



HAL
open science

Applications de la chimie quantique. Surfaces de molybdène nues et carburées, fonctionnalisation d'une surface carbonée (graphite ou nanotube) par un métal de transition et activation du dihydrogène

Hubert Valencia

► To cite this version:

Hubert Valencia. Applications de la chimie quantique. Surfaces de molybdène nues et carburées, fonctionnalisation d'une surface carbonée (graphite ou nanotube) par un métal de transition et activation du dihydrogène. Autre. Université de Poitiers, 2006. Français. NNT: . tel-00150024

HAL Id: tel-00150024

<https://theses.hal.science/tel-00150024>

Submitted on 29 May 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

2006

Université de Poitiers
U.F.R. Sciences Fondamentales et Appliquées

Thèse n° :

Thèse
Pour l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de Poitiers
(Faculté des sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National – Arrêté du 7 Août 2006)
École doctorale : I.C.B.G.
Discipline : Chimie théorique

présentée par

Hubert VALENCIA

**APPLICATIONS DE LA CHIMIE QUANTIQUE.
SURFACES DE MOLYBDÈNE NUES ET CARBURÉES,
FONCTIONNALISATION D'UNE SURFACE CARBONÉE (GRAPHITE OU NANOTUBE)
PAR UN MÉTAL DE TRANSITION ET ACTIVATION DU DIHYDROGÈNE.**

Directeur de thèse : M. Pélissier
Encadrant : G. Frapper

*soutenue le 12 décembre 2006,
devant la Commission d'Examen.*

JURY

M. Francesc Illas Riera Rapporteurs
M. Philippe Sautet

M. Gilles Frapper Examineurs
M. Christian Minot
M. Michel Pélissier
M. Laurent Pizzagalli

M. Daniel Duprez Invité

La meilleure façon de ne pas avancer est de suivre une idée fixe.

Jacques Prévert

Avertissement.

Le travail exposé dans cette thèse a fait l'objet des communications suivantes :

2006

H. Valencia et G. Frapper « Activation du dihydrogène par un métal de transition sur une surface carbonée (nanotube et graphite) : une étude DFT. », GeCat 2006, c17. 5/2006, Mittelwir, Alsace.

2005

G. Frapper et H. Valencia « H₂ activation by transition metal center on carbon surfaces (nanotube and graphite): trends and rationalization. », IFP, p13 s2-4. 12/2005, Lyon.

H. Valencia et G. Frapper « Activation de H₂ par un métal de transition sur des surfaces carbonées (nanotube, graphite, C₆₀) : dihydrogène vs. dihydrure ? Une étude DFT périodique. », JSNum, 2005, A28 p67. 5/2005, Paris.

2004

G. Frapper et H. Valencia « étude théorique de l'interface d'atomes et d'agrégats de métaux de transition sur les nanotubes de carbone. », 9e Journées de la Matière Condensée, MC13P5. 9/2004, Nancy.

H. Valencia et G. Frapper « Structural and electronic properties of surfaces of clean and carbon covered molybdenum surfaces: a theoretical study. », NDCat 2004, p89. 09/2004, Saarbrücken, Allemagne.

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Partie I - Méthodologie & informatique

Partie I - Chapitre I.

Méthodologie.....	9
I.1. Les bases de la théorie.....	11
I.1.1. L'expression de l'hamiltonien.....	11
I.1.2. Les unités atomiques.....	12
I.1.3. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	12
I.1.4. Le problème à N corps.....	13
I.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	15
I.2.1. La densité électronique.....	15
I.2.2. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn.....	15
I.2.3. Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	16
I.2.4. Les équations de Kohn et Sham.....	16
I.2.5. Les expressions de la fonctionnelle : LDA et GGA.....	18
I.2.6. Les pseudopotentiels.....	19
I.2.7. Les bases de projection.....	20
I.2.7.a. Les fonctions gaussiennes.....	21
I.2.7.b. Fonctions de type Slater.....	21
I.2.8. Les ondes planes.....	22
I.3. La représentation d'un système chimique.....	23
I.4. Applications à nos systèmes – méthodologie utilisée.....	25
I.4.1. Optimisation de la géométrie et calculs des fréquences de vibration.....	25
I.4.2. Diagrammes de bandes et de densité d'états.....	26
I.4.3. Calcul des charges.....	27

Partie I - Chapitre II.

Développement d'un centre de calcul local.....	29
II.1. La distribution du système.....	33
II.2. Initialisation des machines.....	34
II.3. Chaîne d'exécution d'un calcul.....	35
II.3.1. Soumission d'un calcul.....	35
II.3.2. Répartition des tâches.....	36
II.3.3. Lancement du calcul sur le serveur distant.....	37
II.3.3.a. Importation du calcul.....	37
II.3.3.b. Exécution du calcul.....	37
II.3.3.c. Fin du calcul.....	38
II.4. Conclusions et perspectives.....	40
Partie I - Références.....	41

Partie II - Surfaces de molybdène nues et carburées

Partie II - Chapitre I.

Surfaces 100, 110 et 111 de molybdène.....	49
I.1. Le cristal de molybdène.....	51
I.1.1. La surface Mo(100).....	52
I.1.1.a. Modèle à cinq couches.....	52
I.1.1.b. Modèle centrosymétrique.....	54
I.1.1.c. Étude de la reconstruction d'une surface (100) de molybdène.....	56
I.1.2. La surface Mo(110).....	59
I.1.3. La surface Mo(111).....	61
I.1.4. Comparaison des surfaces (100), (110) et (111) de Mo.....	62

Partie II - Chapitre II.

Les surfaces de molybdène carburées.....	65
II.1. La surface Mo(100) carburée.....	67

II.1.1. La surface p(1x1)-C Mo(100).....	68
II.1.2. La surface c(3√2x√2)R45° Mo(100).....	69
II.1.3. La surface c(2x2)-C Mo(100).....	70
II.1.4. aspects énergétiques.....	72
II.1.5. Retour sur l'expérience.....	76
II.2. La surface Mo(110) carburée.....	78
II.3. La surface Mo(111) carburée.....	80
II.4. Conclusion générale sur les surfaces carburées.....	82

Partie II - Chapitre III.

L'adsorption du monoxyde de carbone.....	83
III.1. Contexte bibliographique.....	85
III.2. Modèle de surface.....	88
III.3. Les différents modes d'adsorption.....	89
III.3.1. Modes 'on top'.....	89
III.3.2. Modes de coordinances supérieures.....	91
III.3.3. Modes 'side on'.....	92
III.3.4. Modes 'CCO'.....	93
III.3.5. Discussion et conclusion.....	94
Partie II - Références.....	97

Partie III - Surfaces carbonées et métaux de transition

Partie III - Chapitre I.

Surfaces carbonées et métaux de transition.....	105
I.1. Métaux de la série 3d et de la colonne 10.....	107
I.1.1. Les cristaux de structure hexagonale compacte.....	108
I.1.2. Les cristaux de structure cubique centrée.....	109
I.1.3. Les cristaux de structure cubique à faces centrées.....	110
I.1.4. Les cristaux de structure complexe.....	111
I.1.5. Discussion et conclusion.....	112

I.2. Les surfaces graphitiques.....	114
I.2.1. Le graphène.....	115
I.2.2. Le nanotube (8,0).....	117
I.3. Conclusion.....	120

Partie III - Chapitre II.

Adsorption d'un métal sur une surface graphitique.....	121
II.1. Contexte bibliographique.....	123
II.2. Modèles pour l'adsorption d'un atome de métal isolé.....	127
II.2.1. Modèle pour la surface 0001 du graphite.....	127
II.2.2. Modèle pour la surface d'un nanotube de carbone.....	130
II.3. Adsorption en η^6 d'un métal de la série 3d	131
II.3.1. Adsorption sur le graphène.....	131
II.3.2. Adsorption sur le nanotube de carbone (8,0).....	159
II.4. Diffusion d'un atome de métal sur une surface de graphène.....	166
II.5. Perspectives	172

Partie III - Chapitre III.

Activation et stockage du dihydrogène.....	173
III.1. Présentation générale.....	175
III.1.1. Contexte bibliographique.....	176
III.1.2. Analyse orbitale des modes de coordination de H ₂	178
III.2. Détails techniques.....	181
III.3. Systèmes M(H ₂)@graphène.....	183
III.3.1. Propriétés structurales.....	184
III.3.2. Charge nette du métal.....	186
III.3.3. Propriétés magnétiques.....	189
III.3.4. Aspects énergétiques.....	194
III.4. Systèmes M(H ₂)@nanotube (8,0).....	196
III.4.1. Détails techniques.....	196
III.4.2. Aspects énergétiques.....	197
III.4.3. Aspects géométriques et magnétiques.....	200

III.5. Effet de la couverture en métal.....	207
III.6. Stockage de l'hydrogène.....	209
III.6.1. Introduction générale.....	209
III.6.2. Détails techniques.....	214
III.6.3. Aspects géométriques et énergétiques.....	214
III.6.4. Conclusion et perspectives.....	220
Partie III - Références.....	223
Conclusion générale.....	231

Annexes

Annexe I.A. Tables de conversion.....	237
Annexe I.B. Initialisation du serveur.....	238
Annexe I.C. Initialisation des machines.....	241
Annexe I.D. Chaîne d'exécution.....	245
Annexe II.A. Techniques de caractérisation expérimentales.....	263
Annexe III.A. Obtention de l'énergie d'un atome isolé.....	267
Annexe III.B. Détail des calculs de l'énergie d'adsorption du métal sur la surface de graphène.....	269
Annexe III.C. Densité d'états des systèmes M@graphène.....	270
Annexe III.D. Tableau synthétique de données sur les systèmes M-C _x H _y	273
Annexe III.E. Programme CACAO et méthode de Hückel étendue.....	274
Annexe III.F. Détail des calculs de l'énergie d'adsorption du dihydrogène sur M@graphène.....	276

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Au cours de cette thèse, deux thématiques distinctes ont été développées : les surfaces de molybdène nues et carburées d'une part, et la fonctionnalisation d'une surface carbonée par un métal de transition et l'activation du dihydrogène d'autre part.

Dans une première partie nous détaillons la méthodologie utilisée ainsi que les modifications que nous avons apportées à l'outil au niveau informatique.

Parmi les différentes techniques utilisables pour modéliser des systèmes chimiques catalytiques – des matériaux cristallins et des surfaces – la théorie de la fonctionnelle de la densité s'est rapidement imposée comme un moyen relativement rapide et fiable pour obtenir les propriétés électroniques et structurales pour l'ensemble des éléments du tableau périodique. Nous détaillons succinctement dans cette partie les approximations usuelles que nous avons utilisées ainsi que les techniques permettant d'obtenir les principales observables et/ou paramètres.

À mesure que la taille du système à étudier augmente, les besoins en terme de temps de calculs et d'équipement informatique dépassent de loin les simples possibilités des ordinateurs conventionnels. Aussi avons nous développé une méthode permettant d'utiliser des ordinateurs habituellement inutilisés. Ils sont regroupés en un pseudo super-ordinateur/centre de calcul. Ce genre de procédé tend à se généraliser et ces *clusters* ou « fermes d'ordinateurs » deviennent de plus en plus usuels. Cependant la plupart font appel à des machines qui, bien qu'étant usuelles, n'en sont pas moins *dédiées* au calcul scientifique. L'originalité de notre démarche a été de créer un *cluster* à partir d'ordinateurs servant habituellement aux étudiants durant les heures de cours ou de libre-service, qui est donc récupéré pour le calcul scientifique pendant ses heures d'inactivité. Nous en détaillons le principe général à la fin de cette première partie.

Dans la partie II nous étudions la stabilité des différentes surfaces de molybdène nues et carburées dans le but d'obtenir un modèle pour étudier l'adsorption d'une molécule de CO.

Les carbures de molybdènes font actuellement l'objet d'un intérêt croissant dans le domaine de la catalyse : d'abord, ils présentent des activités similaires à celles des métaux nobles comme le platine, le palladium, l'iridium ou le ruthénium pour de nombreuses réactions [1, 2]. Et surtout ils sont beaucoup plus résistant au vieillissement thermique (frittage) et à l'empoisonnement (par exemple par le soufre) [2]. Expérimentalement, le carbure de molybdène est souvent modélisé par le molybdène métallique carburé en surface. Ceci permet aux expérimentateurs de sélectionner la stoechiométrie métal/carbone et l'orientation cristalline. Or si cette carburation de surface conduit à des activités expérimentales similaires à celles du carbure de molybdène massif, elle peut aussi nous permettre – à travers le système Mo-C – d'accéder plus simplement à la modélisation des surfaces de molybdène massif. Nous avons donc choisi de modéliser le modèle expérimental ! Cette modélisation a été réalisée en trois étapes :

- ✓ tout d'abord une courte étude du cristal de molybdène métallique est réalisée,
- ✓ puis, les surfaces nues et carburées (100), (110) et (111) sont construites,
- ✓ enfin l'adsorption d'une molécule de monoxyde de carbone sur les différents sites possibles de la surface (110) carburée est réalisée.

Les résultats de cette étude de l'adsorption de CO donnent accès, après calcul, aux fréquences de vibration de CO sur la surface (110) carburée. Aussi nous avons pu comparer nos résultats à ceux, expérimentaux, disponibles dans la littérature.

La troisième et dernière partie traite essentiellement de la fonctionnalisation d'une surface graphitique plane ou incurvée par un métal de transition et de l'activation de l'hydrogène.

Les nanotubes de carbone possèdent de remarquables propriétés physiques et mécaniques [3]. Promis à de nombreuses applications, ce matériau est de plus en plus qualifié de « matériau du futur ». Le graphite est à l'opposé un matériau bien connu, caractérisé et utilisé depuis longtemps. Cependant, dans le domaine qui nous intéresse – la catalyse hétérogène et plus particulièrement la question de l'interaction métal/support, des interrogations subsistent.

Dans le premier chapitre, nous nous intéressons aux éléments constitutifs indépendants de notre futur modèle de surface graphitique fonctionnalisée : les métaux de transitions d'une part, et

les surfaces carbonées d'autre part. L'objectif de ces calculs préliminaires est d'établir la validité de notre méthodologie à ces nouveaux matériaux.

Dans un deuxième temps, l'étude des interactions entre un métal de transition de la série 3d et une surface carbonée est entreprise et éclairée par une interprétation orbitale. Un éventuel effet de courbure entre le graphite plan et le nanotube incurvé a été recherché. Une attention particulière est portée sur les possibilités de diffusion des métaux de transition sur le support carboné.

Finalement, l'activation du dihydrogène sur le système ainsi formé est étudiée par l'adsorption d'une molécule de dihydrogène sur l'ensemble des métaux de la série 3d. La saturation de certains métaux par adsorption de plusieurs molécules d'hydrogène est entreprise.

Bibliographie

- [1] J. G. Chen, *Chem. Rev.*, **96** 1477-1498 (1996)
- [2] S.T. Oyama, *Catal. Today*, **15** 179-200 (1992)
- [3] H. Dai, *Surf. Sci.*, **500** 218-241 (2002)

PARTIE I :

MÉTHODOLOGIE & INFORMATIQUE

PARTIE I - CHAPITRE I.
MÉTHODOLOGIE

I.1. Les bases de la théorie

La structure géométrique, les modes de vibration, les enthalpies de réaction ainsi que d'autres observables dérivent de la structure électronique du système étudié. Cette structure électronique se déduit de l'équation de Schrödinger multi-électronique indépendante du temps :

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Avec \mathbf{H} l'opérateur Hamiltonien, Ψ la fonction d'onde du système et E son énergie.

Sous l'apparente simplicité de sa formulation se cache en fait plusieurs problèmes insolubles qui ont entraîné des approximations et des méthodes de résolutions originales. Nous détaillerons certaines d'entre elles au cours des paragraphes suivants, en particulier celles que nous avons employées, issues de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

I.1.1. L'expression de l'hamiltonien

Pour un système chimique donné, l'hamiltonien total du système est un opérateur qui peut s'écrire :

$$\mathbf{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (1.1)$$

avec \hat{T} et \hat{V} les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

Pour un système constitué d'électrons et de noyaux, on a :

$$\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_N \quad (1.2)$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} \quad (1.3)$$

Plus précisément, si le système est composé de N électrons et M noyaux, on exprime ces opérateurs sous la forme d'une somme d'opérateurs :

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2 ; \quad \hat{T}_N = \frac{\hbar^2}{2} \sum_a^M \frac{\nabla_a^2}{M_a} \quad (1.4)$$

avec $\hbar = h/2\pi$ la constante de Plank en J.s, m_e la masse d'un électron et M_a la masse du noyau a . L'opérateur ∇^2 correspond au laplacien.

Et

$$\hat{V}_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} ; \quad \hat{V}_{NN} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a<b}^M \frac{Z_a Z_b}{r_{a,b}} ; \quad \hat{V}_{Ne} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{i,a}} \quad (1.5)$$

avec e la charge élémentaire en C, $(4\pi\epsilon_0)^{-1}$ la permittivité du vide en J.m.C⁻², Z_a, Z_b les

numéros atomiques des noyaux a et b, r_{ij} la distance entre deux électrons i et j et $r_{a,b}$ la distance entre deux noyaux a et b et $r_{i,a}$ la distance entre un électron i et un noyau a.

1.1.2. Les unités atomiques

Considérant l'équation de Schrödinger électronique pour l'atome d'hydrogène, en unités internationales :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \phi = E \phi \quad (1.6)$$

On définit le changement de repère $x, y, z \rightarrow \lambda x', \lambda y', \lambda z'$ afin d'obtenir une équation sans unité, en choisissant λ tel que :

$$\frac{\hbar^2}{m_e \lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} = E_a ; \quad \lambda = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = a_0 \quad (1.7)$$

où a_0 est appelé rayon de Bohr, qui donne l'unité de mesure de distance du même nom. On obtient, par la division $E' = E/E_a$ l'équation sans dimension :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right) \phi' = E' \phi' \quad (1.8)$$

qui est l'équation de Schrödinger sans dimension en unité atomique. Dans le cas de l'atome d'hydrogène de solution $E' = -0,5$ u.a. l'unité atomique d'énergie est le hartree (table de conversion en annexe I.A). Par la suite, les équations, sauf mention indiquant le contraire, seront données de façon adimensionnelle, en utilisant donc les unités atomiques.

1.1.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'hamiltonien total d'un système comportant N électrons et M noyaux s'écrit, en u.a. :

$$\mathbf{H} = \sum_i^N \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{i,a}} \right\} + \sum_a^M \left\{ \frac{-1}{2M_a} \nabla_a^2 + \frac{1}{2} \sum_{b \neq a} \frac{Z_a Z_b}{r_{a,b}} \right\} \quad (1.9)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer [1] revient à séparer les mouvements des électrons de ceux des noyaux. Cette approximation est justifiée par la masse relativement élevée des noyaux par rapport à celle de l'électron (masse du proton environ 2000 fois celle de l'électron). Dans le cadre de cette approximation, on étudie le mouvement des électrons dans le champs des noyaux supposés fixes. On définit alors l'hamiltonien électronique :

$$\mathbf{H}_{elec} = \sum_i^N \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{i,a}} \right\} \quad (1.10)$$

dont l'équation aux valeurs propres :

$$\mathbf{H}_{elec} \phi_{elec} = E_{elec} \phi_{elec} \quad (1.11)$$

permet d'obtenir la fonction d'onde ϕ_{elec} qui ne dépend des coordonnées atomiques que de façon paramétrique ; il en est de même pour l'énergie électronique E_{elec} . L'énergie totale doit donc tenir compte de la répulsion nucléaire :

$$E_{total} = E_{elec} + \sum_a^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{r_{a,b}} \quad (1.12)$$

L'hamiltonien total s'exprime alors en fonction de la valeur moyenne de sa partie électronique, on obtient ainsi l'hamiltonien nucléaire :

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{noyau} &= \left\langle \sum_i^N \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{i,a}} \right\} \right\rangle - \sum_a^M \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 + \sum_a^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{r_{a,b}} \\ &= E_{total} - \sum_a^M \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 \end{aligned} \quad (1.13)$$

L'énergie totale E_{total} est en fait un potentiel vis-à-vis du mouvement des noyaux. La résolution de l'équation

$$\mathbf{H}_{noyau} \phi_{noyau} = E \phi_{noyau} \quad (1.14)$$

avec ϕ_{noyau} la fonction propre décrivant les vibrations, rotation et translation d'une molécule et E la valeur propre. Cette dernière représente l'approximation de Born-Oppenheimer pour l'énergie totale solution de l'équation de Schrödinger générale (1.1). Elle se décompose en énergies électroniques, de vibration, de rotation et de translation. La fonction d'onde totale correspondante s'écrit alors :

$$\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi_{elec}(\mathbf{r}) \phi_{noyau}(\mathbf{R}) \quad (1.15)$$

Par la suite nous nous placerons dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer.

1.1.4. Le problème à N corps

L'approche conventionnelle utilise la fonction d'onde Ψ comme quantité centrale pour résoudre l'équation de Schrödinger car elle contient toute l'information sur le système.

Cependant Ψ possède une formulation trop complexe qui ne peut pas être évaluée, dépendant de $4N$ variables où N est le nombre d'électrons.

Par exemple, prenons l'atome d'oxygène qui possède $Z=8$ électrons. Sa fonction d'onde $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_7, \vec{x}_8)$ contient donc $4 \times 8 = 32$ variables. Pour stocker cette fonction d'onde sur un tableau de 10 valeurs par coordonnées des 8 électrons, il faut donc, si l'on admet que chaque valeur

est stockée sur 1 octet : $10^{1 \times 4 \times 8} = 10^{32}$ octets soit 10^{20} To ! En postulant un moyen de stockage futuriste ayant un débit de 1 To/s, il faudra tout de même 3 169 milliards d'années pour écrire la fonction d'onde (sachant que l'univers est vieux d'environ 13,7 milliards d'années) !

Certes, cette façon de voir les choses est peu réaliste, ce nombre pouvant être grandement réduit en introduisant des symétries ou des simplifications mathématiques, mais il n'en demeure pas moins qu'il existe une barrière, qualifiée de « mur exponentiel » par W. Kohn [2]. Elle nous interdit matériellement de résoudre l'équation de Schrödinger par une méthode purement analytique de calcul de la fonction d'onde multi-électronique pour des systèmes ayant plus de quelques électrons.

I.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité

I.2.1. La densité électronique

La densité électronique est définie comme l'intégrale à travers toutes les coordonnées de spin et toutes les coordonnées d'espace sauf une de tous les électrons :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d s_1 d \vec{x}_2 \dots d \vec{x}_N \quad ; \quad \vec{x}_i \equiv \vec{r}_i, s_i \quad (2.1)$$

$\rho(\vec{r})$ détermine la probabilité de trouver un des N électrons dans l'élément de volume $d \vec{r}$.

Les propriétés de la densité électronique sont telles que :

1. $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive de seulement trois variables d'espace qui tend vers zéro quand \vec{r} tend vers l'infini et dont l'intégrale sur tout l'espace donne le nombre N d'électrons :

$$\begin{cases} \lim_{\vec{r} \rightarrow \infty} \rho(\vec{r}) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d \vec{r} = N \end{cases}$$

2. $\rho(\vec{r})$ est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X)

3. Sur chaque position atomique, le gradient de $\rho(\vec{r})$ présente une discontinuité :

$$\lim_{r_{i,a} \rightarrow 0} [\nabla_a + 2Z_a] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0$$

où $\bar{\rho}(\vec{r})$ représente la moyenne sphérique de $\rho(\vec{r})$.

4. L'asymptote exponentielle pour une grande distance par rapport à un noyau est :

$$\rho(\vec{r}) \sim \exp[-2\sqrt{2I} |\vec{r}|]$$

avec I l'énergie d'ionisation exacte.

I.2.2. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn

Le premier théorème de P. Hohenberg et W. Kohn [3] démontre que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien et donc toutes les propriétés d'un système.

Plus précisément, le potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ est, à une constante près, une fonctionnelle unique de $\rho(\vec{r})$; comme à son tour, $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ fixe l'opérateur \hat{H} , l'état fondamental du système à N particules est entièrement déterminé par $\rho(\vec{r})$.

Attendu que $\rho(\vec{r})$ détermine N et $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ et par conséquent toutes les autres propriétés de l'état fondamental comme l'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$, l'énergie potentielle $V[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie totale $E[\rho(\vec{r})]$ on peut désormais écrire cette dernière comme :

$$E[\rho(\vec{r})]=E_{\text{Ne}}[\rho(\vec{r})]+T[\rho(\vec{r})]+E_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})]=\int \rho(\vec{r})V_{\text{Ne}}(\vec{r})d\vec{r}+F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] \quad (2.2)$$

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]=T[\rho(\vec{r})]+E_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})]$$

Si la fonctionnelle $F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]$ était connue, nous pourrions résoudre l'équation de Schrödinger de façon exacte et, comme elle est une fonctionnelle universelle indépendante du système considéré, elle s'appliquerait aussi bien à l'atome d'hydrogène qu'à la molécule d'ADN. Malheureusement, la formulation exacte de la fonctionnelle $T[\rho(\vec{r})]$ aussi bien que celle de $E_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})]$ est inconnue. On peut toutefois extraire la partie classique $J[\rho(\vec{r})]$ de cette dernière :

$$E_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})]=\iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}}d\vec{r}_1d\vec{r}_2+E_{\text{ncl}}[\rho(\vec{r})]=J[\rho(\vec{r})]+E_{\text{ncl}}[\rho(\vec{r})] \quad (2.3)$$

$E_{\text{ncl}}[\rho(\vec{r})]$ contient la partie non classique de l'interaction électronique : la corrélation d'échange et de Coulomb, et la self-interaction.

1.2.3. Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème stipule que $F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]$, la fonctionnelle qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental, donne la plus basse énergie si et seulement si la densité électronique entrée est la véritable densité électronique de l'état fondamental, ce qui revient au principe variationnel :

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}(\vec{r})]=T[\tilde{\rho}(\vec{r})]+E_{\text{Ne}}[\tilde{\rho}(\vec{r})]+E_{\text{ee}}[\tilde{\rho}(\vec{r})] \quad (2.4)$$

En d'autres termes, pour une densité $\tilde{\rho}(\vec{r})$ qui satisfait les conditions $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ et $\int \tilde{\rho}(\vec{r})=N$ et à qui est associé un potentiel $V_{\text{ext}}(\vec{r})$, l'énergie résultante est une borne supérieure de la valeur de l'énergie à l'état fondamental. Ce deuxième théorème assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. Le traitement de systèmes dans un état excité n'est quant à lui pas garanti par cette technique.

1.2.4. Les équations de Kohn et Sham

D'après les théorèmes précédents, nous avons :

$$E_0 = \min_{\rho(\vec{r}) \rightarrow N} (F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{\text{Ne}}(\vec{r})d\vec{r}) \quad (2.5)$$

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{\text{ncl}}[\rho(\vec{r})]$$

où dans $F[\rho(\vec{r})]$, seul $J[\rho(\vec{r})]$ est connu.

Afin de perfectionner le modèle de Thomas-Fermi qui propose déjà une formulation de la fonctionnelle de la densité W. Kohn et L.J. Sham proposent en 1965 l'approche suivante [4] :

calculer l'énergie cinétique exacte d'un système de référence non-interagissant en se servant de la même densité électronique que le système interagissant réel :

$$T_s = \frac{-1}{2} \sum_i^N \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad (2.6)$$

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_j^N |\Psi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho(\vec{r}) \quad (2.7)$$

où Ψ_i sont les fonctions d'onde du système non-interagissant.

Comme T_s n'est pas égale à l'énergie cinétique réelle du système, Kohn et Sham ont introduit la séparation suivante dans l'expression de $F[\rho(\vec{r})]$:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.8)$$

où E_{XC} , appelée énergie d'échange-corrélation, est définie par :

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] \equiv (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (E_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]) \quad (2.9)$$

L'énergie d'échange-corrélation contient alors tout ce qui n'est pas connu.

Pour déterminer les fonctions propres du système dans le référentiel non-interagissant, c'est-à-dire définir un potentiel V_s qui conduise à la même densité électronique que dans le système réel, on écrit l'énergie du système interagissant avec la séparation vue précédemment :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + E_{Ne}[\rho(\vec{r})] \quad (2.10)$$

soit :

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T_s[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \int V_{Ne}\rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\Psi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\Psi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \\ &\quad - \sum_i^N \int \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{1,a}} |\Psi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad (2.11)$$

En appliquant le principe variationnel pour trouver quel jeu de fonction $\{\Psi_i\}$ minimise cette expression de l'énergie avec la contrainte $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$, les équation résultantes sont appelées équations de Kohn et Sham :

$$\left(\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{1,a}} \right] \right) \Psi_i = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}_1) \right) \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (2.12)$$

$$V_s(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{1,a}} \quad (2.13)$$

La résolution de ces équations se fait de façon itérative : depuis une densité électronique de

départ, on calcule $V_s(\vec{r})$ avec l'équation (2.13) qui nous permet de résoudre l'équation différentielle (2.12) pour Ψ_i , finalement cette solution conduit à une nouvelle densité par l'équation (2.7) qui nous permet de calculer un nouveau potentiel $V_s(\vec{r})$, *etc.* l'opération est ainsi répétée jusqu'à obtention de la convergence.

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, cependant la forme exacte de la fonctionnelle de la densité V_{xc} est inconnue.

La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numériques classiques de minimisation.

1.2.5. Les expressions de la fonctionnelle : LDA et GGA

Comme nous l'avons vu précédemment, l'expression de la fonctionnelle de la densité V_{xc} et donc l'énergie qui s'y rapporte E_{xc} est inconnue. Cependant, de nombreux travaux proposent une forme approchée de cette fonctionnelle, et la recherche d'une fonction toujours plus proche de la véritable fait l'objet de nombreuses recherches [5].

L'approximation introduite par Kohn et Sham repose sur la formulation d'un gaz homogène électronique en interaction, c'est l'approximation de la localité de la densité (LDA Local Density Approximation). Dans ce cas, la fonctionnelle devient l'intégrale simple d'une fonction de la densité en tout point de l'espace :

$$E_{xc}^{loc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) f(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.14)$$

Cette approximation devient exacte dans le cas particulier où le système décrit correspond à un gaz uniforme électronique c'est-à-dire que les électrons se trouvent dans une région de l'espace avec un potentiel externe uniforme choisi pour conserver la neutralité du système.

Dans ce cas, la fonction f de la densité correspond à l'énergie d'échange-corrélation $\varepsilon_{xc}(\rho)$ d'une particule pour un gaz d'électrons uniforme de densité ρ . On a donc :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \quad (2.15)$$

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (2.16)$$

L'énergie d'échange est connue et dérive du modèle de Thomas Fermi. Son expression est donnée par la fonctionnelle de Thomas Fermi Dirac :

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{1/3} \quad (2.17)$$

L'énergie de corrélation, plus complexe, est évaluée de différentes façons par exemple à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques. De nombreuses formes sont proposées dans la littérature [5].

Bien qu'elle soit très performante pour décrire des atomes où des molécules, le problème de l'approximation de la densité locale est qu'elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques. De plus certaines erreurs, du fait que les densités électroniques ne sont généralement pas localement uniformes, sont systématiques ; par exemple dans le cas des cristaux, la LDA a tendance à sous-estimer les longueurs de liaison et à conduire à des énergies de cohésion trop importantes.

C'est pour cela qu'on lui préfère dans ces cas l'approximation du gradient généralisé (GGA Generalized Gradient Approximation).

La GGA développe l'expression de l'énergie d'échange (principale source d'erreur en LDA) par rapport au premier ordre du gradient de la fonction de (2.14), soit :

$$E_X^{GGA}[\rho] = \int d^3r f(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|) \quad (2.18)$$

1.2.6. Les pseudopotentiels

L'utilisation de la fonctionnelle de la densité par les équations de Kohn et Sham fait intervenir pour chaque système chimique tous les électrons de chaque atome, ce qui a un impact sur le temps de calcul. Le principe des pseudopotentiels repose sur la séparation des électrons en deux parties : les électrons de valence et les électrons de coeur. En terme de fonction d'onde, cela revient à supposer que la probabilité de trouver un électron de coeur loin du noyau est quasiment nulle.

La création d'un nouveau potentiel correspondant aux électrons de coeur supposés gelés dans une configuration atomique de référence augmente la vitesse de calcul de $V_s(\vec{r})$ dans les équations de Kohn et Sham. Ce potentiel dépend peu de l'environnement qui entoure l'atome, il peut donc être calculé une fois pour toute.

En appliquant cette idée aux équations de Kohn et Sham, l'équation (2.13) devient :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(\vec{r}_1)\right)\Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \rightarrow \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(\vec{r}_1) + v_R(\vec{r}_1)\right)\psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.19)$$

où ψ_i représente les fonctions d'onde de valence et v_R et le potentiel ajouté à V_s qui donne le pseudopotentiel :

$$V_{\text{pseudo}} = V_s + v_R \quad (2.20)$$

Outre le fait que les valeurs propres des fonctions d'onde de valence ε_i doivent être identiques à celles des fonctions d'onde du système total, un certain nombre de règles concernant les fonctions d'onde doivent être vérifiées :

1. Les pseudo fonctions de valence sont sans noeuds et ne sont donc plus orthogonales aux fonctions de coeur ;
2. Les pseudo fonctions sont identiques aux fonctions du système total au delà d'un rayon de coupure r_c ;
3. La continuité des fonctions d'onde est valide en tout point ;
4. La continuité des dérivés des fonctions d'onde existe en tout point ;
5. La conservation de la norme est de mise : $\int \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})r^2 d\mathbf{r} = \int \Psi^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r})r^2 d\mathbf{r}$.

Cette dernière condition trop restrictive en pratique sur la forme des pseudofonctions pour $r < r_c$ peut être levée en introduisant des corrections *a posteriori*.

De nombreux travaux ont contribué à l'élaboration de pseudopotentiels qui amènent des fonctions d'onde de plus en plus proches de celles obtenues dans le cas où tous les électrons sont pris en compte (calcul tous-électron).

Trois grandes familles de pseudopotentiels ont ainsi été créées : les pseudopotentiels dits à conservation de norme, les pseudopotentiels de Vanderbilt appelés ultra-mous ou US [6] et les pseudopotentiels projetés PAW (Projector Augmented Waves) qui ne conservent pas la norme [7].

La non conservation de la norme dans les deux cas précédents est compensée *a posteriori* par l'ajout d'un terme d'augmentation (correction) à la densité électronique.

1.2.7. Les bases de projection

Il existe plusieurs méthodes permettant de donner une forme algébrique à la fonction d'onde multi-électronique. La plupart font appel à une décomposition sur une base de fonctions centrées sur les atomes et qui possèdent de ce fait une signification chimique, ces fonctions sont alors appelées orbitales.

I.2.7.a. Les fonctions gaussiennes

Ces fonctions G.T.O. (Gaussian Type Orbitals) sont définies, en coordonnées cartésiennes, par :

$$\chi_{L,\alpha} = Cx^l y^m z^n \exp(-\alpha|r^2|) Y_{l,m} \quad (2.21)$$

avec C le coefficient de normalisation α la largeur de diffusion de la fonction et $L=l+m+n$ qui permet de classer les fonctions par leur symétrie ($L=0$ pour une fonction sphérique ou de type s, $L=1$ pour trois fonctions de type p et $L=2$ pour une fonction de type s et cinq fonctions de type d).

Ces fonctions ne représentent cependant pas fidèlement des orbitales. Du point de vue physique, ce sont les fonctions de type Slater qui en sont les plus proches.

I.2.7.b. Fonctions de type Slater

Les fonctions S.T.O. (Slater Type Orbitals) sont définies en coordonnées sphériques par :

$$\chi_{n,l,m,\zeta} = Cr^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.22)$$

avec ζ le paramètre de décroissance exponentielle et $Y_{l,m}$ l'harmonique sphérique de forme complexe définie par :

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_m^l(\cos\theta) \exp(im\phi) \quad (2.23)$$

$$P_m^l(x) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} (1-x)^{m/2} \frac{\partial^{l+m}}{\partial x^{l+m}} [(x^2-1)^l] \quad (2.24)$$

Dans la pratique, l'utilisation de fonction S.T.O. se révèle trop complexe et trop coûteuse en terme de temps de calcul. On lui préfère souvent l'utilisation d'une forme approchée obtenue par une combinaison linéaire de fonctions G.T.O. appelée gaussiennes contractés :

$$\chi_\tau = \sum_{L=1}^A d_{L,\tau} \chi_{L,\alpha} \quad (2.25)$$

avec $d_{L,\tau}$ les coefficients choisis pour s'approcher d'une fonction S.T.O. et $\chi_{L,\alpha}$ les G.T.O. définies dans l'équation (2.21).

1.2.8. Les ondes planes

Dans un système périodique, une autre approche permet d'obtenir les fonctions d'ondes multi-électroniques en se servant de la périodicité du système. Le théorème de Bloch montre que lorsque l'hamiltonien s'écrit sous la forme $H = -1/2 \nabla^2 + V(\vec{r})$ ce qui est le cas de l'équation (2.12) de Kohn et Sham, on peut alors exprimer la fonction d'onde Ψ_i comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ par une fonction $u_{i,\vec{k}}(\vec{r})$ ayant la périodicité du système.

La forme exacte des vecteurs propres \vec{k} est donné par les conditions de Born Von Karman où la fonction d'onde devient :

$$\Psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left(\sum_{\vec{g}} c_{\vec{k}-\vec{g}} e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} \right) \quad (2.26)$$

$$\Psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} c_{\vec{k}-\vec{g}} e^{i(\vec{k}-\vec{g})\cdot\vec{r}} \quad (2.27)$$

avec \vec{g} un vecteur du réseau réciproque.

Dans la pratique, la résolution des équations de Kohn et Sham s'effectue sur une grille de points k choisie de façon à décrire le mieux possible la zone de Brillouin. Des méthodes permettent d'obtenir des grilles de points k comme celle de Monkhorst et Pack [8, 9] qui est une des plus utilisée.

I.3. La représentation d'un système chimique

Un système chimique est représenté au niveau théorique par les coordonnées spatiales des atomes le constituant. Cependant, plusieurs méthodes de représentation spatiale sont couramment utilisées en chimie quantique.

La première et la plus simple des méthodes consiste à utiliser les coordonnées cartésiennes de chaque atome par rapport à une origine arbitraire. C'est une méthode qui est souvent employée par les logiciels de visualisation mais qui ne tient pas compte d'éventuelles symétries ou périodicités du système. Un exemple pour la molécule de méthane est donné ci-dessous, l'origine étant prise sur un atome d'hydrogène.

atome	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
H	0,00	0,00	0,00
C	0,00	0,00	1,08
H	1,02	0,00	1,44
H	-0,51	0,88	1,44
H	-0,51	-0,88	1,44

Une autre méthode souvent employée consiste à prendre pour point de départ un atome, puis à définir les atomes voisins par la distance, les angles de valence et les angles dièdre formés avec les atomes précédents. Cette représentation est appelée matrice z (z-matrix). Le même exemple pour la molécule de méthane est donné ci-dessous.

A ₁	A ₂	d _{A₁,A₂} (Å)	A ₃	(A ₁ , A ₂ , A ₃) (°)	A ₄	(A ₁ , A ₂ , A ₃ , A ₄) (°)
H ₁						
C ₁	H ₁	1,08				
H ₂	C ₁	1,08	H ₁	109,5		
H ₃	C ₁	1,08	H ₁	109,5	H ₂	120,0
H ₄	C ₁	1,08	H ₁	109,5	H ₂	-120,0

Cette représentation est plus intuitive car seules les distances et les angles d'une molécule interviennent, or ces derniers sont souvent connus par l'expérience. Cette méthode est très efficace pour les systèmes contenant des dizaines d'atomes mais elle ne tient pas compte non plus des symétries ni de la périodicité.

Pour entrer de façon explicite les symétries d'un système, on utilise souvent des expressions simplifiées où le groupe de symétrie est donné puis suivent les atomes générateurs dans une des deux formes décrites précédemment.

Pour notre exemple du méthane, il suffit de préciser le groupe de symétrie (T_d), suivi de la définition des deux premiers atomes (C et H) pour définir l'ensemble du système.

Pour représenter la périodicité du système, on peut emprunter les notations cristallographiques – qui tiennent aussi compte des symétries du système, mais la méthode la plus utilisée reste celle qui fait appel à la notion de mailles vectorielles. On définit ainsi une maille suivant trois vecteurs, et cette maille est reproduite par translation dans tout l'espace. Les coordonnées des atomes à l'intérieur de cette maille sont données suivant une des trois techniques décrites précédemment en prenant comme repère soit le repère cartésien classique (les coordonnées sont alors dite absolues ou directes) soit le repère formé par les trois vecteurs de la maille (les coordonnées sont alors dites relatives ou réduites).

Par exemple pour représenter un métal de maille cubique et de paramètre de maille a_0 , on définit les trois vecteurs $(\vec{u}, \vec{v}, \vec{w})$ suivant le paramètre de maille, et un seul atome M est nécessaire à la description du système :

	X	Y	Z
\vec{u}	a_0	0,0	0,0
\vec{v}	0,0	a_0	0,0
\vec{w}	0,0	0,0	a_0
M	0,0	0,0	0,0

Cette représentation présente l'avantage de représenter un système virtuellement infini, puisque chaque maille est reproduite dans les trois directions de l'espace, et permet donc l'utilisation d'ondes planes. Ce système donne aussi accès au paramètre de maille a_0 , souvent connu expérimentalement par diffraction par les rayons X.

1.4. Applications à nos systèmes – méthodologie utilisée

Pour l'ensemble de nos calculs nous avons utilisé le logiciel VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) développé à l'Institut de Physique Théorique de Vienne par Kresse, Furthmüller et Hafner [10, 11, 12, 13, 14]. Ce programme utilise une formulation de la fonctionnelle de la densité développée par Mermin [15] dans laquelle la fonctionnelle d'échange corrélation est évaluée à partir des calculs quantiques de Ceperley et Adler pour la partie LDA [16] et analytiquement paramétrée par Perdew et Zunger [17]. Les variations locales de la densité électronique sont prises en compte par l'approximation des gradients généralisés GGA appliquée à la fonctionnelle développée par Perdew et Wang : PW91[18].

Ce programme utilise une représentation des fonctions d'ondes développées sur une base d'ondes planes adaptée à des calculs périodiques. La représentation des systèmes chimiques est obtenue par des mailles vectorielles comme nous l'avons vu précédemment.

La résolution des équations de Kohn et Sham se fait par la méthode itérative via un algorithme de minimisation de type Davidson [19, 20, 21] et/ou de minimisation des résidus (RMM-DIIS) [22].

Deux types de pseudo-potentiels sont utilisés au cours de la thèse : US (partie II) et PAW (partie III).

1.4.1. Optimisation de la géométrie et calculs des fréquences de vibration

La détermination de la structure optimisée d'un système chimique passe par le calcul puis la minimisation des forces qui s'appliquent à chacun des atomes le constituant. Ces forces sont obtenues par le théorème de Hellman-Feynman [23] où :

$$\vec{F}_I = \frac{-\partial E_0(\mathbf{R})}{\partial \vec{R}_I} = - \sum_{i=1}^N \int d^3 \vec{r} \frac{\partial E[\rho]}{\partial \phi_i^*(\vec{r})} \frac{\partial \phi_i^*(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} - \int d^3 \vec{r} \rho(\vec{r}) \frac{\partial v_{\text{ext}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} \quad (5.1)$$

Pour des conditions périodiques stationnaires, le premier terme disparaît, il ne reste donc plus que :

$$\vec{F}_I = - \int d^3 \vec{r} \rho(\vec{r}) \frac{\partial v_{\text{ext}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} = Z_I \int d^3 \vec{r} \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_I|^3} (\vec{r} - \vec{R}_I) \quad (5.2)$$

La recherche des minima utilise un algorithme de gradients conjugués [24].

Le calcul des fréquences de vibration nécessite la détermination du hessien. Les dérivées

secondes sont calculées numériquement par différences finies comme dérivés premières des forces. Pour cela les atomes sont déplacés de petites quantités autour de leur position d'équilibre.

1.4.2. Diagrammes de bandes et de densité d'états

Les valeurs propres permettent de générer des diagrammes de bandes et de densité d'états.

Le diagramme de bandes est obtenu en reliant pour chaque point k la valeur propre associée à une bande donnée. on obtient ainsi une courbe $E_{\text{band}} = f(k)$ avec dk la distance séparant les différents points k . La densité d'état (DOS ou density of states) correspond à l'intégrale de la courbe inverse $dk = f(E_{\text{band}})$.

Pour les densités d'états, il est souvent intéressant d'analyser les projections de ces densités sur les atomes qui, par l'ajout de facteurs de phase, permettent d'obtenir une projection suivant les formes s , p_x , p_y , p_z , *etc.* La projection de la densité d'états sur un atome est effectuée dans VASP sur une sphère de Wigner-Seitz de rayon r_{WIGS} centrée sur l'atome. Néanmoins la détermination du rayon de ces sphères de projection n'est pas triviale. Pour un cristal mono-atomique, le volume total des sphères peut être ajusté au plus près du volume de la maille mais pour un système composé de plusieurs éléments il n'existe pas de méthode permettant de définir de façon non ambiguë ces rayons. L'usage est de prendre pour r_{WIGS} les rayons covalents de chaque espèce, ou de minimiser l'entrelacement des sphères. Pour nos systèmes, ces procédures ne donnent pas de résultats satisfaisants : l'intégration donne un nombre total d'électrons de valence pour un atome de carbone d'une surface de graphène égal à 2,6 au lieu de 4, aussi une autre méthodologie a-t-elle été employée :

- ✓ dans un premier temps, les r_{WIGS} sont optimisés sur une surface constituée d'un seul élément, de telle façon que le nombre d'électrons de valence intégré du carbone soit égal à 4.
- ✓ puis lorsque le système est modifié par ajout d'un ou plusieurs atomes d'un autre élément, les r_{WIGS} de ces derniers sont obtenus par différence entre le r_{WIGS} initial et la distance inter-atomique (cas de sphères tangentes).

Cette méthode donne des résultats d'intégration bien meilleurs : on retrouve un nombre d'électrons total satisfaisant pour l'ensemble des systèmes. Ainsi le nombre d'électron obtenu pour un atome de fer déposé sur une surface de graphène est égal à 134,7 au lieu de 135. Mais même dans ce cas, les résultats obtenus ou dérivés (par exemple pour les transferts de charges) ne peuvent

être quantitatifs. Le caractère s , p_x , p_y , p_z , *etc.* d'un pic dans le diagramme de la densité d'état peut, par contre, être déduit et une estimation qualitative de l'occupation peut être obtenue.

I.4.3. Calcul des charges

Le calcul des charges atomiques et des éventuels transferts de charge est une donnée très utile en chimie. Ces dernières n'étant pas observables dans les molécules et les solides, elles ne sont pas données de façon explicite comme résultant d'un calcul de chimie quantique.

Avec l'utilisation de bases de projection, le calcul des charges se fait généralement par une analyse de la population électronique dite de Mulliken. Cependant cette analyse n'est pas applicable lors de l'utilisation d'ondes planes : les fonctions d'ondes ne sont pas associés à un atome en particulier.

Aussi, la détermination de la charge atomique peut être effectuée à partir de l'intégration de la densité électronique. Or si cette dernière est le plus souvent accessible par le calcul, elle n'est pas non plus associée à des atomes en particulier : elle est obtenue sous forme d'une grille de valeurs discrètes dans l'espace. Bader [25] proposa donc de découper cet espace en régions déterminées par des surfaces qui se trouvent sur un minimum de cette densité électronique. Les régions ainsi obtenues contiennent le plus souvent un atome – bien que cela ne soit pas nécessaire – et la charge atomique peut être évaluée en intégrant la densité électronique dans cette région. Le problème d'une telle représentation est la complexité et la difficulté de trouver ces surfaces qui définissent les volumes de Bader. Pour cela nous avons utilisé un nouvel algorithme développé en 2006 par Henkelman et coll. [26]. Il permet d'obtenir ces volumes sans définir explicitement les surfaces qui les composent. Cette algorithme a été utilisé car il est rapide et ne dépend pas de la complexité des surfaces qui définissent les régions de Bader. Il peut donc *a priori* s'appliquer efficacement à tout type de système et donner les valeurs quantitatives des charges atomiques.

PARTIE I - CHAPITRE II.

DÉVELOPPEMENT D'UN CENTRE DE CALCUL LOCAL

Comme nous l'avons vu précédemment, la modélisation de systèmes chimiques demande des moyens informatiques conséquents. Si on excepte les systèmes simples – de 1 à 15 atomes – l'utilisation d'un ordinateur classique ne permet pas l'emploi du calcul *ab initio*. On peut avoir recours à des centres spécialisés dans le calcul scientifique où sont mis à disposition des super-ordinateurs ou, plus souvent, des grappes d'ordinateurs connectés en réseau et dédiés uniquement au calcul. Au C.I.N.E.S. (Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur), sont mis à disposition 768 processeurs R14000 avec un total de 384 Go de mémoire vive et 288 processeurs IBM Power4 avec un total de 416 Go de mémoire vive. Ces ressources étant mises à disposition sur l'ensemble du territoire, il n'est bien entendu pas possible pour un calcul de les utiliser toutes en même temps. C'est donc un partage des ressources et une mise en queue des différents calculs des quelques centaines d'utilisateurs réguliers qui doivent être effectués.

De plus en plus, afin d'éviter les délais devenus inévitables sur les centres de calculs, les laboratoires optent pour l'utilisation de ressources locales – des grappes d'ordinateur grand-public appelées clusters. Cette solution peu coûteuse permet d'annuler le délai d'attente, même si le calcul effectué localement est souvent beaucoup plus long. Par exemple, un calcul s'effectuant en 20 heures sur 8 processeurs localement est préférable à un calcul s'exécutant en 5 heures sur 16 processeurs professionnels quand le délai d'attente avant exécution est de plusieurs jours.

Dans ce contexte, n'ayant pas de moyens de calcul intensif à disposition du laboratoire, nous avons été amenés à construire un cluster d'ordinateurs à partir des ordinateurs en libre-service dédiés à l'enseignement. Ils sont utilisés pendant leurs périodes d'inactivité (les soirs, week-end et vacances).

La mise en oeuvre d'un cluster "démontable" nécessite la création de différents algorithmes pour la distribution du système, la gestion des calculs ainsi que l'exécution de codes scientifiques parallélisés. Nous avons décidé de créer ces codes car très peu de programmes commerciaux ou publics existent, et le fait de développer localement cette application permet de la rendre plus modifiable, ce qui est le point faible de la plupart des codes existants.

Les objectifs ont été définis suivant un cahier des charges précisé au fur et à mesure de la réalisation technique. Au départ, le mini-centre de calcul devait posséder les caractéristiques suivantes :

1. permettre aux utilisateurs de se connecter depuis n'importe où sur le réseau global ;

2. leur permettre d'accéder à un espace de travail dédié, avec leur données personnelles, qui contient les fichiers permettant de réaliser un calcul ainsi que les fichiers résultats ;
3. faciliter le transfert de ces fichiers grâce à un protocole sécurisé ;
4. utiliser un jeu de commandes simples permettant de soumettre, d'annuler et de contrôler l'exécution d'un calcul ;

Toutes les opérations suivantes devaient être transparentes pour l'utilisateur. Les autres points ne concernent donc que la partie administration du cluster :

5. l'ensemble des machines n'étant pas disponible en continu, le calcul doit rester en queue jusqu'à son exécution ;
6. le serveur doit assigner automatiquement un calcul à un ensemble de machines de façon à obtenir une utilisation optimale du cluster ;
7. les calculs qui ne sont pas terminés avant le début du libre-service devront être sauvegardés et repris ultérieurement ;
8. éventuellement, des statistiques concernant l'utilisation du cluster seront réalisées au niveau global et utilisateur.

Ces grandes lignes ont été précisées par des choix techniques répondant aux impératifs des équipements actuels.

Pour la réalisation des codes et des scripts de fonctionnement du cluster, le langage BASH (Born Shell) a été choisi pour son adaptabilité (ajouter de nouveaux logiciels de calcul théorique), sa simplicité d'utilisation (les commandes sont facilement modifiables) et sa portabilité (aucune compilation n'étant nécessaire, le changement de la machine serveur peut s'effectuer en moins d'une journée).

De part la nature particulière des communications – qui doivent pouvoir s'effectuer depuis n'importe où du côté utilisateur jusque dans le réseau privé virtuel protégé "éducation", le protocole sécurisé SSH a été choisi. Pour des raisons de sécurité, il a dû être paramétré selon les exigences du centre I-Média de l'université de Poitiers.

Afin d'augmenter le niveau de sécurité, le serveur de connections *pct* est séparé du serveur de calcul *antec* pour des raisons techniques (ils n'appartiennent pas au même réseau virtuel). Ils ne communiquent pas de façon réciproque. C'est le serveur de calcul *antec* qui va chercher la liste de calculs à effectuer qui lui a été attribuée par *pct*, qui les exécute et qui retourne les résultats. Le serveur *pct* ne transfère donc jamais de fichiers vers *antec*.

II.1. La distribution du système

Dans le schéma d'un cluster dit "démontable", le système d'exploitation dédié au calcul est contenu sur chaque machine en plus du système d'origine, et est démarré à heure fixe. Ces ordinateurs se connectent à une machine appelée serveur qui distribue les tâches, puis chaque machine redémarre son système d'origine pour se retrouver dans l'état initial. Cette solution demande l'installation du système de travail sur chaque machine, et l'instauration d'une hiérarchie de démarrage afin que le système de travail ne soit pas démarré pendant les heures de libre-service. Cependant, dans le souci de ne pas modifier ces ordinateurs, et afin de pouvoir appliquer ce système démontable à n'importe quelle autre machine disponible dynamiquement, nous avons opté pour la mise en place d'un système d'exploitation distant.

Dans cette perspective les machines, à la fin de leur période de libre service, redémarrent comme dans le cas précédent, mais cette fois vont chercher le système d'exploitation sur le serveur via le réseau. Si ce dernier est disponible, l'environnement de travail se met en place, sinon le système retourne à son état initial. Comme le système de travail n'est pas disponible durant les heures de libre-service, il ne peut donc pas être démarré. Cette solution présente l'avantage de ne rien modifier aux données des utilisateurs contenues localement sur chaque machine : dans un tel cas un disque dur n'est même pas nécessaire au système.

Le choix du système de calcul s'est porté vers une distribution particulière : ClusterKnoppix [27] qui permet d'utiliser un noyau de type openmosix [28]. Ce dernier permet la migration de tâches à travers le réseau, comme dans le cas d'un ordinateur multiprocesseur c'est à dire que les tâches peuvent migrer d'un processeur vers un autre. De plus cette distribution présente l'avantage de s'adapter automatiquement à un grand nombre de machines et donc, tout ordinateur capable de démarrer sur notre réseau pendant les heures de libre service s'ajoutera automatiquement au cluster.

Certaines modifications ont été apportées au noyau afin de permettre une configuration aisée du cluster ainsi que d'autres fonctionnalités (comme par exemple la possibilité de sauvegarder un programme s'exécutant sur plusieurs machines et de le reprendre plus tard, réalisé par le logiciel développé par Berkeley Lab. : *blcr* [29, 30]).

Une fois une machine démarrée dans son système de travail, un certain nombre de processus que nous détaillons ci-après doivent s'exécuter dans le but de créer et gérer l'environnement de travail.

II.2. Initialisation des machines

C'est cet ensemble de scripts (Annexes I.B et I.C) qui doit mettre en place l'environnement de travail pour chaque machine et mettre à jour le serveur du point de vue des machines disponibles.

La tâche la plus importante réside dans la configuration du système de stockage de masse. En effet, puisque les disques locaux sont ignorés sur chaque machine de travail, un système de fichier en réseau N.F.S. (Network File System) tient lieu de disque local pour toutes les machines. Le standard Mosix [31, 32] prévoit un accès différencié aux fichiers de chaque machine locale via un sous-système de fichier D.F.S.A. (Direct File System Access) [33]. Cependant, la mise en oeuvre d'un système de sauvegarde des calculs s'est révélée incompatible avec cette fonctionnalité qui de plus n'est efficace que lorsque chaque machine de travail possède son propre disque dur. Elle a donc été abandonnée au profit d'un simple système de fichier en réseau N.F.S. Par conséquent, les fichiers appartenant uniquement à une seule machine de travail (par exemple les fichiers de configuration et les fichiers temporaires) ne sont présents sur ces dernières que dans la mémoire vive. Tous les fichiers de calculs sont donc accessibles par toutes les machines et ne sont présents physiquement que sur le serveur.

Le démarrage en réseau fourni par la distribution ClusterKnoppix prévoit déjà la mise en place d'un système de fichier N.F.S. contenant l'image du système (image du CD), celui-ci est donc étendu aux autres répertoires partagés (/home).

Les données propres à chaque machine sont ensuite attribuées comme le nom de machine, le nom des autres machines du réseau, *etc.* Finalement, l'utilisateur de calcul par défaut (cth) est créé et propagé sur chaque machine. C'est aussi l'unique utilisateur qui effectuera les calculs sur le cluster.

II.3. Chaîne d'exécution d'un calcul

Depuis le moment où un utilisateur lance un calcul jusqu'au moment où ce dernier se termine, l'ensemble des opérations mises en oeuvre est appelé chaîne d'exécution. Cette dernière est détaillée dans le schéma général de fonctionnement à la Figure 1. L'ensemble des scripts se rapportant à la chaîne d'exécution est détaillé et commenté à l'annexe I.D.

II.3.1. Soumission d'un calcul.

La commande *submit*, invoquée par l'utilisateur lit le fichier '.sub' donné en argument qui a été rempli au préalable par l'utilisateur. Ce fichier contient toutes les informations nécessaires à l'exécution du calcul, principalement :

J_PATH => le répertoire qui contient les fichiers d'entrée du calcul.

J_FILE => les fichiers à utiliser dans ce répertoire.

J_TITLE => le nom du travail.

J_TYP => le type de calcul à effectuer : vasp, gaussian, ...

J_NPROC => Le nombre de processeurs utilisés pour le calcul

J_PART => le groupe d'ordinateurs à utiliser pour effectuer le calcul.

Dans l'éventualité où les informations fournies dans le fichier sub sont cohérentes, la commande *submit* se place dans le répertoire indiqué par **J_PATH**, compresse les fichiers désignés par **J_FILE** et place le fichier résultant dans le répertoire d'attente afin de pouvoir y être transféré.

La commande *submit* enregistre ensuite les données du travail dans le fichier de queue principal : **job_stack**. Chaque ligne contient les données suivantes :

user title part tag key type state command path nproc

avec :

user => nom de l'utilisateur qui possède le job.

title => nom du travail.

part => partition utilisée.

tag => nom unique composé de la date à laquelle le travail a été soumis du nom de l'utilisateur et d'un numéro unique attribué au job.

key => clef de l'utilisateur.

type => type de calcul.

<i>state</i>	=> état dans lequel se trouve le déroulement du calcul.
<i>command</i>	=> nom du fichier sub utilisé.
<i>path</i>	=> répertoire qui contient les fichiers d'entrée.
<i>nproc</i>	=> nombre de processeurs à utiliser.

Au fur et à mesure du déroulement d'un calcul, la valeur *state* change de la façon suivante :

S	=> soumis (Submitted)
E	=> mis en queue (Enqueue)
W	=> en attente (Waiting)
R	=> en cour d'exécution (Running)
CK	=> sauvegardé (Checkpointed)
CA	=> en cour d'annulation (Cancel)

Finalement, après avoir écrit cette ligne, la commande *submit* se termine avec la valeur 0.

II.3.2. Répartition des tâches

La répartition des tâches est réalisée par le serveur de connections *pct*.

Si l'utilisateur a utilisé le mot clef AUTO dans le champ **J_PART**, la répartition des calculs sur les différents groupes d'ordinateurs (salles) se fait automatiquement.

Le démon d'exécution *balance_job* se charge de la répartition comme suit :

- ✓ tout d'abord, il lit le fichier envoyé par chaque salle qui contient le nombre de processeurs disponibles ;
- ✓ puis il assigne les travaux lus sur le fichier **job_stack** sur chaque salle jusqu'à épuisement de la liste de travaux ou des processeurs disponibles. Cette lecture se fait en FIFO* pour les travaux, et dans l'ordre alphabétique pour le nom des salles (qui ne sont pas équivalentes) ;
- ✓ après assignation, les calculs se retrouvent en queue sur le serveur des salles et le processus *balance_job* se met en pause puis recommence infiniment l'attribution.

Si le calcul s'est vu attribué une salle, la valeur *part* dans le fichier **job_stack** est modifiée en conséquence.

* Technique de lecture séquentielle, FIFO signifie à peut près « premier arrivé, premier servi ». Donc le premier fichier qui arrive est le premier fichier qui est lu.

II.3.3. Lancement du calcul sur le serveur distant

Pour des raisons de sécurité, le serveur de salle fonctionne en mode déconnecté par rapport au serveur de connections *pct*, c'est-à-dire que c'est lui qui choisit quel calcul il doit effectuer en premier sur une partition selon une queue en *backfill* FIFO*.

L'exécution d'un calcul se fait en trois temps avec les scripts présents sur le serveur de calcul *antec* : importation du calcul, exécution du calcul et fin du calcul.

II.3.3.a. Importation du calcul.

Cette tâche est réalisée par le démon *job_retrieve*.

Tout d'abord, *job_retrieve* récupère le fichier de queue *job_stack* depuis le serveur *pct*. Puis, il en fait une lecture séquentielle en s'intéressant uniquement aux travaux concernant la partition dont il a la charge.

Pour chaque calcul, il vérifie dans l'ordre que le job en question est bien dans l'état 'S', qu'il n'est pas en cour d'annulation, puis il recopie la ligne du fichier *job_stack* qu'il a téléchargé sur le fichier local *job_todo*, une fois copiée il change la valeur *state* dans le fichier *job_stack* sur *pct* en 'E' via la commande *update_job_stack*.

II.3.3.b. Exécution du calcul

Cette tâche est effectuée par le démon *job_exec*.

Ce dernier commence par calculer le nombre de processeurs disponibles, il envoie ensuite le résultat au serveur de connection *pct* afin de réaliser la partie 2 (la répartition des tâches). Ensuite la liste des travaux à exécuter contenue dans le fichier *job_todo* est explorée suivant un ordre *backfill* FIFO, c'est-à-dire que le plus vieux calcul qui est en mesure de s'exécuter est lancé en premier.

Pour chaque calcul exécuté, la ligne correspondante est effacée du fichier *job_todo* et une nouvelle ligne est ajouté au fichier des travaux en cour d'exécution, *job.exec* contenant les entrées suivantes :

nproc jid tag jwhere

* Comme précédemment, *backfill* FIFO fait référence à une technique de lecture séquentielle. Ici *Backfill* FIFO peut se lire « premier arrivé et qui est prêt à être servi, premier servi ». Dans notre cas, le plus vieux calcul qui est en mesure de s'exécuter sera sélectionné.

avec :

<i>nproc</i>	=> le nombre de processeurs utilisés
<i>jid</i>	=> le PID (process ID) du travail en cours
<i>tag</i>	=> le nom unique attribué au job.
<i>jwhere</i>	=> le nom de la machine où s'exécute la tâche principale du calcul

Finalement, une fois le calcul lancé, la valeur *state* dans le fichier **job_stack** sur pct est modifiée en 'R' via la commande *update_job_stack*. S'il n'y a pas assez de ressources disponibles, cette valeur est modifiée en 'W'.

II.3.3.c. Fin du calcul

Cette tâche est effectuée par le demon *job_catch*.

La fin du calcul se traduit par une disparition dans la table des processus du PID du travail en cours. A partir de ce moment, *job_catch* enlève la ligne correspondante au calcul du fichier **job.exec** puis il compresse les fichiers résultats et les renvoie dans le répertoire d'attente du serveur de connection pct. Ensuite il lance le processus local *finish_job* sur pct qui va replacer les données dans leur répertoire d'origine et finalement enlever la ligne correspondant au calcul du fichier **job_stack** sur pct.

II.4. Conclusions et perspectives

La machine *pct* (pct.campus.univ-poitiers.fr) permet aux utilisateurs de se connecter et de soumettre des travaux depuis le mercredi 25 janvier 2006. Ce serveur a notamment été utilisé au cours de la formation CNRS/UP "modélisation et chimie quantique moléculaire à l'usage des chimistes" et sera utilisé lors de la formation des étudiants en première année de master.

Le cluster est pour l'instant composé des ordinateurs situés dans 2 salles : La première salle contient 14 machines mono-processeur en libre-service pour les étudiants (disponibles les soirs, week-end et vacances) et la deuxième contient 1 machine bi-processeur en fonctionnement continu. Courant 2007 deux autres salles de libre-service contenant chacune une douzaine d'ordinateurs seront ajoutées.

Pour le moment 19 utilisateurs (tous chimistes) sont enregistrés, parmi lesquels 6 sont des utilisateurs réguliers.

Les objectifs majeurs ont été atteints, même si le code (*libre*) est en amélioration constante.

Les principales améliorations à apporter au système concerne particulièrement le serveur de calcul *antec* qui devrait dans un avenir proche fusionner avec le serveur de connections *pct*. De plus, l'utilisation d'outils de visualisation sur le serveur via l'exportation d'un environnement graphique permettra aux utilisateurs de consulter sur place le résultat de leurs travaux. Ce changement n'apportera pas beaucoup de modification du code source, l'ensemble des scripts se trouvera simplement sur le nouveau serveur.

Les perspectives à long terme sont de développer un atelier de « modélisation et structures électroniques » accessible aux chimistes, physiciens du solide, géologues... L'utilisation d'autres salles en libre service ou de clusters déjà existants en utilisant ce service comme interface pourrait aussi minimiser le délai d'attente entre la soumission d'un travail et sa réalisation pour tous les utilisateurs, en plus de fournir un moyen de calcul supplémentaire.

PARTIE I - RÉFÉRENCES

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84** 457 (1927)
- [2] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.*, **71** 1253-1266 (1999)
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136** B864-B871 (1964)
- [4] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **140** A1133-A1138 (1965)
- [5] Une liste non exhaustive de fonctionnelles, leurs implémentations ainsi que les références qui leur sont associées peut être consultée à l'adresse <http://www.cse.clrc.ac.uk/qcg/dft>
- [6] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41** 7892 (1990)
- [7] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B*, **59** 1758-1775 (1999)
- [8] H. J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13** 5188 (1976)
- [9] H. J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B*, **18** 5897 (1978)
- [10] G. Kresse, J. Hafner, *Condens. Matter*, **6** 8245 (1994)
- [11] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **47** RC558 (1993)
- [12] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **48** 13115 (1993)
- [13] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **54** 11169 (1996)
- [14] G. Kresse, J. Furthmüller, *Computat. Mat. Sci.*, **6** 15 (1996)
- [15] N. D. Mermin, *Phys. Rev. B*, **140** 1141 (1965)
- [16] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, **45** 566 (1980)
- [17] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **23** 5048 (1981)
- [18] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **45** 13244 (1992)
- [19] E. Davidson, *J. Comp. Phys.*, **17** 87 (1975)
- [20] E. Davidson, *Comp. Phys. Commun.*, **53** 49 (1989)
- [21] C. Murray, S. Racine, E. Davidson, *J. Comp. Phys.*, **103** 382 (1993)
- [22] D. Wood, P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.*, **73** 393 (1980)
- [23] R. P. Feynman, *Phys. Rev.*, **56** 340 (1939)
- [24] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, "*Numerical Recipes*", Cambridge University Press, New York, 1986.
- [25] R. F. W. Bader, *Acc. Chem. Res.*, **18** 9-15 (1985)
- [26] G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson, *Comput. Mat. Sci.*, **36** 354-360 (2006)
- [27] Cette distribution de linux peut être téléchargée gratuitement à l'adresse <http://clusterknoppix.sw.be/>
- [28] OpenMosix est un noyau linux libre de droit téléchargeable à l'adresse <http://openmosix.sourceforge.net/>
- [29] J. Duell, P. Hargrove, E. Roman, *Berkeley Lab Technical Report*, **LBL** 49659 (2002)
- [30] J. Duell, P. Hargrove, E. Roman, *Berkeley Lab Technical Report*, **LBL** 54941 (2002)

- [31] A. Barak, S. Guday, R. Wheeler, *Lecture Notes in Computer Science*, **672** 1 (1993)
- [32] A. Barak, O. La'adan, *Journal of Future Generation Computer Systems*, **13** 361-372 (1998)
- [33] L. Amar, A. Barak, A. Shiloh, *Cluster Computing*, **7** 141-150 (2004)

PARTIE II :

SURFACES DE MOLYBDÈNE NUES

ET CARBURÉES

Les carbures et nitrures de métaux de transition sont actuellement l'objet d'un intérêt croissant en catalyse hétérogène [1, 2]. Ces composés peuvent être une alternative peu onéreuse aux métaux nobles, avec une meilleure résistance à la température ou à l'empoisonnement. En effet, ils sont catalytiquement actifs pour de nombreuses réactions comme l'hydrodésulfuration (HDS) et l'hydrodésazotation (HDN) [3, 4, 5, 6, 7]. Ces dernières consistent en une hydrogénation de molécules soufrées ou azotées produisant des molécules oléfiniques et aromatiques avec largage de H₂S ou NH₃. Précisons que les molécules soufrées et azotées désactivent par empoisonnement les catalyseurs bifonctionnels utilisés pour les réactions de chimie fine d'hydrocraquage, d'isomérisation ou d'alkylation. De plus le soufre présent dans les gaz après la combustion d'essences, par exemple, empoisonne les pots catalytiques trois voies (formation de composés métal-soufre). C'est pourquoi les industries pétrolières et automobiles recherchent des catalyseurs de prétraitement favorisant la désazotation et/ou la désulfuration afin de répondre à des normes économiques et environnementales (par exemple la quantité de soufre présent dans les essences doit diminuer de 50 à 10 ppm de 2005 à 2009 [8]).

Les carbures de molybdène ont déjà fait l'objet d'études théoriques [9, 10] cependant, la majorité des études expérimentales de surfaces n'impliquent pas le carbure massif (*bulk*). Dans ces études, on lui préfère une fine couche de carbure déposé par voie chimique (craquage de l'éthane, par exemple) correspondant au système Mo-C. Cette stratégie permet de pouvoir d'une part comparer directement l'activité de la surface ainsi produite à celle du métal de référence et d'autre part avoir accès à de multiples orientations cristallines, ce qui n'est pas toujours possible avec le carbure massif du fait du traitement de passivation des surfaces ; elle permet également de sélectionner la stoechiométrie métal/carbone de la surface. Aussi Mo-C est-il souvent considéré comme un modèle expérimental des surfaces du carbure, et de nombreux travaux expérimentaux ont été publiés sur ce système : étude structurale, adsorption de molécules, réactions catalytiques, *etc.* [11]. Cependant, à notre connaissance, aucune étude théorique à l'aide d'outils de la chimie quantique n'a été entreprise afin d'analyser l'effet de l'atome de carbone sur les propriétés structurales et électroniques des surfaces de molybdène.

Le molybdène métallique est un matériau bien connu des expérimentateurs mais il existe peu d'études théoriques systématiques de la stabilité de ses différentes surfaces. La structure de la surface (100) à l'équilibre à basse température a fait longtemps l'objet de controverses [12, 13]. Che et Coll. [14] ont réalisé une étude DFT ne tenant pas compte de cette reconstruction dans le but de produire un modèle du cristal de molybdène.

Les modifications des surfaces de molybdène après dépôts d'atomes de carbone ont été étudiées expérimentalement pour les principales orientations du cristal de molybdène. Il apparaît suite à ces études que le carbone se dépose de façon ordonnée sur une surface de molybdène métallique. L'enrichissement en carbone au delà du taux d'occupation maximal possible de la surface conduit soit à la formation de graphite surnageant dans le cas d'un excès de carbone [15] soit à l'enrichissement des couches immédiatement en dessous de la surface [16].

En relation avec l'activité catalytique du système Mo-C, l'adsorption de nombreuses molécules sondes a été réalisée (H_2 , O_2 , H_2O , H_2S , SO_2 , CO , CH_3OH , CH_3SH , C_2H_4 , C_2H_6S , *etc.*) et suivie par de nombreuses techniques de caractérisation de surfaces : HREELS, NEXAFS, XPS, EELS, SXPS, IRAS, *etc.** [17]. L'adsorption de CO sur une surface carburée est souvent utilisé pour quantifier les effets relatifs donneur/accepteur de la surface, et la modification de son activité suite à la formation de carbure [18, 16, 19]. Mais c'est aussi, dans le cas du système Mo-C, la première étape d'une réaction importante pour la synthèse d'oléfines et d'alcools où CO subit une hydrogénation consécutive à son adsorption en surface.

Nous proposons donc dans un premier temps la construction d'un modèle simplifié de cristal au niveau DFT GGA-PW91 tenant compte en partie des reconstructions de la surface (100) et de la stabilité des différentes autres surfaces. Puis, nous étudions l'ensemble des surfaces carburées (100), (110) et (111) considérées comme stables expérimentalement, avant finalement de réaliser l'adsorption de CO sur la surface carburée de molybdène (110) et l'analyse de ses fréquences de vibrations.

* Les termes correspondants aux différentes techniques de caractérisation de surface sont explicités à l'annexe II.A.

PARTIE II - CHAPITRE I.

SURFACES 100, 110 ET 111 DE MOLYBDÈNE

1.1. Le cristal de molybdène

Le molybdène massif possède une structure de type cubique centrée c.c. (représentée à la Figure 1) de paramètre de maille expérimentale $a_{\text{exp.}} = 3,15 \text{ \AA}$ [20]. Nous avons déterminé le paramètre d'équilibre a_0 au niveau US-GGA PW91 par un calcul d'énergie pour différentes valeurs du paramètre de maille a . L'énergie de coupure, $E_{\text{cut-off}}$, pour le pseudopotentiel du molybdène est égale à 400 eV, valeur très supérieure à celle prise par défaut (150 eV) afin de pouvoir conserver la validité des valeurs d'énergie trouvées sur des surfaces après ajout d'atomes de carbone, voire de molécules organiques et des résultats déjà obtenus au laboratoire [9, 21].



Figure 1. Représentation de la maille de molybdène c.c. a) maille conventionnelle contenant 2 atomes b) maille primitive utilisée pour le calcul contenant 1 atome.

E_0 est l'énergie minimale du cristal correspondant au paramètre de maille a_0 . Nous étudions la convergence énergétique selon le nombre de points k : lorsque les valeurs de E_0 diffèrent de 5 meV/atome - moins de 0,5 kJ/mol - la convergence en points k pour la description de la zone de Brillouin (Partie I, chap. I.2.8) est atteinte (voir le Tableau 1). De plus, les valeurs déterminées pour a_0 sont alors équivalentes à 10^{-5} \AA (Figure 2). Le paramètre de maille théorique est $a_{\text{théo.}} = 3,1536 \text{ \AA}$, en très bon accord avec la valeur expérimentale de 3,15 \AA . Pour tous les modèles de surface de molybdène étudiés au cours de cette étude, ce paramètre $a_{\text{théo.}}$ est utilisé.

Tableau 1. Énergie du molybdène c.c. pour différents jeux de points k , le paramètre de maille est fixé à $a_0=3,15 \text{ \AA}$.

Grille de points k	3x3x3	4x4x4	5x5x5	6x6x6	7x7x7	8x8x8	9x9x9
Nombre de points k	4	6	10	14	20	26	35
E_0 (eV)	-10,304	-10,945	-10,788	-10,820	-10,804	-10,823	-10,830

Grille de point k	9x9x9	10x10x10	11x11x11	12x12x12	13x13x13	14x14x14	15x15x15
Nombre de points k	35	44	56	68	84	100	120
E_0 (eV)	-10,830	-10,832	-10,830	-10,829	-10,833	-10,835	-10,834

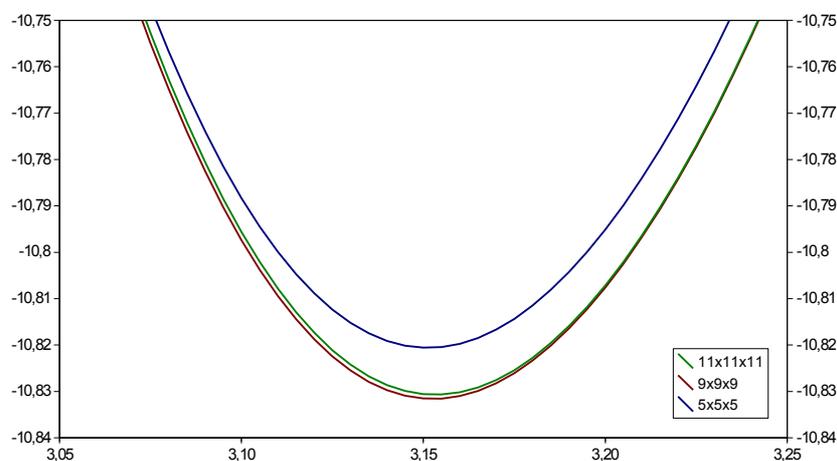


Figure 2. Variation du paramètre de maille en fonction de la grille de points k , les valeurs à l'équilibre sont de 3,1495 ; 3,1537 et 3,1536 Å pour les grilles de points k 5x5x5, 9x9x9 et 11x11x11 respectivement.

I.1.1. La surface Mo(100)

La surface de molybdène (100) correspond à la face 100 d'un système cubique centré. Les distances théoriques minimales Mo-Mo avant relaxation sont de 3,15 Å en surface et de 2,73 Å entre deux couches ($a_0\sqrt{3}/2$).

I.1.1.a. Modèle à cinq couches

Pour le modèle asymétrique, présenté à la Figure 3, les dimensions de la boîte périodique sont 3,1536x3,1536x20,000 Å³. Le vide est d'environ 9,1 Å entre deux feuillets non relaxés.

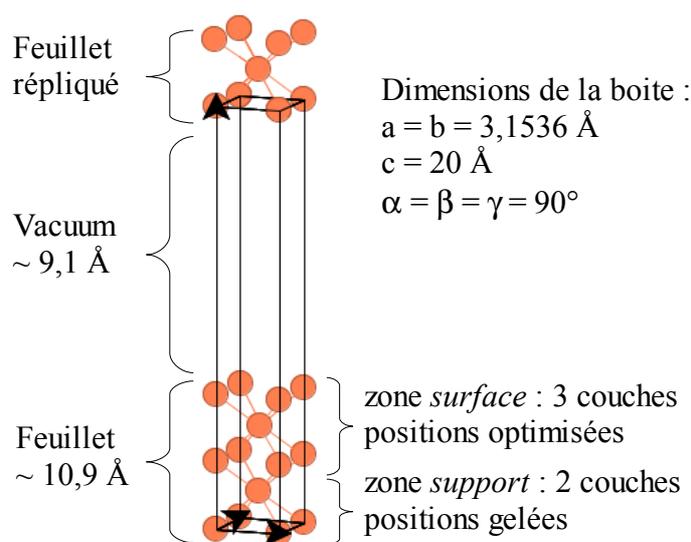


Figure 3. Représentation de la boîte de répétition (100).

La convergence de l'énergie totale et de la géométrie selon le nombre de points k a été obtenue pour le modèle le plus simple, la surface $p(1 \times 1)$ présentée aux Figures 3 et 4. Notre modèle correspond à une maille conventionnelle comportant 5 couches donc 5 atomes dont 2 sont fixes. L'influence du nombre de points k sur la valeur de l'énergie totale et la géométrie à l'équilibre indique que la zone irréductible de Brillouin est bien décrite avec un jeu de 41 points k (soit une grille de $9 \times 9 \times 1$, voir le Tableau 2) pour un critère énergétique fixé à $5 \cdot 10^{-3}$ eV/atome (0,5 kJ/mol) et un critère géométrique fixé à 0,01 Å. Ces critères seront utilisés pour l'ensemble de cette étude.

Tableau 2. Énergie (en eV) de la maille de molybdène (100) pour différents jeux de points k .

Grille de points k	1x1x1	2x2x1	3x3x1	4x4x1	5x5x1	6x6x1	7x7x1
Nombre de points k	1	2	5	8	13	18	25
E_0	-11,930	-10,152	-9,843	-9,949	-9,964	-9,986	-9,978
Grille de point k	8x8x1	9x9x1	10x10x1	11x11x1	12x12x1	13x13x1	14x14x1
Nombre de points k	32	41	50	61	72	85	98
E_0	-9,959	-9,971	-9,976	-9,972	-9,971	-9,970	-9,970

L'optimisation géométrique du système $p(1 \times 1)$ conduit à une relaxation perpendiculaire à la surface importante, selon la direction [100] (Cf. Tableau 3). L'étude des relaxations transversales est effectuée sur la maille $c(1 \times 1)$ (Figure 4) obtenue par doublement de la surface $p(1 \times 1)$ suivant les deux axes [010] et [001], ces relaxations sont toutes inférieures à 0,007 Å. Il n'y a donc pas de

reconstruction observée dans le plan 100. Les relaxations inter-couches (détailées à la Figure 5) sont surtout caractérisées par une forte contraction du premier espace inter-atomique Δ_{12} d'environ 14% et une faible expansion de Δ_{23} de 5% environ. Ce mode de relaxation oscillant est caractéristique des surfaces de faibles indices de Miller de métaux de transition [12, 22].

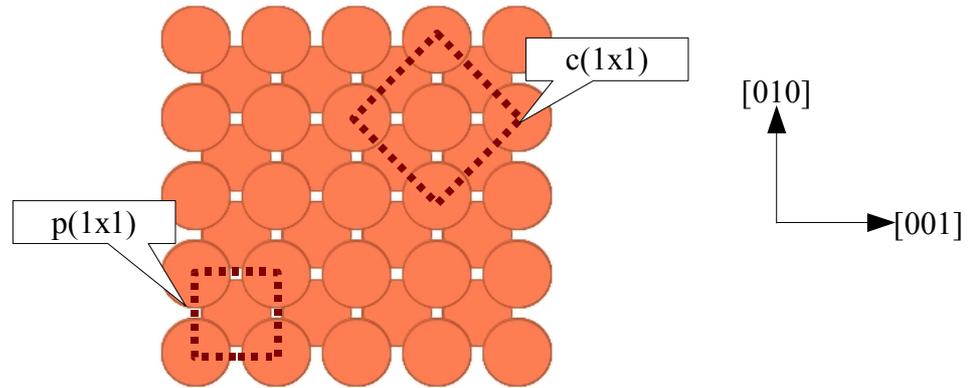


Figure 4. Surface (100) de molybdène, et représentation des mailles $p(1x1)$ et $c(1x1)$.

I.1.1.b. Modèle centrosymétrique

Afin de valider notre modèle, des calculs ont été réalisés sur le modèle $p(1x1)$ de Che et coll. [14]. Ce modèle comprend onze couches dont dix sont optimisées ; ce feuillet présente un centre de symétrie. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3. Nos calculs au niveau GGA sont en accord avec ceux publiés au niveau LDA, confortant cette méthodologie. La comparaison des espaces inter-atomiques expérimentaux et théoriques montre que nos calculs au niveau GGA surestiment les valeurs. Cela n'a rien d'étonnant lorsqu'on se rappelle qu'une surface (100) de Mo n'est pas caractérisée par une surface de type p (par exemple, la surface $c(2x2)$ est calculée plus stable qu'une surface $p(1x1)$ de 0,1 eV/atome).

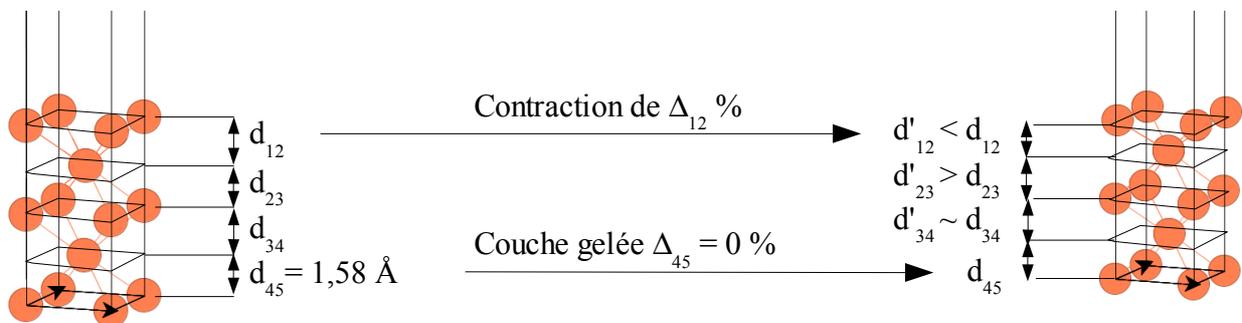


Figure 5. Détail des déplacements perpendiculaires Δ_{ij} d'une surface $p(1x1)$ Mo(100).

Les déplacements intercouche de Mo c.c. sont dénommées Δ_{ij} et donnés par :

$$\Delta_{ij} = 100 \cdot (d_{ij \text{ Mo opt.}} - d_{ij \text{ Mo c.c.}}) / d_{ij \text{ Mo c.c.}} \quad (1)$$

Tableau 3. Déplacements perpendiculaires Δ_{ij}^* (en %) pour des surfaces p(1x1) et p(2x2) de Mo(100)

	Δ_{12}	Δ_{23}	Δ_{34}	Δ_{45}	Δ_{56}
p(1x1) ; 5 couches	-14,0	5,6	-2,3		
p(1x1) ; 11 couches	-13,8	3,9	-1,2	0,9	-0,1
p(2x2) ; 5 couches	-14,8	5,3	-3,5		
p(1x1) ; 11 couches LDA [14]	-11,1	2,3	-1,7	0,3	-0,6
Exp. [23]	$-9,5 \pm 3,0$	$+1,0 \pm 2,0$			

* Δ_{ij} donné par l'équation (1) en pourcentage avec i et j les indices des couches de la zone relaxée.

$i = 1$ pour la couche interface solide-vacuum (détail à la Figure 5).

Suite à cette analyse structurale, nous comparons les valeurs d'énergies de surface calculées pour le modèle de Che et coll., centrosymétrique à 11 couches. L'énergie de surface est définie par :

$$E_{\text{surface}} = \frac{n \cdot E_{\text{Mo c.c.}} - E_{\text{Mo(100) optimisé}}}{2} \quad (2)$$

où

$E_{\text{Mo(100) optimisé}}$ est l'énergie totale d'un feuillet Mo(100) optimisé,

$E_{\text{Mo c.c.}}$ est l'énergie totale de Mo massique cubique centré contenant un atome par maille élémentaire et

n le nombre d'atomes par feuillet, ici égal à onze.

L'énergie de relaxation est donnée par la formule :

$$E_{\text{relaxation}} = \frac{E_{\text{Mo(100) optimisé}} - E_{\text{Mo(100) initial}}}{N_{\text{Surface}}} \quad (3)$$

Avec N_{Surface} le nombre de surfaces optimisées (ici 2).

La valeur calculée de l'énergie de surface au niveau GGA de 2,08 eV/atome est équivalente à celle déterminée par Che au niveau LDA [14], de 2,09 eV/atome confortant la méthodologie employée. De plus, à la lecture du Tableau 4, il apparaît que l'énergie de relaxation (équation 3) de nos trois modèles de type p est identique au critère énergétique près ($5 \cdot 10^{-3}$ eV/atome = 0,5 kJ.mol⁻¹). Les surfaces étudiées de type p sont donc énergétiquement équivalentes à 0,5 kJ/mol près.

Tableau 4. *Énergies de relaxation pour les surfaces p de Mo(100)*

Modèles et Aspects du calcul	$E_{\text{relaxation}}$ (eV/atome) ^a
p(1x1) ; 5 couches ; 98 points k	0,04
p(1x1) ; 11 couches ; 21 points k	0,04
p(2x2) ; 5 couches ; 13 points k	0,04

^a $E_{\text{relaxation}}$ est donnée par l'équation 3.

L'énergie de surface pour le modèle à 5 couches est de 2,06 eV (voir équation 4). En conclusion, l'utilisation d'un modèle centrosymétrique est équivalente à celle d'un modèle à 5 couches du point de vue énergétique. Ce dernier possédant deux fois moins d'atomes, c'est le modèle que nous avons choisi* pour représenter les surfaces de molybdène.

I.1.1.c. Étude de la reconstruction d'une surface (100) de molybdène

Il est bien connu que les surfaces (100) de Mo se reconstruisent de façon désordonnée [12]. Notre objectif initial était de déterminer la maille cristallographique de la surface la plus stable et d'étudier les phénomènes de reconstruction associés.

Comme pour les autres surfaces, la convergence en points k a été vérifiée. L'augmentation du nombre d'atomes par maille permet de diminuer le nombre de points k. Aussi une grille 4x4x1 (8 points k) est elle suffisante pour les 40 atomes de la surface c(2x2). Pour la maille c(3x3), seul le point Γ a été utilisé et supposé suffisant pour les 90 atomes de la maille.

Pour obtenir une idée du gain énergétique de la reconstruction, deux grandeurs sont utilisées : l'énergie de surface, donnée par l'équation (4) :

$$E_{\text{surface}} = \frac{(n \cdot E_{\text{Mo c.c.}} - E_{\text{Mo(100) optimisé}}) - E_{\text{relaxation}}}{2 \cdot n / n_0} \quad (4)$$

avec n_0 le nombre d'atome du modèle p(1x1), et l'énergie de relaxation, redéfinie à l'équation (5) :

$$E_{\text{relaxation}} = E_{\text{Mo(100) optimisé}} - E_{\text{Mo(100) initial}} \quad (5)$$

* Une étude a aussi été réalisée portant sur le nombre de couches. Il apparaît que l'augmentation du nombre de couche au delà de 5 n'entraîne pas de changements notables. Les variations maximales observées pour d_{12} sont d'environ 0,01 Å (en dessous de nos critères géométriques). La diminution sur un modèle à 4 couches indique par contre que la surface n'est plus correctement représentée (variations d_{12} supérieures à 0,4 Å).

avec $E_{\text{Mo}(100)}^{\text{initial}}$ l'énergie de la surface sans optimisation (dans les positions du massif).

Pour le modèle $c(2 \times 2)$, une reconstruction est observée (Figure 6) qui conduit à un gain énergétique de 0,27 eV/atome sur l'énergie de surface par rapport au modèle $p(1 \times 1)$. Le rapprochement de paires de molybdènes dans le plan de la surface a été observé par Daley *et al.* [13], mais la reconstruction observée est différente.

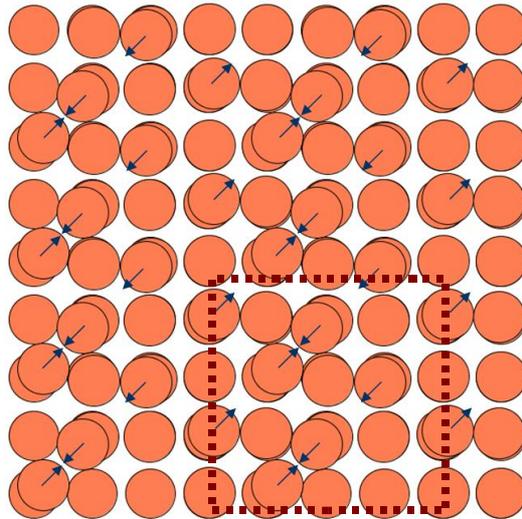


Figure 6. Reconstruction de la surface $\text{Mo}(100)$ suivant le modèle $c(2 \times 2)$, les flèches indiquent le déplacement des atomes par rapport aux positions de la surface non reconstruite.

Puis, pour un modèle $c(3 \times 3)$, une nouvelle reconstruction (Figure 7) présente une énergie de relaxation moins grande que dans le cas de $c(2 \times 2)$. Cette reconstruction est moins stable énergétiquement, mais un modèle plus grand pourrait conduire à une reconstruction plus stable. Le modèle $c(3 \times 3)$ possède déjà 90 atomes. La reconstruction proposée par Daley *et al.* [13] nécessiterait pour notre modèle à cinq couches 280 atomes. Aussi, la lourdeur des calculs liés à la taille de la maille nous a contraint à restreindre nos objectifs à l'étude structurale de la maille de périodicité 2×2 présentant la plus faible énergie de surface.

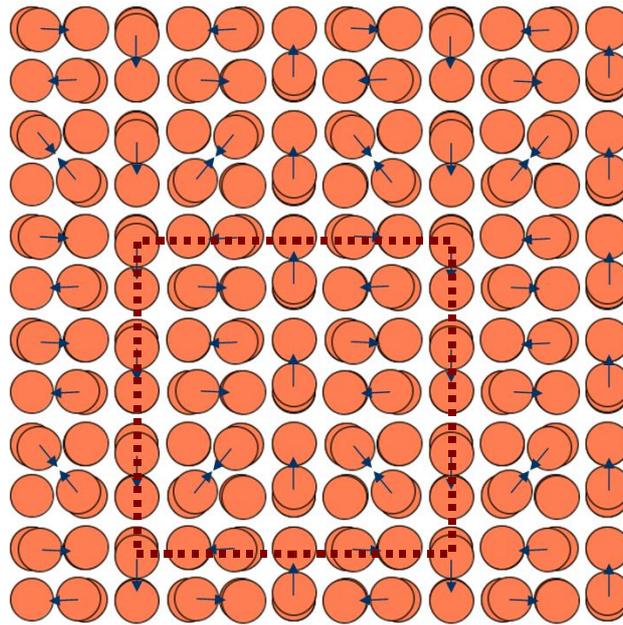


Figure 7. Reconstruction de la surface Mo(100) suivant le modèle c(3x3), les flèches indiquent le déplacement des atomes par rapport aux positions de la surface non reconstruite.

Dans le Tableau 5 sont présentées les différentes énergies de surface permettant de caractériser la surface 100. La surface c(2x2) présente le plus fort gain énergétique (0,3 eV) par rapport à une surface équivalente non relaxée. Les surfaces p(1x1), p(2x2) et c(1x1) possèdent des énergies de relaxation identiques (à nos critères énergétiques près).

Tableau 5. Énergie de relaxation de la surface 100 du molybdène^a.

Mo 100			
Surface	E _{initial} (eV)	E _{optimisé} (eV)	E _{relaxation (5)} (eV/atome)
p(1x1)	-49,66	-49,86	-0,04
p(2x2)	-198,57	-199,30	-0,04
c(1x1)	-99,24	-99,70	-0,04
c(2x2)	-399,40	-402,74	-0,09
c(3x3)	-888,81	-894,28	-0,06

^a obtenue par l'équation (5).

Du point de vue structural, la reconstruction c(2x2) diminue fortement les déplacements perpendiculaires *moyens* au niveau des premières couches Δ_{12} et Δ_{23} (Tableau 6). La reconstruction c(3x3) présente au contraire des déplacements moyens comparables à la surface unitaire c(1x1). Le passage d'une périodicité p à une périodicité c se traduit par une diminution de la contraction du premier terme de relaxation inter-couche Δ_{12} et de l'expansion Δ_{23} .

Tableau 6. *Déplacements perpendiculaires moyens Δ_{ij} (en %) pour les surfaces c. Les valeurs pour les surfaces p sont rappelées pour comparaison.*

Mo 100			
Surface	Δ_{12} (%)	Δ_{23} (%)	Δ_{34} (%)
p(1x1)	-14,0	5,6	-2,3
p(2x2)	-14,8	5,3	-3,5
c(1x1)	-9,4	2,3	-2,1
c(2x2)	-3,8	0,4	-3,3
c(3x3)	-9,7	3,9	-3,4

En conclusion, la surface (100) reconstruite selon la périodicité c(2x2) présente la meilleure alternative pour reproduire la surface réelle reconstruite (100). C'est donc cette surface que nous avons prise comme référence pour la modélisation du molybdène (100).

1.1.2. La surface Mo(110)

La surface Mo(110) présente une configuration plus fermée que Mo(100). Elle est composée d'un empilement successif de type AB et présente en surface des sites tétraédriques. Elle est représentée à la Figure 8 ainsi que ses différentes périodicités unitaires p et c étudiées. Les périodicités 2x2 s'obtiennent par doublement de la maille suivant les axes [-110] et [001]. Comme pour la surface (100), la surface (110) est modélisée par cinq couches atomiques dont deux sont fixées. Les dimensions de la boîte de répétitions sont de 4,4599x4,4599x20,0000 Å³.

La convergence est obtenue pour un jeu de 16 et 4 points k, pour les surfaces p(1x1) et p(2x2) et 8 et 2 points k pour les surfaces c(1x1) et c(2x2) respectivement.

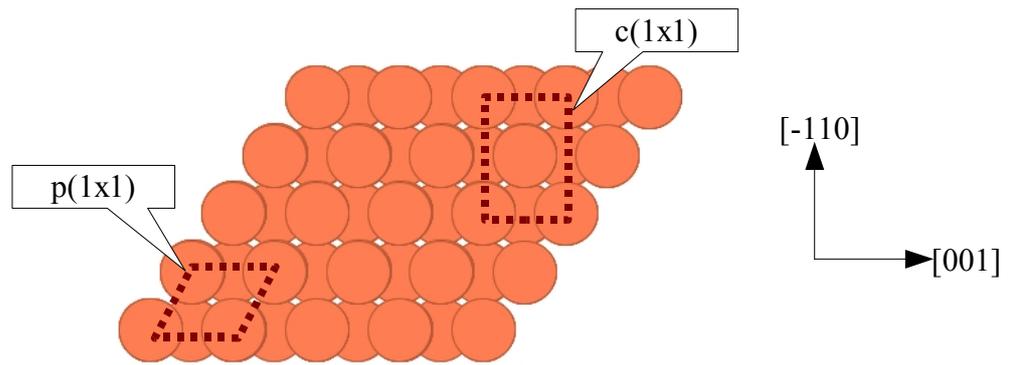


Figure 8. Surface (110) de molybdène et représentation des modèles $p(1 \times 1)$ et $c(1 \times 1)$.

L'augmentation de la maille de surface ne conduit pas à de nouvelles reconstructions présentant des relaxations transversales importantes (Tableau 7). Selon nos calculs, les mailles unitaires semblent donc être stables, ce qui est confirmé expérimentalement [24].

Tableau 7. Énergie de relaxation de la surface (110) du molybdène^a.

Mo 110			
Surface	E_{initial} (eV)	$E_{\text{optimisé}}$ (eV)	$E_{\text{relaxation (5)}}$ (eV/atome)
p(1x1)	-51,38	-51,44	-0,01
p(2x2)	-205,46	-205,61	-0,01
c(1x1)	-102,73	-102,87	-0,01
c(2x2)	-410,73	-411,22	-0,01

^a obtenue par l'équation (5).

Concernant les relaxations perpendiculaires présentées au Tableau 8, on constate une forte contraction, similaire à celle de la surface (100), du premier espace inter-couche Δ_{12} d'environ 6 % indépendamment de la périodicité de la surface étudiée.

Tableau 8. Déplacements perpendiculaires Δ_{ij} (en %) pour les surfaces p et c.

Mo 110			
Surface	Δ_{12} (%)	Δ_{23} (%)	Δ_{34} (%)
p(1x1)	-6,3	0,9	0,2
p(2x2)	-6,0	0,9	0,5
c(1x1)	-6,0	0,8	0,3
c(2x2)	-6,0	0,9	0,4

Les surfaces (110) étudiées présentant toutes des reconstructions identiques, nous avons choisi comme référence la plus simple surface unitaire : p(1x1).

1.1.3. La surface Mo(111)

La surface (111) présente la plus ouverte des configurations du molybdène étudiées, elle est constituée d'un empilement ABC et présente en surface des sites tétraédriques. Ses périodicités unitaires p et c sont présentées à la Figure 9. Les périodicités 2x2 s'obtiennent comme précédemment par le doublement de la maille suivant les deux axes colinéaires à la surface.

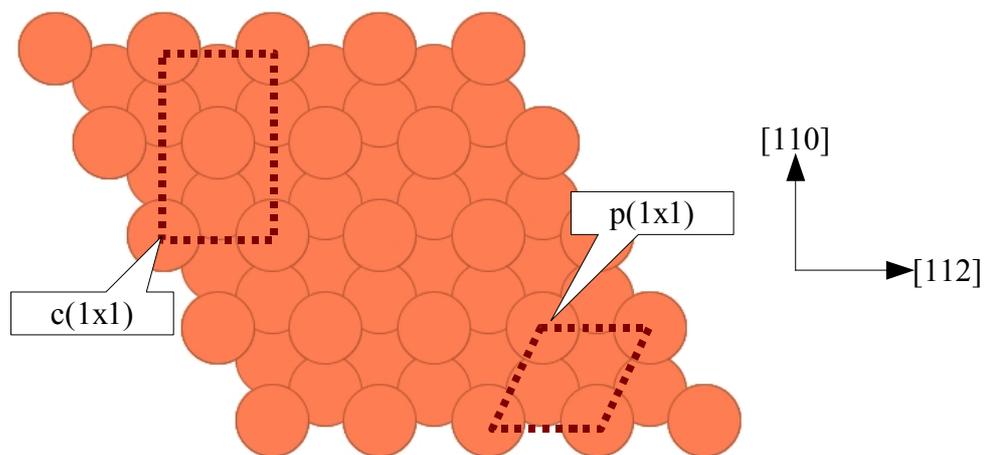


Figure 9. Surface (111) de molybdène et représentation des modèles p(1x1) et c(1x1).

Du point de vue énergétique (Tableau 9), on constate comme précédemment que l'augmentation de la maille conventionnelle ne conduit pas à une stabilisation de l'énergie de surface : la surface (111) ne présente pas de reconstruction. Ceci étant confirmé par la littérature [25], les périodicités plus importantes et de type c n'ont pas été étudiées.

Tableau 9. Énergie de reconstruction de la surface 111 du molybdène, obtenue par l'équation (5).

Mo 111			
Surface	E _{initial} (eV)	E _{optimisé} (eV)	E _{relaxation} (5) (eV/atome)
p(1x1)	-46,70	-47,61	-0,18
p(2x2)	-186,69	-190,23	-0,18

Les contractions des niveaux inter-couches sont toutes de l'ordre de 15% ce qui semble indiquer que notre modèle pour la surface (111) ne comporte pas assez de couches.

1.1.4. Comparaison des surfaces (100), (110) et (111) de Mo

Une étude sur la stabilité des différentes surfaces de molybdène nues [14] faisait apparaître les proportions des faces d'un cristal de molybdène par rapport aux énergies de surface. Cette étude ne prenant en compte que les périodicités unitaires p(1x1), nous pouvons comparer les énergies de surface obtenues au niveau GGA avec celles réalisées au niveau LDA et FPLMTO (Tableau 10). De plus, nous avons pu constater, de façon qualitative, l'effet de la reconstruction de la surface Mo (100) sur l'énergie de surface (0,27 eV/atome dans le cas de la surface c2x2) ce qui indiquerait un rapport supérieur de cette surface.

Pour comparer les énergies de surface entre elles, il convient de les rapporter à une unité d'aire, chaque surface possédant une aire différente. Elle est définie par la formule suivante :

$$\gamma_{\text{surface}} = \frac{1}{2 \mathcal{A}} \cdot [(n \cdot E_{\text{Mo c.c.}} - E_{\text{Mo(100) optimisé}}) - E_{\text{relaxation}}] \quad (6)$$

Avec \mathcal{A} l'aire de la surface. Pour comparer avec les résultats expérimentaux, γ_{surface} sera exprimée en J/m². γ correspond de façon plus adéquate à une valeur mesurable, même si son calcul a tendance à minimiser les différences observées pour une même surface.

Dans le Tableau 10, nous observons que les énergies calculées au niveau GGA sont comparables à celles trouvées par différentes méthodes de calcul (LDA et FPLMTO). Ces valeurs sont toutefois supérieures dans le cas de Mo (100) à celle trouvée expérimentalement. Cependant, on constate que, lorsque l'on passe d'une périodicité unitaire à une périodicité plus grande, c'est à dire que l'on autorise une réorganisation dans le plan de la surface, cette valeur est beaucoup plus

proche de la valeur expérimentale, ce qui semble indiquer que la différence n'est pas seulement due à la méthode.

Tableau 10. Comparaison entre les valeurs des énergies de surface γ (en J/m^2) pour les méthodes GGA, LDA[14] et FP-LTMO[26] et expérimentales[27, 28].

Surface	p1x1 Mo(100)	c2x2 Mo(100)	p1x1 Mo(110)	p1x1 Mo(111)
E_{surf} GGA	3,48	2,89 [2,93]	2,93	2,90
E_{surf} LDA [14]	3,34	-	2,92	3,24
E_{surf} FP-LMTO [26]	3,52	-	3,14	-

Entre crochet : énergie de surface expérimentale 100 [27, 28].

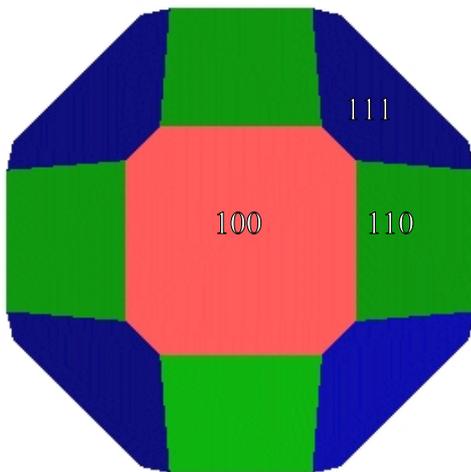
Dans le Tableau 11 sont rappelées les énergies de surface en fonction de la périodicité de la surface. A la lecture du Tableau, on constate que, si on excepte le cas de la reconstruction des surfaces c de Mo (100), les énergies de surface γ sont similaires. Ceci indique que les surfaces autres que la (100) sont assez stables et ne présentent pas de reconstructions notables dans le plan.

On note aussi que l'hypothèse d'équiprobabilité des faces de molybdène de faibles indices de Miller (100, 110 et 111) est réaliste, les abondances relatives (par rapport à γ) de ces trois faces étant proches. Cette hypothèse est souvent présupposée dans le calcul de la surface spécifique des métaux déposés, notamment en catalyse lors du calcul du nombre de cycles catalytiques par sites.

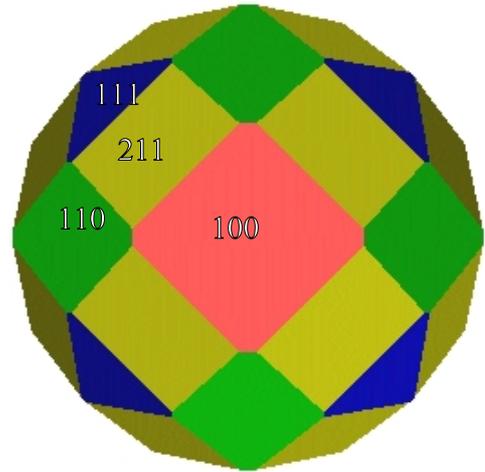
Tableau 11. Énergies de relaxation, de surface par atome (E , eV) et par unité de surface (γ , J/m^2). L'abondance (%) présentée est calculée par rapport à la surface la plus stable (par rapport à γ).

Mo 100					
Surface	p(1x1)	p(2x2)	c(1x1)	c(2x2)	c(3x3)
γ_{surface}	3,48	3,37	3,32	2,89	3,45
%	33,1%				
Mo 110					
γ_{surface}	2,93	2,98	2,93	2,97	-
%	33,6%				
Mo 111					
γ_{surface}	2,90	2,92	-	-	-
%	33,3%				

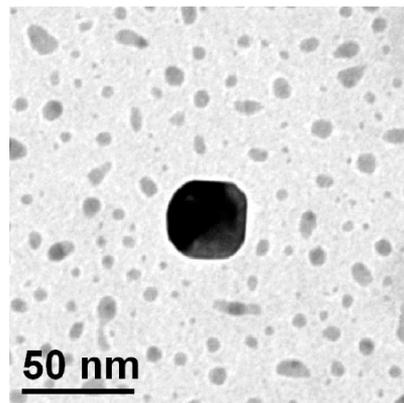
La forme du cristal à l'équilibre (ECS equilibrium crystal shape) peut être obtenue avec les énergies de surface pour un volume cristallin constant [29]. Cette construction est présentée à la Figure 10 a) avec comme hypothèse que seules les faces (100), (110) et (111) ainsi que toutes les faces cristallographiques équivalentes sont présentes. L'ajout de la face (211) (Fig. 10 b) conduit à un changement de morphologie. La surface (211) possédant une énergie de surface de $2,91 \text{ eV}^*$ elle est aussi équiprobable aux autres surfaces. Une image obtenue par microscopie à effet tunnel [30] (TEM tunnel effect microscopy) est présentée à la Figure 10. c) pour comparaison.



a) Molybdène avec $c2x2$ Mo(100) en rouge, $p1x1$ Mo(110) en vert et $p1x1$ Mo(111) en bleu.



b) Idem à a) avec la surface $p1x1$ Mo(211) en jaune.



c) Image T.E.M. [30] d'une particule de molybdène pour comparaison.

Figure 10. Représentation de la forme du cristal de molybdène à l'équilibre.

* Calcul sur une maille $p(1x1)$, 16 points k (grille $4x4x1$).

PARTIE II - CHAPITRE II.

LES SURFACES DE MOLYBDÈNE CARBURÉES

Les surfaces de carbure de molybdène ont fait l'objet d'études par diffraction électronique d'électrons de basse énergie LEED (low energy electron diffraction) dans le but de caractériser leurs différentes reconstructions en fonction du taux de recouvrement en carbone [31,16,32]. Aucune étude théorique n'a été effectuée sur ces surfaces carburées. Aussi avons-nous déterminé les différentes structures de ces surfaces au niveau US-GGA PW91.

II.1. La surface Mo(100) carburée

Les structures de surfaces $p(1 \times 1)\text{-C}$, $c(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ\text{-C}$ et $c(2 \times 2)\text{-C}$ ont été caractérisées expérimentalement [14, 23, 31], elles sont représentées schématiquement à la Figure 11 et correspondent respectivement à un taux d'occupation en surface τ_c de 1, 2/3 et 1/2. Le feuillet Mo(100) carburé étudié est composé de cinq couches d'atomes de molybdène dont trois sont optimisées et d'une couche d'atomes de carbone optimisée. La dimension de la boîte selon la direction [100] est de 20 Å. Les critères de convergence sur l'énergie et sur la distance sont de $5 \cdot 10^{-3}$ eV/atome et de 0,01 Å, respectivement. Les trois surfaces $p(1 \times 1)\text{-C}$, $c(2 \times 2)\text{-C}$ et $c(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ\text{-C}$ contenant respectivement 6, 22 et 17 atomes ont été étudiées.

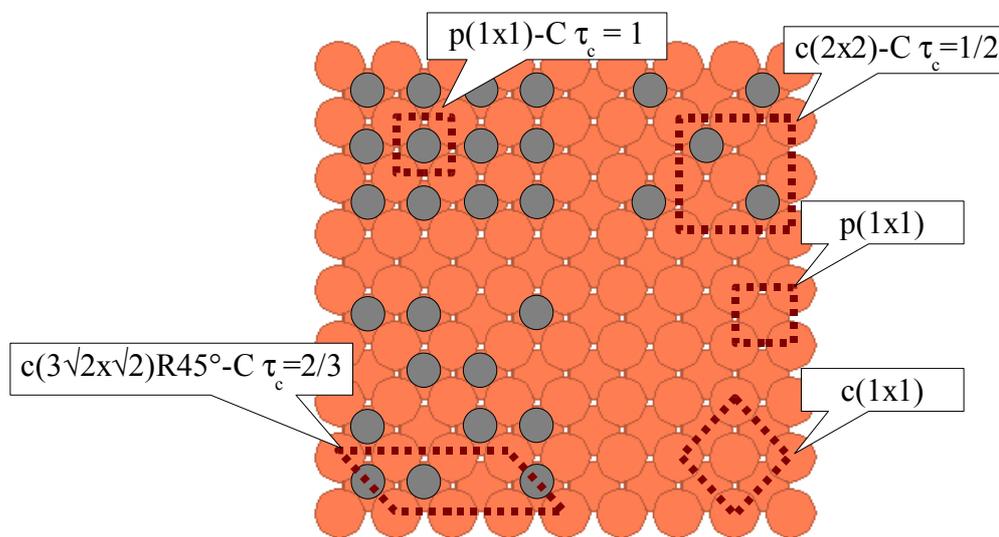


Figure 11. Représentation des surfaces de molybdène (100) nues et carburées.

II.1.1. La surface p(1x1)-C Mo(100)

La surface p(1x1)-C Mo(100) correspond à un taux de recouvrement $\tau_{C/Mo}$ égal à un : tous les sites d'ordre quatre ou pseudo-octaédriques sont occupés par des atomes de carbone. La maille primitive d'une telle surface est analogue à un système de périodicité 1x1, elle est représentée à la Figure 12 a).

L'étude de la convergence en points k indique que nos critères sont satisfaits pour une grille de 9x9x1 soit 41 points k.

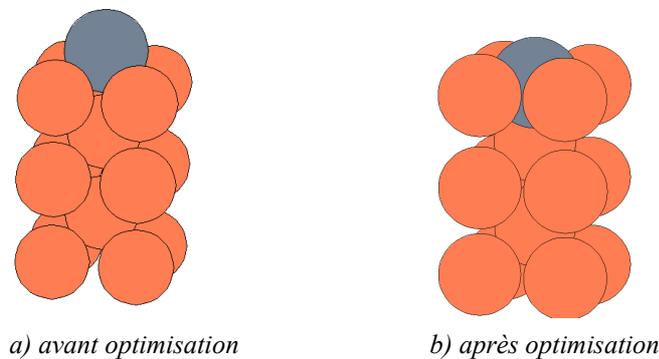


Figure 12. Représentation de la maille p(1x1)-C Mo(100)

Les déplacements perpendiculaires (Tableau 12) indiquent que la surface carburée se réorganise dans le sens contraire de la surface nue : la première couche (interface C/Mo) subit une expansion alors que la seconde subit une contraction. Cette contraction est due à la présence d'un atome de carbone immédiatement au-dessus de ce molybdène. On constate que l'ajout de carbone relaxe la structure métallique vers les positions du molybdène massif, l'écart relatif étant au plus de 2,9 % pour la couche supérieure. La distance carbone molybdène à l'équilibre est de 2,25 Å pour les quatre atomes de molybdène de surface et de 2,11 Å pour l'atome de molybdène situé en dessous de l'atome de carbone, ces distances sont comparables à celles calculées pour $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ (2,22 et 2,14 Å) [21].

Tableau 12. Déplacements perpendiculaires Δ_{ij} (%) et écart relatif δ_i par rapport aux positions du molybdène c.c. et par rapport à la surface 100 p1x1.

p(1x1)-C Mo(100)			
référence	Δ_{12} (%)	Δ_{23} (%)	Δ_{34} (%)
Mo c.c.	16,7	-5,4	0,3
Mo(100)	30,7	-10,9	2,7
	δ_1 (%)	δ_2 (%)	δ_3 (%)
Mo c.c.	2,9	-1,7	0,2

II.1.2. La surface $c(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Mo(100)

La surface $c(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ correspond à un taux de recouvrement $\tau_{C/Mo}$ égal à 2/3 où deux sites sur trois d'ordre 4 sont occupés par un atome de carbone. La maille primitive, comportant 17 atomes, est représentée à la Figure 13.

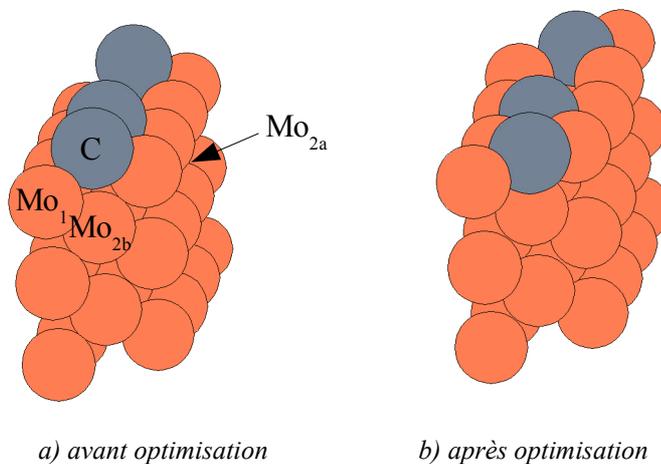


Figure 13. Représentation de la maille $c(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -C Mo(100), Mo_1 correspond à l'atome de molybdène situé sur la première couche, Mo_{2a} à un atome de molybdène qui ne possède pas de carbone situé immédiatement au dessus et Mo_{2b} à un atome de molybdène situé au dessous d'un atome de carbone.

Les déplacements perpendiculaires (Tableau 13) indiquent une relaxation de la structure métallique vers les positions de Mo c.c. Les deux atomes de molybdène non équivalents se différencient au niveau des déplacements inter-couches par une variation d'au maximum 2%, les variations entre écarts relatifs sont du même ordre de grandeur. Ceci semblent indiquer que la dissymétrie engendrée par le site vacant n'est pas significative. Les déplacements moyens sont du même ordre de grandeur que pour la surface carburée unitaire. A l'équilibre, les distances Mo₁-C et Mo_{2b}-C sont de 2,19 Å et 2,15 Å, respectivement (Figure 13). Ces valeurs, comparables à la somme des rayons covalents de Mo et C (2,13 Å), montrent le caractère fortement covalent des liaisons Mo-C.

Tableau 13. déplacements perpendiculaires Δ_{ij} (%) et écart relatif δ_i par rapport aux positions du molybdène c.c. et par rapport à la surface 100 p1x1. Les déplacements moyens sont pondérés par le nombre de sites de molybdène.

c(3√2x√2)R45°-C Mo(100)						
référence	Δ_{12a} (%)	Δ_{12b} (%)	Δ_{2a3} (%)	Δ_{2b3} (%)	Δ_{34} (%)	Δ_{34} (%)
Mo c.c.	6,9	8,7	2,1	3,9	1,5	2,3
moyenne	8,1		3,3		2,0	
Mo(100)	14,9		-6,8		1,9	
	δ_1 (%)	δ_1 (%)	δ_2 (%)	δ_2 (%)	δ_3 (%)	δ_3 (%)
Mo c.c.	-0,3	1,5	0,7	-2,1	-1,1	-0,1
moyenne	0,9		-1,2		-0,5	

II.1.3. La surface c(2x2)-C Mo(100)

La surface c(2x2)-C Mo(100) correspond à un taux de recouvrement $\tau_{C/Mo}$ égal à 0,5 : la moitié des sites de surface d'ordre quatre est occupée par des atomes de carbone, elle est représentée à la Figure 14. Deux atomes de Mo de la couche 2 sont inéquivalents par symétrie (Mo_{2a} et Mo_{2b}) alors que les atomes de Mo de la première couche le sont (Mo₁). L'atome Mo_{2b} est un des sommets apicaux de la bipyramide à base carrée constituée de quatre Mo₁, l'autre sommet étant l'atome de carbone.

L'étude de la convergence pour la description de la zone de Brillouin indique que nos critères énergétiques et géométriques sont satisfaits pour un jeu de 5x5x1 points k (soit 13 points).

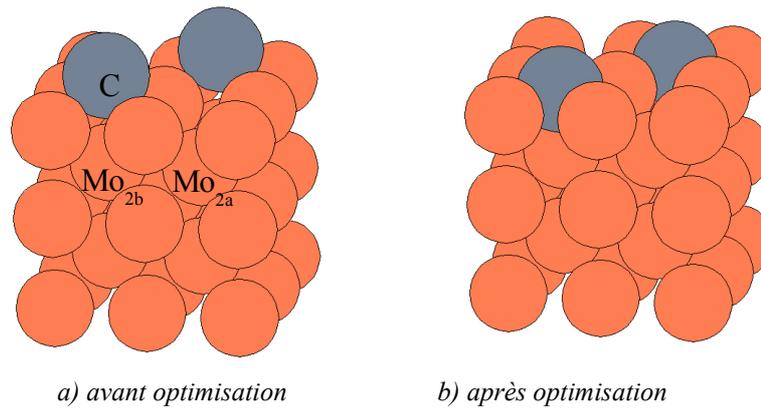


Figure 14. Représentation de la maille $c(2 \times 2)$ -C Mo(100), Mo_1 correspond à l'atome de molybdène situé sur la première couche, Mo_{2a} à un atome de molybdène qui ne possède pas de carbone situé immédiatement au dessus et Mo_{2b} à un atome de molybdène situé au dessus d'un atome de carbone.

Le réseau métallique subit une forte relaxation par ajout des atomes de carbone de surface (2 C/maille). Par contre, les modifications structurales du système molybdène dans $c(2 \times 2)$ -C par rapport au système massif Mo c.c. sont faibles : les déplacements inter-couches sont inférieurs à 2% (voir Tableau 14). Le déplacement *moyen* inter-couche selon la direction [100] varie de -14% à 1,6% pour les surfaces $p(1 \times 1)$ et $c(2 \times 2)$ -C, respectivement. L'analyse de ce déplacement *moyen* aboutit à une contraction inter-couche de -6,4% pour Δ_{2a3} (Mo_{2a}) et à une expansion de +5,5% pour Δ_{2b3} (Mo_{2b}). L'ajout d'un atome de carbone dans un site d'ordre quatre implique un déplacement de l'atome de molybdène Mo_{2b} en position apicale vers les couches internes.

Tableau 14. Déplacements perpendiculaires Δ_{ij} (%) et écart relatif δ_i par rapport aux positions du molybdène c.c. et par rapport à la surface $100 p1 \times 1$. Entre crochets sont données les valeurs expérimentales [31].

c(2x2)-C Mo(100)						
référence	Δ_{12a} (%)	Δ_{12b} (%)	Δ_{2a3} (%)	Δ_{2b3} (%)	Δ_{34} (%)	Δ_{34} (%)
Mo c.c.	-4,3	7,5	5,5	-6,4	-1,0	-1,0
moyenne	1,6 [3,5±1,9]		-0,5 [-1,6±1,9]		-1,0	
Mo(100)	15,5		-6,0		1,4	
	δ_1 (%)	δ_1 (%)	δ_2 (%)	δ_2 (%)	δ_3 (%)	δ_3 (%)
Mo c.c.	0,0	0,0	1,5	-2,5	-0,5	-0,5
moyenne	0,0		-0,5		-0,5	

II.1.4. aspects énergétiques

Au niveau énergétique, les surfaces carbonées peuvent-être caractérisées par l'énergie d'adsorption d'un atome de carbone. La valeur de cette énergie est donnée par la formule :

$$E_{\text{ads}} = \frac{1}{N_{\text{C}}} (E_{\text{C@surf}} - E_{\text{surf}} - N_{\text{C}} E_{\text{C diam}}) \quad (6)$$

avec :

N_{C} , le nombre d'atomes de carbone de surface,

$E_{\text{C@surf}}$, l'énergie de la surface carburée optimisée,

E_{surf} , l'énergie de la surface nue optimisée,

et $E_{\text{C diam}}$, l'énergie d'un atome de carbone dans la structure diamant*.

Ces énergies sont données au Tableau 15. Les valeurs de l'énergie de liaison $E_{\text{l Mo-C}}$, égales à l'opposé des énergies d'adsorption, seront discutées. Pour les surfaces 100, l'énergie de liaison diminue avec le taux de couverture : 1,50 eV pour $\tau_{\text{c}} = 0,5$, 1,31 eV pour $\tau_{\text{c}} = 0,67$ et 0,89 eV pour $\tau_{\text{c}} = 1$. Cette évolution est en accord avec les enthalpies de ségrégation du carbone données par Arabczyk et Narkiewicz pour ces surfaces [35] : -68 kJ/mol pour la structure c(2x2) et -47 kJ/mol pour la structure p(1x1) la surface c($3\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45° ne peut pas être distinguée de la surface c(2x2)-C Mo(100). Ces valeurs suggèrent que la stabilité thermodynamique de la surface 100 est réduite lorsque tous les sites quaternaires sont occupés par des atomes de carbone. Une explication a été suggérée par Uebing [36], basée sur une analogie avec le système Fe(100)/C. La liaison Mo-C est polarisée et un transfert d'électrons des atomes de molybdène de surface vers les atomes de carbone est effectif. Les charges portées par les atomes de carbone conduiraient à des répulsions coulombiennes entre les atomes de surface. Notons que les distances C-C sont comprises entre 3,15 Å et 4,46 Å dans toutes les surfaces optimisées étudiées (100, 110 et 111). Elles sont de 3,15 Å dans la structure 100 p(1x1). Cet argumentaire est appuyé par des simulations Monte Carlo [37, 38].

Nous proposons une explication complémentaire, basée sur l'analyse des densités d'état

* L'énergie du carbone est prise par rapport au carbone diamant. Un changement de référence par rapport au carbone graphite n'apporte pas de changement significatifs ($\Delta E \sim 1,90$ kJ/mol ; 20 meV [33]). Cette énergie est calculée à $E_{\text{C diam}} = -9,099$ eV/atome pour un paramètre de maille de $a_0 = 3,574$ Å (3,567 Å expérimentalement). Cette méthodologie a été proposée par Scheffler *et al* [34].

calculées pour les surfaces p(1x1) nue et carburée données à la Figure 15.

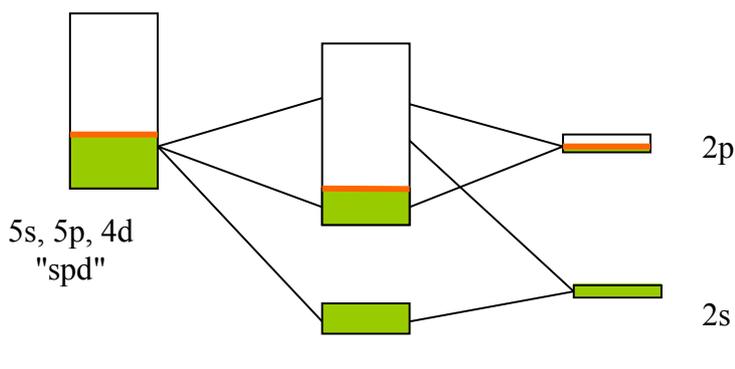
Afin d'étudier les interactions entre le réseau molybdène et les atomes de carbone de surface, un modèle 'rigide' est utilisé : la DOS du feuillet Mo 100 a été calculée en enlevant les atomes de carbone et sans modifier la structure géométrique.

Nous voyons immédiatement que des courbes de DOS situées entre -12 eV et -11 eV apparaissent lorsqu'il y a dépôt d'atomes de carbone. Elles dérivent des interactions stabilisantes molybdène-carbone dont les contributions $2s_C$ et $4d_{Mo}$ sont majoritaires. De même, un bloc Mo/C apparaît entre -7 eV et -4 eV environ avec une forte contribution $2p_C$ et $5s_{Mo}$. L'existence et la composition de ces blocs démontrent la nature des liaisons covalentes molybdène-carbone en accord avec notre analyse structurale.

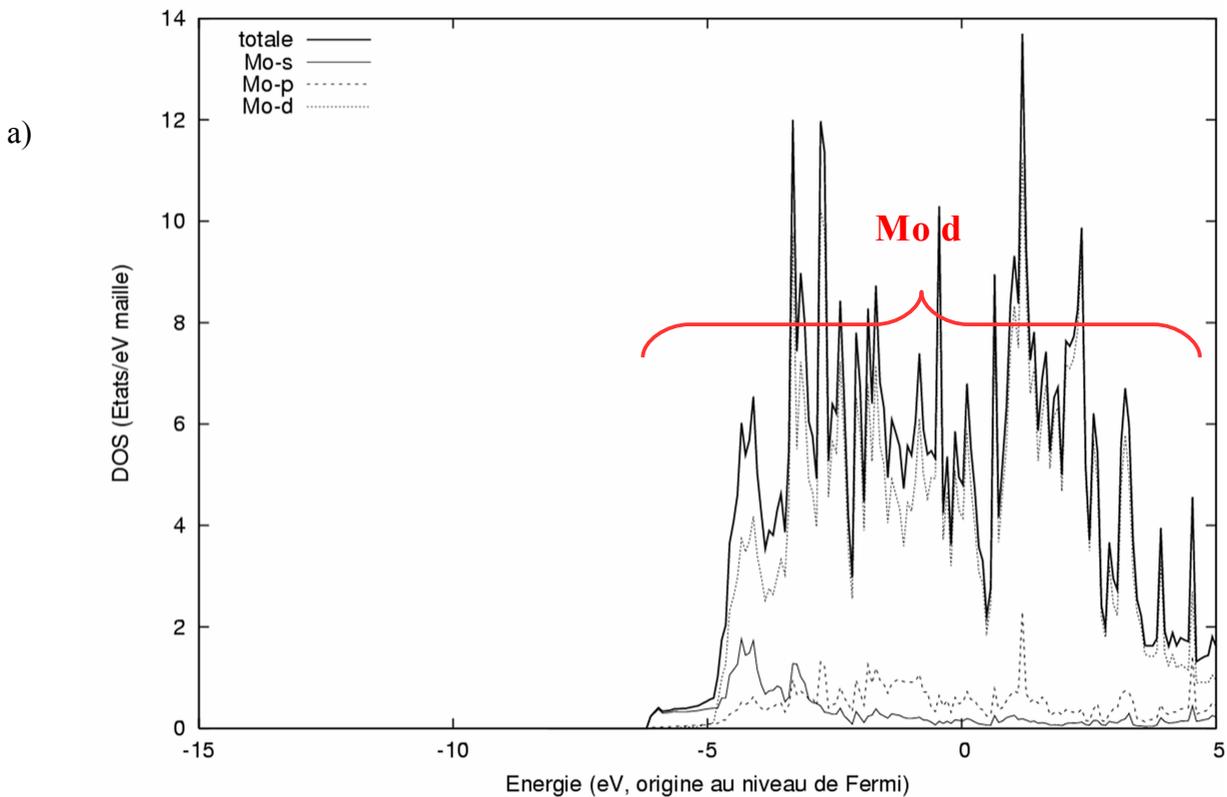
Des niveaux d'énergie à caractère carbone - essentiellement les niveaux $2p_C$ - sont localisés dans la bande de valence à caractère métal prépondérant (entre -5 eV et -3 eV). Ce massif correspond aux liaisons pendantes, c'est à dire des niveaux non-liants des atomes de carbone de surface.

L'analyse des courbes de densité d'états montre également qu'il y a un transfert d'électrons du réseau métallique vers le réseau carbone. Les atomes de carbone portent donc une charge partielle négative. Un diagramme simplifié des interactions Mo-C est présenté dans schéma 1 ci-dessous :

Schéma 1



Le feuillet de molybdène (Mo, 6 électrons de valence) a une bande d environ à moitié occupée. Le dépôt d'atomes de carbone provoque un dépeuplement du haut de la bande d occupée dont les orbitales ont un caractère liant métal-métal de surface [39]. Ceci conduit à un affaiblissement des liaisons métal-métal entre les deux couches de surface pour la surface $p(1 \times 1)$. En effet, il y a une expansion entre les deux premières couches de surface ($\Delta_{12} = +16,7\%$, voir Tableau 12) lorsqu'un atome de carbone occupe le site pseudo-octaédrique ($\tau_c=1$). Par contre, lorsque le taux d'occupation diminue, cette expansion Δ_{12} diminue également : $+8,1\%$ et $+1,6\%$ pour $\tau_c=2/3$ et $\tau_c=1/2$, respectivement. Le dépeuplement de la bande d est donc plus faible donc la surface métallique est moins déstabilisée du fait d'une relaxation possible. Aussi, l'énergie de liaison M-C augmente.



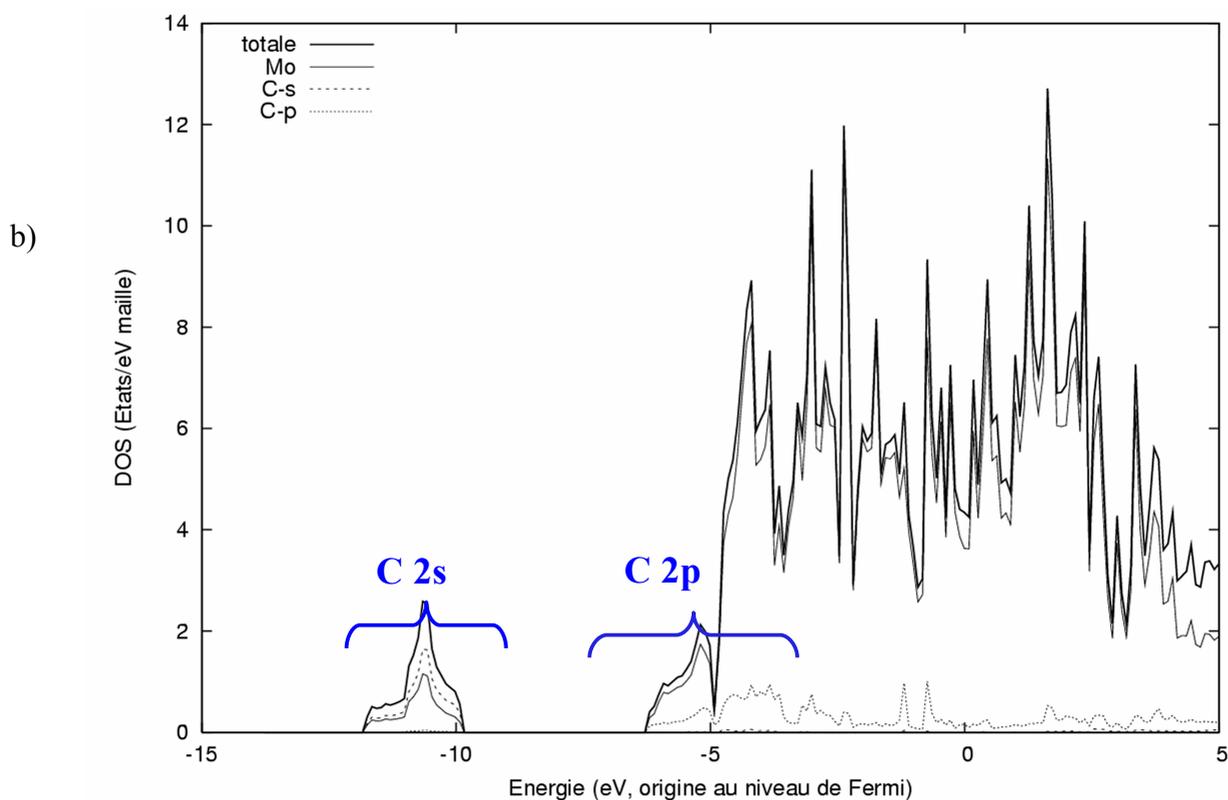


Figure 15. Densité d'états de la surface 100 a) nue et b) carburée.

Pour conclure cette partie, l'énergie de liaison Mo-C est fonction du taux de couverture en carbone car il y a un transfert d'électrons du réseau Mo vers les atomes C de surface qui provoque le dépeuplement des niveaux liants Mo-Mo – facteur déstabilisant - et, dans une autre mesure, l'apparition de forces répulsives de type coulombiennes. Ces explications devront être confortées par une analyse plus fine de la densité d'états (COOP, DOS projetés par couche, ...).

Tableau 15. Énergie d'adsorption (eV/atome de C). Les différentes valeurs nécessaires au calcul de ces deux grandeurs sont données.

		p(1x1)-C Mo(100)	c(3√2x√2)R 45°-C Mo(100)	c(2x2)-C Mo(100)	p(3x2)-C Mo(110)	p(6x1)- C Mo(111)
τ_c		1	2/3	1/2	1/6	1/6
Aire	Å ²	9,945	29,836	39,781	42,194	103,354
$E_{C@surf}$	eV	-59,843	-170,419	-220,505	-318,741	-294,384
E_{surf}	eV	-49,854	-149,603	-199,303	-309,479	-285,466
E_{ads}^a	eV/atome de C	-0,890	-1,309	-1,502	-0,164	+0,181

^a Énergie d'adsorption donnée par l'équation (6).

II.1.5. Retour sur l'expérience

On constate pour ces surfaces une relaxation de la position de l'atome de carbone similaire. A l'équilibre pour la surface c(2x2)-C, les distances Mo₁-C et Mo_{2b}-C sont de 2,28 Å et 2,15 Å, respectivement. Elles sont en très bon accord avec les mesures expérimentales (Mo₁-C = 2,28 ± 0,01 Å et Mo₂-C = 2,17 ± 0,07 Å) [31]. Le Tableau 16 reporte les coordonnées atomiques expérimentales et théoriques pour cette surface. Bien que ces valeurs soient légèrement sous estimées par nos calculs, de 0,06 Å au maximum, ces résultats confortent la validité de la méthodologie utilisée ainsi que notre modèle carboné.

Tableau 16. Positions atomiques expérimentales [31] et théoriques suivant l'axe [100] pour $c(2 \times 2)$ -C Mo(100). Les positions optimisées sont indiquées pour les surfaces $p(1 \times 1)$ et $c(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ pour comparaison.

Atome	$Z_{\text{exp.}} (\text{Å})$ c(2x2)	$Z_{\text{théo.}} (\text{Å})$		
		c(2x2)	p(1x1)	c(3√2x√2)R45°
C	0,00 ± 0,06	0,00 ± 0,01	0,00 ± 0,01	0,00 ± 0,01
Mo1	0,47 ± 0,03	0,45 ± 0,01	0,27 ± 0,01	0,41 ± 0,01
Mo2a	2,02 ± 0,04	1,96 ± 0,01	2,11 ± 0,01	2,01 ± 0,01
Mo2b	2,17 ± 0,05	2,15 ± 0,01	2,11 ± 0,01	2,15 ± 0,01

Au niveau structural il est important de noter que les surfaces $c(2 \times 2)$ -C et $c(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -C ne sont pas très différentes.

II.2. La surface Mo(110) carburée

La seule surface de carbure caractérisée expérimentalement par diffraction électronique (AES/LEED) [16] pour Mo(110) est la p(4x4)-C. Un modèle est représenté à la Figure 16. L'enrichissement en carbone au delà de cette limite ne conduit pas expérimentalement à de nouvelles reconstructions, mais à la création et l'enrichissement de sous-couches carbonées [1, 16].

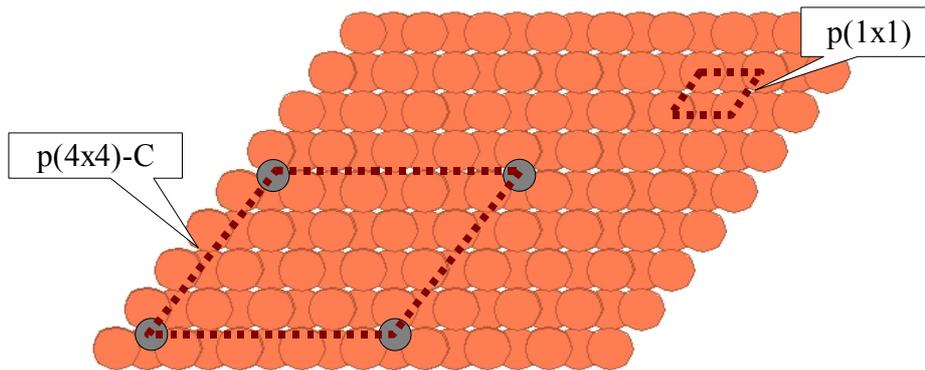


Figure 16. Représentation de la surface (110) de molybdène nue et carburée.

La surface p(4x4)-C Mo(110) correspond à un taux de recouvrement $\tau_{C/Mo}$ égal à 1/16, c'est à dire que 1 site d'ordre 3 tétraédrique sur 16 est occupé par un atome de carbone. Sa maille conventionnelle comportant 80 atomes de molybdène pour un atome de carbone est représentée à la Figure 17. Compte-tenu des dimensions de la maille et du nombre d'atomes, seul le point Γ a été utilisé pour décrire la zone de Brillouin.

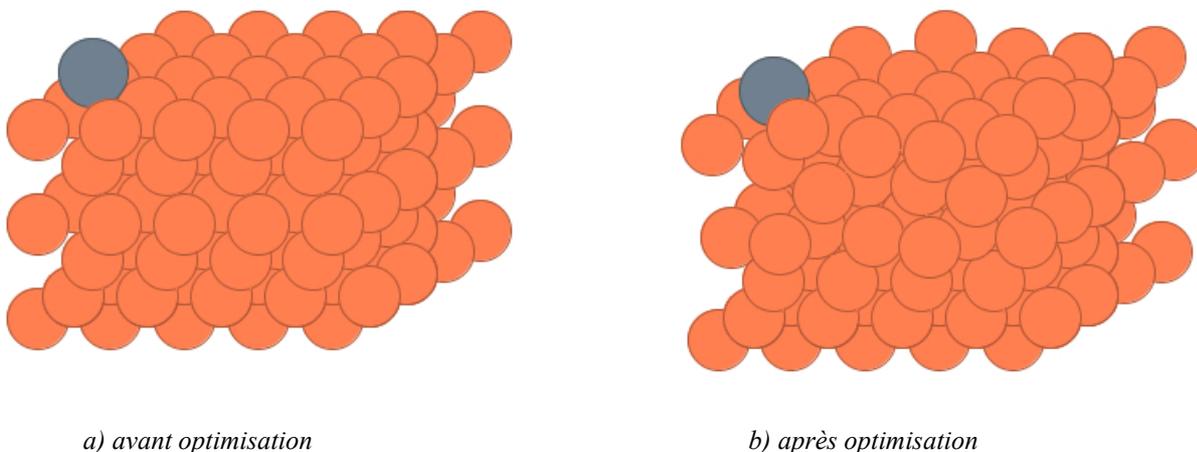


Figure 17. Représentation de la maille p(4x4)-C Mo(110).

Après optimisation, on obtient au niveau de l'axe [110] des écarts relatifs moyens à la surface Mo(110) nue comparables à ceux obtenus sur la surface (100) carbonée (Tableau 17). L'ajout d'un atome de carbone a tendance à relaxer le réseau métallique vers les positions du massif. Les distances Mo-C sont de 1,98 Å et 2,22 Å, le carbone ayant une coordination de 4. Contrairement à la surface 100, le carbone ne pénètre pas le réseau métallique qui n'est pas assez ouvert. Il s'élève pour former un pont entre 2 atomes de molybdène.

Tableau 17. Déplacements perpendiculaires Δ_{ij} (%) et écart relatif δ_i par rapport aux positions du molybdène c.c. et par rapport à la surface 110 p1x1.

p(4x4)-C Mo(110)			
référence	Δ_{12} (%)	Δ_{23} (%)	Δ_{34} (%)
Mo c.c.	-0,9	4,9	4,7
Mo(110)	5,5	4,1	4,6
	δ_1 (%)	δ_2 (%)	δ_3 (%)
Mo c.c.	2,2	3,2	2,4

L'énergie de liaison calculée est de 0,16 eV (Tableau 15). Cette faible valeur est à corrélérer avec le mode de coordination de l'atome de carbone de surface. Comme la structure 110 d'un cubique centré est plus compacte que la structure 100, le carbone est localisé sur un site en pont. Cependant, il est coordonné à quatre atomes de molybdène de surface (Mo-C = 1,92 Å et 2,22 Å), alors que dans la surface 100, il a une coordinance 5 (site pyramidal à base carrée). Les atomes de carbone sont faiblement liés à la structure 110 du molybdène pour un taux de couverture de 1/6. Or, nous avons vu que l'augmentation du taux de couverture provoque une diminution de l'énergie de liaison. Aussi, on peut s'attendre à ce que cette structure 110 ne présente pas de fort taux de couverture, ce qui est observé expérimentalement. A ce jour, seule la surface p(4x4) avec $\tau_c = 1/16$ est caractérisée. Néanmoins, la diffusion d'atomes de carbone vers les couches inférieures est observée par diffraction électronique AES/LEED [16].

II.3. La surface Mo(111) carburée

Comme pour la (110), la surface (111) du molybdène ne présente expérimentalement qu'une seule surface carbonée : la p(6x1)-C déterminée par spectroscopie (AES/LEED) [32]. Un modèle est représenté à la Figure 18.

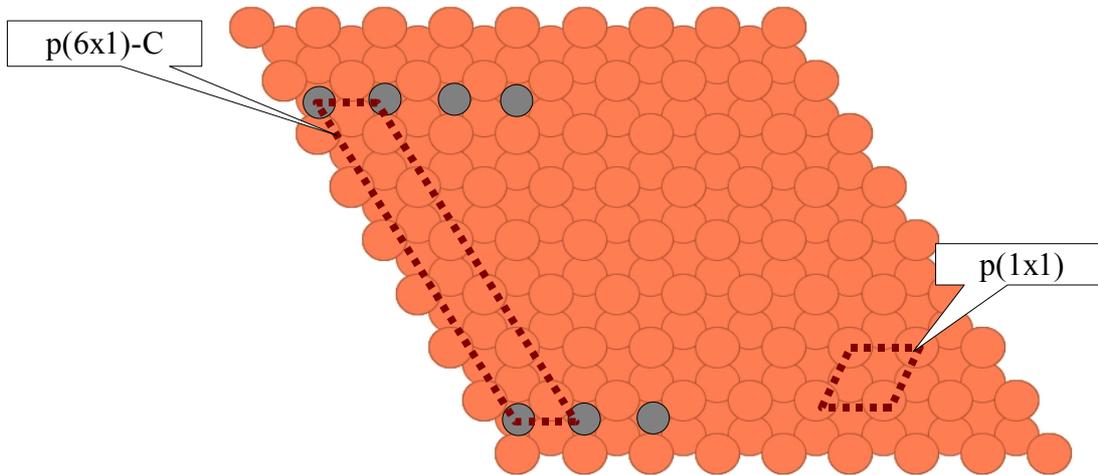


Figure 18. Représentation de la surface (111) de molybdène nue et carburée.

La surface p(6x1)-C Mo(111) possède un taux de couverture en carbone de $\tau_{C/Mo}$ égal à 1/6. Sa maille primitive comporte 31 atomes où 1 atome de carbone occupe un site d'ordre 3 tétraédrique. Elle est représentée à la Figure 19.

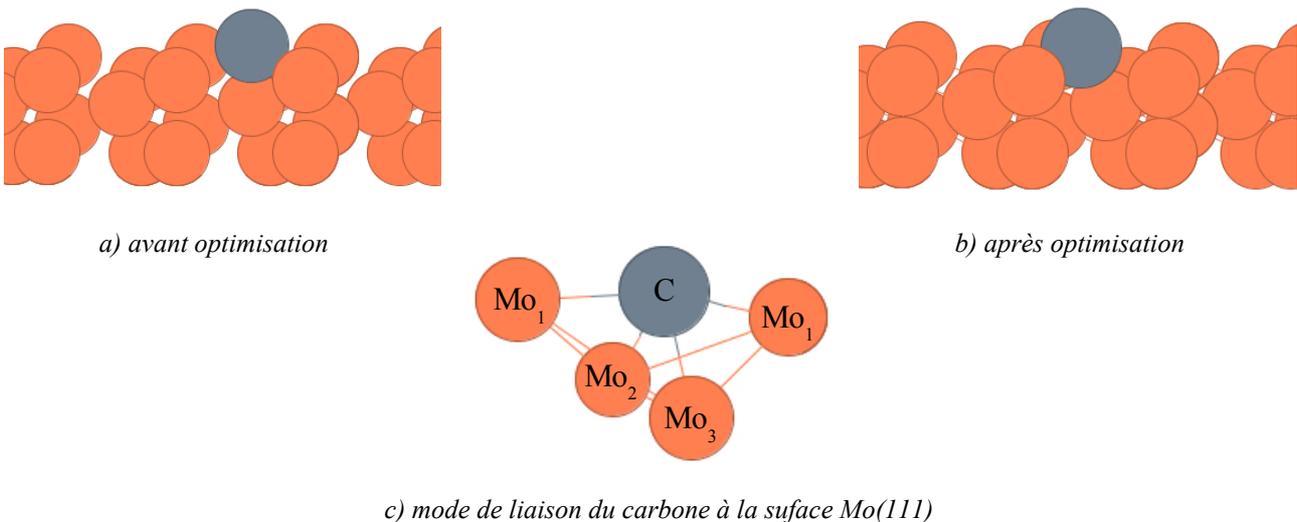


Figure 19. Représentation d'un détail de la maille p(6x1)-C Mo(111) a) avant et b) après optimisation et mode de liaison du carbone à la surface.

Contrairement à la surface précédente, le carbone s'insère dans la structure métallique pour donner un mode de coordination de 4 avec les atomes situés immédiatement en dessous (Figure 19 c). Dans cette configuration, les distances de liaisons sont de 2,11 Å (Mo₃-C), 2,12 Å (Mo₂-C) et 2,25 Å (Mo₁-C). L'ajout d'un atome de carbone favorise comme précédemment une relaxation du molybdène vers ses positions massiques (Tableau 18) et la contraction des couches observée pour la surface nue est compensée par cet ajout.

Tableau 18. Déplacements perpendiculaires Δ_{ij} (%) et écart relatif δ_i par rapport aux positions du molybdène c.c. et par rapport à la surface 110 p1x1.

p(6x1)-C Mo(111)			
référence	Δ_{12} (%)	Δ_{23} (%)	Δ_{34} (%)
Mo c.c.	3,5	-1,1	-0,3
Mo(110)	17,1	16,2	16,4
	δ_1 (%)	δ_2 (%)	δ_3 (%)
Mo c.c.	0,5	-0,5	-0,2

Pour la structure Mo(111) p(6x1), l'énergie de liaison calculée est de -0,18 eV : la réaction de dépôt de carbone est légèrement endothermique par rapport au carbone diamant. L'atome de carbone est coordonné à quatre atomes de molybdène, deux de surface et deux de sous-couche dans la structure 111. Ce mode de coordination est analogue à celui décrit dans la structure 110. D'ailleurs, les énergies associées sont voisines pour ces deux structures. Notons que seule la surface p(6x1) avec $\tau_c=1/6$ est caractérisée par diffraction électronique AES/LEED [32].

II.4. Conclusion générale sur les surfaces carburées

La formation de carbures de molybdène a un effet stabilisateur sur la surface, par rapport à la surface de métal nue. Le carbone sature les liaisons pendantes de la surface métallique : le molybdène se relaxe dans les positions du massif que quelle que soit la surface carburée considérée.

Pour les structures (100) carburées, différents taux de couverture en carbone conduisent à de différentes reconstructions. Une étude expérimentale de spectroscopie électronique Auger (AES) sous ultra-vide qui attribuait à $c(2 \times 2)$ -C une enthalpie de ségrégation du carbone de -68 kJ.mol^{-1} contre -47 kJ.mol^{-1} pour une surface $p(1 \times 1)$ [35]. De part les paramètres structuraux et énergétiques très proches pour $c(2 \times 2)$ -C et $c(6\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ (la surface doublée de $c(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -C), les auteurs ont émis l'hypothèse que les deux enthalpies sont identiques.

Nous avons obtenu un modèle des surfaces de molybdène carburées qui semble être en adéquation avec les différentes données expérimentales existantes. Voyons maintenant si son activité et sa réactivité seront comparables à celles attendues vis-à-vis de l'adsorption d'une molécule sonde : le monoxyde de carbone.

PARTIE II - CHAPITRE III.

L'ADSORPTION DU MONOXYDE DE CARBONE

III.1. Contexte bibliographique

L'adsorption de monoxyde de carbone sur une surface de métal de transition carburé a fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques [40]. L'étude de l'adsorption de CO se révèle d'une importance capitale au niveau fondamental pour l'étude de la structure électronique, des modes de liaison et de l'effet donneur/accepteur de la surface et au niveau applicatif dans des réactions aussi diverses que la synthèse d'oléfine et d'alcools par hydrogénation [41], la synthèse Fischer-Tropsch [42], ainsi que dans l'interaction CO/NO importante en de-NO_x [43]. Les carbures et nitrures de métaux de transition de la colonne 4 à la colonne 6 ont fait l'objet d'une attention particulière depuis que leur similitude avec les métaux nobles a été mise en évidence [1, 44]. Leur activité similaire (ou supérieure) en font des catalyseurs de remplacement de choix car ils sont moins onéreux et présentent de meilleures résistances au soufre et à la température [44].

Vis-à-vis du CO, les surfaces de molybdène sont connues pour posséder des comportements différents selon qu'elles sont carburées ou non : alors que CO se dissocie sur une surface de molybdène 100 ou 110 nue, il peut être adsorbé sur une surface carburée (100) [45] ou (110) [16].

La nature de la liaison métal – CO sur une surface métallique s'apparente à celle d'une liaison avec un complexe organométallique. Elle est décrite par le modèle de Chatt-Dewar-Duncanson [46, 47], dont un modèle simplifié est représenté à la Figure 20. D'après ce modèle, la liaison s'effectue par une donation électronique de l'orbitale σ de CO vers l'orbitale vacante d du métal et par la donation retour depuis les orbitales d occupées vers les orbitales π^*_{CO} antiliantes. Ces effets expliquent l'élongation de la liaison CO : lors de la complexation une orbitale liante de CO est appauvrie en électrons et une orbitale antiliante CO est partiellement occupée. Ce modèle est aujourd'hui largement utilisé et a été étendu à d'autres molécules insaturées comme NO, N₂ et les molécules oléfiniques. Cependant, ce modèle n'explique que les modes perpendiculaires à la surface μ_n -CO. Ainsi Zaera et coll. par une étude HREELS [48] reportèrent pour la première fois une fréquence de vibration "anormalement basse" pour l'adsorption de CO sur une surface de Mo(100), correspondant à un mode de liaison nouveau : le mode *side-on* où un CO est adsorbé parallèlement à la surface. Les mêmes fréquences furent ensuite observées par Colaianni et coll. [49] sur la surface Mo(110) et attribuées au mode de liaison *side-on*. Les fréquences de vibration obtenues pour ce mode sont caractérisés par 2 modes d'étirement à 1065 et 1235 cm⁻¹ pour la surface 100 et

1130 et 1345 cm^{-1} pour la surface 110. Ces fréquences ne sont observées qu'à faible couverture en CO et faible température (<230K et 120 K pour les surfaces 100 et 110) et sont considérées par les deux auteurs comme un précurseur à la dissociation de CO.

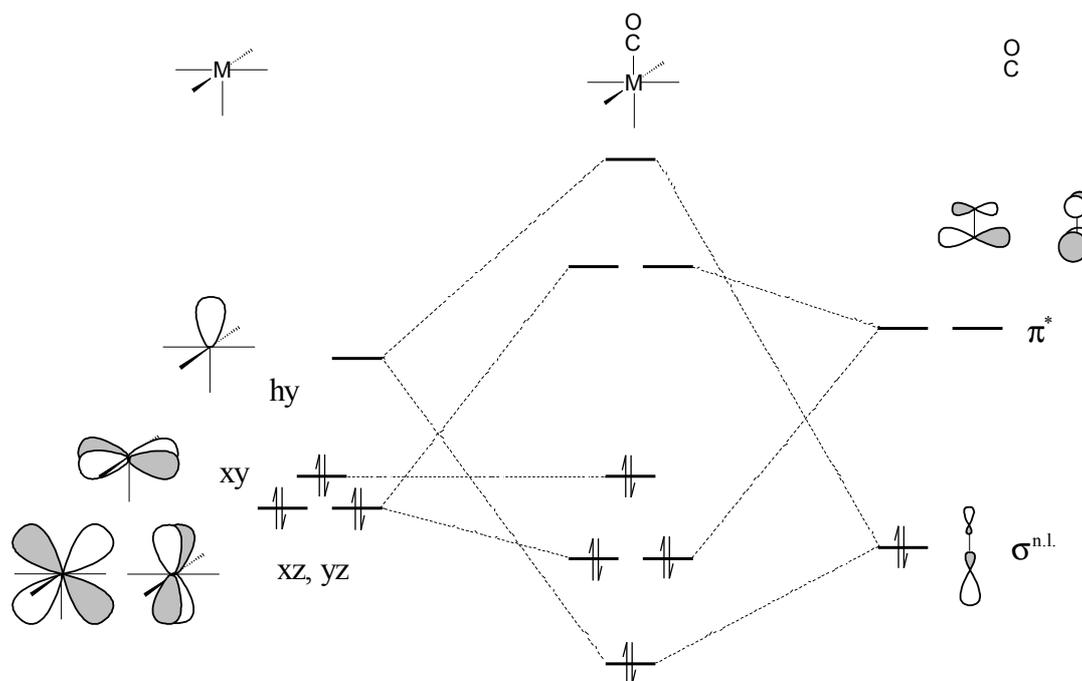


Figure 20. Diagramme d'interaction orbitale métal – CO, comme proposé par le modèle Chatt-Dewar-Duncanson et repris de la réf. [19].

La seule surface carburée à avoir fait l'objet d'études expérimentales des modes de vibration de CO est la surface 110. La seule étude d'adsorption de CO sur une surface 100 est une étude réalisée par Ko et coll. [45] mais elle ne contient malheureusement pas d'étude vibrationnelle. Cependant, quelle que soit la surface considérée, l'ajout de carbone sur la surface de molybdène semble avoir des conséquences importantes sur la dissociation de CO : le taux de molécules dissociées diminuerait d'environ 80% sur une surface 110.

La surface de molybdène 110 carburée a tout d'abord fait l'objet d'une étude IRAS [18] à trois températures et couverture en CO. Frühberger et coll. réalisent par la suite une étude HREEL/AES où ils analysent l'effet de la couverture en carbone sur l'adsorption de CO. Les résultats de ces études sont résumés au Tableau 19. Du fait du manque de valeurs expérimentales sur des surfaces carburées autre que la 110, nous avons restreint notre étude à l'étude de l'adsorption

de CO sur cette surface. De plus, une étude empirique (Tableau 19) de de la Cruz et Sheppard [50] a montré que ces fréquences varient assez peu avec le modèle étudié : l'étude des différents modes de liaison et modes de vibration sont d'après cette relation empirique transférables d'un métal à un autre, comme une extension du modèle de Chatt-Dewar-Duncanson.

Tableau 19. Fréquences de vibration expérimentales (cm^{-1}) obtenues dans la littérature pour les surface de molybdène nues, carburées et de Mo_2C .

générique [50]	Mo(100)	Mo(110)	C/Mo(110)	α - Mo_2C	β - Mo_2C	α - Mo_2C théo.
	~2100 ^a			2127 ^f 2163-2196 ^g 2178 ^h		2122-2146 ⁱ 2164-2185 ^j
2050-2075 M-CO	~2100 ^a	2055 ^b 2033 ^c 2031 ^c	2085 ^c	2055-2079 ^f 2054-2071 ^g 2060 ^h	2057-2072 ^e 2062 ^e	2064 ^j
		1970 ^b 2004 ^c 2014 ^c	2015 ^d	2018 ^g		1948-1972 ⁱ
1870 M ₂ -CO		1920 ^b 1888 ^c	1850 ^d			
1800 M ₃ -CO		1830 ^d				1773 ^j
1730 M-CO·M'						1728-1731 ⁱ
1450 M ₃ -CO/M'		~1500 ^b 1475 ^d				
1380 M-CO/2M' M ₃ -CO·M'	1235 ^a	1345 ^b 1315 ^d				
	1065 ^a	1130 ^b 1140 ^d	1150 ^d			

expérimentales : ^a réf. 48, ^b réf. 49, ^c réf. 18, ^d réf. 16, ^e réf. 43, ^f réf. 51, ^g réf. 52, ^h réf. 6

théoriques : ⁱ réf. 21 à faible couverture en CO, ^j réf. idem à saturation (la plage de valeur correspond à la couverture en atomes de carbone).

III.2. Modèle de surface

Comme nous l'avons vu précédemment, la littérature montre qu'il n'existe qu'une seule surface de molybdène carburée pour la face 110 : la surface $p(4 \times 4)\text{-C Mo}(110)$ [53,1]. Pour représenter cette surface carburée, nous avons utilisé une surface plus petite la $p(3 \times 2)\text{-C Mo}(110)$. Elle présente des caractéristiques similaires à la maille réelle et nous permet de réduire le nombre d'atomes à étudier (la maille $p4 \times 4$ contient déjà 81 atomes).

L'adsorption du monoxyde de carbone a été simulée à partir de plusieurs géométries initiales (exemples à la Figure 21), pour plusieurs sites possibles d'adsorption. Après minimisation, seuls cinq types de géométries finales ont été observés sur notre surface de départ $p(3 \times 2)\text{-C Mo}(110)$:

- ✓ CO se combine avec le carbone de surface pour donner une espèce de type $\text{C}=\text{C}=\text{O}$;
- ✓ CO s'adsorbe linéairement sur la surface, au dessus d'un atome de molybdène ;
- ✓ CO s'adsorbe sur la surface en se coordinant à plusieurs atomes de molybdène ;
- ✓ CO s'adsorbe parallèlement à la surface ;
- ✓ CO se dissocie en carbone et oxygène atomique.

Pour chacun de ces modes d'adsorption, une étude de la structure et de la stabilité a été réalisée en même temps qu'une étude des fréquences de vibration.

Afin de diminuer les écarts entre valeurs théoriques et valeur expérimentales, les fréquences de vibration obtenues ont été corrigées d'un terme constant correspondant à l'écart entre la valeur théorique obtenue pour le monoxyde de carbone seul (2117 cm^{-1}) et sa valeur expérimentale (2145 cm^{-1}), soit une correction de 28 cm^{-1} . Cette correction prend en compte les erreurs inhérentes à la méthode de calcul (anharmonicité, type de fonction, *etc*).

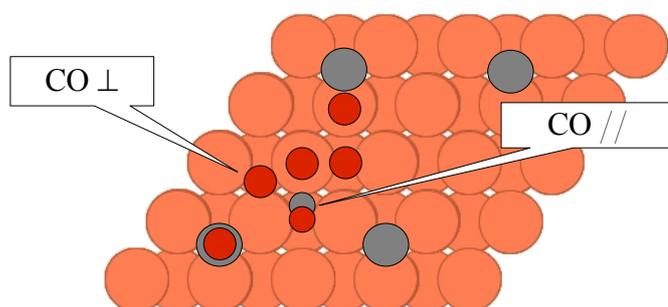


Figure 21. Représentation d'un exemple des cinq différents sites d'adsorption du monoxyde de carbone sur la surface $\text{Mo}(110)$. \perp signifie que la géométrie de départ avant optimisation est perpendiculaire à la surface et $//$ signifie que CO était parallèle à la surface.

III.3. Les différents modes d'adsorption

III.3.1. Modes 'on top'

D'après la littérature, CO peut s'adsorber perpendiculairement à la surface au dessus d'un atome de molybdène. Frühberger et coll. [16] observent un mode *on-top* où CO est incliné sur la surface p(4x4)-C Mo(110). Ce mode d'adsorption se traduit par une fréquence de vibration de CO de l'ordre de 1970~1991 cm^{-1} .

Les géométries d'adsorption à l'équilibre sont présentées à la Figure 22* pour l'adsorption d'une molécule de CO. Comme attendu, l'inclinaison de CO par rapport à la surface $\alpha(\text{surf},\text{CO})$ est d'autant plus forte que CO est proche d'un atome de carbone. Dans tous les cas, les distances Mo-C(CO) et C-O sont proches. On peut donc caractériser ce mode par ces distances : Mo-C 2,03 Å et C-O 1,17 Å. L'adsorption de CO sur un atome de molybdène adjacent au carbone se traduit par un déplacement de ce dernier en μ_4 ($d_{\text{MoCsurf}} = 2,00 \text{ \AA} ; 2,36 \text{ \AA}$), ce qui n'est pas le cas avec une adsorption sur un atome de molybdène éloigné (Figure 22 milieu).

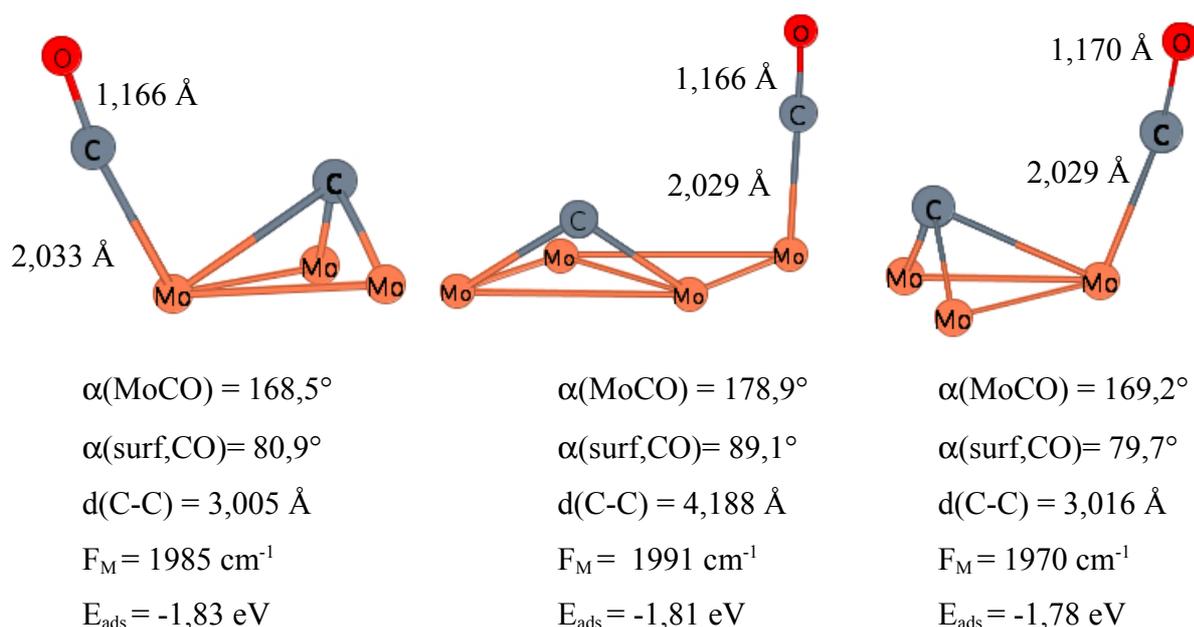
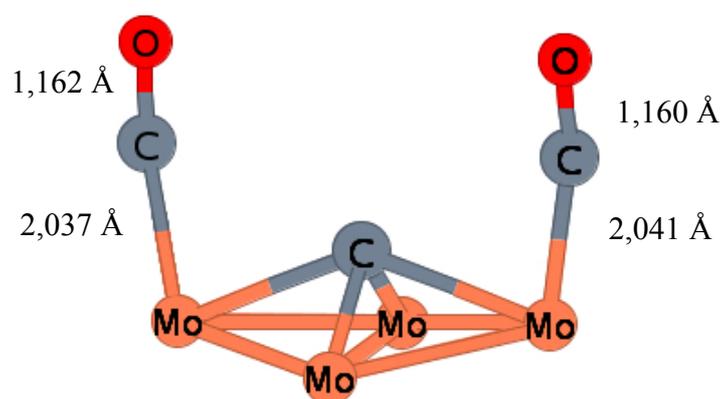


Figure 22. Représentation de l'adsorption de CO selon le mode 'on-top', F_M représente la fréquence de plus haute intensité et E_{ads} l'énergie d'adsorption de CO.

* Après la convergence en énergie, on note comme précédemment que le critère énergétique de $5 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ donne une convergence en géométrie bien inférieure à notre exigence ($0,01 \text{ \AA}$). Cependant, la recherche d'une grille optimale pour ces calculs d'adsorption n'a pas été entreprise systématiquement, le jeu de points k déterminé pour la surface carburée avant ajout de CO est considéré comme suffisant pour le système Mo/C + CO.

Les fréquences de vibrations de l'ordre de 2000 cm^{-1} ont été observées à de faibles taux de couverture sur la surface Mo(110) nue [18], mais le mode d'adsorption 'on-top' est associé expérimentalement à une fréquence de vibration de 2014 cm^{-1} pour de plus grandes couvertures en CO dans la même étude et à une fréquence de 2015 cm^{-1} dans l'étude HREELS [16] sur la surface carburée. Nos valeurs sont inférieures de 45 à 24 cm^{-1} des valeurs expérimentales, aussi l'adsorption de plusieurs molécules de CO est étudiée.

Sur la Figure 23 est représentée la géométrie à l'équilibre d'une double adsorption de CO de part et d'autre d'un atome de carbone. On note que les distances Mo-C(CO) et C-O ont augmenté de façon peu significative malgré la présence du carbone. La fréquence de vibration par contre présente une hausse importante $+70\pm 10\text{ cm}^{-1}$ par rapport à une seule molécule de CO adsorbée.



$$\alpha(\text{MoCO}) = 168,5^\circ$$

$$\alpha(\text{surf,CO}) = 75,8^\circ$$

$$d(\text{C-Csurf}) = 2,778\text{ \AA}$$

$$\alpha(\text{MoCO}) = 169,2^\circ$$

$$\alpha(\text{surf,CO}) = 76,7^\circ$$

$$d(\text{C-Csurf}) = 2,808\text{ \AA}$$

$$F_M = 2047\text{ cm}^{-1}$$

$$E_{\text{ads}} = -3,15\text{ eV} / 2\text{ CO}$$

Figure 23. Représentation de l'adsorption de deux molécules de CO selon le mode 'on-top'

L'adsorption de deux molécules de CO sur la surface p(3x2)-C Mo(110) – et donc *a priori* sur une surface p4x4 – correspond à un faible taux de couverture ($\tau_{\text{CO}} \sim 1/6$). La fréquence de 2085 cm^{-1} rapportée par He et coll. correspond à une couverture importante en CO, et elle fut attribuée à des îlots de CO adsorbés en position *on-top*. Dans la plupart des études sur les carbures α et β -Mo₂C, on retrouve la plage de fréquence ~ 2050 - 2080 cm^{-1} correspondant respectivement à un faible et fort taux de couverture (Tableau 19).

III.3.2. Modes de coordinances supérieures.

Toujours d'après la littérature, CO peut aussi se lier à la surface dans une position de type 'bridge' ou μ_3 (CO coordonné respectivement à deux et trois atomes de molybdène). En partant d'une géométrie initiale où la molécule de CO est perpendiculaire à la surface au dessus d'un site d'ordre 2 ou 3, on obtient comme précédemment une inclinaison du CO vis-à-vis de la surface caractérisée par l'angle $\alpha(\text{surf},\text{CO})$. Cette adsorption est caractérisée dans notre étude par des fréquences de vibration de CO de 1828, 1866 et 1867 cm^{-1} (Figure 24).

Les géométries d'adsorption à l'équilibre sont décrites à la Figure 24. Comme pour l'adsorption 'on-top', les modes μ_3 et μ_2 sont caractérisés par des distances de liaison Mo-C(CO) et C-O très proches : 1,185 Å et 2,031 Å. Comme précédemment, l'adsorption sur un atome de molybdène adjacent au carbone de surface provoque un déplacement de ce dernier vers une position μ_4 ($d_{\text{MoCsurf}} = 2,00 \text{ Å} ; 2,30 \text{ Å} ; 2,51 \text{ Å}$), ce qui n'est pas le cas avec une adsorption plus éloignée (Figure 24 droite).

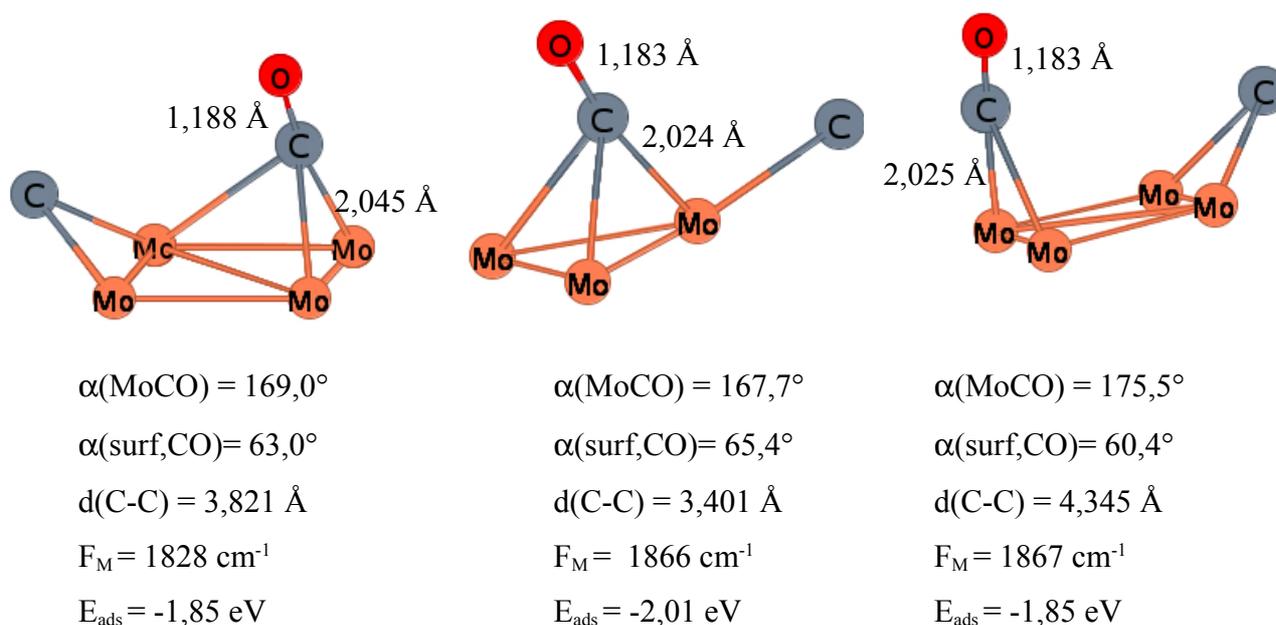


Figure 24. Représentation de l'adsorption de CO, F_M représente la fréquence de plus haute intensité et E_{ads} l'énergie d'adsorption de CO.

Les fréquences de vibration observées dans les études sur les surfaces de Mo 110 nue et carburée varient de 1830 (μ_3) à 1850~1888 cm^{-1} (μ_3 ou *bridge*) ce qui correspond bien à nos valeurs. Notre faible taux de couverture ($\tau_{\text{CO}} = 1/12$) indique que les adsorptions multiples sont plutôt du type précédent (*on-top*).

III.3.3. Modes 'side on'

Les modes d'adsorption de type 'side on' correspondent à une adsorption du monoxyde de carbone parallèle à la surface. Ce mode a été observé pour la première fois par Zaera et coll. qui démontrèrent expérimentalement que ce mode était un précurseur à la dissociation moléculaire de CO [48]. Ces adsorptions sont caractérisées par des fréquences de vibration de 1300 à 1500 cm^{-1} . Sur la surface p(4x4)-C Mo(110) les valeurs calculées sont de 1213 et 1472 cm^{-1} .

Les géométries optimisées sont représentées à la Figure 25. Ce mode est caractérisé pas des longueurs de liaison C-O très supérieures à la normale : 1,319 Å et 1,261 Å, dues au recouvrement inhabituel des orbitales anti-liantes π^* . La distance C-Mo reste toutefois inférieure à la distance Mo-O (2,02 Å vs. 2,26 Å et 2,40 Å pour les modes à 1213 et 1472 cm^{-1}).

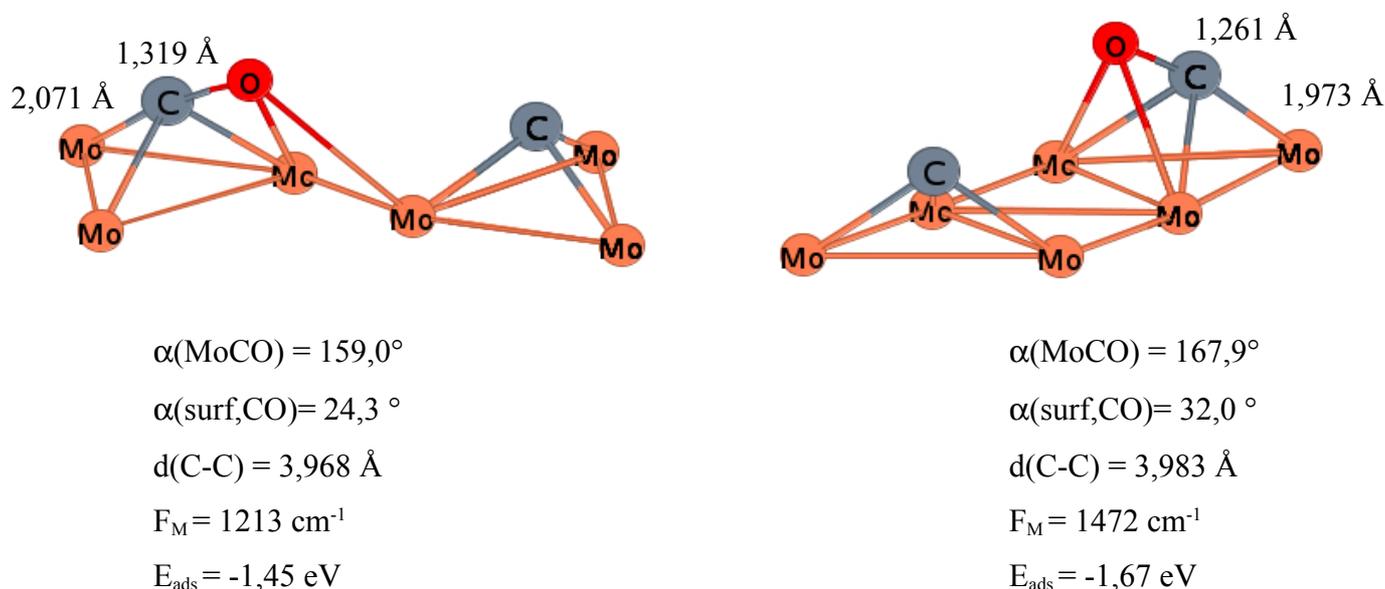


Figure 25. Représentation de l'adsorption de CO selon le mode 'side-on', F_M représente la fréquence de plus haute intensité et E_{ads} l'énergie d'adsorption de CO.

L'attribution des pics expérimentaux donne des valeurs de ν_{CO} de 1315~1345 et 1475~1500 pour une surface de molybdène 110 nue. La disparition de ces pics pour des surfaces carburées 100 a été remarquée par Ko et coll. [45]. Ils ont corrélé cette disparition avec la diminution du taux de dissociation en postulant que le carbone de surface, à fort taux de couverture en CO, se déplaçait pour occuper les sites d'ordre 4 nécessaires à ce mode d'adsorption et donc à la dissociation.

III.3.4. Modes 'CCO'

CO peut également s'adsorber sur l'atome de carbone en formant le système triatomique CCO. Cette adsorption se traduit par une fréquence proche de celle d'un cétène (2100 cm^{-1}). Bien que la forme linéaire perpendiculaire à la surface soit plus stable ($E_{\text{ads}} = -1,97 \text{ eV}$) nous avons pu localiser d'autres formes.

Les géométries à l'équilibre sont représentées ci-dessous à la Figure 26. Ces trois modes sont caractérisés par une distance de liaison $C_{\text{surf}}\text{-C}(\text{CO})$ de $1,34 \pm 0,04 \text{ \AA}$, cependant leur mode de vibration diffère selon que le CO est adsorbé perpendiculairement (2140 cm^{-1}), incliné par rapport à la surface (2034 cm^{-1}) ou parallèlement à la surface (1420 cm^{-1}). La distance de liaison C-O augmente comme précédemment à mesure que CO se rapproche d'une position parallèle à la surface ($\alpha(\text{surf},\text{CO})$ tend vers 0°).

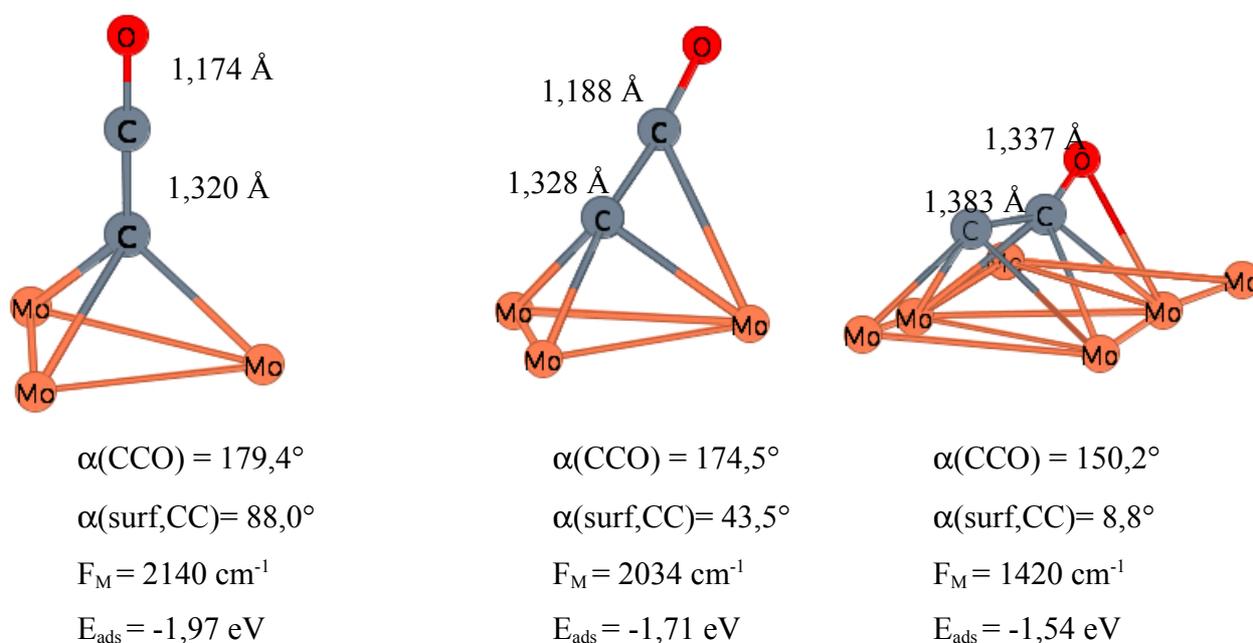


Figure 26. Représentation de l'adsorption de CO selon le mode 'CCO', F_M indique la fréquence de plus haute intensité et E_{ads} l'énergie d'adsorption de CO.

Les fréquences d'adsorption supérieures à 2015 cm^{-1} n'ont pas à notre connaissance été observées par l'étude HREEL sur la surface de $p(4 \times 4)\text{-C Mo}(100)$ [16]. Dans l'étude IRAS [18], He et col. attribuent une fréquence de 2085 cm^{-1} à une adsorption 'on-top' à fort taux de couverture en CO, bien que nous ayons vu que cette fréquence peut aussi correspondre à une adsorption de CO inclinée sur le carbone de surface. Sur les carbures $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$, ces fréquences sont observées dans la plage $2127\text{--}2178 \text{ cm}^{-1}$. Une énergie d'adsorption de $1,97 \text{ eV}$ a été calculée sur $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}(0001)$ théoriquement au niveau DFT GGA-PBE pour le même mode d'adsorption CCO [54].

III.3.5. Discussion et conclusion

En considérant tous les modes d'adsorption que nous avons étudiés, pondérés par leur énergies d'adsorption relatives, nous avons pu simuler une partie du spectre IR et le comparer avec le spectre expérimental HREEL d'une surface de Mo(110) nue et carburée exposée au CO [1]. Il ne s'agit pas de reconstituer le spectre intégralement mais d'indiquer certaines valeurs caractéristiques de l'adsorption de CO sur une surface de p4x4-C Mo(110). Cette simulation est présentée à la Figure 27. L'accord entre les valeurs des fréquences de vibrations expérimentales et théoriques indique que la modélisation de la surface nue et carburée est réaliste.

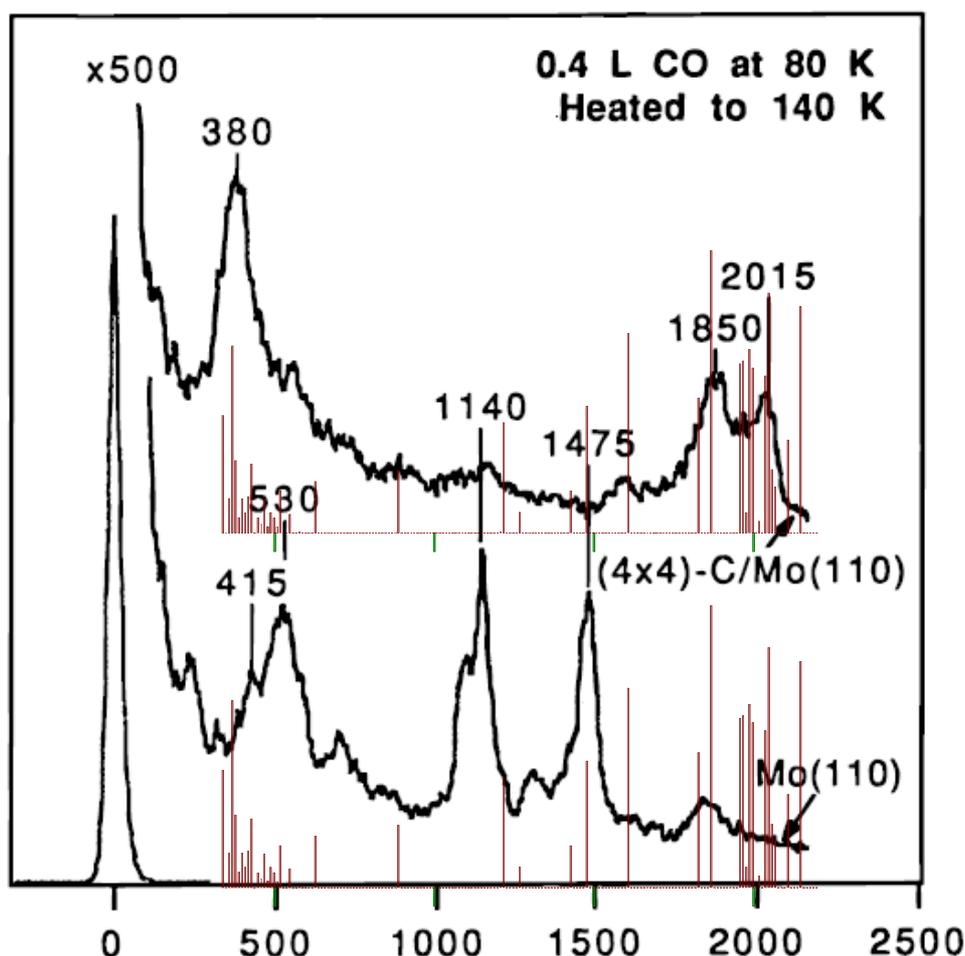


Figure 27. Comparaison entre le spectre expérimental HREEL (high-resolution electron energy loss spectroscopy) d'une surface de Mo(110) nue et carburée exposé à 0,4 L ($1L = 1.10^{-6}$ Torr.s) de CO à 80 K puis chauffé à 140 K (Figure 13 de la référence 1) en noir et les valeurs théoriques des modes de vibrations obtenues au niveau US-GGA PW91 (en rouge). Les intensités théoriques sont pondérées par l'énergie d'adsorption en première approximation.

Les fréquences de vibrations correspondant à une adsorption de CO éloigné d'un atome de carbone concordent avec celles observées sur la surface de molybdène nue. Les modes '*side-on*' à 1210 et 1470 cm^{-1} sont observées sur la surface de molybdène nue. Pour la surface carbonée, ces modes ne sont plus présents qu'à l'état de trace. Ceci est en accord avec d'autres observations expérimentales [16] qui notent que l'adsorption de CO est plus faible sur Mo(110)-C que sur Mo(110). De plus, la quantité de CO qui se dissocie sur la surface nue est beaucoup plus importante que sur la surface carburée, la dissociation devant passer par une forme '*side-on*' comme l'ont démontré expérimentalement Colainni et coll. [49]. On note donc logiquement une augmentation des formes de type *bridge* et μ_3 pour la surface carburée ainsi que l'apparition des formes *on-top*. Le mode d'adsorption à 1140~1150 cm^{-1} correspondrait à l'adsorption d'une molécule de CO sur une surface de molybdène nue en mode *side-on*. Ce mode est toujours présent pour la surface carburée ce qui explique que la dissociation, même si elle est plus faible, a toujours lieu.

Si on excepte les intensités relatives des pics, on obtient une bonne description de la surface carburée ainsi que de sa réactivité. Les fréquences de vibrations, les valeurs des intensités relatives à un mode d'adsorption ainsi que l'énergie d'adsorption sont présentés au Tableau 20.

En définitive, nos valeurs sont corrélées avec la loi empirique de la Cruz et Sheppard [50], pour une adsorption sur le molybdène de la surface carburée. Bien sûr, on obtient une toute autre relation lorsque l'adsorption a lieu sur un atome de carbone, ce qui démontre la nature différente de cette liaison.

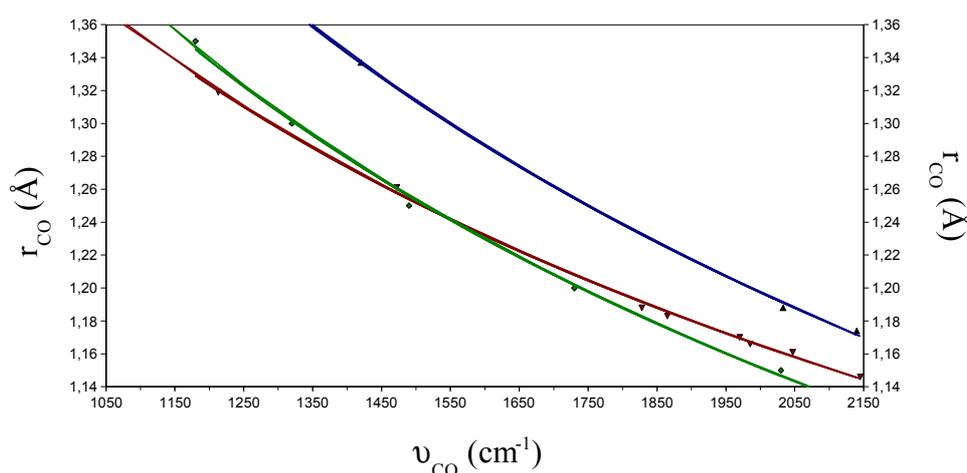


Figure 28. Représentation de la variation de la distance de liaison en fonction de la fréquence de vibration. En vert, la courbe empirique obtenue par de la Cruz et Sheppard [50], en rouge les valeurs que nous obtenons pour une adsorption Mo_x-CO sur la surface carburée et en bleu les valeurs obtenues pour les modes d'adsorption CCO.

Tableau 20. Récapitulatif des fréquences d'adsorption, des intensités relatives et des énergies d'adsorption.

mode d'adsorption	fréquence	intensité relative	mode d'adsorption	fréquence	intensité relative	
cco fig. 26. gauche $E_{\text{ads}} = -1,97 \text{ eV}$	2140,48	100	on top fig. 23 $E_{\text{ads}} = -3,15 \text{ eV} / 2\text{CO}$	2046,87	100	
	1265,83	9,18		1976,59	11,01	
	620,55	0,56		456,98	4,62	
	578,26	0,44		446,76	2,27	
	388,28	0,03		410,48	3,27	
	311,88	3,92		397,13	0,42	
cco fig. 26 milieu $E_{\text{ads}} = -1,71 \text{ eV}$	2033,6	100	μ_3 fig. 24 gauche $E_{\text{ads}} = -1,85 \text{ eV}$	366,32	7,4	
	1204,93	0,5		358,59	4,47	
	548,64	5,64		1828,48	100	
	510,73	26,64		418,69	5,27	
	399,59	10,36		399,03	2,1	
	358,7	5,14		336,8	9,74	
cco fig. 26 droite $E_{\text{ads}} = -1,54 \text{ eV}$	1420,46	59,13	μ_3 fig. 24 milieu $E_{\text{ads}} = -2,01 \text{ eV}$	1865,86	100	
	880,32	88,27		447,74	2,05	
	627,64	70,92		397,72	1,55	
	463,2	36,39		356,39	12,69	
	407,08	24,12		μ_2 fig. 24 droite $E_{\text{ads}} = -1,85 \text{ eV}$	1866,52	100
	375,19	41,49			440,11	5,49
on top fig. 22 gauche $E_{\text{ads}} = -1,83 \text{ eV}$	323,55	100	395,17	8,53		
	1985,34	100	376,71	7,34		
	496,47	8,77	side-on fig. 25 gauche $E_{\text{ads}} = -1,45 \text{ eV}$	1213,28	88,14	
415,8	1,27	544,89		7,81		
387,69	8,94	418,69		16,67		
on top fig. 22 milieu $E_{\text{ads}} = -1,81 \text{ eV}$	1991,1	100	365,67	100		
	484,91	11,67	side-on fig. 25 droite $E_{\text{ads}} = -1,67 \text{ eV}$	1471,74	100	
	403,68	0,67		502,55	4,73	
367,69	0,39	422,76		52,74		
CO seul	2145	100	368,36	37,46		
on top fig. 22 droite $E_{\text{ads}} = -1,78 \text{ eV}$	1969,89	100				
	464,27	4,56				
	407,5	1,07				
	374,47	9,33				

PARTIE II - RÉFÉRENCES

- [1] J. G. Chen, *Chem. Rev.*, **96** 1477 (1996).
- [2] H. H. Hwu, J. G. Chen, *Chem. Rev.*, **105** 185 (2005).
- [3] L. Volpe, M. Boudart, *J. Phys. Chem.*, **90** 487 (1986).
- [4] L. Volpe, M. Boudart, *J. Solid State Chem.*, **59** 332 (1985).
- [5] H. Abe, A. T. Bell, *Catal. Lett.*, **18** 1 (1993).
- [6] P. A. Aegerter, W. W. C. Quigley, G. J. Simpson, D. D. Ziegler, J. W. Logan, K. R. McCrea, S. Glazier, M. E. Bussel, *J. Catal.*, **164** 109 (1996).
- [7] C. W. Colling, L. T. Thompson, *J. Catal.*, **146** 193 (1994).
- [8] CONSEIL DES MINISTRES, Conférence Européenne des Ministres des Transports, "Carburants sans soufre", 21 Juin 2001.
- [9] G. Frapper, M. Péliissier, J. Hafner, *J. Phys. Chem B*, **104** 11972 (2000).
- [10] P. Liu, J. A. Rodriguez, *J. Chem. Phys.*, **120** 5414 (2004).
- [11] J. G. Chen, B. Frühberger, M. D. Weisel, J. E. Baumgartner, B. D. DeVries, "The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides", Blackie Academic and Professional: Glasgow, 1996.
- [12] D. G. Kelly, R. F. Lin, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, **224** 97 (1989).
- [13] R. S. Daley, T. E. Felter, M. L. Hildner, P. J. Estrup, *Phys. Rev. Lett.*, **70** 1295 (1993).
- [14] J. G. Che & C. T. Chan, W-E. Jian & T. C. Leung, *Phys. Rev. B*, **57** 1875 (1998).
- [15] E. V. Rut'kov, A. Y. Tontegode, M. M. Usufov, N. R. Gall, *App. Surf. Sci.*, **78** 179 (1994).
- [16] B. Frühberger, J. G. Chen, *Surf. Sci.*, **342** 38 (1995).
- [17] Une liste détaillée de l'ensemble des expériences sur les différentes surface de Mo-C peut être trouvée à la page 190 de la réf. [2].
- [18] J. W. He, W. K. Kuhn, D. W. Goodman, *Surf. Sci.*, **262** 351 (1992).
- [19] F. Zaera, *Progress in Surface Science*, **69** 1 (2001).
- [20] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements, 2nd Edition", p. 1108, 1998.
- [21] G. Farault, M. Péliissier, G. Frapper, Poster 8-11, July 2002, SFC Eurochem 2002.
- [22] V. Ledentu, thèse ENS Lyon (1999).
- [23] L. J. Clarke, *Surf. Sci.*, **91** 131 (1980).
- [24] M. Altmann, J. W. Chung, P. J. Estrup, J. M. Kosterlitz, J. Prybyla, D. Sahu, S. C. Ying, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5** 1045 (1987).
- [25] T. Madeley, J. Guan, C. H. Nien, C. Z. Dong, H. S. Tao, R. A. Campbell, *Surf. Sci. Rev. Lett.*, **3** 1315 (1996).
- [26] M. Methfessel, D. Henning, and M. Scheffer, *Phys. Rev. B*, **46** 4816 (1992).

- [27] W. R. Tyson and W. A. Miller, *Surf. Sci.*, **62** 267 (1977).
- [28] A. R. Miedema, Z. Metallkd, *Surf. Sci.*, **69** 287 (1978).
- [29] G. Wulff, Z. Krist, *Mineral*, **34** 449 (1901).
- [30] T. Vystavel, S. A. Koch, G. Palasantzas, J. Th. M. De Hossonb, *Appl. Phys. Lett.*, **86** 113113 (2005).
- [31] D. Jentz, S. Rizzi, A. Barbieri, D. Kelly, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, **329** 14 (1995).
- [32] S. H. Overbury, *Surf. Sci.*, **184** 319 (1987).
- [33] Réf. [20] pp. 275-278.
- [34] K. Reuter, M. Scheffler, *Appl. Phys. A*, **78** 793 (2004).
- [35] W. Arabczyk, U. Narkiewicz, *Surf. Sci.*, **352-354** 223 (1996).
- [36] C. Uebing, *Progress in Solid State Chemistry*, **26** 155 (1998).
- [37] C. Uebing, *Phys. Rev. B*, **50** 12138 (1992).
- [38] C. Uebing, *Surf. Sci.*, **313** 365 (1994).
- [39] R. Hoffmann, "*Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*", VHC, New York, 1998.
- [40] Voir la revue [2] pp. 192-194 et réf. associées.
- [41] G. S. Ranhotra, A. T. Bell, J. A. Reimer, *J. Catal.*, **108** 40 (1987).
- [42] A. Ekstrom, J. Lapszewicz, *J. Phys. Chem.*, **88** 4577 (1984).
- [43] J. Wang, M. Castonguay, J. Deng, P. H. McBreen, *Surf. Sci.*, **374** 197 (1997).
- [44] S. T. Oyama, *Catal. Today*, **15** 179 (1992).
- [45] E. I. Ko, R. J. Madix, *Surf. Sci.*, **109** 221 (1981).
- [46] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **18** C79 (1951).
- [47] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, 2929 (1953).
- [48] F. Zaera, E. Kollin, J. L. Gland, *Chem. Phys. Lett.*, **121** 464 (1985).
- [49] M. L. Colaianni, J. G. Chen, W. H. Weinberg, J. T. Yates Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **114** 3735 (1992).
- [50] C. de la Cruz, N. Sheppard, *J. Molec. Struct.*, **224** 141 (1990).
- [51] J. Raskó, J. Kiss, *Appl. Catal. A*, **253** 427 (2003).
- [52] W. Wu, Z. Wu, C. Liang, X. Chen, P. Ying, C. Li, *J. Phys. Chem. B*, **107** 7088 (2003).
- [53] M. B. Young, A. J. Slavin, *Surf. Sci.*, **245** 56 (1991).
- [54] J. Ren, C. F. Huo, J. Wang, Y. W. Li, H. Jiao, *Surf. Sci.*, **596** 212 (2005).

PARTIE III :

FONCTIONNALISATION D'UNE SURFACE
CARBONÉE PAR UN MÉTAL DE TRANSITION
ET ACTIVATION DU DIHYDROGÈNE

Les supports carbonés tels que le noir de carbone sont largement utilisés en catalyse hétérogène : dépôt d'agrégats métalliques par la méthode d'imprégnation, échange cationique, nano-agrégats d'oxydes [1], *etc.* Qu'en est-il des autres variétés allotropiques du carbone ? Parmi ces allotropes, le graphite, les nanotubes de carbones, les fullerènes présentent des surfaces bien caractérisées, constituées de cycles à cinq ou six chaînons, voire les deux dans le cas du buckminsterfullerène C₆₀. Elles offrent une diversité structurale propre à éveiller l'imagination du chimiste en quête de nouveaux matériaux catalytiques. L'analogie est immédiate entre les motifs de pavage C₆ et le benzène C₆H₆ et C₅ et le cyclopentadiényle C₅H₅ : le pont avec la catalyse homogène organométallique devient naturel. Ainsi, la fonctionnalisation de ces surfaces par des substituants organiques et inorganiques insaturés, par des atomes de métal de transition isolés ou en amas ou par des fragments organométalliques ML_n peut être un exercice conceptuel fascinant pour le chimiste. Cette étape imaginaire a été franchie depuis de nombreuses années dans le cas du support graphite par les expérimentateurs tandis qu'elle est en plein essor pour les nanotubes de carbone et les fullerènes [2].

Les nanotubes de carbone présentent une caractéristique intéressante pour un chimiste, le confinement de la réaction cible dans ses canaux internes. Aussi, la sélectivité de la réaction pourrait être assurée par le contrôle de la taille des espèces réactives (analogie avec les matériaux poreux tels que les zéolithes) [3]. Bien sûr, un physicien voisin pourrait regarder l'aspect unidimensionnel du nanotube et sa chiralité, donnant lieu, par exemple, à des propriétés de conduction électrique originales, voire magnétiques si des amas ou fils métalliques occupent les cavités et/ou les surfaces [4]. Les expérimentateurs chimistes et physiciens se retrouveront sans aucun doute lors de la lecture de travaux de modélisation de ces matériaux graphitiques fonctionnalisés.

Le thème de cette Partie III découle de cette construction hypothétique de surfaces fonctionnalisées dont l'objet est l'élaboration de nouveaux sites catalytiques actifs vis-à-vis de réactions cibles. Dans ce cadre défini, la catalyse homogène en chimie organométallique nous ouvre des voies considérables qu'il nous faut restreindre. Toutefois, nous verrons si le dépôt d'atomes de

métal isolés sur une surface graphitique plane ou incurvée quelle que soit sa courbure est possible énergétiquement (stabilités thermodynamique), si la coordination de ligands sur ces atomes de transition modifie la stabilité desdits fragments ML_n greffés, voire si ces sites de surface activent et désorbent des molécules simples telles que le dihydrogène. Ce dernier cas s'inscrit dans un champ actif en Sciences des Matériaux, celui du stockage de H_2 . Il est en lien également avec les possibles réactions d'hydrogénation de molécules insaturées catalysées (réaction d'insertion, Fischer-Tropsch).

La structure type diamant ne sera pas abordée du fait de l'utilisation marginale de ce matériau comme support en catalyse hétérogène. De même, le noir de carbone, matériau amorphe et peu caractérisé, ne sera pas détaillé car il présente des propriétés structurales méconnues à l'échelle atomique.

Ces travaux aborderont plus précisément la décoration de supports graphitiques – le graphite et les nanotubes de carbone mono-parois – par des métaux de transition isolés par des calculs théoriques sur des modèles périodiques ou moléculaires à l'aide d'outils de la chimie quantique.

Cette troisième partie suivra un plan général répondant aux objectifs suivants :

- l'élaboration de modèles pour les supports carbonés (chap. 1),
- un état des lieux bibliographique des travaux de modélisation en chimie quantique sur le métal adsorbé (chap. 2),
- l'évaluation des énergies d'adsorption de métaux de la série 3d sur deux supports, le graphite et un nanotube de carbone et l'étude de la courbure d'un feuillet de graphène sur ces énergies (chap. 2),
- la caractérisation des modes de coordination du métal de transition sur le support (ou du support sur le métal si nous considérons le support infini comme un ligand géant !) (chap. 2),
- la détermination des surfaces d'énergie potentielle du système $M@support$ afin d'étudier la diffusion du métal isolé (fixation, formation possible d'amas ou désorption) (chap. 2),
- l'étude de la coordination du dihydrogène adsorbé sur le métal de transition et son activation (chap. 3),
- la détermination du nombre de molécules de dihydrogène greffées par centre métallique, en lien avec la capacité de stockage en H_2 du matériau (chap. 3).

PARTIE III - CHAPITRE I.

SURFACES CARBONÉES ET MÉTAUX DE TRANSITION

Les surfaces carbonées fonctionnalisées étudiées sont les supports graphite et nanotube de carbone mono-paroi où un atome de métal de transition de la troisième période est adsorbé (Sc → Cu)*.

Le travail préliminaire consiste en une étude des deux constituants de ces systèmes : les métaux de transition d'une part, et les surfaces carbonées d'autre part afin de valider la méthodologie choisie et comprendre les perturbations électroniques induites par les interactions métal-support.

Notons que de nombreuses études analogues existent dans la littérature sur les métaux et les structures allotropiques du carbone [5, 6]. Nos résultats seront comparés à ceux existants.

Les paramètres utilisés pour les calculs DFT périodiques sont exposés lors de l'étude de chaque famille de composés (métal et support carboné) tandis que la méthodologie générale est décrite à la Partie I.

1.1. Métaux de la série 3d et de la colonne 10

Afin de valider notre méthode, nous avons entrepris une étude systématique des métaux Sc → Cu et Pt, Pd dans leur forme cristalline dans les conditions standards. Les résultats obtenus comme le paramètre de maille et l'énergie de cohésion du cristal sont comparés à ceux publiés dans la littérature [7]. Pour la détermination de l'énergie de cohésion, l'énergie de l'atome dans son état fondamental a été déterminée et servira au calcul de l'énergie d'adsorption d'un métal de transition sur une surface carbonée.

S'agissant plus d'une validation de notre méthodologie que d'une recherche de l'état fondamental des métaux sous leurs formes cristallines, les configurations *exotiques* (maille déformée, moments de spin non colinéaires) n'ont pas été étudiées.

* Nous avons étendu cette étude aux métaux de la colonne 10, le palladium et le platine, qui sont à la base de nombreux catalyseurs utilisés aussi bien en industrie qu'en laboratoire du fait de leur forte activité dans de nombreuses réactions. De plus, le support C₆₀ avec un atome de fer a été abordé. Ces premiers résultats ne seront pas exposés dans ce manuscrit.

I.1.1. Les cristaux de structure hexagonale compacte

Les métaux de forme hexagonale compacte h.c. dans les conditions standards sont pour la série 3d le scandium, le titane et le cobalt. La forme hexagonale compacte est caractérisée par deux paramètres de maille, a et c . Sa maille primitive est représentée par les vecteurs

$$\begin{aligned}\vec{u} &= +a\vec{i} + 0\vec{j} + 0\vec{k} \\ \vec{v} &= -a/2\vec{i} + a\sqrt{3}/2\vec{j} + 0\vec{k} \\ \vec{w} &= +0\vec{i} + 0\vec{j} + c\vec{k}\end{aligned}\quad (1)$$

et elle comprend deux atomes M_1 et M_2 définis par les positions atomiques suivantes :

$$\begin{aligned}M_1 &= \{0, 0, 0\} \\ M_2 &= \{1/3, 2/3, 1/2\}\end{aligned}\quad (2)$$

L'optimisation des paramètres de maille a et c pour les structures h.c. se fait de façon itérative : un paramètre a optimisé conduit à un paramètre c optimisé, *etc.*

Le nombre de points k dans la zone de Brillouin est de 96, dont les coordonnées sont déterminées par la méthode de M&P (mentionnée au I.2.8) pour une grille $11 \times 11 \times 11$. Avec cette grille de points k , les critères énergétiques de $5 \cdot 10^{-3}$ eV sont atteints pour l'ensemble de l'étude, une grille de $13 \times 13 \times 13$ a cependant été utilisée pour plus de précision.

La structure électronique du métal isolé est obtenue par un calcul sur l'atome situé à la position $(0,0,0)$ dans un cube de dimension $10 \times 10 \times 10 \text{ \AA}^3$ pour éviter les interactions inter-atomiques. La procédure utilisée – fichiers de données INCAR et POSCAR – est indiquée à l'Annexe III.A. Un seul point K est utilisé, de coordonnées $(0, 0, 0)$ dans l'espace réciproque.

Les énergies et paramètres de maille obtenus sont présentés au Tableau 1.

L'écart maximal entre les paramètres de maille expérimentaux et théoriques est obtenu pour le scandium h.c. d'une valeur de -2,1 % pour le paramètre a_0 . Les autres écarts pour ce paramètre sont de -2,0% et -1,2 % pour Ti et Co, respectivement. Pour le second paramètre de maille c , les écarts sont tous inférieurs à 1%.

Tableau 1. *Énergies (en eV) d'un métal de transition seul $E_{\text{métal}}$ et dans son cristal de référence E_{cristal} . Les valeurs des paramètres de maille optimisés a_0 et c_0 sont indiquées pour comparaison avec les paramètres expérimentaux a_{exp} et c_{exp} ainsi que le rapport c/a théorique et expérimental.*

	$-E_{\text{métal}}$	$-E_{\text{cristal}}$	a_0	c_0	c_0/a_0	a_{exp}	c_{exp}	$c_{\text{exp}}/a_{\text{exp}}$
Sc	1,88	6,17	3,24	5,29	1,632	3,31	5,27	1,592
Ti	2,26	7,74	2,89	4,72	1,633	2,95	4,68	1,586
Co	1,40	6,49	2,48	4,06	1,637	2,51	4,07	1,621

1.1.2. Les cristaux de structure cubique centrée

Les métaux de structure cubique centrée c.c. sont pour la série 3d le vanadium, le chrome et le fer. Le molybdène présente également cette structure. La maille primitive est caractérisée par le paramètre de maille a . Elle est définie par les vecteurs

$$\begin{aligned}
 \vec{u} &= -a/2 \vec{i} + a/2 \vec{j} + a/2 \vec{k} \\
 \vec{v} &= +a/2 \vec{i} - a/2 \vec{j} + a/2 \vec{k} \\
 \vec{w} &= +a/2 \vec{i} + a/2 \vec{j} - a/2 \vec{k}
 \end{aligned} \tag{3}$$

et elle contient un atome M de position atomique

$$M = \{0, 0, 0\} \tag{4}$$

Le nombre de points k dans la zone de Brillouin est de 84, dont les coordonnées sont déterminées par la méthode de M&P pour une grille 13x13x13.

Les résultats obtenus après optimisation du paramètre de maille a sont présentés au Tableau 2 ainsi que l'énergie obtenue pour le métal isolé.

L'écart maximal entre le paramètre de maille théorique et expérimental est obtenu pour le vanadium avec 1,7 %, les autres écarts étant de 1,4 % pour Cr et Fe et de moins de 1% pour Mo.

Tableau 2. Énergies (en eV) d'un métal de transition seul $E_{\text{métal}}$ et dans son cristal de référence E_{cristal} . Les valeurs du paramètre de maille optimisé a_0 sont indiquées pour comparaison avec le paramètre expérimental a_{exp} .

	$-E_{\text{métal}}$	$-E_{\text{cristal}}$	a_0	a_{exp}
V	3,45	8,92	2,98	3,03
Cr	5,27	9,47	2,84	2,88
Fe	2,81	8,17	2,83	2,87
Mo	4,42	10,91	3,15	3,15

1.1.3. Les cristaux de structure cubique à faces centrées

Les métaux de structure cubique à faces centrées c.f.c. sont, pour la série 3d, le nickel et le cuivre. Les cristaux de platine et de palladium sont également c.f.c.

Cette structure est caractérisée par un seul paramètre de maille a . Sa maille primitive est définie par les trois vecteurs

$$\begin{aligned}\vec{u} &= +1/2 \vec{i} + 1/2 \vec{j} + 0 \vec{k} \\ \vec{v} &= +0 \vec{i} + 1/2 \vec{j} + 1/2 \vec{k} \\ \vec{w} &= +1/2 \vec{i} + 0 \vec{j} + 1/2 \vec{k}\end{aligned}\tag{5}$$

et elle comprend un atome M de position atomique :

$$M = \{0, 0, 0\}\tag{6}$$

Le nombre de points k dans la zone de Brillouin est de 84, dont les coordonnées sont déterminées par la méthode de M&P pour une grille 13x13x13.

Les résultats obtenus à l'équilibre sont présentés au Tableau 3 ainsi que l'énergie obtenue pour le métal isolé.

Les écarts maximaux entre paramètre de maille expérimental et théorique sont de 1,80% et 1,79 % respectivement pour le Pd et le Pt. Les autres écarts sont tous inférieurs à 1 %.

Tableau 3. Énergies (en eV) d'un métal de transition seul $E_{\text{métal}}$ et dans son cristal de référence E_{cristal} . Les valeurs du paramètre de maille optimisé a_0 sont indiquées pour comparaison avec le paramètre expérimental a_{exp} .

	$-E_{\text{métal}}$	$-E_{\text{cristal}}$	a_0	a_{exp}
Ni	0,59	5,46	3,52	3,52
Cu	0,24	3,73	3,64	3,61
Pd	1,50	5,22	3,96	3,89
Pt	0,49	6,03	3,99	3,92

1.1.4. Les cristaux de structure complexe

Certains métaux sont caractérisés par une structure cristalline complexe provenant généralement d'une structure plus simple dans laquelle certains atomes se déplacent pour occuper des positions inhabituelles. Ce phénomène est dû à une perturbation induite par le magnétisme des métaux. C'est le cas du manganèse alpha qui, à partir d'une forme générale de type cubique, se réorganise de façon à former une maille complexe $I_{4\bar{3}m}$ (217) possédant 58 atomes par maille (29 atomes par maille primitive).

Cependant, utiliser une maille de cette taille ne conduira pas forcément à de meilleurs résultats par rapport à une simple maille cubique. En effet, nous avons choisi de limiter cette étude à un magnétisme colinéaire, et ce métal présente un magnétisme anti-ferromagnétique non colinéaire fort. Il a été étudié en détail avec le même logiciel et des méthodes plus avancées par Hobbs et coll. [8].

Avec 14 points k (grille 3x3x3), la valeur pour Mn dans sa structure $I_{4\bar{3}m}$ est de -8,96 eV avec un paramètre de maille optimisé de 8,54 Å. La valeur expérimentale [9] est de 8,92 Å soit un écart de 4,3 %. L'énergie obtenue pour le métal isolé dans sa configuration fondamentale est de -9,72 eV.

Avec une maille cubique simple, le paramètre de maille est de 2,28 Å et la valeur obtenue pour l'énergie fondamentale est de -8,08 eV.

I.1.5. Discussion et conclusion

Nous avons vu que la méthodologie employée permet une bonne description d'un métal au niveau structural avec des écarts maximaux de l'ordre de 2% à l'exception de Mn (4%). A partir des énergies calculées, l'énergie de cohésion du cristal est obtenue par la formule

$$E_C = E_{\text{cristal}} - E_{\text{métal isolé}} + \frac{1}{2} \bar{h} \sum \omega \quad (7)$$

avec E_{cristal} l'énergie du métal dans son cristal de référence et $E_{\text{métal isolé}}$ l'énergie d'un atome de métal isolé. Généralement le terme correspondant aux vibrations propres du cristal, $1/2 \bar{h} \sum \omega$, est inférieur à 10 meV, aussi nous l'avons négligé. L'énergie de cohésion devient donc :

$$E_C = E_{\text{cristal}} - E_{\text{métal isolé}} \quad (8)$$

Cette énergie de cohésion théorique est comparée à celle expérimentale (voir Figure 1). On constate que les valeurs calculées sont du même ordre de grandeur. Les différences énergétiques s'expliquent en partie par l'approximation faite à l'équation (7) qui ne tient pas compte des vibrations propres du cristal. Cependant, pour le fer et le cobalt, la prise en compte du magnétisme non colinéaire est nécessaire et conduit à perturber l'arrangement cristallin de ces deux métaux [8]. C'est en effet pour ces deux éléments que les différences observées sont les plus importantes : 25 % (Fe) et 16 % (Co) d'écart par rapport aux valeurs expérimentales. Le manganèse, bien que possédant des propriétés magnétiques plus particulières encore, peut toutefois être approché du point de vue énergétique par une simple maille cubique avec un écart de 10 % par rapport aux valeurs expérimentales. Il va de soi que ce type de modèle est incapable de décrire correctement le comportement magnétique du manganèse. Pour l'ensemble des autres métaux étudiés, la différence reste inférieure à 10 %. D'autres méthodes sur des mailles plus complexes donneront de meilleurs résultats mais tel n'était pas l'objet de cette étude. Par exemple Philipsen et Baerends [5] ont comparé plusieurs méthodes de DFT par le calcul de l'énergie de cohésion. Les résultats qu'ils obtiennent sont comparables aux nôtres bien qu'évidemment plus proches des valeurs expérimentales.

21 \bullet Sc 3,24 3,31 5,29 5,27 4,30 3,90	22 \bullet Ti 2,89 2,95 4,72 4,68 5,47 4,85	23 \square V 2,98 3,03 5,47 5,31	24 \square Cr 2,84 2,88 4,20 4,10	25 $\ast\ast$ Mn 8,54 8,92* 3,23 2,92	26 \square Fe 2,83 2,87 5,35 4,28	27 \bullet Co 2,48 2,51 4,06 4,07 5,09 4,39	28 \boxtimes Ni 3,52 3,52 4,88 4,44	29 \boxtimes Cu 3,64 3,61 3,49 3,49	
			42 \square Mo 3,15 3,15 6,50 6,82				46 \boxtimes Pd 3,96 3,89 3,72 3,89		
						78 \boxtimes Pt 3,99 3,92 5,54 5,84			

Z	f
X	
a ₀	a ₀
c ₀	c ₀
E _c	E _c

Avec Z le numéro atomique, f la forme cristalline, X le symbole chimique du métal, a_0 , c_0 et E_c respectivement les paramètres de maille a_0 et c_0 et l'énergie de cohésion du cristal théoriques à gauche et expérimentaux à droite. La forme cristalline est donnée par symbole : \bullet pour h.c., \square pour c.c., \boxtimes pour c.f.c. et $\ast\ast$ pour une structure cubique.

* Calcul du paramètre de maille sur la maille $I_{4\bar{3}m}$ avec 29 atomes par maille.

Figure 1. Paramètres de maille (en Å) et énergies de cohésion (en eV) calculées pour un métal dans sa forme cristalline de plus basse énergie et comparaison avec les données expérimentales [7].

I.2. Les surfaces graphitiques

Le graphite et le nanotube de carbone mono-paroi (8,0) sont les deux supports carbonés étudiés. Ils sont représentés à la Figure 2. Ils sont modélisés dans cette étude par le graphène bidimensionnel et le nanotube (8,0) unidimensionnel isolé. Cette approximation repose sur l'hypothèse de l'existence de faibles perturbations électroniques provoquées par les systèmes carbonés voisins au graphène (ou au nanotube (8,0)). Les distances expérimentales inter-feuillets sont de 3,354 Å dans le graphite [10]. Le nanotube (8,0) existe sous forme isolé ou éventuellement sous forme de faisceaux de plusieurs tubes. Cependant les données expérimentales sur ce matériau sont rares et à notre connaissance il n'existe aucune étude structurale d'un faisceau de nanotube (8,0).

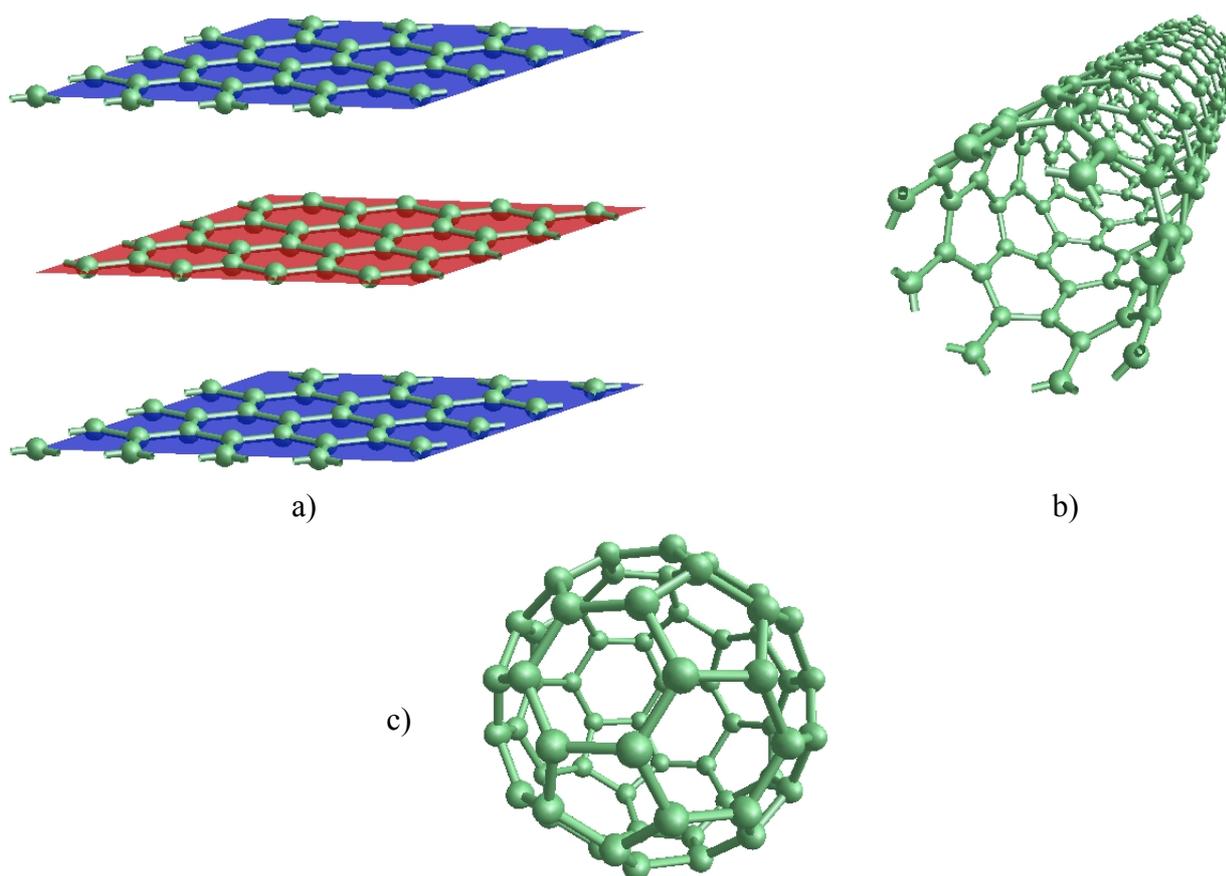


Figure 2. *Quelques surfaces carbonées :*

a) empilement AB des feuillets du graphite α b) le tube unidimensionnel (8,0) et c) le système de dimension finie C_{60} .

Le fullerène C_{60} a également été étudié : l'unité C_{60} « moléculaire » possède une forte courbure (rayon de courbure de 3,48 Å) et présente deux types de cycles à 5 et 6 chaînons. Néanmoins, vu l'ampleur du travail fait (nombre et durée des calculs), seule l'adsorption du fer a été étudiée mais ne sera pas décrite.

1.2.1. Le graphène

Le graphène est décrit par une mono-couche plane constituée d'hexagones d'atomes de carbone : c'est le feuillet covalent bidimensionnel du graphite tridimensionnel. De nombreux efforts [11, 12, 13] ont été engagés afin de produire une couche isolée de graphène à partir du graphite qui possède de faibles liaisons inter-couches (de type van der Waals). Bien qu'il ne soit pas évident qu'une telle chose soit possible – les films trop fins de graphite (<12 couches) ont tendance à se décomposer – les protocoles expérimentaux conduisent à des épaisseurs de l'ordre d'une à deux couches [14] ou, plus récemment, à des fragments de graphène solubles de faible épaisseur (~5,3 Å) [15]. Ces difficultés n'empêchent pas le graphène d'être un matériau prometteur.

Il est en effet utilisé pour modéliser une surface de graphite car l'effet des autres feuillets sur l'adsorption d'un atome ou d'une molécule est négligeable [16]. De plus, en août 2006, une équipe a réussi à synthétiser pour la première fois une structure composée de 2 couches de graphène [17]. Notons toutefois que, en ce qui nous concerne, la fonctionnelle PW91 voire en général les fonctionnelles classiques – RPBE, BP86, BLYP, ..., décrivent très mal les forces de van der Waals.

La maille bidimensionnelle que nous avons choisie pour représenter le graphène (Figure 2) se doit d'être suffisamment grande pour contenir un ou plusieurs atomes de métal de transition ainsi que l'adsorbat (une petite molécule organique comme CO, H₂ ou CH₄), sans que ces entités interagissent. Aussi avons-nous opté pour une maille p(4x4) contenant 32 atomes de carbone (4 fois la maille primitive dans les deux directions du plan). La maille tridimensionnelle comprend donc un feuillet ou *slab* de 32 atomes de carbone. Ce feuillet est séparé de 20 Å de l'image voisine : l'espace entre deux feuillets est nommé le vacuum. Il doit être suffisamment grand pour éviter les interactions inter-feuillets. La maille est représentée à la Figure 3 ci-après.

Le nombre de points k est de 12 dont les positions sont déterminées par une grille M&P de 9x9x1. Cette grille est la plus petite pour obtenir une convergence énergétique de 5 meV entre deux grilles successives.

Pour ce modèle, nous obtenons un paramètre de maille optimisé de 2,467 Å à comparer à la valeur expérimentale de 2,485 Å [18] soit une différence de moins de 1 %. La distance entre 2 atomes de carbone est de 1,424 Å (exp. 1,415 Å [10]). Le volume de la boîte de répétition est donc de $9,869 \times 9,869 \times 20$ Å³.

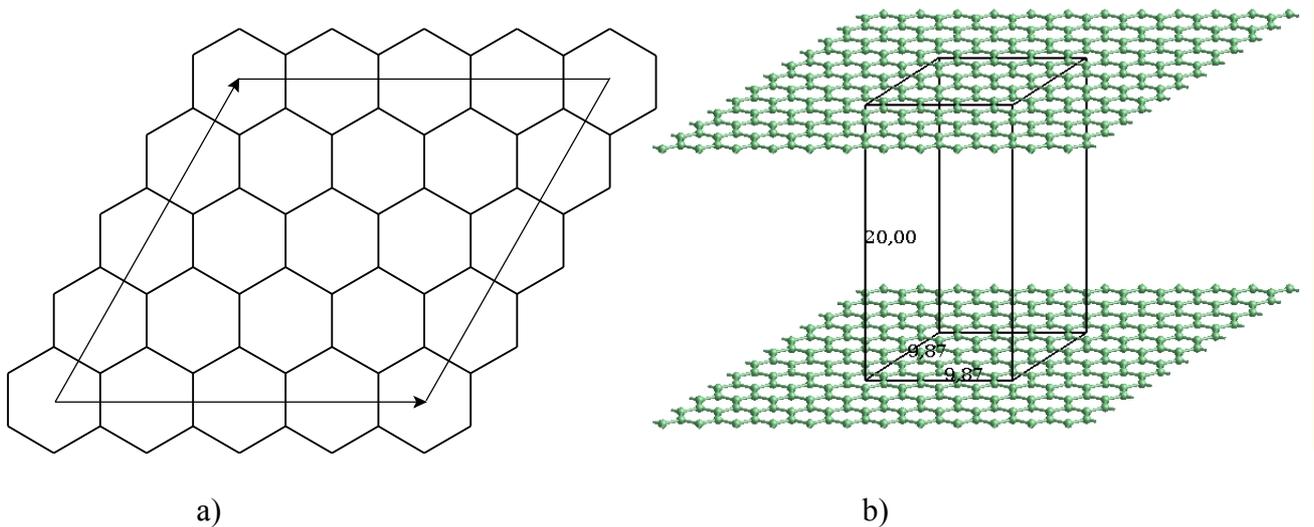


Figure 3. Représentation a) de la surface de graphène $p(4 \times 4)$ et b) de la maille élémentaire ou boîte de répétition utilisée.

Ce modèle du graphène présente une énergie de cohésion similaire à celle du graphite avec 9,24 eV/atome (8,87 eV/atome pour le graphite dans un calcul tous électrons [19]).

Le diagramme de bandes obtenu pour les huit premières bandes est présenté à la Figure 4. Il est très ressemblant à ceux déterminés expérimentalement par spectroscopie de photoémission à résolution angulaire (ARPES) et spectroscopie de photoémission UV à résolution angulaire (ARUPS) [20,21] et identiques à ceux déterminés théoriquement [22]. Une différence notable, du point de vue de la continuité des courbes, tient dans le fait que les bandes que nous obtenons sont les bandes de plus basse énergie, et ne sont donc pas regroupées par symétrie : à l'intersection entre deux bandes, une courbe ne suit donc pas forcément son tracé logique mais plutôt celui de plus basse énergie.

Les propriétés électroniques obtenues sont bien celles attendues : le graphène est un semi-métal qui présente une énergie de gap nulle. On retrouve la structure de bande de valence caractéristique du graphène :

1. Une bande π à -7,62 eV sur le point Γ qui décrit les couples (0,00 eV ; K), (-7,62 eV ; Γ) et (-2,36 eV ; M).

2. Une bande σ située à $-3,04$ eV sur le point Γ qui se divise en deux bandes décrivant les couples ($-10,54$ eV ; K), ($-3,04$ eV ; Γ) et ($-6,40$ eV ; M) pour la première et ($-12,57$ eV ; K), ($-3,04$ eV ; Γ) et ($-13,21$ eV ; M) pour la seconde.
3. Une autre bande σ à $-19,48$ eV sur le point Γ et qui décrit les couples ($-12,57$ eV ; K), ($-19,48$ eV ; Γ) et ($-14,24$ eV ; M).

Ces valeurs sont à rapprocher de celles obtenues expérimentalement [20] pour le graphite : $-7,9$ et $-4,3$ eV respectivement pour la première et la deuxième bande.

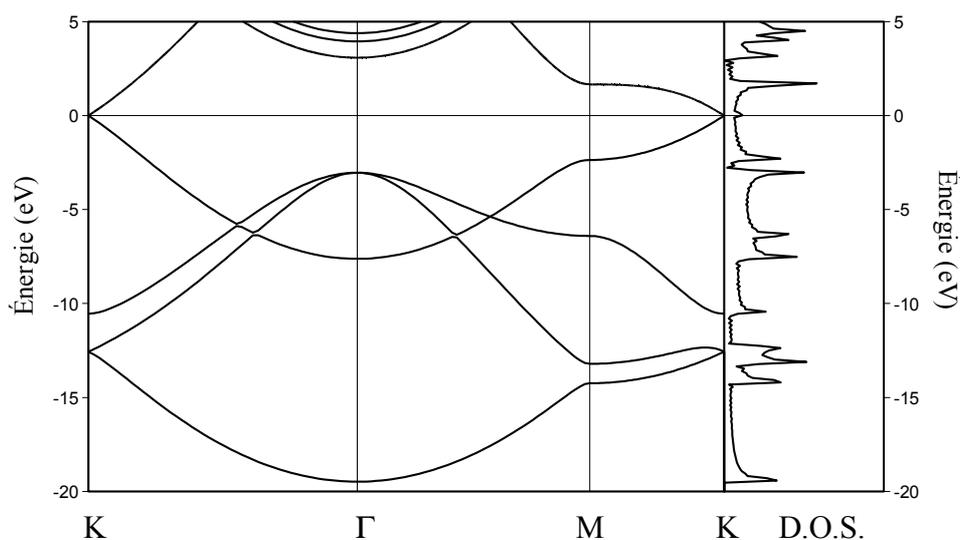


Figure 4. Diagramme de bande (pour les huit premières bandes) et densités d'états de la surface de graphène pris pour un jeu de 150 points k sur les segments $K\Gamma$, ΓM et MK de l'espace réciproque. L'origine des énergie est prise au niveau de Fermi du graphène.

1.2.2. Le nanotube (8,0)

Depuis leur découverte en 1991 par Iijima [23], les nanotubes de carbone ont fait l'objet de nombreuses études, tant leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques sont uniques [2]. Les premières structures caractérisées étaient formées de multiples couches d'atomes de carbone d'un diamètre externe pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines d'angströms pour un diamètre interne dix fois plus petit. Cet empilement de tubes séparés d'une distance comparable à celle du graphite fut dénommé par la suite MWCNT (multi-walled carbon nanotubes). Plus tard, en 1993, des nanotubes formés d'une seule couche d'atomes de carbone furent synthétisés et caractérisés par Iijima et coll. [24, 25] et dénommé SWCNT (single-walled carbon nanotube). Nous avons étudié un de ces

SWCNT, le nanotube mono-paroi (8,0), qui présente contrairement aux MWCNT une courbure assez importante - de 3,2 Å environ expérimentalement - et un nombre réduit d'atomes (32 pour la maille primitive).

Un nanotube de carbone est une surface dont la représentation se déduit du repliement d'une feuille de graphène selon des règles qui sont présentées à la Figure 5. Il est défini par son vecteur de pliage \vec{C} appelé vecteur chiral ou vecteur de périodicité circumférentielle et par son angle chiral θ qui est l'angle formé par le vecteur unitaire \vec{a}_1 et par le vecteur chiral \vec{C} . La dénomination d'un nanotube se fait par deux indices n et m qui proviennent de ce vecteur de pliage $\vec{C}_{(n,m)} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ qui caractérise donc complètement un nanotube donné.

Ces propriétés électroniques découlent de sa géométrie. Par exemple, à l'aide de la théorie de Hückel, il a été démontré que tous les nanotubes de type (n,m) sont des semi-conducteurs avec une très faible énergie de gap si $(n-m)/3$ est un entier non nul, métalliques si $m = n$ et semi-conducteurs dans les autres cas [26].

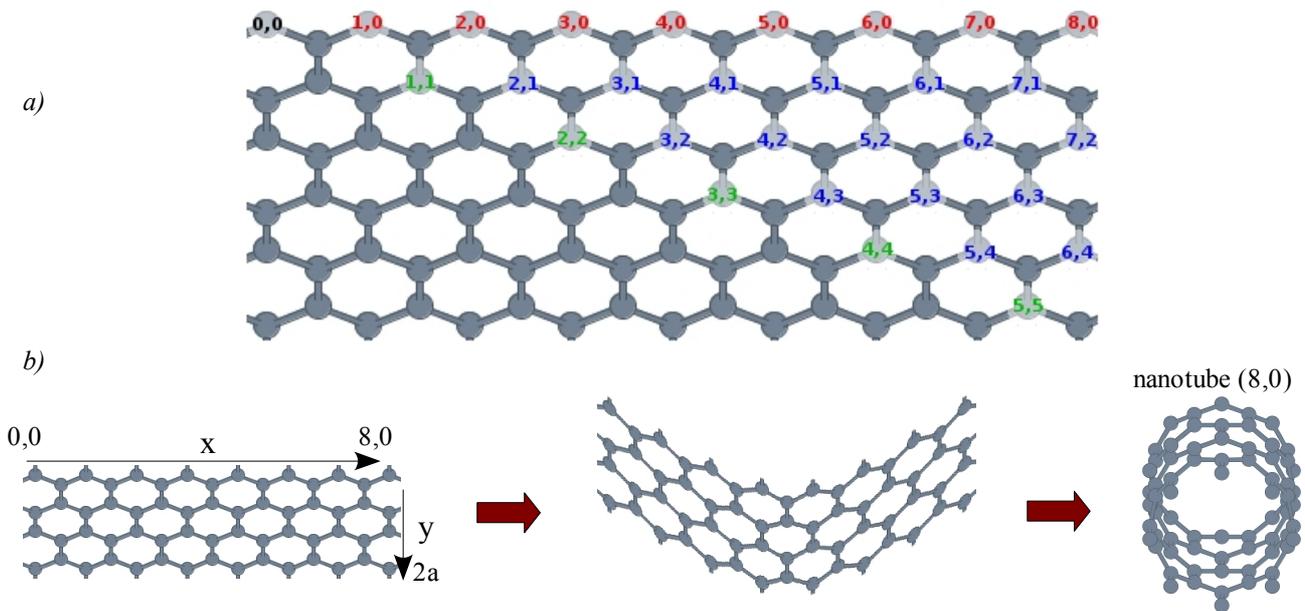


Figure 5. Schémas de construction des nanotubes.

a) Le point $(0,0)$ représentant l'origine, en effectuant un repliement suivant l'axe donné par les points $(0,0)$ et (n,m) on obtient ainsi le nanotube (n,m) . En rouge sont indiqués les nanotubes de type $(n,0)$ ou zigzag, en vert les nanotubes de types (n,n) ou chaise (Armchair) et en bleu les nanotubes chiraux (n,m) avec $n \neq m$ et $m \neq 0$. b) détail de l'obtention du nanotube $(8,0)$. La profondeur du tube est ici doublée ($2a$) pour une meilleure visualisation.

La maille que nous avons utilisée pour représenter le nanotube (8,0) consiste en deux fois la maille primitive de 32 atomes et contient ainsi 64 atomes de carbone (Figure 6). Ce doublement de la maille primitive est nécessaire afin de pouvoir étudier l'adsorption d'atomes de métal de transition puis de molécules sans qu'il subsiste d'interaction entre une molécule et son image répliquée. De même, chaque nanotube est séparé de 7,62 Å de l'image voisine : l'espace entre deux nanotubes doit être suffisamment grand pour éviter les interactions inter-systèmes unidimensionnels. La boîte de répétition et la maille élémentaire sont représentées à la Figure 6 ci-dessous.

L'optimisation des distances C-C du nanotube est réalisée en optimisant le seul paramètre de maille c correspondant à la longueur du nanotube et toutes les positions atomiques (relaxation).

Le nombre de points k dans la zone de Brillouin est de 10 dont les positions sont déterminées par une grille MP de 1x1x20.

Le paramètre de maille optimisé est de 8,516 Å soit une distance entre atomes de carbone de 1,433 Å et 1,415 Å pour les liaisons C-C colinéaires à l'axe du nanotube. Le rayon de courbure calculé est de 3,19 Å, d'autres études théoriques aboutissent à un rayon similaire de 3,2 Å [6]. Le volume de la boîte est de $14 \times 14 \times 8,516$ Å³.



Figure 6. a) Nanotube (8,0) et boîte périodique utilisée. La distance entre deux nanotubes est de 7,62 Å ; la maille fait $14 \times 14 \times 8,516$ Å³.

Ce modèle du nanotube présente un énergie de cohésion de 9,04 eV, en bon accord avec d'autres calculs théoriques au niveau GGA (9,06 eV) [6, 27].

L'analyse du diagramme de bandes et des densités d'états pour le nanotube (8,0) (Figure 7) indique, au niveau des propriétés de conduction, que ce dernier est semi-conducteur comme attendu avec une énergie de gap de 0,59 eV. Les valeurs calculées dans la littérature varient de 0,50 eV à 0,64 eV pour ce nanotube [27, 28, 29].

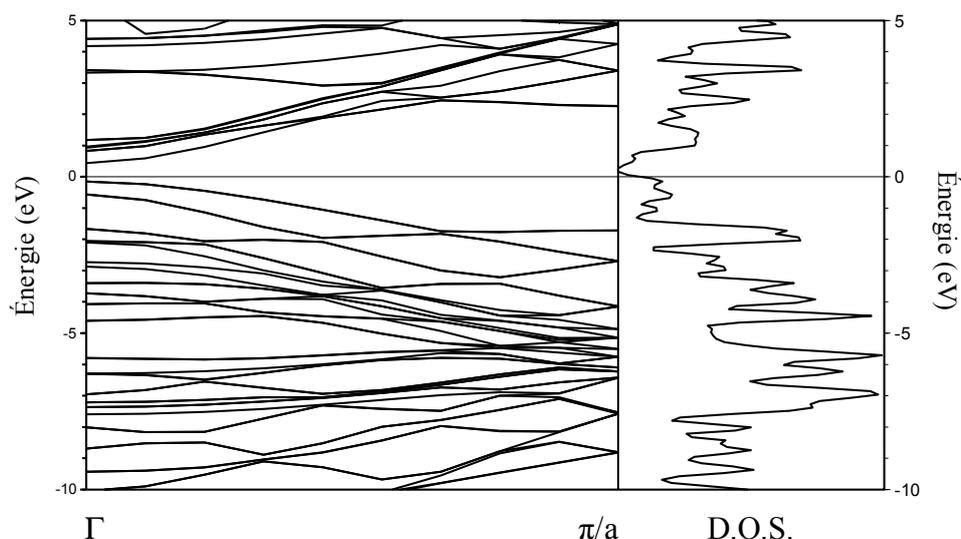


Figure 7. Diagramme de bande et densité d'état du nanotube (8,0) avec pour origine des énergies le niveau de Fermi.

1.3. Conclusion.

Nous obtenons, pour les systèmes isolés comprenant un ou plusieurs métaux de transition d'une part et des atomes de carbone d'autre part, des résultats concordant avec les données expérimentales.

Ceci nous permet de valider notre méthodologie sur les surfaces carbonées ainsi que sur les métaux. Nous avons aussi pu obtenir les données de référence énergétiques et structurales nécessaires au traitement de l'interaction entre ces systèmes afin de pouvoir caractériser par exemple les perturbations induites sur les surfaces carbonées par l'ajout d'un métal de transition.

Passons maintenant à l'étude du dépôt d'un atome de métal de transition sur une surface de graphène et du nanotube (8,0).

PARTIE III - CHAPITRE II.

ADSORPTION D'UN MÉTAL SUR UNE SURFACE

GRAPHITIQUE

Suite à la présentation des surfaces modèles, l'évaluation des énergies d'adsorption de métaux de la série 3d en coordination η^6 sur le graphène est abordée dans ce chapitre. L'évolution de l'énergie de liaison métal-support est expliquée à l'aide d'une analyse des structures électroniques des systèmes périodiques $M@$ graphène et de l'entité moléculaire $M(\eta^6-C_6H_6)$.

Puis, l'effet de la courbure d'un feuillet de graphène sur ces énergies, propriétés magnétiques et structurales est dégagé par l'étude du dépôt d'un atome métallique sur le nanotube de carbone (8,0). Une comparaison est effectuée entre ces deux surfaces graphitiques, plane et incurvée.

Enfin, les différents modes de coordination du métal de transition sur un cycle benzénique du graphène sont caractérisés lors de la détermination des surfaces d'énergie potentielle du système $M@$ graphène. Cette dernière étude permet d'évaluer la diffusion du métal isolé sur une surface 0001 du graphite (structure localisée ou formation d'amas).

Commençons par décrire les travaux réalisés sur ces sujets d'étude.

II.1. Contexte bibliographique

L'étude théorique de l'adsorption d'un atome isolé de métal ou d'un agrégat sur une surface par un modèle périodique – graphite ou nanotube de carbone - a fait l'objet de plusieurs publications, essentiellement parues depuis 2003, l'année où ce sujet commença (projet CINES 2003 G. Frapper [30]) :

- Moullet utilise la méthode Car-Parinello pour l'étude de l'interaction de clusters d'aluminium sur le graphite (DFT LDA) [31] ;
- Andriotis et coll. ont modélisé l'action catalytique de Ni dans la formation des nanotubes de carbone par des calculs en dynamique moléculaire de type Tight binding [32, 33] ;
- Bagci et coll. ont effectué des calculs DFT/GGA sur des nanotubes de carbone mono-parois décorés par des atomes ou chaînes d'aluminium [34] ;
- Fagan, Mota et coll. ont étudié une chaîne d'atomes de fer sur le nanotube (8,0) à l'aide de calculs DFT/PBE GGA DZP (Siesta) [4] ;
- Yang et coll. ont publié leurs travaux portant sur le magnétisme de nanotubes de carbone ayant

l'intérieur du tube occupé par des atomes de cobalt ou fer (calculs DFT/GGA – VASP) [35] ;

- Maiti et Ricca ont évalué les énergies de liaison d'atomes de platine, palladium et d'or sur le graphène 2x2, et celles du nanotube de carbone (8,0) avec les surfaces Au(100), Pd(111) et Pt(111) (calculs DFT/PBE DzP, DMOL) [36] ;
- Yagi et coll. décrivent les interactions entre les nanotubes de carbone (4,4) et (8,8) et les atomes ou dimères de fer, cobalt ou nickel (DFT/PW91 pseudo potentiels US – VASP) [37] ;
- Jensen et Blase ont étudié par des calculs DFT/PBE DZP (Siesta) l'adsorption et la diffusion de l'or sur deux feuillets de graphène présentant une marche [38]
- Durgun, Yildirim et coll. ont publié leurs résultats portant sur le dépôt d'atomes de la série 3d sur le nanotube de carbone (8,0) dans un premier article paru en 2003[39], puis dans un second en 2004 [29] ;
- Depuis 2005, Yildirim et coll. ont étendu leurs travaux théoriques à l'adsorption et le stockage du dihydrogène sur des nanotubes de carbone fonctionnalisés par des métaux [40], thématique que nous avons parallèlement développée au laboratoire durant ma thèse.
- Quelques travaux théoriques ont été édités sur la fonctionnalisation de nanotubes de carbone par des fragments organométalliques [41] ou par des ligands radicalaires (F, H, ...) [42].

A notre connaissance, aucune étude ne traite de l'intégralité des métaux 3d adsorbés sur une surface de graphène modélisée par un système périodique. Tel est l'un des objets de notre étude.

Passons aux modèles moléculaires : quelques équipes ont modélisé la surface 0001 du graphite par des systèmes finis.

- En 1998, Duffy et Blackman [16] ont choisi comme modèle du graphène le coronène avec 7 cycles à 6.
- Belbruno propose explicitement le benzène comme modèle du graphite dans deux articles récents [43, 44].
- Les études théoriques portant sur le fragment métal-benzène neutre [45], cationique [46], voire anionique [47] sont nombreuses mais les auteurs ne présentent pas leurs systèmes comme

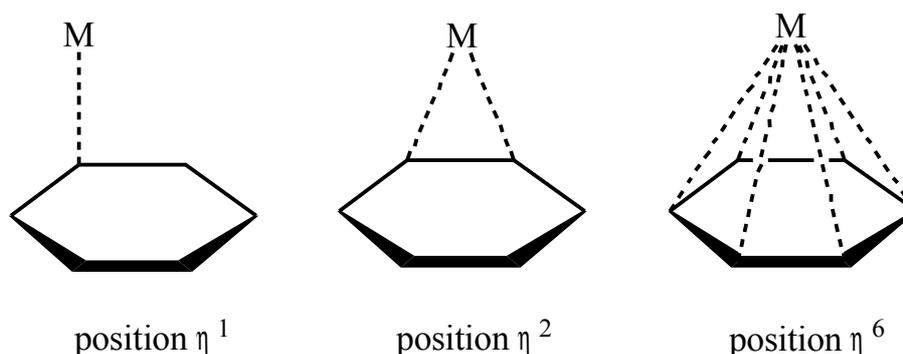
modèle de l'adsorption d'un métal sur du graphite ou d'un nanotube. Néanmoins, leurs résultats sont d'une aide précieuse pour nos recherches.

De même, différents modes de coordination du métal sur un cycle à 6 ont été décrits :

- le site η^6 ou trou (*hollow*) où le métal est coordonné à six atomes de carbone,
- le site η^2 ou en pont (*bridge*) où le métal est coordonné à deux atomes de carbone,
- et le site η^1 ou en position terminale (*on-top*) où le métal est coordonné à un seul atome de carbone.

Ces trois modes de coordination sont représentés ci-dessous.

Schéma 1



L'interaction métal-benzène en η^6 a été largement détaillée car ce système chimique neutre, cationique ou anionique est un fragment classique en chimie organométallique [48, 49, 50]. Citons les travaux pionniers de Roald Hoffmann et Coll. en 1976 portant sur la description orbitale du fragment conique ML_3 à l'aide de la méthode de Hückel étendue [49]. Les outils de la chimie quantique évoluant ainsi que les ressources informatiques, des descriptions plus fines de la structure électronique de ce fragment $M(\eta^6-C_6H_6)$ ont été publiées sans modifier significativement la compréhension qualitative du mode de liaison M-C. Par contre, ces travaux théoriques *ab initio* ou DFT permettent d'accéder à des données énergétiques « *fiabiles* » telle que l'énergie de liaison métal-ligand [46, 51]. Néanmoins, l'absence de données expérimentales comparables pour l'ensemble des systèmes insaturés $M(C_6H_6)$ de la série 3d rend périlleuse la validation des méthodologies employées. Aussi existe-t-il une controverse sur le mode d'adsorption d'un métal de transition sur le

benzène ou autres systèmes moléculaires. Controverse issue bien sûr de la méthodologie employée pour ces systèmes à couches ouvertes dont la mise en oeuvre d'un traitement post Hartree-Fock avec interactions de configuration est possible pour le système moléculaire le plus simple $M(C_6H_6)$ mais inaccessible pour un système périodique contenant plusieurs dizaines d'atomes. Les erreurs commises sur la détermination des grandeurs énergétiques peuvent être évaluées : dans le type de systèmes étudiés, les états électroniques - fondamentaux et excités - sont très proches en énergie, de l'ordre du dixième d'eV soit ~ 2 kcal/mol. [52].

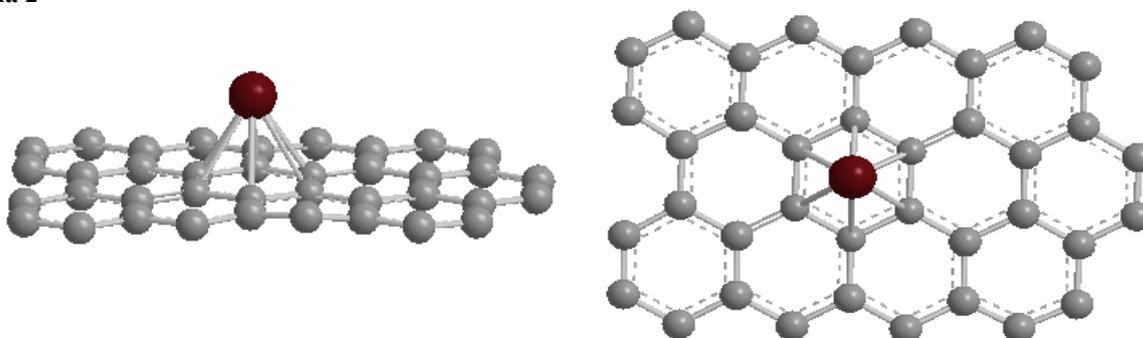
Aussi, durant la lecture de ce manuscrit, gardons en mémoire les « petites lacunes » de la théorie de la fonctionnelle de la densité mise en oeuvre ici dans la détermination des configurations électroniques fondamentales de systèmes chimiques magnétiques [53, 54].

II.2. Modèles pour l'adsorption d'un atome de métal isolé

II.2.1. Modèle pour la surface 0001 du graphite

Le modèle utilisé pour décrire les propriétés électroniques du métal déposé sur la surface 0001 du graphite est une surface bidimensionnelle constituée d'un feuillet graphitique d'atomes de carbone, le graphène $p(4 \times 4)$. Le modèle nu a été décrit à la partie I.2.1. Le vacuum entre deux feuillets est de 20 Å. La surface avec le métal coordonné en η^6 sur le graphène, notée $M@$ graphène, est illustrée ci-dessous.

Schéma 2



Le graphite est constitué de feuillets de graphène distants de 3,3 Å dont la cohésion est assurée par des interactions de van der Waals. Les résultats que nous obtenons sont donc transférables au graphite si on néglige :

- les interactions à longue distance entre le métal et la couche de graphène située immédiatement en dessous de celle où se produit l'adsorption (distance d'environ 5 Å) ;
- la modification de la structure électronique d'un feuillet covalent par l'interaction de type van der Waals avec un autre feuillet de graphène. Cette modification est faible, voire négligeable lors de l'étude de l'interaction entre un atome ou une molécule avec le graphène (< 10 meV pour l'aluminium [31]) et est de toute façon mal décrite par les fonctionnelles GGA implémentées dans le programme VASP [55].

Aussi, il n'y a pour notre modèle aucune différence entre une position *on-top* α où un atome de carbone se situe immédiatement au dessus d'un autre atome de la couche inférieure et la position *on-top* β où un atome de carbone se situe au dessus d'un autre (Voir la Figure 2a chapitre 1 p 114 pour une représentation du graphite tridimensionnel).

Pour cette étude de l'adsorption d'un métal isolé, il est nécessaire de déterminer au préalable la taille de la maille du graphène pour laquelle il n'y aura aucune interaction métal-métal. Cette maille ne contient qu'un seul atome métallique donc les interactions métal-métal proviennent de l'atome de la maille et ceux des images créées par translations pour décrire le système bidimensionnel. Pour des raisons évidentes liées au temps de calculs et aux moyens à disposition en ressources informatiques, la taille de la maille devra être la plus petite possible.

Nous avons effectué des tests sur le modèle Fe@graphène pour les mailles p(1x1) (maille primitive contenant 2 atomes de carbone), p(2x2) (8 C), p(3x3) (18 C) et p(4x4) (32 C) pour lesquelles la distance métal-métal varie de 2,65 Å à 9,87 Å. Les énergies d'adsorption en fonction de la maille utilisée sont reportées au Tableau 4.

Les calculs en polarisation de spin sont réalisés au niveau GGA PW91 PAW avec une grille de points k adaptée à nos critères énergétiques (variation de l'énergie inférieure à 5 meV entre deux jeux de grille [56]). L'énergie d'adsorption, E_{ads} , est calculée selon l'équation :

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{M@surf}} - (E_{\text{surf}} + E_{\text{M}}) \quad (9)$$

Les énergies du métal (E_{M}) et de la surface graphène (E_{surf}) ont été déterminées selon la méthodologie exposée à la partie I, avec les détails de calculs détaillés à l'Annexe III.B. Par commodité de langage, nous discutons des valeurs E_{dis} , énergie de dissociation opposée de l'énergie d'adsorption.

Nous avons remarqué que l'introduction de la polarisation de spin modifie significativement les valeurs des énergies d'adsorption (Ex. $E_{\text{ads}} = 0,51$ eV/Fe sans spin ; $E_{\text{ads}} = 1,21$ eV/Fe avec spin). Yldirim et Coll. n'ont pas, dans leur étude sur le nanotube (8,0), systématiquement pris en compte la polarisation de spin lors de l'optimisation de géométrie [39,29,40].

L'énergie de surface du graphène de 9,24 eV/atome n'est pas modifiée lorsque la périodicité de la maille augmente : il n'y a pas de phénomène de reconstruction, comme attendu. Pour une distance Fe-Fe supérieure à 5 Å - maille p(3x3)- , l'énergie de liaison est stable, aux critères énergétiques près, et égale à 1,21 eV. Cependant, la maille p(4x4) comprenant 32 atomes de carbone a été choisie en vue d'études futures sur l'adsorption de molécules sur le métal de surface. Elle est représentée à la Figure 8.

Tableau 4. Énergie d'adsorption (en eV) d'un atome de fer sur une surface de graphène en fonction de la périodicité de la maille. L'énergie de surface du graphène ainsi que le nombre de points k sont donnés.

	1x1	2x2	3x3	4x4
d_{M-M} (Å) ¹	2,47	4,93	7,40	9,87
$E_{ads.}$ (eV) ²	-2,98	-1,20	-1,21	-1,21
$E_{surf.}$ (eV) ³	9,24	9,24	9,24	9,24
Points K ⁴	12	12	12	12

¹ d_{M-M} , distance entre un atome de fer et son image répliquée ($d_{CC}\sqrt{3}xn$ avec n la périodicité. ² $E_{ads.}$, énergie d'adsorption. ³ $E_{surf.}$, énergie de surface du graphène. ⁴ Nombre de points k générés par une grille $X \times X \times 1$ de type M&P. (M&P signifie méthode Monkhorst-Pack [56])

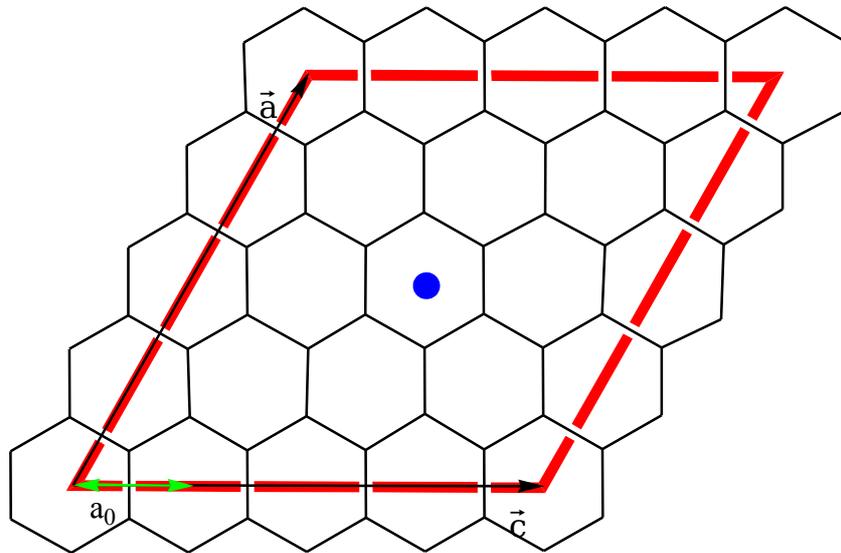


Figure 8. Maille élémentaire $p(4 \times 4)$, représentée en rouge. L'atome de métal (cercle bleu) est localisé en position η^6 , hors du plan du graphène. Cette maille comprend 32 atomes de carbone et un atome de métal de transition. En vert est représenté le paramètre de maille primitive a_0 du graphène. Les vecteurs \vec{a} et \vec{c} de la maille $p(4 \times 4)$ du graphène sont indiqués.

II.2.2. Modèle pour la surface d'un nanotube de carbone

Sur la base des résultats obtenus pour la surface de graphène, le modèle pour le nanotube de carbone (8,0) et le métal absorbé, noté M@NT, aura une distance métal-métal supérieure à 5 Å afin d'éviter les interactions métal-métal répulsives ou attractives. Rappelons que nous avons choisi d'étudier l'adsorption du métal sur la surface externe du nanotube*. La maille utilisée pour représenter le nanotube de carbone (8,0) est une maille double comprenant 64 atomes de carbone et a été décrit au chapitre précédent (Voir I.2.2). La distance métal-métal est alors de 8,52 Å (9,87 Å pour le graphite). Dans ce modèle, chaque nanotube de carbone est séparé de 7,62 Å de l'image voisine : l'espace entre deux nanotubes, le vacuum, doit être suffisamment grand pour éviter les interactions inter-systèmes unidimensionnels. La boîte de répétition et la maille élémentaire sont représentées à la Figure 9 ci-dessous.

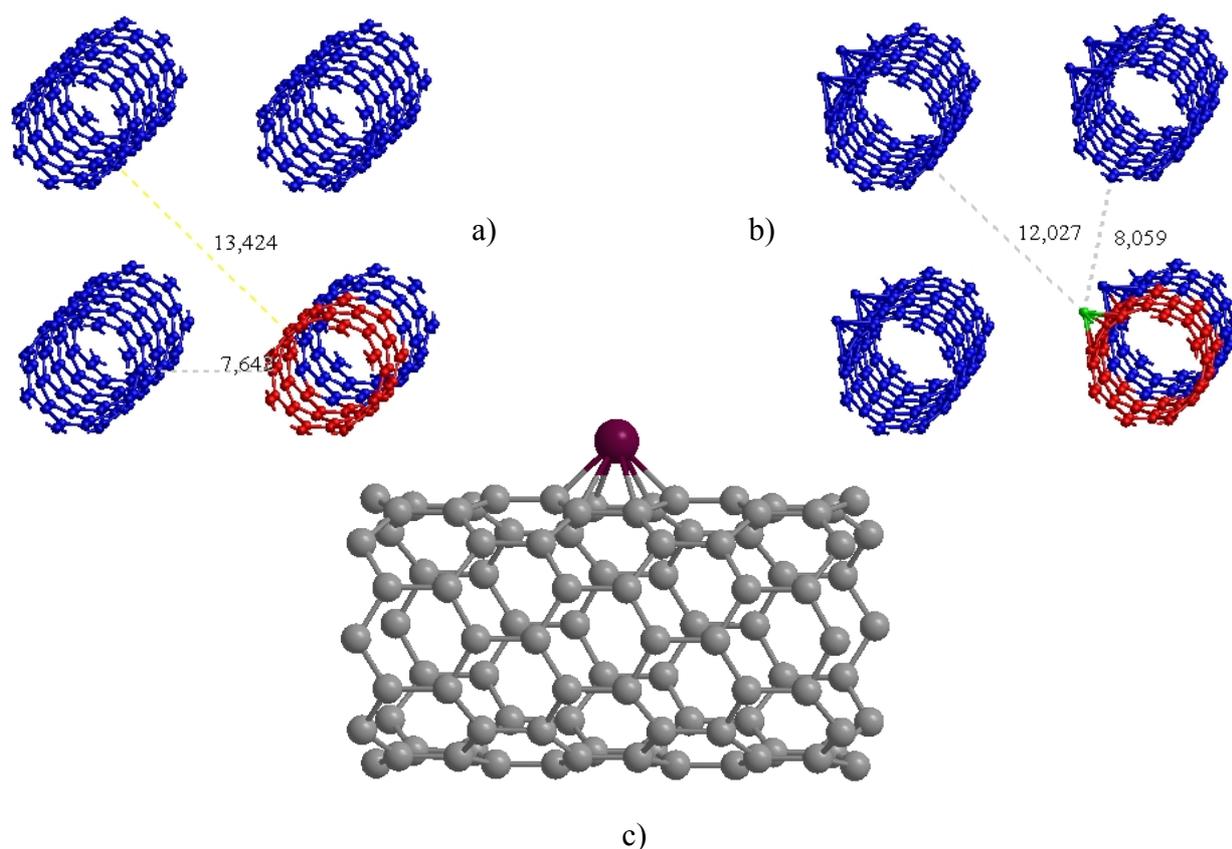


Figure 9. Représentation de la maille du nanotube (8,0) en rouge a) nanotube avant adsorption, b) nanotube après adsorption d'un atome de fer (en vert), les distances inter-images indiquées sont en Å. Le schéma c) montre une image locale du système M@NT.

*la surface interne du nanotube de carbone n'a été explorée que pour le fer, vu le temps imparti.

II.3. Adsorption en η^6 d'un métal de la série 3d

Nous présentons dans cette partie les résultats obtenus pour le mode de coordination η^6 , c'est à dire pour le métal coordonné aux six atomes de carbone d'un cycle à 6 du graphène et du nanotube (8,0). Par la suite seront présentés les deux autres modes de coordination, η^2 et η^1 , lors de l'étude de la diffusion du métal sur la surface carbonée.

Pour cette étude, toutes les positions atomiques sont relaxées et la maille élémentaire est de taille constante lors de l'optimisation de la géométrie. L'atome de métal est situé initialement à une distance d'environ 2,5 Å des atomes de carbone ($\sim 1,7$ Å au-dessus du plan graphitique). Les calculs sont effectués en polarisation de spin pour un jeu de 12 points k (grille M&P 9x9x1) pour le graphène et un jeu de 10 points k (grille M&P 1x1x20) pour le nanotube (8,0).

II.3.1. Adsorption sur le graphène

Nous décrivons tout d'abord les résultats de cette étude en se focalisant sur les aspects structuraux, magnétiques et énergétiques. Trois jeux de données obtenus par le calcul seront discutés ; ils sont issus des paramètres suivants :

- ✓ distance métal-carbone,
- ✓ énergie d'adsorption,
- ✓ et magnétisation.

Suite à cette présentation, la discussion sur les résultats est développée à l'aide d'analyses de la structure électronique (orbitale, densité d'états). Une explication de la variation énergétique de l'adsorption d'un métal sur cette surface de graphite est proposée.

a) Aspects structuraux

Avant l'adsorption d'un métal, le feuillet covalent de graphène est plan (symétrie locale D_{6h}) et les distances carbone-carbone optimisées sont égales à 1,424 Å. Le métal est placé à environ 2,5 Å au dessus du site d'adsorption puis les positions atomiques sont optimisées. Commençons par décrire les modifications structurales créées par le dépôt d'un atome de métal de transition 3d. Les

Tableaux 5, 6 et 7 regroupent les données structurales discutées.

Les distances C-C diminuent au maximum de 0,007 Å (0,5 %) et l'élongation des liaisons CC est au maximum de 0,015 Å (1%). La déviation hors-plan (selon z) varie au maximum de $\pm 0,03$ Å. Aussi, les perturbations géométriques du feuillet dues à la création de liaisons métal-carbone sont très faibles. Elles sont localisées sur le cycle carboné où se lie le métal et s'atténuent lorsqu'on s'éloigne du site d'adsorption : ceci traduit une localisation de la densité électronique M-C, comme attendu. En conclusion, la surface du graphène est très *faiblement* perturbée par le dépôt d'un atome de métal et conserve sa planéarité ($+0,03$ Å). Pour illustrer ces effets, nous donnons dans la Figure 10 les distances carbone-carbone et fer-carbone optimisées pour le système Fe@graphène

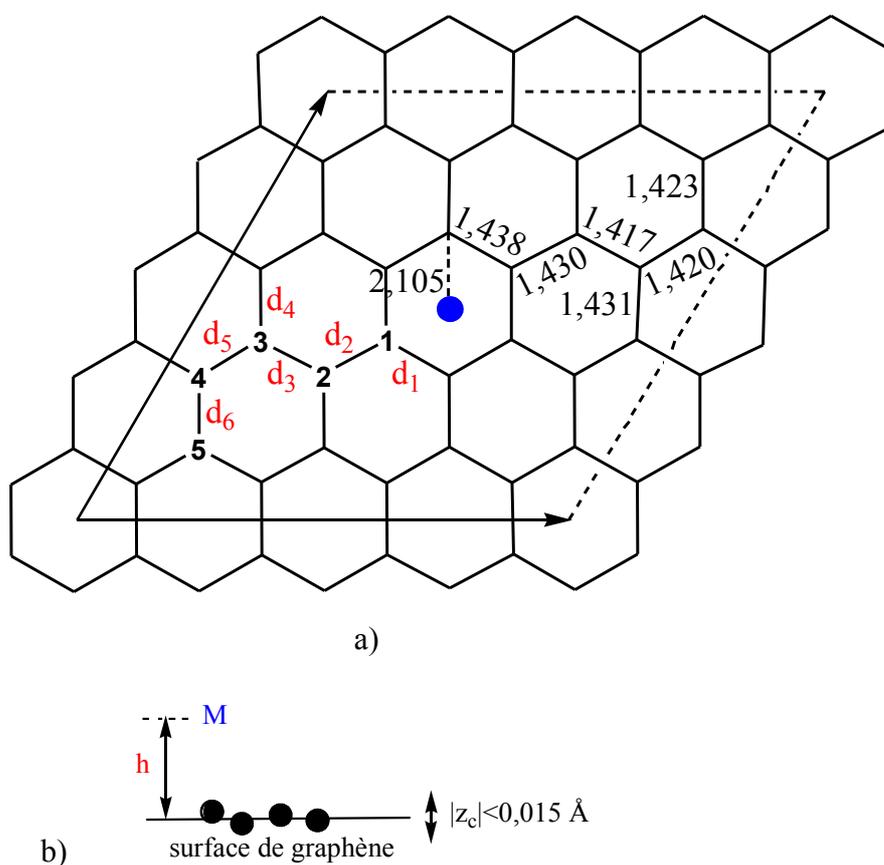


Figure 10. a) Distances carbone-carbone d_i et d_{M-C} (en Å) pour une surface $p(4 \times 4)$ Fe@graphène. Voir Tableau 2 pour les valeurs de d_i . L'atome de fer est représenté en bleu. Pour une surface de graphène seule, les distances optimisées carbone-carbone sont de 1,424 Å. b) Illustration de la définition du paramètre h , distance moyenne métal-surface.

Tableau 5. Distances C-C (d_i en Å) calculées après optimisation d'une surface $M@graphène$ $p(4 \times 4)$.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
d_1	1,435	1,435	1,435	1,433	1,433	1,438	1,437	1,439	1,433
d_2	1,428	1,430	1,426	1,424	1,424	1,430	1,429	1,426	1,424
d_3	1,420	1,419	1,421	1,423	1,422	1,417	1,418	1,420	1,423
d_4	1,428	1,428	1,426	1,425	1,425	1,431	1,427	1,426	1,424
d_5	1,421	1,422	1,422	1,422	1,423	1,420	1,422	1,421	1,423
d_6	1,423	1,423	1,424	1,424	1,424	1,423	1,424	1,424	1,425

^aLes paramètres d_i sont indiqués en rouge dans la Figure 10.

Tableau 6. Valeurs calculées de la coordonnée z_i des atomes de carbone^a (en 10^{-3} Å).

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
z_1	-32	-33	-32	-17	-28	-33	-31	-30	-15
z_2	-0	-1	-1	-7	-5	-1	-0	-1	-11
z_3	+7	+7	+7	+1	+7	+8	+7	+7	+3
z_4	+13	+13	+13	+10	+13	+13	+12	+12	+13
z_5	+13	+13	+13	+13	+13	+13	+13	+13	+14

^aElles sont définies par rapport à une surface de graphite nue.

Tableau 7. Distances métal-carbone calculées d_{MC} (en Å) et métal-surface h^a (en Å).

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
d_{MC}	2,435	2,331	2,331	2,518	2,511	2,105	2,102	2,117	2,513
h	1,922	1,791	1,791	2,045	2,022	1,489	1,490	1,510	2,044

^avoir Figure 10b.

Les distances métal-carbone, d_{MC} , et les distances moyennes métal-surface, notées h , sont données au Tableau 7 (voir Figure 10 pour illustration).

Les valeurs d_{MC} varient entre 2,102 Å et 2,518 Å et sont comparées dans la Figure 11 à la somme des rayons $r_M + r_C$ [57]. De même, le paramètre h mesurant la position du métal par rapport au plan graphitique est compris entre 1,489 Å et 2,045 Å. A la lumière de ces résultats, nous classons les métaux 3d en deux catégories :

- la première comprend les séries Sc→V et Fe→Ni dont les distances M-C sont proches des sommes des rayons covalents. Le vanadium est dans une position intermédiaire, néanmoins la distance V-C est supérieure de seulement 10 % aux rayons covalents. Ces liaisons peuvent être raisonnablement qualifiées de covalentes ;
- la deuxième catégorie comprend les atomes de Cr, Mn et Cu pour lesquels les distances M-C sont supérieures de 20 % aux sommes des rayons covalents. Ces atomes sont très faiblement liés à la surface carbonée. Nous pouvons les considérer comme physisorbés. Notons que les atomes de chrome, manganèse et cuivre ont la particularité d'avoir la sous-couche d à demie-occupée (Cr, Mn) ou totalement occupée (Cu) dans leur état fondamental.

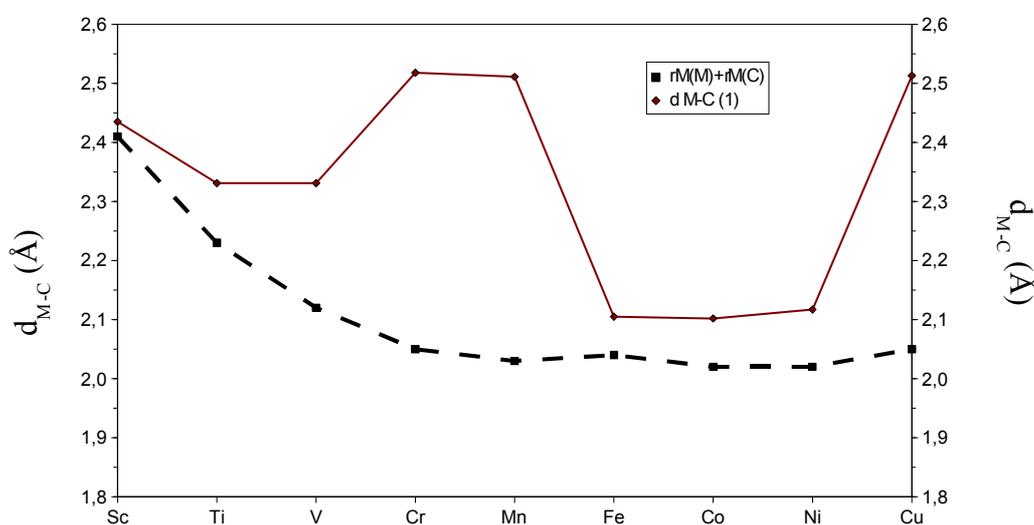


Figure 11. Évolution des distances métal-carbone d_{MC} (en Å), comparées aux sommes des rayons covalents du métal et du carbone.

b) Aspects magnétiques

Avant de discuter les aspects magnétiques, il est utile de rappeler que la fonctionnelle de la densité favorise les états hauts spins lors de la détermination de configurations électroniques proches en énergie [54]. Un traitement prenant en compte les interactions de configurations serait adapté pour le calcul des états les plus stables. A ce jour, ces méthodes grandes consommatrices de temps de calculs ne sont pas adaptées tant à nos moyens qu'aux systèmes périodiques. Dans l'attente, les « *petites faiblesses* » apparentes de la DFT/GGA PW91 seront acceptées.

Le nombre d'électrons non appariés $N_\alpha \uparrow$ est donné pour chaque métal déposé sur le graphène au Tableau 8. Le nombre d'électrons non appariés de chaque atome de métal libre est de même reporté.

Du scandium au couple (Cr, Mn), N_α croît de façon monotone de $\sim 1,1$ unité. Puis, de Fe à Ni, N_α décroît de façon monotone d'une unité. L'allure générale de la courbe N_α pour les systèmes M@graphène est similaire à celle des métaux libres.

Néanmoins, pour la série Sc \rightarrow V, la différence ΔN_α entre le métal de surface et le métal libre est environ de +1 unité, tandis que pour la série Fe \rightarrow Ni, la différence est de -2 unités.

Afin de ne pas alourdir le texte, nous proposerons une explication de ces variations lors de la discussion portant sur les énergies d'adsorption ou énergies de liaison.

Le cuivre, le chrome et le manganèse conservent environ le même nombre N_α avant et après adsorption, comportement qui conforte notre hypothèse d'atomes physisorbés sur la surface carbonée. Il n'y a pas d'altération majeure de leur configuration électronique.

Tableau 8. Nombre d'électrons non appariés N_α calculé pour les systèmes M@graphène. Celui du métal libre est indiqué.

N_α	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
M@graphène	2,24	3,32	4,41	5,55	5,40	2,00	1,03	0,00	0,87
M	1	2	3	6	5	4	3	2	1

c) Aspects énergétiques

L'énergie d'adsorption d'un métal de transition 3d sur une surface de graphène en position η^6 *hollow* est présentée à la Figure 12. Elle est calculée selon l'équation (9) rappelée ci-dessous :

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{M@surf}} - (E_{\text{surf}} + E_{\text{M}})$$

Lorsque cette énergie est négative, la réaction est exothermique. Nous utiliserons sa valeur opposée, énergie de liaison positive ou énergie de dissociation E_{dis} , dans un souci de clarté.

Les valeurs calculées sont listées dans le Tableau 9.

Les valeurs des énergies de liaison sont représentées dans la Figure 12, en eV et en kJ/mol ($1 \text{ eV} = 96,5 \text{ kJ/mol}$). Pour la série Sc \rightarrow Ni, l'énergie de liaison augmente de part et d'autre du couple (Cr, Mn) suivant une courbe de type "anti-volcan" (Voir Figure 12). Ces énergies sont de l'ordre de 0,15 eV pour Cr et Mn, de moins de 0,1 eV pour le cuivre et comprises entre 1,74 eV et 1,09 eV pour les autres systèmes.

Comme pour les longueurs de liaison M-C, le trio Cr, Mn et Cu présente un « régime » différent. Ils sont très faiblement liés à la surface : ils sont physisorbés. Expérimentalement, il sera difficile d'observer ces atomes isolés sur la surface 0001 du graphite. Ils auront tendance à diffuser pour former éventuellement des amas (clusters) métalliques.

Tableau 9. Énergie d'adsorption (en eV) d'un métal de transition 3d en position η^6 sur une surface de graphène $p(4 \times 4)$.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
E_{ads}	-1,51	-1,74	-1,09	-0,17	-0,15	-1,21	-1,59	-1,55	-0,07

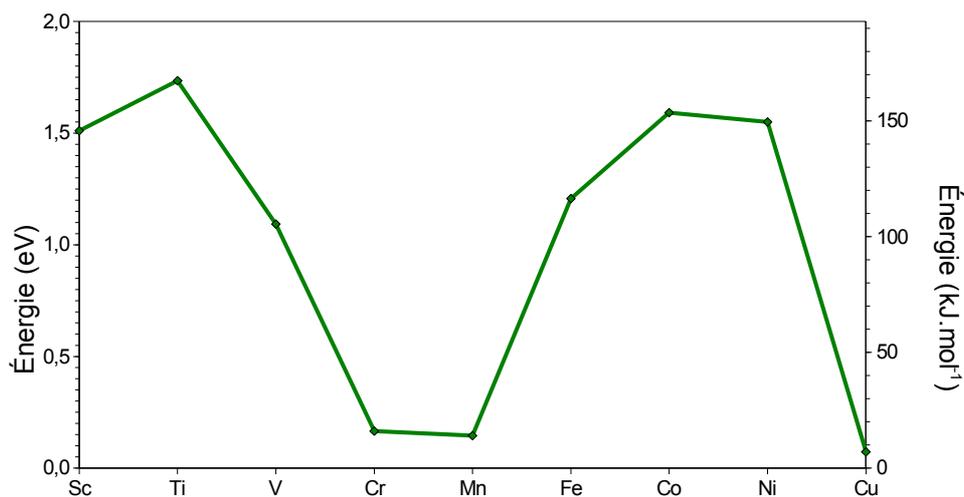


Figure 12. Énergies de liaison des métaux de la série 3d en position η^6 sur le graphène $p(4 \times 4)$ (énergie en eV à gauche et en kJ.mol^{-1} à droite).

Afin d'expliquer l'allure générale de la courbe d'énergie d'adsorption, il est utile d'analyser la structure électronique des systèmes M@graphène par l'étude de la densité d'états (DOS, *density of states*). Aussi, la DOS du système Fe@graphène sera détaillée tandis que celles des autres systèmes seront données en Annexe III.C.

Avant cet exposé, la description orbitale du système moléculaire $M(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ nous permettra de construire un pont entre le langage propre à l'état moléculaire et celui de l'état solide. Cette analyse participera à la compréhension des modifications de la structure électronique et géométriques créées lors de l'adsorption du métal. Nous pourrons ainsi indexer les pics d'intensité des DOS des systèmes périodiques M@graphène par comparaison avec les niveaux d'énergie des systèmes moléculaires $M(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ issus de calculs en méthode de Hückel étendue, EHT [58, 59] (programme CACAO) [60, 61].

Le système moléculaire $M(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ appartient au groupe ponctuel de symétrie C_{6v} . Les neuf orbitales atomiques (OA) de valence du métal de la série 3d ont les labels de symétrie suivants :

- ✓ a_1 pour les OA 4s, $3d_{z^2}$ et $4p_z$ appelées par la suite s, z^2 et z ;
- ✓ e_1 pour les OA dégénérées $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ appelées par la suite xz et yz et pour les OA dégénérées $4p_x$, $4p_y$ notées x et y ;
- ✓ e_2 pour les OA dégénérées $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xy}$ appelées par la suite x^2-y^2 , xy.

Les six orbitales moléculaires (OM) du système π du benzène ont les labels de symétrie a_1 , e_1 , e_2 et b_1 dans le groupe C_{6v} (a_{2u} , e_{1g} , e_{2u} et b_{1g} en D_{6h}). Les 3 OM $a_1(\text{bz})$ et $e_1(\text{bz})$ sont liantes et les niveaux sont occupés (6 électrons π). Les niveaux e_2 et b_1 sont virtuels.

Le système σ de C_6H_6 n'est pas considéré car il sera très faiblement perturbé lors de l'interaction du métal avec la surface.

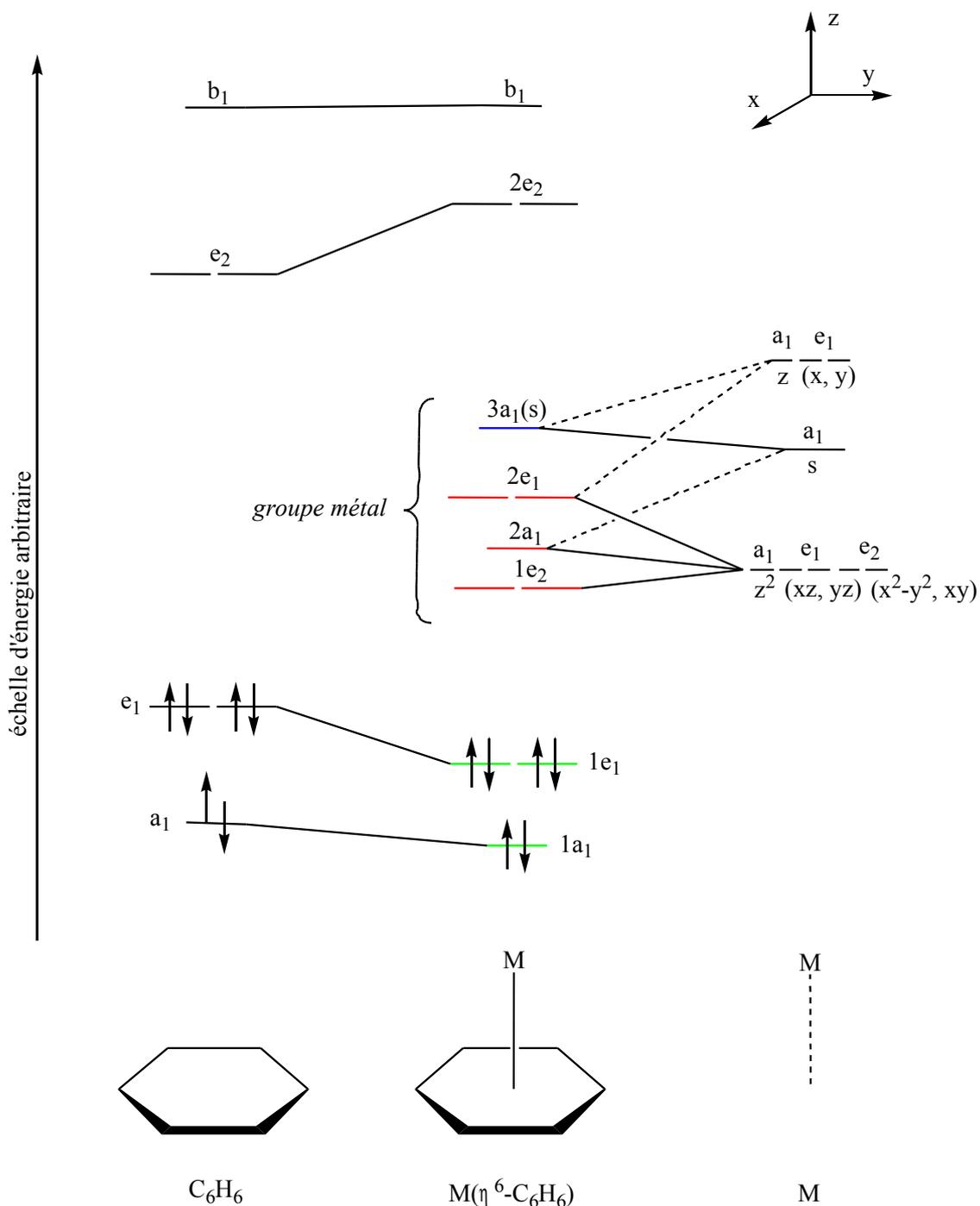


Figure 13. Diagramme d'interactions qualitatif $M+C_6H_6$. Seules les 6 OM π du benzène sont prises en compte. Les labels ou étiquettes des OM sont indiqués dans le groupe ponctuel de symétrie C_{6v} . Les électrons de valence du métal ne sont pas représentés sur ce schéma.

L'interaction des orbitales de même symétrie conduit au diagramme d'OM de $M(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ C_{6v} représenté dans la Figure 13. Les niveaux sont réunis en trois groupes : a) le groupe $\pi(bz)$ d'OM occupées par 6 électrons (en vert), b) le groupe métal (bloc d en rouge + l'OM $3a_1$ « s » en bleu) et c) le groupe d'OM antiliantes $2e_2$ et b_1 .

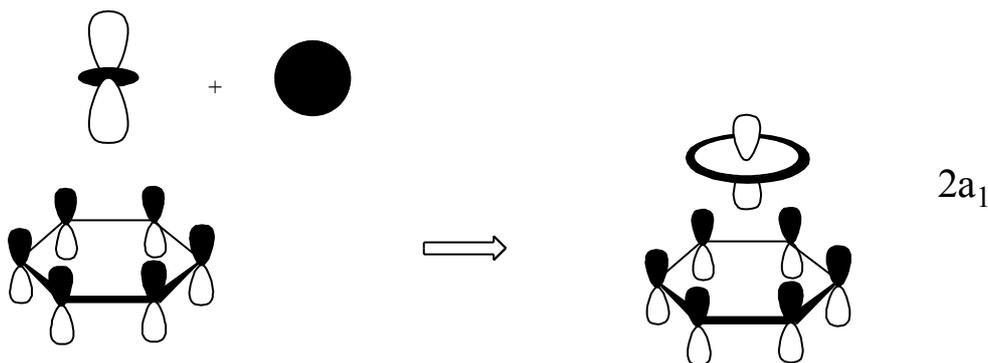
Nous décrivons ci-après les interactions orbitales par système de symétrie.

Système a_1

Quatre orbitales ont la symétrie a_1 . Des trois orbitales a_1 du métal (z^2 , s et z), deux sont proches en énergie de l'orbitale πa_1 du benzène occupée et la plus basse en énergie, les orbitales z^2 et s.

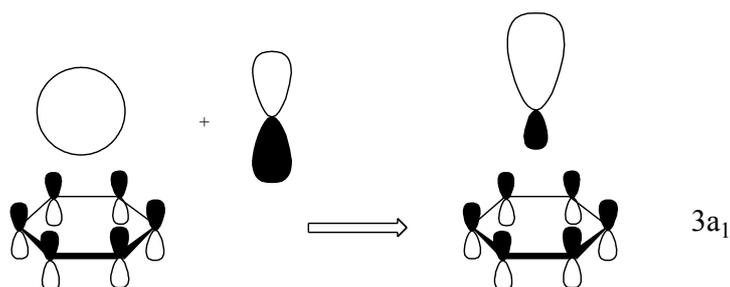
- L'OM $1a_1$ est obtenue par combinaison en phase des OM $a_1(bz)$ et essentiellement de l'OA s(M). (l'OM z^2 est contractée et pointe vers le « trou » du cycle à 6 aussi le recouvrement $z^2/a_1(bz)$ est faible). Il y a une faible stabilisation de l'OM $a_1(bz)$ car l'écart énergétique s(M)/ $a_1(bz)$ est important.
- Une OM globalement non-liante $2a_1$ est obtenue par la combinaison en opposition de phase de l'OM $a_1(bz)$ avec l'OM z^2 et celle en phase avec l'OM 4s du métal. Elle a un caractère métal prépondérant et peut-être en première approximation, assimilée à l'OA z^2 . Cette orbitale z^2 a un recouvrement σ très faible avec l'OM a_1 du benzène. Globalement, l'OM $2a_1$ 3d σ est non-liante et proche en énergie des OA du métal.

Schéma 3



- Le niveau $3a_1$ est représenté en bleu. Son OM associée a un caractère métal prépondérant (OA 4s) et résulte de la combinaison en opposition de phase de l'OM $\pi a_1(bz)$ et 4s(M) et d'une contribution minoritaire en phase de l'OM z (exagérée volontairement sur le schéma 4).
- Le niveau $4a_1$, dont l'OA 4p du métal est la composante majoritaire, n'est pas représentée sur ce diagramme. Elle est antiliante et haute en énergie.

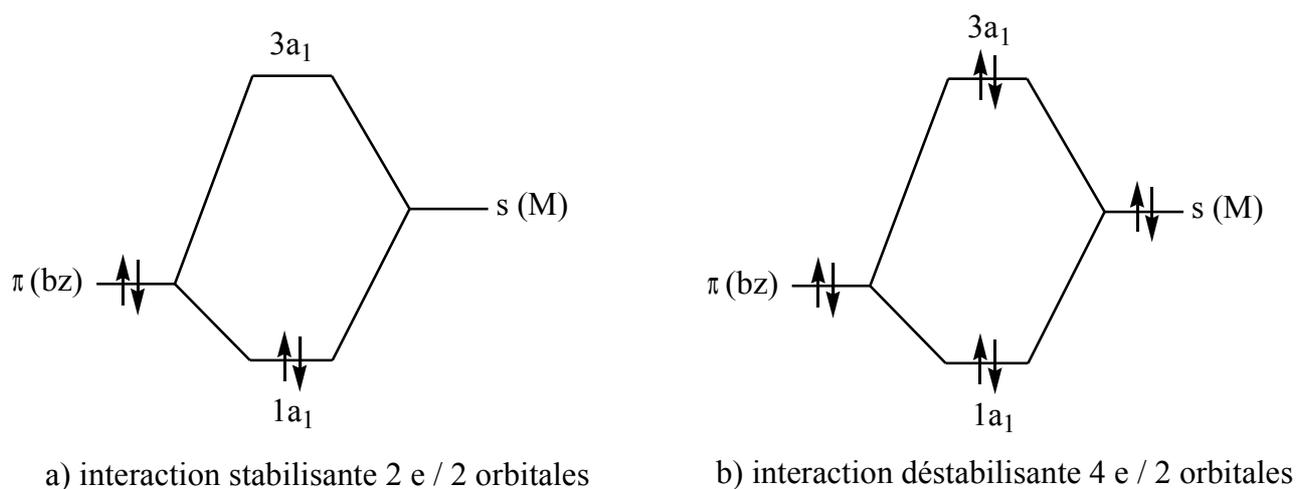
Schéma 4



Du fait du large écart énergétique $4s/a_1(bz)$, la déstabilisation de l'OA $4s$ est faible. De plus, cette OM est légèrement stabilisée par l'OM $a_1 z$. Globalement, elle est proche en énergie du bloc d et nous la comptons dans le *groupe métal*.

Est-ce que ces interactions sont stabilisantes ou déstabilisantes ? Si le métal a la configuration $3d^n 4s^2$ - celle du métal isolé -, le niveau $4s$ est occupée par deux électrons. Aussi, l'interaction métal-surface sera répulsive du fait d'une répulsion de Pauli entre les paires d'électrons. En langage orbitalaire, ceci se traduit par le diagramme d'interaction entre 2 orbitales occupées par quatre électrons (voir schéma 5) : l'énergie de déstabilisation étant supérieure à l'énergie de stabilisation, l'interaction est déstabilisante. Pour que ces interactions soient stabilisantes, le niveau $4s$ devra être vacant. En d'autres termes, le métal devra avoir une configuration électronique $3d^{n+2}$ (état excité).

Schéma 5



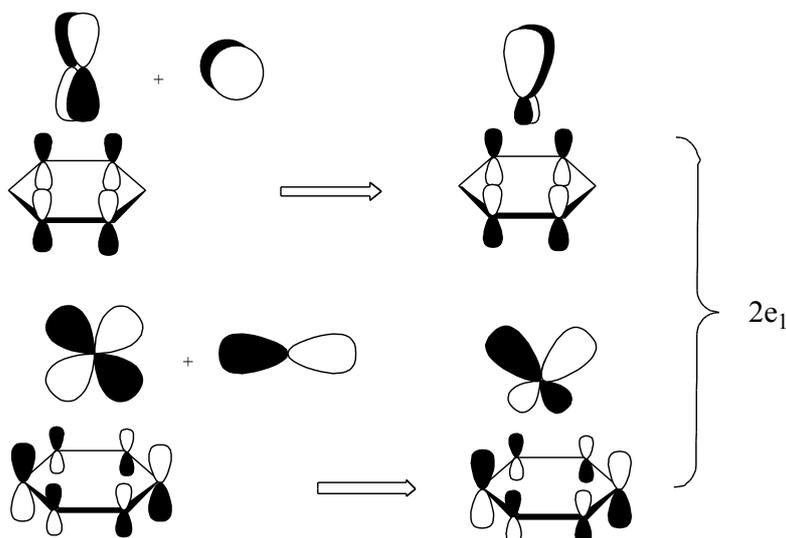
Système e_1

Six orbitales ont la symétrie e_1 : deux OM π (bz) occupées (HO), les OA d_{xz} et d_{yz} et les deux OA p_x et p_y .

- Deux OM liantes dégénérées $1e_1$ sont issues de l'interaction stabilisante des OM $e_1(bz)$ occupées avec les OM (xz, yz) du métal. Ces deux niveaux sont occupés par quatre électrons.
- Les OM $2e_1$ sont la résultante de la combinaison de l'OM π $e_1(bz)$ en opposition de phase avec les OA e_1 (xz, yz) et en phase avec les OA e_1 p (x, y) du métal. Aussi, l'orbitale portée par le métal est une orbitale hybride $xz - x$ (ou $yz - y$) qui pointe en dehors de l'espace M/ bz .

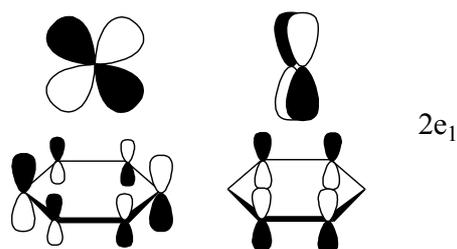
Globalement, les OM résultantes ont un caractère métal prépondérant et sont non liantes (ou faiblement antiliantes si le mélange p/d est faible et les OA diffuses). Elles sont représentées ci-dessous.

Schéma 6



Leur forme hybride dp dépend du mélange p-d : si la différence d'énergie $|E_{3d} - E_{4p}|$ est grande, le mélange p-d sera faible. De plus, les métaux de la droite du bloc d ($Fe \rightarrow Ni$) ont des orbitales atomiques plus contractées. Aussi, ces orbitales $2e_1$ ou $3de_1(\pi)$ conserveront un caractère non liant.

Schéma 7



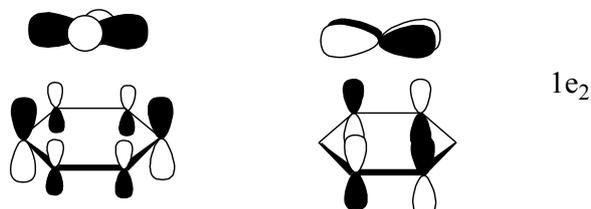
La déstabilisation Δe^-_1 sera d'autant plus faible que l'écart énergétique $|\epsilon_{3d} - \epsilon_\pi|$ est grand donc Δe^-_1 diminue de Sc à Ni. De plus, pour les métaux à droite du bloc d, leurs OA d sont contractées donc le recouvrement π sera plus faible et la déstabilisation Δe^-_1 sera donc plus faible. Ces deux critères vont dans le même sens. Seule une analyse détaillée de la DOS des systèmes périodiques pourra conforter cette description qualitative. Dans tous les cas, l'occupation des niveaux $2e_1$ provoque une déstabilisation énergétique (interactions 2 orbitales / 4 électrons, voir schéma 5). Néanmoins, la diminution sensible de la taille de l'atome lors qu'on passe du groupe Sc \rightarrow V au groupe Fe \rightarrow Ni (Z augmente) implique une contraction de la distance métal-benzène. Or l'adsorption du métal sur le cycle carboné provoque un transfert de charge $M \rightarrow C_6$ car les métaux sont électropositifs, donc une augmentation des interactions électrostatiques attractives est attendue. La balance énergétique est subtile et nécessite une analyse quantitative, si possible.

- Finalement, les orbitales $3e_1$, résultantes de combinaison en opposition de phase sont hautes en énergie et virtuelles. Elles ont essentiellement un caractère $4p(M)$ et ne sont pas représentées sur le diagramme.

Système e_2

- Les OA e_2 x^2-y^2 et xy du métal sont stabilisées en énergie par l'interaction avec les OM antiliantes π^* e_2 vacantes du benzène hautes en énergie. Cette stabilisation Δe^+_2 sera d'autant plus faible que l'écart énergétique $|\epsilon_{3d} - \epsilon_{\pi^*}|$ est grand. La grandeur Δe^+_2 augmente de Sc à Ni. Ces OM $1e_2$ ont donc un caractère métal prépondérant (3d). Elles sont aussi appelées $de_2(\delta)$ du fait de leur recouvrement « facial ».

Schéma 8

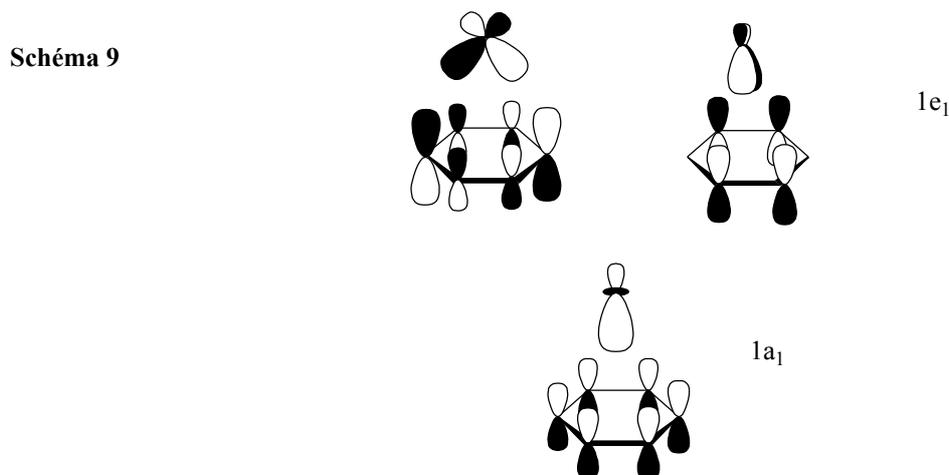


- Les niveaux $2e_2$ sont antiliants, à caractère benzène et vacants.

L'occupation des niveaux $1e_2$ provoquera un transfert de charge du métal vers le benzène. On parle ici de *rétrodonation* π [62]. De plus, une élongation des distances carbone-carbone est attendue car le recouvrement $2p_\pi-2p_\pi$ est antiliant. La mesure des distances optimisées sera une jauge pour quantifier l'amplitude de cette interaction. Globalement, cette interaction est stabilisante (2 orbitales / 2 électrons, voir Schéma 5) mais Δe^+_2 sera faible pour les atomes de métal de transition situés à droite du bloc d (Δe_2 grand et contraction des OA d).

Maintenant, décrivons le diagramme d'OM classique obtenu [50] en trois groupes de niveaux énergétiques.

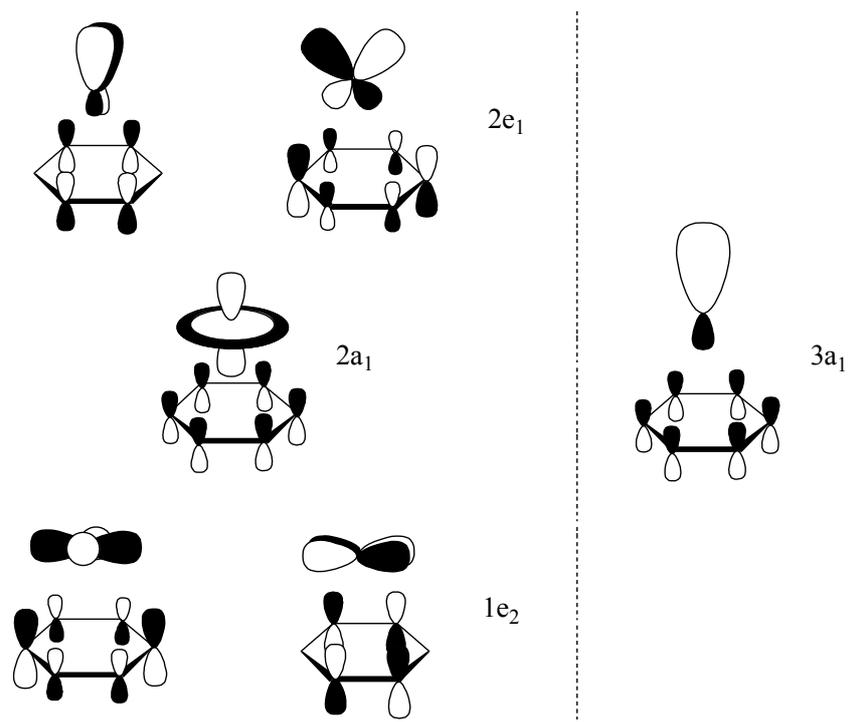
a) **Le groupe π benzène** : les trois OM $1a_1$ et $1e_1$ sont occupées et ont un caractère benzénique prépondérant (les trois niveaux π du benzène a_1+e_1 sont stabilisés par les orbitales du métal). Elles sont schématisées ci-dessous.



Le benzène en η^6 est un ligand de type L_3 participant formellement par 6 électrons au décompte d'électrons du complexe.

b) **Le groupe métal** : il est composé de six orbitales à caractère métal prépondérant. Cinq OM $1e_2$, $2a_1$ et $2e_1$ dérivent du bloc d (en rouge sur la Figure 13) et la sixième est l'OM $3a_1$ $4s$ M, en bleu.

Schéma 10



c) Le groupe d'OM virtuelles.

- Les OM $2e_2$ sont antiliantes métal-carbone et hautes en énergie. Elles ont un caractère benzène prépondérant.
- L'OM π antiliante b_1 est par symétrie orthogonale aux 9 OA du métal donc elle reste au même niveau d'énergie (100% benzène). A l'état fondamental, ces niveaux $2e_2$ et b_1 sont virtuels quelque soit le nombre d'électrons de valence du métal.

Suite à l'étude des interactions orbitales, il est utile de se pencher sur les autres critères décrivant l'énergie de liaison M-benzène. Les atomes de métaux de transition sont électropositifs aussi il y aura un transfert de charge du métal vers le benzène ou la surface carbonée. Ce transfert est plus important pour le groupe Sc-V et conduit à de fortes interactions électrostatiques attractives [46].

Suite à cette étude qualitative, nous proposons que l'énergie de liaison métal-benzène E_1 ou métal-surface dépendra de plusieurs facteurs :

- du transfert de charge métal \rightarrow benzène et de la distance métal-surface : plus le métal sera électropositif et/ou proche de la surface, plus E_1 sera important.
- de l'énergie de promotion pour la transition $3d^n 4s^x \rightarrow 3d^{n+x}$ ($x = 1, 2$) ;
- de l'occupation du niveau $4s$ du métal : la vacance de l'OM $3a_1$ $4s$ minimisera les répulsions de Pauli (voir Figure 13) ;
- et, dans une moindre mesure, de l'occupation du niveau $2e_1$ qui augmente la répulsion de Pauli mais également le transfert de charge.

Il reste à confronter ces prévisions à nos calculs sur les systèmes périodiques. Aussi, nous allons analyser la densité d'états du système M@graphène. Elle est présentée à la Figure 14 pour Fe@graphène pris comme prototype. En Annexe III.C sont donnés les DOS de chaque système M@graphène de la série 3d. Les contributions des orbitales de l'atome de fer de même symétrie sont projetées (DOS partielles) et représentées dans une fenêtre d'énergie ± 3 eV centrée sur le niveau de Fermi. Le niveau de Fermi est par définition égal à 0 eV et correspond sur notre schéma au niveau le plus haut occupé. Il peut soit être situé en haut d'une bande soit couper la bande (nombre fractionnaire d'électrons, $\sim 1/2$ lorsque le niveau coupe le milieu d'une bande) *etc.*

Dans le cas du fer (8 électrons de valence), le niveau de Fermi coupe une bande de densité d'états non nulle. Cette bande est étroite donc la densité électronique est localisée. La densité d'état totale et projetée sur les atomes de carbone et de fer est présentée à la Figure 14. Comme attendu, seule l'orbitale p_z π intervient dans les niveaux autour du niveau de Fermi. Le haut de la bande de valence ainsi que le bas de la bande de conduction sont composés de bandes π et π^* .

Sur la Figure 15 sont représentés les niveaux du groupe métal $1e_2$, $2a_1$, $2e_1$, $3a_1$ et l'OM antiliante $2e_2$ associés aux pics de plus grande intensité des bandes. Les niveaux α \uparrow (*spin up*) sont schématisés par un trait continu tandis que les niveaux β \downarrow (*spin down*) sont schématisés par un trait en pointillé.

Les niveaux α et β $2a_1$, $1e_2$ et $2e_1$ et β $1e_2$ et $2a_1$ situés dans la fenêtre d'énergie -2 eV ~ 0 eV sont les seuls niveaux occupés. Nous pouvons conclure que *la surface carbonée induit un champ faible et conduit à une configuration haut spin*, c'est à dire à une occupation des niveaux du groupe métal selon la règle de Hund. En d'autres termes, les niveaux du bloc métal 3d/4s sont faiblement éclatés en énergie lors de l'interaction de l'atome avec la surface.

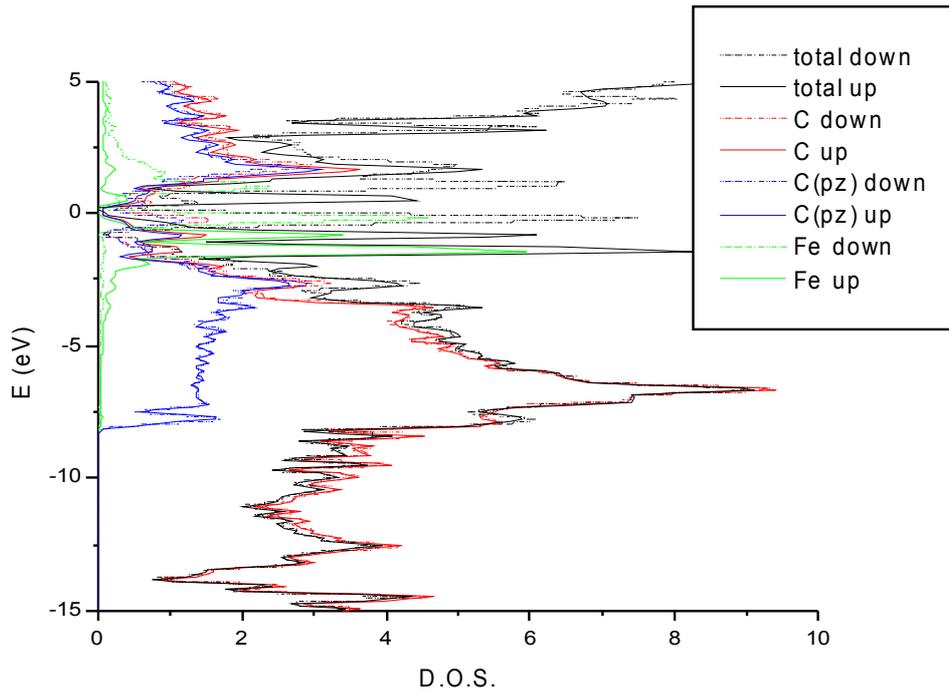


Figure 14. Densité d'états (DOS) totale du système Fe@graphène, les densité partielles du carbone (en rouge) et du fer (en vert) sont présentés ainsi que la projection p_z des atomes de carbone. Trait plein : spin down ; trait en pointillé : spin up.

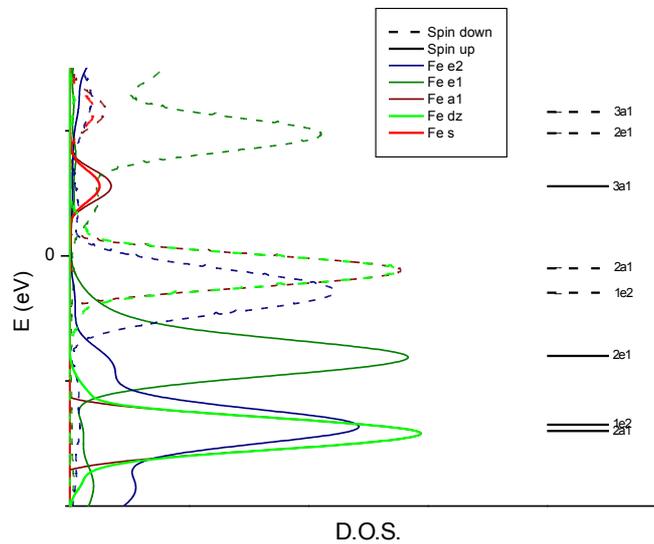
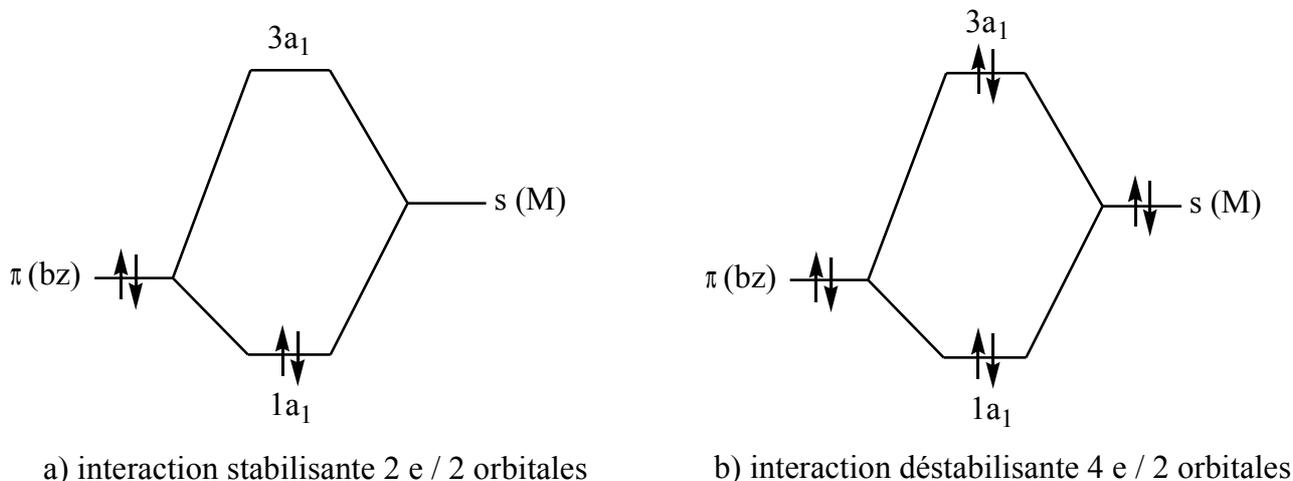


Figure 15. Densité d'états (DOS) du système Fe@graphène avec le métal en position η^6 . L'origine des énergies correspond au niveau de Fermi. Les densités d'états projetés des OA du métal sont représentées : e_1 (xz , yz) et (x,y) , e_2 (x^2-y^2 , xy), a_1 s , z^2 . b) niveaux correspondants aux pics d'intensité maximale.

Le calcul de la magnétisation, différence du nombre d'électrons des orbitales de spin α avec ceux des orbitales de spin β , donne une valeur de 2,00 (Voir Tableau 8). Dans le modèle moléculaire, la configuration électronique de ce système à l'état fondamental est donc formellement $(2a_1)^2(1e_2)^4(2e_1)^2$ ou $(3d a_1)^2(3d e_2)^4(3d e_1)^2$ (configuration haut spin). Deux électrons sont donc non appariés.

Le métal libre Fe dans son état fondamental a la configuration électronique $3d^64s^2$. La complexation de l'atome de fer par la surface carbonée provoque le passage des deux électrons $4s$ vers la sous-couche $3d$. L'atome dans la molécule devient formellement $3d^8$. Aussi, l'interaction entre les OM $\pi(bz)$ a_1 occupée et l'OM $4s$ vacante est stabilisante (2 électrons / 2 orbitales $1a_1$ et $3a_1$) et conduit à une bande π liante $1a_1$ occupée située vers $-1,4$ eV (α) et $-0,3$ eV (β) et une bande étroite vacante localisée vers $+0,5$ eV (α) et $+1,1$ eV (β) (voir Figure 15). Si le métal gardait la configuration $3d^64s^2$, l'interaction $\pi(bz)/s(M)$ serait déstabilisante (voir schéma 11b ci-dessous).

Schéma 11



Nous proposons, comme pour le modèle moléculaire, que l'énergie d'adsorption est corrélée :

- 1) aux interactions attractives électrostatiques qui dépendent des paramètres suivants : distance M-surface (e.g. rayon du métal, neutre ou cationique ; niveaux liants M-C occupés, ...), charge Q du métal (e.g. électronégativité), occupation des niveaux $1e_2/2e_1$; ... (facteurs stabilisants) ;
 - 2) à l'énergie de promotion $d^n s^x \rightarrow d^{n+x}$ (facteur déstabilisant) ;
 - 3) à l'occupation de l'orbitale 4s du métal. Elle induit une répulsion de Pauli (facteur déstabilisant) ;
- ...

Nous affinerons ce modèle suite à l'extension de l'analyse de la structure électronique à l'ensemble de la série 3d. Nous employons la même méthode d'analyse : étude de la DOS totale et des contributions métal orbitales par orbitales (voir Annexe III.C), indexation des bandes par une OM et détermination de l'occupation formelle. Ainsi, l'évolution des niveaux occupés du groupe métal selon la nature du métal de transition est représentée dans la Figure 16.

Qu'observons-nous ? Lorsque la charge effective Z du métal augmente, les niveaux occupés α ou β diminuent en énergie. Du Sc au Cr – sous-couche d à demi occupée –, les niveaux β vacants sont déstabilisés en énergie du à un effet d'écran.

Nous scindons la série 3d en 3 groupes : a) Sc \rightarrow V, b) Cr, Mn et Cu, c) Fe \rightarrow Ni. D'après le diagramme qualitatif d'OM de $M(\eta^6-C_6H_6) C_{6v}$, l'ordre des niveaux du *groupe métal* est, par ordre croissant d'énergie :

$$1e_2 (x^2-y^2, xy) \sim 2a_1 (z^2) < 2e_1 (xz, yz) < 3a_1 (4s).$$

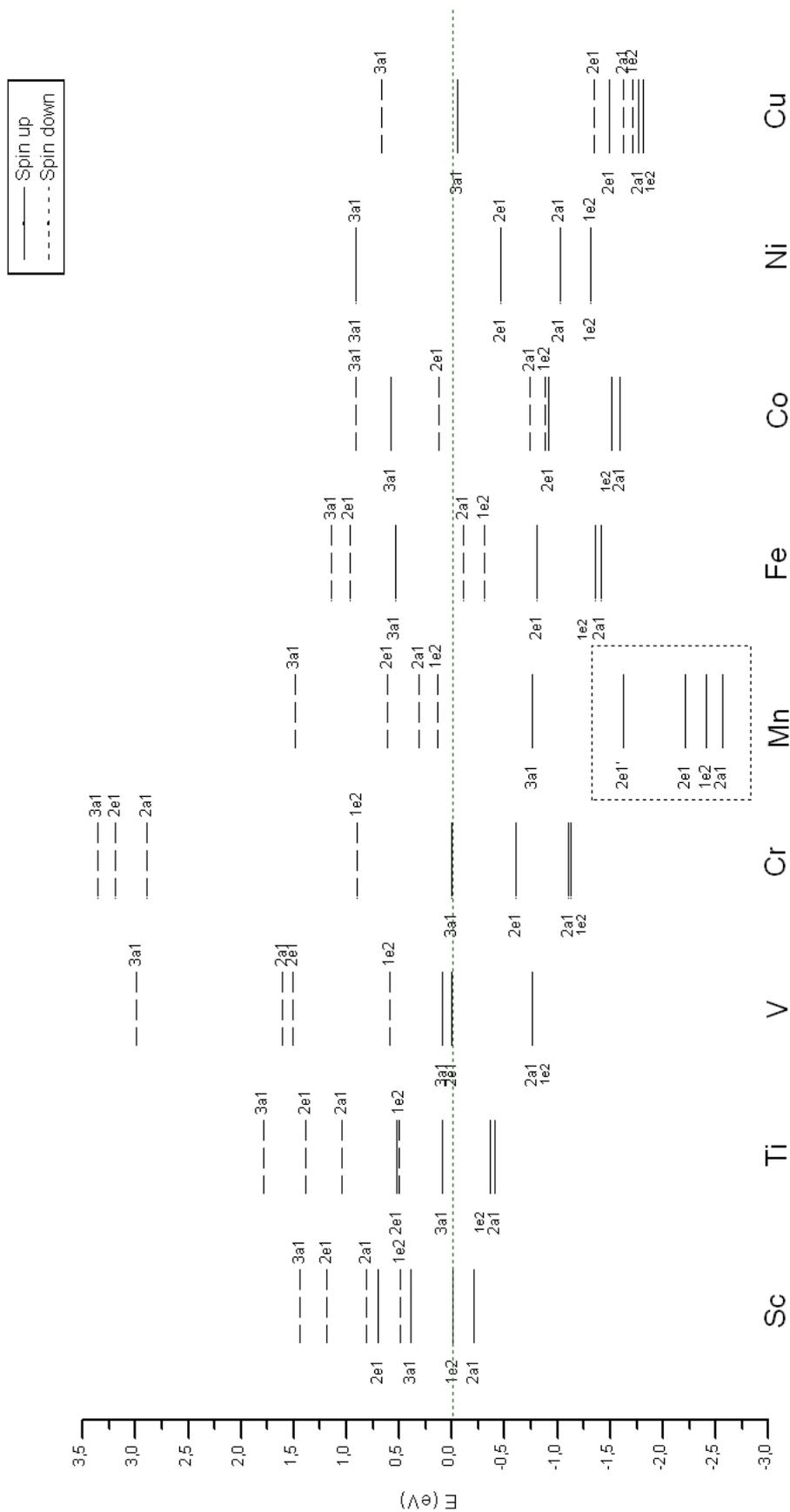


Figure 16. Évolution énergétique des niveaux du groupe métal selon la nature du métal (énergie en eV) pour les surfaces $M@graphène$ ($M=Sc-Cu$). Un niveau en trait plein indique une spin-orbitale α et celui en trait pointillé une spin-orbitale β . Le niveau de fermi (ou HO) est situé à zéro pour tous les systèmes. Les labels de symétrie sont donnés dans le groupe C_{6v} . Pour Mn, les niveaux encadrés sont situés 1 eV en dessous de la valeur reportée.

Cet ordre est celui observé dans tous les systèmes M@graphène sauf pour le scandium. En effet, une analyse de la DOS de Sc@graphène montre que la bande correspondante au niveau $2a_1$ occupé a une forte contribution 4s alors que la bande « $3a_1$ » est principalement z^2 (voir Figure 17).

Pourquoi y-a-t-il cette inversion $4s/3dz^2$ pour le scandium ?

Pour répondre à cette question, il est utile de connaître la configuration électronique du « *métal dans la molécule* ». Trois données permettent de déterminer cette configuration électronique formelle :

- (i) la charge du métal de surface donnée au Tableau 10,
- (ii) le nombre d'électrons non appariés attribué totalement au métal si on considère que la surface carbonée est non magnétique.
- Et (iii) l'indexation des pics de la DOS.

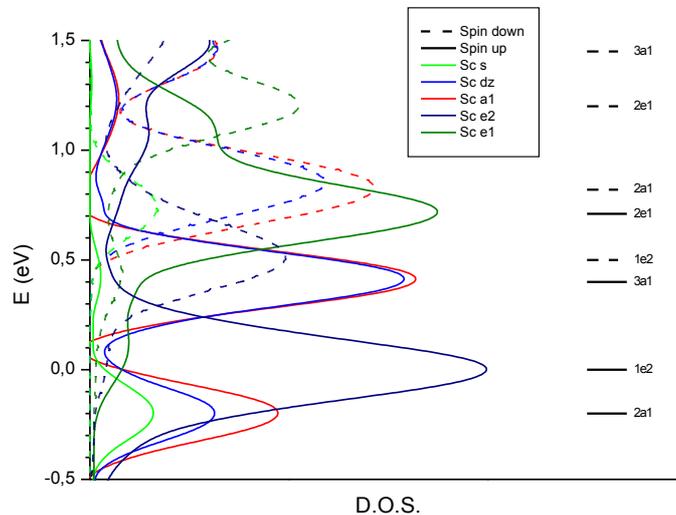


Figure 17. a) Densité d'états (DOS) du système Sc@graphène avec le métal en position η^6 . L'origine des énergies correspond au niveau de Fermi. Les densités d'états projetées des OA du métal sont représentées : e_1 (xz , yz) et (x,y) , e_2 (x^2-y^2 , xy), a_1 s , z^2 . b) niveaux correspondants aux pics d'intensité maximale (groupe d). Trait plein : spin-down, trait en pointillé, spin-up.

Tout converge pour proposer que le scandium, atome le plus électropositif de la série 3d, a cédé formellement un électron «s» à la surface graphitique : sa charge Q est de +1,30e. Le niveau 4s est stabilisé en énergie car il est maintenant occupé par un seul électron et, de plus, le métal est cationique. La bande issue du niveau s se recouvre fortement avec la bande d(z^2) du métal (voir Figure 17). Ceci conduit à une configuration formelle $3d^14s^1$ – notation classique $3d4s$ –, indexation corroborée par le nombre calculé d'électrons non appariés de 2,24 (le cation Sc^+ libre possède 2 électrons et sa configuration électronique est formellement $3d^14s^1$).

Tableau 10. Charge du métal en η^6 dans $M@graphène$ calculée par la méthode de Bader ¹.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Q_{Bader} (e)	1,30	1,15	0,95	0,58	0,61	0,79	0,59	0,55	0,22

¹ Voir partie I, chapitre I.4.3.

Passons au titane et au vanadium : l'attribution des pics de chaque DOS par un niveau discret et l'analyse des charges nous permet de considérer chaque métal comme un mono-cation sur une surface carbonée porteuse de charges négatives ($Q_{Ti} : +1,15e$ et $Q_V : +0,95e$).

Comme attendu pour un champ faible, le nombre d'électrons non appariés augmente d'environ une unité de Sc à V (voir Tableau 8, p 135) ; le nombre $N_\alpha \uparrow$ est rappelé entre crochets dans le Tableau ci-dessous. Aussi, nous proposons les configurations électroniques formelles suivantes pour les systèmes M@graphène avec M = Sc, Ti et V et pour le « métal dans le système M@graphène » :

	M@graphène	M in M@graphène	M isolé
Sc	$2a_1(s)^1 1e_2(x^2-y^2, xy)^1$ [2,24]	$s^1 d^1$ [2]	$d^1 s^2$ [3]
Ti	$2a_1(z^2)^1 1e_2(x^2-y^2, xy)^2$ [3,32]	d^3 [3]	$d^2 s^2$ [4]
V	$1e_2(x^2-y^2, xy)^2 2a_1(z^2)^1 2e_1(xz, yz)^1$ [4,41]	d^4 [4]	$d^3 s^2$ [5]

Cette attribution permet de comprendre pourquoi la valeur du moment magnétique de spin calculée pour Sc, Ti et V est environ d'une unité inférieure à celle du métal libre : ces trois métaux électropositifs transfèrent ~ 1 électron à la surface non magnétique et conservent leur configuration haut spin.

Passons à l'analyse de la variation des énergies de liaison : 1,51 eV, 1,74 eV et 1,09 eV pour Sc, Ti et V, respectivement (Tableau 9, p 136).

Si nous ne prenons en compte que le critère dipôle induit - charge pour expliquer la variation d'énergie de liaison, on devrait s'attendre à une énergie de liaison pour Sc inférieure à celle de Ti ou, du moins, équivalente (Sc : +1,30e , Ti +1,15e ; distances M-surface de 1,922 Å pour Sc et 1,791 Å pour Ti). Effectivement, cette énergie est inférieure de 0,2 eV. Le passage de 1,922 Å à 1,791 Å provient de l'occupation partielle ou non de niveaux ayant une contribution 4s métal pour le scandium. Or, nous avons vu que l'occupation partielle de ce niveau 4s(M) a_1 conduit à une interaction déstabilisante (répulsion de Pauli métal 4s/surface π). De plus, les niveaux liants métal-carbone $1e_2$ ou $de_2(\delta)$ sont occupés formellement par deux électrons pour le titane et un électron pour le scandium. La diminution de la hauteur métal-benzène (h) peut aussi s'expliquer par cette

occupation. Par contre, la donation des OA (x^2-y^2 , xy) vers les OM π^* du benzène reste identique car les distances CC du cycle ne varient presque pas (1,435 Å dans les deux systèmes ; 1,424 Å sans métal). Aussi, l'interaction e_2 (d) sera plus stabilisante dans le cas du Ti, renforçant la stabilité de ce système. Le dernier critère, et non des moindres, est l'augmentation de l'énergie de promotion nécessaire pour passer de l'état $3d^n4s^x$ à l'état $3d^{n+x}$ (valeurs NIST) du fait de l'augmentation du nombre d'électrons de même spin sur la sous couche d.

Pourquoi l'énergie de liaison est de 1,735 eV pour le titane et de 1,092 eV pour le vanadium ? La variation de la charge nette du métal ne permet pas d'expliquer à elle seule cette chute en énergie : Q varie de +1,15e à +0,95e et la distance métal-surface est identique. Seulement, lors du passage $Ti \rightarrow V$, il y a occupation des niveau $2e_1$ (xz , yz) par un électron. Ces OM sont construites par la combinaison en opposition de phase des OM πe_1 occupées et des OA xz et yz du métal. De plus, les OM 4p de symétrie e_1 du métal peuvent interagir si elles sont proches en énergie des OM 3d. Cette hybridation p/d conduit à l'obtention d'OM globalement non-liantes.

Qu'en est-il pour un métal sur une surface de graphène ? L'analyse de la DOS du système $V@graphène$ montre qu'il n'y a pas de contribution $p(x, y)$ significative dans les niveaux de la bande $2e_1$. Aussi, ces niveaux ont un caractère antiliant métal-carbone. La distance M-Surf. h devrait augmenter lors du passage $Ti-V$ or elle est identique (1,791 Å) : la diminution du rayon atomique peut expliquer ce comportement. L'occupation par un électron du niveau $2e_1$ conduit à un système e_1 de 2 orbitales et 3 électrons. Aussi, l'énergie de liaison doit diminuer, ce que nous observons.

Passons au trio Cr, Mn et Cu, atomes physisorbés sur la surface : leur énergie de liaison est inférieure à 0,15 eV. Pour ces atomes, la configuration formelle du métal dans le système est quasi-identique à celle du métal isolé. Rappelons ces critères : du fait de la symétrie des orbitales s et d et de leur contraction – le recouvrement diminue –, l'effet déstabilisateur sera plus important pour un niveau 4s occupé que pour des niveaux $3de_1(\pi)$ occupés. Le niveau $3a_1(4s)$ est occupé : l'interaction $\pi(bz) a_1 / s(M)$ est déstabilisante à cette distance métal-surface, de l'ordre de 2 Å. De plus, l'énergie de promotion EP de l'électron 4s vers la sous-couche 3d est trop élevée (passage $d^n s^x$ à d^{n+x} , avec $x = 1, 2$) du fait de l'occupation de la sous-couche d par 5 électrons de moment magnétique de spin identiques ou 10 électrons appariés. Le métal reste dans son état électronique.

Pour conclure, nous proposons les configurations électroniques formelles suivantes :

	M@graphène	M in M@graphène	M isolé
Cr	$1e_2(x^2-y^2,xy)^2 2a_1(z^2)^1 2e_1(xz, yz)^2 3a_1(s)^{0,5}$ [5,55]	d^5s^1 [6]	d^5s^1 [6]
Mn	$1e_2(x^2-y^2, xy)^2 2a_1(z^2)^1 2e_1(xz, yz)^2 3a_1(s)^1$ [5,40]	d^5s^2 [5]	d^5s^2 [5]
Cu	$1e_2(x^2-y^2,xy)^4 2a_1(z^2)^2 2e_1(xz, yz)^4 3a_1(s)^1$ [0,87]	$d^{10}s^1$ [1]	$d^{10}s^1$ [1]

Entre crochets est indiqué le nombre d'électrons non appariés N_α .

La faible énergie d'adsorption est donc expliquée par la très faible interaction coulombienne attractive ($q_{Cu} = + 0,22e$, $h = 2,044 \text{ \AA}$ et $E_{ads.} = -0,073 \text{ eV}$, par exemple) mais surtout et essentiellement par l'occupation du niveau 4s du métal et la forte énergie de promotion EP.

Terminons l'explication de l'allure de la courbe d'énergie d'adsorption par le troisième groupe Fe, Co et Ni (énergies de liaison : 1,207 eV, 1,592 eV et 1,550 eV, respectivement).

Par l'étude de la Figure 16 et des DOS associés, il apparaît que, dans la série Fe→Ni, le niveau α $3a_1$ (4s) est déstabilisé et reste virtuel lorsque le nombre d'électrons de valence augmente de 8 à 10. Seuls les niveaux du bloc d sont occupés. Les niveaux β $1e_2$ et $2a_1$ sont ici occupés.

Pour le nickel qui possède 10 électrons de valence, les niveaux α et β sont d'énergies identiques car tous les niveaux du bloc d sont occupés par deux électrons (Ni formellement d^{10} dans le système Ni@graphène). Il y a une parfaite symétrie des moments magnétiques de spin.

Les configurations électroniques de ces systèmes sont données dans le Tableau suivant et entre crochets est indiqué le nombre d'électrons non appariés N_α .

	M@graphène	M in M@graphène	M isolé
Fe	$2a_1(z^2)^2 1e_2(x^2-y^2,xy)^4 2e_1(xz, yz)^2$ [2,00]	d^8 [2]	d^6s^2 [4]
Co	$2a_1(z^2)^2 1e_2(x^2-y^2,xy)^4 2e_1(xz, yz)^3$ [1,03]	d^9 [1]	d^7s^2 [3]
Ni	$1e_2(x^2-y^2,xy)^4 2a_1(z^2)^2 2e_1(xz, yz)^4$ [0,00]	d^{10} [0]	d^8s^2 [2]

Le niveau 4s étant vacant, l'interaction $\pi(bz)/4s(M)$ a_1 est stabilisante.

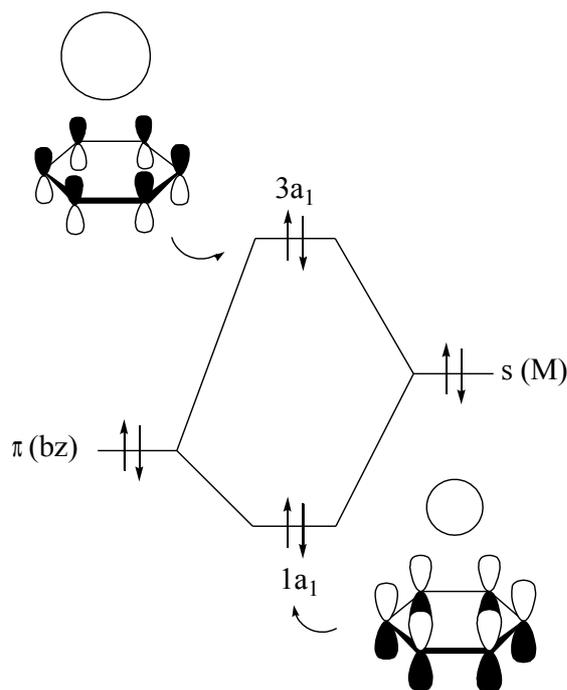
Nous comparons maintenant le fer et le vanadium. Les niveaux $2e_1$ antiliants sont occupés par un ou deux électrons : on devrait s'attendre à une diminution de l'énergie de liaison lors du passage $V \rightarrow Fe$ seulement les niveaux liants $1e_2$ sont occupées par 4 électrons dans $Fe@graphène$ et de seulement deux électrons pour le vanadium. Ces effets agissent en opposition. La diminution du paramètre h (distance métal-surface) de 1,791 Å à 1,489 Å plaide pour une stabilisation plus importante de e_2 par rapport à la déstabilisation de e_1 .

Par contre, la variation d'énergie lors du passage $Fe \rightarrow Co$ (- 0,4 eV) paraît étonnante : la charge du fer, de +0,89e, laisserait prévoir une interaction coulombienne stabilisante plus importante que pour le nickel (+0,59e) et le cobalt (+0,55e) car les distances métal-surface sont identiques (1,49 Å – 1,51 Å). On peut noter que l'énergie de promotion, EP, du passage de l'état $3d^n 4s^2$ à l'état $3d^{n+1} 4s^1$ est de 0,85 eV pour le fer et de seulement 0,42 eV pour le cobalt (valeurs expérimentales, voir référence du NIST [63]). La différence de 0,43 eV est corrélée à la différence observée dans les énergies d'adsorption. Cette apparente anomalie pourrait donc s'expliquer à l'aide du paramètre énergétique EP, énergie de promotion.

Concluons notre discussion sur l'allure de la courbe d'énergie d'adsorption selon la nature du métal par un rappel des principaux critères évoqués :

- l'énergie de liaison métal-surface est essentiellement due à des interactions attractives coulombiennes pour les éléments très électropositifs à gauche du bloc d (Sc et Ti, voire V).
- Les atomes à couche 3d à demi-occupée ou remplie conservent leur configuration électronique fondamentale : l'énergie de promotion des électrons 4s est trop importante. Aussi, le niveau 4s reste occupé et conduit à une répulsion de Pauli M/surface.

Schéma 12



- le niveau 4s est vacant lorsque l'énergie de promotion des électrons 4s vers les 3d est faible (cf Co et Ni) d'où une énergie d'adsorption importante.
- L'occupation des niveaux de₁(π) par des électrons de même spin provoque une déstabilisation énergétique (cas du vanadium).

Ce modèle complexe permet de comprendre les propriétés structurales, magnétiques et énergétiques des systèmes M@graphène. Il sera appliqué à la surface carbonée nanotube (8,0) dont les résultats sont exposés dans le chapitre suivant.

De nombreuses propriétés présentent la même allure de courbe pour la série 3d :

- l'énergie de cohésion des métaux (voir chapitre précédent) ;
- les clusters M₆ (5).
- ...

Dans les perspectives de développement, il serait intéressant de voir dans le détail si notre modèle, basé principalement sur les énergies de promotion $nd^n (n+1)s^x \rightarrow nd^{n+x}$ et le transfert de charge, permettrait de rationaliser ces tendances.

Revenons aux travaux déjà effectués sur le sujet. En Annexe III.D est présenté un Tableau synthétique des données publiées.

A ce jour, Duffy *et al.* [16], Pandey *et al.* [64] et Bauschlicher *et al.* [46] ont étudié la série 3d sur des modèles moléculaires $M(\eta^6\text{-C}_{24}\text{H}_{12})$, $M(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ et les cations $M(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)^+$, respectivement.

Duffy et Blackman obtiennent une allure de courbe similaire à la notre pour l'énergie de liaison (voir Figure 18) bien que leurs résultats donnent le site d'adsorption η^1 (position terminale) comme étant le plus stable de Sc à Mn. Le niveau de calcul est DFT/VWN LSDA. Pour expliquer cette tendance, ils proposent que, par rapport à l'atome isolé, les orbitales 4s pour le métal de surface sont déplacées vers de plus hautes énergies. Cet effet serait équivalent, selon eux, à une configuration préférentielle $3d^{n+2}$ plutôt que $4s^23d^n$ pour l'atome isolé. Nous rejoignons cette explication, bien qu'elle soit très partielle.

Pandey *et al.* [65] ont eux aussi obtenu une allure de courbe similaire pour le système métal-benzène (voir Figure 18). Le niveau de calcul est de type DFT/PW91 DZP. Nous utilisons la même fonctionnelle de la densité d'où des résultats énergétiques très proches malgré la différence de modèle (moléculaire *vs.* périodique). Ils proposent une corrélation entre l'énergie nécessaire pour changer le moment magnétique de spin à un électron du niveau 4s (flipping energy) et l'énergie d'adsorption, sans autre explication !? Ils évoquent la répulsion de Pauli comme principale cause de variation de l'énergie d'adsorption selon M, sans autres explications et détails. Quant à la configuration électronique proposée pour chaque molécule, ils intervertissent systématiquement le niveau $a_1(4s)$ avec le niveau $a_1(z^2)$, en contradiction avec nos résultats et ceux de Bauschlicher *et al.*[46].

Ces derniers auteurs ont effectué des calculs SCF, CCSD(T) et MCPF (modified coupled-pair functional) sur la série 3d pour les cations $M(\text{C}_6\text{H}_6)^+$ [46]. Une courbe similaire est obtenue avec un glissement d'environ + 1-1,5 eV des énergies de liaison (renforcement de l'énergie due à l'interaction électrostatique et, dans une moindre mesure, prise en compte de l'interaction de configuration). Leurs explications sont basées sur des critères de répulsion électronique (niveaux 4s mais aussi $3d_{e_1}(\pi)$) et d'interactions électrostatiques attractives (distances M_{surf} et rayon des cations métalliques). Ces critères sont ceux que nous avons évoqués dans cette étude.

Il n'est pas inutile de rappeler que la méthodologie employée dans notre étude, méthode DFT PW91 GGA, ne permet pas de déterminer, avec assurance, la configuration électronique fondamentale de tels systèmes. Néanmoins, des calculs prenant en compte l'interaction de configuration sont impossibles à mener sur de tels systèmes périodiques. De plus, il a été montré sur des systèmes moléculaires simples tels que $M(C_6H_6)$, que les états électroniques sont très proches en énergie (fenêtre de +0,2 eV). Aussi, nous estimons que nos résultats énergétiques méritent peut être d'être améliorés mais que l'essence est là.

De plus, cette étude ne concerne qu'un seul mode de coordination du métal en η^6 . Il n'est pas impossible qu'un autre site d'adsorption soit plus stable en énergie. Nous développerons l'étude de la détermination de la surface d'énergie potentielle dans le chapitre suivant consacré à la diffusion d'un atome de métal de transition sur une surface 0001 du graphite.

Passons à la présentation de nos résultats portant sur l'adsorption d'un métal sur un nanotube de carbone. Un des objectifs est de voir si la courbure d'un feuillet graphitique (mélange σ/π) a une influence notable sur les énergies d'adsorption.

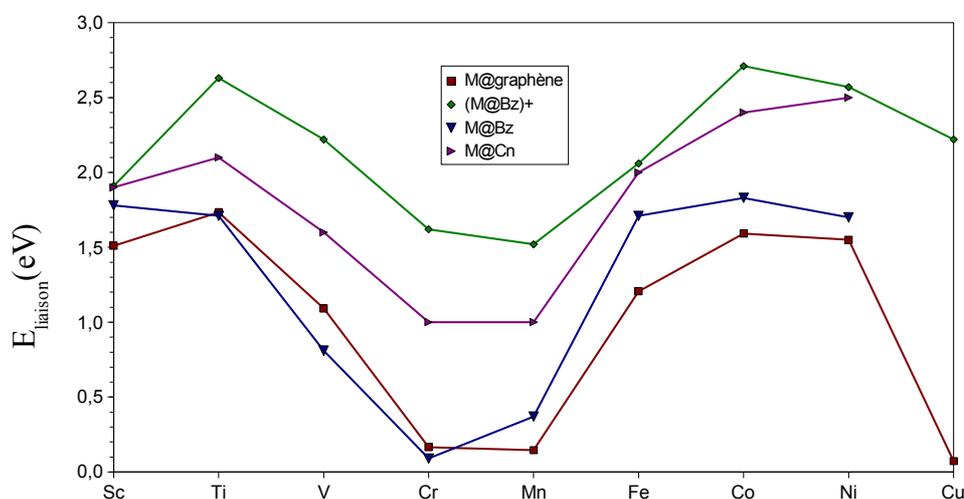


Figure 18. Énergies de liaison pour : a) les systèmes $M@graphène$ (en rouge) ; b) $M(\eta^6-C_6H_6)^+$, en vert. calculs MCPF/DZP [46] ; c) $M(\eta^6-C_6H_6)$, en bleu. calculs PW91/DZP [64], d) $M(\eta^6-C_{24}H_{12})$ pour les métaux Fe, Co et Ni et $M(\eta^2-C_{32}H_{16})$ pour les métaux de Sc à Mn, calculs DFT/VWN LDSA [16] en violet.

II.3.2. Adsorption sur le nanotube de carbone (8,0)

Une étude similaire à celle développée sur les systèmes M@graphène est effectuée sur les surfaces externes de M@NT afin d'analyser l'effet de la courbure du plan graphitique sur l'énergie d'adsorption d'un métal de transition.

Durant nos travaux, Durgun, Yildirim *et al* ont publié un article intitulé « Systematic study of adsorption of single atoms on a carbon nanotube » [39], nous devançant donc dans l'étude de l'adsorption d'un métal de la série 3d sur le nanotube (8,0). Ils ont étudié de plus l'adsorption d'autres atomes (O, Si, H, C, Al, ...) sur le nanotube de carbone *zigzag* (8,0) et, pour Ti, Mn, Mo et Au, sur le nanotube *armchair* (6,6). La méthodologie employée est similaire à la notre : pseudo potentiels PAW et US, GGA PW91, polarisation de spin mis en oeuvre dans le programme VASP. Nos résultats énergétiques sont comparables aux leurs.

Durgun, Yildirim *et al.* ne proposent aucune explication quant à l'allure générale de la courbe d'énergie d'adsorption d'un métal sur la surface du nanotube. Ils font appel au modèle de Friedel utilisé dans l'explication de l'évolution des énergies de cohésion des métaux cristallins de la série 3d [66, 67], tout en notant qu'il y a beaucoup d'anomalies qu'ils n'expliquent pas... Ils concluent l'article par la phrase : « *The d orbitals of the transition-metal atoms are responsible for relatively higher binding energies, which display an interesting variation with the number of filled d states.* ».

Aussi, nous présentons les résultats de nos travaux et les comparons aux données obtenues pour le graphite à la lumière des explications proposées au chapitre précédent.

Le modèle M@NT utilisé est décrit à la partie III chapitre I.2.2.

a) Aspects structuraux

Quelles sont les modifications de la surface du nanotube (8,0) lorsqu'un atome de métal de transition est déposé à sa surface en coordination η^6 ? Les Tableaux 11, 12 et 13 donnent les paramètres structuraux optimisés : distances CC du cycle hexagonal où le métal s'adsorbe, rayon défini par la distance du centre du nanotube à la position X, ...

Tableaux 11. Distances C-C optimisées (en Å) non équivalente d_1 , d_2 dans le cycle carboné d'adsorption des systèmes $M@NT$. Voir le schéma 13 ci-dessous pour la définition de d_1 et d_2 .

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	- ^a
d_1	1,396	1,408	1,407	1,408	1,400	1,417	1,418	1,418	1,409	1,414
d_2	1,481	1,473	1,466	1,460	1,474	1,458	1,455	1,457	1,464	1,433

Tableau 12. Rayon moyen optimisé (en Å) dans les systèmes $M@NT$.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	- ^a
r	3,197	3,197	3,195	3,192	3,194	3,194	3,192	3,192	3,193	3,183

^ananotube de carbone (8,0) nu.

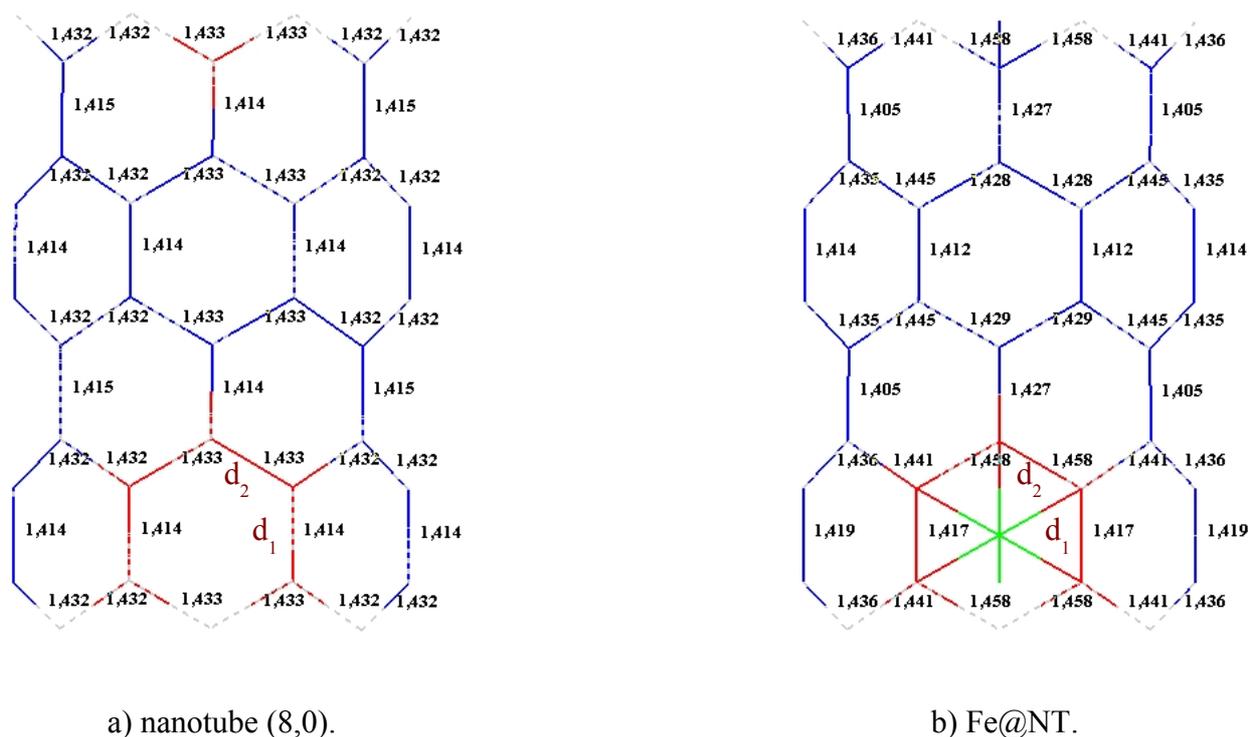


Figure 19. Représentation des différentes distances de liaison C-C a) sur le nanotube seul et b) sur le système Fe@nanotube. Le cycle carboné où se produit l'adsorption est indiqué en rouge, l'atome de fer en vert. Les distances d_1 et d_2 donné au Tableau 11 sont indiquées.

Tableau 13. Distances M-C optimisées (en Å) dans les systèmes M@NT. Les distances M-C₁ et M-C₂ sont représentées ci-dessous. Les distances M-C optimisées (en Å) dans les systèmes M@graphène sont reproduites pour comparaison ^a.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
d _{MC1}	2,204	2,129	2,159	2,290	2,229	2,038	2,028	2,020	2,238
d _{MC2}	2,476	2,341	2,389	2,539	2,538	2,231	2,234	2,238	2,532
D _{M-C (graphène)}	2,435	2,331	2,331	2,518	2,511	2,105	2,102	2,117	2,513

^avoir Tableau 7 p. 133.

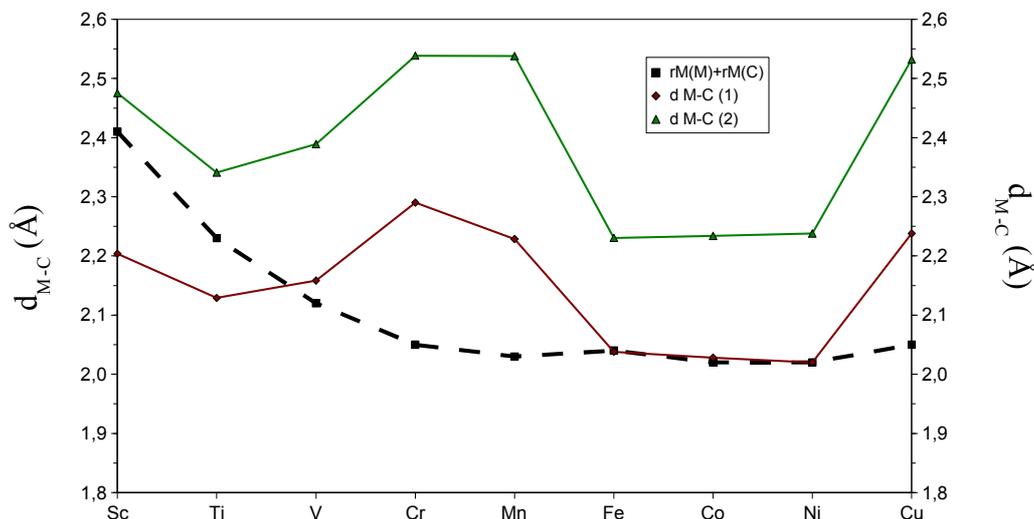
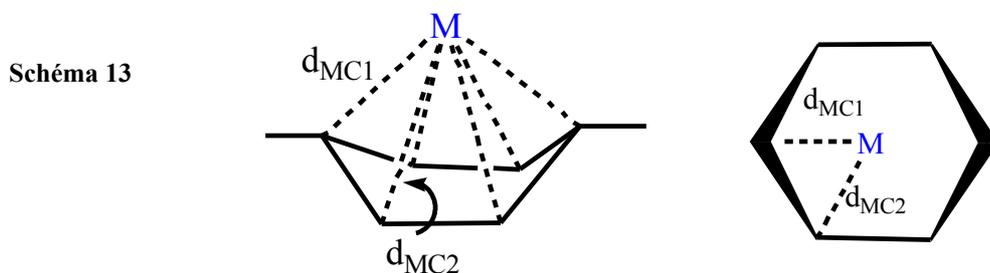
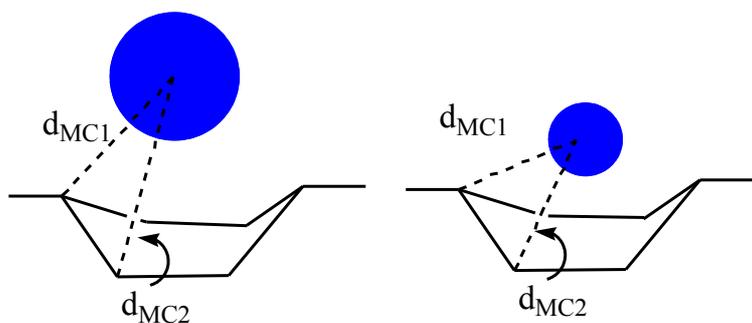


Figure 20. Évolution des distances M-C optimisées (en Å) dans les systèmes M@NT. Les distances M-C₁ et M-C₂ sont représentées ci-dessus. La somme des rayons covalents M+C est représentée par la courbe en traits pointillés.

Comme dans la surface plane de graphène, les distances métal-carbone varient d'une même amplitude : de 2,020 Å (Ni) à 2,238 Å (Cu) pour la distance M-C la plus courte (d_{MC1}) et de 2,231 Å (Fe) à 2,539 Å (Cr) pour la distance M-C la plus longue (d_{MC2}). A la Figure 20 sont représentées les courbes des distances optimisées, à comparer à celle des sommes des rayons covalents M+C. Il est clair que ces liaisons M-C sont covalentes sauf pour le trio Cr, Mn et Cu. Ces derniers systèmes ont des longueurs de liaison M-C d'environ 2,5 Å, comme dans le graphène. D'un point de vue structural, les deux surfaces carbonées présentent des propriétés structurales globalement similaires quant au type de liaison métal-carbone. Il est à noter que la distance M-C dans M@graphène est analogue à la distance optimisée la plus longue MC2 dans les systèmes M@NT pour Sc à Mn et Cu, tandis qu'elle est située entre les distances MC1 et MC2 pour Fe à Ni. Ce comportement montre que les atomes Fe à Ni sont de taille assez petite pour « pénétrer » dans le cycle (voir schéma ci-dessous).

Schéma 14



b) Aspects magnétiques

Le nombre d'électrons non appariés N_α est donné pour chaque métal au Tableau 14.

Du scandium au couple (Cr, Mn), N_α augmente de 0,7 à 5,1. Puis, de Fe à Ni, N_α décroît de façon monotone d'une unité. La différence notable entre les deux surfaces carbonées provient du trio Sc, Ti et V. Du graphène au nanotube, le moment magnétique diminue de 1,54 , 1,52 et 0,98 μ_B pour Sc, Ti et V, respectivement. Leur nombre d'électrons non appariés dans M@NT est similaire à celui trouvé dans le métal libre. Pour les autres métaux, les différences pour le moment magnétique de spin sont faibles (inférieures à 0,5 μ_B) aussi l'explication donnée précédemment pour cette série Cr-Cu est valide. Nous proposerons une explication de ces variations lors de la discussion portant sur les énergies d'adsorption ou énergie de liaison.

Tableau 14. Nombre d'électrons non appariés N_α calculé pour les systèmes $M@NT$ et, pour comparaison, pour les systèmes $M@graphène$. Celui du métal libre est indiqué.

N_α	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$M@NT$	0,70	1,80	3,43	5,09	5,04	2,18	1,23	0,12	0,77
$M@graphène$	2,24	3,32	4,41	5,55	5,40	2,00	1,03	0,00	0,87
M	1	2	3	6	5	4	3	2	1

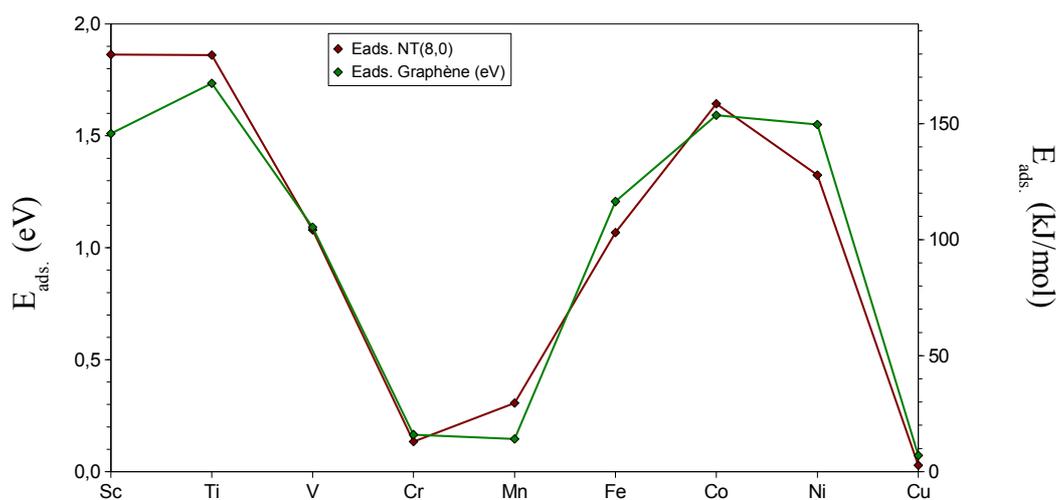


Figure 21. Évolution des énergies de liaison des métaux de la série 3d (en eV et $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) en position η^6 . En rouge, $M@NT(8,0)$; en vert, $M@graphène$.

c) Aspects énergétiques

Les énergies d'adsorption sont données dans le Tableau 15 et à Figure 21 ci-dessus. Nous pouvons remarquer que l'allure générale de la courbe est similaire à celle calculée pour la surface 0001 du graphite. L'écart énergétique ΔE_{ads} . (NT(8,0) - graphite) varie de -0,353 eV (Sc) à +0,226 eV (Ni). Sinon, les moments magnétiques calculés pour les systèmes Sc, Ti et V sur nanotube (8,0) laissent prévoir une configuration électronique formelle du « métal dans le système » fort différente pour chaque système en comparaison avec la surface graphène (Voir Tableau 14). De même, les calculs de charge du métal de surface montrent des différences inférieures à 0,15e pour tous les atomes sauf Sc (+ 0,21e) et Ti (+0,24e). Sur le nanotube, le métal est à une distance plus petite de deux atomes de carbone que sur le graphène (et à une distance plus grande de 4 atomes). Aussi, nos explications données pour comprendre l'allure de la courbe d'énergie de liaison des systèmes

M@graphène ne sont pas *automatiquement* transférables pour ces métaux. Pour le scandium, le transfert de charge M-surface est plus important (+0,21e) et la distance M-C équivalente donc l'interaction attractive coulombienne sera légèrement plus importante. De plus, la DOS du scandium fait apparaître des niveaux 4s moins occupés que dans le graphène (Figure 22).

Nous nous sommes limités à une étude de l'adsorption d'un atome de métal de transition en position η^6 sur le centre d'un cycle d'une surface carbonée. Mais est-ce le minimum énergétique ? De plus, la faiblesse des énergies de liaisons sème un doute sur la possibilité pour l'atome de métal isolé de rester en position η^6 . Il est raisonnable de penser qu'aux plus faibles énergies d'adsorption il peut y avoir une diffusion de ce dernier sur la surface.

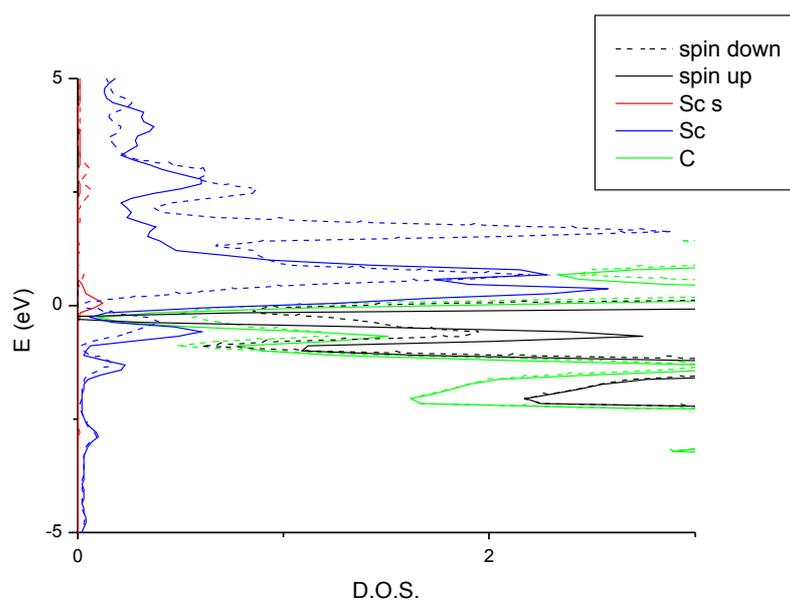


Figure 22. DOS du système Sc@NT, avec en rouge les contributions s, en bleu la contribution totale du métal, en vert les DOS du carbone et en noir la DOS totale.

Tableau 15. *Énergie d'adsorption (en eV) d'un métal de transition 3d en position η^6 sur la surface externe d'un nanotube de carbone (8,0).*

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
E_{ads}	-1,863	-1,861	-1,080	-0,134	-0,307	-1,068	-1,643	-1,324	-0,029
$E_{\text{ads}}(\text{graphène})$	-1,510	-1,735	-1,092	-0,166	-0,146	-1,207	-1,592	-1,550	-0,073
différence	-0,353	-0,126	+0,012	+0,032	-0,161	+0,139	-0,051	+0,226	-0,044
$E_{\text{ads(DURGUN)}}$	-1,9	-2,2	-1,4	-0,4	-0,4	-0,8	-1,7	-1,7 ^a	-0,7 ^a

^aatome coordination η^2 (bridge axial).

Tableau 16. *Charge du métal en η^6 dans $M@NT(8,0)$ calculée par la méthode de Bader ^a.*

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Q (e)	1,51	1,39	1,09	0,72	0,67	0,79	0,60	0,48	0,32
Q (e) graphite	1,30	1,15	0,95	0,58	0,61	0,79	0,59	0,55	0,22

^a Voir partie I, chapitre I.4.3.

II.4. Diffusion d'un atome de métal sur une surface de graphène

Les énergies d'adsorption d'un métal 3d coordonné en η^6 ont été évaluées, néanmoins il n'est pas certain que ce mode de coordination soit le plus stable sur la surface d'énergie potentielle (PES).

La position terminale – *on-top* – a été proposée comme minimum global pour la PES du Ni et Co sur NT(4,4), 0,24 eV et 0,04 eV plus stable que la position η^6 [37]; la position η^2 – en pont – est proposée comme étant la plus stable pour Ni et Cu sur NT(8,0) [39].

Aussi, il est nécessaire d'optimiser les structures η^1 et η^2 des systèmes M@graphène et M@NT(8,0) à notre niveau de calculs (GGA PW91 PAW) afin de connaître le mode de coordination le plus stable pour chaque métal 3d. Ces optimisations sont effectuées sous contraintes de symétrie (η^6 C_{6v} , η^2 C_{2v} , η^1 C_{3v}), les positions des atomes de carbone étant fixes. Les résultats obtenus sont donnés aux Tableaux 17 et 18.

De plus, nous avons réalisé l'étude complète des surfaces d'énergie de potentielle pour trois systèmes M@graphène : M = Ti (gauche de la série), Mn (centre) et Ni (droite). Cette étude permet de caractériser les états de transition qui lient deux minima de la surface d'énergie potentielle. Le calcul de ces barrières d'énergie permet d'accéder à E_{dif} , énergie de diffusion d'un métal sur ces surfaces carbonées. Cette valeur E_{dif} est, dans une certaine mesure, caractéristique de l'existence possible d'un métal isolé sur une surface de graphite. Si la barrière est haute – supérieure à 0,3 eV -, le métal est piégé dans un puits d'énergie potentielle. Par contre, si cette barrière de diffusion est basse, l'atome de métal diffusera sur la surface sous l'action d'une énergie extérieure. Des collisions se produiront et pourront donner lieu à la création d'amas métalliques de surface.

Le Tableau 17 regroupe les énergies d'adsorption calculées pour les trois sites étudiées, η^1 , η^2 et η^6 . Ces énergies ont été obtenues par des calculs avec polarisation de spin sur des surfaces optimisées, contrairement aux travaux de Durgun *et al.* sur NT(8,0) [39] : ces auteurs n'ont pas optimisé les positions atomiques des systèmes M@NT(8,0) en prenant en compte la polarisation de spin. Ils ont effectué un calcul d'énergie sur le minimum local obtenu sans polarisation de spin, quant bien même les différences d'énergie entre sites étaient inférieures à 0,2 eV (Cu) et 0,3 eV (Ni).

Tableau 17. *Énergies d'adsorption (en eV) d'un métal de transition sur la surface de graphène $p(4 \times 4)$: en position η^6 on-top, en position η^2 bridge et en position η^1 . L'énergie de diffusion (en eV) est donnée^a.*

Métal	η^6	η^2	η^1	$E_{\text{dif.}}^a$
Sc	1,51	1,00	1,02	0,51
Ti	1,74	1,15	1,15	0,59
V	1,09	0,87	0,81	0,23
Cr	0,17	0,18	0,17	0,01
Mn	0,15	0,12	0,13	0,01
Fe	1,21	0,58	0,59	0,62
Co	1,59	1,09	0,99	0,50
Ni	1,55	1,34	1,26	0,21
Cu	0,07	0,24	0,24	0,00

^aZhang et Col. [68], d'après K.L. Chopra, ont estimé que la valeur de l'énergie de diffusion d'un métal était de façon empirique égale au quart de l'énergie d'adsorption. Ce modèle empirique présente, dans notre étude, de forts écarts (au maximum ~ 50 %) cependant en première approximation il reproduit assez bien l'évolution générale de la variation de l'énergie de diffusion.

Tableau 18. *Distances métal-surface (en Å) : métal de transition sur la surface de graphène $p(4 \times 4)$ en position η^1 on-top, en position η^2 bridge et en position η^6 hole.*

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
η^1	2,239	2,189	2,150	2,319	2,235	2,262	1,867	1,860	2,128
η^2	2,328	2,280	2,233	2,364	2,297	2,205	1,956	1,938	2,204
η^6	2,435	2,331	2,331	2,518	2,511	2,105	2,102	2,117	2,513

La Figure 23 présente les courbes d'énergie d'adsorption pour un métal 3d sur le graphène. Les modes de coordination η^1 et η^2 ont des énergies identiques dont les différences sont inférieures à 0,06 eV hors Ni et Co (0,10 eV). De plus, on constate que, dans la majorité des cas (Ti à V ; Fe à Ni), le mode η^6 est favorisé en énergie. La différence d'énergie entre η^6 et le plus proche état localisé varie de 0 à 0,62 eV.

Les résultats pour le nickel sont en désaccord avec ceux de Durgun *et al.* sur le nanotube (8,0) [39], montrant l'importance de la prise en compte de la polarisation de spin dans l'optimisation géométrique des systèmes (du moins, pour la position atomique du métal car la surface carbonée est faiblement perturbée). Pour le chrome et le manganèse, on ne peut pas véritablement parler de modes d'adsorption favorisés car les valeurs de l'énergie d'adsorption sont égales à nos critères énergétique près : la PES doit être plate, comme attendu pour des espèces physisorbées. Quant au cuivre, les modes de coordination η^1 et η^2 sont indiscernables et de 0,17 eV plus stables que le mode η^6 . Durgun *et al.* ont calculé, une différence *bridge-hole* de 0,3 eV et pour *bridge-on-top* de 0,2 eV.

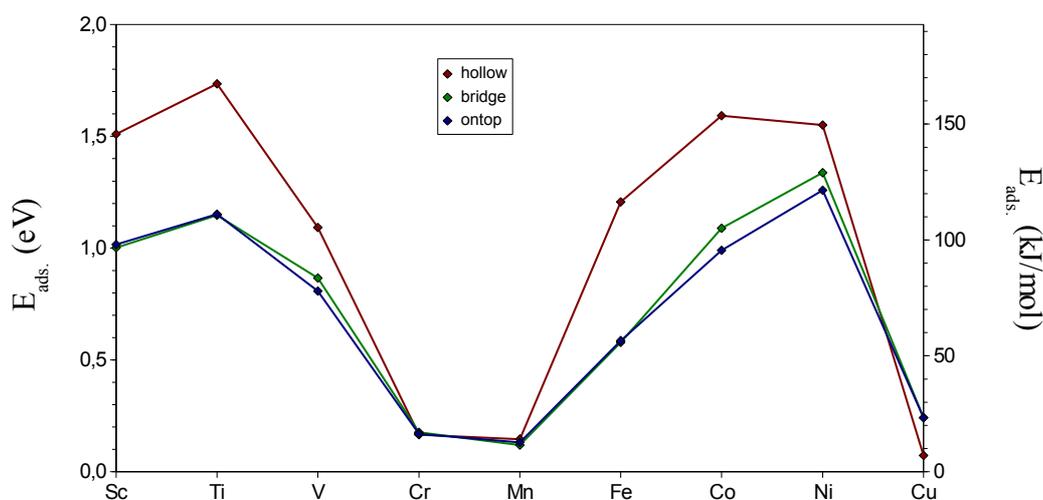


Figure 23. Courbes des énergies d'adsorption d'un métal de transition sur la surface de graphène p(4x4) : en bleu, position η^1 on-top ; en vert, position η^2 bridge et en rouge pour comparaison, position η^6 (Figure 12).

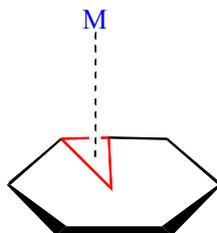
Pour les métaux hors Cu, le fait que les modes η^1 et η^2 ne soient pas le minima global de la PES n'empêche pas *a priori* qu'ils soient un minimum local. Néanmoins, vue la différence d'énergie entre ces deux modes de coordination et la proximité de leurs positions géométriques, il nous semblerait étonnant que ces points, obtenus sous contraintes de symétrie, soient des minima locaux :

ils peuvent être des points selles, des maxima, ...

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié la surface d'énergie potentielle complète de l'adsorption sur le graphène pour le titane, le nickel et le manganèse.

Pour représenter la surface d'énergie potentielle de l'adsorption, plusieurs calculs ont été effectués sur une grille de position possibles du métal sur le graphène. Pour chaque point (x, y, z) de la grille, la position du métal dans le plan du graphène est fixée - $(x, y)_{\text{gelé}}$ - et la coordonnée z_M est relaxée. Les positions atomiques des atomes de carbone ne sont pas optimisées. 26 points $(x_{\text{fixé}}, y_{\text{fixé}}, z_{\text{opt}})_M$ sont calculés dans la zone définie par les sites d'adsorption, représentée en rouge sur le schéma ci-dessous.

Schéma 15



La Figure 24 présente la surface d'énergie potentielle de l'adsorption du titane sur la graphène. On constate que les états localisés sous contraintes de symétrie ne correspondent pas tous à des états stationnaires, comme nous l'avons suggéré : les positions η^1 , située à +0,59 eV du minimum global η^6 , est un état de transition, tout comme la position η^2 au critère d'énergie près. La barrière de diffusion, E_{dif} , est l'énergie nécessaire pour passer de la position *hollow* à la position *bridge* ou *on-top*, évaluée à 0,59 eV/atome (57 kJ/mol). Le transfert d'une position *hollow* à une autre *hollow* passe entre ces maxima, ou plus raisonnablement vue la surface plate entre les positions η^1 et η^2 , par n'importe quel chemin.

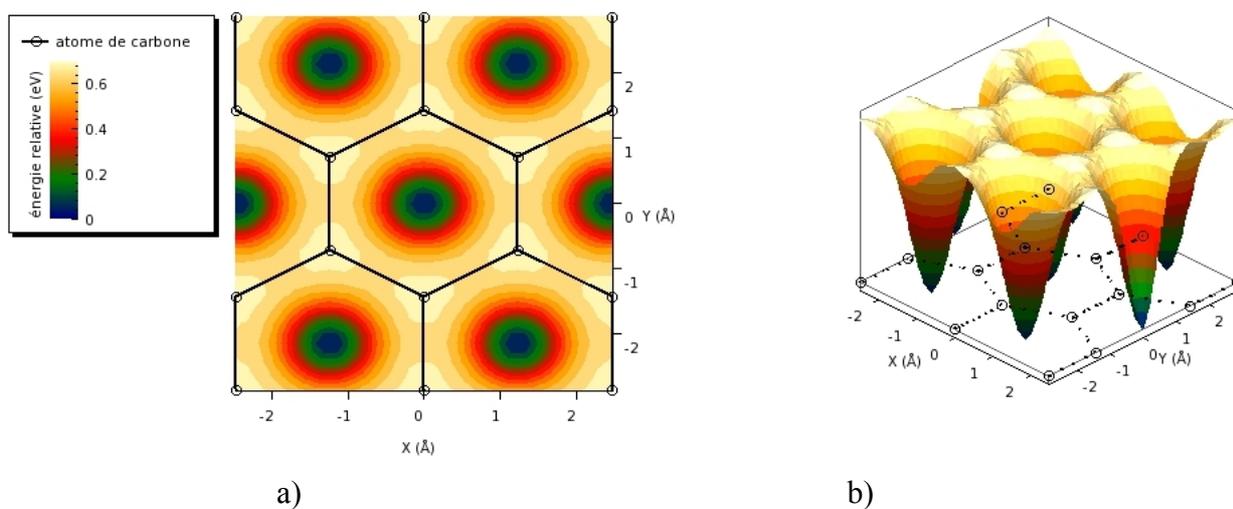


Figure 24. Surface d'énergie potentielle de l'adsorption du titane sur une surface p(4x4) du graphène.

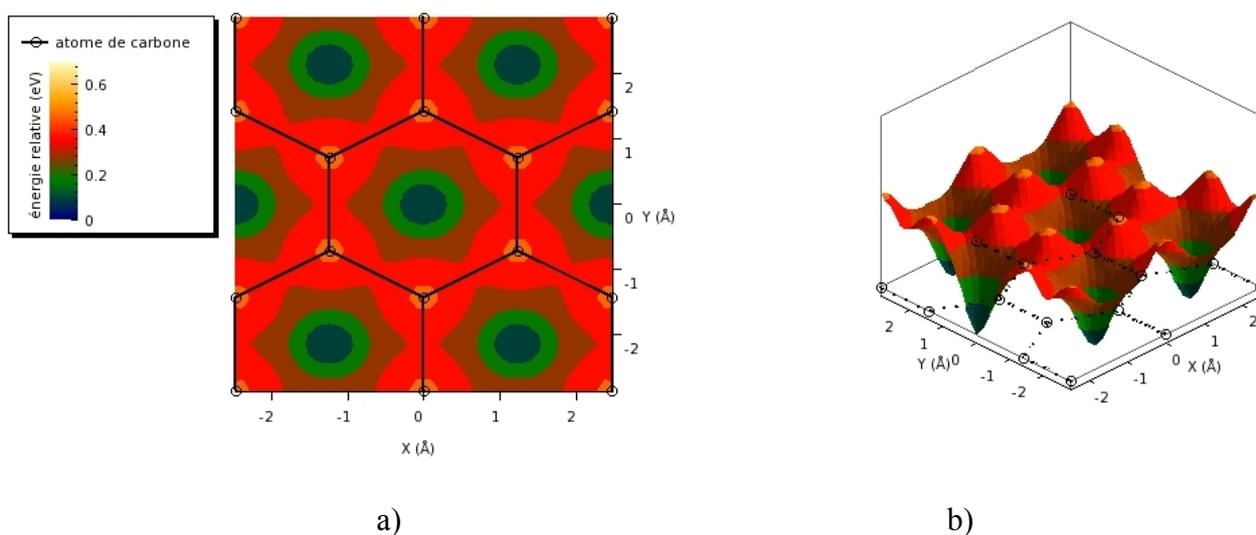


Figure 25. Surface d'énergie potentielle de l'adsorption du nickel sur une surface p(4x4) du graphène.

Pour la surface d'énergie potentielle du nickel (Figure 25), des caractéristiques similaires sont observées avec des différences d'énergie entre les trois sites d'adsorption moindres : la barrière d'énergie est calculée à 0,21 eV et le chemin de diffusion d'un trou à l'autre passe par le site η^2 . Notons que le site η^1 a une énergie d'à peine 0,12 eV inférieure au point selle η^2 .

Pour le manganèse (Figure 26), les valeurs énergétiques des sites *hollow* et *on-top* sont identiques à nos critères énergétiques près. Nous prédisons une diffusion libre, sans creux ni bosse d'énergie, de l'atome de Mn sur la surface de graphène. L'atome est physisorbé.

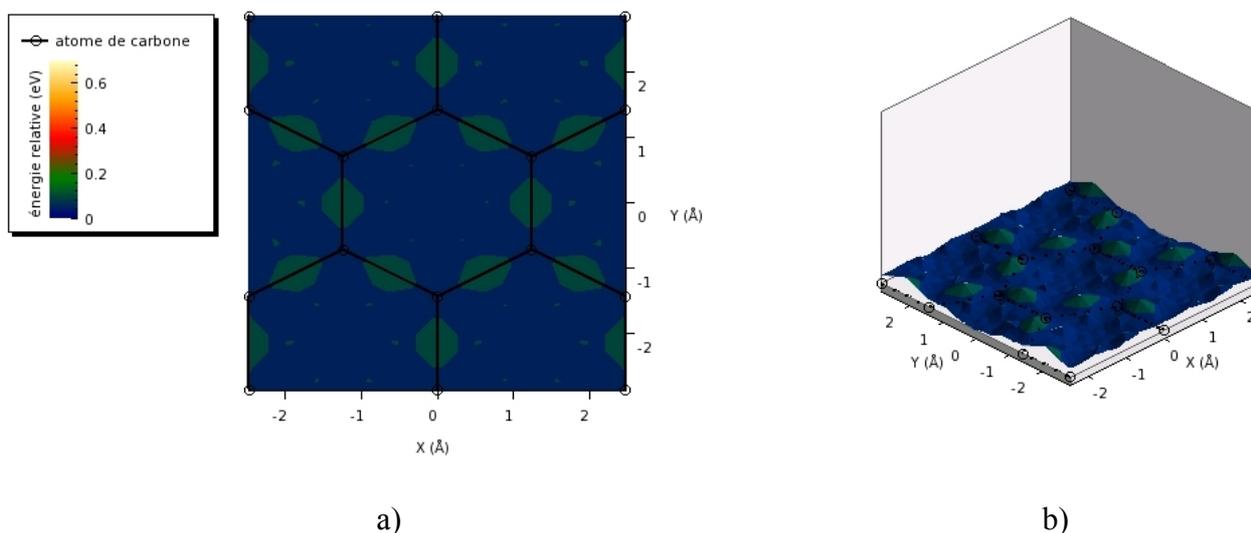


Figure 26. Surface d'énergie potentielle de l'adsorption du manganèse sur une surface $p(4 \times 4)$ du graphène.

De cette étude, il apparaît que pour Ti et Ni :

- le site η^6 est bien le plus stable, en contradiction avec des études DFT précédentes pour Ni [39] ;
- les points « stationnaires » calculés η^1 ou η^2 sous contraintes de symétrie sont soit des points selles soit des maxima, comme attendus.
- la barrière de diffusion calculée est plus importante pour Ti que Ni. Ce dernier résultat est en accord avec des données expérimentales qui montrent que des chaînes de titane peuvent se former sur une surface carbonée [69].

Sans étudier toutes les PES de la série 3d M@graphène, nous pouvons considérer que l'énergie de diffusion E_{diff} est définie comme la différence d'énergie entre le minimum « global » et le deuxième point stationnaire (point selle). Les valeurs E_{diff} selon la nature du métal sont reportées au Tableau 17 p. 167.

II.5. Perspectives

Quatre candidatures se dessinent pour être métal isolé sur une surface de graphène :

le scandium, le titane, le fer et le cobalt.

Expérimentalement, il existe une étude de microscopie à transmission (TEM) traitant de l'adsorption d'une faible quantité de métal de transition sur des nanotubes réalisée par Zhang *et al.* [68]. Dans cette étude, le dépôt de métal est effectué sur une micro-grille d'or par déposition et évaporation assistée par un faisceau d'électrons (electron-beam deposition). Cette technique permet d'obtenir de très faibles couvertures en métal et elle permettent d'observer la formation de monocouche ou d'agrégats sur la surface des nanotubes. Grâce à cette étude, nous avons pu constater *de visu* que le titane ainsi que le fer forment une couche uniforme sur le nanotube, sur des nanotubes de faible épaisseur (0,5 nm). Sur des nanotubes plus importants (5 à 15 nm), le dépôt reste uniforme alors que le nickel forme des zones moins couvertes et des (nano)particules apparaissent. A l'aide de ces observations les auteurs proposent, pour les énergies de liaison E_b , l'ordre suivant : $E_b(\text{Ti}) > E_b(\text{Ni}) > E_b(\text{Fe})$ ce qui est cohérent avec les résultats que nous obtenons. Gageons que ces méthodes de dépôt et d'observations seront à l'avenir une source précieuse de renseignement pour la compréhension des interactions métal/support carboné.

PARTIE III - CHAPITRE III.

ACTIVATION ET STOCKAGE DU DIHYDROGÈNE

III.1. Présentation générale

H₂ est une molécule « simple », 2 protons/2 électrons, et pourtant elle ne cesse d'étonner. Par exemple, la caractérisation par Kubas *et al.* d'un nouveau mode de coordination - en η^2 à un centre métallique - a bousculé les concepts dans les années 1980 [70]. Une molécule diatomique était liée par ses deux atomes à un métal sans qu'il y ait rupture de son unique liaison σ ! Plus de 800 papiers sont apparus sur le sujet depuis cette découverte. Ce mode de coordination a été évoqué lors d'études mécanistiques de l'hydrogénation de molécules insaturées en catalyse homogène. Puis récemment, Wang, Scheffler *et al.* ont caractérisé par des calculs DFT l'hydrogène moléculaire coordonné à un métal sur la surface RuO₂(110) [71].

Nos surfaces graphitiques – planes ou incurvées –, fonctionnalisées par des atomes de métal de transition isolés, sont des candidates naturelles en vue de l'activation de H₂. De même, le stockage de l'hydrogène par ces matériaux, ou d'autres, impose l'activation et l'adsorption de plusieurs molécules de dihydrogène : ces réactions, $x \text{H}_2 + \text{M} = \text{M}(\text{H})_{2x}$, doivent être réversibles et à faible énergie d'activation. Ce sont les objectifs fixés pour l'élaboration de réservoirs d'hydrogène, source d'énergie « propre ».

Les modes de coordination de H₂ sur un centre métallique sont bien connus. Ils seront exposés ci-après. Par contre, la détermination *a priori* du mode de coordination le plus stable sur nos modèles de métal déposé n'est pas évidente. De plus, il est nécessaire d'évaluer les énergies mises en jeu dans le processus d'activation de H₂ selon la nature du métal déposé en surface. Voici les objectifs de cette étude.

Au cours de cette thèse, nous n'avons pas exploré la capacité de stockage en H₂ des matériaux carbonés choisis – graphite et nanotubes de carbone. Notre étude porte essentiellement sur l'activation de H₂ par un site métallique de surface, étape clé des processus catalytiques d'hydrogénation. Les deux surfaces carbonées sont envisagées, graphène et nanotube de carbone (8,0) ainsi que les métaux de la série 3d (hors Cu). Puis, les évolutions des énergies d'adsorption selon le métal, le mode de coordination de l'hydrogène et la coordination du métal de surface sont discutées. Finalement, nous présentons les structures MH_x@surfaces obtenues pour des sites saturés en hydrogène ainsi que les énergies associées.

III.1.1. Contexte bibliographique

La dissociation de H₂ par un centre métallique en dihydrure a été jusqu'au début des années 1980 le seul mécanisme évoqué par la communauté scientifique. Puis, en 1983, Kubas *et al.* ont caractérisé un nouveau mode de coordination originale de H₂ dans le composé organométallique W(CO)₃(PiPr₃)₂(H₂) [70]. Cette découverte a secoué le Landerneau des chimistes des métaux de transition : dès lors, un nouveau concept émergea. En effet, dans cette molécule, H₂ est coordonnée à l'atome de tungstène par ses deux atomes sans pour autant rompre la liaison H₂ ! Cette dernière subit une élongation d'environ 20% de sa distance d'équilibre (0,74 Å). La coordination η^2 , notée **K** (Kubas) par la suite est illustrée à la Figure 27, ainsi que le mode η^1 , nommé **D** (dissocié, dihydrure).

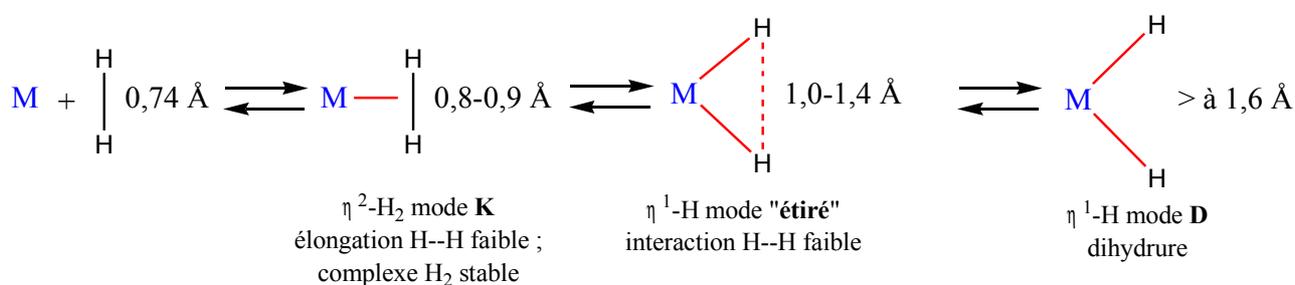


Figure 27. Activation de H₂ par un centre métallique : de la coordination η^2 **K** à la rupture de la liaison H-H, **D**. Sont indiquées les distances H-H moyennes rencontrées dans les complexes moléculaires, valeurs issues de données cristallographiques (neutrons) et RMN [Réf. 72 et références associées].

Tout d'abord suspecté de n'être qu'un intermédiaire inobservable de la formation d'un dihydrure, le mode de coordination **K** est de nos jours parfaitement caractérisé par des données issues de l'expérience ou de la modélisation à l'aide de calculs en chimie quantique [72].

Dès 1982, Saillard et Hoffmann ont étudié l'activation de H₂ par une surface métallique et par un complexe organométallique à l'aide de calculs Hückel étendue [73]. La même année de parution de leurs travaux (1984), Hay publie un article sur la coordination η^2 de H₂ [74].

Suite à ces travaux pionniers, de nombreux articles ont été publiés tant d'un point de vue expérimental que théorique sur les complexes d'hydrogène moléculaire [75]. Les méthodes pour la détermination de la structure électronique s'améliorant et les capacités de calculs augmentant, une image plus précise de l'adsorption de H₂ sur un centre métallique a été élaborée.

Qu'en est-il en chimie des surfaces de l'activation de H₂ par des surfaces carbonées fonctionnalisées par dépôt de métal ?

Lorsque nous avons débuté cette thématique en 2003 et les calculs sur H₂ courant 2004 [76], aucun article n'avait été publié à notre connaissance sur l'activation de H₂ par un métal de transition isolé et coordonné à une surface carbonée, plane ou tubulaire (nanotubes, fullerènes, ...).

Mais en 2005, Yildirim, Ciraci et collaborateurs ont publié trois articles théoriques (DFT) dont le sujet était celui que nous développons. Leurs intitulés sont : « *Titanium-decorated carbon nanotubes as a potential high-capacity hydrogen storage medium* » [40], « *Adsorption and dissociation of hydrogen molecules on bare and functionalized carbon nanotubes* » [77] et « *Molecular and dissociative adsorption of multiple hydrogen molecules on transition metal decorated C₆₀* » [78]. Les systèmes étudiés sont les nanotubes (8,0) et les métaux Ti, Pt et Pd. Nous comparons ci-après leurs résultats aux nôtres.

La même année est parue dans la revue PRL [79] un article intitulé « *Hydrogen storage in novel organometallic buckyballs* ». La série 3d complète a été étudiée avec le métal en η^5 sur le cyclopentadiényle C₅H₅. L'étude a été développée pour le scandium aux surfaces de C₆₀ et C₄₈B₁₂ avec Sc coordonné au motif pentagonal C₅.

Fort de ces événements, nous avons maintenu le cap et développé ce sujet, initialement centré sur les nanotubes de carbone, à la surface 0001 du graphite. De plus, nos travaux portent sur tous les éléments de la série 3d (des travaux exploratoires ont été menés sur Pt, Pd, Mo, Au, Ag).

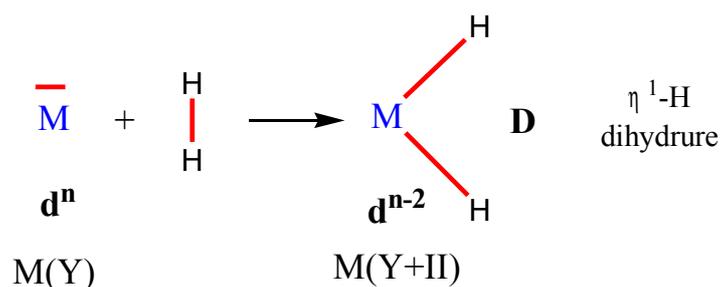
Il est utile d'indiquer que les énergies de liaison M-H₂ sont généralement comprises entre 10 et 20 kcal/mol (0,4 – 0,9 eV). Aussi, les systèmes M/H₂ nécessitent l'utilisation de méthodes prenant en compte la corrélation électronique en vue de déterminer avec précision les grandeurs d'énergie. Il a été montré que la théorie de la fonctionnelle de la densité permettait de produire des grandeurs énergétiques jugées « honorables » vu le temps de calcul mis en oeuvre [80, 81]. De plus, pour des systèmes périodiques, ce choix entre des méthodes *ab initio* avec interaction de configuration ou DFT est vite tranché de nos jours.

Commençons par évoquer la description orbitale des modes de coordination **K** et **D** de H₂ à un métal par l'analyse des diagrammes d'OM de M(η^6 -C₆H₆)(η^2 -H₂) / M(η^6 -C₆H₆)(η^1 -H)₂. Cette partie est largement inspirée d'articles publiés par Hoffmann *et al.* [73, 82].

III.1.2. Analyse orbitale des modes de coordination de H_2

La molécule de dihydrogène peut être dissociée par un site métallique de surface ou d'un complexe organométallique moléculaire. La formation d'un dihydrure **D** est obtenue. Cette addition modifie le nombre d'oxydation du métal de +2 unités :

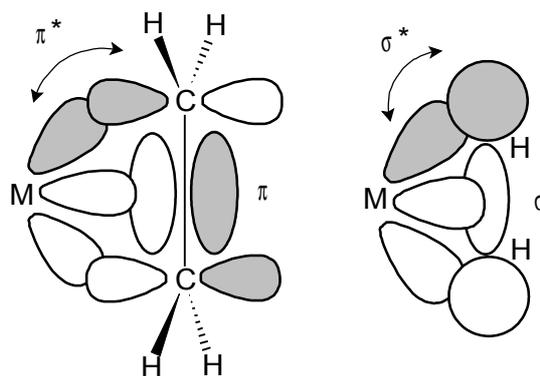
Schéma 16



Un diagramme d'OM simplifié est présenté à la Figure 28, issu de calculs réalisés à l'aide de la méthode de Hückel étendue (programme *CACAO* [60, 61]).

Le mode de liaison de H_2 en $\eta^2 \mathbf{K}$, est décrit par le même type d'interaction (*back-donation*) que celui communément évoqué pour une liaison métal-oléfine. La différence principale est située au niveau des orbitales du ligand qui interagit : dans le cas de l'éthène coordonné, ce sont les orbitales π et π^* de l'alcène qui interviennent alors que pour $\mathbf{K} \mathbf{M}-\eta^2 H_2$, les OM en jeu sont les orbitales σ_g liante et σ_u^* antiliante de H_2 .

Schéma 17



C'est donc un modèle analogue à celui de Chatt-Dewar-Duncanson [83, 84] pour les oléfines coordonnées que nous décrivons ci-dessus.

A la Figure 28 est représenté le diagramme d'interactions entre le fragment moléculaire $M(\eta^6-C_6H_6)$ et H_2 pour les modes de coordination **K** et **D**. Ce fragment $M(\eta^6-C_6H_6) ML_3$, dont le diagramme d'OM a été présenté au chapitre précédent (Figure 13), modélise le site d'adsorption de H_2 c'est à dire le métal coordonné en η^6 à une surface périodique graphitique.

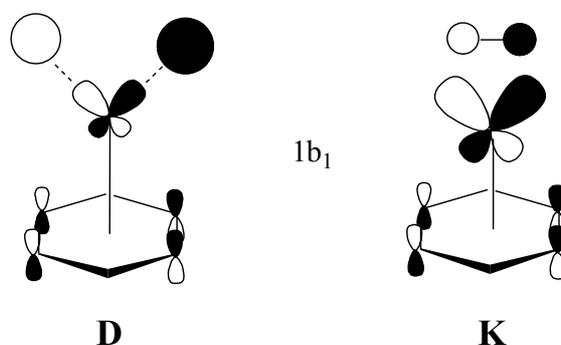
Commençons par décrire les points communs entre ces deux diagrammes d'OM, inspirés largement des travaux publiés sur le sujet [73] et de calculs à l'aide de la méthode de Hückel étendue (programme CACAO [58, 59, 60, 61], voir détails en Annexe III.E) :

- 4 orbitales du bloc d du fragment $M(\eta^6-C_6H_6)$ restent dans la même zone d'énergie. Ce sont les orbitales x^2-y^2 , xy , xz et z^2 (cette dernière est stabilisée par une contribution avec l'OM 4s du métal).
- deux orbitales à caractère métal et non liantes du fragment ML_3 ont la symétrie appropriée, a_1 et b_1 en C_{2v} , pour interagir avec les OM σ_g en phase et σ_u^* en opposition de phase de H_2 .

La principale différence entre ces deux diagrammes provient de l'énergie et la forme de l'OM $1b_1$:

- pour le mode **K**, cette orbitale a un caractère métal d prépondérant. Elle est située dans le bloc d, composé de 5 OM.
- Pour le mode **D**, elle a un caractère ligand H_2 prépondérant et dérive principalement de l'OM non liante σ_u^* de H_2 (distance H--H grande). Elle constitue une des deux OM σ_{MH} qui décrivent les liaisons métal-hydrogène. Le nombre d'OM du bloc d passe de 5 à 4.
- le caractère prépondérant de cette OM $1b_1$ change d'un caractère ligand à un caractère métal lors du passage **D-K** du fait d'un croisement évité (en lien avec la barrière d'activation).

Schéma 18



L'occupation de cette orbitale $1b_1$ provoquera également une élongation de la liaison HH car le recouvrement HH est antiliant. L'amplitude de l'élongation est d'autant plus forte que l'OA d est diffuse (à gauche de la série d, Sc, Ti, V).

Passons à la deuxième OM σ_{MH} . L'OM $1a_1$ est stabilisée en énergie par la combinaison en phase de l'OM z^2 non liante (ex $2a_1$ en C_{6v}) avec l'OM σ_g H_2 occupée. Cette interaction est d'autant plus forte que la différence d'énergie $E_{3d} - E_{\sigma_{gH_2}}$ est faible (métal à droite de la série d) et, dans une moindre mesure, que le recouvrement $S_{\sigma\sigma}$ est important (orbitale d diffuse). Ces deux paramètres s'opposent. Remarquons qu'il y a un transfert d'électrons de H_2 vers le métal, donc la liaison HH doit s'affaiblir car le recouvrement HH est liant.

L'OM $3a_1$ z^2 reste non liante et dans le bloc d, bien qu'elle soit issue d'une combinaison en opposition de phase entre z^2 ($2a_1$) et σ_g H_2 . Elle est stabilisée par une interaction avec l'OM 4s du métal.

Par symétrie, les OM xz , x^2-y^2 et xy sont localisées à la même énergie.

Le bloc d est ainsi constitué de cinq OM pour le mode **K**. L'occupation de ces 5 OM est réalisée pour un complexe d^{10} (Ni). Un large écart énergétique est attendu entre la HO et la BV. $Ni(\eta^6-C_6H_6)(\eta^2-H_2)$ est un complexe ML_4 tétraédrique à 18 électrons où L est donneur de 2 électrons.

Pour le mode **D**, ce bloc d est composé de 4 OM. Aussi, en première approximation, les propriétés magnétiques des systèmes $M(H_2)@surfaces$ doivent être modifiées lorsque la longueur de liaison HH varie du fait de la configuration haut-spin créée par la surface carbonée.

III.2. Détails techniques

Nos calculs GGA PW91/PAW prennent en compte la polarisation de spin. Le nombre de points k est égal à celui utilisé pour le système $M@graphène$ (grille M&P $9 \times 9 \times 1$, 25 points k). Pour le nanotube de carbone, ce nombre de points k est de 10 (grille M&P $1 \times 1 \times 20$). Le critère d'énergie est de 10 meV ($\sim 0,2$ kcal/mol soit ~ 1 kJ/mol).

Pour chaque système, toutes les positions atomiques sont optimisées. Plusieurs géométries de départ ont été testées afin de s'assurer que le point stationnaire localisé soit un minimum sur la surface d'énergie potentielle. Aussi, les positions des atomes d'hydrogène sont modifiées pour

« briser » une opération de symétrie et/ou augmenter la distance H-H et/ou orienter l'axe colinéaire à HH à un axe CC et/ou changer la valeur de l'angle plan HHM/axe M-Bz (déplacements illustrés ci-dessous à la Figure 29).

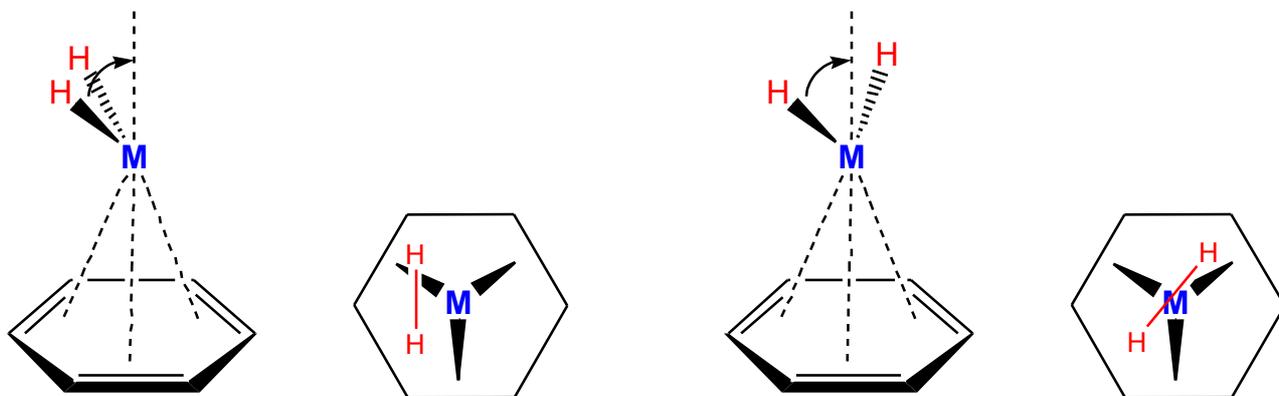


Figure 29. Représentation schématique des déplacements des atomes d'hydrogène avant optimisation (géométrie initiale). Le métal est en position η^6 , au centre du cycle carboné et peut bouger.

Rappelons que les grandeurs d'énergie dans les complexes $M(\eta^2-H_2)/M(\eta^1-H)_2$ sont annoncées dans la littérature de l'ordre de 3 kcal/mol (0,15 eV) pour le passage mode **D** / mode **K** et de 2 kcal/mol (0,09 eV) pour la rotation d'une molécule de H_2 coordonnée. Les énergies de liaisons M/H_2 moléculaires sont de l'ordre de 10-20 kcal/mol (0,43~0,87 eV) [72, 75] et celles de MH hydruire sont du même ordre de grandeur.

Aussi, nous pensons que notre méthode de calculs ne permet pas de localiser de façon certaine le minimum global pour le mode **K** du fait de la grande fluxionalité de H_2 dans la sphère de coordination du métal : la surface d'énergie potentielle est plate ou faiblement vallonnée. Néanmoins, le minimum local trouvé sera très proche en énergie du minimum global.

La molécule H_2 est optimisée dans une boîte de volume $10 \times 10 \times 10 \text{ \AA}^3$ (voir Annexe III.F). La distance optimisée est de 0,75 Å, à comparer à 0,74 Å, valeur expérimentale.

L'énergie d'adsorption d'une molécule de dihydrogène, $E_{\text{ads.}}$, est définie par :

$$E_{\text{ads.}} = E_{\text{H}_2@M@\text{graphène}} - (E_{M@\text{graphène}} + E_{\text{H}_2}) \quad (10)$$

où

- $E_{\text{MH}_2@\text{graphène}}$ est l'énergie électronique calculée pour le système $\text{MH}_2@\text{graphène}$ relaxé ;
- $E_{M@\text{graphène}}$ est l'énergie électronique calculée pour le système $M@\text{graphène}$ relaxé ;
- E_{H_2} est l'énergie électronique calculée pour le dihydrogène.

Ces valeurs sont données en Annexe III.F.

Par commodité de langage, nous utiliserons $E_{\text{diss.}}$, opposée de l'énergie d'adsorption $E_{\text{ads.}}$.

III.3. Systèmes $M(\text{H}_2)@\text{graphène}$

En étudiant l'adsorption d'une molécule de dihydrogène sur un métal de la série 3d déposé sur le graphène périodique, nous avons aussi pu isoler pour la majorité des métaux 3d les deux modes de coordination : soit la molécule est dissociée donnant lieu à un métal-dihydrure **D**, soit la molécule est coordonnée en η^2 (mode **K**). Ces coordinations sont présentées à la Figure 30.

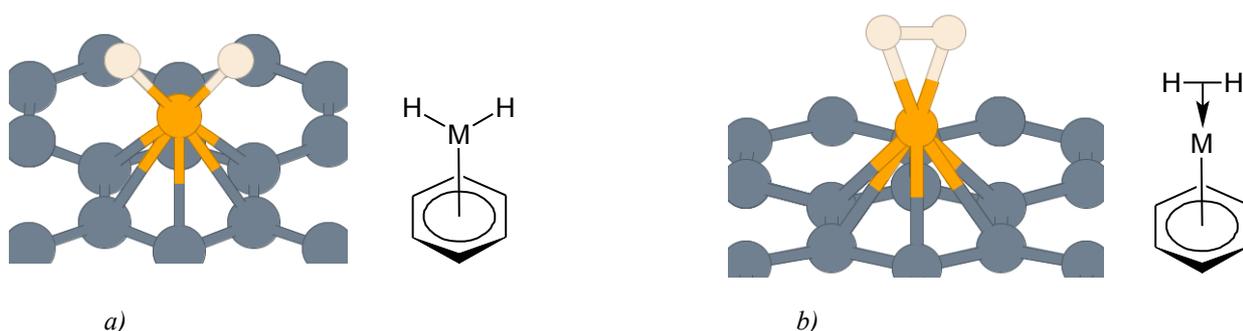


Figure 30. Représentation des deux minima a) dihydrure **D** et b) hydrogène moléculaire **K** obtenus pour l'adsorption d'une molécule de dihydrogène sur un métal de transition déposé sur le graphène.

III.3.1. Propriétés structurales

Les distances H-H et M-H en fonction du métal de transition et du mode de coordination de H₂ sont données au Tableau 19 et aux Figures 31 et 32.

Le mode **K** est caractérisé par une distance H-H inférieure à 0,9 Å pour Sc à Cr (0,845 Å à 0,817 Å) et inférieure à 1,0 Å pour Fe à Ni (0,951 Å - 0,902 Å ; d_{HH} libre : 0,74 Å). Ces valeurs sont caractéristiques d'une liaison covalente H-H activée. L'élongation est de 10 à 29 %, caractéristique d'un complexe d'hydrogène moléculaire [72]. Elle est liée au transfert de charge métal vers H₂ : la rétro-donation $3d_{yz}/\sigma^*_{H_2}$ permet d'expliquer ce phénomène (voir diagramme d'interactions M / H₂ à la Figure 28). La distance M-H diminue de 2,061 Å à 1,544 Å dans la série Sc → Ni. L'allure de la courbe suit celle de la somme des rayons covalents r_M+r_H [57] : les variations maximales sont de -7% dans le cas du scandium et +2 % pour le chrome pour le mode **D** et de -15% pour le chrome et +2% pour le nickel pour le mode **K**.

Passons au mode **D** : la distance H-H est toujours supérieure à 1,63 Å et diminue de Sc à Co, tout comme la distance M-H (1,820 Å pour Sc à 1,492 Å pour Co). Ces paramètres décroissent de façon monotone à mesure que Z augmente dans la série 3d.

Les distances MH dans les systèmes **K** sont toujours supérieures à celles calculées pour **D**, mais deux régimes d'amplitude sont à noter :

- de +0,241 Å (Sc) à + 0,218 (Cr) (Mn en mode **K** n'est pas localisé) ; cette différence est à lier à la forte stabilisation énergétique de l'OM $1b_1 \sigma_{MH}$ pour **D** (les OA d sont diffuses).
- +0,094 Å pour Fe et +0,092 Å pour Co (Ni en mode **D** n'est pas localisé) ; cette faible différence est un indicateur de la faible intensité d'interaction $d_{yz} / \sigma^*_{H_2} (1b_1)$. Pour **D** et **K**, l'énergie de cette OM $1b_1$ doit peu varier (donc également l'énergie d'adsorption). Cette proposition sera confortée lors de l'analyse des propriétés magnétiques, énergétiques et de la structure électronique.

Tableau 19. Distances H-H et M-H (en Å) dans les systèmes **D** dihydrure $M(\eta^1-H)_2@graphène$ et **K** H_2 moléculaire $M(\eta^2-H_2)@graphène$.^a

		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
D	d H-H	3,120	3,051	2,663	2,364	2,052	1,873	1,636	- ^a
	d M-H	1,820	1,753	1,680	1,628	1,576	1,518	1,492	- ^a
K	d H-H	0,845	0,823	0,822	0,817	- ^a	0,951	0,940	0,902
	d M-H	2,061	1,993	1,892	1,846	- ^a	1,612	1,581	1,544

^aMn n'est pas localisé en **K** et Ni en **D**).

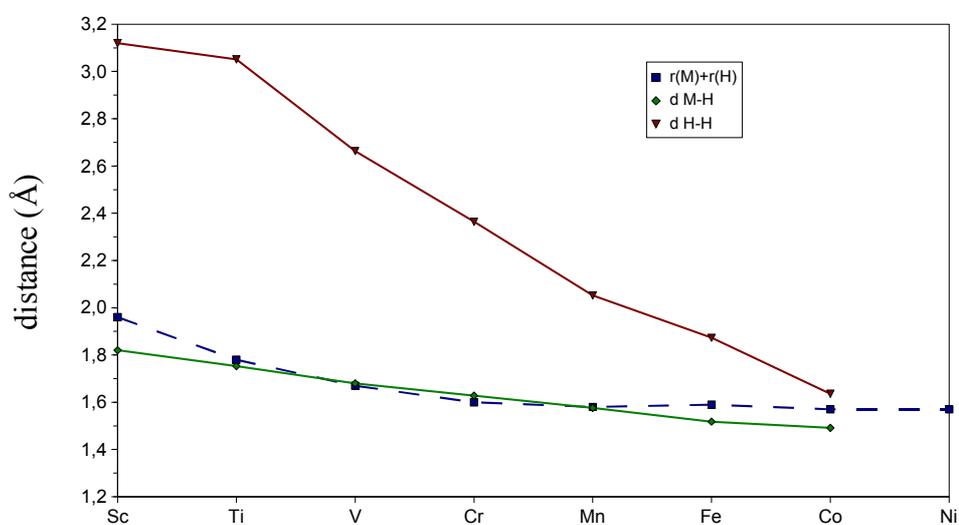


Figure 31. Distances H-H et M-H (en Å) dans les systèmes dihydrure **D** $M(\eta^1-H)_2@graphène$. H_2 est en mode dissocié **D** (Ni n'est pas localisé).

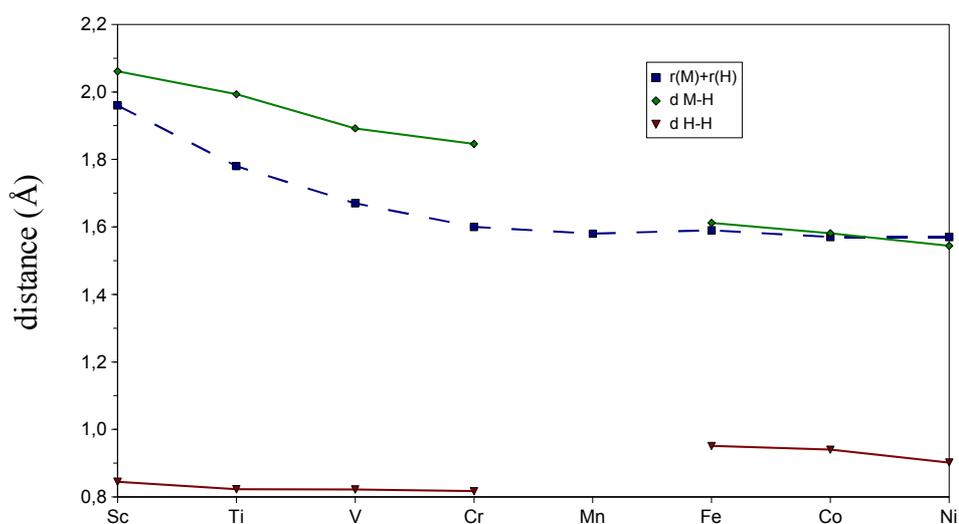


Figure 32. Distances H-H et M-H (en Å) dans les systèmes H_2 moléculaire **K** $M(\eta^2-H_2)@graphène$. H_2 est en mode Kubas **K** (Mn n'est pas localisé).

Qu'en est-il de la variation de la distance métal-surface et M-C lors de la coordination de H₂ ?

Les valeurs sont données au Tableau 20 et à la Figure 34. Si l'on excepte le chrome et le manganèse, la distance métal-carbone augmente et varie de + 0,04 (V) à +0,15 Å (Fe, 7%) pour le mode **D** et varie de ±0,03 Å pour le mode **K**. La liaison métal-graphène est légèrement affaiblie par le transfert d'électrons du métal vers les hydrures, et comme attendu, elle n'est quasiment pas modifiée dans le mode **K**.

Cette augmentation de la distance M-surface laisse prévoir des fragments MH_x légèrement moins liés à la surface que le métal isolé. Nous n'avons pas exploré la diffusion d'un fragment MH₂. Le sujet est vaste... Néanmoins, il serait intéressant d'évaluer avec précision les modifications créées par la coordination de H₂ sur la surface d'énergie potentielle.

Comment expliquer la diminution des longueurs de liaison M-C pour le chrome et le manganèse suite à l'adsorption de H₂ ? Pour répondre, il est utile de rappeler que dans M@graphène (M = Cr, Mn), les niveaux 4s sont peuplés et conduisent à une interaction déstabilisante (répulsion de Pauli). Voir partie III chapitre II et Figure 37 ci-après. La présence de H₂ dans la sphère de coordination du métal entraîne la déstabilisation des niveaux ayant une contribution 4s : ils deviennent virtuels. Aussi, la diminution observée de la liaison métal-carbone de -0,23 Å (Mn **D**) et -0,16 Å (Cr **K**) est due à la vacance de l'OM 4s : les répulsions de Pauli diminuent. Un schéma illustre cet aspect ci-après (Figure 37).

III.3.2. Charge nette du métal

L'évolution des valeurs des charges de Bader est présentée à la Figure 35 et au Tableau 21. La charge nette du métal décroît de façon régulière le long de la période. Pour les métaux du début de la série 3d, quel que soit le mode d'adsorption, on constate que la charge est plus importante que pour le métal isolé sur la surface carbonée. Cette différence mesure le transfert de charge du métal vers les atomes d'hydrogène. Pour Fe et Co, la charge demeure quasiment la même pour les deux modes **K** et **D** : nous avons ici un cas structural particulier, le mode étiré.

Tableau 20. Distances M-C (en Å) dans les systèmes **D** dihydrure $M(\eta^1-H)_2@graphène$ et **K** H_2 moléculaire $M(\eta^2-H_2)@graphène$.^a

		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
D	d ₁	2,533	2,421	2,356	2,428	2,362	2,272	2,162	- ^a
	d ₂	2,553	2,432	2,383	2,436	2,324	2,235	2,168	- ^a
K	d ₁	2,410	2,360	2,346	2,355	- ^a	2,165	2,139	2,176
	d ₂	2,391	2,361	2,346	2,437	- ^a	2,178	2,141	2,175

^aMn n'est pas localisé en **K** et Ni en **D**). Voir le schéma ci-dessous pour la définition des distances.

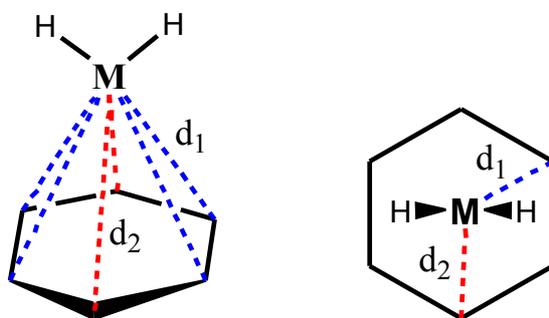


Figure 33. Distances M-C (en Å) dans les systèmes **D** dihydrure $M(\eta^1-H)_2@graphène$, **K** H_2 moléculaire $M(\eta^2-H_2)@graphène$ et $M@graphène$ pour comparaison.

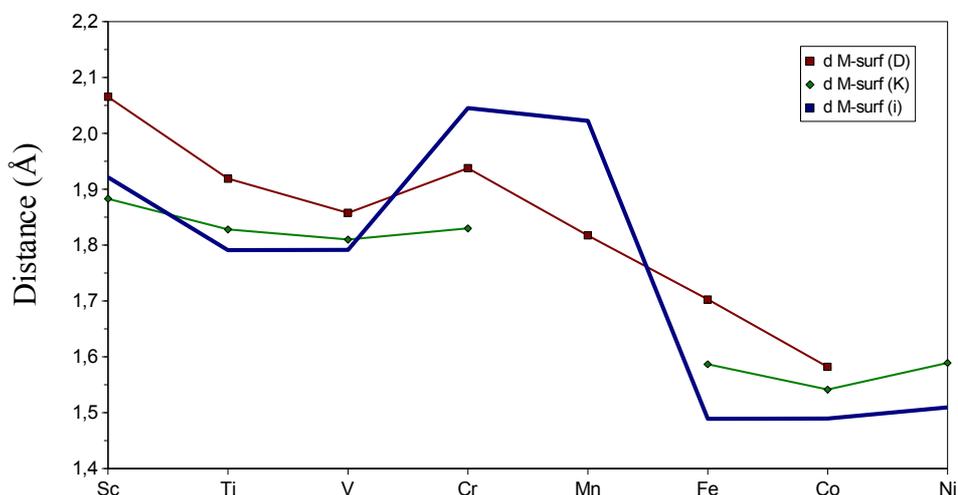


Figure 34. Distances métal-surface (en Å) dans les systèmes **D** dihydrure $M(\eta^1-H)_2@graphène$, **K** H_2 moléculaire $M(\eta^2-H_2)@graphène$ et $M@graphène$ pour comparaison.

Si l'on ôte la contribution de l'hydrogène à la charge métallique (Figure 35b) on note que la différence entre la charge du métal avant et après adsorption est faible : au maximum de 0,39e pour le mode K du chrome et de 0,29e pour le mode **D** du manganèse. Ce calcul nous permettra d'indexer la configuration électronique formelle du « métal dans la molécule ».

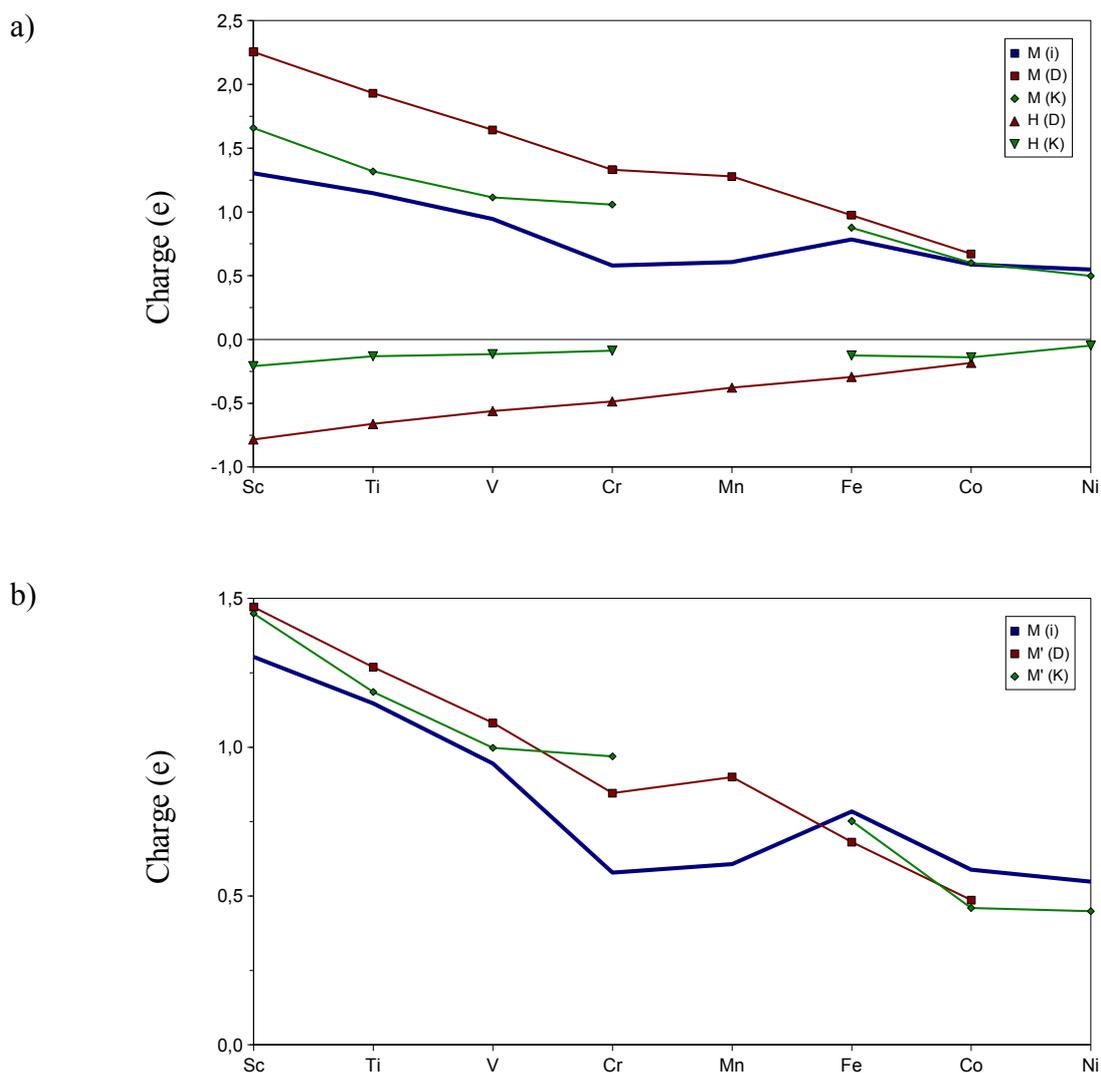


Figure 35. Variation de a) la charge (e) métallique (M) et sur l'hydrogène (H) et b) de la charge métallique corrigée de la valeur de la charge de l'hydrogène $M' = M + H$, en fonction du mode d'adsorption D (Dissocié) ou K (Kubas), la charge métallique initiale M (i) pour le système métal@graphène est indiquée en bleu pour comparaison.

Tableau 21. Charge métallique sur le métal et l'hydrogène dans les systèmes **D** dihydrure $M(\eta^1-H)_2@graphène$ et **K** H_2 moléculaire $M(\eta^2-H_2)@graphène$.^a

		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
D	q M	2,255	1,931	1,643	1,332	1,278	0,975	0,671	- ^a
	q H	-0,784	-0,662	-0,561	-0,486	-0,378	-0,293	-0,184	- ^a
K	q M	1,659	1,317	1,113	1,057	- ^a	0,877	0,600	0,498
	q H	-0,209	-0,132	-0,115	-0,088	- ^a	-0,125	-0,141	-0,048

^aMn n'est pas localisé en **K** et Ni en **D**).

Tableau 22. Nombre d'électrons non appariés N_α dans les systèmes **D** dihydrure $M(\eta^1-H)_2@graphène$ et **K** H_2 moléculaire $M(\eta^2-H_2)@graphène$, et pour comparaison, dans les systèmes $M@graphène$ notés **M@**.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
D	0,000	1,568	2,662	3,844	3,265	2,053	1,013	-
K	1,987	3,546	4,511	4,473	-	1,989	1,014	0,000
M@	2,241	3,324	4,410	5,548	5,403	1,998	1,032	0,000

III.3.3. Propriétés magnétiques

Le nombre d'électrons non appariés N_α est donné à la Figure 36 et au Tableau 22 ci-dessus.

Pour le mode **K**, N_α est identique avant et après adsorption de H_2 , sauf pour le chrome dont nous évoquerons le cas plus tard. Le ligand H_2 est de type L donc la configuration formelle du métal de surface ne doit pas être modifiée lors de la coordination de H_2 au métal. Le nombre d'orbitales du bloc d ne varie pas (voir Figure 13 chapitre précédent et Figure 28 des OM M/H_2) et l'occupation de ces cinq niveaux obéit à la règle de remplissage de Hund (champ faible, haut spin). Passons au chrome. N_α est égal à $4,47\uparrow$ pour $Cr(\eta^2-H_2)@graphène$ et $5,55\uparrow$ dans $Cr@graphène$. La configuration formelle de Cr dans $Cr@graphène$ est d^5s^1 (Cf Chapitre II p. 154). Cette diminution peut s'expliquer de la façon suivante : la coordination **K** de H_2 provoque la déstabilisation du niveau

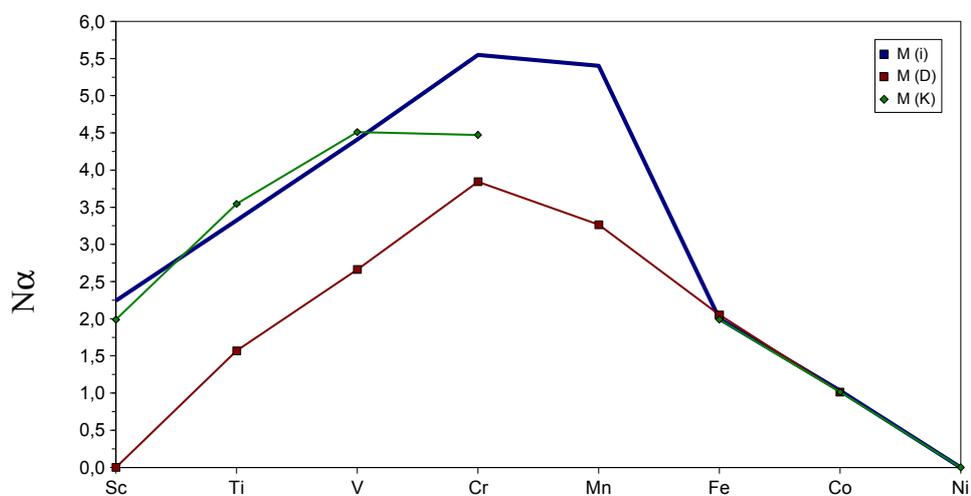


Figure 36. Variation du nombre d'électrons non appariés N_α dans $M(H_2)@graphène$ a) mode dihydrure **D** et b) mode **K** (Kubas). Le moment magnétique total dans $M@graphène$ est indiqué en bleu pour comparaison. Pour **Mn**, le seul minimum local est D tandis que pour **Ni**, le seul est **K**.

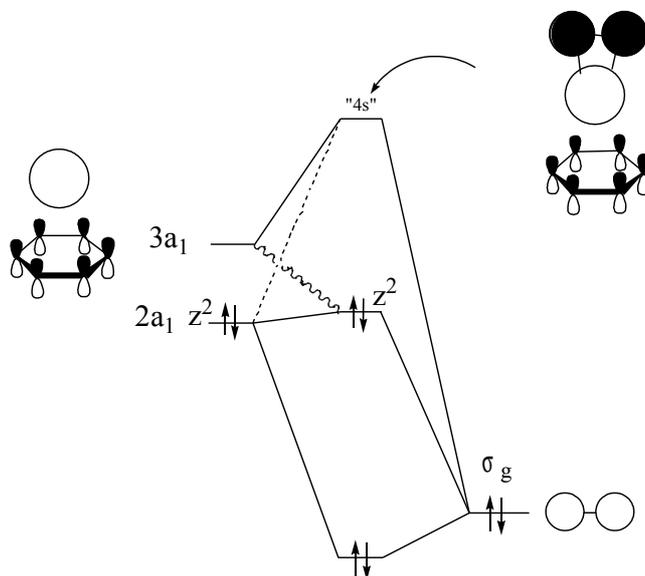


Figure 37. Système d'interactions σa_1 de $M(\eta^2-H_2)(\eta^6-C_6H_6)$ montrant la déstabilisation du niveau $4s$.

$3a_1 \ll 4s$ » du métal à cause d'une interaction déstabilisante avec le niveau σ_g de H_2 et, dans une moindre mesure, avec le niveau $2a_1 \ll z^2$ » (Figure 37). Or le niveau $4s$ est occupé par un électron dans $M@graphène$. Donc l'OM $4s$ devient vacante et son électron va se coupler avec un électron du bloc d . La configuration formelle du métal dans $Cr(\eta^2-H_2)@graphène$ est d^6 ($Cr(0)$), donc le nombre d'électrons non appariés diminue de deux unités.

Le nombre d'électrons non appariés diminue d'environ deux unités lors de l'adsorption de H_2 en mode **D**, du Sc au Mn (Voir Tableau 22 et Figure 36). Le ligand H_2 dissocié peut être vu comme

- deux ligands X (modèle covalent) ou
- deux ligands $L H^-$ – modèle ionique – selon les critères de Switendick [85].

Aussi, la configuration formelle du métal devient d^{n+x-2} pour **D** (n électrons d , x électrons s). Donc de $M@graphène$ à $M(H)_2@graphène$, du scandium au manganèse, la configuration formelle du métal diminue de deux unités aussi le nombre d'électrons non appariés doit diminuer de deux (champ faible).

Le scandium dans le système $M@graphène$ est considéré comme un cation $Sc^+ d^1s^1$ (charge de Bader de +1,30e). La charge nette calculée de Sc est de +2,26e dans $Sc(H)_2@graphène$, et +1,67e lorsque la charge apportée par les atomes d'hydrogène est reportée sur le métal. Nous pouvons conclure que le métal a la configuration formelle d^0 donc un moment magnétique de spin égal à zéro, en accord avec le calcul. Un complexe d^0 organolanthanide de type Kubas a été synthétisé [86].

Pour Fe et Co, le moment magnétique de spin n'est pas modifié par la coordination de H_2 en mode **D**. Le métal est formellement au degré d'oxydation 2 Fe(II) d^6 (2e non appariés) et Co(II) d^7 (1e non apparié). Néanmoins, le calcul des charges de Bader montre que ces métaux possèdent une charge proche dans le mode **K** et le mode **D** (tableau 21). De plus les distances H-H sont les plus courtes de la série : 1,873 Å et 1,636 Å. Aussi il est nécessaire d'analyser la variation en énergie du niveau $1b_1 \sigma_{MC}$.

Lorsque l'interaction $3d_{yz} b_1 + \sigma_u^* (b_1)$ est importante, ce niveau σ_{MH} plonge en énergie et quitte le bloc d (addition oxydante, voir Figure 38). Quels paramètres agissent sur cette interaction ?

- La forme et amplitude des OA du métal. Lorsque le métal est à gauche de la série 3d, il a des orbitales plus diffuses. Le recouvrement entre $3d_{yz}$ et l'OM σ_u^* est plus important à gauche du bloc d qu'à droite pour la 4ème ligne du Tableau périodique. Par contre, pour Fe-Ni, leurs orbitales d sont contractées, localisées ; le recouvrement sera plus faible.
- L'énergie des OA d. Lorsqu'elles sont hautes en énergie, l'écart E_d / σ_u^* diminue donc l'intensité de l'interaction b_1 augmente. Or l'énergie des 3d diminue de Sc à Ni, ainsi l'écart E_d / σ_u^* augmente le long de la série 3d : la donation en retour π ou retrodonation diminue. Ce phénomène conduit à une diminution de la distance HH de Sc à Ni pour le mode **K**.

Le diagramme de corrélation produit à la Figure 38 illustre nos propos.

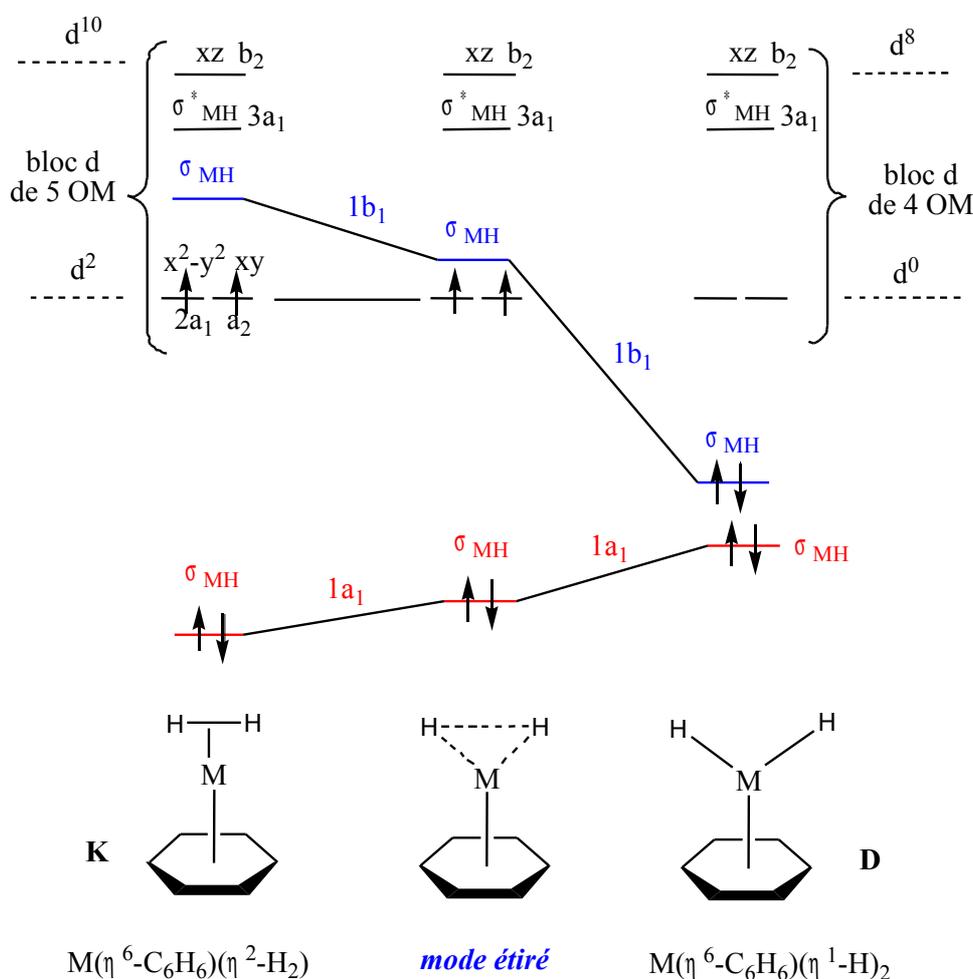
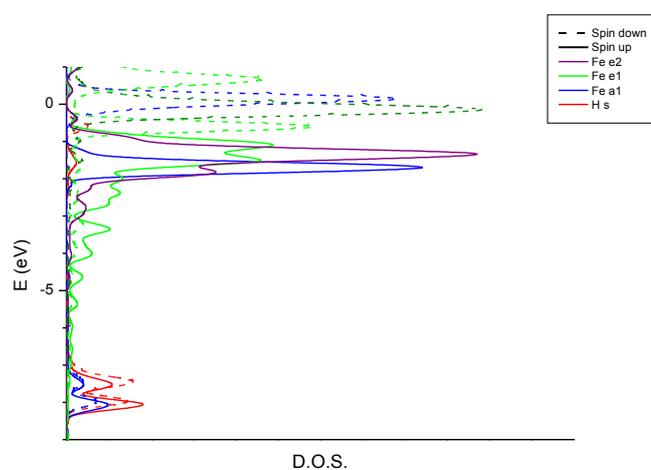
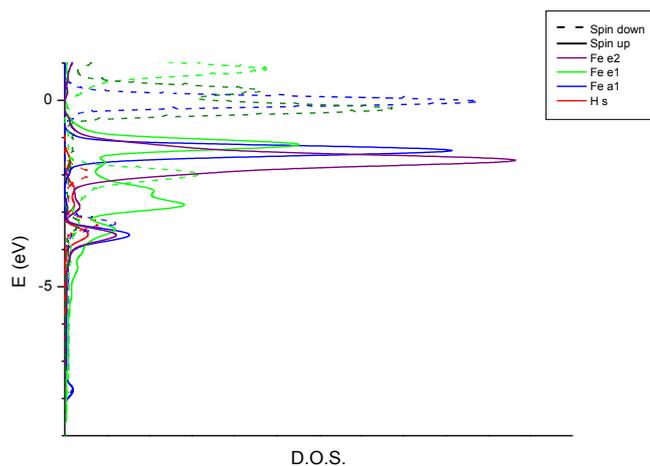


Figure 38. Diagramme de corrélation qualitatif du passage **K**→**D** pour $M(H_2)(\eta^6-C_6H_6)$. Le nombre d'OM du bloc d passe de 5 à 4 lors de cette addition oxydante.

Donc, pour Fe et Co en « mode étiré », on peut s'attendre à localiser le niveau énergétique $\sigma_{MH} 1b_1 3d_{yz}$ proche du bloc de 4 OM d non liantes ; la DOS calculé le montre pour Fe (Voir Figure 39). Aussi, leurs distances HH sont les plus courtes : 1,636 Å pour Co et 1,873 Å pour Fe [à comparer avec valeurs expérimentales]. Ceci signifie que la molécule activée par ces métaux, bien qu'ayant des distances H-H supérieures à 1,636 Å, doit être vu comme un ligand L donneur de deux électrons. Aussi, ces métaux M(0) ont une configuration formelle d^8 et d^9 , expliquant les valeurs de N_a (2,05↑ et 1,01↑). Le mode étiré est un intermédiaire qui a été proposé par Crabtree [87].



a) Densité d'états du système $Fe(\eta^2-H_2)@graphène K$



b) Densité d'états du système $Fe(\eta^1-H)_2@graphène D$

Figure 39. Densité d'états projetés de la contribution des orbitales 3d du fer et 1s de l'hydrogène.

Cette analyse permet de rationaliser les propriétés magnétiques calculées dans les systèmes M@NT. De plus, par l'adsorption du dihydrogène, les propriétés magnétiques des surfaces fonctionnalisées sont modifiées. Une future application de cette propriété pourrait être par exemple les détecteurs moléculaires de gaz proposés par Dai *et coll.* [88].

Néanmoins, nous ne pouvons pas affirmer que les états électroniques déterminés sont les plus stables : la mise en oeuvre d'une méthode plus sophistiquée prenant en compte les interactions de configurations est souhaitable (CASSCF MRCI, MCPF, ...) mais cependant impossible pour ces systèmes périodiques de quelques dizaines d'atomes. Par contre, nous projetons de réaliser des calculs tests de ce type au laboratoire sur le modèle M(H₂)_x(C₆H₆), systèmes explorés au niveau DFT lors d'un stage de 3^{ème} année L3 PC par B. Lachaud [89].

III.3.4. Aspects énergétiques

Les énergies de dissociation sont présentées au Tableau 23 et à la Figure 40.

L'énergie de dissociation E_{diss} croît à gauche et à droite du chrome pour le mode dihydrure **D**, de 0,5 eV (Mn) à 1,1 eV pour Sc et 1,3 eV pour Co. Pour le nickel, le mode dissocié dihydrure n'est pas observé : quelque soit la structure géométrique initiale testée pour le mode dissocié ($d_{\text{HH}} > 2,3 \text{ \AA}$), un réarrangement vers la forme **K** est obtenu après optimisation. Il n'y a rien de surprenant après réflexion car Ni($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)($\eta^2\text{-H}_2$) est un complexe ML₄ d¹⁰ tétraédrique à 18 électrons. Ce complexe est isolobale à Ni(CO)₄.

Pour le mode moléculaire **K**, E_{diss} augmente de Sc à V de 0,6 eV pour atteindre 0,8 eV puis sa valeur chute pour le chrome (0,4 eV). Le mode Kubas n'a pu être isolé pour le manganèse : l'optimisation d'un système H₂ + métal@graphène de géométries différentes conduit toujours à un état final dissocié. Puis, l'énergie de dissociation pour le mode **K** augmente du fer au nickel (0,6 eV à 1,4 eV).

Pour les métaux V, Cr, Fe et Co, la différence énergétique **K-D** est faible, inférieure à 0,12 eV (11,6 kJ/mol ou 2,8 kcal/mol). Ces résultats sont en accord avec les grandeurs énergétiques publiées : 3 kcal/mol semble être une valeur couramment admise expérimentalement dans les complexes [75, 72] et théoriquement dans les systèmes H₂ + M@C₅H₅ [79].

Seuls les atomes de scandium et titane présentent deux modes de coordination d'énergie bien distinctes : ΔE_{K-D} de 0,93 eV pour Sc et 0,39 eV pour Ti. Néanmoins, ces points stationnaires ne sont pas forcément des minima locaux ; les points **K** peuvent être des points selles connectant deux puits **D**. Nous n'avons pas déterminé la surface d'énergie potentielle selon la position spatiale de H_2 pour ces systèmes. De même, les valeurs des fréquences de vibration n'ont pas été déterminées faute de temps de calcul. Néanmoins, l'algorithme d'optimisation aboutit toujours à ces points stationnaires quelque soit la géométrie de départ. On peut donc supposer qu'ils sont des minima locaux (voire minimum global pour **D**).

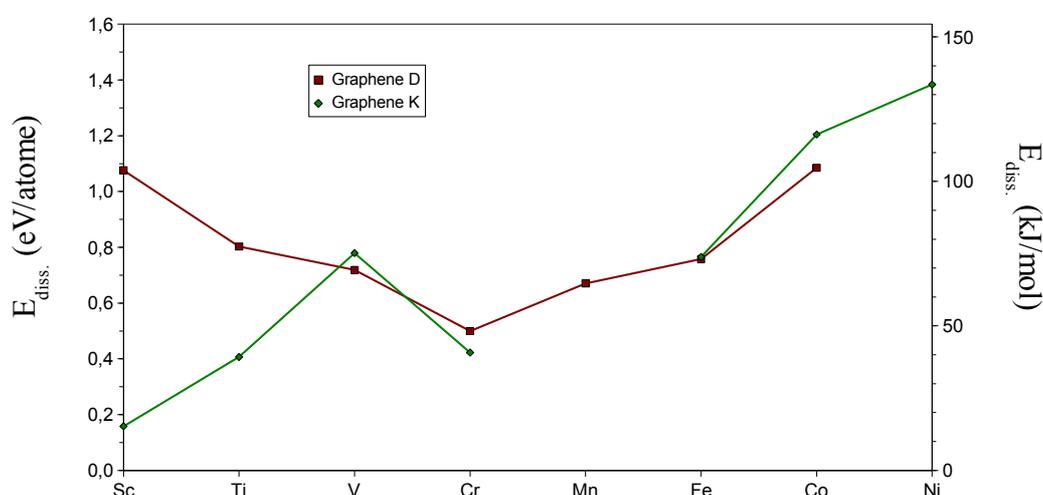


Figure 40. Énergie de dissociation obtenue d'après (10) d'une molécule de dihydrogène en eV/atome et en kJ/mol.

Tableau 23. Énergie de dissociation obtenue d'après (10) dans les systèmes **D** dihydrure $M(\eta^1-H)_2@graphène$ et **K** H_2 moléculaire $M(\eta^2-H_2)@graphène$.^a

		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
D	$E_{diss.}$	1,076	0,803	0,719	0,500	0,671	0,758	1,085	- ^a
K	$E_{diss.}$	0,158	0,407	0,779	0,423	- ^a	0,765	1,204	1,383

^aMn n'est pas localisé en **K** et Ni en **D**).

III.4. Systèmes $M(H_2)@nanotube$ (8,0)

Dans le chapitre précédent, nous avons constaté une équivalence entre les deux systèmes métal@graphène et métal@nanotube. Afin de confirmer si cette correspondance est reproduite pour l'activité du centre métallique vis-à-vis de l'adsorption de l'hydrogène, les résultats obtenus pour la surface du nanotube (8,0) seront systématiquement comparés avec ceux obtenus pour les systèmes $M@graphène$. Par souci de concision, nous ne mettons en exergue que les différences observées.

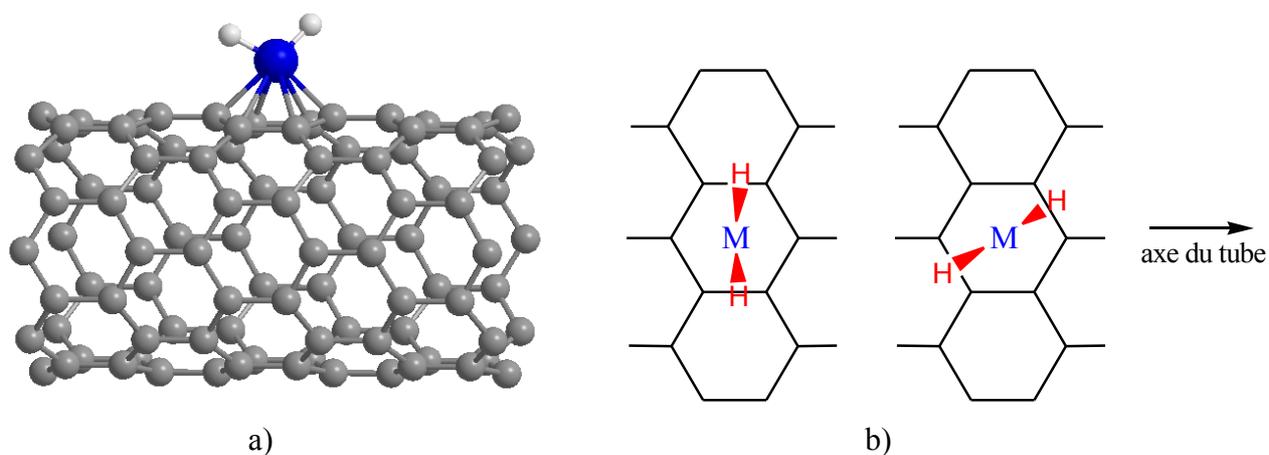
Rappelons que des travaux similaires ont été publiés par Yildirim *et Coll.* au cours de l'année dernière (2005) [78].

III.4.1. Détails techniques

Comme dans l'étude sur la surface graphène, nous utilisons la même méthode GGA PW91 PAW avec polarisation de spin (voir chapitres précédents). Le nombre de points k pour décrire la partie irréductible de la zone de Brillouin est de 10 (grille M&P 1x1x20). La maille élémentaire est quadruple de la maille primitive. Elle a été décrite à la partie III, chapitre 1.

Les positions atomiques initiales des atomes d'hydrogène sont modifiées afin d'accéder à un minimum global (rotation de H_2 selon l'axe M-centre du tube, élongation/contraction de la distance H-H, ...). Le métal est en position η^6 . Une représentation du nanotube de carbone (8,0) fonctionnalisé par un fragment MH_2 , système noté $MH_2@NT$, est donnée ci-dessous.

Schéma 19



III.4.2. Aspects énergétiques

Les valeurs énergétiques E_{diss} calculées pour la réaction $M\text{-H}_2 = M + \text{H}_2$ sont données au Tableau 24 et aux Figures 41 et 42 pour les deux type de coordination de H_2 , dissocié **D** et H_2 moléculaire **K**.

L'allure de la courbe **D** $M\text{H}_2@NT$ est similaire à celle obtenue pour la surface graphène : elle croît à gauche et à droite du chrome (Voir Figure 41). Les différences d'énergie graphène/NT sont de +0,238 eV (5,5 kcal/mol, +28%) pour le scandium, +0,287 eV (6,6 kcal/mol, +36%) pour le cobalt et +0,140 eV (3,2 kcal/mol, +39%) pour le chrome ; pour les autres atomes, cette différence est inférieure à +0,06 eV (1,4 kcal/mol). L'énergie d'adsorption de H_2 pour le mode **D** varie de -19 kcal/mol (Sc, Co) à -8 (Cr) pour le nanotube de carbone (8,0) et de -25 kcal/mol (Sc, Co) à -11 kcal/mol (Cr) pour le graphène. La courbure du plan graphitique a un effet plus prononcé pour les atomes situés aux extrêmes de la série 3d : plus le nombre d'électrons non appariés est grand, plus l'adsorption de H_2 est défavorisée en énergie.

Pour le mode **K**, l'allure de la courbe est similaire à celle déterminée pour la surface de graphène (Voir Figure 42). Le point du scandium a une énergie E_{diss} supérieure de 0,209 eV (4,8 kcal/mol) et celle du chrome est supérieure de 4,2 kcal/mol, aussi H_2 est moins lié sur le nanotube fonctionnalisé pour Sc et Cr. *A contrario*, pour le cobalt, H_2 moléculaire est plus fortement adsorbé sur le nanotube que sur le graphène fonctionnalisé (+6,8 kcal/mol). La différence d'énergie calculée pour les autres métaux est de l'ordre de ± 1 kcal/mol. Du scandium au vanadium, l'énergie croît, tout comme du fer au nickel. L'énergie d'adsorption de H_2 pour le mode **K** varie de -31 kcal/mol (Ni) à -8 kcal/mol (Sc, Ti) pour le nanotube de carbone (8,0) et de -33 kcal/mol (Ni) à -4 kcal/mol (Sc) pour le graphène. L'enroulement d'un plan graphitique - qui produit le mélange σ/π - a un effet très faible sur l'énergie d'adsorption de H_2 sur un métal de la série 3d.

La courbure du plan graphitique provoque une variation maximum de l'énergie d'adsorption de H_2 de 6 kcal/mol, quel que soit le mode de coordination, η^2 (H_2 moléculaire) ou η^1 dissocié (hydrures). Cette variation est à comparer à l'énergie d'adsorption de H_2 , de 8-25 kcal/mol sur le nanotube (8,0) et de 10-33 kcal/mol sur le graphène. Elle est donc significative. Néanmoins, la méthode utilisée, DFT appliquée aux systèmes périodiques à couches ouvertes, ne décrit pas avec une très grande précision les effets de la corrélation électronique. Or, dans ce problème, nous avons des surfaces d'énergie potentielle extrêmement plates : il a été calculé dans le complexe moléculaire $[\text{OsCl}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2]^+$ qu'une élévation de la distance H-H de 0,85 Å à 1,60 Å produit une variation

Tableau 24. Énergies de dissociation calculées (en eV) dans les systèmes **D** dihydrure M(η^1 -H)₂@NT et **K** H₂ moléculaire M(η^2 -H₂)@NT.^a

		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
D	E _{diss.}	0,838	0,772	0,661	0,360	0,583	0,780	0,798	- ^a	0,224
K	E _{diss.}	0,367	0,357	0,765	0,607	- ^a	0,777	0,907	1,341	0,634

^aMn n'est pas localisé en **K** et Ni en **D**).

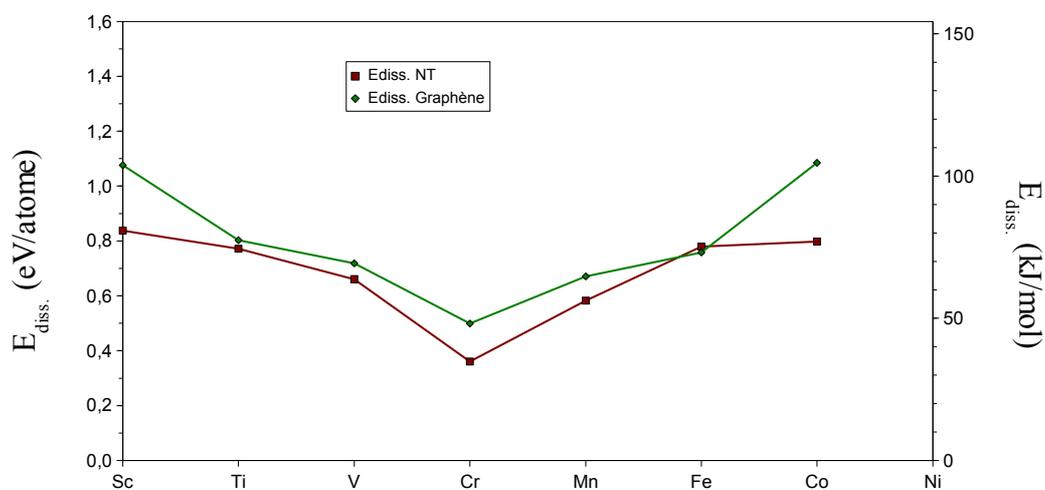


Figure 41. Évolution de l'énergie de dissociation calculée (en eV) dans les systèmes **D** dihydrure M(η^1 -H)₂@NT et M(η^1 -H)₂@graphène pour comparaison.

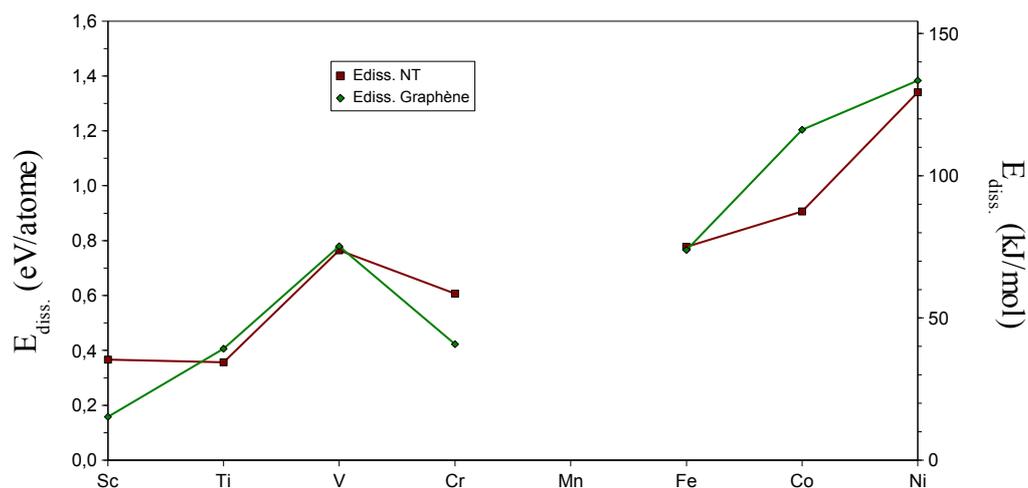


Figure 42. Évolution de l'énergie de dissociation calculée (en eV) dans les systèmes **K** H₂ moléculaire M(η^2 -H₂)@NT et M(η^2 -H₂)@NT pour comparaison.

énergétique d'environ 1 kcal/mol [90, 91] ! De plus, différents états électroniques sont proches en énergie. Enfin, l'énergie de point zéro (ou ZPE) n'est pas prise en compte dans nos calculs d'énergie même si nous pouvons émettre l'hypothèse que cette énergie sera faible donc d'un impact négligeable dans les différences d'énergie.

En 2005, Zhao *et al.* ont publié un article intitulé « *Hydrogen Storage in Novel Organometallic Buckyballs* » dans la revue Physical Review Letters [79]. Ils ont, entre autres, déterminé l'énergie de liaison de H₂ sur le scandium coordonné en η⁵ au cyclopentadiényle (C₅H₅, Cp) et sur le même type de site des composés fullerènes C₆₀ et C₄₈B₁₂. Les valeurs calculées au niveau DFT/PBE PAW sont de 0,29 eV, 0,30 eV et 0,31 eV, respectivement, pour la première molécule d'H₂ moléculaire adsorbée (**K**). Nous avons obtenu une valeur similaire sur le nanotube (8,0), de 0,37 eV). De même, Ils ont calculé une énergie de liaison de 1,31 eV/2H pour CpScH₂ dihydrure (**D**), valeur à comparer à celle que nous avons calculé dans le nanotube, 0,84 eV. Dans ce dernier cas, la différence est trop importante. Nous n'avons pas d'explication à proposer pour interpréter cette différence.

Sur la base de ces résultats, nous proposons que :

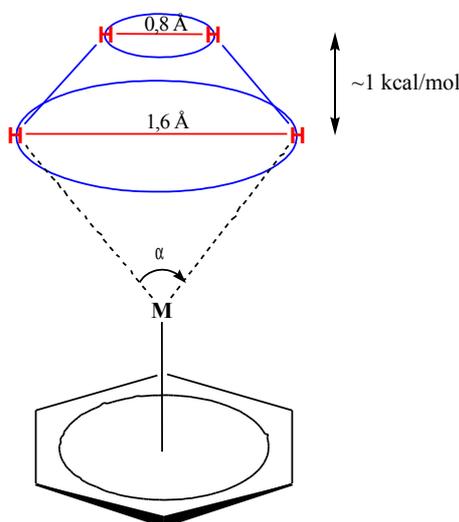
- l'hydrogène adsorbé sur un atome de nickel coordonné à une surface graphitique, plane ou incurvée, présentera un mode de liaison de type Kubas avec une forte énergie de liaison M-H₂. La liaison σ H-H ne sera pas rompue. La stabilité de ce complexe saturé est liée au compte favorable de 18 électrons pour un complexe ML₄ tétraédrique ;
- de gauche à droite de la série 3d (hors Cr, Mn), la stabilité du mode **K** augmente due à une meilleure donation en retour π ;
- le mode dissocié est favorisé pour les atomes très électropositifs Sc et Ti ;
- le chrome est le métal sur lequel l'hydrogène se liera le moins. De plus, cet atome est très faiblement lié à la surface carbonée, comme Mn et Cu.

III.4.3. Aspects géométriques et magnétiques

Les valeurs des distances interatomiques H-H et M-H et du moment magnétique en fonction du métal de transition et du mode de coordination du dihydrogène sont présentées aux Tableau 25 et aux Figures 43-47. Mis à part les exceptions du titane et du manganèse, une adéquation entre les séries de valeurs calculées est observée. La courbure du plan n'influe pas les distances HH et MH et les moments magnétiques.

Discutons des exceptions Ti et Mn. Le cas du titane illustre le phénomène mentionné ci-avant. Pour certains complexes d'hydrogène moléculaire, une surface d'énergie potentielle très peu vallonnée est décrite lors du passage **K-D**[90, 91]. Cette caractéristique est illustrée par le Schéma 20.

Schéma 20



Lorsqu'on change de support, du graphène au nanotube, l'énergie d'adsorption **D** est équivalente pour Ti (6 kcal/mol au maximum) or la distance HH varie de 3,05 Å à 2,25 Å. Le nombre d'électrons non appariés passe de 1,57↑ à zéro: il y a modification de la configuration électronique. Yildirim *et al.*, dans une étude sur l'adsorption de H₂ sur le titane déposé sur le nanotube (8,0) [40], obtiennent aussi un moment magnétique total nul avec une énergie d'adsorption de 0,82 eV contre 0,77 eV dans notre cas. Ils utilisent une méthode de calcul équivalente (VASP, PW91 GGA US) hormis sur un point : bien que le calcul d'énergie ait été effectué en tenant compte de la polarisation de spin, la détermination de l'état d'équilibre est effectuée en spin non-polarisé – ce qui ne devrait pas avoir d'importance si le système possède un moment magnétique total nul (Ti, Ni). Par contre, la prise en compte de la polarisation de spin est cruciale pour la détermination des

structures géométriques de systèmes à couches ouvertes (tous les autres métaux de la série 3d).

Un phénomène identique se produit pour le manganèse en mode **D** : la distance HH passe de 2,05 Å à 1,34 Å, sans modification majeure de l'énergie (0,09 eV, 2 kcal/mol). Le moment magnétique ne varie pas drastiquement (de 3,84 μ_B à 3,06 μ_B du graphène au nanotube). Dans ce mode **D**, le bloc d est composé d'orbitales globalement non liantes métal/hydrogène (Figure 28). Une occupation différente de ces orbitales ne doit pas avoir une répercussion importante sur les énergies. De plus, la surface d'énergie potentielle semble être extrêmement plate dans la région des valeurs d_{HH} 1,3-3,0 Å. Lors de l'optimisation – répétée en partant d'autres points ! - un seul minimum local est trouvé sur la surface Mn@NT. Il ne correspond ni au mode **D** ni au mode **K** (non localisé) : on parlera de mode « étiré » pour Mn(H₂). Ce mode a été décrit, entre autre, par Hasegawa, Taube *et al.* dans un article publié en 1994. Dans leur complexe ML₆ [Os(H₂)(acetate)(en)]⁺ à 18 électrons représenté au schéma ci-dessous, la distance HH mesurée est de 1,34 (2) Å (diffraction X, neutron [92]). Formellement, le ligand H₂ est vu comme donneur de deux électrons et participant pour zéro au nombre d'oxydation (Os(II) d⁶).

Schéma 21

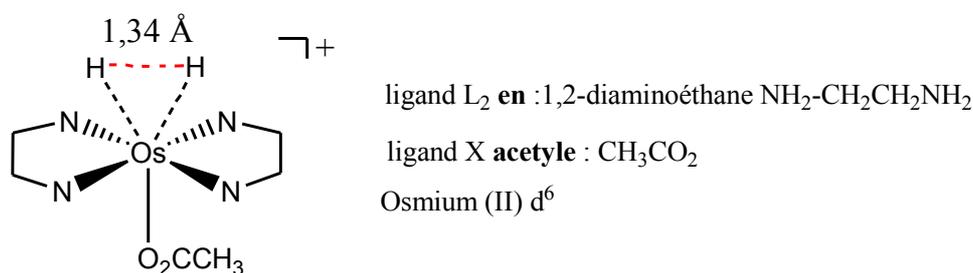


Tableau 25. Distances M-C, M-H et H-H (en Å) dans les systèmes **D** dihydrure M(η^1 -H)₂@NT et **K** H₂ moléculaire M(η^2 -H₂)@NT.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	
D	d M-C (1) ^a	2,434	2,165	2,263	2,317	2,208	2,126	2,070	-	2,408
	d M-C (2)	2,691	2,466	2,506	2,581	2,437	2,377	2,315	-	2,646
	d M-H	1,822	1,722	1,675	1,622	1,581	1,518	1,480	-	1,508
	d H-H	3,022	2,249	2,647	2,275	1,338	1,663	1,552	-	2,205
K	d M-C (1)	2,194	2,222	2,213	2,220	-	2,105	2,064	2,085	2,177
	d M-C (2)	2,461	2,434	2,431	2,432	-	2,330	2,283	2,289	2,398
	d M-H	2,106	1,948	1,906	1,899	-	1,585	1,594	1,548	1,624
	d H-H	0,818	0,839	0,817	0,796	-	0,994	0,927	0,895	0,830

^a(1) et (2) sont des distances non équivalentes, voir schéma 22.

Schéma 22

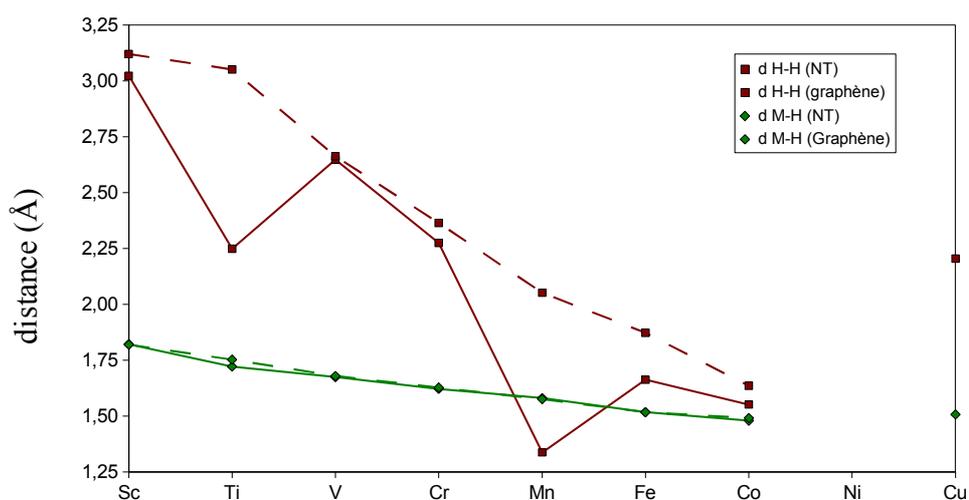
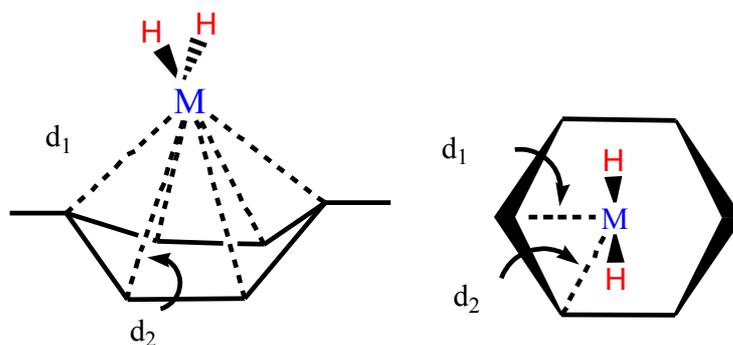


Figure 43. Évolution des distances H-H et M-H (en Å) dans les systèmes dihydrure **D** M(η^1 -H)₂@NT et, pour comparaison, M(η^1 -H)₂@graphène (Ni n'est pas localisé).

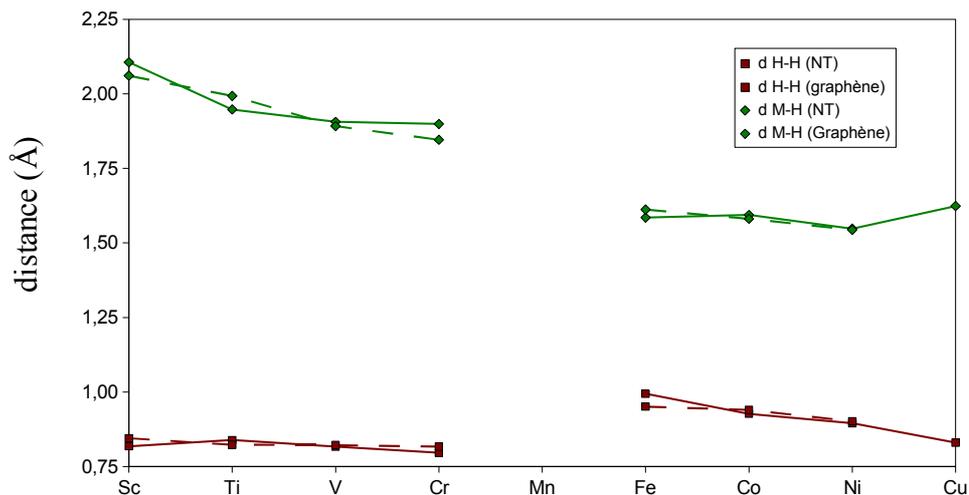


Figure 44. Évolution des distances H-H et M-H (en Å) dans les systèmes $K H_2$ moléculaire $M(\eta^2-H_2)@NT$ et, pour comparaison, $M(\eta^2-H_2)@graphène$ (Mn n'est pas localisé).

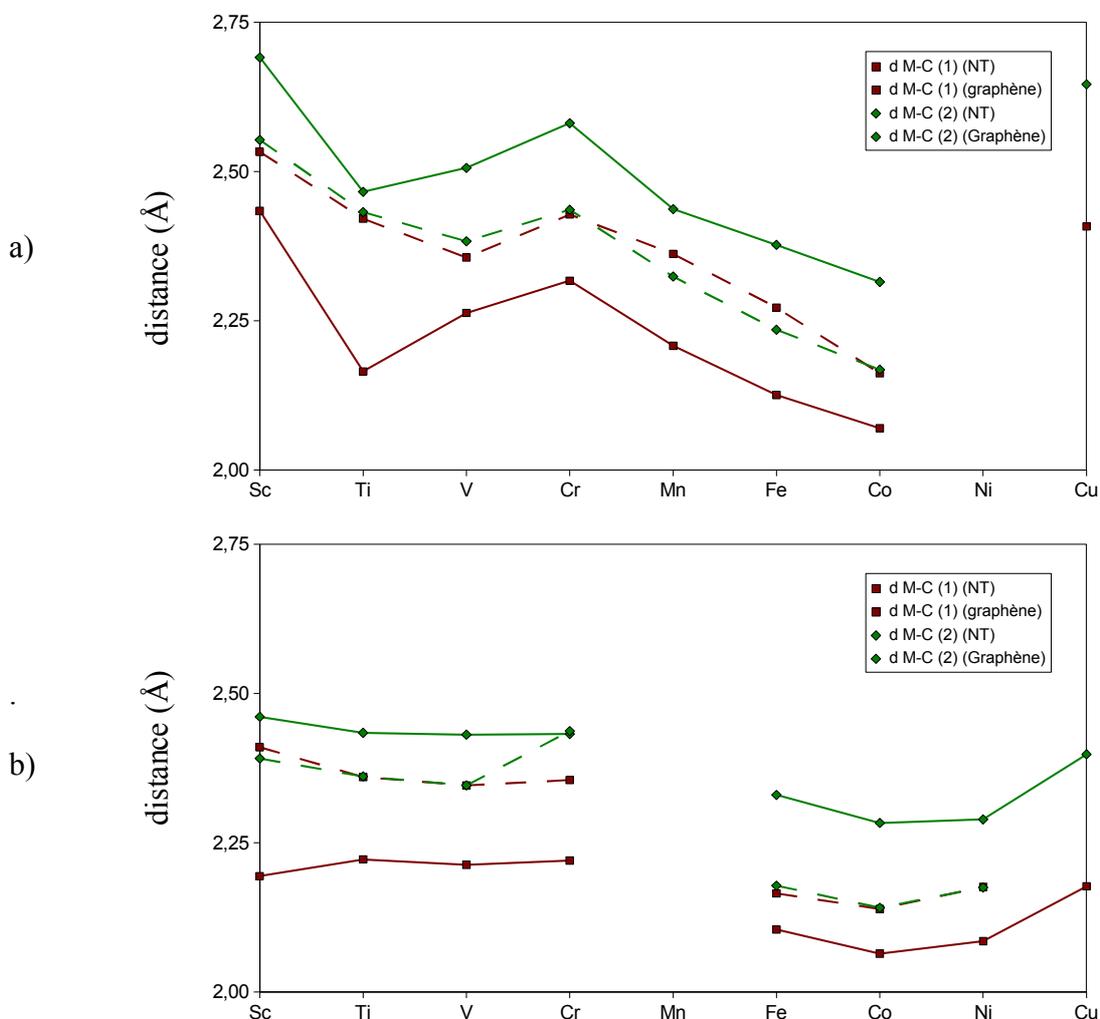


Figure 45. Évolution des distances M-C (en Å) dans les systèmes a) D dihydrure $M(\eta^1-H)_2@NT$ et b) $K H_2$ moléculaire $M(\eta^2-H_2)@NT$ et, pour comparaison, système D et K du graphène.

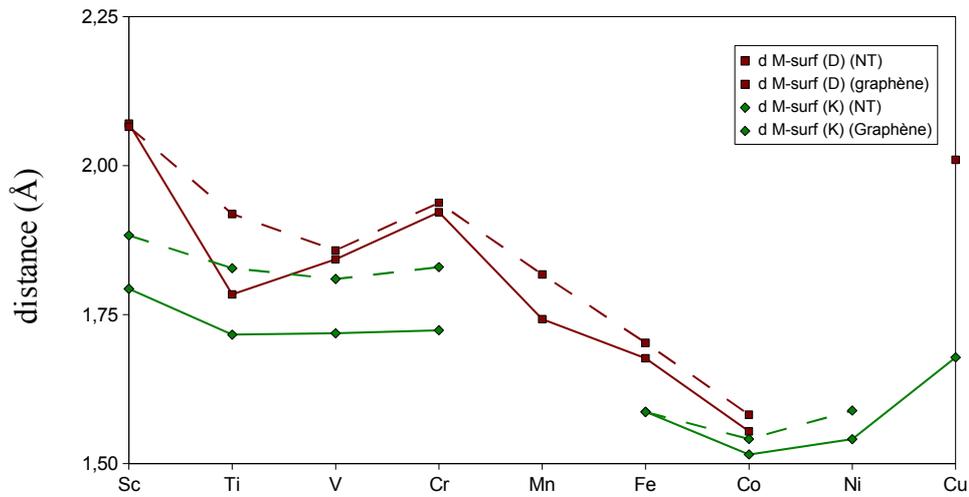


Figure 46. Évolution des distances métal-surface (en Å) dans les systèmes **D** dihydrure $M(\eta^1-H)_2@NT$, **K** H_2 moléculaire $M(\eta^2-H_2)@NT$ et, pour comparaison, **D** et **K** $M(H_2)@graphène$.

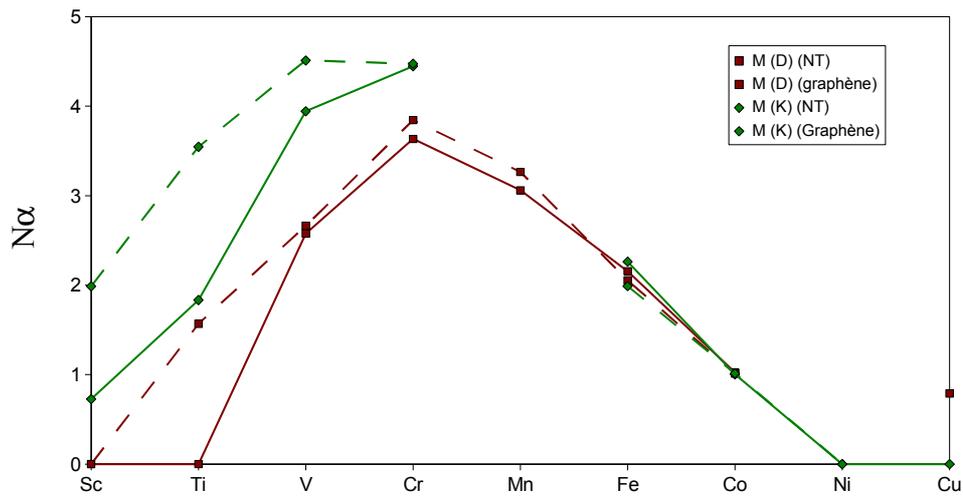


Figure 47. Variation du nombre d'électrons non appariés $N_\alpha \uparrow$ dans $M(H_2)@NT$ a) mode dihydrure **D** et b) mode dissocié **K**. Le moment magnétique total dans $M(H_2)@graphène$ **D** et **K** est indiqué pour comparaison. Pour Mn, le seul minimum local est **D** tandis que pour Ni, le seul est **K**.

Comme pour le graphène, on constate une élongation de la liaison métal-carbone (Figure 45) suite à l'adsorption d'une molécule de dihydrogène. Cette variation est très sensiblement plus importante pour le mode **D** que le mode **K** : au maximum, on trouve +0,23 Å pour Sc et +0,13 Å pour Cr (valeurs M-C moyennées). Cette élongation d'environ 10% au maximum correspond au transfert de charge du fragment M@NT vers les hydrures qui induit un déplacement de la densité électronique de la région M/Surface vers les atomes d'hydrogène (voir les charges nettes calculées au Tableau 26). Notons que cette élongation est plus faible pour les atomes situés à droite de la série 3d. Pour le mode **K**, le niveau $1b_1 \sigma_{MH}$ est fortement stabilisé en énergie pour les métaux à gauche de la série 3d, or son OM présente un caractère métal-carbone légèrement antiliant (voir schéma 18), aussi il y a augmentation de la distance M-C.

Entre les deux supports graphitiques, nous observons des valeurs similaires, la moyenne pondérée des distances métal-carbone ne varie au maximum que de 0,07 Å pour le mode **D** et 0,08 Å pour le mode **K**. Les différences observées pour la distance métal-surface sont très faibles : environ 0,02 Å si l'on excepte comme précédemment le titane (0,13 Å) et le manganèse (0,07 Å). Pour le mode **K**, la différence est constante pour les premiers métaux 0,10 Å (Sc ~ Cr) et de nouveau très faible (< 0,05 Å) pour Fe, Co et Ni.

Tableau 26. Charges de Bader du métal (*e*) et des atomes d'hydrogène dans les systèmes **D** dihydrure $M(\eta^1-H)_2@NT$ et **K** H_2 moléculaire $M(\eta^2-H_2)@NT$.

		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
D	q M	2,263	2,075	1,673	1,335	1,286	0,951	0,705	-	0,535
	q H	-0,788	-0,605	-0,582	-0,474	-0,367	-0,270	-0,189	-	-0,204
K	q M	1,781	1,526	1,180	1,072	-	0,837	0,623	0,517	0,678
	q H	-0,159	-0,144	-0,106	-0,066	-	-0,132	-0,092	-0,67	0,008

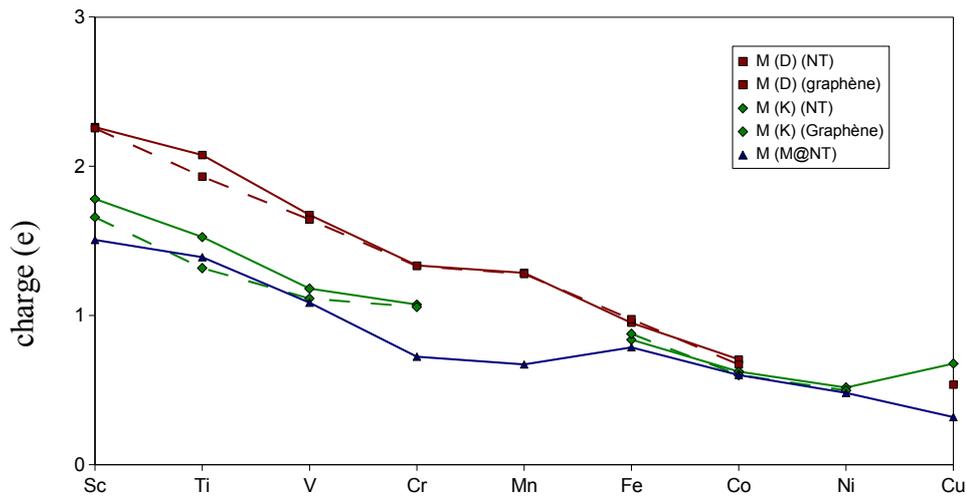


Figure 48. Variation de la charge nette du métal dans les systèmes **D** dihydrure $M(\eta^1-H)_2@NT$ et **K** H_2 moléculaire $M(\eta^2-H_2)@NT$ et, pour comparaison, dans $M@NT$ (en bleu) et dans les systèmes **D** et **K** de $MH_2@graphène$ (en traits pointillés).

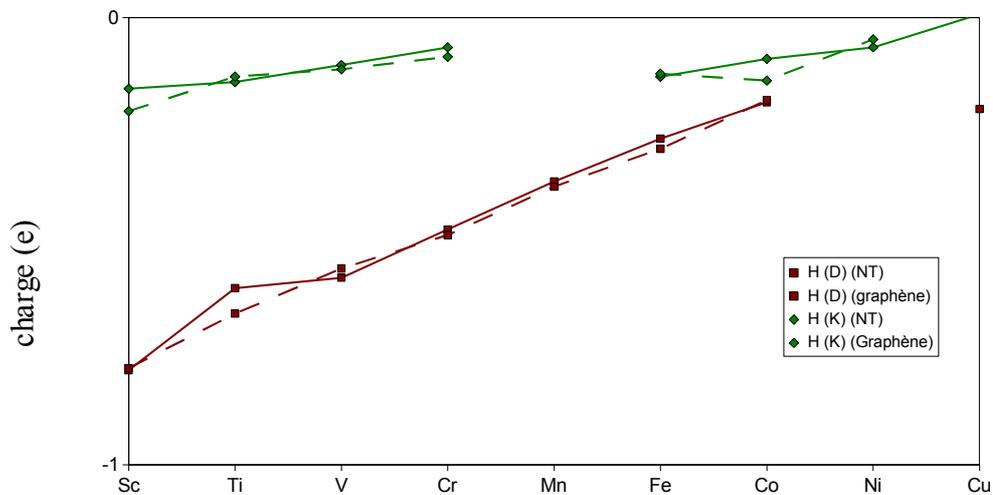


Figure 49. Variation de la charge nette de l'hydrogène dans les systèmes **D** dihydrure $M(\eta^1-H)_2@NT$ et **K** H_2 moléculaire $M(\eta^2-H_2)@NT$ et, pour comparaison, dans les systèmes **D** et **K** de $MH_2@graphène$ (en traits pointillés).

III.5. Effet de la couverture en métal

L'adsorption du dihydrogène a été aussi étudié sur une maille double du nanotube de carbone M@NT où la distance M-M est de 4,258 Å (contre 8,516 Å pour la maille quadruple). Les énergies d'adsorption sont données à la Figure 50. Quel que soit le mode d'adsorption considéré, l'allure de la courbe est conservée. Cependant, pour les métaux de la première partie de la série 3d (de Sc à Mn), l'énergie de dissociation est plus faible pour des centres métalliques rapprochés. Pour l'autre partie de la série, l'adsorption selon le mode **K** présente des énergies similaires – avec même une augmentation pour le cobalt – ce qui semblerait indiquer que la proximité entre deux centres métalliques influe beaucoup moins.

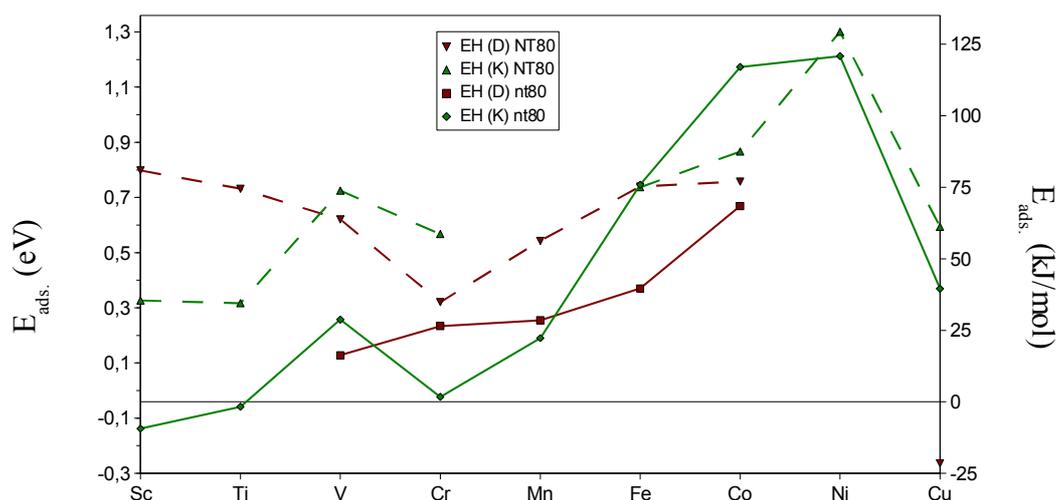


Figure 50. Évolution de l'énergie d'adsorption d'une molécule de dihydrogène sur un centre métallique adsorbé sur la nanotube de carbone (8,0) avec a) une distance M-M de 4,258 Å (maille double, trait plein) et b) une distance M-M de 8,516 Å (maille quadruple, trait en pointillé).

Si on exprime le gain énergétique du système par rapport à l'ensemble de ses constituant, G :

$$G = E_{H_2@métal@support} - (E_{H_2} + E_{métal} + E_{support}) \quad (11)$$

ce qui revient à étudier la quantité :

$$G = E_{ads.H_2} + E_{ads.métal} \quad (12)$$

on obtient un profil (Figure 51) similaire à celui obtenu pour l'adsorption du métal (Figure 18 p. 158). Quel que soit le type de support carboné considéré, le comportement de l'adsorption d'une molécule de dihydrogène sur un métal de transition ne semble donc pas dépendre du type de support carboné.

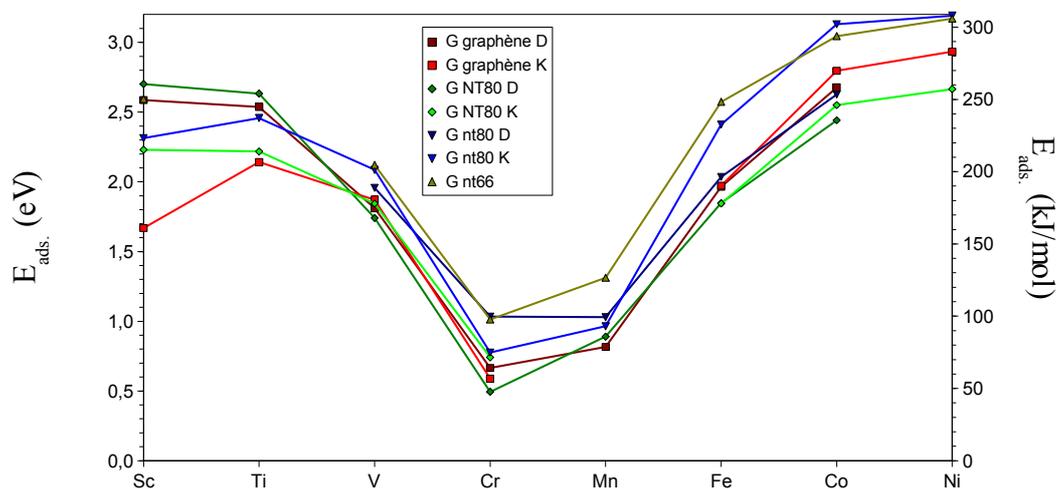


Figure 51. Gain énergétique du système $H_2@métal@support$ sur un centre métallique isolé sur le support (NT80) et distant de $4,258 \text{ \AA}$ (nt80). Le même gain obtenu sur une surface de graphène et du nanotube (6,6) (nt66)* sont indiqués pour comparaison.

* Pour le nanotube (6,6) la distance minimale entre un métal de transition et son image reproduite est de $4,932 \text{ \AA}$.

Pour obtenir un temps de passage à la pompe raisonnable ($\sim 1,2$ kg H_2 /min) en plus d'un stockage efficace trois nouvelles voies sont explorées :

- ✓ Le stockage à haute pression : développer un procédé permettant de supporter les quelques **875 bar** à température ambiante nécessaires pour donner au véhicule une autonomie de presque 600 km, un prototype de réservoir de 125 litres supportant 700 bar (~ 500 km) a déjà été réalisé [96].
- ✓ Le stockage cryogénique : développer un procédé permettant de garder l'hydrogène liquide à quelque **$-253^\circ C$** pour 10,4 bar de pression en fonctionnement normal tout en empêchant le réservoir de subir des déformations à mesure que le liquide s'évapore.
- ✓ Le stockage solide : trouver un matériau capable de stocker chimiquement l'hydrogène sous forme d'adsorbat ou de complexe et de le restituer avec une faible énergie de désorption (entre 30 et 80 kJ/mol).

Cette dernière voie doit intervenir dans des conditions raisonnables de température et de pression et, par essence, fait appel à la chimie pour la synthèse de molécules hydrogénées comme les ergols – ex. hydrazines et dérivés [97] – ou de matériaux éponges à hydrogène [98]. Ainsi sont envisagés des hydrures d'alanates de magnésium ou de calcium, l'adsorption sur diverses surfaces carbonées dopées ou non – nanotubes, noir de carbone, graphites orientés par pyrolyses à haute température (semblables au graphène) [99]. Seulement cette voie est celle qui a – pour l'instant – donné le moins de résultats.

Notre matériau modèle M@surface graphitique appartient à cette famille de matériaux destinés au stockage/déstockage. En plus de ses propriétés catalytiques potentielles, il présente des sites métalliques insaturés prêts à accueillir plusieurs molécules d'hydrogène qui ont trop tendance à se désorber vu leur petite taille. Aussi ont-ils été étudiés dans le but de prévoir leur capacité de stockage et déstockage. Une représentation de ce matériau hypothétique est donnée à la Figure 52 : quatre fragments $Ni(H_2)$ décoorent un anneau du nanotube de carbone (8,0) et des molécules d'hydrogène sont dessinées dans le tube et sur la surface externe. Sans être fonctionnalisés par le dépôt métallique, les nanotubes de carbone possèdent déjà une capacité de stockage intrinsèque d'environ 2 % en masse et peut-être plus s'ils sont 'ouverts' à leurs extrémités [100]. Notons que le « vieux » graphite a été récemment envisagé comme réservoir potentiel d'hydrogène [101].

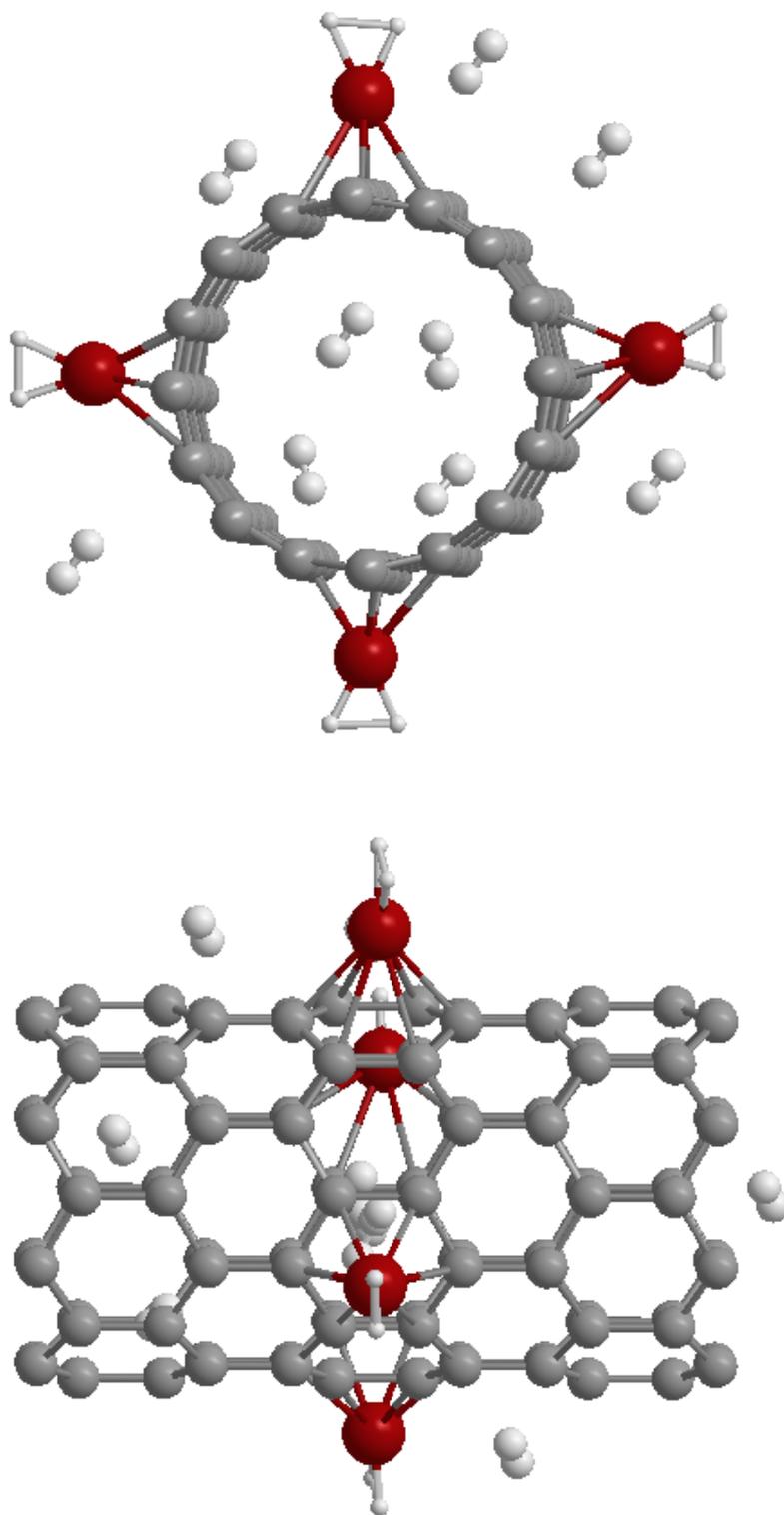


Figure 52. *Matériau hypothétique stockeur d'hydrogène : le nanotube de carbone fonctionnalisé par des fragments MH_x . $Ni(H_2)@NT(8,0)$ est représenté dans une atmosphère d'hydrogène.*

L'objet de notre étude est de déterminer la capacité de stockage des systèmes M@graphène avec $M = \text{Sc} \rightarrow \text{Ni}$ et l'évolution des énergies d'adsorption par mole d' H_2 selon la nature du métal.

Cependant, par manque de temps – de calcul et humain –, nous ne présentons à ce jour qu'une étude incomplète [102] : les résultats sont néanmoins significatifs.

Pour un métal de la série 3d (hors cuivre), le nombre d'atomes d'hydrogène maximum – x – est défini pour chaque support graphitique fonctionnalisé par un atome de métal isolé. La valeur de x peut être estimée en appliquant la règle des 18 électrons pour un système de formule $(\eta^n\text{-support})\text{MH}_x$. Le support, considéré comme un ligand infini, compte pour z électrons selon le mode de coordination η^z . Chaque atome d'hydrogène compte pour 1 électron. L'hydrogène peut être lié au métal sous sa forme hydrure ($\eta^1\text{-H}$) **D** ou sous la forme de dihydrogène moléculaire ($\eta^2\text{-H}_2$) **K**. Le métal compte pour m électrons ($d+s$). Le nombre x est donné par la formule :

$$x = 18 - m - z$$

Cette formule peut être modifiée si une autre règle de stabilité est utilisée, comme par exemple celle des 16 électrons pour un complexe plan carré. Le Tableau 27 reporte les valeurs obtenues selon le mode de coordination η^z du fragment métal-hydrogène. Bien entendu, cette estimation ne prend pas en compte les facteurs stériques inhérents à un encombrement d'un site métallique par plusieurs molécules, aussi petites soient elles.

Tableau 27. Estimation du nombre maximum d'atomes d'hydrogène x coordonnés à un centre métallique déposé sur un support graphitique en coordination η^2 ou η^6 .

mode de coordination	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
η^2	13	12	11	10	9	8	7	6
η^6	9	8	7	6	5	4	3	2

En 2005, Zhao *et Col.* ont publié une étude DFT très similaire à la nôtre dans l'esprit, avec comme modèle de surface le fullerène C₆₀ et le cyclopentadiényle C₅H₅ [79].

Le complexe du titane avec 8 atomes d'hydrogène a été traité par Yildirim *et Col.* sur le nanotube (8,0) et le fullerène C₆₀ [40]. L'énergie d'adsorption calculée est de 0,54 eV/H₂.

Ces auteurs n'ont pas étudié le changement de coordination du fragment MH_x sur le support carboné, modification qui permet théoriquement d'augmenter de 4 unités le nombre d'atomes d'hydrogène. Cette modification de la coordination du métal à la surface est illustrée ci-après à la Figure 53.

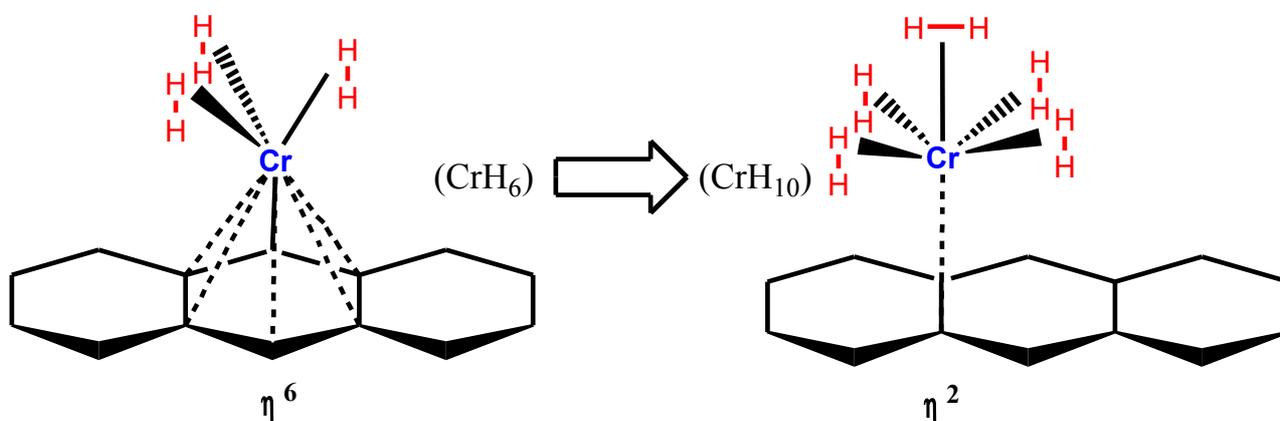


Figure 53. Illustration de l'influence du mode de coordination du métal sur le nombre de molécules d'hydrogène adsorbées.

Nous exposerons nos premiers résultats issus de l'étude de systèmes saturés et avec un nombre pair d'atomes d'hydrogène, c'est à dire les complexes au titane, chrome, fer et nickel. L'étude est en cours dans notre groupe pour les complexes MH_x avec x impairs. De même, seul le support graphène a été choisi. En effet, nous avons vu précédemment que les énergies d'adsorption d'une molécule de H₂ ne variait guère lorsque le support graphitique change du graphène au nanotube de carbone (8,0).

III.6.2. Détails techniques

Le niveau de calcul est conservé : DFT/ PW91 GGA PAW avec prise en compte de la polarisation de spin. Les optimisations de géométrie sont menées dans un premier temps en précision « LOW » (c'est-à-dire que la grille d'évaluation de la densité de charge, du potentiel, ... est réduite. De plus, seul le point Γ est utilisé. Le point stationnaire obtenu est optimisé par la suite en précision HIGH (c'est-à-dire le niveau de calcul que nous avons utilisé jusqu'à présent).

Nous avons vu que le changement de positions des atomes d'hydrogène dans la sphère de coordination du métal n'entraîne pas de variations énergétiques importantes :

- la rotation de la molécule H_2 moléculaire coordonnée à un centre métallique demande une énergie inférieure à 0,2 eV (~ 4 kcal/mol)
- La différence d'énergie entre les structures $\eta^2 \mathbf{K}$ et $\eta^1 \mathbf{D}$ est de l'ordre de 0,1 eV (~ 3 kcal/mol).

Aussi, la recherche du point stationnaire correspondant au minimum global est un exercice peu aisé [75]. La détermination de ce point demanderait une méthode plus sophistiquée (*ab initio* post HF) et surtout une description fine de l'hypersurface d'énergie potentielle. Cette recherche, nécessaire, n'est pas l'objet de la présente étude.

Considérons nos résultats comme issus de calculs exploratoires. Néanmoins, la « vérité » ne devrait pas être éloignée de celle que nous allons décrire : par vérité nous entendons la description structurale des systèmes obtenus et la quantification de l'énergie d'adsorption par mole de H_2 .

III.6.3. Aspects géométriques et énergétiques

Les structures géométriques des composés optimisés sont présentées aux Figures 54, 55 et 56 pour le métal en η^6 et le métal en η^2 . Les énergies sont données au Tableau 28. Débutons notre description structurale par les fragments MH_x coordonnés en η^6 au graphène.

Un complexe au titane est obtenu par coordination de 4 molécules de dihydrogène. Ce complexe $1 ML_7$ à 18 électrons a 4 ligands H_2 de type Kubas. Les distances H-H sont de 0,83 Å et 0,81 Å, typiques d'une liaison σ_{HH} activée. La distance M-C est la même lorsqu'on passe d'un à quatre ligands H_2 coordonnés (2,43 Å à 2,39 Å). La distance M-H diminue légèrement (-2,6%).

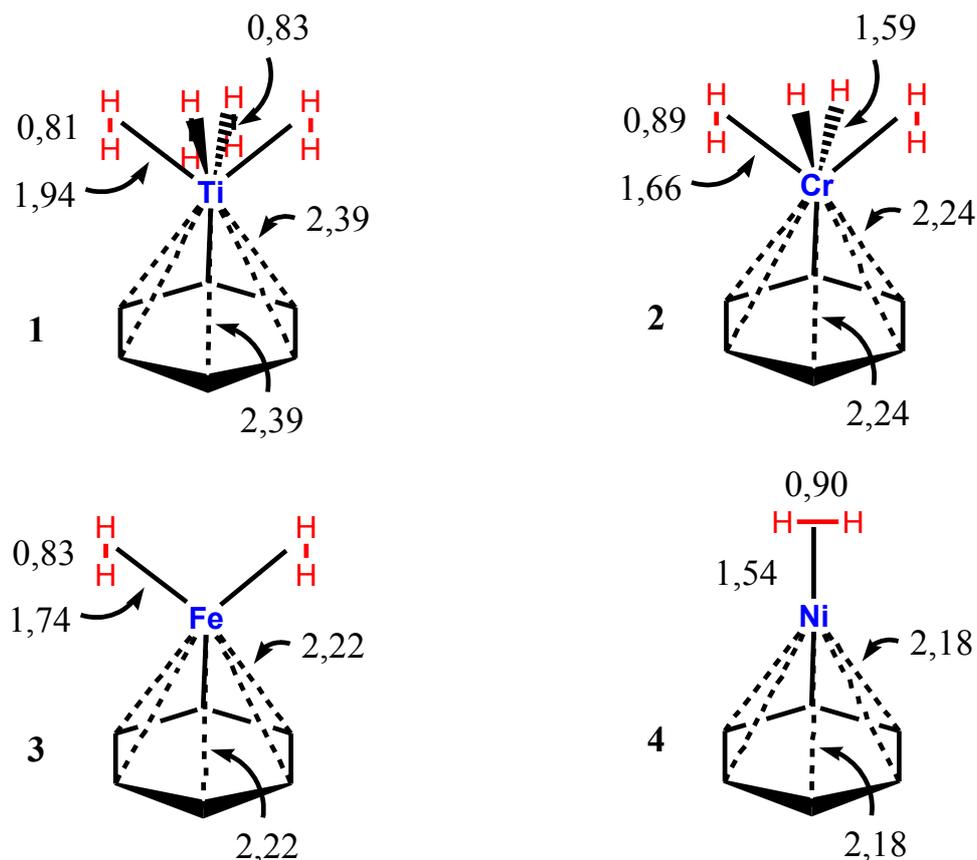


Figure 54. Représentation de la structure géométrique optimisée des complexes **1** à **4** $(\eta^6\text{-graphène})M(\eta^2\text{-H}_2)_x(\eta^1\text{-H})_y$, avec $M = \text{Ti } 1, \text{Cr } 2, \text{Fe } 3$ et $\text{Ni } 4$. Les distances sont données en Å.

Nous avons nommé cette structure « carrousel », déterminée au préalable par des calculs B3LYP sur le modèle $\text{Ti}(\text{H}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_6)$ début 2006 [89]. L'énergie d'adsorption calculée est de -0,54 eV par mole d'hydrogène. On obtient une valeur de -0,80 eV lorsqu'une seule molécule est coordonnée (Voir Tableau 24, p. 198). Aussi, la coordination de quatre molécules d'hydrogène diminue l'énergie d'adsorption.

Le complexe **2** localisé pour 6 atomes d'hydrogène dans la sphère de coordination du chrome est de type $(\eta^6\text{-graphène})\text{Cr}(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{H})_2$. Sa structure comprend deux molécules de dihydrogène liées en mode **K** ($d_{\text{H-H}} = 0,89$ Å) et de deux ligands H, donnant le complexe ML_5X_2 avec Cr(II). Les distances M-H sont de 1,66 Å (**K**) et 1,59 Å (**D**). La distance M-C varie de 2,52 Å

à 2,43 Å, puis 2,24 Å de Cr à Cr(H₂) puis Cr(H₂)₂(H)₂ déposé sur le graphène en η⁶. Ce renforcement de la liaison métal-carbone est lié à la diminution du nombre d'électrons non appariés. Le chrome isolé, physisorbé, se coordine à la surface lors de sa saturation. L'énergie d'adsorption est de -0,54 eV/mole H₂, valeur identique à celle calculée pour le complexe au titane saturé **1**. Dans ce complexe, E_{ads.} est égale à la somme des énergies calculées pour K et D. Il y a additivité.

Pour le fer, le composé **3** (η⁶-graphène)Fe(η²-H₂)₂ C_{2v} est un minimum local. Il est l'analogue isolobal du composé ML₅ bipyramidal à base triangulaire Fe(CO)₅. La distance H-H est de 0,83 Å pour les deux ligands H₂, contre 0,95 Å dans le cas du complexe avec un seul ligand. La rétrodonation π est affaiblie lorsque le nombre d'H₂ augmente. La distance M-C ne varie quasiment pas lors de la coordination de une puis deux molécules d'hydrogène (2,11 Å, 2,24 Å et 2,22 Å). L'énergie d'adsorption est sensiblement inférieure à celle du complexe mono-hydrogéné (-0,83 eV/mole d'H₂ pour **3** et -0,76 eV pour Fe(H₂)@graphène **K**).

Pour compléter la série, on mentionnera le composé au nickel **4** (η⁶-graphène)Ni(η²-H₂) décrit au chapitre précédent. La coordination locale est de type ML₄ tétraédrique, classique pour un métal d¹⁰ (ex. Ni(CO)₄). La distance M-C ne varie pratiquement pas lors de la coordination de H₂ (-0,06 Å). Dans ce complexe, H₂ est fortement lié au nickel (E_{ads.} = -1,38 eV).

Tableau 28. Énergie de liaison de H₂ (en eV/H₂) coordiné à un métal dans les systèmes MH_x@graphène **1** à **8**^a. La masse de H₂ par masse de produit (%) est donnée (w_i)^a.

η ⁶		TiH ₈ 1	CrH ₆ 2	FeH ₄ 3	NiH ₂ 4
	E _{diss.}	0,536	0,540	0,826	1,383
	w ₈ – w ₆	5,3 – 6,3	3,9 – 4,6	2,6 – 3,1	1,3 – 1,5
η ²		TiH ₁₀ 5	CrH ₈ 6	FeH ₈ 7	NiH ₄ 8
	E _{diss.}	0,297	0,235	0,669	1,000
	w ₈ – w ₆	6,5 – 7,8	5,2 – 6,1	5,0 – 5,9	2,5 – 3,0

^a pour la couverture en métal τ (modèle étudié 1 fragment par graphène, τ_{M/C}=1/32 ; w₈ : modèle pour une maille double avec 4 fragments par anneau, voir Figure 52 : τ_{M/C}=1/8 ; w₆ : modèle pour le benzène, τ_{M/C}=1/6).

Sous pression d'hydrogène, on peut imaginer la migration de MH_x de η^6 à η^2 par l'addition d' H_2 . Nous n'avons pas étudié la dynamique d'un tel système, bien que ce sujet nous semble important et sera traité dans notre groupe ultérieurement. Nous décrivons donc les points stationnaires correspondants à un minimum local dont le système initial, c'est à dire avant optimisation, a le métal en pont. Certains composés ne présentent pas un nombre optimal en hydrogène (voir Tableau 27) car, soit une molécule d' H_2 s'échappe due aux interactions stériques, soit tout bonnement le système n'a pas été encore étudié (cas de Ni)...

En partant d'une géométrie où le titane est lié à 5 molécules de dihydrogène **K**, le système initial $(\eta^2\text{-graphène})Ti(\eta^2\text{-}H_2)_5$ se réorganise au niveau des atomes d'hydrogène et deux ligands hydrures sont formés. Le minimum local **5** s'écrit $(\eta^2\text{-graphène})Ti(\eta^2\text{-}H_2)_4(\eta^1\text{-}H)_2$. Sa structure est présentée à la Figure 55. Les distances HH de H_2 sont équivalentes et égales à 0,85 Å. La distance M-H est de 1,99 Å et celle M- H_2 de 1,90 Å. Les distances M-C sont grandes (3,02 Å), à comparer avec la distance de 2,39 Å dans **1**. Le fragment TiH_{10} est donc faiblement lié à la surface carbonée. L'énergie d'adsorption calculée chute à -0,30 eV/mole H_2 (-0,54 eV dans **1**, -0,80 eV dans $M(H_2)@graphène$ **K**).

Le complexe $(\eta^2\text{-graphène})Cr(\eta^2\text{-}H_2)_4$ **6** présente cette structure « carrousel », analogue à celle caractérisée dans **1**. Les distances, reportées à la Figure 55, augmentent toutes lors du passage de **2** à **6** : par exemple, la distance métal-carbone passe de 2,24 Å à 2,52 Å. Le complexe CrH_8 est plus faiblement coordonné à la surface. L'énergie d'adsorption est de -0,23 eV/mole H_2 .

Le composé **7** au fer a la même structure que le composé **6**. Seulement, il a un compte de 18 électrons. E_{ads} est évaluée -0,67 eV/mole H_2 , de 0,09 eV supérieure à l'énergie pour $Fe(H_2)$ **K**. et équivalent à celle du composé **3** $Fe(H_2)_2$.

Finalement, nous avons étudié le cas où deux molécules de H_2 s'adsorbent sur le nickel*. Nous obtenons le système $(\eta^2\text{-graphène})Ni(\eta^2\text{-}H_2)_2$ **8**, que nous avons nommé « oreilles de lapin » [89]. Il présente une structure de type ML_3 triangulaire, un classique stable pour 16 électrons [62]. Le métal a la configuration formelle d^{10} , comme pour Pt dans $Pt(PR_3)_3$. L'énergie d'adsorption est de -1,00 eV/mole H_2 (-0,83 eV/mole H_2 dans **3**).

*le complexe au nickel ML_4 tétraédrique à 18 électrons avec 3 H_2 n'est pas présenté.

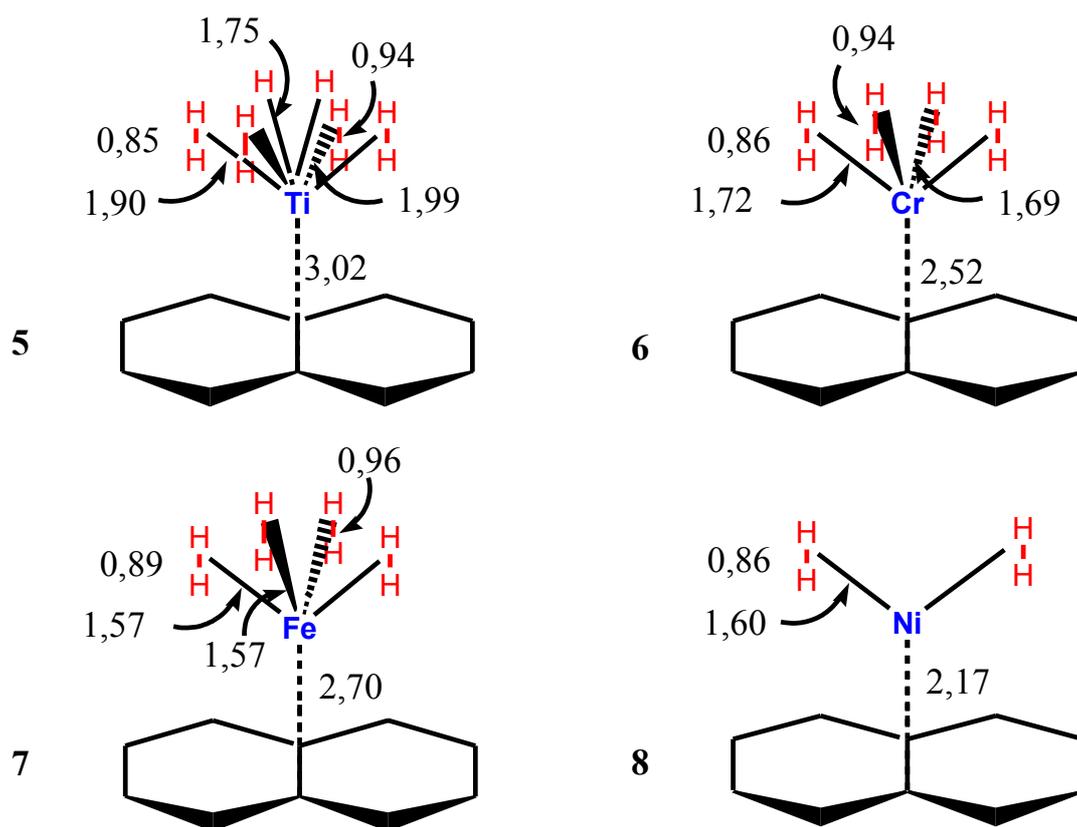


Figure 55. Représentation de la structure géométrique optimisée des complexes **5** à **8** $(\eta^2\text{-graphène})M(\eta^2\text{-H}_2)_x(\eta^1\text{-H})_y$, avec $M = \text{Ti}$ **5**, Cr **6**, Fe **7**, Ni **8**. Les distances sont données en Å .

Une étude théorique sur le platine déposé sur un nanotube (8,0) réalisée par Dag, Yildirim *et Coll.* [77] montre que le platine de surface peut adsorber deux molécules de dihydrogène dans une conformation proche de celle de $(\eta^2\text{-graphène})\text{Ni}(\eta^2\text{-H}_2)_2$ **8**. L'énergie calculée est de $0,7 \text{ eV}/\text{H}_2$.

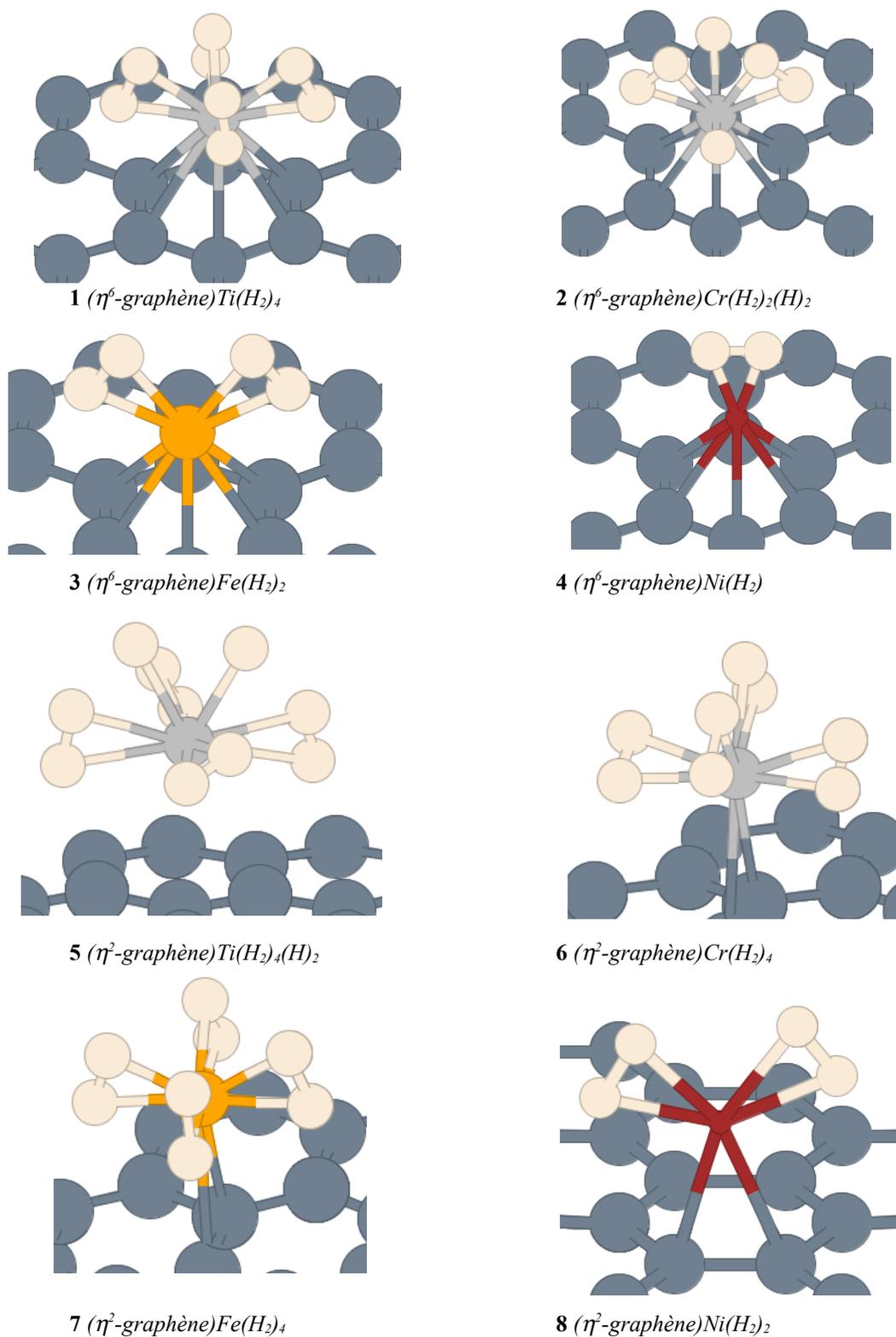


Figure 56. Représentation « boules et bâtonnets » dite « balls & sticks » des complexes 1 à 8 $(\eta^6\text{-graphène})\text{M}(\eta^2\text{-H}_2)_x(\eta^1\text{-H})_y$, avec $M = \text{Ti}$ 1, Cr 2, Fe 3 et Ni 4. et $(\eta^2\text{-graphène})\text{M}(\eta^2\text{-H}_2)_x(\eta^1\text{-H})_y$ avec $M = \text{Ti}$ 5, Cr 6, Fe 7, Ni 8.

III.6.4. Conclusion et perspectives

Nous avons présenté les premiers composés $MH_x@graphène$ étudiés : de nombreux autres conformères/isomères devraient exister car la fluxionnalité de MH_x est importante, cependant à des énergies peu différentes. Bien que l'étude de la saturation en H_2 des systèmes $M@graphène$ (Sc \rightarrow Ni) soit incomplète, on peut d'ores et déjà conclure que les énergies d'adsorption sont plus grandes à droite de la série 3d (Fe, Ni) qu'à gauche (Ti, Cr). Elles varient de 0,3 eV à 1,4 eV, gamme d'énergie appropriée pour des matériaux « éponges à hydrogène ». Leurs capacités de stockage théoriques diminuent le long de la série 3d et présentent des valeurs intéressantes.

Pour conclure cette étude sur l'activation et le stockage de l'hydrogène par des surfaces graphitiques fonctionnalisées par le dépôt d'atomes métalliques 3d isolés, revenons sur la stabilité du métal isolé. Celle-ci est augmentée pour le chrome et le manganèse lors de l'adsorption d'hydrogène, et faiblement perturbée pour les autres métaux. Cependant, nous avons vu que les barrières d'activation pour la migration d'un métal sont de l'ordre de 0,7 eV au maximum (Ti, Sc, ...).

De plus, nous n'avons pas étudié la mobilité des fragments MH_x sur la surface. Ces fragments peuvent diffuser, voire s'agréger pour former des structures hydrogénées sous forme de chaînes, d'amas métalliques de différentes tailles, *etc.* Néanmoins, si on considère que la diffusion du fragment MH_x a le même comportement que la diffusion du métal isolé – du fait des liaisons M-C peu perturbées –, on peut prédire que les systèmes Sc, Ti, Co et Ni sont des candidats sérieux pour le stockage de l'hydrogène, et dans une moindre mesure, le vanadium et le fer. Le cuivre, le chrome et le manganèse présentent des surfaces d'énergie potentielles si plates qu'ils auront tendance à s'agréger.

Yildirim et Ciraci ont publié en mai 2005 un article intitulé « *Titanium-Decorated Carbon Nanotubes as a Potential High-Capacity Hydrogen Storage Medium* » [40]. Comme nous, ils ont déterminé pour le titane en η^6 une capacité d'adsorption de 4 molécules d'hydrogène (E_{ads} 0,54 eV/ H_2 NT(8,0); nos travaux 0,54 eV/ H_2 pour le graphène). De plus, ils ont réalisé une simulation en dynamique moléculaire quantique (MD) et ont montré qu'une molécule d'hydrogène est liée jusqu'à une température de 800 K au delà de laquelle elle quitte la sphère de coordination du titane sans que

ce dernier change de position. De même, ils montrent par des calculs MD sur le système $[\text{Ti}(\text{H}_4)_2@NT(8,0)]$ qu'il n'y a pas ségrégation du titane lorsque la température augmente de 200 K à 900 K.

Par analogie, nous pouvons conclure que les systèmes $M@$ support graphitique avec $M = \text{Sc}$, Ti , Fe et Co sont de bons candidats potentiels pour l'élaboration de nouveaux matériaux stockeurs d'hydrogène, tant pour le nanotube que le graphite. Néanmoins la poursuite de ces travaux permettra d'affiner ces premières conclusions.

PARTIE III - RÉFÉRENCES

- [1] K. Kinoshita, "*Carbon, electrochemical and physicochemical properties*", John Wiley & Sons, Inc., 1988.
- [2] H. Dai, *Surf. Sci.*, **500** 218 (2002)
- [3] M. D. Halls, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem. B*, **106** 1921 (2002)
- [4] S. B. Fagan, R. Mota, A. J. R. Da Silva, A. Fazzio, *Microelec. Journal*, **34** 481 (2003)
- [5] P. H. T. Philipsen, E. J. Baerends, *Phys. Rev. B*, **54** 5326 (1996)
- [6] G. Sun, J. Kürti, M. Kertesz, R. H. Baughman, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** 15076 (2002)
- [7] C. Kittel, "*Introduction to Solid State Physics*", John Wiley & sons, Inc., 8th edition, 2005.
- [8] D. Hobbs, J. Hafner, D. Spišák, *Phys. Rev. B*, **68** 014407 (2003)
- [9] A. J. Bradley, J. Thewlis, *Philos. Mag.*, **5** 1198 (1928)
- [10] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, "*Chemistry of the Elements*", p. 275, 2nd Edition, 1998
- [11] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Norozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science*, **306** 666 (2004)
- [12] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, *J. Phys. Chem. B*, **108** 19912 (2004)
- [13] Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim, *Nature*, **438** 201 (2005)
- [14] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *PNAS*, **102** 10451 (2005)
- [15] S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, J. L. McWilliams, M. A. Hamon, R. B. Haddon, *J. Am. Chem. Soc. Comm.*, **128** 7720 (2006)
- [16] D. M. Duffy, J. A. Blackman, *Phys. Rev. B*, **58** 7443 (1998)
- [17] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *Science*, **313** 951 (2006)
- [18] D. Guérard, A. Herold, *Carbon*, **13** 337 (1975)
- [19] J. C. Boettger, *Phys. Rev. B*, **55** 11202 (1997)
- [20] A. R. Law, J. J. Barry, H. P. Hughes, *Phys. Rev. B*, **28** 5332 (1983)
- [21] T. Takahashi, H. Tokailin, T. Sagawa, *Phys. Rev. B*, **32** 8317 (1985)
- [22] M. C. Schabel, J. L. Martins, *Phys. Rev. B*, **46** 7185 (1992)
- [23] S. Iijima, *Nature*, **354** 56 (1991)
- [24] S. Iijima, T. Hichihachi, *Nature*, **363** 603 (1993)
- [25] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vasquez, R. Beyers, *Nature*, **363** 605 (1993)
- [26] R. Saito, G. Dresselhaus, "*M. S. In Physical properties of carbon nanotubes*", Imperial

College Press : london, 1998.

- [27] S. B. Fagan, R. Mota, A. J. R. da Silva, A. Fazzio, *Phys. Rev. B*, **67** 205414 (2003)
- [28] T. Ito, K. Nishidate, M. Baba, M. Hasegawa, *Surf. Sci.*, **514** 222 (2002)
- [29] E. Durgun, S. Dag, S. Ciraci, O. Gülseren, *J. Phys. Chem. B*, **108** 575 (2004)
- [30] G. Frapper, "Agréats métalliques, nanotubes et catalyse", N° du dossier : c20040822641 ; Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur (CINES), Oct. 2003.
- [31] I. Moullet, *Surf. Sci.*, **697** 331 (1995)
- [32] A. N. Andriotis, M. Menon, G. E. Froudakis, *Phys. Rev. Lett.*, **85** 003193 (2000)
- [33] M. Menon, A. N. Andriotis, G. E. Froudakis, *Chem. Phys. Lett.*, **320** 425 (2000)
- [34] V. M. K. Bagci, O. Gülseren, T. Yildirim, Z. Gedik, S. Ciraci, *Phys. Rev. B*, **66** 45409 (2002)
- [35] J. Y. Kim, J. H. Park, B. G. Park, H. J. Noh, S. J. Oh, J. S. Yang, D. H. Kim, S. D. Bu, T. W. Noh, H. J. Lin, *Phys. Rev. Lett.*, **90** 017401 (2003)
- [36] A. Maiti, A. Ricca, *Chem. Phys. Lett.*, **395** 7 (2004)
- [37] Y. Yagi, T. M. Briere, M. H. F. Sluiter, V. Kumar, A. A. Farajan, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B*, **69** 75414 (2004)
- [38] P. Jensen, X. Blase, *Phys. Rev. B*, **70** 165402 (2004)
- [39] E. Durgun, S. Dag, V. M. K. Bagci, O. Gülseren, T. Yildirim, S. Ciarci, *Phys. Rev. B*, **67** 201401 (2003)
- [40] T. Yildirim, S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.*, **94** 175501 (2005)
- [41] F. Nunzi, F. Mercuri, A. Sgamellotti, N. Re, *J. Phys. Chem. B*, **106** 10622 (2002)
- [42] G. Van Lier, C. P. Ewels, F. Zuliani, A. De Vita, J. C. Charlier, *J. Phys. Chem. B.*, **109** 6153 (2005)
- [43] J. J. Belbruno, *Surf. Sci.*, **577** 167 (2005)
- [44] R. Smith, C. Nock, S. D. Kenny, J. J. Belbruno, M. Di Vece, S. Palomba, R. E. Palmer, *Phys. Rev. B*, **73** 125429 (2006)
- [45] K. Imura, H. Ohoyama, T. Kasai, *Chem. Phys.*, **301** 183 (2004)
- [46] C. W. Bauschlicher Jr., H. Partridge, S. R. Langhoff, *J. Phys. Chem.*, **96** 3273 (1992)
- [47] S. Kambalapalli, J. V. Ortiz, *J. Phys. Chem. A*, **108** 2988 (2004)
- [48] E. L. Muetterties, J. R. Bleek, E. J. Wucherer, T. A. Albright, *Chem. Rev.*, **82** 499 (1982)
- [49] M. Elian, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **15** 1148 (1976)
- [50] T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **99(23)** 7546 (1977)
- [51] T. Ziegler, *Chem. Rev.*, **91** 651 (1991)

- [52] F. Rabilloud, *J. Chem. Phys.*, **122** 134303 (2005)
- [53] F. Illas, I. P. R. Moreira, J. M. Bofill, M. Filatov, *Phys. Rev. B*, **70** 132414 (2004)
- [54] C. Sousa, C. de Graaf, N. Lopez, N. M. Harrison, F. Illas, *J. Phys. : Condens. Matter*, **16** 2557 (2004)
- [55] W. Kohn, Y. Meir, D. E. Makarov, *Phys. Rev. Lett.*, **80** 4153 (1998)
- [56] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, , **13** 5188 (1976)
- [57] Réf. [7] p. 71
- [58] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39** 1397 (1963)
- [59] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb , *J. Chem. Phys.*, **36** 2179, 3489 (1962)
- [60] C. Mealli ; D. M. Proserpio, *Journal of Chemical Education*, **67** 399 (1990)
- [61] Site internet G. Frapper, "*Travaux pratiques de maîtrise*", Université de Poitiers, http://labo.univ-poitiers.fr/yargla/cqa/cacao_run.html, 2004.
- [62] Y. Jean, "*Les orbitales moléculaires dans les complexes*", Les Editions de l'Ecole Polytechnique, 2003.
- [63] Ces données sont consultables à l'adresse :
<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/index.html>
- [64] R. Pandey, B. K. Rao, P. Jena, M. A. Blanco, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** 3799 (2001)
- [65] R. Pandey, B. K. Rao, P. Jena, J. M. Newsam, *Chem. Phys. Lett.*, **321** 142 (2000)
- [66] J. Friedel, "*The physics of metals*", Cambridge University Press, New York, 1969.
- [67] D. G. Pettifor, , (1987, Vol 40 p. 43)
- [68] Y. Zhang, N. W. Franklin, R. J. Chen, H. Dai, *Chem. Phys. Lett.*, **331** 35 (2000)
- [69] Y. Zhang, H. Dai, *Appl. Phys. Lett.*, **77** 3015 (2000)
- [70] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, **106(2)** 451 (1984)
- [71] Wang, J. H., C. Y. Fan, Q. Sun, K. Reuter, K. Jacobi ; M. Scheffler ; G. Ertl., *Angew. Chem.*, **115** 2201 (2203)
- [72] G. J. Kubas, *J. Org. Chem.*, **635** 37 (2001)
- [73] J. Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** 2006 (1984)
- [74] P. J. Hay, *Chem. Phys. Lett.*, **103** 466 (1984)
- [75] F. Maseras, A. Lledos, E. Clot, O. Eisenstein, *Chem. Rev.*, **100** 601 (2000)
- [76] G. Frapper, H. Valencia, "*Étude théorique de l'interface d'atomes et d'agrégats de métaux de transition sur des nanotubes de carbone : activation catalytique de H₂*.", JMC9, MC13P5, août

2004, Nancy, 2004.

- [77] S. Dag, Y. Ozturk, S. Ciraci, T. Yildirim, *Phys. Rev. B*, **72** 155404 (2005)
- [78] T. Yildirim, J. Íñiguez, S. Ciraci, *Phys. Rev. B*, **72** 153403 (2005)
- [79] Y. Zhao, Y. H. Kim, A. C. Dillon, M. J. Heben, S. B. Zhang, *Phys. Rev. Lett.*, **94** 155504 (2005)
- [80] J. Li, T. Ziegler, *Organometallics*, **15** 3844 (1996)
- [81] S. Niu, M. B. Hall, *Chem. Rev.*, **100** 353 (2000)
- [82] J. F. Halet, J. Y. Saillard, C. Koudou, C. Minot, Z. Nomikou, R. Hoffmann, C. Demangeat, *Chem. Mater.*, **4** 153 (1992)
- [83] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **18** C79 (1951)
- [84] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, 2929 (1953)
- [85] A. C. Z. Switendick, *Phys. Chem.*, **117** 89 (1979)
- [86] S. T. Nolan, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** 8538 (1989)
- [87] R. H. Crabtree, J. M. Quirk, *J. Organomet. Chem.*, **199** 99 (1980)
- [88] C. Zhou, J. Kong, H. Dai, *Phys. Rev. Lett.*, **84** 5604 (2000)
- [89] B. Lachaud : Mémoire de Licence L3 PC, 2005-2006 ; encadrant : Gilles Frapper.
- [90] R. Gelabert, M. Moreno, J. M. Lush, A. Lledos, *J. Am. Chem. Soc.*, **119** 9840 (1997)
- [91] L. Torres, R. Gelabert, M. Moreno, J. M. Lush, *J. Phys. Chem. A*, **104** 7898 (2000)
- [92] T. Hasegawa, Z. Li, S. Parkin, H. Hope, R. K. McMullan, T. F. Koetzle, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** 4352 (1994)
- [93] L. Gagliardi, P. Pyykkö, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** 15014 (2004)
- [94] L. Gagliardi, *J. Chem. Theory and Comput.*, **1(6)** 1172 (2005)
- [95] D'après "Energy Efficiency and Renewable Energy", U.S. Department of Energy, et "FP5 - Energy, Environment and Sustainable Development", The European Commission Community Research
- [96] Projet STORHY N°502667 : "2nd Periodic Activity Report" Rev. 3, 30/05/2006
- [97] E. W. Schmidt, "*Hydrazine and its derivatives : preparation, properties, applications.*", , 2001.
- [98] K. Yvon, B. Bertheville, *J. Alloys Compounds*, **425** 101 (2006)
- [99] Les deux rapport mentionnés à la réf. [95] font une description sommaire et presque exhaustive des technologies envisagées.
- [100] H. Cheng, G .P. Pez, A. C. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** 5845 (2001)

[101] S. Patchkovskii, J. S. Tse, S. N. Yurchenko, L. Zhechkov, T. Heine, G. Seifert, *PNAS*, **102** 10439 (2005)

[102] M. Pélissier, "*La thèse n'est pas un monument achevé*", com. privée, Nov. 2006.

CONCLUSION GÉNÉRALE

A l'aide de méthodes de la chimie quantique appliquées à des systèmes périodiques, nous avons été en mesure de modéliser deux systèmes en apparence très différents : les carbures de molybdène et les métaux de transition déposés sur une surface carbonée – bien que finalement dans les deux cas il s'agisse d'interactions métal-carbone.

Notre méthodologie nous a permis d'atteindre une bonne description structurale des surfaces de molybdène nues et carburées. Pour la surface carburée (110), l'analyse des modes de vibrations théoriques du monoxyde de carbone adsorbé, comparés aux valeurs expérimentales, montre qu'une bonne description de l'activité de surface est aussi possible.

Pour les métaux déposés sur des surfaces de carbone, une analyse des interactions carbone-métal nous permet d'observer les différences – et surtout les similitudes – entre deux supports carbonés : le graphène plan et le nanotube incurvé. L'analyse systématique de l'adsorption d'une molécule de dihydrogène sur le système métal/support nous permet d'obtenir une idée de l'activité possible de ces sites modèles, notamment par les différences énergétiques entre les deux minima possibles : la formation d'un dihydrure ou l'adsorption du dihydrogène en coordination η^2 .

Les deux parties distinctes qui ont été abordées sont deux domaines en plein essor de la catalyse hétérogène. De nombreuses publications verront probablement le jour et les matériaux que nous avons étudiés : les carbures de métaux de transition ainsi que les systèmes formés par un métal de transition déposé sur des surfaces carbonées seront très certainement partie des systèmes catalytiques d'avenir.

Le modèle de carbure de molybdène que nous avons construit permet d'obtenir une comparaison directe avec l'expérience. Or il ne s'agit là que d'une face de ce cristal. L'étape conceptuelle suivante serait d'étendre l'adsorption de molécules sondes à d'autres surfaces de carbures, et de tester d'autres sondes, comme de petites molécules organiques.

Le système formé par un métal déposé sur une surface de graphène est si bien connu des expérimentateurs qu'il mérite d'être étudié plus en détail au niveau théorique. En chimie des surfaces, par l'interaction avec par exemple de petit agrégats ou au niveau de son activité. Le stockage de l'hydrogène n'est qu'un exemple prometteur des débouchés possibles de tels composés. La conceptions de nouveaux catalyseurs avec une sélection de forme de leurs supports (graphène 2D, nanotube 1D, fullerène 0D) ouvrira peut-être la voie à de nouvelles activités.

Annexe de la Partie I.

Annexe I.A. Tables de conversion

Conversion des unités atomiques en unité S.I. :

Masse	$9,10953 \cdot 10^{-31}$ kg
Charge	$1,60219 \cdot 10^{-19}$ C
Longueur	$5,29177 \cdot 10^{-11}$ m
Énergie	27,2116 eV
Temps	$2,41889 \cdot 10^{-17}$ s
Moment angulaire	$1,05459 \cdot 10^{-34}$ J.s
Champ électrique	5,14224 V/m
Vitesse	2,18769 m/s
Impulsion	$1,99288 \cdot 10^{-24}$ kg.m/s

Conversion des unités atomiques en valeurs usuelles.

1 Hartree	2625,50 kJ/mol	627,51 kcal/mol	27,212 eV	$2,1947 \text{ cm}^{-1}$
1 kJ/mol	$3,8088 \cdot 10^{-4}$ Hartree	0,23901 kcal/mol	$1,0364 \cdot 10^{-2}$ eV	$83,593 \text{ cm}^{-1}$
1 kcal/mol	$1,5936 \cdot 10^{-3}$ Hartree	4,1840 kJ/mol	$4,3363 \cdot 10^{-2}$ eV	$349,75 \text{ cm}^{-1}$
1 eV	$3,6749 \cdot 10^{-2}$ Hartree	96,485 kJ/mol	23,061 kcal/mol	$8065,5 \text{ cm}^{-1}$
1 cm^{-1}	$4,5563 \cdot 10^{-6}$ Hartree	$1,1963 \cdot 10^{-2}$ kJ/mol	$2,8591 \cdot 10^{-3}$ kcal/mol	$1,2398 \cdot 10^{-4}$ eV

Annexe I.B. Initialisation du serveur

Le script ci-dessous permet de configurer le sous-serveur *antec* en actualisant automatiquement les machines dont il dispose.

```

1 #!/bin/bash
2 # Démarrage de l'environnement LAM pour le serveur.
3 lamboot -b -ssi boot rsh -ssi rsh_agent "ssh -x" -x -v
~/ .mech_server
4 while true;
5 do
6   mech_list=`cat ~/.mech`
7   mech_nb=`setpe -r | grep Total | awk '{printf $3}'`
8   mech_nb=`expr $mech_nb - 1`
9   mech_conf_nb=`cat ~/.mech | wc -l`
10  echo $mech_conf_nb $mech_nb
11  if [ $mech_conf_nb -lt $mech_nb ];then
12    # Nouvelle machine découverte.
13    IP_list=`cat /etc/dhcp3/dhcpd.conf | grep fixed-address |
awk '{printf $2}' | sed -e "s/;/ /g"`
14    for mech_IP in $IP_list;
15    do
16      mech_nb=`mosctl whois $mech_IP | awk '{printf $4 "\n"}'
| sed -e "s/#//g"`
17      if [ -z $mech_nb ];then
18        # Machine non-reconnue dans l'environnement MOSIX.
19        echo > /dev/null
20      else
21        mech_isup=`mosctl isup $mech_nb`
22        if [ $mech_isup == "no" ];then
23          # N'est PAS démarrée.
24          # Était-elle configurée et maintenant arrêtée
25          isconf=`cat ~/.mech | grep $mech_nb`
26          if [ -z $isconf ];then
27            # Tentative de reveiller la machine...
28            mech_eth=`cat /etc/dhcp3/dhcpd.conf | grep -1
$mech_IP | grep hardware | awk '{printf $3}' | sed -e "s/;/ /g"`
29            sudo -u root wake_on_lan $mech_eth
30            # (Mais le processus d'éveil ne fonctionne que
dans - de 10% des cas)
31          else
32            # Machine hors-service.
33            # Déconfiguration
34            lam_id=`lamnodes | grep $mech_nb | awk '{printf
$1}'`
35            if [ -z $lam_id ];then
36              # Machine déjà enlevée ... ne devrait pas se
produire.

```

```
37         echo > /dev/null
38     else
39         echo &> /dev/null
40         lamshrink $lam_id
41         # Normalement pas nécessaire à cause du '-x' de
lamboot.
42     fi
43     # enlever de ~/.mech
44     cat ~/.mech | grep -v $mech_nb > ~/.mech.tmp
45     mv ~/.mech.tmp ~/.mech
46     # On essaye une dernière fois de 'réveiller' la
machine.
47     mech_eth=`cat /etc/dhcp3/dhcpd.conf | grep -1
$mecH_IP | grep hardware | awk '{printf $3}' | sed -e "s/;/;/g"`
48     sudo -u root wake_on_lan $mech_eth
49     fi
50     else
51     # EST démarrée...
52     isconf=`cat ~/.mech | grep $mech_nb`
53     if [ -z $isconf ];then
54         # ... mais pas configurée
55         sudo -u root mech_conf $mech_nb
56         # Ajouter à l'environnement LAM.
57         # Essayer de reprendre un indice de machine LAM
disponible.
58         lamfree=`lamnodes | grep "invalid" | awk '{printf
$1}' | sed -e "s/n//g"`
59         if [ -z $lamfree ];then
60             lamgrow -ssi boot rsh -ssi rsh_agent "ssh -x"
slave_$mech_nb
61         else
62             lamgrow -n $lamfree -ssi boot rsh -ssi rsh_agent
"ssh -x" slave_$mech_nb
63             # Normalement inutile à cause du '-x' de
lamboot.
64         fi
65     else
66         # ... et déjà configurée.
67         echo > /dev/null
68     fi
69     fi
70     fi
71     done
72     # Vérification à chaque itération.
73 else
74     # Des machines ont-elles disparues ?
75     IP_list=`cat /etc/dhcp3/dhcpd.conf | grep fixed-address |
awk '{printf $2}' | sed -e "s/;/ /g"`
76     for mech_IP in $IP_list;
```

```
77     do
78         mech_nb=`mosctl whois $mech_IP | awk '{printf $4 "\n"}'
| sed -e "s/#!/g"`
79         mech_isup=`mosctl isup $mech_nb`
80         if [ $mech_isup == "yes" ];then
81             # Celle-ci est OK.
82             echo > /dev/null
83         else
84             # Celle-ci est éteinte.
85             # L'enlever de l'environnement LAM
86             lam_id=`lamnodes | grep $mech_nb | awk '{printf $1}'`
87             if [ -z $lam_id ];then
88                 # déjà enlevée
89                 echo > /dev/null
90             else
91                 echo &> /dev/null
92                 #lamshrink $lam_id
93                 # Ignoré car la version bêta LAM 7.1.2b28 gère mal
les 'shrink' multiples.
94                 fi
95                 # L'enlever de ~/.mech
96                 cat ~/.mech | grep -v $mech_nb > ~/.mech.tmp
97                 mv ~/.mech.tmp ~/.mech
98                 # Essayer de démarrer la machine
99                 mech_eth=`cat /etc/dhcp3/dhcpd.conf | grep -1 $mech_IP
| grep hardware | awk '{printf $3}' | sed -e "s;/;/g"`
100                 sudo -u root wake_on_lan $mech_eth
101             fi
102         done
103     fi
104     # dormir pendant 10s
105     sleep 10
106 done
107 # fin du script
```

Annexe I.C. Initialisation des machines

Le script ci-dessous modifie chaque machine de façon à lui donner les principaux paramètres de configuration.

```
1 #!/bin/bash
2 #
3 # mech_conf <node_nb> : mech_conf <identifiant de la machine à
configurer = $1>
4 #
5 if [ -z $1 ];then
6   # mech_conf appelé sans paramètre
7   exit 1
8 fi
9 this_node=$1
10 # Adresse IP du serveur :
11 my_ip=`ifconfig | grep -A1 eth0 | grep inet | awk '{printf
$2}' | sed -e "s/adr:\(.\)/\1/g"`
12 # Numéro MOSIX du seveur :
13 om_master_node=`setpe -r | grep "This" | awk '{printf $5}' |
sed "s/#\(.\)\/\1/g"`
14 om_master_ip=`mosctl whois $om_master_node`
15 #
16 if [ "$my_ip" = "$om_master_ip" ];then
17   # L'interface eth0 correspond à l'adresse IP connue.
18   echo > /dev/null
19 else
20   # L'interface eth0 ne correspond pas ...
21   # Faisons confiance à OpenMosix.
22   my_ip=$om_master_ip
23 fi
24 # Topologie simplifiée (all-to-all)
25 this_node_ip=`mosctl whois $this_node`
26 IP=$this_node_ip
27 # J'ai besoin du shell Bash en /bin/bash !
28 sl_shell=`ssh -p 86 $IP -n echo $SHELL 2>/dev/null`
29 if [ "$sl_shell" = "/bin/bash" ];then
30   # OK : /bin/bash
31   echo > /dev/null
32 else
33   # Pas /bin/bash
34   # Impossible de configurer la machine !
35   exit 1
36 fi
37 # Détection des partitions nfs
38 sl_nfs=`ssh -p 86 $IP -n cat /etc/mstab 2>/dev/null | grep
"nfs"`
```

```

39 sl_nfs_test=`echo $sl_nfs | awk '{printf $1}'`
40 if [ "$sl_nfs_test" = "$my_ip:/diskless" ];then
41     # NFS avec système OK
42     echo > /dev/null
43 else
44     # NFS avec système autre : impossible de configurer !
45     exit 1
46 fi
47 # Ajout du point de montage réseau /home
48 sl_nfs_test=`ssh -p 86 $IP -n cat /etc/fstab 2>/dev/null |
grep "home"`
49 if [ -z "$sl_nfs_test" ];then
50     # Importation du fichier fstab contenant les points de
montage.
51     # Dans un fichier temporaire.
52     scp $IP:/etc/fstab /tmp/fstab.$this_node
53     cp -f /tmp/fstab.$this_node /tmp/fstab.tmp
54     # Modification de fstab.
55     echo "$my_ip:/home /home nfs
rw,rsize=8192,wsize=8192,hard,intr,addr=$my_ip 0 0" >>
/tmp/fstab.tmp
56     # Export de fstab.
57     scp /tmp/fstab.tmp $IP:/etc/fstab
58     rm -f /tmp/fstab.tmp
59     # NOTE : le fichier fstab.$this_node est conservé pour
archive dans /tmp (fstab ~ 1Ko)
60 else
61     # /home est déjà configuré ??
62     echo > /dev/null
63 fi
64 # créer /home
65 ssh -p 86 $IP -n rm -f /home 2>/dev/null
66 # lien vers /ramdisk/home
67 ssh -p 86 $IP -n mkdir /home 2>/dev/null
68 ssh -p 86 $IP -n chmod ugo+rwX /home 2>/dev/null
69 # monter /home
70 ssh -p 86 $IP -n mount /home 2>/dev/null
71 # importer /etc/profile
72 scp $IP:/etc/profile /tmp/profile.$this_node
73 cp /tmp/profile.$this_node /tmp/profile.tmp
74 # modifier profile
75 cat ~/.bashrc >> /tmp/profile.tmp
76 # exporter profile
77 ssh -p 86 $IP -n rm -f /etc/profile 2>/dev/null
78 # lien vers /KNOPPIX/etc/profile
79 scp /tmp/profile.tmp $IP:/etc/profile
80 # tester profile
81 sl_nfs_test=`ssh -p 86 $IP -n 'echo $LD_LIBRARY_PATH'
2>/dev/null`

```

```
82 if [ -z "$ssl_nfs_test" ];then
83   # test échoué : machine non-configurable.
84   exit 1
85 else
86   # test réussi : on continue.
87   rm -f /tmp/profile.tmp
88   fi
89 # nom de l'hôte définit comme slave_${this_node}
90 ssh -p 86 $IP -n hostname slave_${this_node} 2>/dev/null
91 # Configurer SSL pour SLURM (pas utilisé MAIS la génération de
clef peut permettre une meilleur sécurité)
92 ssh -p 86 $IP -n mkdir /etc/slurm 2>/dev/null
93 ssh -p 86 $IP -n openssl genrsa -out /etc/slurm/slurm.key
2>/dev/null
94 ssh -p 86 $IP -n openssl rsa -in /etc/slurm/slurm.key -pubout
-out /etc/slurm/slurm.cert 2>/dev/null
95 # Configuration de base faite.
96 echo slave_${this_node} >> ~/.mech
97 # préparer /etc/hosts
98 echo "127.0.0.1 localhost" > /tmp/hosts.tmp
99 echo "$my_ip spawnserver" >> /tmp/hosts.tmp
100 mech_list=`cat ~/.mech | sed -e "s/slave_//g"`
101 for this_mech in $mech_list;
102 do
103   this_mech_ip=`mosctl whois $this_mech`
104   echo $this_mech_ip " slave_${this_mech}" >> /tmp/hosts.tmp
105   # Ajouter aux hôtes connus par SURM (inutilisé).
106   echo "NodeName=slave_${this_mech}" >> /tmp/slurmhost.tmp
107 done
108 # Terminer le fichier hosts (facultatif)
109 echo "#IPv6 stuff" >> /tmp/hosts.tmp
110 echo ":::1 ip6-localhost ip6-loopback" >> /tmp/hosts.tmp
111 echo "fe00:::0 ip6-localnet" >> /tmp/hosts.tmp
112 echo "ff00:::0 ip6-mcastprefix" >> /tmp/hosts.tmp
113 echo "ff02:::1 ip6-allnodes" >> /tmp/hosts.tmp
114 echo "ff02:::2 ip6-allrouters" >> /tmp/hosts.tmp
115 echo "ff02:::3 ip6-allhosts" >> /tmp/hosts.tmp
116 # envoyer hosts à $1
117 ssh -p 86 $IP -n rm -f /etc/hosts 2>/dev/null
118 # lien vers /KNOPPIX/etc/hosts
119 scp /tmp/hosts.tmp $IP:/etc/hosts
120 # L'envoyer à tous les autres noeuds.
121 om_node_list=`cat ~/.mech | sed -e "s/slave_//g"`
122 if [ -z $om_node_list ];then
123   echo > /dev/null
124 else
125   for new_this_node in $om_node_list;
126   do
127     this_node_ip=`mosctl whois $new_this_node`
```

```
128     ssh -p 86 $this_node_ip -n rm -f /etc/hosts 2>/dev/null
129     # lien vers /KNOPPIX/etc/hosts
130     scp /tmp/hosts.tmp $this_node_ip:/etc/hosts
131     done
132 fi
133 # Donner le nouveau hosts au serveur aussi !
134 cp /tmp/hosts.tmp /etc/hosts
135 # effacer hosts.tmp
136 rm -f /tmp/hosts.tmp
137 # Le fichier /tmp/hosts.$this_node est conservé pour archive
dans /tmp (hosts ~ 2-3 Ko)
138 # Stopper openmosixcollector sur le noeud $1
139 # Pour éviter un remplissage intempestif de la mémoire par des
fichiers de statistique.
140 ssh -p 86 $IP -n /etc/init.d/openmosixcollector stop
2>/dev/null
141 # Créer l'utilisateur cth car LAM n'accepte pas d'être utilisé
par l'usager root
142 # l'utilisateur par défaut 'knoppix' possède le uid dont j'ai
besoin.
143 ssh -p 86 $IP -n usermod -u 1100 knoppix
144 # ajout de cth
145 ssh -p 86 $IP -n useradd -d /home/cth -u 1000 -s /bin/bash cth
146 # Changement de certaines permissions de fichier afin de
pouvoir utiliser ssh sans mot de passe.
147 # requis par LAM ainsi que la majorité des programmes de
calcul parallèle.
148 ssh -p 86 $IP -n chmod 0440 /etc/sudoers
149 ssh -p 86 $IP -n chmod ugo+w /tmp
150 # Fin du script.
```

Annexe I.D. Chaîne d'exécution

Les scripts faisant partie de la chaîne d'exécution sont détaillés ci-dessous, par ordre d'apparition dans la partie I chapitre II.3.

Le script *submit* permet d'enregistrer un calcul dans la chaîne d'exécution.

```
1 #!/bin/bash
2 if [ -z $1 ]; then
3     echo "Usage : submit <file.sub>"
4     exit 1
5 fi
6 if [ -f $1 ];then
7     echo "soumet le fichier $1 ..."
8 else
9     echo "$1 non trouvé!"
10    exit 1
11 fi
12 # source le fichier de soumission !
13 source $1
14 J_USER=`whoami`
15 if [ -z $J_TYP ];then
16     echo "type du job non spécifié !"
17     exit 1
18 fi
19 # Cas particuliers
20 # tests pour gaussian 98
21 if [ $J_TYP == "g98" ];then
22     if [ -e $J_PATH/$J_TITLE ];then
23         echo &> /dev/null
24     else
25         echo "J_TITLE DOIT contenir le fichier d'entrée de
gaussian !"
26         exit 1
27     fi
28 fi
29 # ajout : idem pour gaussian 03
30 if [ $J_TYP == "g03" ];then
31     if [ -e $J_PATH/$J_TITLE ];then
32         echo &> /dev/null
33     else
34         echo "J_TITLE DOIT contenir le fichier d'entrée de
gaussian !"
35         exit 1
36     fi
37 fi
```

```

38 # autre calculs : J_TITLE n'est par forcément obligatoire (au
cas par cas).
39 if [ -z $J_TITLE ];then
40   J_TITLE="notitle"
41 fi
42 # Si les fichiers ne sont pas spécifiés : tous les fichiers du
répertoire sont envoyé !
43 if [ -z "$J_FILE" ];then
44   J_FILE="all"
45 fi
46 # J_NPROC non spécifié : calcul séquentiel !
47 if [ -z $J_NPROC ];then
48   J_NPROC=1
49 fi
50 # J_PART non spécifié : balance automatique vers les groupes
d'ordinateurs.
51 if [ -z $J_PART ];then
52   J_PART="auto"
53 fi
54 # prépare le transfert des fichiers
55 R_PID=$$
56 J_I_SUFFIX=`date +"%D_%H_%M_%S" | sed -e "s/\\/_/g"`
57 J_TARGET=`echo $J_I_SUFFIX\_ $J_USER\_ $R_PID`
58 # J_TARGET contient un identifiant unique pour un calcul.
59 if [ -d $J_PATH ];then
60   if [ "$J_FILE" == "all" ]; then
61     echo "Envoie tout le répertoire..."
62     cd $J_PATH
63     tar -c -z ./ * > /home/j_spool/$J_TARGET.tgz
64   else
65     echo "Envoie les fichiers : $J_FILE"
66     cd $J_PATH
67     # teste si les fichiers existent !
68     for jfile in $J_FILE;
69     do
70       if [ -e $jfile ];then
71         echo &> /dev/null
72       else
73         echo "Fichier $jfile non trouvé !"
74         exit 1
75       fi
76     done
77     # teste pour gaussian 98 si le fichier $J_TITLE
78     # fait partie des fichiers J_FILE à envoyer !!!
79     if [ $J_TYP == "g98" ];then
80       jtest=`echo $J_FILE | grep $J_TITLE`
81       if [ -z "$jtest" ];then
82         echo "$J_TITLE non trouvé dans $J_FILE !"
83         exit 1

```

```

84     fi
85     fi
86     # ajout : idem pour gaussian 03
87     if [ $J_TYP == "g03" ];then
88         jtest=`echo $J_FILE | grep $J_TITLE`
89         if [ -z "$jtest" ];then
90             echo "$J_TITLE non trouvé dans $J_FILE !"
91             exit 1
92         fi
93     fi
94     tar -c -z $J_FILE > /home/j_spool/$J_TARGET.tgz
95     fi
96 else
97     echo "repertoire $J_PATH non trouvé!"
98     exit 1
99 fi
100 J_TOKEN=AUTO
101 # Clef de sécurité : pas encore implémentée.
102 # Mise à jour de job_stack
103 J_TITLE_CORR=`echo $J_TITLE | sed -e "s/ /_/g"`
104 echo "$J_USER $J_TITLE_CORR $J_PART $J_TARGET $J_TOKEN $J_TYP
S $1 $J_PATH $J_NPROC" >> /home/j_spool/job_stack
105 # Fin normale de la commande !

```

L'écriture d'un fichier de soumission 'sub' n'étant pas forcément une chose aisée pour un utilisateur inexpérimenté, la commande *submit* peut être interfacée. Voici un exemple de commande interface pour gaussian nécessitant seulement l'entrée explicite du fichier d'entrée, éventuellement du nombre de processeurs et du fichier '.chk'.

```

1 #!/bin/bash
2 if [ -z $1 ];then
3     echo "Usage subg03 fichier.in <nb de processeurs>
[fichier.chk]"
4     exit 1
5 fi
6 # facultatif : convertit le fichier si ce dernier viens de M.S.
Windows
7 dos2unix $1 &> /dev/null
8 # Fichier (sans extension '.ext')
9 j_prefix=`echo $1 | sed -e "s/\./ /g" | awk '{printf $(NF-1)}'`
10 if [ -z $2 ];then
11     # Pas de nombre de processeur : calcul séquentiel !
12     j_nbpro=1
13 else
14     # On ne vérifie pas le nombre de processeur.

```

```
15 j_nbpro=$2
16 fi
17 if [ -z $3 ];then
18     if [ -f ./$j_prefix.chk ];then
19         # Si le fichier 'fichier'.chk existe, on l'utilise !
20         j_chkfile=$j_prefix.chk
21     else
22         # Sinon rien.
23         j_chkfile=
24     fi
25 else
26     j_chkfile=$3
27 fi
28 # définit la location.
29 j_where=`pwd`
30 # On écrit le fichier '.sub'
31 echo "J_PATH=$j_where" > $j_prefix.sub
32 if [ -z $j_chkfile ];then
33     echo "J_FILE=\"$1\" >> $j_prefix.sub
34 else
35     echo "J_FILE=\"$1 $j_chkfile\" >> $j_prefix.sub
36 fi
37 echo "J_TITLE=\"$1\" >> $j_prefix.sub
38 echo "J_TYP=\"g03\" >> $j_prefix.sub
39 echo "J_NPROC=$j_nbpro" >> $j_prefix.sub
40 echo "J_PART=\"auto\" >> $j_prefix.sub
41 # finalement on soumet le job.
42 submit $j_prefix.sub
43 # fin de la commande
```

Le script *balance_job* se charge de la répartition des tâches sur les différents groupes d'ordinateurs (salles).

```
1 #!/bin/bash
2 # Balance J_PART via J_NPROC, J_TYPE
3 while true;
4 do
5     # Vérifier qu'il y a des calculs à répartir ...
6     if [ -e /home/j_spool/job_stack ];then
7         # Efface les données des partitions (salles) existantes.
8         rm -f /home/j_spool/.report.*
9         # Attente de 15 secondes pour que chaque salle ré-envoie
ses données.
10        sleep 15
11        # vérification pour chaque partition.
12        part_names=`ls /home/j_spool/.report.* | sed -e "s/\./ /g"
| awk '{printf $NF " "}'`
13        for part_name in $part_names;
14        do
15            # Nombre de processeurs disponibles de chaque partition.
16            part_space=`cat /home/j_spool/.report.$part_name`
17            echo $part_space > /home/j_spool/.$part_name
18            # Récupération des lignes de job_stack à modifier.
19            changes=`cat /home/j_spool/job_stack | grep "auto" | sed
-e "s/ /#/g"`
20            for change in $changes;
21            do
22                # Prérequis : un job ne peut pas à la fois être 'auto'
et être en exécution.
23                change_chk=`echo $change | sed -e "s/ /#/g" | awk
'{printf $3}'`
24                # Test J_PART est 'vraiment' auto
25                # L'utilisateur peut aussi avoir mis auto dans le nom
du job.
26                if [ $change_chk == "auto" ];then
27                    jnproc=`echo $change | sed -e "s/ /#/g" | awk
'{printf $10}'`
28                    # gestion de jobcancel avant attribution.
29                    tm=`echo $change | sed -e "s/ /#/g" | awk '{printf
$4}'`
30                    if [ -e /home/j_spool/.$tm.ca ]; then
31                        echo "debug1: Annulation du job $tm !"
32                        /usr/bin/remove_job $tm
33                    else
34                        # Pour info.
35                        echo "debug1: nproc = $jnproc"
36                        echo "debug1: npart = $part_space"
```

```
37         # Teste si le job peut être attribué.
38         if [ $jnproc -le $part_space ];then
39             tm=`echo $change | sed -e "s/#/ /g" | awk
' {printf $4}'`
40             # Attribution.
41             cat /home/j_spool/job_stack | grep -B `cat
/home/j_spool/job_stack | wc -l` $tm | grep -v $tm >
/home/j_spool/job_stack.$tm
42             cat /home/j_spool/job_stack | grep $tm | sed -e
"s/auto/$part_name/g" >> /home/j_spool/job_stack.$tm
43             cat /home/j_spool/job_stack | grep -A `cat
/home/j_spool/job_stack | wc -l` $tm | grep -v $tm
>>/home/j_spool/job_stack.$tm
44             mv /home/j_spool/job_stack.$tm
/home/j_spool/job_stack
45             # Change les permissions (pour l'instant ugo+rwx)
46             sudo -u root chmod ugo+rwx
/home/j_spool/job_stack
47             fi
48         fi
49     fi
50 done
51 done
52 fi
53 # Dormir pendant 5 secondes.
54 sleep 5
55 done
56 # Fin du script.
```

Le temps d'attente du script permet à plusieurs travaux d'être envoyés à chaque partition, qui entrent alors chacun en queue dans les différentes salles. Ceci dans le but de ne pas surcharger aucun serveur.

Le script *job_retrieve* récupère les travaux à effectuer. Pour simplifier, nous ne décrivons ici que la version présente sur le partition *debug*, qui ne diffère de la version sur *antec* que par la gestion des différentes machines disponibles ou occupées.

```
1 #!/bin/bash
2 cd ~
3 while true;
4 do
5 # récupère job_stack
6 scp pct.campus.univ-poitiers.fr:/home/j_spool/job_stack
~/job_stack
7 if [ -e ~/.job_stack ];then
8 tot=`cat ~/.job_stack | wc -l`
9 i=1
10 while [ $i -le $tot ];
11 do
12 src=`cat ~/.job_stack | head -$i | tail -1`
13 par=`echo $src | awk '{printf $3}`
14 tm=`echo $src | awk '{printf $4}`
15 stat=`echo $src | awk '{printf $7}`
16 jnproc=`echo $src | awk '{printf $10}`
17 if [ $par == "debug" ];then
18     if [ $stat == "S" ];then
19         # Un job est soumit :
20         if [ -e ~/.$tm.job ];then
21             echo > /dev/null
22             # Mais on s'en occupe déjà.
23         else
24             # On vérifie que le job n'est pas annulé !
25             scp pct.campus.univ-poitiers.fr:/home/j_spool/.$tm.ca
~/.$tm.ca
26             if [ -e ~/.$tm.ca ];then
27                 # si il faut, on l'annule.
28                 ssh -l cth pct.campus.univ-poitiers.fr -n
/usr/bin/remove_job $tm
29                 rm -f ~/.$tm.ca
30             else
31                 # on informe job_exec
32                 echo $src >> ~/.job_todo
33                 # on update job_stack
34                 stat="E"
35                 echo "E" > ~/.$tm.job
36                 ssh -l cth pct.campus.univ-poitiers.fr -n
/usr/bin/update_job_stack $tm "E"
37             fi
38         fi
39     fi
```

```

40     # gestion de jobcancel.
41     scp pct.campus.univ-poitiers.fr:/home/j_spool/.$tm.ca
~/.$tm.ca
42     if [ -e ~/.$tm.ca ];then
43         # plusieurs cas de figure ...
44         # 1/ le job est déjà dans la file d'attente
45         waiting=`cat ~/.job_todo | grep $tm | awk '{printf $1}'`
46         if [ -z $waiting ];then
47             echo &> /dev/null
48         else
49             # on l'a trouvé, on le retire de la file d'attente.
50             cat ~/.job_todo | grep -v $tm > ~/.job_todo.tmp
51             mv ~/.job_todo.tmp ~/.job_todo
52             ssh -l cth pct.campus.univ-poitiers.fr -n
/usr/bin/remove_job $tm
53             rm -f ~/.$tm.ca
54         fi
55         # 2/ le job est en train de tourner
56         running=`cat ~/.job.exec | grep $tm | awk '{printf $1}'`
57         if [ -z $running ];then
58             echo &> /dev/null
59         else
60             # on l'a trouvé : on stoppe son exécution !
61             jjpid=`cat ~/.job.exec | awk '{printf $2}'`
62             # un peu brutal, mais LAM MPI propage le signal sur
chaque noeud.
63             # SSI $jjpid contient le pid de mpirun !
64             kill -SIGTERM $jjpid
65             rm ~/.$tm.ca
66         fi
67         # 3/ le job, on sait pas où il est !
68         # => on ne fait rien !
69     fi
70 fi
71 i=`expr $i + 1`
72 done
73 else
74     # job_stack est vide :
75     # rien à faire !
76     echo > /dev/null
77 fi
78 # Dormir 10 secondes.
79 sleep 10
80 done

```

Le script *job_exec* exécute les travaux. Pour simplifier, nous ne présenterons ici que la version installée sur la partition debug.

```

1 #!/bin/bash
2 cd ~
3 MAX_PROC=2
4 # Pour un bi-processeur, le nombre MAXIMUM de
5 # processeurs N'EST PAS dynamique.
6 while true;
7 do
8   # récupère job_todo
9   tot=`cat ~/.job_todo | wc -l`
10  i=1
11  procexe=`cat ~/.job.exec | awk '{printf $1 " "}'`
12  proctot=0
13  for procexec in $procexe;
14  do
15    proctot=`expr $proctot + $procexec`
16  done
17  proclless=`expr $MAX_PROC "-" $proctot`
18  # Processeurs utilisés : $proctot
19  # Processeur restant : $proclless
20  # On informe pct.
21  echo $proclless > ~/.report.debug
22  scp ~/.report.debug pct.campus.univ-
poitiers.fr:/home/j_spool/.report.debug
23  while [ $i -le $tot ];
24  do
25    # Une ligne de job_todo (= une ligne de job_stack)
26    src=`cat ~/.job_todo | head -$i | tail -1`
27    us=`echo $src | awk '{printf $1}'`
28    job=`echo $src | awk '{printf $2}'`
29    jjob=`echo $job | sed -e "s/\./ /g" | awk '{printf $(NF-
1)}``
30    par=`echo $src | awk '{printf $3}'`
31    tm=`echo $src | awk '{printf $4}'`
32    tk=`echo $src | awk '{printf $5}'`
33    typ=`echo $src | awk '{printf $6}'`
34    stat=`echo $src | awk '{printf $7}'`
35    jcmd=`echo $src | awk '{printf $8}'`
36    jpath=`echo $src | awk '{printf $9}'`
37    jnproc=`echo $src | awk '{printf $10}'`
38    # statx contient l'état actuel du job.
39    statx=
40    if [ -e ~/.$tm.job ];then statx=`cat ~/.$tm.job`; fi
41    jobid=`echo $tm | sed -e "s/_/ /g" | awk '{printf $NF}'`
42    # Simple backfill

```

```

43 # Trouve le nb de cpu restant.
44 procexe=`cat ~/.job.exec | awk '{printf $1 " "}'`
45 proctot=0
46 for procexec in $procexe;
47 do
48     proctot=`expr $proctot + $procexec`
49 done
50 proclless=`expr $MAX_PROC "-" $proctot`
51 echo "#nb cpu utilisés : $proctot"
52 echo "#nb cpu requis : $jnproc"
53 echo "#nb cpu restant : $proclless"
54 # On informe pct.
55 echo $proclless > ~/.report.debug
56 scp ~/.report.debug pct.campus.univ-
poitiers.fr:/home/j_spool/.report.debug
57 if [ $proctot -lt $MAX_PROC ];then
58     # Il reste des processeurs disponibles.
59     if [ $jnproc -le $proclless ];then
60         # lancement
61         # 4 types de job { vasp ; g98 ; g03 ; X }
62         case $typ in
63             vasp)
64                 # *****
65                 # vasp job
66                 # *****
67                 # Exemple avec un test de l'environnement LAM
68                 # Note : Le traitement doit normalement
69                 # s'effectuer dans le fichier vasplaunch.
70                 if [ $jnproc -gt 1 ];then
71                     # Teste si l'environnement LAM est démarré.
72                     ismpi=`ps eax | grep "lamd" | grep -v "grep" | awk
'{printf $1 "\n"}'`
73                     if [ -z "$ismpi" ];then
74                         # Démarre LAM.
75                         /home/LAM/bin/lamboot /home/cth/noda
76                     fi
77                 fi
78                 # Répertoire où s'effectue le calcul
79                 mkdir $tm
80                 cd $tm
81                 # Récupération des données du calcul.
82                 scp pct.campus.univ-
poitiers.fr:/home/j_spool/$tm.tgz ~/ $tm/
83                 tar -zxvf ./ $tm.tgz
84                 rm -f ./ $tm.tgz
85                 # Script de lancement du calcul.
86                 J_PID=`/home/cth/vasplaunch $tm $jnproc $jobid`
87                 cd ~
88                 echo "$jnproc $J_PID $tm" >> ~/.job.exec

```

Annexe I.D. Chaîne d'exécution

```
89         # On enlève le calcul de la liste d'attente.
90         cat ~/.job_todo | grep -v $tm > ~/.job_todo.$tm
91         mv ~/.job_todo.$tm ~/.job_todo
92         # Et on informe pct.
93         echo "R" > ~/.$tm.job
94         ssh -l cth pct.campus.univ-poitiers.fr -n
/usr/bin/update_job_stack $tm "R"
95         # *****
96         # fin de vasp
97         # *****
98         ;;
99         g98)
100        # *****
101        # job g98
102        # *****
103        # Basé sur le même principe que vasp.
104        if [ $jnproc -gt 1 ];then jnproc=1; fi
105        mkdir $tm
106        cd $tm
107        scp pct.campus.univ-
poitiers.fr:/home/j_spool/$tm.tgz ~/.$tm/
108        tar -zxvf ~/.$tm.tgz
109        rm -f ~/.$tm.tgz
110        J_PID=`/home/cth/g98launch ~/.$tm $job $jobid`
111        cd ~
112        echo "$jnproc $J_PID $tm" >> ~/.job.exec
113        cat ~/.job_todo | grep -v $tm > ~/.job_todo.$tm
114        mv ~/.job_todo.$tm ~/.job_todo
115        echo "R" > ~/.$tm.job
116        ssh -l cth pct.campus.univ-poitiers.fr -n
/usr/bin/update_job_stack $tm "R"
117        # *****
118        # fin de g98
119        # *****
120        ;;
121        g03)
122        # *****
123        # job g03
124        # *****
125        # Traitement dynamique du fichier d'entré (exemple)
126        # Note : Le traitement doit normalement s'effectuer
127        # Dans le fichier g03launch.
128        mkdir $tm
129        cd $tm
130        scp pct.campus.univ-
poitiers.fr:/home/j_spool/$tm.tgz ~/.$tm/
131        tar -zxvf ~/.$tm.tgz
132        rm -f ~/.$tm.tgz
133        if [ $jnproc -gt 1 ];then
```

```

134         # Ajout d'une ligne pour la gestion de plusieurs
processus.
135         cat ./ $job | sed -e
"s/^#/%NProcShared=$jnproc\n#/g" > $jjob.tmp
136         # $jjob.tmp devient le nouveau fichier d'entrée.
137         J_PID=`/home/cth/g03launch ~/ $tm $jjob.tmp $jobid`
138     else
139         J_PID=`/home/cth/g03launch ~/ $tm $job $jobid`
140     fi
141     cd ~
142     echo "$jnproc $J_PID $tm" >> ~/.job.exec
143     cat ~/.job_todo | grep -v $tm > ~/.job_todo.$tm
144     mv ~/.job_todo.$tm ~/.job_todo
145     echo "R" > ~/.$tm.job
146     ssh -l cth pct.campus.univ-poitiers.fr -n
/usr/bin/update_job_stack $tm "R"
147     # *****
148     # fin de g03
149     # *****
150     ;;
151 *)
152     # *****
153     # job X
154     # *****
155     # Normalement tous les job devraient être appelés
ici.
156     # Sauf exception.
157     if [ -x /home/cth/$typ\launch ];then
158         mkdir $tm
159         cd $tm
160         scp pct.campus.univ-
poitiers.fr:/home/j_spool/$tm.tgz ~/ $tm/
161         tar -zxvf ./ $tm.tgz
162         rm -f ./ $tm.tgz
163         J_PID=`/home/cth/$typ\launch $src`
164         cd ~
165         echo "$jnproc $J_PID $tm" >> ~/.job.exec
166         cat ~/.job_todo | grep -v $tm > ~/.job_todo.$tm
167         mv ~/.job_todo.$tm ~/.job_todo
168         echo "R" > ~/.$tm.job
169         ssh -l cth pct.campus.univ-poitiers.fr -n
/usr/bin/update_job_stack $tm "R"
170     else
171         echo "type de job inconnu !"
172         cat ~/.job_todo | grep -v $tm > ~/.job_todo.$tm
173         mv ~/.job_todo.$tm ~/.job_todo
174         echo "RM" > ~/.$tm.job
175         ssh -l cth pct.campus.univ-poitiers.fr -n
/usr/bin/update_job_stack $tm "RM"

```

```
176          ssh -l cth pct.campus.univ-poitiers.fr -n
/usr/bin/job_cancel $jobid
177          fi
178          # *****
179          # fin de job X
180          # *****
181          ;;
182          esac
183      else
184          # Il reste de(s) processeur(s) mais < à jnproc demandé
185          # => on met le job en attente
186          if [ $statx == "W" ];then
187              echo &> /dev/null
188          else
189              echo "W" > ~/.$tm.job
190              ssh -l cth pct.campus.univ-poitiers.fr -n
/usr/bin/update_job_stack $tm "W"
191          fi
192          fi
193      else
194          # il ne reste plus de processeurs
195          # on met le job en attente aussi.
196          if [ $statx == "W" ];then
197              echo &> /dev/null
198          else
199              echo "W" > ~/.$tm.job
200              ssh -l cth pct.campus.univ-poitiers.fr -n
/usr/bin/update_job_stack $tm "W"
201          fi
202          fi
203          i=`expr $i + 1`
204          sleep 1
205      done
206      # Dormir 10 secondes.
207      sleep 10
208  done
209  # Fin du script
```

L'ajout d'un nouveau programme ne nécessite que l'ajout du script de lancement <type>launch, aussi l'ajout d'un nouveau programme ne nécessite *normalement* pas l'arrêt des calculs, ni du script *job_exec*.

Une différence avec l'environnement *antec* est l'obligation de devoir actualiser le nombre de processeurs maximum disponibles MAX_PROC, réalisé simplement de la façon suivante :

```
MAX_PROC=`cat ~/.mech | wc -l`
```

avec 'mech' le fichier écrit par le script de configuration présenté à l'annexe I.C.

Exemple d'interface pour un programme de calcul (vasplaunch). Les fonctionnalités (temps d'utilisation, utilisation d'un programme de sauvegarde, etc) sont données dans ce fichier.

```
1 #!/bin/bash
2 if [ -z $1 ];then
3   # Pas de répertoire.
4   # Donne le PID de ce script
5   echo $$
6   # et le termine.
7   exit 1
8 fi
9 if [ -z $2 ];then
10  # Pas de nombre de processeurs.
11  echo $$
12  exit 1
13 fi
14 if [ -z $3 ];then
15  # Pas de numéro de job.
16  echo $$
17  exit 1
18 fi
19 # Dans le répertoire.
20 cd $1
21 /usr/bin/time -f"%U user %S System %e Elapsed %P CPU (%X %D %M)
Memory(Ko) return %x" -o $3.time /home/LAM/bin/mpirun -sigs -ssi
cr blcr -np $2 /home/cth/bin/huby06-vasp46-ifort-par >
./job.$3.out 2> ./job.$3.err &
22 my_pid=$!
23 # my_pid contient le pid de la fonction time !
24 vasp_pid=`pgrep -P $my_pid`
25 # vasp_pid est le pid de mpirun.
26 if [ -z $vasp_pid ];then
27   if [ -z $my_pid ];then
28     # Pas de vrai PID ! Impossible de continuer.
29     echo $$
30   else
31     # PID pour time mais pas pour mpirun (très improbable).
32     echo $my_pid
33   fi
34 else
35   # PID attendu.
36   echo $vasp_pid
37 fi
38 # Fin du script.
```

Le script *job_catch* récupère les travaux achevés et les rend au serveur *pct*. Cette fois encore, pour simplifier, nous ne présenterons que la version installée sur la partition *debug*.

```
1 #!/bin/bash
2 cd ~
3 while true;
4 do
5 tm_list=
6 cd
7 # récupération de la liste des jobs en cours.
8 tot=`cat ~/.job.exec | wc -l`
9 i=1
10 while [ $i -le $tot ];
11 do
12 src=`cat ~/.job.exec | head -$i | tail -1`
13 npro=`echo $src | awk '{printf $1}'`
14 jpid=`echo $src | awk '{printf $2}'`
15 tm=`echo $src | awk '{printf $3 }'`
16 # On vérifie si le job est toujours en exécution.
17 ishere=`ps ax | grep $jpid | grep -v "grep" | awk '{printf
$1}'`
18 if [ -z $ishere ];then
19 # Il est fini.
20 cd $tm
21 tar -c -z ./ * > ~/.$tm.job.tgz
22 cd ~
23 # Redonner les donnés.
24 scp ~/.$tm.job.tgz pct.campus.univ-
poitiers.fr:/home/j_spool/.$tm.job.tgz
25 tm_list=`echo "$tm $tm_list"`
26 # Finalisation
27 # Debugage : Le job n'a pas de nom ou de PID !!!
28 if [ -z $tm ];then
29 echo "Erreur !"
30 echo $src
31 cat ~/.job.exec
32 else
33 # Terminer le job sur pct.
34 ssh -l cth pct.campus.univ-poitiers.fr -n
/usr/bin/finish_job $tm
35 # Nettoyage
36 rm -f ~/.$tm.job.tgz
37 rm -f ~/.$tm.job
38 rm -f ~/.$tm/*
39 rmdir $tm
40 fi
41 else
```

```
42     # Job en cours.
43     echo > /dev/null
44     fi
45     i=`expr $i + 1`
46 done
47 for this_tm in $tm_list;
48 do
49     echo "# $this_tm"
50     echo "# $tm_list"
51     cat ~/.job.exec
52     cat ~/.job.exec | grep -v $this_tm > ~/.job.exec.$this_tm
53     mv ~/.job.exec.$this_tm ~/.job.exec
54 done
55 this_tm=
56 tm_list=
57 # Dormir 10 secondes.
58 sleep 10
59 done
60 # Fin du script.
```

Annexe de la Partie II.

Annexe II.A. Techniques de caractérisation expérimentales.

Signification des techniques expérimentales utilisées pour caractériser les surfaces, par ordre d'apparition, d'après « *Chimie des surfaces et catalyse* », de Gabor A. Somorjai et Marie-Paule Delplancke, édition Ediscience international Paris, 1995 pp. 20-31.

HREELS	Spectroscopie à haute résolution des pertes d'énergies des électrons.
NEXAFS	Structure fine proche du seuil d'absorption des rayons X.
XPS	Spectroscopie de photoémission par rayon X.
EELS	Spectroscopie de perte d'énergie des électrons.
SXPS	XPS de surface.
IRAS	Spectroscopie infrarouge d'absorption par réflexion.
AES	Spectroscopie des électrons Auger.

Annexe de la Partie III.

Annexe III.A. Obtention de l'énergie d'un atome isolé.

L'obtention de l'énergie fondamentale d'un atome isolé n'est pas un calcul trivial. Dans nos conditions périodiques un atome isolé est un atome dans une boîte suffisamment grande pour que les interactions entre ce dernier et son image soient minimisées. Malheureusement, la convergence pour le calcul de l'énergie fondamentale d'un atome isolé en tenant compte de la polarisation de spin est très lente. Aussi, pour obtenir des résultats convergés, la méthodologie préconisée par les auteurs de VASP a été employée (<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/node213.html>). Cette méthode générale a été modifiée comme suit pour satisfaire nos critères de précision.

Fichier de données INCAR

```
1 SYSTEM = Métal
2 ! Précision et algorithmes
3 PREC=Accurate ! Précision accrue.
4 ALGO=FAST ! Algorithme mixte Davidson - RMM-DISS
5 NPAR=2 ! Nombre de bandes partagées pour les processeurs.
6 LPLANE=.TRUE ! Parallélisation sur les points k.
7 LREAL=.FALSE ! Pas de projection
8 ! Méthode préconisée par VASP
9 ISMEAR=0
10 SIGMA=0.1
11 AMIX=0.2
12 BMIX=0.0001
13 NELM=20
14 ICHARG=1
15 ! fin de la méthode
16 ISPIN=2 ! calculs en spin-polarisé
17 ISYM=0 ! Pas de symétrie
18 ! Partie électronique
19 NBANDS=15 ! Nombre de bandes augmentées à 15 pour une meilleure
convergence.
20 ENCUT = 400. ! Pour les métaux, énergie de cut-off 400eV
21 GGA = 91 ! Type de fonctionnelle GGA (PW91)
```

La position de l'atome est donnée par le fichier POSCAR qui reprend le même format vectoriel que celui présenté à la partie I, chapitre I.3.

```
1 Métal :
2 1.000 ! Paramètre de maille a0
3 10.000 .000 .000 ! vecteur u
4 .000 10.000 .000 ! vecteur v
5 .000 .000 10.000 ! vecteur w
6 1 ! Nombre d'atomes.
7 Direct ! Coordonnés relatives.
8 .000 .000 .000 F F F ! F signifie que la position
est fixée selon x, y ou z.
```

Le calcul est relancé autant de fois que nécessaire pour une convergence de l'énergie la plus basse.

Annexe III.B. Détail des calculs de l'énergie d'adsorption du métal sur la surface de graphène

Détail des résultats du calcul de l'énergie d'adsorption. L'énergie totale du graphène 4x4 optimisé est de -295,602 eV. Toutes les valeurs sont obtenues pour un jeu de 12 points k définis par une grille M&P de 9x9x1.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
E_M	-1,875	-2,263	-3,447	-5,268	-4,856	-2,811	-1,395	-0,586	-0,235
$E_{M@surface}$	-298,987	-299,600	-300,142	-301,036	-300,604	-299,620	-298,589	-297,739	-295,910
$E_{ads.}$	-1,510	-1,735	-1,092	-0,166	-0,146	-1,207	-1,592	-1,550	-0,073

L'énergie du métal isolé, E_M , est obtenue par la méthode mentionnée à l'Annexe III.A.

L'énergie du système M@surface est obtenue en utilisant un fichier INCAR présenté ci-dessous :

```

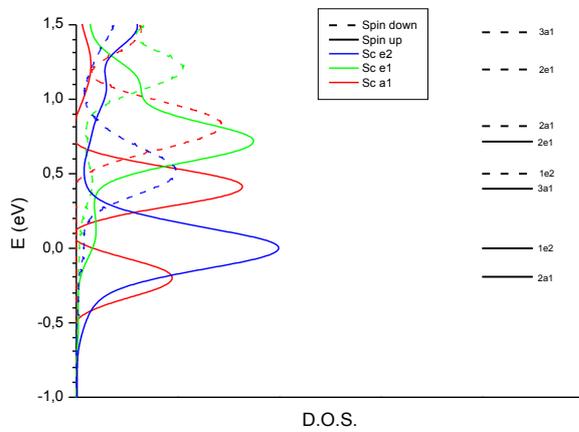
1 SYSTEM = NT80
2 ! Précision et algorithme
3 ALGO=FAST ! Algorithme mixte Davidson - RMM-DISS
4 LREAL=.TRUE ! Projection
5 NPAR=4 ! Nombre de bandes partagées pour les processeurs
6 LPLANE=.TRUE ! Parallélisation sur les points k.
7 ISPIN=2 ! Calcul en spin polarisé
8 ! Partie électronique
9 ENCUT = 450. ! Énergie de cut-off de 400 eV.
10 NSW=150 ! Nombre de pas d'optimisation géométriques permis.
11 IBRION=2 ! Géométrie optimisée selon un algorithme de gradient
conjugué.
12 GGA = 91 ! Type de fonctionnelle GGA (PW91).

```

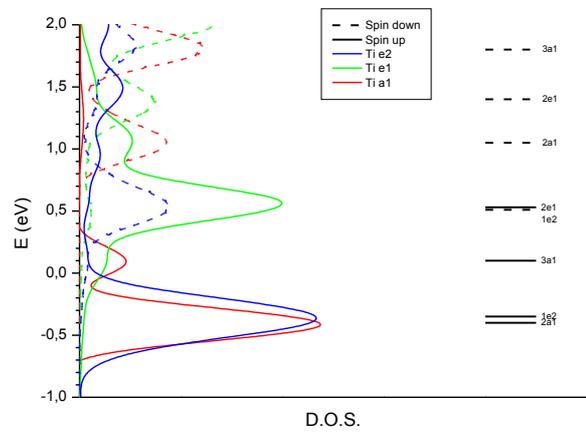
Comme dans le cas du métal isolé, la convergence peut-être lente aussi nous avons pris un point de départ convergé dans lequel les atomes sont figés.

Annexe III.C. Densité d'états des systèmes M@graphène

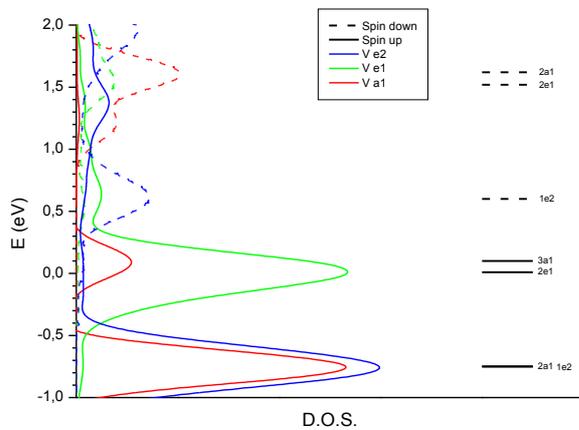
La densité d'état du système M@graphène a été calculée pour tous les métaux de la série 3d. Cette dernière est obtenue comme mentionné à la partie I chapitre I.4.2. Ci-dessous sont représentées les DOS correspondant au niveaux métal.



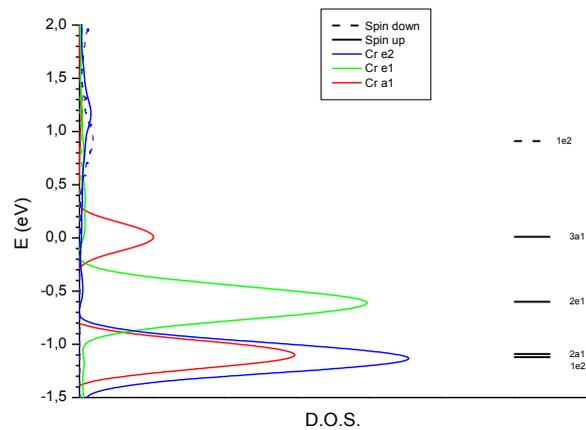
DOS du scandium.



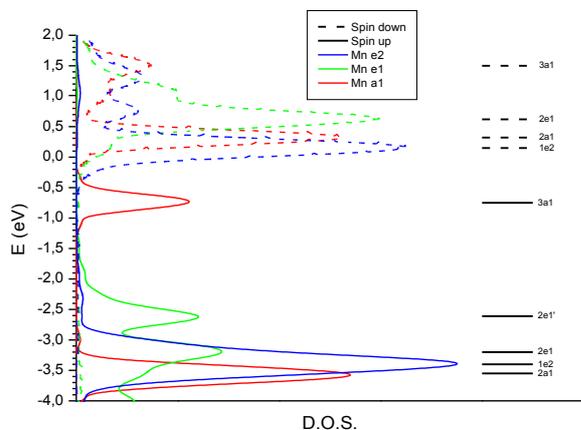
Dos du titane.



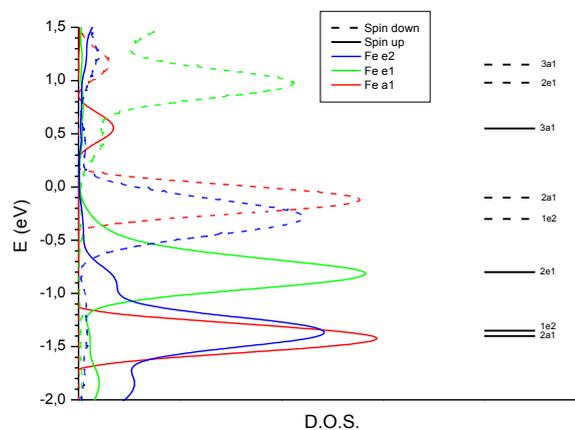
DOS du vanadium.



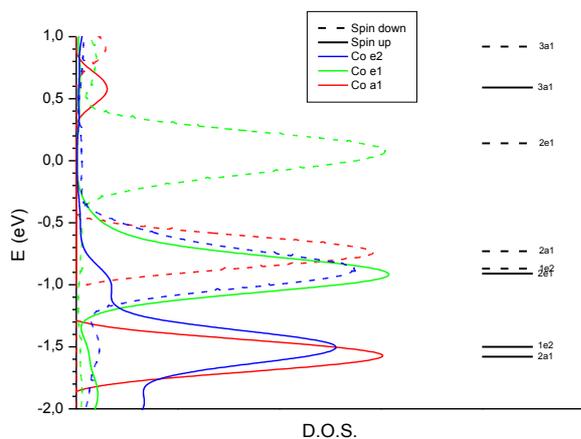
DOS du chrome.



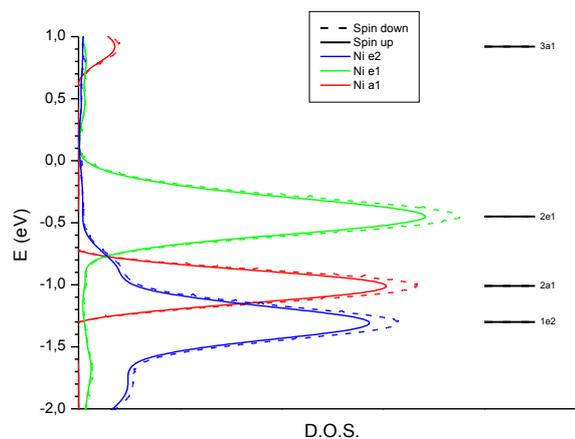
DOS du manganèse.



DOS de fer.

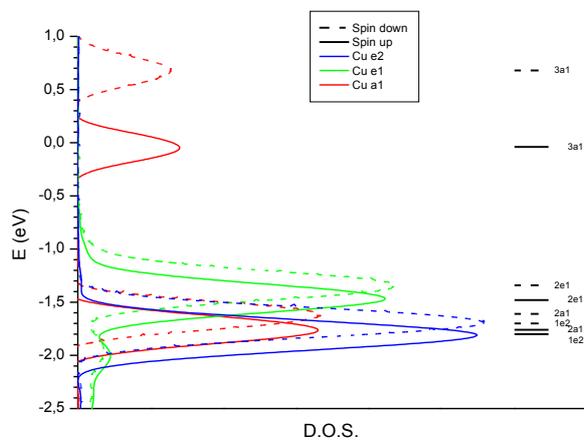


DOS du cobalt.



DOS du nickel*.

* Le système Ni@graphène n'est pas magnétique, les différences observées entre spin up et down sont créées artificiellement pour une meilleure lecture.



DOS du cuivre.

Annexe III.D. Tableau synthétique de donnés sur les systèmes M-C_xH_y

Dans les Tableaux 1 à 3 sont présentés les différents résultats obtenus par les auteurs cités dans la partie III, chapitre II.3 pp. 157-158.

Tableau 1. Énergies de dissociation (en eV) d'un métal de transition 3d en position η^6 sur une surface de graphite ou sur le benzène.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$E_{(nous)}$	1,510	1,735	1,092	0,166	0,146	1,207	1,592	1,550	0,073
$E_{(duffy)}^{a, b}$	1,9 ^a	2,1 ^a	1,6 ^a	1,0 ^a	1,0 ^a	2,0	2,4	2,5	-
$E_{(Pandey)}^{c, d}$	1,78	1,71	0,81	0,22 ^d /0,09	0,37	1,71	1,83	1,70	-
$E_{(Bauschlicher)}^e$	1,91	2,63	2,22	1,62	1,52	2,06	2,71	2,57	2,22

^{a, b} Tableau 1 de [16] : ^a métal en position *on-top*, ^b métal en position *hollow* ; ^c Tableau 3 de [64], ^d Tableau 3 de [65] ; ^e tableau V de [46].

Tableau 2. Distances métal-surface (h en Å) pour M@graphène et M(η^6 -C₆H₆).

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
M@graphène	1,922	1,791	1,791	2,045	2,022	1,489	1,490	1,510	2,044
M@C _x H _y (Duffy) ^{a, b}	2,18 ^a	2,10 ^a	2,08 ^a	2,13 ^a	2,14 ^a	1,52	1,52	1,53	-
M@C ₆ H ₆ (Pandey) ^c	2,00	1,97	1,97	1,97	1,52	1,50	1,46	1,45	-
M@C ₆ H ₆ + (Bauschlicher)	2,26	2,06	1,96	2,11	2,30	1,83	1,85	1,75	1,85

^{a, b} Tableau 1 de [16] : ^a métal en position *on-top*, ^b métal en position *hollow* ; ^c Tableau 2 de [65], ^d Tableau II de [46].

Annexe III.E. Programme CACAO et méthode de Hückel étendue

Les diagrammes d'orbitales moléculaires sont obtenus à l'aide de calculs basés sur la méthode de Hückel étendue (EHT, pour *extended Huckel theory*) [1]. Une présentation de la théorie de Hückel étendue est accessible dans de nombreux articles et livres [2].

Le programme EHT utilisé est implémenté dans le logiciel CACAO (Computer Aided Composition of Atomic Orbitals) conçu par C. Mealli et D. M. Proserpio avec une contribution majeure d'A. Ienco [3]. La version PC Beta-Version 5.0, 1998 est utilisée [4].

CACAO permet le calcul de la structure électronique d'un système chimique moléculaire et la visualisation des données : diagramme d'interactions, OM de la molécule et des fragments – formes et énergie –, diagramme de Walsh, *etc.* C'est un outil intéressant pour une analyse rapide des OM, tant qu'on connaît les limites de la méthode EHT [2b] : elle a néanmoins fait ses preuves par de nombreuses recherches en chimie quantique appliquée dont Roald Hoffmann fut le mentor [5].

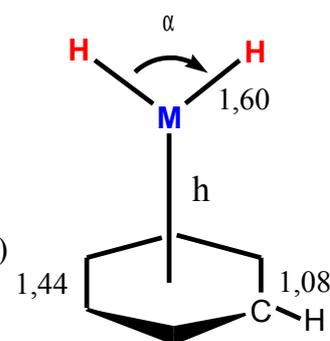
L'objet de ces calculs est d'accéder à une analyse orbitale des données obtenues par des calculs DFT sur des systèmes périodiques bidimensionnels. Pour cela, des modèles moléculaires ont été choisis car les données étudiées – ordre énergétique des OM selon le métal, évolution de l'énergie des OM selon l'élongation H-H ou la distance M-benzène (Walsh), *etc.* – sont issus d'une densité électronique majoritairement localisée sur un fragment de la surface périodique.

Pour les calculs d'OM sur les systèmes $M(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$, $M(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{H}_2)$, les paramètres structuraux suivants ont été utilisés :

C_6H_6 D_{6h} : $d(\text{C-C}) = 1,44 \text{ \AA}$; $d(\text{C-H}) = 1,08 \text{ \AA}$;

$d(\text{M-barycentre X benzène})$ ou h : $1,8 \text{ \AA}$ et $1,5 \text{ \AA}$ (Ti, Fe, Ni) ;

$M(\text{H}_2)$: $d(\text{M-H}) = 1,6 \text{ \AA}$; la distance H-H varie de $0,8 \text{ \AA}$ (**K**) à 3 \AA (**D**) selon l'angle α H-M-X (étude du diagramme de Walsh **K-D**).



Les paramètres pour l'expression des orbitales de type Slater (STO) ainsi que les énergies d'ionisation des orbitales de valence (H_{ii}) sont ceux issues du programme CACAO.

Les termes non diagonaux $H_{ij} (i \neq j)$ de l'équation séculaire $|H_{ij} - ES_{ij}|$ sont évalués par la formule de Wolfsberg-Helmholtz :

$$H_{ij} = \frac{K S_{ij} (H_{ii} + H_{bb})}{2} \quad (1)$$

avec $K = 1,75$.

Références.

- [1] (a) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39** 1397 (1963) ; (b) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **36** 2179, 3489 (1962)
- [2] (a) Y. Jean, F. Volatron, « *Structures électroniques des molécules 2. Géométrie, réactivité et méthode de Hückel* » 3e édition, Dunod, Paris, 2003. Chap. 14. Voir aussi (b) O. Eisenstein "La méthode Hückel Etendue. Comment l'utiliser à bon escient." *Actualité Chimique* 7, 5-9 (1996).
- [3] C. Mealli ; D. M. Proserpio, *Journal of Chemical Education*, **67** 399 (1990)
- [4] Site internet G. Frapper, "*Travaux pratiques de maîtrise*", Université de Poitiers, http://labo.univ-poitiers.fr/yargla/cqa/cacao_run.html, 2004.
- [5] (a) R. Hoffmann « *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures* » VCH, New York, 1988. (b) Le site du groupe de R. Hoffmann comprend une liste de ses publications (1956-2005) : http://hamiltonian.chem.cornell.edu/roald_pub1.html. Plus de 400 articles illustrent l'efficacité de la « simple » méthode EHT pour la compréhension de la liaison chimique sous toutes ses formes !

Annexe III.F. Détail des calculs de l'énergie d'adsorption du dihydrogène sur M@graphène.

Détail des résultats du calcul de l'énergie d'adsorption. L'énergie du graphène 4x4 optimisé est de -295,602 eV, celle du dihydrogène isolé (dans une boîte de 10x10x10 Å) est de -6,789 eV. Toutes les valeurs sont obtenues pour un jeu de 25 points k définis par une grille M&P de 9x9x1.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
E_M	-1,875	-2,263	-3,447	-5,268	-4,856	-2,811	-1,395	-0,586
$E_{M@surface}$	-298,987	-299,600	-300,142	-301,036	-300,604	-299,620	-298,589	-297,739
$E_{H_2@M@surface (D)}$	-306,852	-307,192	-307,649	-308,324	-308,064	-307,167	-306,463	^a
$E_{H_2@M@surface (K)}$	-305,935	-306,795	-307,710	-308,247	^a	-307,174	-306,583	-305,911
$E_{ads. H_2 (D)}$	-1,076	-0,803	-0,719	-0,500	-0,671	-0,758	-1,085	^a
$E_{ads. H_2 (K)}$	-0,158	-0,407	-0,779	-0,423	^a	-0,765	-1,204	-1,383

^aMn n'est pas localisé en **K** et Ni en **D**.

L'énergie du métal isolé, E_M , est obtenue par la méthode mentionnée à l'Annexe III.A, celle du système M@surface à l'Annexe III.B. L'énergie du système $H_2@M@surface$ est obtenue en utilisant le même fichier INCAR que dans l'Annexe III.B.

RÉSUMÉ :

Deux thématiques sont développées dans la présente thèse. Tout d'abord, des surfaces de molybdène nues et carburées sont étudiées à l'aide de calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité – DFT – appliquée aux systèmes périodiques. Les propriétés électroniques et structurales des surfaces 100, 110 et 111 du molybdène cristallin et p(1x1)-C, c(2x2)-C et c(3√2x√2)R45°-C Mo(100), p(4x4)-C Mo(110) et p(6x1)-C Mo(111) sont déterminées. L'activité de la surface p(4x4)-C Mo(110) vis-à-vis de l'adsorption de CO est abordée par la détermination des modes de vibration du monoxyde de carbone coordonné à divers sites de surface. Le modèle de surface proposé est validé par une comparaison des données expérimentales et théoriques.

L'étude de la fonctionnalisation de surfaces carbonées - graphite et nanotube (8,0) - par un atome de métal de transition est réalisée par des calculs DFT. Il est déterminé que les atomes de Cr, Mn et Cu sont physisorbés alors que les autres atomes de la série 3d sont chimisorbés. L'occupation de l'orbitale 4s pour Cr, Mn et Cu conduit à une répulsion métal-surface, quelque soit la courbure du plan graphitique. Les surfaces d'énergie potentielle sont déterminées pour évaluer les barrières de diffusion. Sc, Ti, Fe et Co sont les métaux susceptibles d'être isolés en surface. Les autres diffusent (formation d'aggrégats). Le magnétisme, l'énergie d'adsorption et la structure géométrique sont analysés à l'aide de l'étude des densités d'états, des charges de Bader et de diagrammes orbitales de molécules organométalliques modèles.

Finalement, l'activation du dihydrogène par un métal 3d de surface est étudiée. Des complexes dihydrides et d'hydrogène moléculaire sont localisés en surface. La faible élévation de la liaison σ_{HH} est observée préférentiellement pour Fe, Co et Ni tandis que la rupture de la liaison apparaît pour Sc, Ti et V. La saturation de certains métaux par adsorption de plusieurs molécules d'hydrogène est entreprise. Il est montré que ces matériaux hypothétiques pourraient stocker l'hydrogène.

La création d'un cluster d'ordinateurs pour le calcul numérique est présentée. L'originalité consiste à utiliser des ordinateurs dédiés à l'enseignement et utilisables en dehors de ces périodes.

MOTS-CLEFS :

Fonctionnelle de la densité, DFT, chimie théorique, modélisation, Systèmes périodiques, Surfaces, Molybdène, Carbures de molybdène, Chimisorption, CO, H₂, catalyse, Fréquences de vibration, Graphite, Graphène, Nanotube, Fonctionnalisation, Métaux 3d, diffusion, complexes d'hydrogène moléculaire, analyse orbitale, Stockage d'hydrogène.

ADRESSE DU LABORATOIRE :

Groupe de Chimie Quantique ; LACCO, UMR6503
Université de Poitiers
40, Av. du recteur Pineau
86022 Poitiers Cedex, FRANCE
