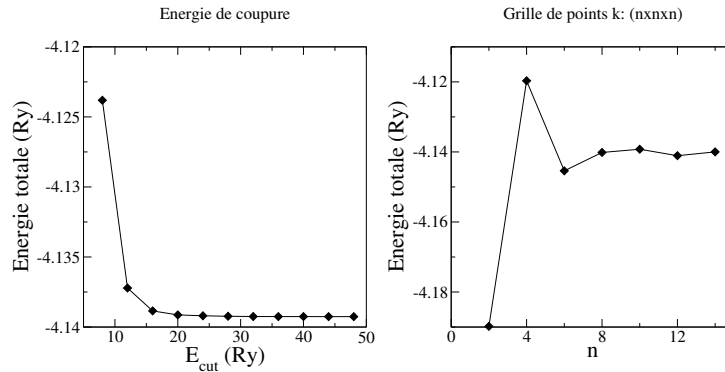


FIGURE 4.3 – Test des paramètres de calcul pour Al massif.

#### 4.4.1 Test de convergence

Pour choisir les paramètres de calcul, nous avons fixé, en premier temps, le nombre de point  $K$  qu'on doit prendre en compte dans l'intégration sur la zone de Brillouin [6], et nous avons calculé ensuite l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure. Les résultats sont illustrés sur la figure (4.2), ces résultats montrent qu'une grille de Monkhorst-pack [5] égale à  $12 \times 12 \times 12$  vecteur  $K$  dans la zone irréductible de Brillouin sont suffisants pour la convergence de l'énergie totale. La convergence de l'énergie de coupure commence à partir de 16 (Ry). L'énergie totale se stabilise à une valeur constante pour  $E_{cut} > 28$ . Dans la suite des calculs on a utilisé une énergie de coupure de 32 Ry et une grille  $12 \times 12 \times 12$  point dans la zone Brillouin.

#### 4.4.2 Propriétés structurales

La structure cubique à faces centrées est caractérisée par le paramètre du réseau  $a$ . Pour obtenir la valeur d'équilibre de ce paramètre, on a calculé l'énergie totale pour quelques valeurs du paramètre  $a$  autour de la valeur expérimentale. Les points (volume, énergie), ainsi obtenues, sont ajustées en



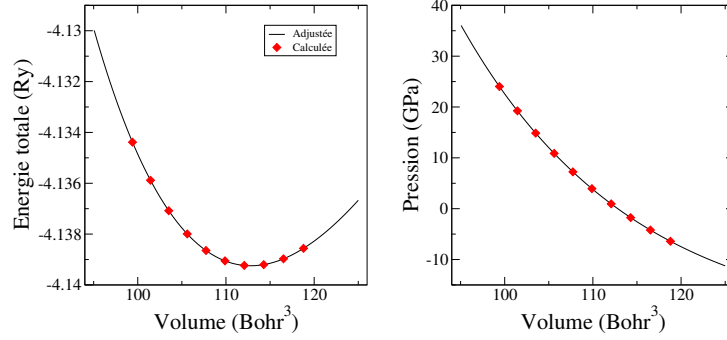


FIGURE 4.4 –

utilisant l'équation d'état de Murnaghan données par [7] :

$$E_{tot}(V) = E_0(V) + \frac{BV}{B'} \left[ \frac{(V_0/V)^{B'}}{B' - 1} + 1 \right] \quad (4.1)$$

avec  $E$  : l'énergie totale,

$E_0$  : l'énergie de l'état fondamental,

$B$  : le module de compressibilité,

$B'$  : la dérivée première du module de compressibilité par rapport a  $p$ ,

$V$  : le volume de la maille

et  $V_0$  : le volume initial de la maille.

Le paramètre du réseau à l'équilibre statique est donné par le minimum de la courbe  $E_{tot}(V)$ , la valeur de  $B$  est déterminée à partir de la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (4.2)$$

le volume est lié à la pression,  $P$ , par la relation suivante :

$$V = V_0 \left[ 1 + \frac{B'P}{B_0} \right]^{1/B'} \quad (4.3)$$

Les résultats obtenues sont représentés dans la figure 4.4. On observe que l'équation de Murnaghan s'ajuste bien au points (volume, énergie). La valeur du paramètre de réseau obtenu est 4.059 Å, cette valeur est un peu grande que la valeur expérimentale. La valeur du module de compression est

70.4 GPa.

## 4.5 Surface Al(001)

La simulation d'une surface commence par la construction d'une super-cellule. La périodicité dans la direction perpendiculaire à la surface est brisée en introduisant une région vide. Nous avons utilisé une cellule tétragonale contenant quelques plans atomiques (slab) séparé par une région vide (figure 4.5). L'épaisseur de la région vide doit être suffisamment grand pour éviter l'interaction entre les slabs.

Dans la modélisation de la surface par une super-cellule il faut tenir

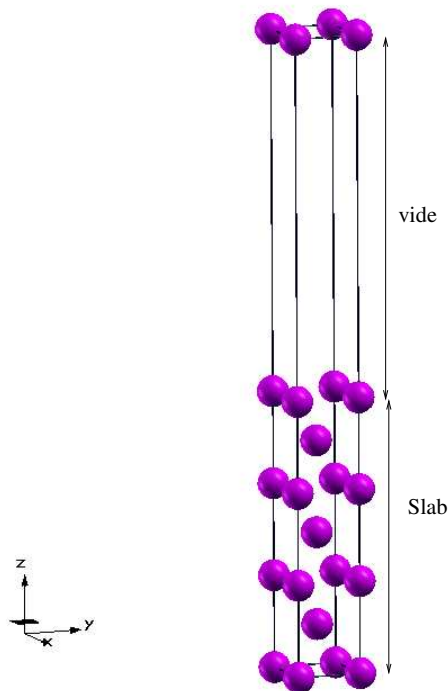


FIGURE 4.5 – Modèle de la surface (001) d'aluminium Al(001).

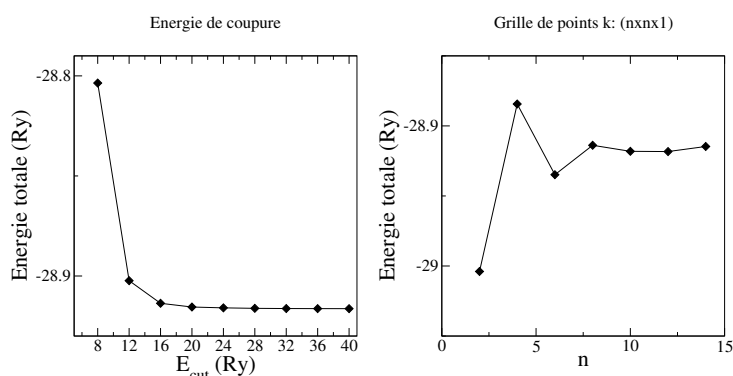


FIGURE 4.6 – Test de convergence pour un substrat de 7 couches (plans atomiques).

compte du nombre de couche (plans atomiques) qui forme le slab, et de l'épaisseur de la région vide qui sépare les slabs. Mais avant d'entamer le test de ces deux paramètres, il faut tester les paramètres de calcul usuels (le nombre de point  $K$  et l'énergie de coupure  $E_{cut}$ ). La variation de l'énergie totale avec le nombre de point  $K$  et avec  $E_{cut}$  est illustrée sur la figure 4.6. On constate qu'une grille de 12x12x1 points et une énergie de coupure de 32 Ry sont nécessaires pour assurer une bonne convergence de l'énergie totale.

La figure 4.7 montre l'influence du nombre de couche sur l'énergie totale, en utilisant une région du vide d'épaisseur 15 Å. Cette figure montre qu'il faut utiliser au moins 5 couches pour assurer la convergence d'énergie.

La figure 4.8 présente la variation de l'énergie totale avec le paramètre du réseau latéral et en fonction d'épaisseur du vide entre les slabs. L'énergie totale du système converge pour un épaisseur supérieur ou égale à 15 Å. La valeur du paramètre de maille latéral à l'équilibre est 5.35 Bohr.

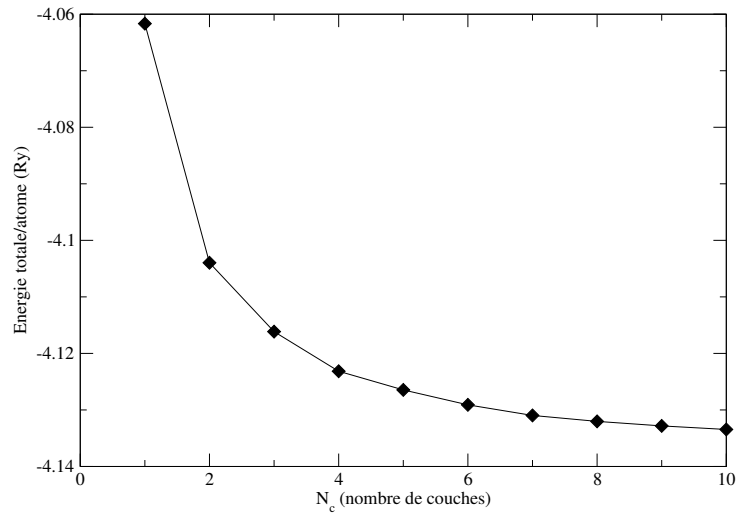


FIGURE 4.7 – Énergie totale en fonction du nombre de couche atomique qui constitue le slab.

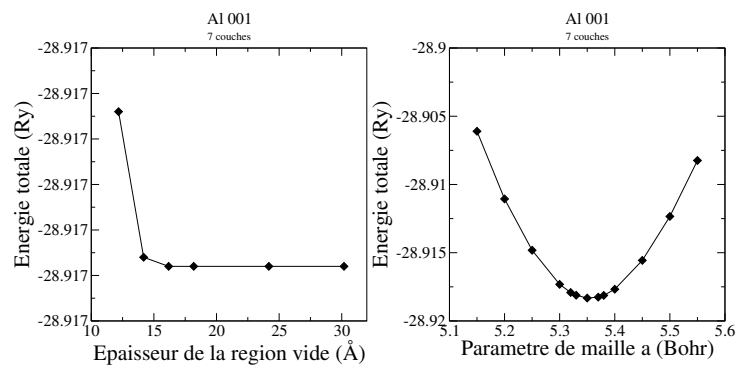


FIGURE 4.8 – Énergie totale en fonction de la largeur du vide (à gauche), et en fonction du paramètre de maille latéral (à droite).

## 4.6 Adsorption de la molécule CO sur la surface Al(001)

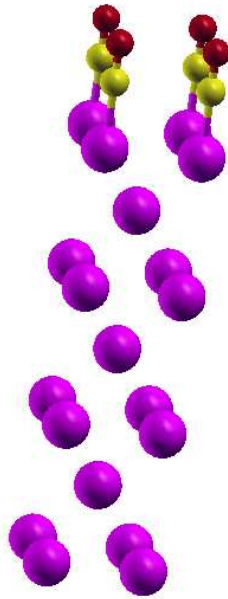


FIGURE 4.9 – Site d’adsorption ontop de CO sur la surface Al(001) pour un taux de recouvrement de 1.

La surface Al(001) ne contient qu’un nombre limité de sites d’adsorption : hollow, bridge, top. Les figures 4.9, 4.10 et 4.11 montrent les différents sites d’adsorption pour un tau de couverture de 1.

La figure 4.12 montre la variation de l’énergie d’adsorption avec le tau de couverture pour les différents sites d’adsorption. Ces résultats montrent que le site favorable énergétiquement est le site bridge pour toutes les valeurs de tau de couverture considérées dans le présent travail. En plus, les valeurs de l’énergie d’adsorption sont toutes inférieures à 1 eV, ce qui indique que le type d’adsorption est physique (physisorption).

---

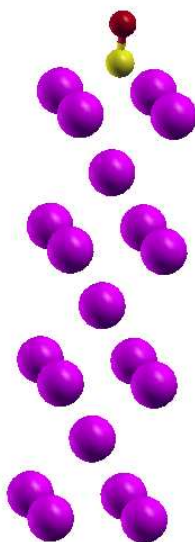


FIGURE 4.10 – Site d’adsorption hollow de CO sur la surface Al(001) pour un taux de recouvrement de 1.



FIGURE 4.11 – Site d'adsorption bridge de CO sur la surface Al(001) pour un taux de recouvrement de 1.

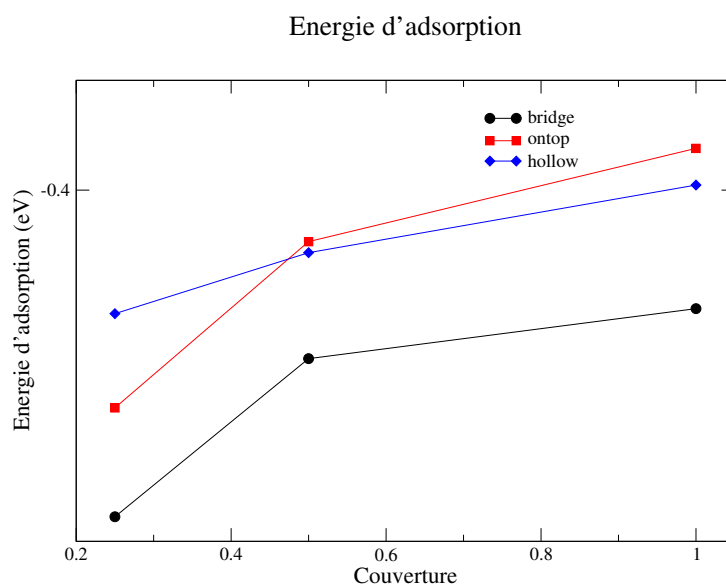


FIGURE 4.12 – Énergie d'adsorption en fonction du tau de couverture pour les différents site d'adsorption.

---

## 4.7 Conclusion

Dans ce travail on a utilisé la DFT en conjonction avec la méthode des pseudo potentiel pour étudier l'adsorption du monoxyde de carbone sur la surface Al(001). Nos résultats montrent que la DFT est très utile dans l'étude des propriétés physique des molécules, solides, ainsi que les surfaces.

Le calcul de l'énergie totale nous permet de déterminer la géométrie de l'état fondamental de la molécule CO, le paramètre du réseau d'aluminium, ainsi que les distances entre les plans des slabs. D'autre part, l'énergie totale permet aussi de déterminer le site favorable pour l'adsorption de la molécule CO. Les valeurs des énergies d'adsorption montre que l'adsorption est de type physique (physisorption).

---



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, *J. Phys. : Condens. Matter* 21 (2009).
- [2] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [3] <https://www.futura-sciences.com>.
- [4] Air Liquide. Encyclopédie des Gaz : monoxyde de carbone. Disponible sur :<http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?GasID=45&CountryID=19&LanguageID=2>.
- [5] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin zone integrations. *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [6] K. Shimada , T.Sota et K. Suzuki, *J.Appl.Phys.* 84 ,4951(998).
- [7] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 30 (1994) 244.