

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère De L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
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 :

Meghchouche Housseem

Étude du premier principe d'adsorption du monoxyde de carbone (CO) sur la surface du sodium (Na)

Sous la Direction de :
Kalarasse Fateh

Juillet 2019

RÉSUMÉ

Dans ce mémoire on présente une étude de premier principe de l'adsorption du monoxyde de carbone sur la surface du sodium. Le calcul a été effectué dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour déterminer les propriétés structurales et électroniques du sodium massif et en surface et le comportement de la molécule CO lorsqu'elle se dépose sur les surfaces du sodium. On s'intéresse à l'évolution de l'énergie d'adsorption avec le taux de recouvrement pour trois orientations de la surface du métal : Na(100), Na(110) et Na(111).

Les résultats obtenus montrent que le CO s'adsorbe mieux sur le site Hollow des surfaces Na(100) et Na(110). Pour la surface Na(111) la molécule CO préfère le site top. D'autre part la densité d'état totale (DOS) et partielle (PDOS) du système substrat/adsorbat montrent que le type d'adsorption de la molécule CO est chimique *chimisorption*.

Abstract

We present a first-principle study of CO adsorption on the sodium surface. The computation have been performed in the framework of the density functional theory using the pseudo potential method. to determine the structural and electronic properties of sodium in volume and surface and the behavior of the CO molecule when depositing on sodium aggregates. The results obtained from the adsorption energy (E_{ads}) show that the CO adsorbs better on the Hollow site of Na(100) and Na(110) surface, and on the top site of Na(111) one. On the other hand, the total (DOS) and partial (PDOS) density of the substrate-adsorbate compound show that the adsorption type of the CO molecule is a chemical adsorption (chemisorption).

DédicacE

Je dédie ce mémoire :

Á mes très chères parents.

Á mes frères et mes sœurs.

Á tous membres de ma famille.

Á mes chères amis qui m'ont aidé durant ces années d'études.

Á l'ensemble des étudiantes de ma promotion.

Á mes collègues et tous ceux qui me sont chères.

Á tous ceux qui m'aiment et que j'aime.

Remerciement

Au terme de ce mémoire, je tiendra à présenter :

Mes remerciements au Dieu qui m'a donné la patience, le courage d'achever ce travail, malgré toutes les difficultés auxquelles j'ai été confrontées.

Je remercie Mr. Klalarasse Fateh de m'avoir accordé sa confiance en me proposant ce travail. Je lui suis reconnaissant d'être tout le temps disponible, je tiens à la remercier pour la patience dont il a fait preuve. Ce fut pour moi est un grand honneur d'avoir pu travailler avec vous Mr. Kalarasse, je vous exprime ma plus profonde gratitude.

Je remercie le président et membres de jury d'avoir accepté de présider et d'examiner ce modeste travail.

Je remercie l'ensemble de mes professeurs de PMC d'avoir contribué à ma éducation scientifique, en particulier Mr. K. Zanat qui nous a donné toujours sa main et ses connaissances avec plaisir et aussi avec un beau sourire.

Je remercie aussi mes collègues qui m'ont aidé toujours, surtout dans mes premiers jours avec eux, je ne vous oublierez jamais.

Je conclurai ces remerciements avec une pensée pour ma famille, mes parents, mes frères et mes sœurs qui m'ont beaucoup aidé pour mener à bien mes études.

0.1	Introduction générale	1
1	Phénomène d'adsorption	4
1.1	Définition de l'adsorption	4
1.2	Mécanisme de l'adsorption	4
1.2.1	Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions	5
1.2.2	Adsorption par liaison d'hydrogène	5
1.2.3	Adsorption par les forces de Van der Waals	5
1.2.4	Rétention hydrophobe	5
1.3	Types d'adsorption	6
1.3.1	Adsorption physique	6
1.3.2	Adsorption chimique	6
1.4	Paramètres influençant l'adsorption	7
1.4.1	Paramètres liés à l'adsorbant	7
1.4.2	Paramètres liés à l'adsorbat	8
1.4.3	Facteur du pH	8
1.4.4	Température	9
2	La théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)	12
2.1	Équation de Schrödinger d'un solide	12
2.2	Approximation de Born-Oppenheimer	13
2.3	Approximation de Hartree	15
2.4	Approximation de Hartree-Fock	16
2.5	Théorie de la fonctionnelle de la densité	17
2.6	Approximation de la densité locale(LDA)	18
2.7	Approximation du gradient généralisé(GGA)	19
2.8	Résolution des équations de Kohn-Sham	20
2.9	Méthode des pseudo potentiels	22
3	Adsorption de CO sur la surface du sodium	26
3.1	Introduction	26
3.2	Détails de calculs	26
3.3	Monoxyde de carbone	26
3.4	Tests de convergence	27
3.5	Propriétés structurales du Na massif	28
3.6	Propriétés structurales de la surface Na(001)	29
3.6.1	Propriétés de la surface	29

3.6.2	Construction de la surface	29
3.6.3	Énergie totale des surface Na(100), Na(110) et Na(111)	31
3.7	Adsorption de la molécule CO sur la surface Na	31
3.7.1	Surface Na(100)	32
3.7.2	Surface Na(110)	35
3.7.3	Surface Na(111)	38
3.8	Propriétés électroniques des surfaces avant et après l'adsorption	41
3.8.1	Densité d'état totale et partielle de l'atome de Na en volume et en surface	41
3.8.2	Densité d'état totale et partielle avant et apres l'adsorption	42
3.9	Types d'adsorption	43
3.10	Conclusion	44
3.11	Conclusion générale	46

TABLE DES FIGURES

2.1	Mise on œuvre d’algorithmique de l’approximation de Born-Oppenheimer [2].	14
2.2	Diagramme des calculs SCF pour la résolution des équations de Kohn-Sham.	21
2.3	Présentation de la pseudo-fonction d’onde et le potentiel[19].	22
3.1	Variation de l’énergie du système avec le maillage des points-K.	27
3.2	Variation de l’énergie avec l’énergie de coupure.	27
3.3	Énergie en fonction du volume de la maille élémentaire.	28
3.4	Représentation de la maille BCC.	29
3.5	Représentation du vide entre les slabs de la super-cellule.	29
3.6	Énergie du système en fonction de la distance entre slabs.	30
3.7	Énergie par atome en fonction du nombre de plans du slab.	30
3.8	Sites d’adsorption de CO sur la surface Na(100) pour un taux de recouvrement de 1.	32
3.9	Sites d’adsorption de CO sur la surface Na(100) pour un taux de recouvrement de 0.5	32
3.10	Sites d’adsorption de CO sur la surface Na(100) pour un taux de recouvrement de 0.25	33
3.11	Variation de l’énergie d’adsorption pour les sites d’adsorption de CO sur la surface Na(100).	34
3.12	Sites d’adsorption de CO sur la surface Na(110) pour un taux de recouvrement de 1.	35
3.13	Sites d’adsorption de CO sur la surface Na(110) pour un taux de recouvrement de 0.5	35
3.14	Sites d’adsorption de CO sur la surface Na(110) pour un taux de recouvrement de 0.25	36
3.15	Variation de l’énergie d’adsorption pour les sites d’adsorption de CO sur la surface Na(110).	37
3.16	Sites d’adsorption de CO sur la surface Na(111) pour un taux de recouvrement de 1.	38
3.17	Sites d’adsorption de CO sur la surface Na(111) pour un taux de recouvrement de 0.5	38
3.18	Sites d’adsorption de CO sur la surface Na(111) pour un taux de recouvrement de 0.25	39
3.19	Variation de l’énergie d’adsorption pour les sites d’adsorption de CO sur la surface Na(111).	40
3.20	Densité d’état des atomes Na en volume et en surface.	41

3.21 DOS et PDOS de l'atome Na de surface et CO pour un taux recouvrement de 1.	42
---	----

LISTE DES TABLEAUX

3.1	L'énergie totale des slabs pour les différentes directions.	31
3.2	Comparaison des différents sites d'adsorption du CO sur la surface Na(100) pour un taux de recouvrement de 1.0	33
3.3	Comparaison des différents sites d'adsorption du CO sur la surface Na(100) pour un taux de recouvrement de 0.5	34
3.4	Comparaison des différents sites d'adsorption du CO sur la surface Na(100) pour un taux de recouvrement de 0.25	34
3.5	Comparaison des différents sites d'adsorption du CO sur la surface Na(110) pour un taux de recouvrement de 1.	36
3.6	Comparaison des différents sites d'adsorption du CO sur la surface Na(110) pour un taux de recouvrement de 0.5	37
3.7	Comparaison des différents sites d'adsorption du CO sur la surface Na(110) pour un taux de recouvrement de 0.25	37
3.8	Comparaison des différents sites d'adsorption du CO sur la surface Na(111) pour un taux de recouvrement de 1.	39
3.9	Comparaison des différents sites d'adsorption du CO sur la surface Na(111) pour un taux de recouvrement de 0.5	40
3.10	Comparaison des différents sites d'adsorption du CO sur la surface Na(111) pour un taux de recouvrement de 0.25	40

0.1 Introduction générale

L'environnement est l'ensemble des éléments (biotiques ou abiotiques) qui entourent un individu ou une espèce, et d'une façon plus claire l'environnement est compris comme l'ensemble des composants naturels de notre planète comme l'air, l'eau, l'atmosphère et les roches les végétaux...

Ces jours, la protection de l'environnement est devenue un enjeu majeur, à cause des activités humaines polluantes, ces activités qui sont la cause de la dégradation de l'environnement par l'effet de la pollution. Malheureusement, ces activités ont des effets inquiétantes, comme les gazes toxiques (les oxydes d'azote, monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone...) qui nuisent principalement aux humaines.

Le NO_2 est un gaz irritant, il peut provoquer des difficultés respiratoires chez les personnes, il est plus toxique que le monoxyde de carbone CO et le monoxyde d'azote [1]. D'autre part, le monoxyde de carbone CO est un gaz toxique, incolore et inodore qui produit par des processus et des activités humaines, il est le résultat d'une combustion incomplète de combustibles contenant du carbone tels que le gaz, le charbon et des composés organiques. Il affecte les écosystèmes en participant à l'acidification de l'air, il contribue également à l'augmentation des principaux gaz à effet de serre tels que le CO_2 et le N_2O [2].

Le monoxyde de carbone est un composé connu par sa toxicité contre les êtres vivants, parce que quand on respire cette molécule, elle se fixe de façon irréversible sur l'hémoglobine et bloque ainsi l'oxygène du système nerveux et du cœur. Par ailleurs, les causes d'intoxications par le CO peuvent être domestiques ou professionnelles, liées aux incendies ou encore des volontaires, ce qui nous conduit à vouloir limiter sa formation et son accumulation, en utilisant un procédé effectif, c'est l'adsorption.

L'adsorption de CO sur différentes surfaces d'un métal ($Pt, Na...$) [3, 4] a été largement rapporté dans des travaux antérieurs théoriques. D'autre part les propriétés physiques des solides massifs et des surfaces peuvent être étudiées en utilisant des méthodes empiriques, semi-empiriques, expérimentales et théoriques (premier principe). Dans ce travail on va étudier l'adsorption de la molécule CO sur la surface de sodium (Na) en différentes orientations sur les sites de haute symétrie, en utilisant une technique de calcul appelée premier principe basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Pour développer ces notions dans ce mémoire, on a suivi un plan présentant trois chapitres, débutant par une introduction générale exposant toutes les données associées au sujet étudié.

Le premier chapitre suivant est une généralité sur le phénomène d'adsorption, sa définition, son mécanisme, ses types et les paramètres qui affectent ce phénomène.

Le deuxième chapitre étant une brève introduction à la théorie de la fonctionnelle de densité, ainsi que la méthode de calcul.

Le troisième chapitre sera consacré à l'élaboration des résultats et leurs discussions, avec une conclusion générale résume le travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Entreprise et monde agricole. www.ademe.fr. Juin 2019.
- [2] [https://jancovici.com/changement climatique](https://jancovici.com/changement-climatique).
- [3] R.Alfonso, A.Snyder, E.Jaffe, C.Hess. First principles studies of adsorption of CO on the Na(100) surface. January 2000.
- [4] S.Kais. Mémoire de master. Étude ab initio de l'effet d'adsorption de la molécule CO sur les propriétés structurales, électroniques et catalytiques des agrégats mixtes Pt_mAu_n . Université de Tizi-Ouzou.

1.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant.

Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide [1, 2].

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [3, 4].

1.2 Mécanisme de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel les particules de l'adsorbat interagissent avec la surface de l'adsorbant. Elle se traduit par une modification de la concentration de(s) adsorbat(s) à l'interface des deux phases non miscibles. Elle se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration résiduelle de(s) adsorbat(s) dans la phase fluide dite concentration d'équilibre.

Le temps nécessaire à cette opération est désigné par temps de contact. Il donne une idée sur le type d'adsorption et sa cinétique. Sur le plan énergétique, ce processus peut être exothermique ou endothermique[5, 6].

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est conditionnée par ses propriétés texturales et structurales, de la nature des interactions adsorbant-adsorbat conditionnées par le mode et les conditions de contact [7, 8].

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 :

- liaisons de fortes énergies (plus de 80 kJ. mol⁻¹) : liaisons ioniques et échanges de ligands.
- liaisons de faibles énergies (moins de 80 kJ. mol⁻¹) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, il y a quatre mécanismes principaux peuvent être distingués[9].

1.2.1 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 interaction 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.

1.2.2 Adsorption par liaison d'hydrogène

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

1.2.3 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'additionne 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.

1.2.4 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]. Ils assimilent la surface de l'adsorbant à un solvant liquide non-miscible à l'eau.

1.3 Types d'adsorption

1.3.1 Adsorption physique

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals [12]

D'un point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies (énergie d'activation) de l'ordre de 42 KJ.mol^{-1} au maximum. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée.

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [13].

1.3.2 Adsorption chimique

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'activation plus élevées (plus de 42 KJ.mol^{-1} contre quelques KJ.mol^{-1} pour la physisorption) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée [14].

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches dans le cas où elles existent, elles sont retenues par physisorption.

1.4 Paramètres influençant l'adsorption

1.4.1 Paramètres liés à l'adsorbant

Porosité

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide.

Ce volume poreux, en $cm^3.g^{-1}$ est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte.

Surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (en $m^2.g^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant.

Cette surface comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant. La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore [15].

Structure de l'adsorbant

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.

Les caractéristiques de la molécule et la structure de l'adsorbant peuvent affecter directement la nature de la liaison adsorbat-adsorbant, c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction ΔG entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface.

1.4.2 Paramètres liés à l'adsorbat

Taille des molécules adsorbées

La disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption, nous citons comme 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 [16].

En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. Des études importantes ont été entreprises afin de déterminer des relations quantitatives entre la structure moléculaire et les paramètres d'adsorption (capacité d'adsorption, énergie d'interaction) [17].

La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur. Un mélange de composés impliquera donc une compétition d'adsorption entre les divers composés et réduire les capacités unitaires d'adsorption.

1.4.3 Facteur du pH

Un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption.

La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa [18, 19, 20] toute variation de pH en faveur d'une diminution de la solubilité de l'adsorbat dans un solvant donné produira un accroissement du taux d'adsorption [21, 22].

1.4.4 Température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée aux basses températures.

L'adsorption physique est exothermique, de ce fait le taux d'adsorption est meilleur à basse température. Lorsque la chimisorption est endothermique, une température plus moins entraîne une désorption [7, 22].

- [1] R.Desjardins : Le traitement des eaux, 2emeédition revue, 1990
- [2] Arias M., Barral M. T., Mejuto J. C., J. Chemosphere, 2002.
- [3] M. H. Rachidin : Etude de l'adsorption de l'Octaethylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques, 1994.
- [4] E. Mechrafi : Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux, 2002.
- [5] S.Benzerrouk : Etude de la capacité adsorbante de charbon actif commercial application au traitement des eaux. Thes, Ing, CI, U. Ouargla 2001, 47.
- [6] C.Chittour : Physico chimique des surfaces.2 eme édition, Tome2, 2004, 461.
- [7] S.Dali : Caractérisation d'une argile (Kaolin) de la région d'Annaba pour l'adsorption du phénol. Thes, Ing, CI, U. Ouargla, 2005, 32 - 69.
- [8] N.Ghalousse et S.Messaoudi : Défloration par charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes de la variété Ghars de la région de Ouargla. Thes, Ing, GC, U.Kasdi Merbah , 2009, 50 .
- [9] H. Montacer : Contribution à l'étude du devenir de la Therbuthylazine dans le sol et l'eau. Doctorat d'état, 1999.
- [10] N.Senesi, J. The science of the total environment, 1992, 123-124, 63-76.
- [11] C. T.Chiou, L. J.Peters. V. H .Freed : J. Environmental science and technology,1979, 11, 475 – 478.S. W. Karickhoff, D. S. Brown, T. A. Scott, J. Water Research, 1997, 13, 241-248.
- [12] R. Desjardins : Le traitement des eaux ,2ème édition revue 1990.

-
- [13] M.El Azzouzi : Persistance, mobilité et photo de gradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, 1999.
- [14] M. Mekaoui : Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photo de gradation du (TBM) dans le sol et l'eau, 2001.
- [15] C.C. Manole : Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [16] S.Bekouche : Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO₂, Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, 2003.
- [17] M.El M'rabet : Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran. Thèse d'état, aguadir, 2002
- [18] C. T. Chiou, L. J.Peters, V. H. J Freed : Environmental science and technology,1979.
- [19] S. W.Karickhoff, D. S.Brown, T. A. Scott, J. Water Research, 1997.
- [20] J. P.Gao, J.Maguhn, P.Spitzauer, J. Water Research, 1998.
- [21] W.Lannabi et B.Herga : Etude de l'efficacité de la bentonite de Maghnia dans le traitement de métaux lourds du chott de Ain El Beida (cas de la région de Ouargla. Thes, Ing, GE, U.Kasdi Merbah Ouargla, 2008, 67.
- [22] M.L.Sekirifa : Etude comparative de la capacité adsorbante de charbons activés issus de noyaux de quelques variétés de dattes. Application dans le traitement des eaux. Thes, Mag, CI, U. Annaba, 2000, 69.
-

CHAPITRE 2

LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ(DFT)

2.1 Équation de Schrödinger d'un solide

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique des solides. Elle permet de trouver l'énergie et la fonction d'onde associée d'un système donné. Cette fonction d'onde permet d'obtenir une grandeur fondamentale du système qui est la densité de charge.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit :

$$H\Psi = E\Psi. \quad (2.1)$$

Avec :

H : représente l'hamiltonien du système cristallin.

Ψ : la fonction d'onde.

E : l'énergie propre.

Pour un système de M noyaux de charge $Z_k e$ et de masse M_k , placés aux positions \vec{R}_k ($k = 1, \dots, M$). Et N électrons de positions \vec{r}_i ($i = 1, \dots, N$), de charge $(-e)$ et de masse m_e , l'hamiltonien s'écrit [1] :

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n}. \quad (2.2)$$

Avec :

$T_e = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2$: l'énergie cinétique des électrons.

$T_n = -\sum_{k=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_k^2$: l'énergie cinétique des noyaux.

$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_{i_1} - \vec{r}_{i_2}|}$: l'énergie d'interaction entre les électrons.

$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{k_1 \neq k_2=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{k_1} Z_{k_2} e^2}{|\vec{R}_{k_1} - \vec{R}_{k_2}|}$: l'énergie d'interaction entre les noyaux.

$V_{n-n} = - \sum_{k_1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k e^2}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|}$: l'énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux.

Dans ce système, Ψ est une fonction de $3(M + N)$ variables continues (les coordonnées x, y, z de chaque particule) et $(M + N)$ variables discrètes (Les spins). Alors, la résolution de l'équation de Schrödinger avec toutes ces variables n'est pas possible. Donc comment résoudre le problème de N corps? et comment obtenir l'état fondamental du système à partir de l'équation de Schrödinger?

Pour cela, on trouve plusieurs approximations, comme l'approximation de Born-Oppenheimer, suivie par l'approximation de Hartree et celle de Hartree-Fock, ensuite la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born-Oppenheimer (1927) la seule possibilité qui conduit à une simplification permet la résolution de l'équation de Schrödinger est le traitement des électrons et les noyaux d'un système d'une façon séparée.

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (1840 pour le plus léger noyau) ainsi les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, les électrons ajustent leur positions "immédiatement" à celle-ci avant le déplacement des noyaux.

Cette approche conduit à un hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un potentiel externe généré par les noyaux[1].

L'hamiltonien peut être défini comme :

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{e-n}. \quad (2.3)$$

La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

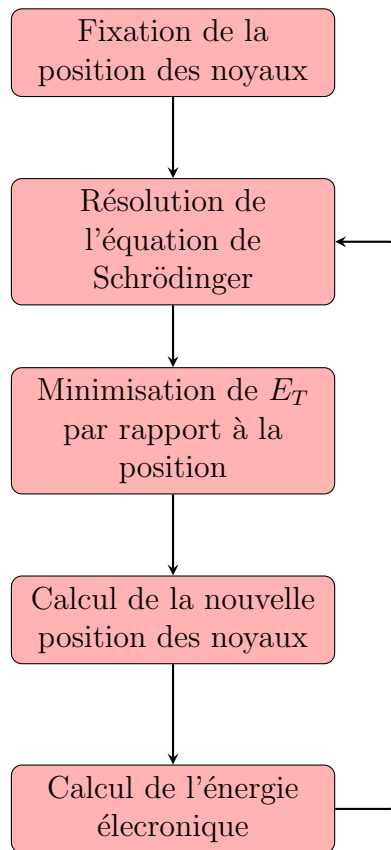


FIGURE 2.1 – Mise on œuvre d’algorithmique de l’approximation de Born-Oppenheimer [2].

Cette approximation réduit d’une façon significative le degré de complexité, mais la nouvelle fonction d’onde Ψ de système dépend de N corps, alors que cette approche est suivie par des approximations supplémentaires qui sont requises pour pouvoir résoudre effectivement cette équation.

2.3 Approximation de Hartree

Malgré l'approximation de Born-Oppenheimer qui prend en considération seulement les électrons. On est de nouveau devant le problème de N corps à cause du terme d'interaction électron-électron, alors il devient presque intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre ce problème complexe sur la base du cas mono-électronique.

En 1927 Douglas Hartree [6] propose une méthode permettant de calculer les fonctions d'ondes et les énergies approchées d'ions et d'atome. L'idée de base de cette approche consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns aux autres.

Ainsi l'hamiltonien peut s'écrire sous la forme suivante[1] :

$$H = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (2.4)$$

où h est l'hamiltonien mono-électronique :

$$h(i) = T_e + V_i(r_i) + V_H(r_i). \quad (2.5)$$

Avec :

$V_i(r_i)$: l'énergie potentiel de l'électron(i) dans le champ de tous les noyaux (k).

$V_H(r_i)$: le champ effectif de Hartree.

D'autre façon, la fonction d'onde mono-électronique s'écrit sous la forme :

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(r_i). \quad (2.6)$$

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons. En plus, cette fonction ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli. Pour cela, il est nécessaire d'incorporer le spin dans la fonction d'onde, ce conduit à l'approximation de Hartree-Fock.

2.4 Approximation de Hartree-Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. D'abord le principe de Pauli n'est pas vérifié, mais dans cette approximation les électrons obéissent au principe d'exclusion de Pauli (anti-symétrique), c-à-d l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1). \quad (2.7)$$

Hartree et Fock ont montré que ce principe est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater de N fonction Φ .

On écrit ce déterminant comme suit [7] :

$$\Psi^s(r_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(r_1) & \Phi_2(r_1) & \cdots & \Phi_n(r_1) \\ \Phi_1(r_2) & \Phi_2(r_2) & \cdots & \Phi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(r_n) & \Phi_2(r_n) & \cdots & \Phi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono-électroniques comme un produit de celles de Hartree. La meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock est :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_i(r_i) + V_H(r_i) \right] \Psi_i(r_i) - \sum_j \left[\int \frac{d^3r'}{|r-r'|} \Psi_j^*(r') \cdot \Psi_i(r') \right] \Psi_j(r) = \epsilon_i \Psi_i(r). \quad (2.9)$$

Les équations de Hartree-Fock sont différentes de celles de Hartree par le terme d'échange (le dernier terme avant l'égalité).

Malgré le terme d'échange, cette approche ignore la corrélation qui existe entre les électrons, l'inclusion de cette corrélation est faite par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

2.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité a été développée par Hohenberg en 1964 et Kohn en 1965. Ils ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est donnée exactement comme une fonction de la densité électronique à l'état fondamental [5] :

$$E = E(\rho). \quad (2.10)$$

Où ρ représente la densité électronique qui est donnée comme suit [6] :

$$\rho = \rho(r) = \sum_i n_i |\psi_i(r)|^2. \quad (2.11)$$

Où :

ψ_i : est la fonction d'onde d'une seule particule, et n_i représente le nombre d'occupation de l'état fondamental représenté par ψ_i .

Ensuite, ils ont montré que la densité réelle de l'état fondamental est celle qui minimise $E(\rho)$, c-à-d $\frac{\partial E(\rho)}{\partial \rho}|_{\rho_0} = 0$. Aussi, que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de la densité de charge de l'état fondamental.

Aux systèmes à polarisation de spin, l'énergie devient une fonctionnelle des deux densité de spin [7, 8] :

$$E = E(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow). \quad (2.12)$$

Avec :

ρ_\uparrow : la densité de spin up.

ρ_\downarrow : la densité de spin down.

Dans la DFT la fonctionnelle exact de l'énergie totale prend la forme suivante [9] :

$$E = E(\rho) = T_0(\rho) + V_{ee}(\rho) + V_{ext}(\rho) + V_{xc}(\rho). \quad (2.13)$$

Avec :

$T_0(\rho) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$: l'énergie cinétique de l'état fondamental.

$V_{ee}(\rho) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'$: l'énergie d'interaction entre les électrons.

$V_{ext}(\rho) = \sum_{i=1}^{N_n} \frac{Z_i \rho(r)}{|r-R^i|}$: l'énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux.

$V_{xc}(\rho) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$: le potentiel d'échange et de corrélation.

Donc, on peut écrire l'équation suivante, nommée l'équation de Kohn-Sham :

$$[T_0(\rho) + V_{eff}] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r). \quad (2.14)$$

Avec :

$V_{eff} = V_{ee}(\rho) + V_{ext}(\rho) + V_{xc}(\rho)$: Le potentiel effectif.

Les équations de Kohn-Sham sont très importantes dans la DFT, mais il n'y a aucune façon pour obtenir les énergies d'échange et corrélation et le potentiel d'échange et corrélation, donc il est nécessaire d'utiliser des expressions approchées, parmi ces expressions on trouve l'approximation de la densité locale LDA (local density approximation) et aussi l'approximation du gradient généralisé de la densité GGA(Generalised Gradient Approximation), donc quel est le principe de ces deux approximations ?

2.6 Approximation de la densité locale(LDA)

La seule fonctionnelle indéterminée dans les équations précédentes est celle d'échange et de corrélation. La méthode la plus simple pour obtenir cette contribution est d'utiliser l'approximation de la densité locale [10].

Cette approximation repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale $\rho(r)$, c'est-à-dire qu'elle traite un système non-homogène comme étant localement homogène, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité.

L'énergie d'échange et corrélation écrit sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r. \quad (2.15)$$

Avec :

ϵ_{xc} : représente l'énergie d'échange et corrélation d'un gaz d'électron uniforme, elle est divisée en deux termes :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho). \quad (2.16)$$

Avec :

$\epsilon_x(\rho)$: l'énergie d'échange.

$\epsilon_c(\rho)$: l'énergie de corrélation.

Pour les systèmes de spin polarisé (magnétique), cette approximation doit être étendue à l'approximation de la densité locale de spin (LSDA), pour cela l'énergie d'échange et de corrélation devient comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r. \quad (2.17)$$

La grandeur ϵ_{xc} peut être constante, mais il y'a des procédures de paramétrage pour la déterminer, comme celles de Kohn-Sham[10], Hedin et Lundqvist[11], Winger[12], Perdew et Wang[13].

2.7 Approximation du gradient généralisé(GGA)

Dans la LDA et LSDA, on emploie la densité au point r , alors que dans un système réel la densité est spatialement in-homogène, et par conséquent il sera plus convenable d'introduire une correction à cette approximation considère des fonctions d'échange et de corrélation dépendent non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. Donc l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \rho(r) F[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (2.18)$$

Pour un système de spin polarisé elle s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \rho(r) F[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}(r), \nabla\rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (2.19)$$

$F[\rho(r), \nabla\rho(r)]$: étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient. Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes, parmi elles, celles de Perdew et Al (1992) [14], et Perdew et Al (1996) [15].

2.8 Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il est nécessaire de choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire, appelées les orbitales de Kohn-Sham qui sont donnés comme suit :

$$\psi_i(r) = \sum_j c_{ij} \phi_j(r). \quad (2.20)$$

Les coefficients c_{ij} sont déterminés par une procédure variationnelle qui conduit à la résolution du problème de la matrice suivant [6] :

$$(H - \epsilon S)c = 0. \quad (2.21)$$

Avec :

H et S représente respectivement l'hamiltonienne et la matrice de recouvrement avec les éléments de la matrice suivants :

$$H_{ij} = \int \phi_i^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \phi_j(r) dr, \quad (2.22)$$

$$S_{ij} = \int \phi_i^*(r) \phi_j(r) dr. \quad (2.23)$$

ϵ représente la valeur propre et c sont les coefficients de la solution représentés sous forme de vecteur colonne.

La résolution des équations de Kohn-Sham revient à déterminer les coefficients c_{ij} , cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant une cycle d'itérations auto-cohérent (figure (2.2)) [5], ceci réalisé en injectant la densité de charge initiale pour diagonaliser l'équation (2.21), on commence par cette densité de charge, on trouve le potentiel qui convient, résoudre les équations de Kohn-Sham, ensuite mélangé la charge obtenue et la charge de départ pour construire une nouvelle charge. Le cycle se répète jusqu'à la vérification de certain critère de convergence.

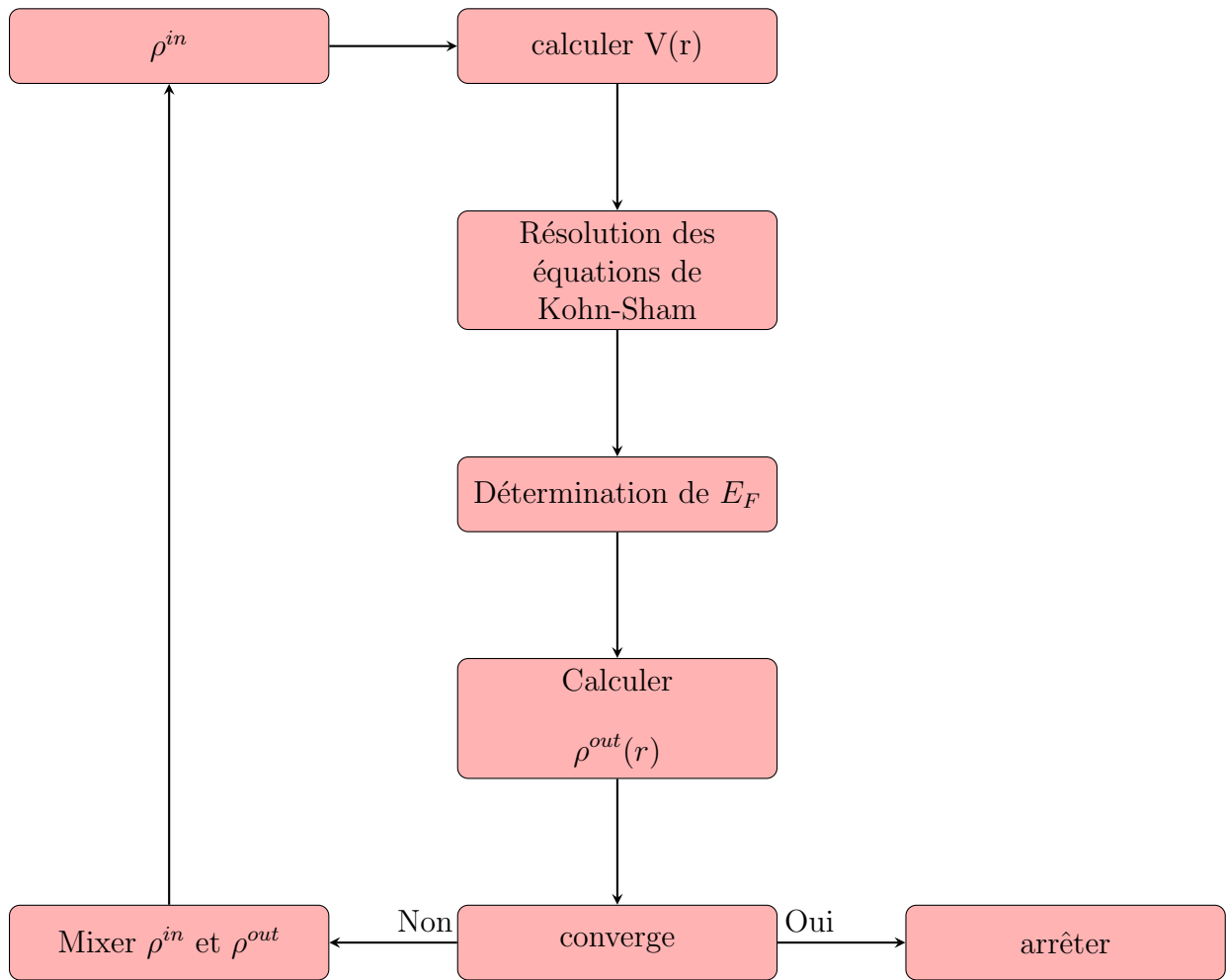


FIGURE 2.2 – Diagramme des calculs SCF pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

2.9 Méthode des pseudo potentiels

Cette méthode fût introduite pour la première fois en 1934 par *Fermi*, en étudiant les états atomiques des couches minces[16], des années après, Hellman utilise la notion du pseudo-potential pour le calcul des niveaux d'énergie dans les métaux alcalins.

L'approche de cette méthode est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence.

Cette méthode est introduite pour simplifier le calcul, elle consiste à ne traiter explicitement que les électrons de valence qui se déplacent dans un potentiel externe effectif produit par ces cœurs ioniques inertes appelés pseudo-potential. Ce qui revient à remplacer un potentiel électrons-noyaux par un potentiel plus faible traduisant l'écrantage par les électrons du cœur [17].

En pratique les fonctions d'onde $\Psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde $\Psi^{Ps}(r)$ (figure 2.3). L'égalité $\Psi^{Ps}(r) = \Psi(r)$ est imposée 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 supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [18].

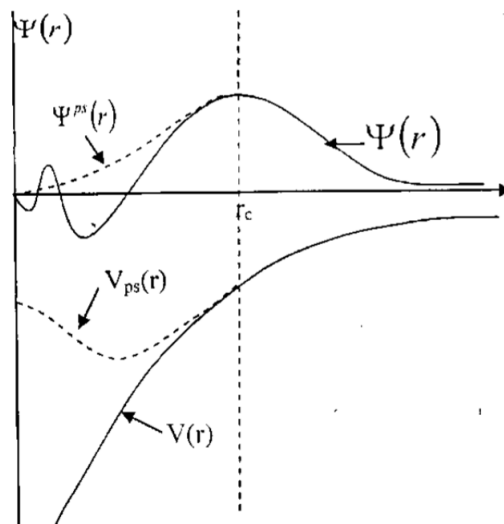


FIGURE 2.3 – Présentation de la pseudo-fonction d'onde et le potentiel[19].

Ce potentiel est répulsif car son effet est de repousser les électrons de valence loin du cœur. On obtient par l'effet d'annulation un potentiel faible ou pseudopotential, 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 permet de réduire grandement le nombre d'équations à résoudre, étant donné qu'on réduit le nombre d'électrons dans le système étudié. Aussi, elle présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière.

- [1] Michael Springborg, *Methods of Electronic-Structure Calculations : From Molecules to Solids*, John Wiley and Sons Ltd (2000).
- [2] S. Benyettou. Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs. Thèse de doctorat. Université de Biskra. page 8.
- [3] C. G. Cramer, " *Essential of computational Chemistry : Theories and models*", John wiley & Sons Ltd, England (2004).
- [4] X. Blase, *DFT les fondements*, École SEMAT (2000).
- [5] Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and LAPW Method* (Springer, 2006)(ISBN 9780387287805).
- [6] E. Wimmer, A. J. Freeman, *Fundamentals of the Electronic Structure of Surfaces*. Handbook of Surface Science vol 2 Elsevier Science 2000.
- [7] U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. C 5,1629 (1972).
- [8] L. Sandratskii and R Guletskii, J. Phys. F 16, L43 (1986).
- [9] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [10] W. Kohn and L. J. Sham. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Phys. Rev. 140(4A) :A1138, 1965.
- [11] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [12] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [13] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [14] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson ; C.Fiolhais,Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).

-
- [15] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [16] M. L. Cohen and J. R. Chelikowsky, *Electronic structure and optical properties of semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, (1989).
- [17] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui et al, J. Phys. : Condens. Matter. 10 (1995) 7995.
- [18] A. Zaoui and F. Elhadj Hassan, J. Phys, Condens. Matter. 18 (2006) 3647.
- [19] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier et al., Physica. B 252 (1998) 2295.
-

CHAPITRE 3

ADSORPTION DE CO SUR LA SURFACE DU SODIUM

3.1 Introduction

Dans ce chapitre on s'intéresse à l'étude l'adsorption du monoxyde de carbone sur la surface du sodium. On va calculer la variation de l'énergie d'adsorption avec les sites de haute symétrie et le taux de recouvrement pour les surfaces Na(100), Na(110) et Na(111).

3.2 Détails de calculs

Les calculs sont faits en utilisant le code QUANTUM ESPRESSO [1, 2] qui permet l'utilisation des pseudopotentiel à norme conservé (NC) et les pseudopotentiel ultra-lisse (ultrasoft en anglais (US)). On a utilisé les pseudopotentiels suivantes : C.pberrkjus.UPF (2 électrons du cœur et 4 électrons de valence), O.pberrkjus.UPF (2 électrons du cœur 6 électrons de valence), Na.pbemt_fhi.UPF (10 électrons du cœur et 1 électron de valence). Pour l'énergie d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation GGA et la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [3].

3.3 Monoxyde de carbone

La molécule CO se compose d'un atome de carbone et d'un atome d'oxygène de numéros atomiques respectifs 6 et 8. Elle se forme principalement dans un milieu à haute température et de faible concentration en dioxygène[4, 5], qui l'empêche entre autre de se transformer en dioxyde de carbone, son état dans les conditions naturelles est gazeux, pour l'oxydation de cette molécule à basse température, il faut faire appel aux éléments catalyseurs.

La longueur de la molécule CO est déterminé en minimisant l'énergie totale avec la distance entre C et O.

La valeur obtenue est de 1.14 \AA . Cette valeur est un peu grande par rapport à celle reportée par O. R. Gilliam et al.[6] et Harry B. Gray [7] (1.128 \AA).

3.4 Tests de convergence

Nous avons calculé l'énergie totale du sodium massif en fonction du nombre de points k utilisé pour l'intégration dans la zone de Brillouin [9], et en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} qui contrôle le nombre d'ondes planes utilisée pour développer la fonction d'onde.

Les figures (Fig. 3.1, Fig. 3.2) montrent qu'une maille de $(12 \times 12 \times 12)$ assure une bonne convergence. L'énergie de coupure commence à converger à partir de 326 eV .

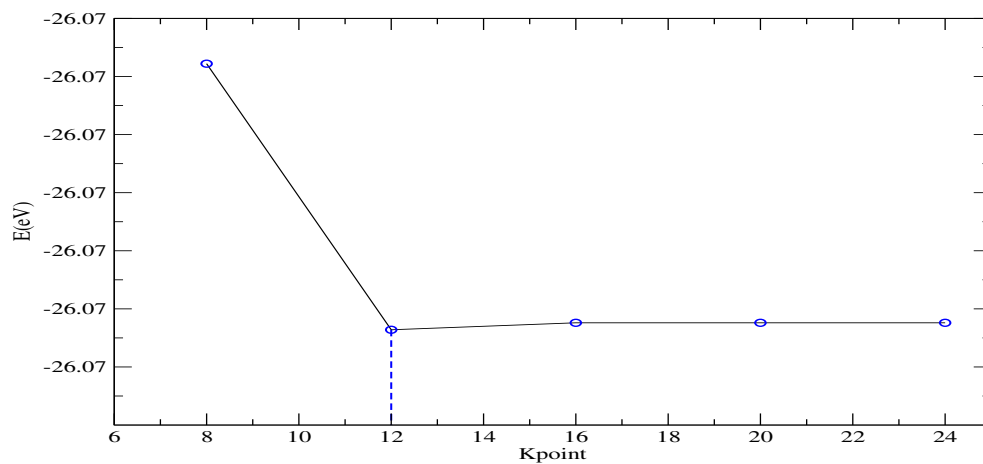


FIGURE 3.1 – Variation de l'énergie du système avec le maillage des points-K.

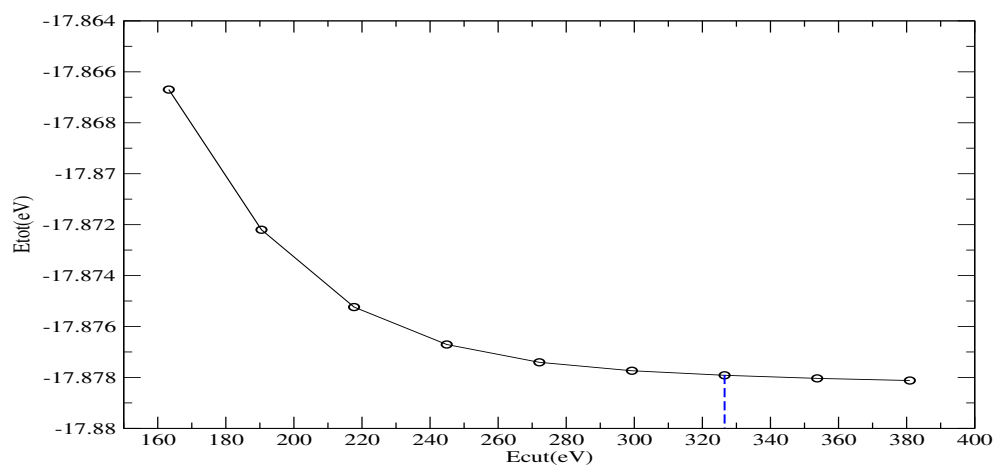


FIGURE 3.2 – Variation de l'énergie avec l'énergie de coupure.

3.5 Propriétés structurales du Na massif

Le sodium est un métal mou et argenté, qui appartient aux métaux alcalines, de symbole Na et de numéro atomique 11 sa configuration électronique $[Ne]3s^1$, de structure cristallographique cubique centré (BCC).

Pour mener les calculs, le premier point à établir concerne le paramètre de maille. Pour trouver les propriétés structurales du sodium, on calcule l'énergie totale E_{tot} pour différentes valeurs du volume au voisinage de sa valeur expérimentale et on ajuste la courbe de l'énergie totale en fonction de volume V à l'équation d'état de Murnaghan [8] donnée par :

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

où E_0 est l'énergie de l'état fondamental ; B le module de compressibilité

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2},$$

B' la dérivée de B par rapport à la pression

$$B' = \frac{dB}{dp},$$

V_0 le volume à l'équilibre.

La figure (3.3) montre la variation de l'énergie totale du sodium BCC en fonction de volume. La valeur obtenue du paramètre de maille (4.21Å) est en bon accord avec la valeur expérimentale (4.209Å) [10] et aussi avec la valeur (4.196Å) reporté par Haas et al. [10].

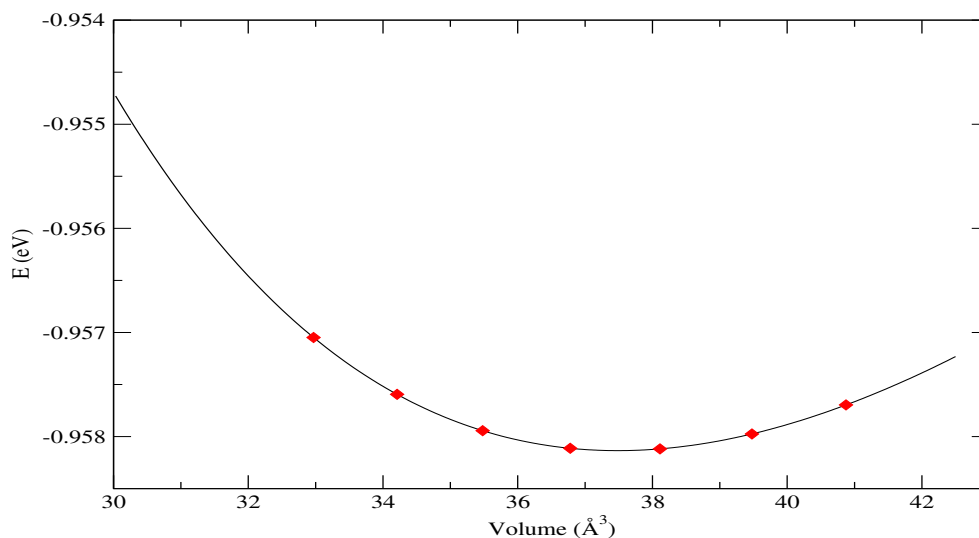


FIGURE 3.3 – Énergie en fonction du volume de la maille élémentaire.

3.6 Propriétés structurales de la surface Na(001)

3.6.1 Propriétés de la surface

Le Na cristallise en BCC, alors pour obtenir la surface (001) il faut couper la symétrie suivant l'axe des Z.

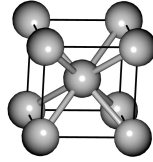


FIGURE 3.4 – Représentation de la maille BCC.

Avec une distance interatomique dans ce cas $d = \frac{a}{2} = \frac{4.21}{2} = 2.108 \text{ \AA}$

3.6.2 Construction de la surface

Le slab est formé par des plans de Na. La technique du slab et les limitations de calcul nous imposent d'avoir un slab d'épaisseur aussi restreinte que possible (une épaisseur minimale). Pour déterminer la taille du slab, il faut augmenter son épaisseur tout en gardant la taille de l'espace vide constante qu'il faudra aux préalable définir afin qu'il n'y ait pas d'interaction entre les slabs.

Choix du vide

Pour déterminer la taille de l'espace vide (figure 3.5), nous avons mené une série de simulations sur la variation de l'énergie avec la distance entre surfaces dans la direction (OZ). Ainsi, la taille de l'espace vide doit être assez large afin que les interactions entre slabs successifs deviennent négligeables.

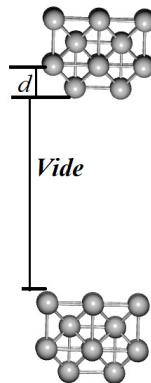


FIGURE 3.5 – Représentation du vide entre les slabs de la super-cellule.

Nous voyons de la figure (3.6) que nous avons obtenu une convergence de toutes ces propriétés recherchées pour un espace vide de $4d = 8\text{\AA}$ environ pour une surface propre, comme nous étudierons l'adsorption de CO sur cette surface. il y'a un risque que les adsorbats aient une interaction avec le slab suivant, nous avons alors opté pour une distance du vide de $5d \simeq 10\text{\AA}$.

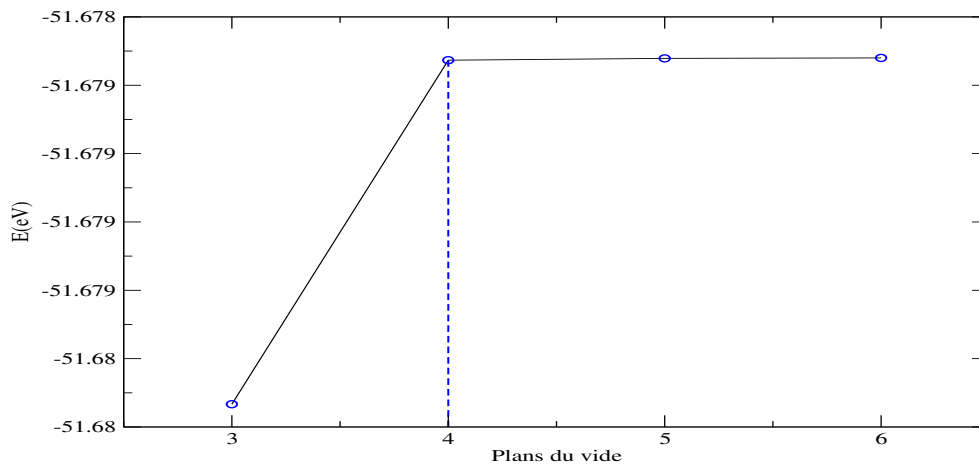


FIGURE 3.6 – Énergie du système en fonction de la distance entre slabs.

Choix du slab

Après avoir déterminé la taille du vide, il faut déterminer le nombre de plans qui doivent constituer un slab de telle sorte que l'énergie par atome de surface ne doit pas varier sensiblement par l'ajout d'un plan atomique supplémentaire, nous pouvons aussi dire que nous avons un slab quand les propriétés du volume sont conservées au centre du slab.

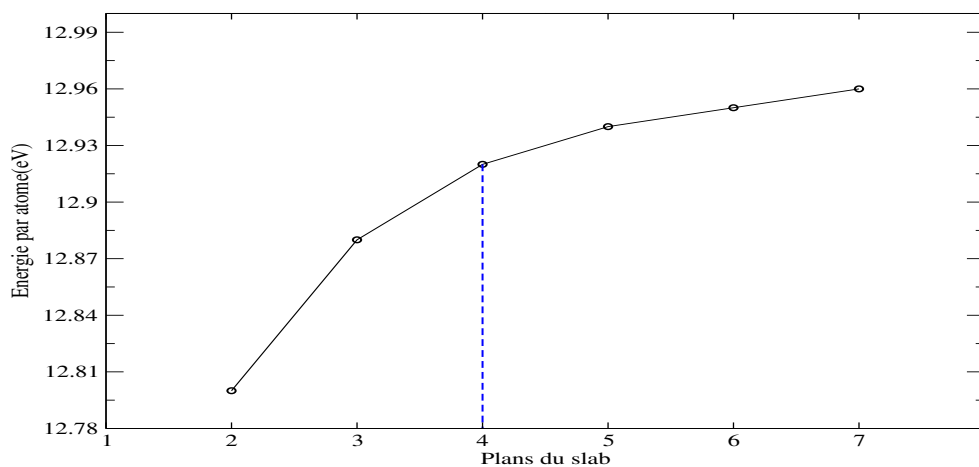


FIGURE 3.7 – Énergie par atome en fonction du nombre de plans du slab.

On voit bien de la figure (3.7) que l'énergie par atome commence à se stabiliser à partir de 4 plans de slab. Pour le reste de calcul nous avons conservé des slabs de 4 couches (plans).

3.6.3 Énergie totale des surface Na(100), Na(110) et Na(111)

Nous avons calculés l'énergie totale pour des slabs de 4 couches atomiques suivant les directions, [100], [110] et [111]. Les résultats sont reportés dans le tableau 3.1. Ces résultats montrent que la structure la plus stable (favorable énergétiquement) est celle construite suivant la direction [110].

Direction	[100]	[110]	[111]
E_{tot}	-3.79849	-3.80928	-3.76835

TABLE 3.1 – L'énergie totale des slabs pour les différentes directions.

3.7 Adsorption de la molécule CO sur la surface Na

Dans cette partie on va étudier l'adsorption de CO sur les surfaces de sodium Na propre (pure) déjà relaxée, sur laquelle une molécule CO vient se déposer dans des différents sites d'adsorption de haute symétrie (Top, Bridge, Hollow). Le taux de recouvrement, (nombre de sites occupés par une molécule CO)/(nombre total de sites accessibles), est varié en changeant le nombre d'atomes/plan. Pour obtenir des taux de couvertures de 1, 0.5 et 0.25 chaque plan contient, respectivement, 1, 2 et 4 atomes. Nous essayerons de déterminer le site le plus stable pour la molécule de CO.

Pour un réseau cubique centré les sites suivant sont les plus récurrents : le site top qui veut dire sur un atome, le site bridge où se dépose la molécule entre deux atomes et le site hollow qui signifie dans le vide entre trois ou quatre atomes.

L'énergie d'adsorption de la molécule CO est calculée à partir la relation suivants [11] :

$$E_{ads} = E_{Na-CO} - E_{slab} - E_{CO} \quad (3.1)$$

Le premier terme désigne l'énergie totale du système (slab/CO) après l'adsorption de CO, le deuxième terme renvoie au slab avant l'adsorption et le troisième est l'énergie totale de la molécule CO.

3.7.1 Surface Na(100)

Pour chacune des structures illustrées sur les figures (3.8,3.9, 3.10) on calcul l'énergie totale avant et après l'adsorption.

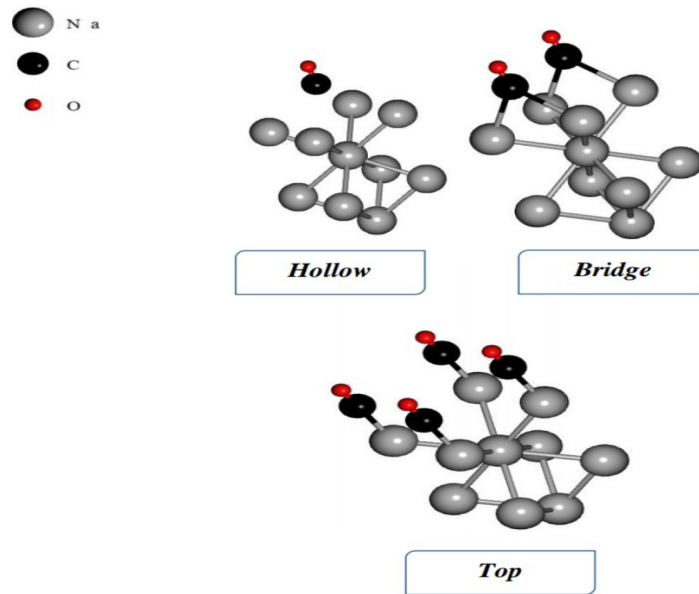


FIGURE 3.8 – Sites d'adsorption de CO sur la surface Na(100) pour un taux de recouvrement de 1.

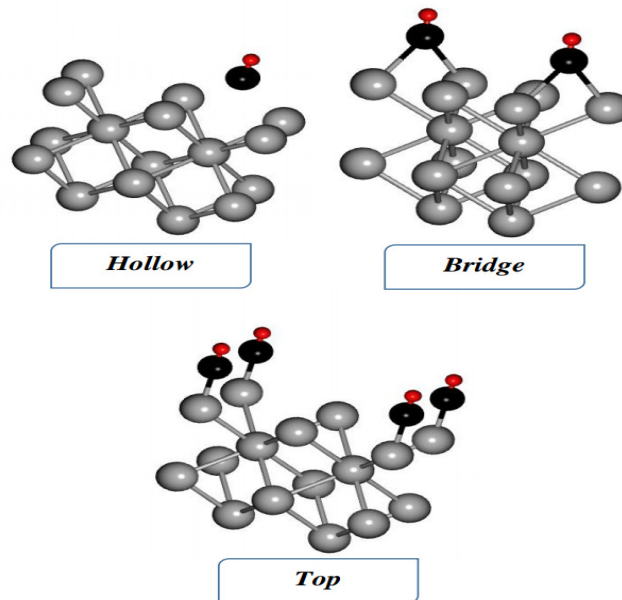


FIGURE 3.9 – Sites d'adsorption de CO sur la surface Na(100) pour un taux de recouvrement de 0.5

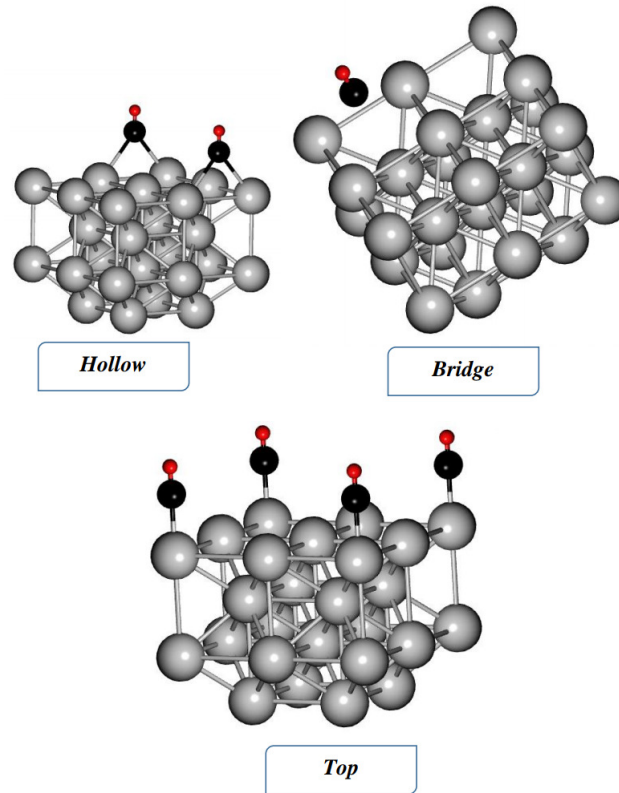


FIGURE 3.10 – Sites d’adsorption de CO sur la surface Na(100) pour un taux de recouvrement de 0.25

Les résultats trouvés après l’adsorption de la molécule CO sur la surface Na(100) sont résumés dans les tableaux (3.2,3.3 et 3.4) respectivement pour des taux de recouvrement de 1.0, 0.5 et 0.25 :

Site d’adsorption	Hollow	Bridge	Top
E_{ads} calculé(eV)	-0.8094	-0.6332	-0.6542
d_{Sur-C} calculé(Å)	0.480	2.515	2.515
d_{C-O} calculé(Å)	1.190	1.150	1.151

TABLE 3.2 – Comparaison des différents sites d’adsorption du CO sur la surface Na(100) pour un taux de recouvrement de 1.0

Site d'adsorption	Hollow	Bridge	Top
E_{ads} (eV)	-0.4180	-0.2710	-0.2936
d_{Sur-C} (Å)	0,574	1.769	2.518
d_{C-O} (Å)	1,193	1.161	1.151

TABLE 3.3 – Comparaison des différents sites d'adsorption du CO sur la surface Na(100) pour un taux de recouvrement de 0.5

Site d'adsorption	Hollow	Bridge	Top
E_{ads} calculé(eV)	-0.278	-0.085	-0.084
d_{Sur-C} calculé(Å)	1.82	1.88	2.54
d_{C-O} calculé(Å)	1.164	1.164	1.15

TABLE 3.4 – Comparaison des différents sites d'adsorption du CO sur la surface Na(100) pour un taux de recouvrement de 0.25

La figure 3.11 récapitule les résultats des tableaux (3.2,3.3,3.4) pour illustrer la variation de l'énergie d'adsorption en fonction du taux de recouvrement.

Il est très claires que le site Hollow est plus stable que les autres sites quelque soit le taux de recouvrement. En outre, l'énergie d'adsorption augmente avec le recouvrement.

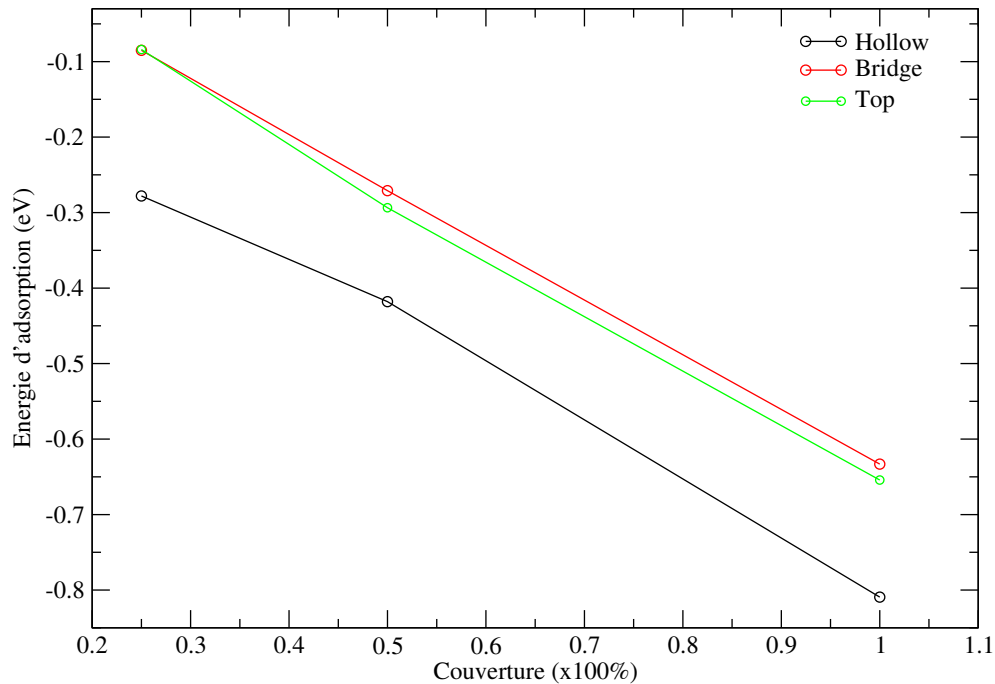


FIGURE 3.11 – Variation de l'énergie d'adsorption pour les sites d'adsorption de CO sur la surface Na(100).

3.7.2 Surface Na(110)

Pour chacune des structures illustrées sur les figures (3.12,3.13, 3.14) on calcul l'énergie totale avant et après l'adsorption.

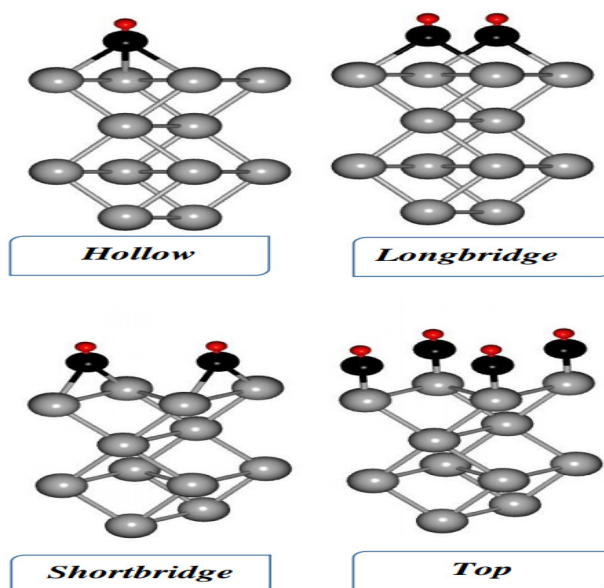


FIGURE 3.12 – Sites d'adsorption de CO sur la surface Na(110) pour un taux de recouvrement de 1.

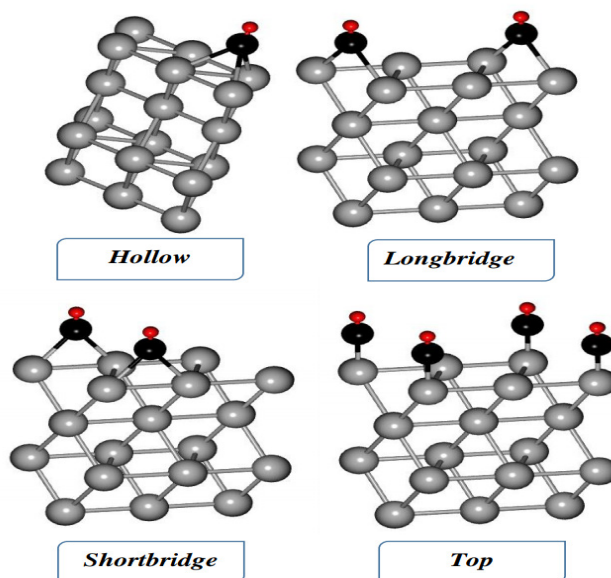


FIGURE 3.13 – Sites d'adsorption de CO sur la surface Na(110) pour un taux de recouvrement de 0.5

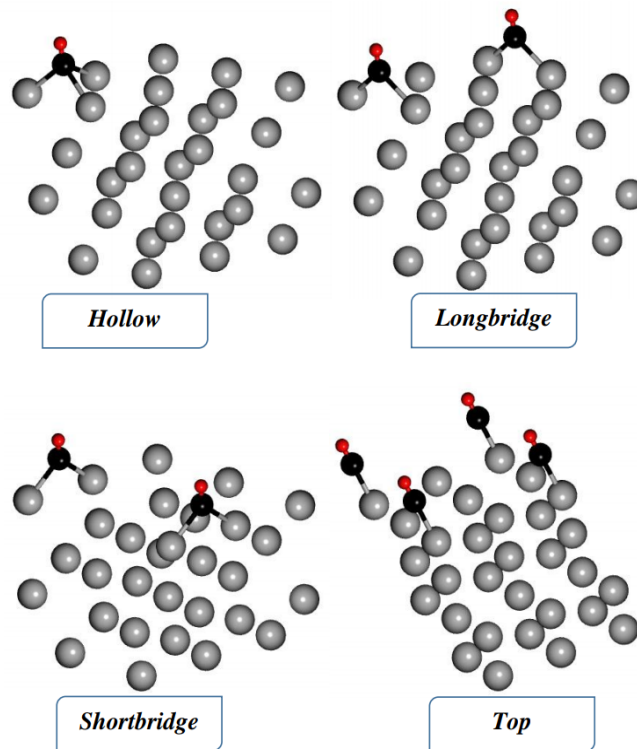


FIGURE 3.14 – Sites d'adsorption de CO sur la surface Na(110) pour un taux de recouvrement de 0.25

Les résultats trouvés après l'adsorption de la molécule CO sur la surface Na(110) sont résumés dans les tableaux (3.5, 3.6 et 3.7) respectivement pour des taux de recouvrement de 1.0, 0.5 et 0.25 :

Site d'adsorption	Hollow	longbridge	Shortbridge	Top
E_{ads} calculé(eV)	-0.6830	-0.6603	-0.6703	-0.6498
d_{Sur-C} calculé(Å)	1,625	1,66	1,96	2,51
d_{C-O} calculé(Å)	1,172	1,163	1,157	1,151

TABLE 3.5 – Comparaison des différents sites d'adsorption du CO sur la surface Na(110) pour un taux de recouvrement de 1.

Site d'adsorption	Hollow	longbridge	Shortbridge	Top
E_{ads} calculé(eV)	-0.3171	-0.2886	-0.3033	-0.2793
d_{Sur-C} calculé(Å)	1.577	1.735	1.965	2.510
d_{C-O} calculé(Å)	1.168	1.165	1.160	1.151

TABLE 3.6 – Comparaison des différents sites d'adsorption du CO sur la surface Na(110) pour un taux de recouvrement de 0.5

Site d'adsorption	Hollow	Long-bridge	Short-bridge	Top
E_{ads} calculé(eV)	-0.3163	-0.2933	-0.3066	-0.2856
d_{Sur-C} calculé(Å)	1.7042	1.6927	1.9847	2.5186
d_{C-O} calculé(Å)	1.1710	1.1695	1.16335	1.1533

TABLE 3.7 – Comparaison des différents sites d'adsorption du CO sur la surface Na(110) pour un taux de recouvrement de 0.25

La figure 3.15 récapitule les résultats des tableaux (3.5,3.6 et 3.7) pour illustrer la variation de l'énergie d'adsorption en fonction du taux de recouvrement. Cette figure montre que le site Hollow est plus stable que les autres sites quelque soit le taux de recouvrement. En plus, l'énergie d'adsorption augmente avec le recouvrement.

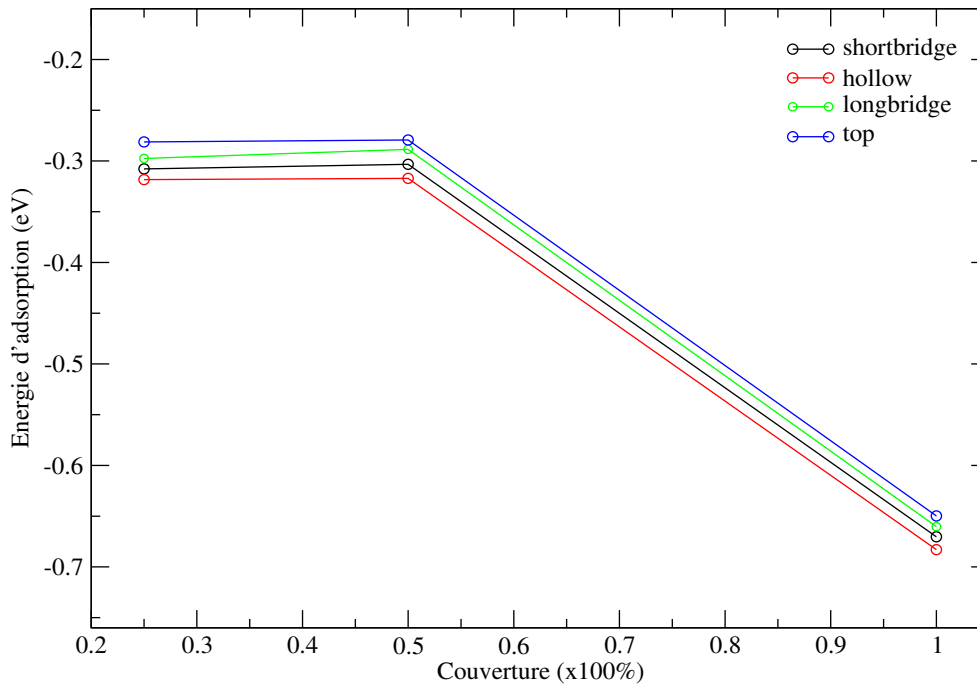


FIGURE 3.15 – Variation de l'énergie d'adsorption pour les sites d'adsorption de CO sur la surface Na(110).

3.7.3 Surface Na(111)

Pour chacune des structures illustrées sur les figures (3.16,3.17, 3.18) on calcul l'énergie totale avant et après l'adsorption.

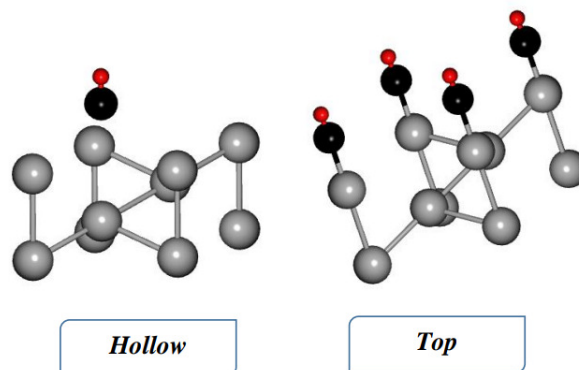


FIGURE 3.16 – Sites d'adsorption de CO sur la surface Na(111) pour un taux de recouvrement de 1.

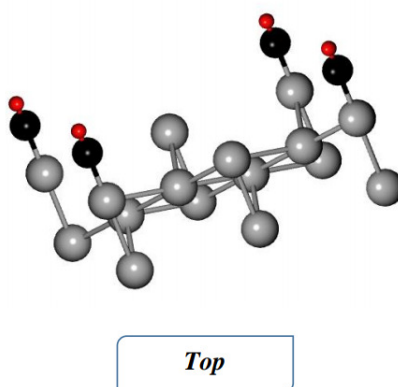
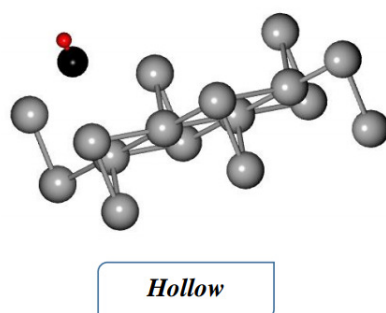


FIGURE 3.17 – Sites d'adsorption de CO sur la surface Na(111) pour un taux de recouvrement de 0.5

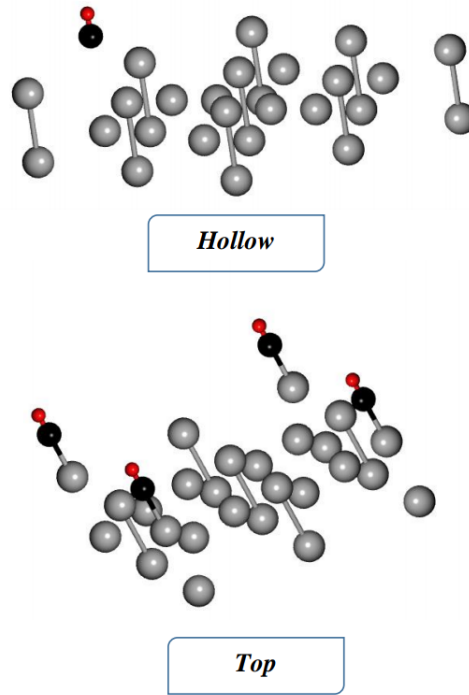


FIGURE 3.18 – Sites d’adsorption de CO sur la surface Na(111) pour un taux de recouvrement de 0.25

Les résultats trouvés après l’adsorption de la molécule CO sur la surface Na(111) sont résumés dans les tableaux (3.8,3.9 et 3.10) respectivement pour des taux de recouvrement de 1.0, 0.5 et 0.25 :

Site d’adsorption	Hollow	Top
E_{ads} calculé(eV)	-0.6625	-0.6968
d_{Sur-C} calculé(Å)	2,54	2,52
d_{C-O} calculé(Å)	1,169	1.15

TABLE 3.8 – Comparaison des différents sites d’adsorption du CO sur la surface Na(111) pour un taux de recouvrement de 1.

Site d'adsorption	Hollow	Top
E_{ads} calculé(eV)	-0.1584	-0.3064
d_{Sur-C} calculé(Å)	1.941	2.55
d_{C-O} calculé(Å)	1.156	1.152

TABLE 3.9 – Comparaison des différents sites d'adsorption du CO sur la surface Na(111) pour un taux de recouvrement de 0.5

Site d'adsorption	Hollow	Top
E_{ads} calculé(eV)	-0.1076	-0.3204
d_{Sur-C} calculé(Å)	2.5958	2.6067
d_{C-O} calculé(Å)	1.149	1.1527

TABLE 3.10 – Comparaison des différents sites d'adsorption du CO sur la surface Na(111) pour un taux de recouvrement de 0.25

La figure 3.19 récapitule les résultats des tableaux (3.8,3.9 et 3.10) pour illustrer la variation de l'énergie d'adsorption en fonction du taux de recouvrement. Cette figure montre que le site top est plus stable que les autres sites quelque soit le taux de recouvrement. En plus, l'énergie d'adsorption augmente avec le recouvrement.

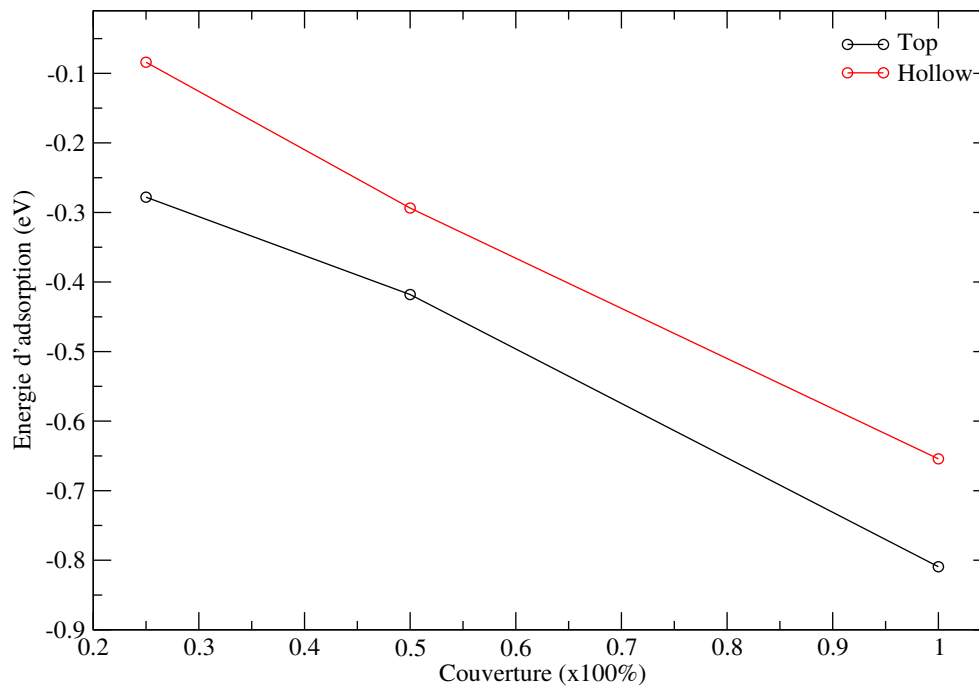


FIGURE 3.19 – Variation de l'énergie d'adsorption pour les sites d'adsorption de CO sur la surface Na(111).

3.8 Propriétés électroniques des surfaces avant et après l'adsorption

Pour avoir une idée sur le type d'adsorption de la molécule CO on a calculé les densités d'état totale (DOS) et partielles (PDOS) qui nous permet de connaître la nature des liaisons chimiques et les transitions électroniques qui peuvent avoir lieu. Les éléments ont les configurations suivantes :

- Na : $[Ne]3s^1$
- C : $[He]2s^22p^2$
- O : $[He]2s^22p^4$

3.8.1 Densité d'état totale et partielle de l'atome de Na en volume et en surface

Dans cette partie, on a calculé la densité d'état totale de l'atome Na du cristal (en volume) et deux atomes du slab, une de la surface et l'autre d'une couche(plan) interne, tout cela pour voir les effets de la surface lorsque on crée un slab.

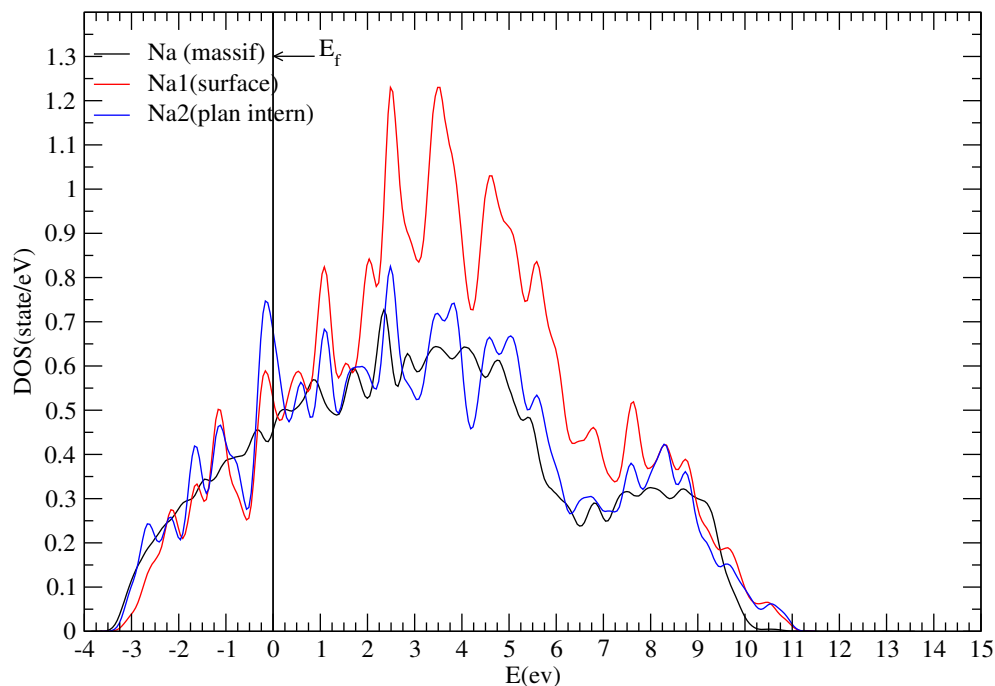


FIGURE 3.20 – Densité d'état des atomes Na en volume et en surface.

D'après la figure (3.20), on constate que les propriétés électroniques (densité d'état) des atomes des couches internes sont semblables à celles en volume, par contre, on observe que la densité d'état totale des atomes de surface est plus élevée par rapport à celle en volume.

3.8.2 Densité d'état totale et partielle avant et après l'adsorption

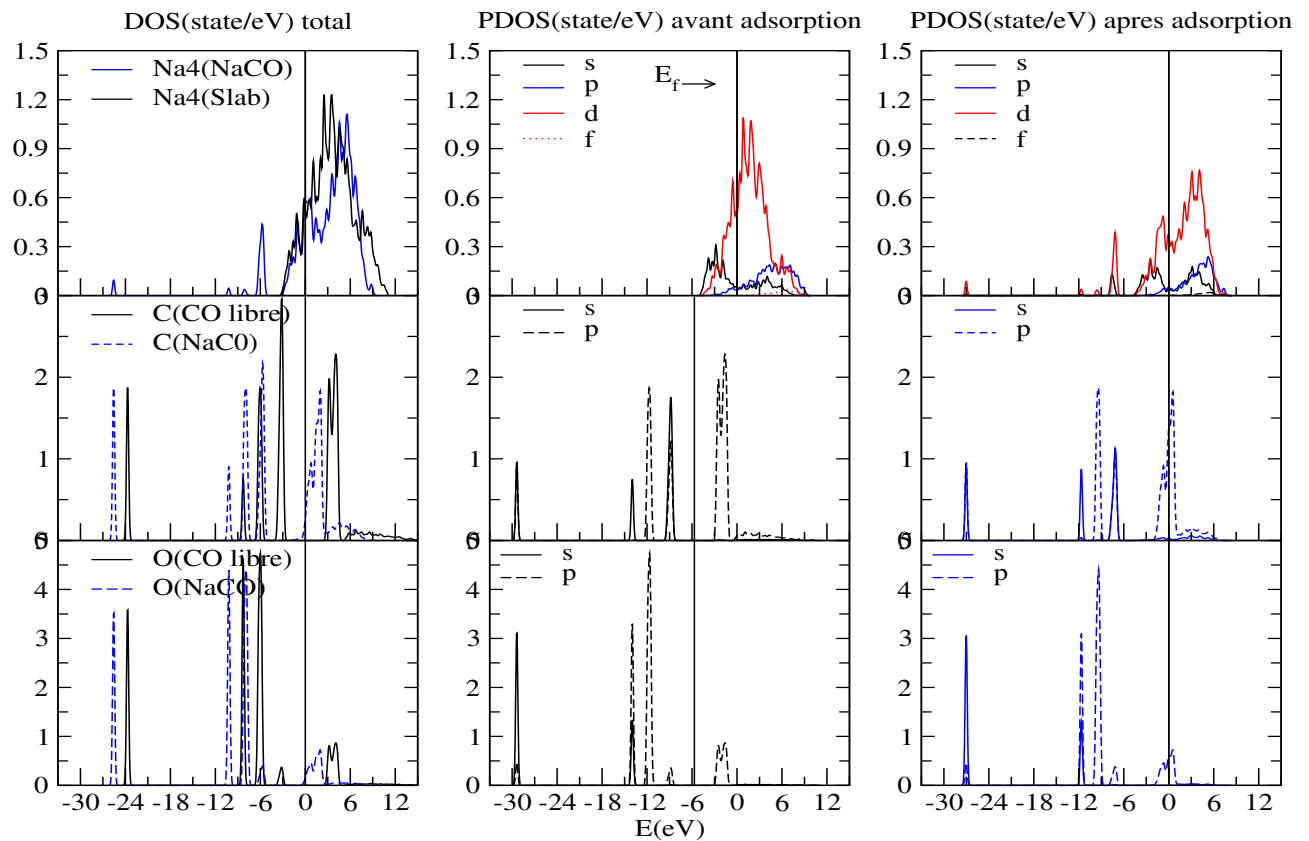


FIGURE 3.21 – DOS et PDOS de l'atome Na de surface et CO pour un taux recouvrement de 1.

D'après la figure (3.20), on observe que la densité totale de Na avant et après l'adsorption très intense au voisinage de niveau de *Fermi*.

Concernant l'atome Na du slab avant l'adsorption, la bande de valence (au dessous du niveau de *Fermi*) est caractérisé par des faibles contribution des états ($Na-s$, $Na-p$) même dans la bande de conduction (au dessus de niveau de *Fermi*). On observe aussi l'apparition des nouveaux états d dans la bande de valence après l'adsorption avec une faible contribution, par contre une forte contribution dans la bande de conduction. On constate aussi, des états ($Na-f$) avec une très faible contribution au dessus E_f .

Par contre, les densités des états (s, p) pour les atomes C et O sont intenses dans la bande de valence par rapport à la bande de conduction avant et après l'adsorption avec une dispersion des états ($C-s$, $C-p$, $O-s$) après l'adsorption.

L'apparition de nouveaux états d de l'atome Na indique un transfert de charge entre la molécule CO et la surface et explique l'affaiblissement de la liaison C–O (l'augmentation de la distance entre C et O après l'adsorption).

3.9 Types d'adsorption

Après l'analyse des résultats obtenus, comme l'énergie d'adsorption et la densité totale (DOS) et partielle (PDOS), on a constaté que l'énergie d'adsorption (E_{ads}) de tous les sites, dans chaque direction et pour chaque concentration (couverture) est supérieure de $0.083eV.mol^{-1}$ ce signifie que l'adsorption de CO sur la surface de sodium dans ces directions est de type chimisorption. Car, pour déterminer et pour juger que le type d'adsorption est physique (physisorption) ou chimique (chimisorption), on considère trois critères qui sont : l'énergie d'adsorption, chaleur d'adsorption et l'énergie d'activation [12].

- Pour la chimisorption l'énergie d'adsorption $> 0.083eV.mol^{-1}(8KJ.mol^{-1})$.
- Pour la chimisorption la chaleur d'adsorption $> 0.83eV.mol^{-1}(80KJ.mol^{-1})$.
- Pour la chimisorption l'énergie d'activation $> 0.415eV.mol^{-1}(40KJ.mol^{-1})$.

Mais on peut seulement appliqué le critère d'énergie d'adsorption, ce résultat est consolidée par la densité totale et partielle de chaque élément avant et après l'adsorption, car on a remarqué qu'il y a un transfert de charge entre la molécule CO et les atomes de la surface du slab.

3.10 Conclusion

Dans ce travail, on a étudié un phénomène très connu une dizaine d'année dans de différents domaines surtout dans l'industrie grâce à son efficacité pour le traitement des eaux, la purification de l'air des gaz toxiques, aussi dans le domaine médical pour soigner les êtres vivants en cas d'intoxication.

Les calculs sont effectués en utilisant le code **Quantum espresso** qui est basé sur la théorie de la DFT.

Pour la molécule CO et le sodium massif, nos résultats sont en bon accord avec les données expérimentales et les autres résultats théoriques. Les valeurs de l'énergie totale montre que la surface la plus stable est Na(110). Les valeurs de l'énergie d'adsorption révèlent que le monoxyde de carbone s'adsorbe bien sur le site de haute symétrie de type hollow pour les surfaces Na(100) et Na(110), et privilège le site top dans le cas de la surface Na(111). Nos résultats montrent aussi que l'adsorption de CO s'accompagne avec l'affaiblissement de la liaison C-O à cause du transfert de charge entre CO et la surface du métal.

- [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) 395502.
- [2] P Giannozzi, O Andreussi, T Brumme, O Bunau, M Buongiorno Nardelli, M Calandra, R Car, C Cavazzoni, D Ceresoli, M Cococcioni, N Colonna, I Carnimeo, A Dal Corso, S de Gironcoli, P Delugas, R A DiStasio Jr, A Ferretti, A Floris, G Fratesi, G Fugallo, R Gebauer, U Gerstmann, F Giustino, T Gorni, J Jia, M Kawamura, H-Y Ko, A Kokalj, E Küçükbenli, M Lazzeri, M Marsili, N Marzari, F Mauri, N L Nguyen, H-V Nguyen, A Otero-de-la-Roza, L Paulatto, S Poncé, D Rocca, R Sabatini, B Santra, M Schlipf, A P Seitsonen, A Smogunov, I Timrov, T Thonhauser, P Umari, N Vast, X Wu and S Baroni, *J. Phys. : Condens. Matter* 29 (2017) 465901.
- [3] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [4] <http://www.societechimiquedefrance.fr/>
- [5] <http://www.mediachimie.org/>
- [6] O. R., Johnson, Gilliam, C. M., Gordy, W. (1950). *Physical Review*, 78(2), 140.
- [7] *Electrons and Chemical Bonding*. ISBN-13 : 978-0805334012
- [8] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 30 (1994) 244.
- [9] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin zone integrations. *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.

-
- [10] P. Haas, F. Tran, and Peter Blaha, Phys. Rev. B **79**, (2009) 085104.
- [11] Sadek, M. M., Wang, L. (2006). Journal of Physical Chemistry A, 110(51),14036-14042.
- [12] Sadek, M. M., Wang, L. (2006). The Journal of Physical Chemistry A, 110(51),14036-14042.

3.11 Conclusion générale

Notre étude montre que les propriétés physiques des molécules et des solides peuvent être étudiées dans le cadre de la mécanique quantique, grâce à l'équation de Schrödinger qui contient toutes les informations nécessaires pour décrire l'état du système.

La résolution de cette équation se fait en passant par plusieurs approximations. La première est de considérer que le cristal est parfait ce qui restreint l'étude à une cellule élémentaire. En suite, on sépare le mouvement des électrons et noyaux (approximation de Born–Oppenheimer). Puis, on remplace l'équation de Schrödinger de plusieurs particules par un système d'équations mono-électronique. Dans le cadre de la DFT, ces derniers sont appelées les équations de Kohn–Sham. Enfin, résoudre le système obtenu par une méthode de calcul (au moyen d'un ordinateur).

Dans ce travail on a utilisé la DFT en conjonction avec la méthode des pseudo-potentiels pour étudier le phénomène d'adsorption. Nos résultats montrent que la DFT est très utile dans l'étude des propriétés physiques des molécules, solides, ainsi que les surfaces.

On a étudié l'adsorption de la molécule CO sur les surfaces du sodium. Le calcul de l'énergie totale nous permet de déterminer plusieurs grandeurs physiques y compris, la géométrie de l'état fondamental de la molécule CO, le paramètre du réseau du sodium, ainsi que les distances entre les plans des slabs. D'autre part, l'énergie totale permet aussi de connaître la surface la plus stable, ainsi que le site favorable pour l'adsorption de la molécule CO.
