



HAL
open science

Solides et interfaces : des outils de modélisation et d'analyse de la complexité en matière condensée

Jean-Sébastien Filhol

► To cite this version:

Jean-Sébastien Filhol. Solides et interfaces : des outils de modélisation et d'analyse de la complexité en matière condensée. Chimie théorique et/ou physique. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2010. tel-01054331

HAL Id: tel-01054331

<https://theses.hal.science/tel-01054331>

Submitted on 6 Aug 2014

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.

UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANQUEDOC

Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches

Solides et Interfaces :
des Outils de Modélisation et d'Analyse
de la Complexité en Matière
Condensée

Présenté et soutenu publiquement

par

Dr. Jean-Sébastien Filhol

à Montpellier, le 14 Octobre 2010

Jury

| | | |
|-------------------------|-----------------------------|------------|
| Pr Xavier Assfeld, | Université de Nancy I, | Rapporteur |
| Dr Xavier Blase, | Université Grenoble I, | Rapporteur |
| Pr Jean-Marie Tarascon, | Université de Picardie, | Rapporteur |
| Pr Christophe Iung, | Université Montpellier 2, | Examineur |
| Pr Romuald Poteau, | Université de Toulouse III, | Examineur |

Table des Matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction | 7 |
| Chapitre I : Détermination de Surfaces Complexes et Analyse de leurs Propriétés | 9 |
| I Introduction | 9 |
| II Particularité des surfaces | 9 |
| <i>A) Electronique</i> | 10 |
| <i>B) Contrainte</i> | 11 |
| <i>C) Reconstruction</i> | 12 |
| III Méthodes de détermination de surfaces complexes | 12 |
| <i>A) Estimation des contraintes locales</i> | 12 |
| <i>B) Diagramme de stabilité/ phase</i> | 13 |
| <i>C) Comparaison avec l'expérience</i> | 14 |
| IV Adsorption et réactivité | 15 |
| <i>A) Introduction</i> | 15 |
| <i>B) Réactivité des surfaces métalliques</i> | 16 |
| a) Réactivité générale | 16 |
| b) Adsorptions de molécules simples sur les surfaces | 18 |
| 1) Adsorption de l'éthylène | 18 |
| 2) Adsorption de l'eau | 18 |
| c) Modification du site d'adsorption | 20 |
| 1) Adsorption de l'éthylène sur Pt : interaction $\pi-2e-$ | 20 |
| 2) Adsorption de l'eau : interaction $\sigma-4e-$ | 20 |
| 3) Compétition $4 e- Vs. 2 e-$: le cas CO | 21 |
| <i>C) Modification de la réactivité d'une surface</i> | 23 |
| a) Introduction | 23 |
| b) Interprétation orbitalaire | 23 |
| c) Comparaison théorie expérience | 25 |
| d) Perspective sur la réactivité | 26 |
| V Conclusion et perspectives | 26 |
| VI Bibliographie du Chapitre I | 27 |
| Chapitre II : Modélisation des Systèmes et des Effets Electrochimiques | 29 |
| I Introduction | 29 |
| II Les systèmes massifs | 29 |
| III Le graphite: étude d'un matériau d'électrode | 30 |
| <i>A) Introduction</i> | 30 |
| <i>B) Structure électronique du graphite/effet du Lithium</i> | 32 |
| <i>C) Comparaison théorie /expérience : formalisme massique électrochimique</i> | 34 |
| <i>D) Maîtrise du bruit numérique : méthode de double référence</i> | 36 |
| <i>E) Modèle de température finie</i> | 38 |
| a) Contribution thermique à l'enthalpie | 38 |
| b) Entropie | 38 |
| 1) Entropie vibrationnelle | 39 |
| 2) Entropie configurationnelle | 39 |
| 3) Méthode de calcul | 39 |

| | |
|--|----|
| <i>F) Détermination d'un terme d'entropie configurationnelle dans les Li_xC_6</i> | 40 |
| <i>G) Détermination du diagramme de phase</i> | 45 |
| <i>H) Conclusion</i> | 46 |
| IV Concepts impliqués dans les interfaces électrochimiques | 47 |
| <i>A) Introduction</i> | 47 |
| <i>B) L'électrochimie aux interfaces: point de vue d'un théoricien</i> | 47 |
| <i>C) Différentes contributions capacitives</i> | 49 |
| a) Terme Surface-ion | 49 |
| b) Terme électromécanique | 50 |
| c) Terme intrinsèque | 50 |
| <i>D) compétition entre termes capacitifs</i> | 50 |
| V Modélisation des surfaces électrochimiques | 51 |
| <i>A) Introduction</i> | 51 |
| <i>B) Modélisation électrochimique en approche périodique</i> | 51 |
| a) Modèle | 51 |
| b) Correction de l'énergie du système | 52 |
| c) Modification du potentiel électrochimique de la surface | 53 |
| <i>C) Etude de la stabilité de CO/Pt(111)</i> | 53 |
| a) Introduction | 53 |
| b) Diagramme de phase | 53 |
| c) Effet Stark vibrationnel | 55 |
| d) Effets électroniques Vs. effets mécaniques | 55 |
| <i>D) Interface Pd-eau (monocouche)</i> | 57 |
| a) Structure des interfaces eau-Pd(111) | 57 |
| b) Diagramme de phase | 57 |
| c) Interprétation orbitalaire des effets électrochimiques | 58 |
| 1) Adsorption oxydative de l'eau | 58 |
| 2) Diagramme d'orbitales ; molécule d'eau parallèle à la surface | 59 |
| 3) Adsorption réductrice de l'eau H_{down} | 60 |
| 4) Diagramme d'orbitales ; molécule d'eau H_{down} | 60 |
| <i>E) Electrochimie à l'interface Pd-eau (glace)</i> | 61 |
| a) Instabilité de la glace en potentiel | 61 |
| b) Diagramme de phase de l'interface Pd-glace | 62 |
| VI Perspectives | 64 |
| <i>A) Systèmes électrochimiques & Méthodologie</i> | 64 |
| <i>B) Extension des modèles électrochimiques de surface</i> | 64 |
| VII Annexe : lien électrochimie/dureté chimique | 65 |
| <i>A) Détermination de la capacitance d'un moléculaire/d'une surface</i> | 65 |
| a) Cas d'un système chargé | 65 |
| 1) Développement général | 65 |
| 2) Cas à charge variable (potentiel non constant) | 65 |
| 3) Cas à potentiel chimique constant | 66 |
| 4) Expression des grandeurs électrochimiques | 66 |
| b) Cas d'une interface électrochimique | 68 |
| 1) Dépendances électrochimiques | 68 |
| 2) Relaxation structurelle induite par la charge | 71 |
| 3) Energie du système relaxé | 71 |
| 4) Expression de la capacitance électrochimique | 72 |
| VIII Bibliographie du Chapitre II | 73 |

| | |
|--|------------|
| Chapitre III : Polymorphisme, Polychromisme et Polymères | 75 |
| I Introduction | 75 |
| II Les Polydiacétylènes | 76 |
| III Modélisation des propriétés des PDA | 77 |
| <i>A) Méthodologie</i> | 77 |
| <i>B) Choix du modèle</i> | 78 |
| <i>C) Propriétés électroniques</i> | 80 |
| <i>D) Effets spectroscopiques</i> | 81 |
| a) Spectre vibrationnel | 81 |
| b) Spectre RMN | 82 |
| c) Spectre optique | 82 |
| <i>E) Conclusion</i> | 83 |
| IV Etude d'un système expérimental : le poly-THD | 83 |
| <i>A) Structures</i> | 84 |
| <i>B) Propriétés</i> | 84 |
| V Conclusion et perspectives | 86 |
| VI Bibliographie du Chapitre III | 89 |
| | |
| Chapitre IV: Didactique des Travaux Pratiques de Chimie : L'Expérience Chimie Magique | 91 |
| I Introduction | 91 |
| II Bilan | 91 |
| III Chimie Science magique | 92 |
| <i>A) Des sujets innovants et de haute technologie</i> | 92 |
| <i>B) Etre capable de rechercher l'information scientifique</i> | 92 |
| <i>C) Comprendre les conditions expérimentales</i> | 93 |
| <i>D) Apprendre à manipuler en sécurité</i> | 93 |
| <i>E) Apprendre à gérer un projet long en plusieurs étapes</i> | 93 |
| <i>F) Comprendre le lien entre structure et propriétés des matériaux</i> | 93 |
| <i>G) Apprendre de ses erreurs et échecs</i> | 94 |
| <i>H) Apprendre à modifier un protocole expérimental et aller vers la recherche</i> | 94 |
| <i>I) Savoir communiquer</i> | 94 |
| <i>J) Etre évalué</i> | 94 |
| IV Lier la recherche et l'enseignement | 95 |
| V Vulgarisation | 95 |
| VI Conclusion | 96 |
| VII Bibliographie du Chapitre IV | 97 |
| | |
| Conclusion générale | 99 |
| | |
| Curriculum Vitae | 103 |

Introduction

Les dernières décennies ont vu le développement et la maîtrise expérimentale d'objets complexes. En matière condensée, cette complexité peut être liée à la taille du système considéré en particulier pour l'étude des dépôts et reconstructions de surface, les structures des défauts dans les semi-conducteurs, les dislocations etc... Mais, la taille n'est pas la seule variable à prendre en compte. Ainsi, pour de « petits » systèmes nanoscopiques, la modification de position de quelques atomes peut complètement modifier les propriétés observées ; la multiplication des types de liaisons chimiques et d'interfaces présentes (matériaux hybrides, interfaces multiples...) ou encore d'effets quantiques (électronique, dopage, cohérence quantique) peut conduire aussi à des effets complexes à analyser. De plus, si la géométrie des systèmes est importante souvent ce sont leurs propriétés qui sont la variable d'intérêt. Or expérimentalement, la complexité d'analyse des propriétés va souvent de pair avec la complexité structurelle: plus les systèmes sont compliqués, plus les spectres associés deviennent difficiles à attribuer (Raman, Ir, UV-visible, RMN,...), plus les grandeurs enthalpiques/entropiques/électrochimiques en fonction des grandeurs appliquées (T, P, potentiel électrochimique, etc.) deviennent difficiles à extraire et à interpréter...

En parallèle, l'augmentation exponentielle de la puissance de calcul des ordinateurs et le développement de méthodes de simulation de plus en plus performantes ont permis un développement sans précédent des méthodes de modélisation de la matière condensée.

Il y seulement 20 ans, seuls des systèmes comprenant quelques atomes légers pouvaient être calculés de manière *ab initio*, avec des précisions médiocres pour les systèmes atypiques (par exemple pour la modélisation des surfaces). Actuellement, les systèmes modélisés à ce niveau contiennent des dizaines, des centaines et bientôt des milliers d'atomes; la précision a été grandement améliorée grâce aux perfectionnements théoriques apportés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ceci permet de dépasser les systèmes simples, d'aborder des systèmes aussi complexes (ou presque) que ceux étudiés expérimentalement et d'aider à comprendre leurs propriétés, en particulier dans les cas difficiles pour l'expérience. Aussi, ma recherche s'est orientée depuis ma thèse de doctorat vers la modélisation de ces systèmes condensés complexes en taille, nature et propriétés.

L'étude de cette complexité s'est portée depuis mon doctorat sur les aspects structurels avec la détermination de grandes reconstructions de surface, des géométries des sites d'adsorption moléculaires ou encore la détermination de défauts dans les semi-conducteurs. Mais, la détermination

de structures ne sert à rien si elles sont trop instables pour être formées. Ainsi la dépendance aux conditions de température, de pression ou encore de champ (électrique appliqué) doit être prise en compte dans les simulations, mais peut être, elle-même, fort complexe. Nous verrons en particulier comment ces paramètres imposés peuvent être introduits dans les modélisations pour obtenir des conditions réalistes. Il est alors possible de déterminer le diagramme de phase associé à une famille de structure en fonction de ces paramètres appliqués (taux de couverture, pression, température, potentiel électrochimique...)

Une fois les structures stables déterminées, il faut en extraire leurs propriétés (vibrationnelles, optiques, RMN, catalytiques, etc.). Ces propriétés sont alors d'autant plus complexes à obtenir que le système est étendu et possède de nombreux degrés de liberté : il faut alors utiliser des moyens spécifiques de modélisation.

Finalement, la plus grande complexité que peut rencontrer un enseignant-chercheur n'est pas forcément au laboratoire de recherche, mais souvent dans son enseignement. Aussi, en plus des charges statutaires d'enseignement et des responsabilités administratives, j'ai tenu à m'impliquer dans des recherches en didactique de la chimie pour adapter l'enseignement aux fortes évolutions des méthodes en sciences de l'éducation. Pour cela, j'ai participé à l'élaboration d'un enseignement de « Chimie Science Magique » de manière à mettre en œuvre une nouvelle manière de faire les travaux pratiques de chimie.

L'ensemble de ces projets de recherches est basé sur des collaborations locales, nationales et internationales, rassemblant des théoriciens et des expérimentateurs. Ces travaux sont entre autre financés par l'agence nationale de la recherche (ANR), par des projets locaux de l'Université Montpellier 2 et ont reçu des allocations d'heures de calcul sur les ressources nationales (IDRIS et CINES) mais aussi européennes au travers de projets DARI. Ces collaborations sont précisées dans chacune des différentes sections de ce mémoire. Un curriculum détaillé, regroupant l'essentiel de ma production scientifique est également donné à la fin de ce mémoire.

Chapitre I

Détermination de Surfaces Complexes et Analyse de leurs Propriétés

I Introduction

Les surfaces et interfaces interviennent dans de nombreuses problématiques comme la catalyse hétérogène, l'électrochimie, la corrosion, etc. Mais, la modélisation des surfaces et interfaces reste un réel défi pour les calculs de chimie quantique et un point crucial dans la compréhension de nombreuses propriétés expérimentales: en général, la quantité accessible d'informations expérimentales sur les interfaces est beaucoup plus faible que pour les systèmes massifs du fait du faible nombre d'atomes mis en jeu par rapport à la masse. De plus, ces surfaces peuvent être fortement modifiées par les conditions expérimentales (température, contrainte, adsorption de molécules, reconstruction...). Leur modélisation par des méthodes *ab initio* (et en particulier celles basées sur la DFT) est donc un moyen particulièrement efficace pour mieux les comprendre. J'ai acquis une grande partie de mes compétences dans ce type de modélisation au cours de ma thèse à l'ENS Lyon sous la direction de P. Sautet, et lors de mes deux années de contrat postdoctoral, au département d'ingénierie chimique de l'Université de Virginie (USA) avec le Pr. M. Neurock^{1,2}, et au département de physique de l'université d'Exeter (UK) avec le Pr. R. Jones³⁻⁶.

Lors de mon parcours de recherche initial, j'ai pu montrer, grâce à l'utilisation de méthodes de la chimie quantique, mais aussi au développement de nouvelles méthodologies, qu'il est possible de déterminer ou même de prédire la structure des surfaces et interfaces,⁷⁻⁹ leurs propriétés énergétiques^{8,10} (tension de surface, énergie d'adsorption, etc.), mécaniques¹¹ (contrainte, stress, etc.), spectroscopiques (spectres vibrationnels¹⁰...) ainsi que leur réactivité en particulier catalytique¹².

II Particularité des surfaces

Les surfaces sont le cas le plus simple d'interface entre un solide massif et le vide. Pour les surfaces isolantes ou semi-conductrices, les propriétés de la surface sont très proches de celles obtenues pour une macromolécule classique avec des propriétés chimiques liées aux fonctions chimiques présentes localement¹³. Les modifications de la structure électronique de la surface restent alors essentiellement localisées, les effets à longue portée correspondant à des effets de charge ou de polarisation induits par la modification des répartitions de charge locale. La réactivité peut donc être décrite simplement par des approches locales¹⁴ éventuellement modulées par le champ électrique

produit par les autres fonctions présentes. Par contre, pour les surfaces métalliques, c'est l'ensemble de la structure électronique de la surface qui est modifiée, ce qui conduit à une réactivité spécifique.

Pour un isolant, comme pour une molécule, lors d'une interaction chimique, les bandes concernées par la réactivité vont être fortement modifiées, mais l'occupation des bandes et le nombre total de bandes occupées vont rester constants. Dans le cas des surfaces métalliques, les bandes peuvent avoir des occupations électroniques fractionnaires qui peuvent de plus être modifiées au cours de la réaction.

A) Electronique

Le fait que les atomes de surfaces se retrouvent avec une coordinance réduite impacte sur leurs propriétés électroniques. On se retrouve alors avec deux types possibles d'états électroniques. Le premier est un état résonnant avec les états électroniques de la masse et le second conduit à des états isolés disjoints des états de la masse. La surface d'un isolant peut alors devenir conductrice si les états isolés forment des bandes de surface partiellement remplies au niveau de Fermi : ce cas se rencontre en particulier pour les surfaces conductrices de nombreux oxydes isolants dans la masse.

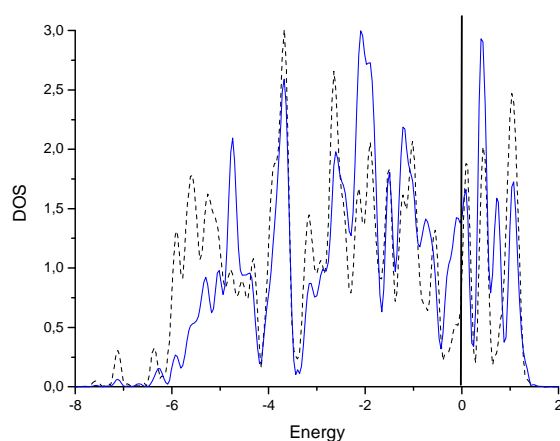


Fig. 1 : Densité d'états projetée sur des atomes de Ru massique (pointillé) et de surface Ru(0001) (trait plein).

Dans le cas des métaux de transition, la diminution de la coordinance des atomes de surface s'accompagne d'une contraction de la densité d'états (DOS) des atomes de surfaces par rapport à ceux de la masse (voir Fig. 1). Cet effet est particulièrement marqué pour les bandes associées aux orbitales atomiques d_{z^2} , d_{xz} et d_{yz} des atomes de surface, pour des raisons de symétrie. Cette contraction globale conduit un certain nombre d'états à franchir le niveau de Fermi : dans le cas du Ru présenté Fig. 2, où la bande d_{z^2} est au $4/5^{\text{ième}}$ pleine, la contraction liée à la création de la surface, induit le passage de niveaux vacants en-dessous du niveau de Fermi. La bande se charge alors et se déplace vers les plus hautes énergies, ce qui par un effet de rétroaction limite la charge de la bande et piège une partie des états au niveau de Fermi. Cela se traduit dans le cas du Ru, par une diminution de la DOS (densité d'états) en bas de bande d_{z^2} et une augmentation des états d_{z^2} , d_{xz} et d_{yz} près du niveau de Fermi. La

prise en compte de l'auto-cohérence des champs (i.e. de l'évolution des énergies des bandes en fonction de leur charge) est donc un effet essentiel pour modéliser la réactivité des surfaces métalliques.

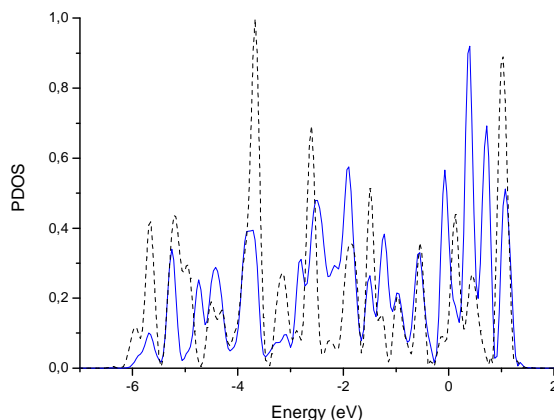


Fig. 2 : Densité d'états projetée sur les OA d_{z^2} des atomes de surface Ru(0001) (trait plein) et massifs (trait pointillé).

La surface possède alors des états électroniques, près du niveau de Fermi, de bonne symétrie pour interagir avec les orbitales d'une molécule. Les surfaces métalliques sont donc très réactives vis-à-vis de l'absorption de nombreuses molécules, inertes en phase gaz (comme par exemple le diazote).

B) Contrainte

La diminution de coordination des atomes de surface entraîne une réorganisation des liaisons restantes qui se traduit par un renforcement de celles-ci. Dans le cas du Ru, les bandes d_{z^2} , d_{xz} et d_{yz} absorbent une partie des électrons en provenance des orbitales anti-liantes des bandes $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} . Les atomes de surface se retrouvent donc plus fortement liés entre eux, ce qui induit une tendance générale de la surface à se contracter et à adopter un paramètre de maille (perpendiculaire à la surface) inférieur à celui de la masse¹⁵. Dans le cas d'un dépôt épitaxial parfait d'un second type d'atome, cette contrainte peut être en compression ou tension en fonction (de la taille) des atomes déposés¹⁶. Sous cette contrainte, la surface va alors rester inchangée ou voir sa géométrie évoluer pour minimiser son énergie de déformation. Aussi, il est nécessaire déterminer la contrainte résiduelle en fonction de la déformation subie par la surface de manière à prévoir son évolution : nous avons donc développé une méthode permettant l'évaluation *ab initio* de ces paramètres¹¹. Nous avons montré que dans le cas de dépôts épitaxiaux hétéronucléaires, la contrainte apparente de la surface pouvait être fortement amoindrie jouant ainsi un rôle stabilisant.

C) Reconstruction

Un moyen de compenser cette sous-coordination, dans les cas où la contrainte de surface est grande, se trouve dans la modification géométrique de la surface. En effet, s'il existe une déformation

de cette surface qui permet de diminuer la contrainte ou d'augmenter la coordination de ces atomes, une reconstruction de la surface peut alors se produire¹⁷. Par exemple, les reconstructions Si(111)-(7X7)¹⁸ permettent aux Si de surface d'augmenter leur coordinance moyenne en réorganisant les liaisons de 49 atomes de surface. Mais, ces reconstructions peuvent être non commensurables (étendue apériodique), impliquer des dizaines de couches d'atomes de sous-surface et sont donc fort complexes à traiter. Des méthodologies spécifiques sont nécessaires pour pouvoir les déterminer.

III Méthodes de détermination de surfaces complexes

Pour déterminer la structure d'une surface en particulier reconstruite en fonction d'un paramètre (pression, température, taux de couverture, etc.), un certain nombre de techniques doivent être mis en œuvre. La première est une méthode permettant de déterminer les contraintes élastiques présentes dans la surface.

A) Estimation des contraintes locales

Dans les surfaces métalliques, un élément qui explique les reconstructions est la contrainte des atomes de surface.^{15,19} Celle-ci peut être associée à des grandeurs caractéristiques. Nous avons montré qu'un atome de surface pouvait être caractérisé par un diamètre d'équilibre qui correspond à la distance que voudrait avoir cet atome s'il n'était pas lié aux atomes de la masse. Ce diamètre est différent (inférieur à celui) du paramètre massique. Cet écart donne une idée de l'amplitude géométrique de la déformation locale qui serait impliquée dans le cas d'une reconstruction. D'autre part, il est possible de définir une énergie de déformation élastique emmagasinée dans la surface du fait de la différence entre le paramètre massif et surfacique.¹¹ Si l'énergie gagnée par la relaxation de la contrainte élastique est supérieure au coût de la rupture de l'épitaxie parfaite, une reconstruction va avoir lieu.

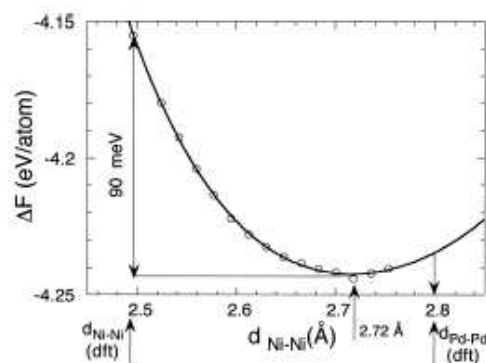


Fig. 3 : Evolution de l'énergie d'une monocouche de Pd déposée sur Ni(110) en fonction de la déformation.

Dans le cas d'un dépôt de Pd/Ni(110), cette méthode montre (voir Fig. 3) que le diamètre de surface de Pd est inférieur à celui de Pd massif de 0.08 Å et que la surface emmagasine une énergie de 90 meV par atome. Ces surfaces sont donc instables et doivent se reconstruire en permettant aux

atomes de Pd de surface de quitter le site d'épitaxie. A partir d'un modèle élastique simple, il est même possible d'estimer la taille de la reconstruction.

Aussi, à partir de ces informations, des reconstructions complexes utilisant la formation d'alliage de surface, de dislocation peuvent être calculées. Le problème pour l'ensemble de ces structures est alors de déterminer lesquelles sont stables.

B) Diagramme de stabilité/ phase

Il faut alors obtenir un diagramme de phase.²⁰ Ce diagramme de phase peut être réalisé en fonction d'un paramètre intensif (P, T, taux de couverture d'une espèce, etc.) cohérent avec les conditions expérimentales modélisées. Pour le construire, l'évolution de l'énergie en fonction du paramètre utilisé peut être obtenue directement à partir du logiciel de calcul (pression) ou extrapolée par des approches de physique statistique (température). Une fois ce diagramme construit, il est alors possible de connaître les structures les plus stables sur l'ensemble calculé.⁸ Ainsi, est présenté Fig. 4, le diagramme de phase de surfaces Pd/Ni(110) en fonction du taux de couverture réduit $\tau' = \tau + \frac{1}{\tau}$.

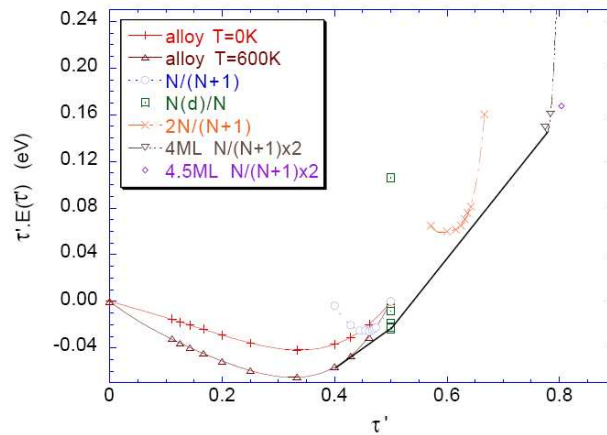


Fig. 4 : Evolution du potentiel chimique réduit du Pd en fonction du taux de couverture réduit. Les structures appartenant à l'enveloppe convexe de l'ensemble des structures sont les plus stables.

Sur l'ensemble des 40 structures calculées seules 10 structures sont stables. Parmi ces structures, la reconstruction 11x2 sur 7 couches atomiques faisant intervenir environ 200 atomes (voir Fig. 5) est présentée ci-dessous et met en lumière la complexité structurale qui est associée à ces surfaces.

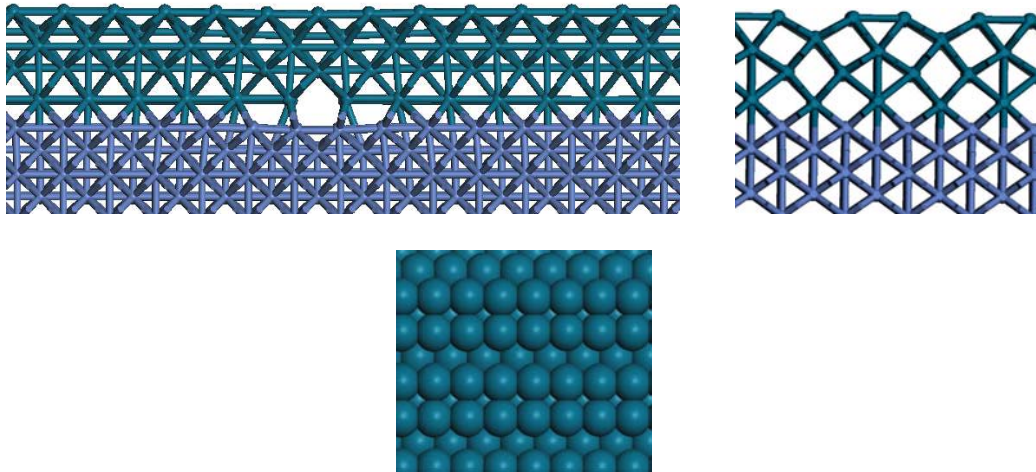


Fig. 5 : Structure d'un dépôt 11x2-Pd/Ni(110). Vues dans la direction $[1 -1 0]$, dans la direction $[001]$ et de dessus.

Cependant, si ce diagramme de stabilité permet d'obtenir les structures les plus stables pour un paramètre imposé parmi toutes celles calculées, il ne garantit pas que ces structures soient celles obtenues expérimentalement. Un certain savoir-faire et une connaissance profonde du système sont nécessaires pour obtenir des résultats raisonnables. Finalement, pour valider la pertinence de la modélisation, il faut pouvoir comparer les structures calculées à celles obtenues expérimentalement.

C) Comparaison avec l'expérience

La comparaison avec l'expérience pour une structure calculée en matière condensée est souvent très simple si l'on travaille avec des systèmes cristallins : il suffit de comparer le calcul à la structure obtenue par affinement du spectre de diffraction par les rayons X. Cependant, pour les surfaces, la technique est beaucoup plus complexe car les atomes de surfaces sont des milliards de fois moins nombreux que ceux de la masse du composé. Aussi, les méthodes de diffraction X usuelles sont aveugles à la structure des surfaces et ne distinguent que celle de la masse. Seules des méthodes expérimentales spécifiques comme la diffraction X aux petits angles permettent d'explorer leur structure, mais ne peuvent être mises en place que dans les grands équipements de recherches (synchrotrons) qui permettent d'avoir une intensité de rayons X suffisante. Mais, même dans le cas de la réalisation d'un diffractogramme de surface, la déduction de la géométrie reste beaucoup plus difficile. Aussi, pour déterminer une structure de surface, il peut être plus simple de déterminer sa structure par le calcul et de vérifier qu'elle conduit à un spectre de diffraction comparable à l'expérience.

Ainsi, le spectre de diffraction pour la surface reconstruite 11x2⁷ présentée au paragraphe précédent a été simulé et comparé à l'expérience (voir Fig. 6) avec un excellent accord.

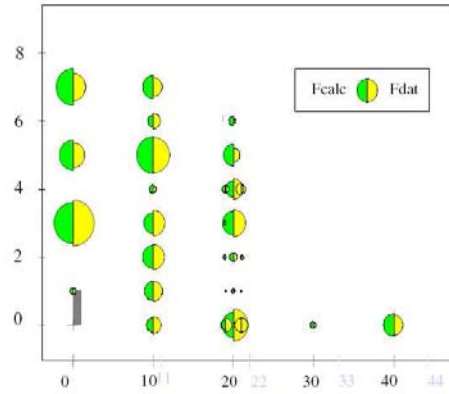


Fig. 6 : Comparaison entre le facteur de structure expérimental et celui obtenu à partir de la structure 11x2 calculée.

Pour valider ces structures, il est aussi possible de simuler différentes propriétés spectroscopiques (IR, Raman RMN) ou de microscopie tunnel (Scanning tunneling microscope: STM). Ainsi, sur la Figure 7, une simulation de l'image STM d'une surface 11x2 Pd/Ni(110) précédente est comparée à l'image expérimentale²¹. Elle correspond à une isosurface de la densité électronique au niveau de Fermi du métal (approche de Tersoff-Hamann²²). La comparaison entre propriétés calculées et expérimentales permet donc une validation précise de ces surfaces complexes.

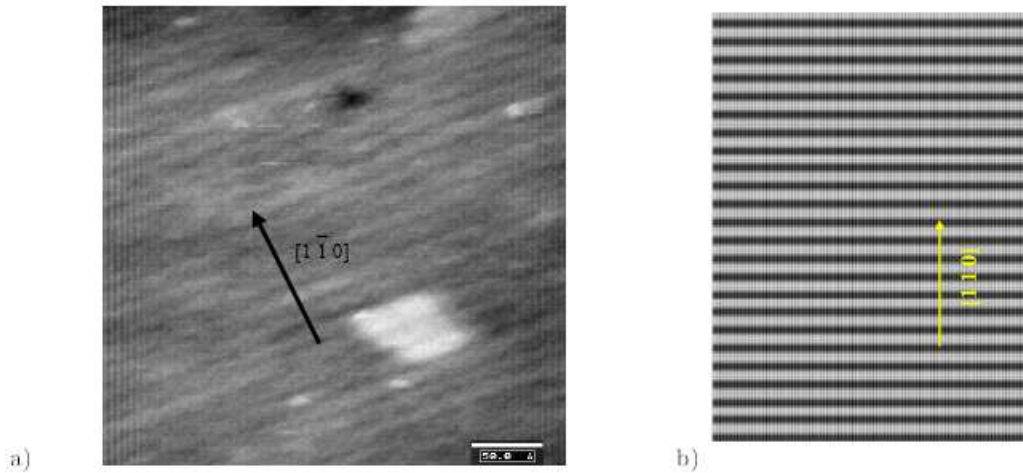


Fig. 7 : Image STM expérimentale (a) et simulée (b) d'une surface 4ML de Pd/Ni(110).

IV Adsorption et réactivité

A) Introduction

Un des principaux intérêts des surfaces métalliques est leurs propriétés en catalyse hétérogène. Elles catalysent des réactions très importantes pour l'industrie comme l'hydrogénation catalytique des alcènes (Pt, Pd, Ni), la formation de NH_3 (Fe, Os, U)... La recherche actuelle en catalyse hétérogène s'intéresse particulièrement aux composés bimétalliques²³⁻²⁵ formés d'un alliage ou du dépôt d'un

métal sur un autre pour améliorer les catalyseurs monométalliques actuels. Ainsi, les dépôts de Pd²⁶⁻²⁸ en particulier de 4 Monocouches (4 ML) sur une surface de Ni(110) possèdent une activité catalytique augmentée de plus de deux ordres de grandeur par rapport à la surface de Ni(110) seule (voir Fig. 8).

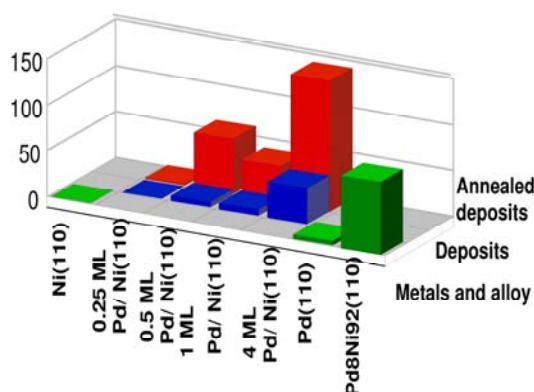


Fig. 8 : Activité catalytique de différentes surfaces pour l'hydrogénation des alcènes.

Le but de la chimie théorique est alors de modéliser cette augmentation de réactivité et de comprendre les raisons électroniques microscopiques pour éventuellement améliorer encore le catalyseur.

B) Réactivité des surfaces métalliques

Nous allons nous intéresser à l'adsorption de molécules simples (eau, éthylène et monoxyde carbone) qui sont des sondes classiques pour l'étude de l'adsorption sur les surfaces. Nous commencerons par un aperçu rapide de la réactivité particulière des surfaces métalliques par rapport aux molécules. Puis, nous rationaliserons les interactions orbitales dominant l'adsorption de ces molécules qui seront utilisées à la fois dans la fin de ce chapitre et dans le suivant.

a) Réactivité générale

Les surfaces métalliques sont des systèmes qui possèdent une réactivité assez différente des systèmes moléculaires classiques. D'une part, les notions de niveaux d'énergie discrets et d'orbitale moléculaires sont remplacées par celles de bande d'énergies (continuum d'états d'énergies) associées à des fonctions d'ondes de Bloch (continuum d'orbitales moléculaires). D'autre part, le dernier niveau occupé (niveau de Fermi) contrôle une grande partie des propriétés de la surface. Ceci induit plusieurs différences avec la réactivité moléculaire et rend a priori plus complexe (et intéressante) la compréhension des interactions adsorbat-surface:

- a) La théorie des orbitales frontières n'est plus directement valable du fait de la dégénérescence HOMO-LUMO pour le métal et de la présence au niveau de Fermi d'un continuum d'états énergétiquement très proches et pouvant être d'une nature orbitale très différente.

- b) L'occupation des bandes est contrôlée par le niveau de Fermi et non directement par le nombre d'électrons par maille. Cela conduit à des occupations fractionnaires de bandes contrairement au cas des isolants où les occupations sont entières.
- c) Les effets auto-cohérents sont très importants : par exemple, si au cours de la réaction, certains niveaux d'une bande passent au-dessus du niveau de Fermi (E_f), ils se vident de leurs électrons qui sont transférés dans d'autres bandes. Cependant, la diminution (entre autres) des répulsions électrons-électrons dans la bande considérée, causée par la perte d'électrons limite le passage de nouveaux niveaux au-dessus de E_f .

Les conséquences sont multiples. D'une part, contrairement au cas moléculaire, pour une surface, deux orbitales occupées peuvent interagir pour donner une interaction liante. En effet, si l'interaction est suffisamment forte, l'orbitale anti-liante obtenue peut passer au-dessus du niveau de Fermi et donc se vider. Les électrons de l'anti-liante sont transférés dans le reste du solide: il ne reste donc plus qu'une interaction liante résiduelle (voir Fig. 9).

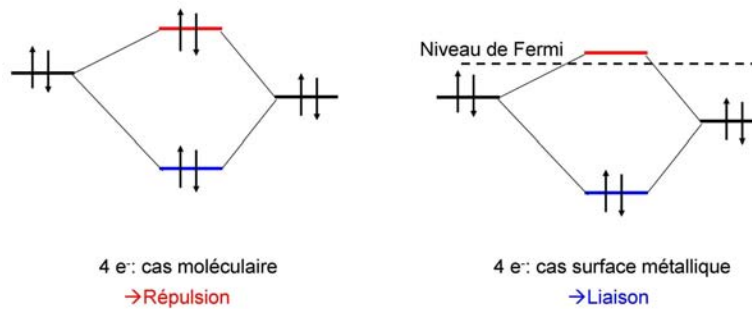


Fig. 9 : Comparaison des interactions $4e^-$ pour les molécules et les surfaces métalliques.

De la même manière, si deux orbitales vides interagissent suffisamment, l'orbitale moléculaire liante formée peut passer sous le niveau de Fermi et donc se remplir en donnant une interaction globalement liante (voir Fig. 10). Les possibilités de créer des liaisons sont donc démultipliées sur les surfaces, ce qui explique qu'elles sont capables d'adsorber (et d'activer) un grand nombre de molécules peu réactives (ex : N_2 , alcènes, alcanes etc ...)

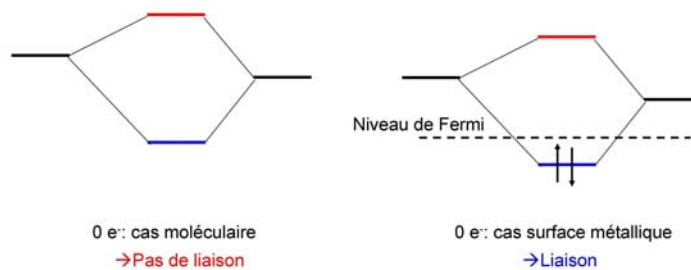


Fig. 10 : Comparaison des interactions $0e^-$ pour les molécules et les surfaces métalliques.

b) Adsorptions de molécules simples sur les surfaces

1) Adsorption de l'éthylène

La réactivité des surfaces métalliques est donc spécifique et conduit à une grande diversité dans les interactions possibles. Par exemple, l'adsorption d'une molécule d'éthylène sur Pt(111) est contrôlée par ses orbitales frontières π et π^* . Le système π est positionné sous la bande d du Pt alors que la π^* est proche du niveau de Fermi. Le Pt est un métal $5d^{10}$: il possède une bande d quasiment pleine (on négligera les effets de bande s). Avec des considérations de symétrie locale, on peut se limiter à deux types d'interactions entre les bandes du métal et la molécule d'éthylène adsorbée sur la surface (voir Fig. 11) :

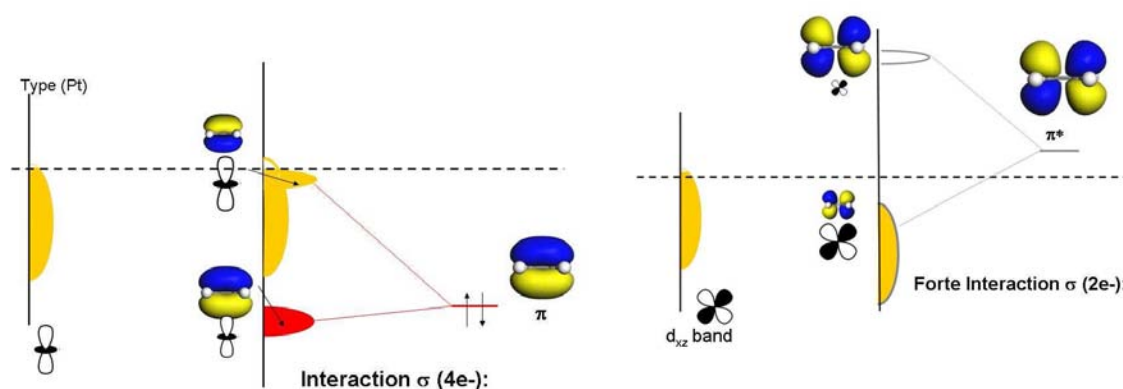


Fig. 11 : Schéma d'interaction de l'éthylène avec un métal d^{10} .

- l'interaction du système π plein avec la bande d_{z^2} quasi-pleine est de type $4e^--\sigma$. Comme le système π est profond en énergie, peu d'états passent au-dessus du niveau de E_F pour donner une contribution liante : cette interaction n'est donc que très faiblement liante.

- l'interaction majoritaire est de type $2e^--\sigma$ entre le système π^* vide de l'éthylène et la bande d_{xz} quasi pleine. Elle conduit à une interaction métal-éthylène très liante.

- l'adsorption de l'éthylène sur les métaux d^{10} est donc principalement liée à l'interaction $2e^--\sigma$ de l'OM π , mais les interactions $4e^--\sigma$ peuvent jouer un rôle non négligeable comme nous le verrons plus loin.

2) Adsorption de l'eau

Les OM de l'eau sont présentées sur la Fig. 12 a). Les différentes possibilités d'interactions entre les OM de l'eau en site Top (où la molécule d'eau se trouve au-dessus d'un atome de surface) et les bandes du métal (ici le Pd) peuvent être décomposées par symétrie en deux types.

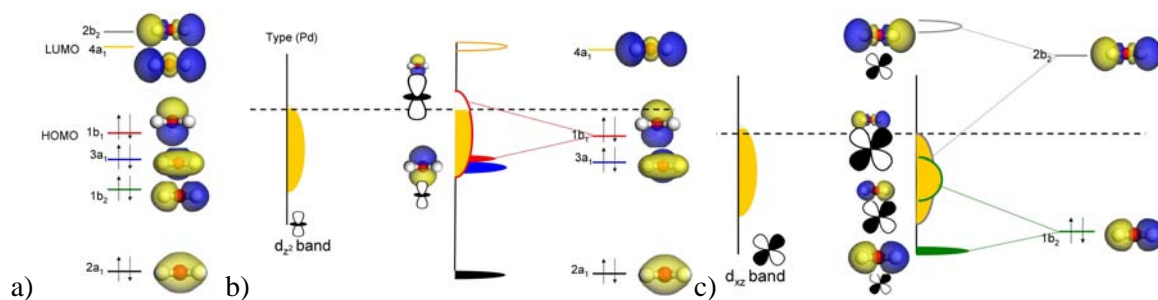


Fig. 12 : Schéma de l'interaction entre une surface (111) de platine et une molécule d'eau en site Top. a) Orbitales moléculaires de l'eau. b) Schéma d'interaction des interactions de type σ de l'eau avec la surface. c) Schéma d'interaction des interactions de type π de l'eau avec la surface.

La bande d_{z^2} peut interagir avec les OA de type a_1 et b_1 de l'eau avec une interaction de type σ ; la bande d_{xz} peut interagir avec les OM b_2 de l'eau avec une interaction de type π .

Dans le premier cas :

- L'OM $2a_1$ remplie est trop profonde énergétiquement et peut être considérée comme non-interagissante.
- L'OM $3a_1$ remplie a un recouvrement faible avec la d_{z^2} , conduisant à une interaction faible qui ne permet pas le passage d'états remplis de la bande d au-dessus du niveau de Fermi.
- L'OM $4a_1$ vide est haute en énergie et possède un recouvrement faible avec les d_{z^2} , donc l'interaction reste faible.
- Enfin, l'OM $1b_1$ remplie possède un fort recouvrement σ avec les d_{z^2} , et est proche du niveau de Fermi : elle induit une forte interaction avec la bande d_{z^2} , conduisant des niveaux d_{z^2} en interaction anti-liante avec l'OM $1b_1$ à passer au-dessus du niveau de Fermi et à se vider. Ceci conduit donc à une liaison globalement liante et dominée par l'interaction d_{z^2} - $1b_1$ de type $4e^-$ - σ liante.

Dans le second cas :

- L'interaction de la bande d_{xz} et de l'OM $1b_2$ est de type π et sa position énergétique par rapport au niveau de Fermi de la bande métallique est importante : cette interaction de type $4e^-$ est donc beaucoup plus faible que dans le cas d_{z^2} - $1b_1$, car très peu d'états remplis anti-liants passent au-dessus du niveau de Fermi, ce qui conduit à une contribution quasi non-liante.
- L'interaction de la bande d_{xz} et de l'OM $2b_1$ est une interaction $2e^-$ de type π , mais faible car le recouvrement entre les deux systèmes est faible et la distance énergétique grande.

L'interaction entre une surface d'un métal d^{10} et une molécule d'eau est donc contrôlée par l'interaction à $4e^-$ - d_{z^2} - $1b_1$ qui va influencer l'adsorption moléculaire.

c) Modification du site d'adsorption

La réactivité des surfaces intervient dans l'adsorption des molécules. Or, souvent les molécules possèdent un site d'adsorption spécifique sur une surface comme par exemple un site Top (au-dessus d'un atome de surface), Bridge (pontant deux atomes de surface) ou Hollow (dans un site ternaire). Le site d'adsorption le plus stable dépend des différences d'interactions électroniques métal-molécule.

1) Adsorption de l'éthylène sur Pt : interaction $\pi-2e^-$

Nous pouvons utiliser les résultats précédents pour comprendre comment ce site peut être déterminé dans le cas simple de la molécule d'éthylène en interaction avec une surface de métal à couche d quasi-pleine.

L'interaction de l'éthylène avec un métal d^{10} est dominée par l'interaction $2e^-$. La fig. 13 compare les interactions de l'éthylène avec deux sites d'adsorption (top et bridge) différents.

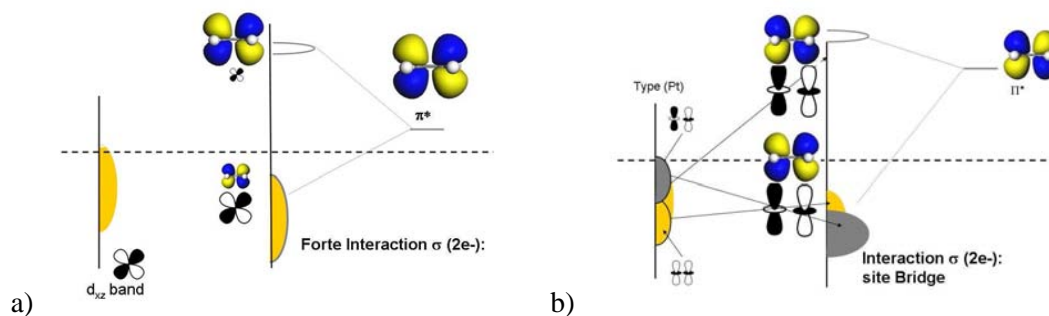


Fig. 13 : a) Schéma d'interaction dans un site Top. b) Schéma d'interaction dans un site Bridge.

L'interaction dans un site bridge du système π^* de l'éthylène se fait avec les combinaisons anti-liantes $d_{z^2}-d_{z^2}$ de deux atomes métalliques voisins. Ces états se trouvent majoritairement dans le haut de bande d_{z^2} , alors que le bas de bande est dominé par les interactions liantes $d_{z^2}-d_{z^2}$. Par comparaison avec le site d'adsorption Top où l'interaction se fait avec toute la bande, l'interaction dans le site Bridge est plus importante (du fait de la plus grande proximité énergétique) conduisant à une interaction $2e^-$ liante plus forte, par une stabilisation importante des niveaux liants métal-éthylène. D'une manière générale, une molécule dont les interactions avec un métal d à couche quasi-pleine sont dominées par les interactions $\pi-2e^-$ aura tendance à préférer un site Bridge devant un site Top.

2) Adsorption de l'eau : interaction $\sigma-4e^-$

L'adsorption de l'eau sur Pt est contrôlée par l'interaction $d-1b_1$. Aussi, il suffit de trouver le site qui maximise cette interaction pour déterminer le site d'adsorption le plus stable.

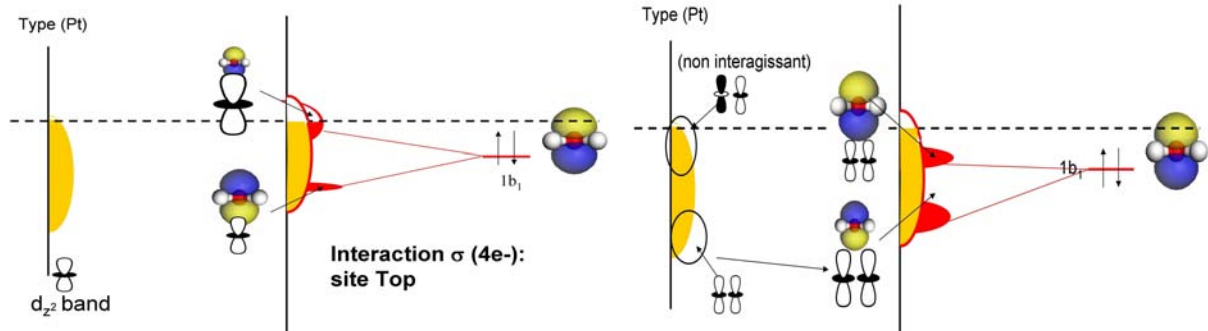


Fig. 14 : Schéma de l'interaction dominante $\sigma(4e^-)$ pour l'adsorption d'eau sur Pt pour un site Top (gauche) et un site Bridge (à droite).

Contrairement au site Top étudié précédemment, où l'OM $1b_1$ interagit avec l'ensemble des niveaux de la bande d_{z^2} , dans le site Bridge, l'OM $1b_1$ de l'eau va interagir avec les combinaisons en phase des OA d_{z^2} d'atomes adjacents (et en opposition de phase pour les d_{xz}) (voir Fig. 14). Or ces combinaisons en phase d'orbitales d ont un caractère liant et correspondent donc plutôt à des niveaux situés en bas de bande. Aussi, l'interaction de la $1b_1$ avec le bas de bande d n'est pas suffisante pour faire passer de nombreux niveaux au-dessus du niveau de Fermi.

L'interaction est alors moins liante que dans le cas Top. Le site d'adsorption le plus favorable pour l'eau est le site Top.

3) Compétition $4e^-$ Vs. $2e^-$: le cas CO

De manière générale, dans le cas d'un métal d^{10} (Pt, Pd), le site d'adsorption Top sera favorisé lorsque l'interaction dominante sera avec une OM pleine de type $\sigma-4e^-$, alors que dans le cas d'une interaction majoritaire de type $\pi-2e^-$ le site Bridge (ou Hollow) sera favorisé.

D'autre cas, comme CO/Pt sont difficiles à déterminer car les contributions des systèmes σ et π^* sont proches ne permettant pas de conclure directement sur le site d'adsorption.

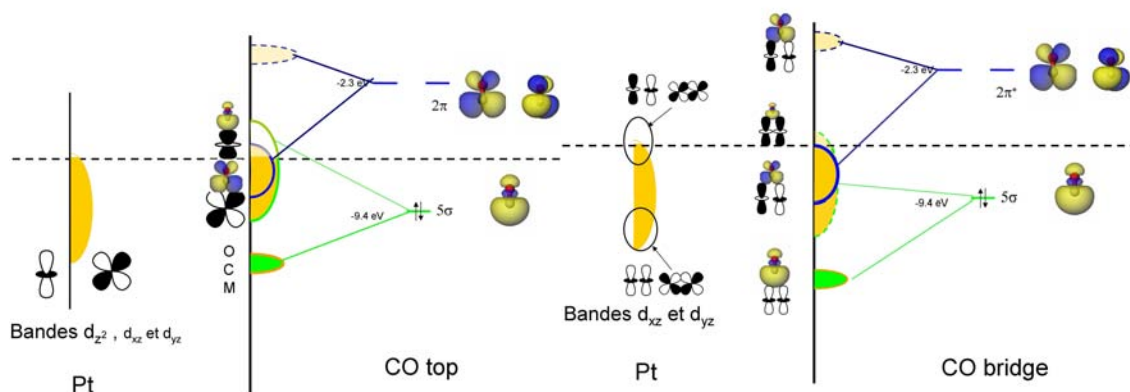


Fig. 15 : Schéma de l'interaction pour l'adsorption de CO sur Pt pour un site Top (gauche) et un site Bridge (à droite).

En effet, pour CO les interactions à $\pi-2e^-$ et à $\sigma-4e^-$ (voir Fig. 15) sont du même ordre de grandeur. Aussi, pour le Pt, la différence d'énergie entre ces sites est relativement faible et il est difficile de prédire par le calcul le site Top observé expérimentalement. Par contre, on tendra vers un site Bridge ou Hollow si la position du niveau de Fermi monte de manière à favoriser les interactions à $2e^-$. Dans le cas des métaux d^{10} , cela se produit lorsque l'on monte dans une colonne de la classification périodique du Pt au Ni où le travail de sortie (i.e. la position absolue du niveau de Fermi par rapport au vide pour la surface considérée) diminue : effectivement CO est stable en site Hollow sur Ni et Pd.

L'évolution dans une ligne est plus difficile à prédire, car à la fois la position du niveau de Fermi et les types d'interactions changent. Par exemple, pour une surface de Co(111), à la fois la position du niveau de Fermi est modifiée (elle augmente par rapport à celle de Ni(111)) et les types d'interactions sont différentes avec l'apparition entre autres d'interactions $0-e^-$ fortes.

Si l'énergie d'adsorption de CO est difficile à obtenir à partir de ces diagrammes, les modifications des fréquences de vibration de CO sont importantes sur ces différents sites. En effet, dans le cas d'un site Top, l'interaction dominante à $4e^-$ met en jeu l'orbitale 5σ de CO qui est non liante pour la liaison C-O alors que l'interaction secondaire $2e^-$ avec l'OM 2π est anti-liante. Ceci induit un affaiblissement modéré de la liaison CO sur le site Top par rapport au CO gaz. Sur le site Bridge, c'est l'interaction $2e^-$ avec l'OM 2π qui est majoritaire et conduit à un affaiblissement de la liaison C-O plus important. Ceci est en accord avec les résultats vibrationnels expérimentaux présentés dans le tableau 1.

| | CO _(gaz) | CO/Pt(111) Top | CO/Pt(111) Bridge | CO/Pt(111) Hollow |
|-------------------------------|---------------------|-------------------|----------------------|----------------------|
| Fréquence (cm ⁻¹) | 2143 | 2072 | 1883 | 1790 |

Tab. 1 Evolution des fréquences d'élongation CO en fonction du site d'adsorption.

La diminution de la fréquence d'élongation CO de CO(gaz), CO(Top) à CO(Bridge) puis CO(Hollow) est cohérente avec l'affaiblissement de la liaison C-O induite par l'augmentation des interactions $\pi-2e^-$. Cet effet est identique pour l'adsorption de l'éthylène sur Pd(110), ce qui nous a permis de réattribuer le spectre vibrationnel¹⁰ de surface qui avait été improprement attribué précédemment,²⁹⁻³¹ en fonction de la quantité d'hydrogène adsorbée.

Note : la DFT ne donne généralement pas le site observé expérimentalement (Top) sur les surfaces de Pt(111), mais donne les sites Hollow puis Bridge comme plus stables. La DFT a tendance à sous-estimer le gap $\pi-\pi^*$,^{32,33} ce qui induit artificiellement une augmentation de l'interaction $\pi-2e^-$ car la π^* se retrouve artificiellement trop proche du niveau de Fermi de la surface de Pt. Comme les différences d'énergie entre Top, Hollow et Bridge calculées sont petites (90 meV), une faible erreur sur les interactions peut inverser la stabilité des sites. Néanmoins, les variations de fréquences de

vibrations sont très correctement calculées, car elles dépendent principalement de la variation de l'interaction à $\pi-2e^-$ qui est bien reproduite mais est juste légèrement déplacée en intensité.

C) Modification de la réactivité d'une surface.

a) Introduction

Une des tâches les plus importantes de la modélisation des surfaces catalytiques est la compréhension des mécanismes qui permettent cette catalyse de manière à pouvoir éventuellement concevoir de nouveaux matériaux encore plus efficaces. Nous pouvons ainsi étudier théoriquement la différence de réactivité entre une surface de Pd(110) et Pd/Ni(110) (4 monocouches).

Expérimentalement, la surface bimétallique est 30 fois plus active pour l'hydrogénation catalytique que la surface de Pd seule. Pour comprendre ce phénomène, les chemins réactionnels pour l'hydrogénation de l'éthylène ont été calculés (en incluant les corrections d'énergie de point zéro (voir le Chapitre II pour plus de détails)) et sont présentés sur la Fig. 16.

Les barrières d'activation sont abaissées¹² dans le cas de Pd/Ni(110) de 20 kJ.mol⁻¹ pour la première étape (limitante) de la réaction. Cet abaissement de barrière est le résultat d'une diminution de l'énergie d'adsorption de l'éthylène sur la surface bimétallique.

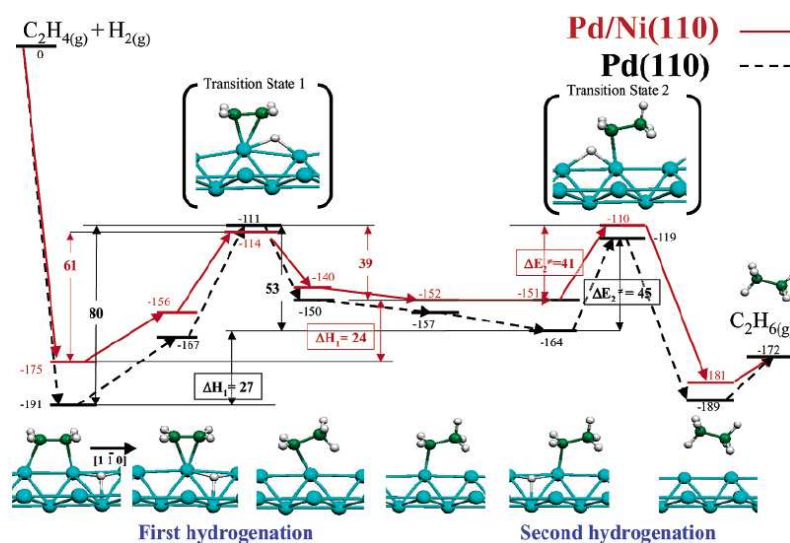


Fig. 16 : Modification du chemin d'hydrogénation de l'éthylène entre une surface de Pd(110) et de Pd/Ni(110).
(Les énergies sont en kJ.mol⁻¹).

b) Interprétation orbitalaire

Pour comprendre cet effet, nous nous intéressons à la différence de structure électronique entre les deux types de surface. Les DOS projetées sur les OA d_{z^2} et d_{xz} , sur les atomes de surface sont présentées sur la Fig. 17.

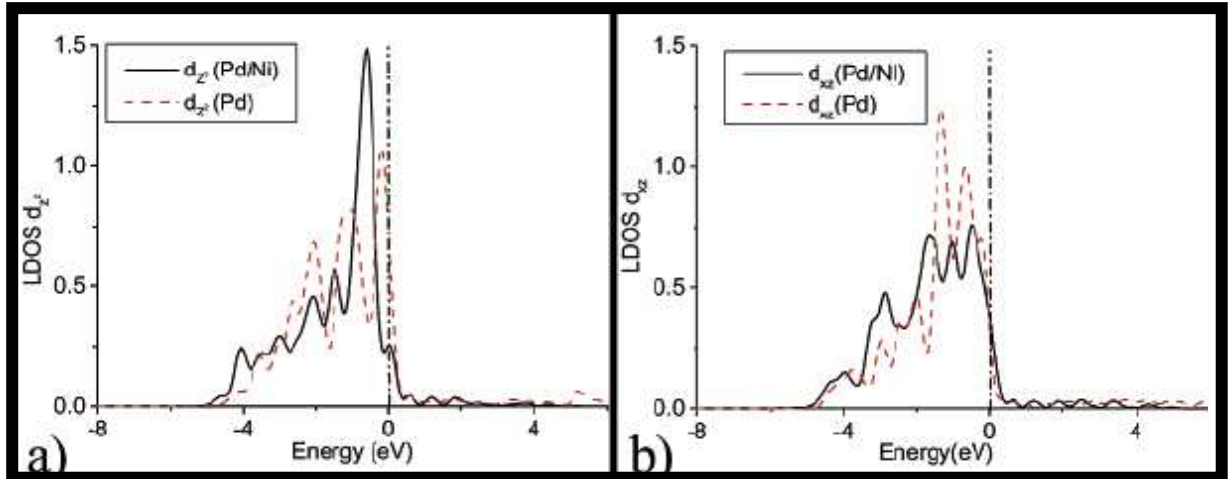


Fig. 17: Modification de la DOS a) associée aux OA a) d_z et b) d_{xz} des surfaces de Pd et Pd/Ni nues.

On observe alors deux principaux effets :

-Une légère dilatation des bandes de la surface Pd/Ni(110) par rapport à la Ni(110) liée à une contrainte compressive résiduelle (les distances Pd-Pd sont plus courtes de 0.03 Å sur Pd/Ni que sur Pd).

-La diminution énergétique d'un pic de la DOS d_z , initialement au niveau de Fermi pour le Pd(110), de environ 0.5 eV sous ce niveau dans le cas Pd/Ni. Ceci est causé par la perte de résonance des OA d_z des atomes de surfaces, avec les OA des atomes en 3^{ème} couche due à la reconstruction particulière du dépôt bimétallique.

Note : Pour simplifier, nous n'étudierons que l'adsorption sur un site Top, mais l'effet est similaire pour un site Bridge.

Ces effets électroniques induisent une modification des interactions avec l'éthylène. D'une part, l'interaction à $2e^-$ est très légèrement augmentée lors du passage de Pd à Pd/Ni du fait de la dilatation de la bande d_{xz} qui diminue un peu l'écart énergétique avec l'orbitale π^* : cela conduit à un léger abaissement des bandes de surface remplies sans modification de l'indice de liaison Pd-éthylène et à une très légère augmentation de l'énergie d'adsorption (voir Fig. 18).

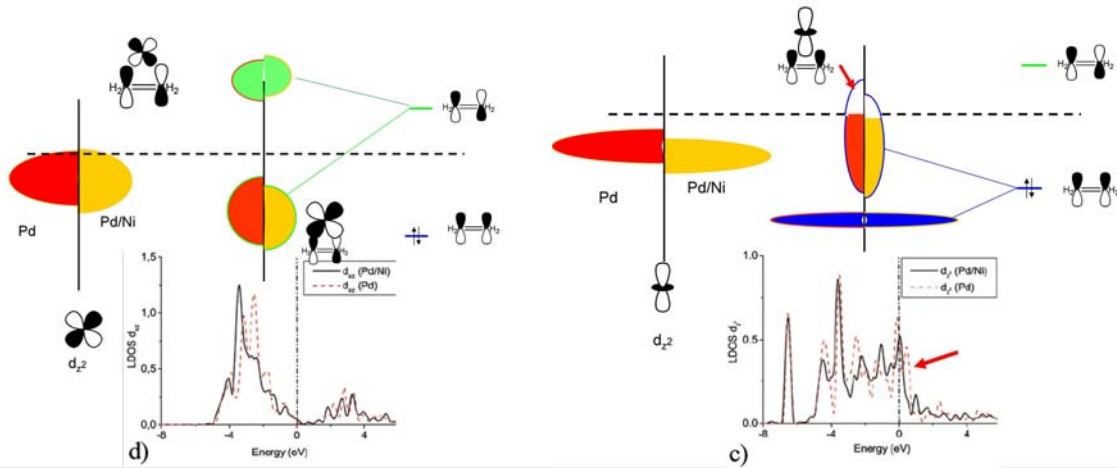


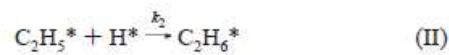
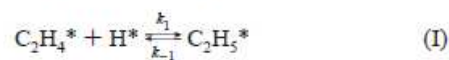
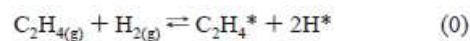
Fig. 18: Comparaison des bandes d_{xz} (à gauche) et d_{z^2} (à droite) lors de l'adsorption d'une molécule d'éthylène en site Top.

D'autre part, l'interaction à $2e^-$ est très fortement modifiée car la diminution du pic au niveau de Fermi de 0.5 eV, induit pour les surfaces Pd/Ni une diminution importante des états anti-liants Pd-éthylène qui passent au-dessus du niveau de Fermi (voir Fig. 18). Ceci conduit à une perte très importante (environ 50 %) de l'interaction à $4e^-$. Cette interaction est normalement minoritaire devant l'interaction à $2e^-$ dans le cas de l'éthylène, mais sa perte suffit à diminuer l'énergie d'adsorption de 10%. Les interactions secondaires peuvent donc avoir un rôle très important vis-à-vis de la réactivité.

c) Comparaison théorie expérience

Les données cinétiques microscopiques (barrière d'activation, facteurs préexponentiels etc ...) obtenues théoriquement ne sont pas comparables directement avec l'expérience qui donne les valeurs pour la cinétique totale de réaction. Aussi, il est nécessaire de créer des modèles cinétiques permettant de relier ces deux données. Ceci peut être fait par des méthodes relativement complexes à mettre en œuvre comme les méthodes Monte-Carlo Cinétique. Mais, étant donnée la précision intrinsèque des calculs et le très grand nombre d'approximations (évolution continue des paramètres cinétiques avec le taux de couverture des réactifs etc ...), il est peut-être préférable de se limiter à des approches de cinétique formelle et d'utiliser des comparaisons entre le système étudié et un système de référence proche (et bien choisi) permettant d'optimiser les annulations d'erreurs de calcul.

Dans le cas de l'exemple précédent, la surface de Pd/Ni(110) peut être comparée à celle de Pd(110) qui reste proche structuralement (l'une pouvant être obtenue par déformation de l'autre). On peut alors proposer le schéma cinétique suivant (dont on pourra retrouver les détails dans ref¹²).



Le rapport entre les vitesses de réaction de Pd/Ni et de Pd est donnée par l'expression suivante qui relie les différents paramètres énergétiques microscopiques définis sur la Fig. 16.

$$v = \frac{v_{Pd/Ni}}{v_{Pd}} = e^{-[\Delta H_1(Pd/Ni) - \Delta H_1(Pd)]/k_b T} e^{-[\Delta E_2^\ddagger(Pd/Ni) - \Delta E_2^\ddagger(Pd)]/k_b T} \times \left(1 + \frac{k_2^{Pd}}{k_{-1}^{Pd}} \theta_H \right)$$

Aux approximations théoriques près, ce rapport calculé est dans la gamme d'une accélération de 25-35 fois, qui se compare bien avec la valeur expérimentale (34 fois). On montre ainsi, qu'une approche théorique est capable d'être quantitative sur la variation d'activité catalytique entre surfaces proches.

D) Perspectives sur la réactivité

Dans le cas des surfaces Pd/Ni étudiées ici, on peut prédire que si l'énergie d'adsorption de l'éthylène est encore réduite, cela pourrait conduire à une augmentation supplémentaire de réactivité.

Pour cela, il est possible de diminuer l'interaction à 4e-, en induisant des déformations supplémentaires de la structure, ou diminuant l'interaction à 2e-. Pour cette dernière, il suffit de diminuer la contrainte locale résiduelle sur les Pd de surface : une possibilité serait d'utiliser plutôt que du Ni pur comme substrat du dépôt, un alliage de Ni₉₈Pd₂ permettant d'augmenter légèrement le paramètre de maille du substrat, de diminuer la contrainte locale de surface et donc de réduire la dilatation stabilisante de la bande d_{xz}.

V Conclusion et perspectives

La modélisation des surfaces métalliques permet d'apporter de nombreux éléments d'informations aux expérimentateurs, en les aidant à déterminer les structures de surface, à analyser les sites d'adsorption, mais aussi à mieux comprendre les étapes élémentaires des cinétiques de réaction. Nous avons aussi vu la possibilité de généraliser les approches de chimie quantique moléculaire à la réactivité des surfaces en incluant quelques éléments spécifiques. Ces approches permettent de prévoir les sites d'adsorption moléculaires, mais aussi de comprendre l'activité catalytique de surface et éventuellement de prédire comment l'améliorer.

Enfin, un des nouveaux développements importants dans le domaine des surfaces est la prise en compte des effets électrochimiques sur la réactivité. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, il est possible de modéliser ces effets et d'utiliser une généralisation des interprétations de la structure électronique pour pouvoir comprendre les effets du potentiel électrochimique sur la réactivité.

VI Bibliographie Chapitre I

- (1) Filhol, J. S.; Neurock, M. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2006**, *45*, 402-406.
- (2) Taylor, C. D.; Wasileski, S. A.; Filhol, J. S.; Neurock, M. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*.
- (3) Filhol, J. S.; Petit, S.; Jones, R.; Hourahine, B.; Frauenheim, T.; Overhof, H.; Coutinho, J.; Shaw, M. J.; Briddon, P. R. In *Gan and Related Alloys - 2003*; Ng, H. M., Wraback, M., Hiramatsu, K., Grandjean, N., Eds.; Materials Research Society: Warrendale, 2003; Vol. 798, p 471-476.
- (4) Filhol, J. S.; Jones, R.; Shaw, M. J.; Briddon, P. R. *Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 2841-2843.
- (5) Prezzi, D.; Eberlein, T. A. G.; Filhol, J. S.; Jones, R.; Shaw, M. J.; Briddon, P. R.; Oberg, S. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*.
- (6) Prezzi, D.; Eberlein, T. A. G.; Jones, R.; Filhol, J. S.; Coutinho, J.; Shaw, M. J.; Briddon, P. R. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*.
- (7) Filhol, J. S.; Saint-Lager, M. C.; De Santis, M.; Dolle, P.; Simon, D.; Baudoing-Savois, R.; Bertolini, J. C.; Sautet, P. *Physical Review Letters* **2002**, *89*, 146106-1-4.
- (8) Filhol, J. S.; Simon, D.; Sautet, P. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, art. no.-085412.
- (9) Filhol, J.-S.; Simon, D.; Sautet, P. *Surf. Sci.* **2000**, *472*, L139.
- (10) Filhol, J.-S.; Simon, D.; Sautet, P. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1604-1615.
- (11) Filhol, J. S.; Simon, D.; Sautet, P. *Surface Science* **2001**, *472*, L139-L144.
- (12) Filhol, J. S.; Simon, D.; Sautet, P. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 3228-3233.
- (13) Hammer, B.; Nørskov, J. K. In *Advances in Catalysis*; Bruce C. Gates, Helmut Knozinger eds.: San Diego : Academic Pres, 2000; Vol. 45, p 71.
- (14) Zhou, X. W.; Wadley, H. N. G.; Filhol, J. S.; Neurock, M. N. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*.
- (15) Feibelman, P. J. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 17867.
- (16) Besenbacher, F.; Pleth Nielsen, L.; Sprunger, P. T. In *The chemical physics of solid surfaces*; D.A. King and D.P. Woodruff, Eds.: Elsevier, Amsterdam, 1997; Vol. 8.
- (17) Olivier, S.; Treglia, G.; Saul, A.; Willaime, F. *Surface Science* **2006**, *600*, 1131-1135.
- (18) Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. *Physical Review Letters* **1983**, *50*, 120-123.
- (19) Feibelman, P. J. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 2175.
- (20) Treglia, G.; Legrand, B.; Ducastelle, F.; Saul, A.; Gallis, C.; Meunier, I.; Mottet, C.; Senhaji, A. *Computational Materials Science* **1999**, *15*, 196-235.
- (21) Abel, M.; Robach, Y.; Bertolini, J.-C.; Porte, L. *Surf. Sci.* **2000**, *454-456*, 1.
- (22) Tersoff, J.; Hamann, D. R. *Physical Review Letters* **1983**, *50*, 1998-2001.
- (23) Bertolini, J.-C.; Miegge, P.; Hermann, P.; Rousset, J.-L.; B., T. *Surf. Sci.* **1995**, *331-333*, 651.
- (24) Bertolini, J.-C. *Surface Reviews and Letters* **1996**, *3*, 1857.
- (25) Bertolini, J.-C. *Applied Catalysis A* **2000**, *191*, 15.
- (26) Hermann, P.; Guigner, J. M.; Tardy, B.; Jugnet, Y.; Simon, D.; Bertolini, J. C. *Journal of Catalysis* **1996**, *163*, 169-175.
- (27) Hermann, P.; Tardy, B.; Jugnet, Y.; Simon, D.; Bertolini, J.-C. *Catal. Lett.* **1996**, *36*, 9-13.
- (28) Hermann, P.; Tardy, B.; Simon, D.; Guigner, J. M.; Bigot, B.; Bertolini, J. C. *Surface Science* **1994**, *307*, 422-427.
- (29) Chesters, M. A.; McDougall, G. S.; Pemble, M. E.; Sheppard, N. *Appl. Surf. Sci.* **1985**, *22-3*, 369-383.
- (30) Nishijima, M.; Sekitani, T.; Yoshinobu, J.; Onchi, M. *Surface Science* **1991**, *242*, 493-497.
- (31) Nishijima, M.; Yoshinobu, J.; Sekitani, T.; Onchi, M. *Journal of Chemical Physics* **1989**, *90*, 5114-5127.
- (32) Feibelman, P. J.; Hammer, B.; Nørskov, J. K.; Wagner, F.; Scheffler, M.; Stumpf, R.; Watwe, R.; Dumesic, J. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 4018-4025.
- (33) Kresse, G.; Gil, A.; Sautet, P. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*.

Chapitre II

Modélisation des Systèmes et des Effets Electrochimiques

I Introduction

Les systèmes électrochimiques sont de plus en plus importants pour notre vie quotidienne : ils apportent l'énergie nécessaire à nos applications nomades, toujours plus présentes et indispensables, mais toujours plus gourmandes en puissance. Ils permettent de convertir l'énergie chimique en électricité (piles, batteries), de déposer de fines couches sur divers substrats (électrodéposition) ou de produire des matières premières (électrolyse). Cependant, si l'électrochimie est âgée de trois siècles, la compréhension fine des phénomènes induits à l'échelle atomique, que cela soit dans la masse des matériaux, ou au niveau des interfaces reste incomplète, du fait des difficultés expérimentales à l'observation directement *in vivo*. De plus, si la modélisation théorique *ab initio* des matériaux à l'échelle atomique existe depuis longtemps, elle ne prenait pas en compte les effets électrochimiques en particulier du potentiel appliqué sur les phases présentes.

II Les systèmes massifs

Ce domaine a été développé par M.-L. Doublet¹⁻³ avant mon arrivée au laboratoire pour une application aux matériaux massifs pour les batteries Li-Ion. Mon intégration dans l'équipe s'est concrétisée dès mon recrutement par une collaboration active sur les matériaux pour batteries Li-Ion. L'équipe possédait déjà un important savoir-faire sur la modélisation des matériaux d'électrode et sur la compréhension des mécanismes électrochimiques. En utilisant mes compétences sur la modélisation thermodynamique et celles de M.-L. Doublet sur les batteries, nous avons développé de nouvelles méthodologies pour le traitement théorique⁴ de ces systèmes. Nous avons ainsi co-encadré une thèse sur ces sujets, soutenue par Cécil Combelles en juin 2009. Au niveau des résultats de ce travail collectif, nous avons mis au point une nouvelle méthode « double référence » permettant la réduction du bruit numérique dans les calculs *ab initio*. Nous avons aussi développé une méthode de traitement des données permettant une comparaison directe et générale entre systèmes électrochimiques expérimentaux et calculs théoriques. Nous avons également adapté des modèles de physique statistique pour prendre en compte les effets de température finie dans les matériaux d'électrode comme le graphite⁵. Ces études ont été réalisées en collaboration avec le California Institute of Technology (CALTECH, Pasadena).

De plus, nous avons appliqué ces méthodes à l'étude des matériaux hybrides comme les Metal Organic Framework (MOFs) dont la complexité provient du mélange d'une structure oxyde-inorganique avec des liens organiques. Ceci cause des problèmes associés au traitement théorique de la corrélation électronique dans la partie oxyde inorganique et des interactions faibles dans la partie organique.

Dans le cadre d'un projet ANR photovoltaïque, j'ai également participé avec M.-L. Doublet et F. Lemoigno, à un projet visant à développer de nouveaux dispositifs électrochimiques tels que les photobatteries. Dans ce domaine, les propriétés optiques et électrochimiques d'un polymorphe d'oxyde de titane ($\text{TiO}_2(\text{B})$)⁶ sont utilisées pour convertir l'énergie solaire en électricité et pour stocker l'énergie non immédiatement utilisée par le consommateur. Ces systèmes sont extrêmement complexes à traiter théoriquement du fait de la nécessité de considérer, de concert, les états excités et les effets électrochimiques. Pour cela nous avons obtenu un financement de l'ANR qui nous a permis de recruter et de co-encadrer une Post Doc, Mouna Ben Yahia.

Les matériaux pour le stockage de l'énergie sont un enjeu économique et scientifique important pour lequel la théorie peut apporter une nouvelle lumière sur les phénomènes microscopiques mis en jeu. Nous allons dans cette première partie prendre l'exemple du graphite pour voir une partie des enjeux de modélisation présents.

III Le graphite: étude d'un matériau d'électrode

A) Introduction

Les batteries Li-Ion sont actuellement les systèmes permettant le stockage de l'énergie le plus important avec une capacité cinq fois supérieure à celle des accumulateurs au plomb. Elles sont le plus souvent basées sur l'intercalation de Li dans deux électrodes différentes. Lorsque la batterie est chargée le Li se trouve intercalé dans l'électrode de graphite⁷. Lors de la décharge, le Li est transféré (sous forme de Li^+) par l'intermédiaire d'un solvant dans l'électrode composée d'un oxyde de métal de transition, le tout étant accompagné d'un transfert d'électron par le circuit externe (voir Fig. 1). Le phénomène inverse est alors observé lors de la charge de la batterie.

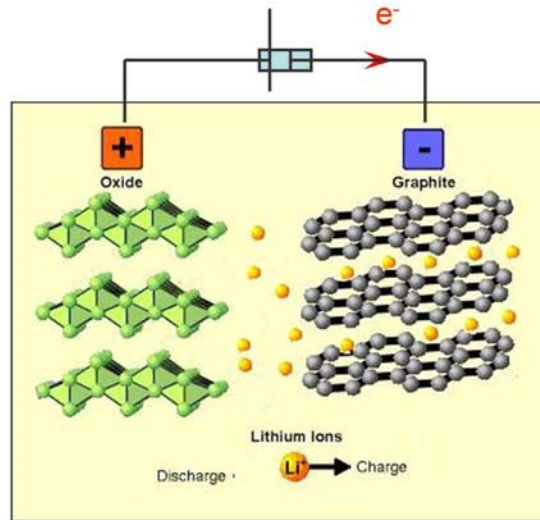


Fig. 1 : Schéma de fonctionnement d'une batterie Li/Ion.

Cependant, ceci conduit à de très fortes densités d'énergie stockées qui peuvent dans certaines conditions provoquer des accidents spectaculaires (voir Fig. 2)



Fig. 2 : Démonstration des problèmes de sécurité des batteries Li-Ions dans une ordinateur portable (Photo de David Baker).

Ces problèmes ont tendance à se produire lors de la charge de la batterie et semblent principalement dus à l'électrode d'intercalation du Li dans l'électrode en graphite (Li_xC_6 où $x=0..1$), sur laquelle en cas de surtension des dendrites de $\text{Li}_{(\text{métal})}$ risquent de se former en produisant des courts circuits destructeurs. Aussi, l'étude en particulier de la fin de lithiation de l'électrode de graphite semble nécessaire.

Le diagramme de phase expérimental^{8-10 11} de l'insertion de Li dans le graphite est présenté dans la Fig.3. Cette insertion passe par de nombreuses phases intermédiaires appelées Stade associée à un nombre correspondant à la périodicité de l'arrangement des Li perpendiculairement au plan : en particulier les compositions $\text{Li}_{0,5}\text{C}_6$ et Li_1C_6 sont respectivement appelées Stade II et Stade I. Il est alors visible que la fin d'insertion du Li correspond à un plateau de potentiel et donc selon les approches classiques devrait correspondre à un équilibre entre deux phases ($\text{Li}_{0,5}\text{C}_6$ et Li_1C_6) déplacé

par l'insertion du Li. Cependant, des résultats récents semblent remettre en cause ce schéma simple en indiquant une hystérésis entre charge et décharge ainsi que de petites anomalies structurales et thermodynamiques^{7,12-15}.

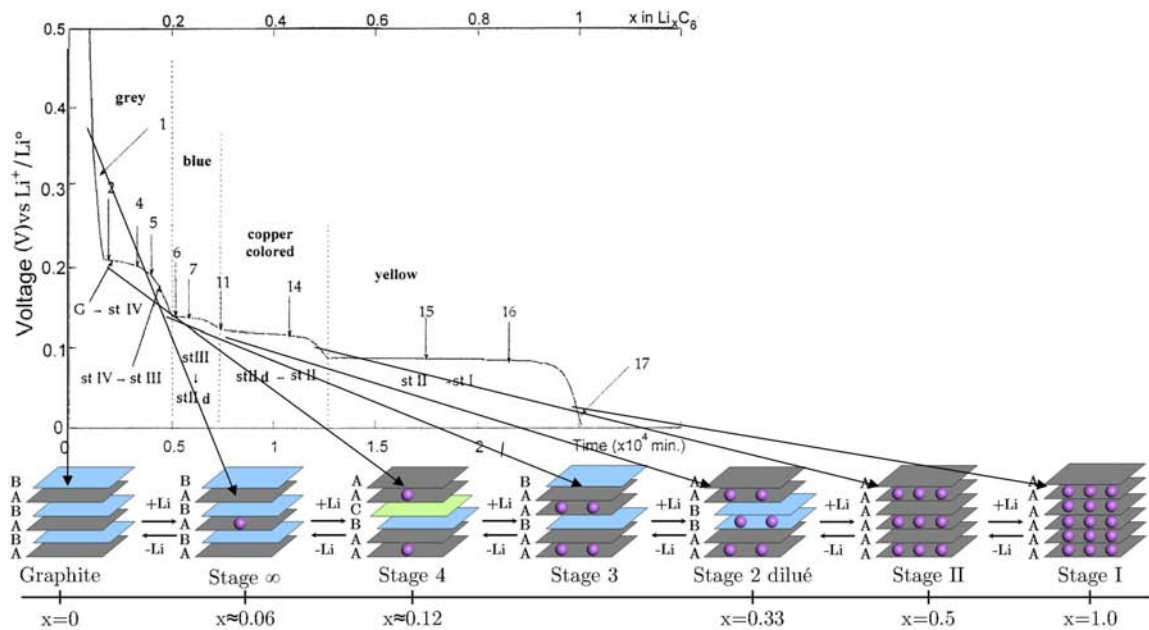


Fig. 3 : Open Circuit Voltage (OCV) de la lithiation du graphite et attribution classique des différentes phases rencontrées.

Du point de vue théorique l'étude de ce système est un challenge à la fois :

-**Pour les méthodes de calcul** : les énergies considérées sont très petites, les liaisons chimiques sont de nature très différente (C-C covalente, mais C-Li plus ou moins iono-covalente) et sont fortement modifiées lors de l'insertion de Li. De plus, la DFT reproduit « mal » les interactions de type London qui ont une contribution très importante pour la cohésion interfeuillet du graphite.

-**Numérique** : il faut trouver des méthodes pour réduire le bruit numérique des calculs, et permettre la comparaison entre données calculées et expérimentales pour tenir compte des faibles variations d'énergie expérimentalement observées.

-**Théorique** : Pour prendre en compte les effets de température finie, il faut déterminer un modèle permettant d'estimer les effets entropiques

B) Structure électronique du graphite/effet du Lithium

Le graphite est un semi-métal (ou semi-conducteur) à gap nul dont les bandes frontières sont contrôlées par le système π perpendiculaire aux plans de graphène. Il est intrinsèquement un système 2D avec très peu de dispersion de bande dans la direction perpendiculaire aux plans (voir Fig. 4).

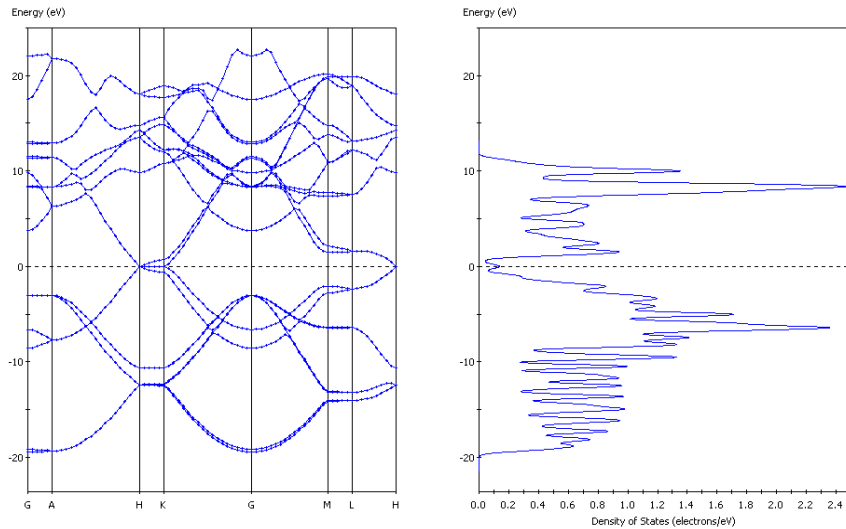


Fig. 4 : Structure de bande et DOS du graphite.

L'ajout de Li dans le graphite conduit donc au peuplement de sa bande de conduction (centrée sur le système π) et le transforme donc dans un premier temps en un semi-conducteur dopé n. Ce comportement est visible dans la variation de densité électronique liée à l'insertion d'un faible taux de Li (voir Fig. 5a) : le Li perd de la densité électronique en se transformant en Li^+ et cette densité électronique est transférée à l'ensemble du système π des plans graphitiques. Cependant, trop peu de densité est transférée et le système se comporte comme un très mauvais métal. La liaison Li-C est alors principalement de type ionique. L'entité réduite par l'ajout de Li est alors l'ensemble du feuillet graphitique.

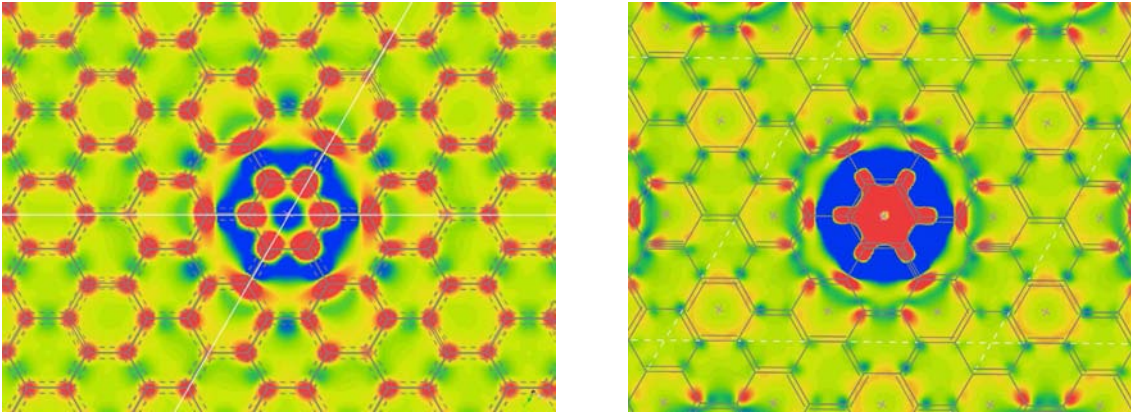


Fig. 5 : Variation de la densité électronique à l'insertion de Li dans du graphite-lithié Li_xC_6 a) pour $x=0$ (à gauche) et b) $x=0.5$ (à droite).

Pour les systèmes de type $\text{Li}_{0.5}\text{C}_6$, la variation de densité électronique liée à l'ajout de Li reste localisée entre l'atome de Li et les carbones (voir Fig. 5 b)). Le système résultant est caractérisé par la formation de liaisons métalliques/covalentes localisées. L'entité rédox n'est alors plus l'ensemble du feuillet, mais principalement les cycles C_6 relativement bien écrantés les uns des autres à moyenne portée (à partir du site second voisin) par les électrons métalliques. Cela explique que l'on puisse

atteindre des taux de remplissage élevés de Li qui correspondent au remplissage de l'ensemble des sites hexagonaux seconds voisins (phase LiC_6).

Note : *Pour obtenir des taux d'insertion supérieurs, il faut vaincre la répulsion électrostatique aux premiers sites voisins par exemple en mettant le système sous pression, ce qui permet d'atteindre une composition LiC_2 , qui n'est pas accessible électrochimiquement.*

Pour les systèmes Li_xC_6 avec $x > 0.5$, les liaisons Li-C sont donc de nature plutôt covalente et donc normalement bien décrites par la DFT. Cependant, comme le montre la Fig. 6, le système $\text{Li}_{0.5}\text{C}_6$, reste lamellaire ce qui conduit à des interactions faibles entre entités formées par le sandwich de Li séparées par deux plans de graphène.

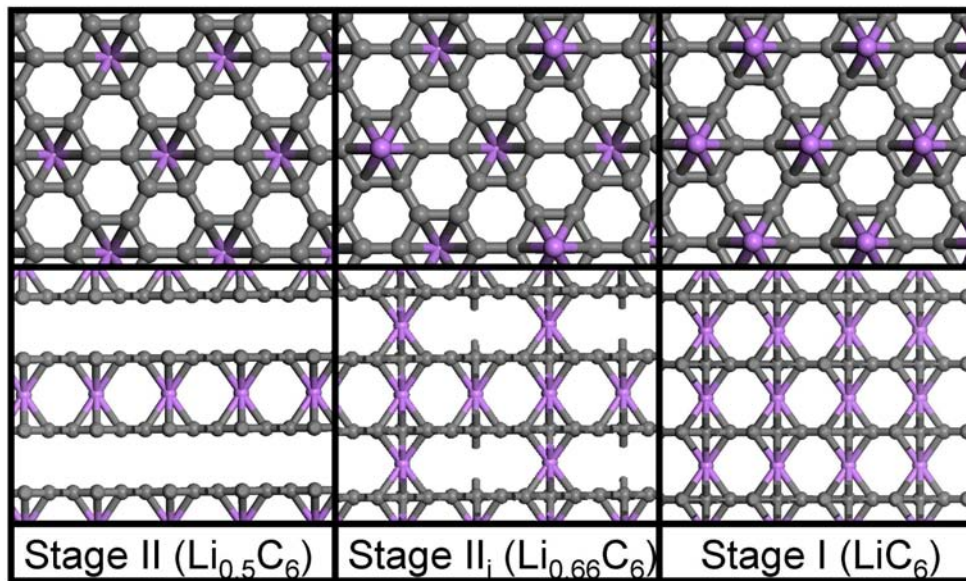


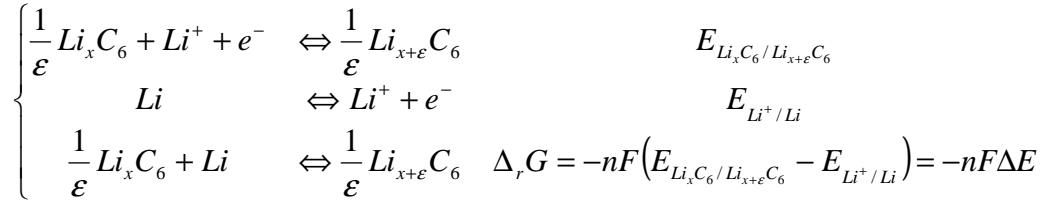
Fig. 6 : Différentes structures de composés d'intercalation du graphite par Li en fonction de la composition x .

Les approximations locales et semi-locales utilisées LDA et GGA utilisées dans nos calculs DFT conduisent à une mauvaise prise en compte des interactions non locales de type London. Mais, de manière certainement accidentelle, les calculs dans l'approximation LDA donnent des résultats corrects^{16,17} pour les descriptions structurales, et induisent des erreurs énergétiques négligeables et systématiques grâce à la très faible compressibilité¹⁸ axiale du graphite.

C) Comparaison théorie /expérience : formalisme massique électrochimique

Un des principaux problèmes des calculs est de donner accès aux paramètres énergétiques microscopiques, à 0K qui sont a priori éloignés des potentiels électrochimiques E de (quasi-)équilibre mesurés. Ceux-ci sont équivalents à des enthalpies libres^{19,20} de réaction ($\Delta_r G = -nFE$ avec n le nombre d'électrons échangés et F la constante de Faraday).

Dans le cas d'une insertion élémentaire de lithium dans du graphite, les demi-équations électrochimiques correspondantes sont :



On peut alors écrire :

$$\Delta_r G = \frac{1}{\varepsilon} \mu_{Li_{x+\varepsilon} C_6} - \frac{1}{\varepsilon} \mu_{Li_x C_6} - \mu_{Li} = \frac{1}{\varepsilon} (\mu_{Li_{x+\varepsilon} C_6} - \mu_{Li_x C_6}) - \mu_{Li} = \frac{\partial \mu_{Li_x C_6}}{\partial x} - \mu_{Li}$$

La différence de potentiel expérimentale mesurée (en supposant une référence par rapport à l'électrode de Li) au cours d'une mesure de type OCV est alors liée aux énergies microscopiques calculées (qui sont ici proportionnelles aux potentiels chimiques des différentes espèces présentes):

$$\Delta E_{\text{exp.}} = \frac{1}{nF} \left(\mu_{Li} - \frac{\partial \mu_{Li_x C_6}}{\partial x} \right) \quad (1)$$

La relation entre les deux grandeurs est une relation différentielle qui est souvent problématique à utiliser pour des modélisations, car elle impose de calculer des compositions $Li_x C_6$ très proches les unes des autres pour pouvoir convenablement évaluer la dérivée. Or, pour calculer des compositions très proches, il faut utiliser des mailles de calcul très grandes donc très coûteuses. Aussi, pour ces raisons, il est préférable d'utiliser la version intégrée de cette expression :

$$\mu_{Li_x C_6} - \mu_{C_6} = \mu_{Li} x - nF \int_{x=0}^x \Delta E_{\text{exp}}(x) dx \quad (2)$$

Soit, si l'on introduit l'enthalpie libre molaire de formation de $Li_x C_6$, $\Delta_f G_{Li_x C_6} = \mu_{Li_x C_6} - \mu_{C_6} - x\mu_{Li}$, on trouve :

$$\Delta_f G_{Li_x C_6} = -nF \int_{x=0}^x \Delta E_{\text{exp}}(x) dx \quad (3)$$

Les résultats expérimentaux et les énergies calculées peuvent alors être comparés en utilisant cette expression.

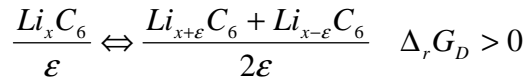
Note : Dans le cas général d'une réaction du lithium avec un matériau X quelconque cette équation est encore valable et devient :

$$\Delta_f G_{Li_x X} - \Delta_f G_X = -nF \int_{x=0}^x \Delta E_{\text{exp}}(x) dx \quad (4)$$

On pourra aussi noter que ces équations sont générales pour tous les cas possibles rencontrés (monophasage, biphasage ...). De plus, elles intègrent la physique du système : on peut réécrire l'équation (1) sous la forme :

$$\frac{\partial(\Delta E_{\text{exp.}})}{\partial x} = -\frac{1}{nF} \left(\frac{\partial^2 \mu_{Li_x C_6}}{\partial x^2} \right) \quad (5)$$

Or, pour que toutes les phases $Li_x C_6$ soient stables quelque soit la composition, il ne faut pas qu'il y ait d'instabilité de dismutation ce qui impose microscopiquement que l'équation de dismutation soit endergonique :



Or,

$$\Delta_r G_D = \frac{\mu_{Li_{x+\varepsilon} C_6} - \mu_{Li_x C_6}}{\varepsilon} - \frac{\mu_{Li_x C_6} - \mu_{Li_{x-\varepsilon} C_6}}{\varepsilon} = \frac{\partial \mu_{Li_x C_6}}{\partial x} - \frac{\partial \mu_{Li_{x-\varepsilon} C_6}}{\partial x} = \varepsilon \frac{\partial^2 \mu_{Li_x C_6}}{\partial x^2} > 0$$

Note : Cette condition correspond à la condition thermodynamique bien connue de convexité des énergies libres en fonction de la composition pour les phases stables.

Finalement, l'évolution de la lithiation de systèmes à l'équilibre thermodynamique doit vérifier :

$$\frac{\partial(\Delta E_{\text{exp.}})}{\partial x} < 0 \quad (6)$$

Le potentiel mesuré pour un système à l'équilibre doit être décroissant avec l'insertion du Li : assurer la convexité des familles de courbes calculées assure donc la décroissance du potentiel correspondant.

Nous avons donc déterminé le lien entre grandeurs expérimentales et calculées ce qui nous permet de les comparer.

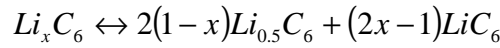
D) Maîtrise du bruit numérique : méthode de double référence

Un des problèmes récurrent dans la modélisation des gros systèmes à des compositions différentes est la nécessité d'utiliser des mailles de taille différente pour les représenter. Ceci entraîne un bruit numérique supplémentaire qui provient de l'utilisation de bases (d'ondes planes dans ce cas), de grilles de représentation du potentiel et de la charge et de points-k légèrement différents d'un calcul à l'autre. Un moyen de se prémunir contre ce problème serait d'utiliser des bases, des grilles et des

maillages de points-k énormes pour que les différences n'aient plus d'impact. Malheureusement, pour obtenir une convergence entre systèmes différents, dans le cas du graphite, il faudrait augmenter la taille des calculs d'un ordre de grandeur...

Une autre possibilité est d'utiliser une ou plusieurs références semblables calculées dans des mailles identiques, avec de mêmes paramètres pour ainsi réduire les erreurs numériques. Par exemple, toute structure d'intercalation du graphite peut être référencée par rapport au graphite ou par rapport à un Stade d'intercalation donné. Mais, plus on va s'écarter de cette structure de référence et plus l'on va induire une erreur importante. Aussi, si possible, il est mieux d'utiliser une double référence.

Dans le cas des structures Li_xC_6 avec $x > 0.5$, on veut trouver des phases plus stables que celles constituées d'un mélange de Stade II et I. Aussi, la référence naturelle correspond à l'équilibre de comparaison entre une structure Li_xC_6 quelconque et ces Stades :



N'importe quelle grandeur thermodynamique de réaction associée à cet équilibre $\Delta_r^{DR}Z$ s'écrit alors en fonction des grandeurs molaires z des différentes phases :

$$\Delta_r^{DR}Z = 2(1-x)z_{Li_{0.5}C_6} + (2x-1)z_{LiC_6} - z_{Li_xC_6}$$

Si l'on utilise cette double référence dans l'équation (2) intégrée à partir du Stade II :

$$\mu_{Li_xC_6} - \mu_{Li_{0.5}C_6} = \mu_{Li} \left(x - \frac{1}{2} \right) + \int_{x=0.5}^x \Delta G_{\text{exp}}(x) dx \quad (7)$$

Nous obtenons :

$$\Delta_r^{DR}G(x) = \int_{0.5}^x \Delta G_{\text{exp}}(x) dx - \left(x - \frac{1}{2} \right) \int_{0.5}^1 \Delta G_{\text{exp}}(x) dx \quad (8)$$

$$\Delta_r^{DR}G(x) = -nF \left(\int_{0.5}^x \Delta E_{\text{exp}}(x) dx - \left(x - \frac{1}{2} \right) \int_{0.5}^1 \Delta E_{\text{exp}}(x) dx \right) \quad (9)$$

Soit :

$$\Delta_r^{DR}G(x) = -nF \left(\int_{0.5}^x \Delta E_{\text{exp}}(x) dx \right) + \left(x - \frac{1}{2} \right) \left[\Delta_f G_{C_6Li_{0.5}} - \Delta_f G_{C_6Li} \right] \quad (10)$$

On est donc alors capable de comparer les résultats théoriques et expérimentaux, en minimisant les erreurs numériques. De plus, si $\Delta_r^{DR}G(x)$ calculé est négatif cela indiquera que nous avons déterminé une phase plus stable qu'un biphasage entre Stade II et Stade I.

Note : toutes les autres grandeurs thermodynamiques expérimentales peuvent être comparées avec les grandeurs théoriques en utilisant l'analogie à l'équation (8) (voir article pour plus de détails).

E) Modèle de température finie.

Pour tenir compte des effets de température sur l'enthalpie libre du système, il est nécessaire de connaître l'évolution des termes enthalpiques et entropiques en fonction de la température.

a) Contribution thermique à l'enthalpie

En phase condensée solide, la variation de l'enthalpie avec la température est principalement liée à la variation du peuplement des bandes de phonons. L'utilisation des outils fournis par la physique statistique permet de déterminer l'expression de ce terme dans la limite harmonique :

$$E_{vib}(T) = \int_0^{+\infty} \frac{D(\omega)\hbar\omega}{e^{k_b T} - 1} d\omega \quad (11)$$

où $D(\omega)$ est la densité d'états vibrationnels à la fréquence ω .

La connaissance des bandes de phonon d'un système solide (et donc de la densité d'états vibrationnels) permet de déterminer ce terme. A basse température, cette énergie est dominée par les phonons de plus basse énergie. A haute température, elle a une variation asymptotique en $3k_b T$ (loi de Dulong et Petit).

Note : *La correction dans la limite harmonique des effets quantiques nucléaires appelée énergie de point zéro (E_{ZPE}) est souvent associée à cette enthalpie vibrationnelle à température finie. Elle correspond à l'énergie fondamentale d'un oscillateur harmonique associé à une vibration et dans le cas d'un composé solide, elle a l'expression suivante:*

$$E_{ZPE}(T) = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} D(\omega)\hbar\omega d\omega \quad (12)$$

Cette énergie de point zéro est dominée par les phonons de haute énergie. Elle jouera donc un rôle particulièrement important dans les cas d'éléments légers (comme H), associés à des réactions (comme les dissociations) qui modifient le nombre de degrés vibrationnels de liberté du système. Ce terme a été pris en compte en particulier au chapitre précédent lors de la détermination des chemins réactionnels d'hydrogénation de l'éthylène.

b) Entropie

Pour l'entropie, la variation provient de l'augmentation du désordre du système solide condensé, liée au:

- peuplement de nouveaux niveaux vibrationnels avec l'augmentation de température (entropie vibrationnelle)

- terme d'entropie configurationnelle dans le cas de systèmes où il existe un désordre lié au mélange des positions d'atomes non-équivalents (comme pour les alliages métalliques²¹), ou à la présence de défauts ponctuels (dans les semi-conducteurs²²).

1) Entropie vibrationnelle

L'expression de l'entropie vibrationnelle est donnée par la physique statistique et s'exprime dans la limite harmonique sous la forme :

$$S_{vib} = k_b \int_0^{+\infty} D(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{k_b T \left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_b T}} - 1 \right)} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_b T}} \right) \right) d\omega \quad (13)$$

Ce terme entropique est dominé à basse température par les phonons de basse énergie.

2) Entropie configurationnelle

Le terme configurationnel est lui beaucoup plus complexe à déterminer car il dépend des interactions intrinsèques des atomes dans le matériau considéré. Nous verrons dans la partie suivante qu'il est cependant possible de le déterminer, dans certains cas.

3) Méthode de calcul

Les enthalpies et entropies vibrationnelles peuvent être déterminées à partir du calcul de l'ensemble des bandes de vibration d'un solide. Cependant, ce calcul est difficilement applicable, pour l'instant, à de gros systèmes en particulier lorsqu'il y a présence de couplages électrostatiques à longue portée comme les effets LO-TO.⁶ Mais, ces effets peuvent être estimés en se limitant aux vibrations au point Γ qui permettent d'avoir une bonne estimation de la densité d'états vibrationnels.

Note : Dans le cas des Li intercalés dans le graphite, il y a combinaison d'atomes légers (Li et C) et d'une structure de faible dimensionnalité (quasi 2D). Le couplage électron-phonon est alors important en particulier pour les faibles quantités de Li insérées, ce qui rend le calcul des grandeurs enthalpiques et entropiques vibrationnelles beaucoup plus délicat à réaliser, car il nécessiterait un traitement explicite du couplage électron-phonon.

Les structures étudiées ici sont très proches entre elles, associées au même régime électronique limite et donc subissent des effets de température liés aux vibrations semblables qui permettent de les négliger dans une comparaison énergétique.

F) Détermination d'un terme d'entropie configurationnelle dans les Li_xC_6

Dans le cas du graphite, le terme entropique dominant sera alors l'entropie de configuration. Pour le déterminer, nous avons évalué les interactions entre Li dans une approximation d'interaction de pair. L'énergie d'interaction est présentée dans la Fig. 7

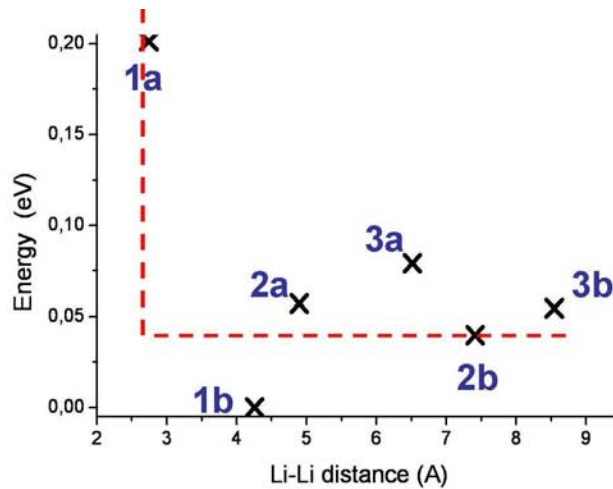


Fig. 7: Evolution de l'énergie de paire Li-Li en fonction de la distance. Les traits pointillés indiquent le potentiel utilisé comme modèle.

L'effet principal de cette interaction est une forte répulsion en site premier voisin. Pour modéliser le phénomène, l'interaction est donc simplifiée sous la forme d'un mur de potentiel à faible distance (au 1^{er} voisin) pour pouvoir traiter analytiquement le problème.

On se place alors dans l'approche de Bethe-Peierls²³ en utilisant un traitement exact local et une approximation de champ moyen à plus longue portée. Dans le cas d'un système hexagonal, nous traiterons exactement le système pour les interactions à l'intérieur de l'hexagone (voir Fig. 8). Les interactions entre l'intérieur de l'hexagone et l'extérieur sont traitées par l'intermédiaire d'un champ moyen.

Note : Le choix de la cellule hexagonale correspondant à 3 sites est important car il permet d'imposer (d'une manière cachée) la fraction critique d'occupation de Li égale à 1/3. Prendre des cellules plus grandes comme une cellule hexagonale possédant 7 sites conduit à une composition maximale de 3/7 qui est trop éloignée de la composition expérimentale maximale de 1/3. Il faudrait étudier un cluster de 91 sites pour obtenir une criticité pas trop éloignée de l'expérimental ($X_{critique}=31/91=0.34$), mais le nombre de configurations à calculer est alors prohibitif et complique le modèle sans apporter plus à la physique (qui nous intéresse).

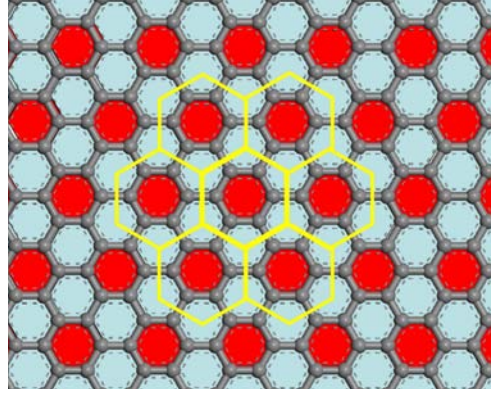


Fig. 8 : Découpage de la surface en sous unités hexagonales.

On distingue alors deux types de sites équivalents : le site α au centre d'hexagone (en rouge sur la Fig. 8) et les 2 sites β de couronne (en bleu). On peut alors écrire les différentes probabilités $P(i,j)$ d'avoir une configuration avec i atome de Li en site α et j en site β par :

$$\begin{cases} P(1,n) = \frac{d_n^1}{Q} (1-X)^{6-n} X^{n+1} e^{-\varepsilon_{1,n}} \\ P(0,n) = \frac{d_n^0}{Q} (1-X)^{7-n} X^n e^{-\varepsilon_{0,n}} \end{cases} \quad (14)$$

Avec

$$\begin{cases} \varepsilon_{1,n} = n\varepsilon_{Li-Li} + (6-n)\varepsilon_{Li-\otimes} + nu_{Li} + (6-n)u_{\otimes} \\ \varepsilon_{0,n} = n\varepsilon_{Li-\otimes} + (6-n)\varepsilon_{\otimes-\otimes} + nu_{Li} + (6-n)u_{\otimes} \end{cases} \quad (15)$$

Où $\varepsilon_{Li-Li} = +\infty$, l'énergie de liaison entre deux Li premiers voisins, $\varepsilon_{Li-\otimes} = 0$, l'énergie de liaison entre un atome de Li et une lacune et $\varepsilon_{\otimes-\otimes} = 0$, l'énergie de liaison entre deux lacunes.

u_{Li} et u_{\otimes} sont les énergies d'interaction d'un atome de Li ou d'une lacune en couronne avec le reste du cristal. En remplaçant ces valeurs, on trouve alors 5 configurations décrites dans la Fig.9 et

pondérées par leur dégénérescence, avec
$$\begin{cases} q = Qe^{6u_{\otimes}} \\ U = u_{Li} - u_{\otimes} \end{cases}.$$

U est alors la différence entre l'interaction moyenne d'un Li et d'une lacune avec le reste du cristal.

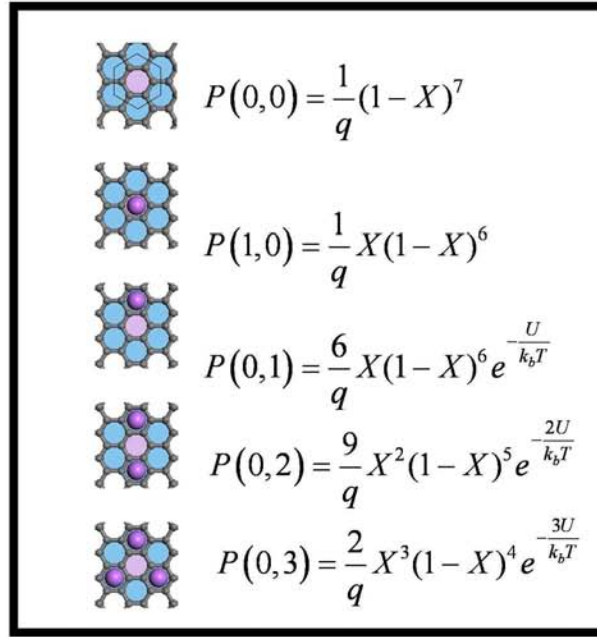


Fig. 9 : Différentes configurations étudiées avec la probabilité d'occurrence associée.

Seules les configurations où les Li n'ont pas de 1^{er} voisin dans le cluster sont considérées. Le paramètre de normalisation q est alors obtenu par la formule $\sum_{i,j} P(i,j) = 1$, qui nous donne :

$$q = (1-X)^4 (2Y^3 + 9(1-X)Y^2 + 6(1-X)^2 Y + (1-X)^2) \quad (16)$$

$$\text{où } Y = X e^{-\frac{U}{k_b T}}$$

Pour déterminer l'équation d'autocoherence, il faut écrire la relation entre les probabilités d'occupation de site α , P_α et β , P_β qui sont liées entre elles par le nombre de Li (conservation des probabilités et du nombre de Li). On obtient donc :

$$P_\alpha(Li) + 2P_\beta(Li) = 3X$$

Avec ces occupations données par :

$$P_\alpha(Li) = P(1,0) \text{ et } P_\beta(Li) = \frac{1}{6}P(0,1) + \frac{2}{6}P(0,2) + \frac{3}{6}P(0,3)$$

Cette relation nous donne:

$$2(1-3X)Y^3 + 3(2-9X)(1-X)Y^2 + 2(1-9X)(1-X)^2 Y - 2X(1-X)^2 = 0 \quad (17)$$

Elle permet après résolution du polynôme de déterminer l'évolution $Y=f(X)$ qui est représentée dans la figure 10.

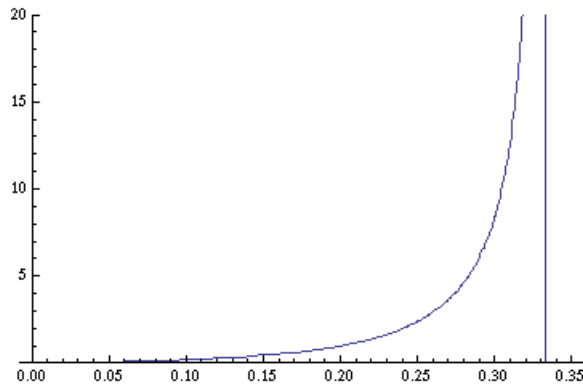


Fig. 10 : Evolution du paramètre Y en fonction de la composition X .

Elle traduit l'évolution du paramètre de champ moyen U/k_bT présenté dans la Fig. 11. Pour les faibles compositions U tend vers 0, ce qui indique que les interactions avec l'extérieur du cluster sont identiques pour un Li ou une lacune. Par contre lorsque la composition augmente, U décroît pour favoriser les sites contenant beaucoup de Li sur la couronne pour augmenter le nombre de sites pouvant être occupés par des Li. On observe un caractère critique de cette énergie pour $X=1/3$.

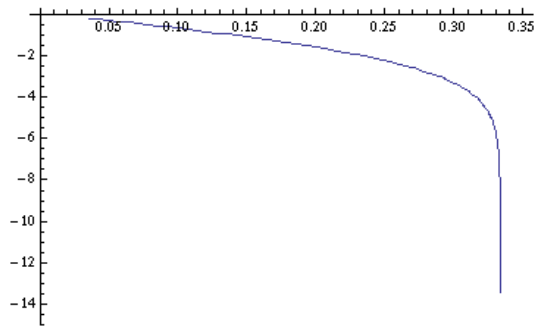


Fig.11 : Evolution du paramètre U en fonction de la composition X .

L'évolution des différentes probabilités en fonction de la composition est donnée en Fig. 12. On observe que le modèle traduit bien la transition désordre-ordre à 0.3333 où le système « cristallise » dans une structure de type Stade I

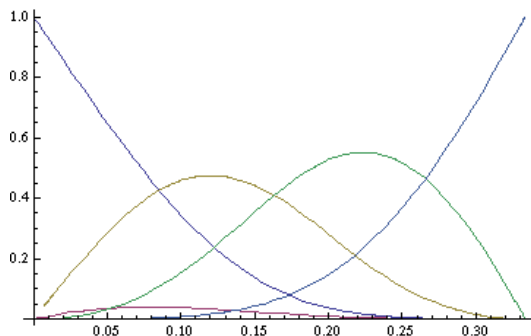


Fig. 12 : Evolution des probabilités $P(0,0)$ en bleu foncé, $P(1,0)$ en rose, $P(0,1)$ en marron, $P(0,2)$ en vert et $P(0,3)$ en bleu foncé.

A partir de ces probabilités calculées sur la couronne, l'entropie pour la maille de référence peut être déduite :

$$S = -\frac{3}{7}R(P(0,1)\ln(P(0,1)) + P(1,0)\ln(P(1,0)) + P(0,2)\ln(P(0,2)) + P(0,3)\ln(P(0,3))) \quad (18)$$

Cette entropie est présentée dans la figure 13. Le comportement asymptotique à faible composition de l'entropie varie en $S = -3R.X \ln(X)$ qui est le comportement attendu lorsque la concentration est suffisamment faible pour que l'on puisse négliger les interactions Li-Li premiers voisins. Par contre dès que la composition augmente, il y a une très forte diminution du nombre de configurations qui se traduit par une baisse de l'entropie beaucoup plus rapide que pour les alliages binaires classiques.

Pour $X=1/3$, $S \rightarrow 0$ comme attendu pour la formation d'une phase ordonnée. Pour passer à notre modèle de graphite, nous devons utiliser un changement de variable pour pouvoir nous placer dans des domaines de composition comparables pour les structures C_6Li_x désordonnées entre Stade II et Stade I où $\frac{1}{2} \leq x \leq 1$: on choisit donc la variable x telle que : $x = \frac{1}{2}(1 + 3X)$.

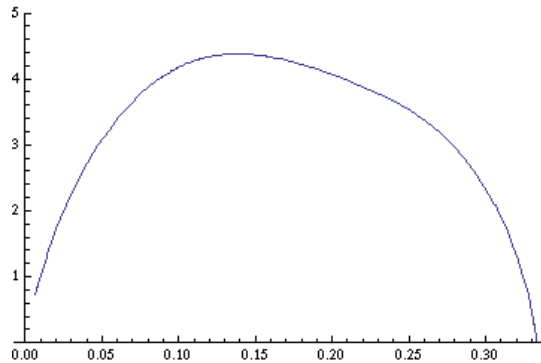


Fig. 13 : Evolution de l'entropie du système (en $J.mol^{-1}.K^{-1}$) avec la composition X .

Cette entropie modèle peut alors être comparée avec l'entropie mesurée expérimentalement au cours de l'insertion de Li dans le graphite. Pour les hautes compositions, le terme entropique doit être doublé pour prendre en compte un désordre dans tous les feuillets graphitiques alors qu'à basse composition ($x=0.5$) seul un feuillet sur deux est désordonné. La comparaison entre expérience et théorie est donnée Fig. 14. Un facteur multiplicatif de 0.77 a été appliqué à la valeur théorique pour cette comparaison. Ceci peut être lié à la difficulté expérimentale à mesurer l'entropie (inhomogénéité de température et composition etc.). Même avec ce paramètre, la comparaison reste bonne et montre qu'un modèle simple de physique statistique arrive à reproduire le comportement physique des systèmes d'intercalation du graphite.

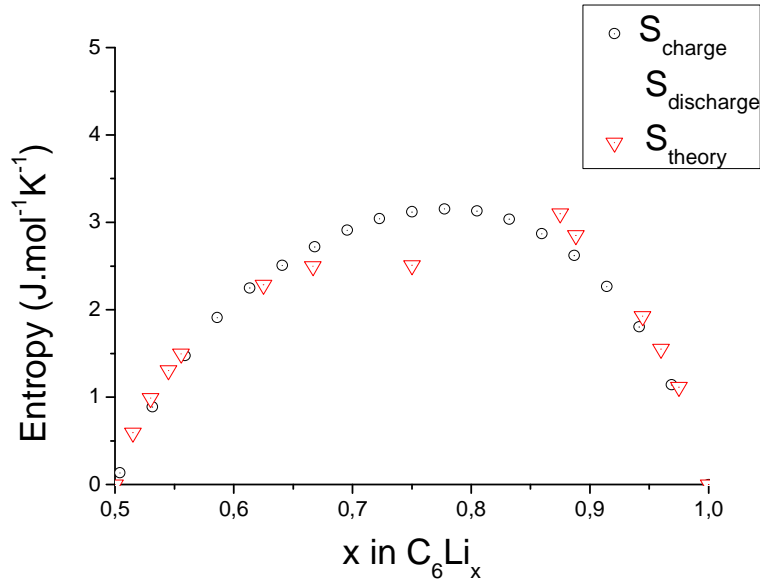


Fig. 14 : Comparaison entre entropie expérimentale (rond) et entropie calculée (triangle) en fonction de la composition x . (Un facteur multiplicatif de 0.77 a été appliqué sur l'entropie calculée pour la comparaison).

G) Détermination du diagramme de phase

Un fois les énergies calculées et les entropies (configurationnelles) déterminées, il est alors possible de tracer le diagramme en énergie libre du système à température ambiante. Ce diagramme est présenté en Fig. 15. A $T=0K$, l'insertion de Li se traduit par un biphasage parfait entre les Stade I et Stade II. Par contre, à température ambiante, des phases désordonnées apparaissent en bord de composition. Le biphasage intervient alors entre ces phases désordonnées à des compositions comprises entre $x=0.55$ et $x=0.88$.

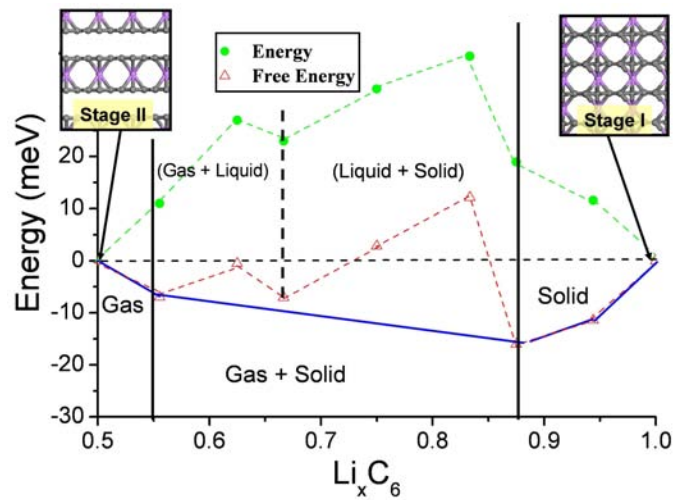


Fig. 15 : Diagramme de phase du système Li_xC_6 pour une température de $0K$ (en vert) et température ambiante (en rouge).

Ce retard à l'apparition du biphasage est observé expérimentalement¹³ validant ainsi notre approche. (pour plus de détails sur la comparaison structurale et sur le retard au biphasage se référer à la référence ⁵)

H) Conclusion

Ainsi, il est possible de modéliser de manière précise la thermodynamique électrochimique des systèmes massiques complexes, à la fois pour des raisons de taille, de faibles énergies mises en œuvre, où l'entropie configurationnelle joue un rôle important et où la comparaison avec l'expérience n'est pas directe.

Cependant, le challenge actuel est de modéliser non seulement l'aspect thermodynamique, mais aussi cinétique qui est fondamental en électrochimie. Pour cela, il faut être capable de modéliser la zone active qui est souvent une surface ou une interface entre deux phases solides ou avec un solvant.

Cependant dans ce cas, il faut prendre en compte un nouveau paramètre qui est le potentiel de l'interface qui va moduler la réactivité.

IV Concepts impliqués dans les interfaces électrochimiques

A) Introduction

Un autre aspect de l'électrochimie présentant un fort intérêt théorique, technologique et économique concerne l'étude des interfaces avec un potentiel appliqué pour des utilisations dans les piles à combustible, les matériaux d'électrode, dans la corrosion des métaux, les réactions aux électrodes, etc. Au niveau méthodologique, peu de choses avaient été développées avant l'an 2000²⁴⁻²⁸ pour modéliser les interfaces en condition électrochimique. Aussi, pour construire une recherche plus personnelle, j'ai initié un axe centré sur l'électrochimie de surface, en poursuivant des travaux débutés lors de mon Stage postdoctoral aux USA. En collaboration avec M. Neurock, nous avons développé un modèle qui fut l'un des premiers à reproduire de manière quantitative les effets électrochimiques aux interfaces²⁹⁻³¹.

Cette recherche est relativement pionnière et semble avoir un impact important sur la communauté des surfaces. Actuellement cette thématique a reçu un financement de l'ANR, dans le cadre d'une collaboration nationale avec le laboratoire de chimie de l'ENS Lyon, l'ENSPC et l'IFP, qui m'a permis de recruter un post-doctorant : M. Mamatkoulov. De plus, plusieurs collaborations nationales et internationales sont en cours sur cette thématique. Au niveau *National*, je collabore avec M.-L. Bocquet³² de l'ENS Lyon sur les liens entre STM et électrochimie, avec Dominique Costa, et Boubakar Diawara de l'ENSCP pour déterminer les effets de corrosion électrochimique aux interfaces, ainsi que I. Dabo et E. Cancès de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (dans le cadre d'un l'ANR SIRE) pour améliorer les méthodes de modélisation des systèmes électrochimiques. Au niveau *international*, je poursuis ma collaboration avec M. Neurock, (USA) pour étudier les effets électrochimiques liés à la taille et j'ai initié une nouvelle collaboration avec H. Ibach (Allemagne) pour déterminer les effets de la présence de marches sur une surface d'or sur les phénomènes de capacitance anormale en condition électrochimique.

B) L'électrochimie aux interfaces: point de vue d'un théoricien

Pour le théoricien, les réactions électrochimiques aux interfaces apparaissent en premier lieu comme un étrange animal. Ce qui contrôle l'électrochimie est le potentiel de l'interface qui est imposé expérimentalement par un générateur. La première ambiguïté qui apparaît est cette notion de potentiel. Lorsque l'on parle de générateur la grandeur d'intérêt est le potentiel électrostatique U , alors qu'au niveau des phénomènes électrochimiques étudiés, c'est le potentiel électrochimique

$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)}$ (variation de l'énergie électronique E du système avec le nombre d'électron N , pour un

potentiel électrostatique extérieur $v(r)$ créé par les noyaux présents maintenu fixe). Le lien est alors que le générateur peut être assimilé à un réservoir d'électron à une énergie $-eU$, en équilibre avec le

système électrochimique et capable d'échanger des électrons avec celui-ci. Si $-eU < \mu$ alors le système électrochimique perd des électrons qui sont transférés au générateur ; dans le cas contraire il reçoit des électrons du générateur. Le générateur va permettre de fixer le potentiel μ du système électrochimique.

La variation de l'énergie de l'état fondamental du système électrochimique dans une approche fonctionnelle de la densité peut alors s'écrire sous la forme:

$$dE = \mu dN + \iiint_{\text{espace}} \rho(\vec{r}) dv(\vec{r}) d\vec{r} \quad (19)$$

Avec μ le potentiel électrochimique, N le nombre d'électrons, $\rho(\vec{r})$ la densité électronique et $v(\vec{r})$ le potentiel extérieur (créé par les noyaux).

On obtient alors :

$$\left(\frac{\partial v(\vec{r})}{\partial \mu} \right)_{\rho(\vec{r})} = \left(\frac{\partial N}{\partial \rho(\vec{r})} \right)_{\mu} = \frac{1}{f(\vec{r})} \quad (20)$$

Où $f(\vec{r})$ est la fonction de Fukui du système qui indique comment la densité électronique du système varie avec l'augmentation ou la diminution du nombre d'électrons (voir plus loin).

$$\text{Alors } \frac{1}{V} \iiint \left(\frac{\partial v(\vec{r})}{\partial \mu} \right)_{\rho(\vec{r})} d\vec{r} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \left(\iiint v(\vec{r}) d\vec{r} \right)}{\partial \mu} \right)_{\rho(\vec{r})} = \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial \mu} \right)_{\rho(\vec{r})} = \frac{1}{V} \iiint \frac{1}{f(\vec{r})} d\vec{r}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial \mu} \right)_{\rho(\vec{r})} = \frac{1}{V} \iiint \frac{1}{f(\vec{r})} d\vec{r} \quad (21)$$

Il y a donc un lien direct entre la variation du potentiel créé par les noyaux et celle du potentiel chimique ; une grandeur fondamentale qui apparait est alors la fonction de Fukui du système. En terme plus clair, pour changer le potentiel électrochimique, il faut modifier soit le nombre d'électrons soit la position des noyaux.

Pour la suite, nous nous intéressons à l'effet effectif de cette modification de position des noyaux par rapport à la position d'équilibre. L'expression (19) peut être réécrite en fonction des forces subies par le système en utilisant le théorème d'Hellman-Feynman:

$$dE = \mu dN - \sum_i \vec{F}_i \cdot d\vec{R}_i \quad (22)$$

Où les F_i sont les forces subies par les noyaux et dR_i leurs déplacements élémentaires.

Cette expression développée à l'ordre 2 (voir Annexe du chapitre II pour plus de détails) conduit à l'expression de l'énergie totale d'une interface chargée donnée par l'équation (45) dans un formalisme DFT:

$$E(N, N_{bg} = -N) = E(0, \vec{R}_0) + \mu_0 \cdot N + N^2 \left(\eta \frac{1}{2} \vec{\alpha}(J)^{-1} \vec{\alpha} + \frac{1}{2} \iiint \frac{\partial^2 (V_{bg} \rho_{bg})(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}^2} dx dy dz - \iiint \left(\frac{\partial V_{sys}(\vec{R}_0, x, y, z, 0)}{\partial N} \frac{\partial \rho_{bg}(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}} \right) dx dy dz \right) + O(N^3) \quad (45)$$

Cette équation permet de lier la dépendance électrochimique du système aux paramètres classiques de réactivité μ_0, η qui correspondent respectivement au potentiel chimique de la surface non chargée et à sa dureté chimique. $J = (J)_{ij} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial R_i \partial R_j} \right)$ est la matrice des constantes de force. On peut

alors en déduire la capacitance électrique totale de l'interface à partir de la sa fonction de Fukui

$$f(\vec{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{\vec{R}} \quad \text{et de sa dérivée } h(\vec{r}) = \left(\frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial N^2} \right)_{\vec{R}}.$$

$$2e^2 / C_{totale} = \iiint \left(f(\vec{r}) \left(f(\vec{r}) \frac{\partial^2 T(\rho)}{\partial \rho^2} + \frac{\partial V_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \right) + h(\vec{r}) \left(\frac{\partial T(\rho)}{\partial \rho} + \sum_i \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} + \iiint \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \right) \right) d\vec{r} - \vec{\alpha} \cdot J^{-1} \vec{\alpha} + \iiint \left(\iiint \frac{f(\vec{r}) f(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\partial^2 (V_{bg}(\vec{r}) \rho_{bg}(\vec{r}, 0))}{\partial N_{bg}^2} - 2 \frac{\partial (V_{sys}(\vec{R}_0, \vec{r}, 0))}{\partial N} \frac{\partial \rho_{bg}(\vec{r}, 0)}{\partial N_{bg}} \right) d\vec{r} = 2e^2 \left(1 / C_{int\ rins\ \acute{e}que\ -\ surface} + 1 / C_{electromechanique} + 1 / C_{surface-ion} \right) \quad (47)$$

($T, V_{xc}, V_{sys}, V_{bg}$ sont respectivement l'opérateur énergie cinétique, le potentiel d'échange corrélation, le potentiel électrostatique de la surface et le potentiel généré par les ions compensateurs de la charge de la surface.)

Cette capacitance totale peut alors être décomposée en trois termes distincts: intrinsèque, électromécanique et surface-ion.

C) Différentes contributions capacitives

La réponse électrochimique d'un système interfacial est contrôlée par trois termes homogènes à des capacitances :

a) Terme surface-ion

Ce terme correspond à une capacitance classique (de type condensateur plan par exemple) et correspond au stockage de l'énergie sous une forme électrostatique liée à l'interaction de la charge de surface avec les ions compensateurs en solution. Il peut être facilement modélisé par des modèles couplant physique statistique et électrostatique classique de type Gouy-Chapman³³. Ce terme est toujours positif, car il correspond à l'énergie à fournir pour séparer les charges positives des charges négatives.

Du point de vu expérimental, il peut être modifié en jouant sur les concentrations de contre-ions en solution et la polarisabilité du solvant. Il peut donc être modifié pour devenir le terme le plus faible ou celui le plus fort de la somme des trois contributions.

b) Terme électromécanique

Ce terme correspond à une réponse mécanique de la surface lors de sa charge, entre autre du fait de l'interaction du moment dipolaire de la surface avec le champ électrique induit qui conduit à une déformation de la structure. Ce terme est un terme purement quantique, qui lie liaison chimique et effets électriques. Ce terme est *a priori* négatif car il correspond à la réponse mécanique qui permet de relaxer le système, mais des cas où cette valeur est positive sont possibles (instabilité).

c) Terme intrinsèque

Ce dernier terme traduit l'effet de la charge sur la structure électronique du système (remplissage de niveau liant ou anti-liant etc.). Il est lui-même subdivisé en deux termes. Le premier correspond à l'effet de la charge ajouté (donnée par l'orbitale de Fukui) sur l'énergie cinétique et l'énergie d'échange-corrélation du système. Le deuxième terme n'intervient que s'il y a modification de la répartition électronique avec la charge de la surface (i.e. changement de la nature de l'orbitale qui se charge). Le signe de ce terme est *a priori* positif, mais certains cas où sa valeur est négative ne sont pas à exclure.

Note : *j'ai artificiellement inclus le terme de self-interaction de la distribution électronique de charge ajoutée dans la capacitance géométrique, mais il est aussi possible de faire une division de ce terme en une contribution charge surfacique homogène à inclure dans la capacitance géométrique (car elle domine l'interaction avec les charges compensatrices) et une contribution correspondant à l'écart à la charge surfacique homogène à inclure dans la capacitance intrinsèque (car cette inhomogénéité est contrôlée par la structure orbitale au niveau de Fermi).*

D) Compétition entre termes capacitifs

Pour une expérience électrochimique typique, on se place à des concentrations ioniques importantes (de l'ordre de 0.1-1.0 mol.l⁻¹) qui correspondent à de très faibles distances moyennes entre la surface et la distribution ionique, ce qui ajouté à la très importante constante diélectrique de l'eau ($\epsilon_r=78$) conduit à ce que le terme surface-ion soit le plus grand terme capacitif. Dans ce cas, la capacitance totale de la surface est dominée par le plus petit terme de capacitance, i.e. le terme intrinsèque et électromécanique. Dans ces conditions, le comportement électrochimique ne dépendra plus que très faiblement des concentrations ioniques en solution et de la géométrie des électrodes.

Si le terme surface-ion est trop faible, il va dominer le comportement électrochimique. Dans ce cas, la surface ne jouera que le rôle de condensateur classique et l'on ne pourra pas observer de charge suffisamment importante du système pour observer des effets électrochimiques.

Après ces développements théoriques, nous allons nous intéresser à la modélisation de ces interfaces électrochimiques.

V Modélisation des surfaces électrochimiques.

A) Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment, pour modéliser un système électrochimique, il faut à la fois ajouter des électrons, mais aussi des ions compensateurs en regard de la surface de manière à voir apparaître des effets capacitifs suffisant pour charger quantitativement la surface.

B) Modélisation électrochimique en approche périodique

a) Modèle

La manière la plus simple de modéliser les phénomènes électrochimiques dans une approche DFT périodique est alors de charger la surface en modifiant le nombre d'électrons et en compensant cette charge par un fond continu homogène (voir Fig. 16). Ce fond continu va avoir deux rôles :

- il conserve la neutralité de la cellule unité du calcul périodique sans quoi le calcul divergerait.
- Il modélise (très simplement) les ions compensateurs qui permettent d'assurer l'électroneutralité de l'interface et d'observer des phénomènes électrochimiques.

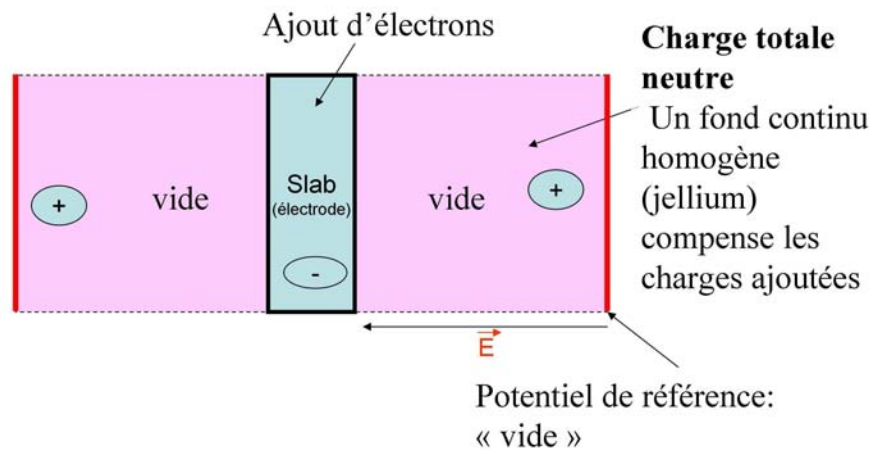


Fig. 16 : Schéma de modélisation d'un système électrochimique dans une approche DFT périodique.

L'inconvénient est alors une contribution à l'énergie totale du système de ce fond continu alors que c'est l'énergie de la surface chargée qui est la grandeur d'intérêt. Aussi, on doit corriger l'énergie obtenue de la contribution du fond continu. Ceci peut être obtenu en décomposant l'énergie totale calculée en différentes contributions électrostatiques.

b) Correction de l'énergie du système

$E_{tot} = E_{surf} + E_{surf-fc} + E_{fc}$ où E_{tot} est l'énergie totale obtenue par le calcul, E_{surf} est l'énergie de la surface sans interaction avec le fond continu, E_{fc} l'énergie du fond continu et $E_{surf-fc}$, l'interaction électrostatique entre le fond continu et la surface. Alors

$$\frac{\partial E_{tot}}{\partial q} = \frac{\partial E_{surf}}{\partial q} + \frac{\partial E_{surf-fc}}{\partial q} + \frac{\partial E_{fc}}{\partial q}$$

Donc :

$$\frac{\partial E_{tot}}{\partial q} = \mu_e - \langle V_{tot} \rangle$$

où q est la charge portée par la surface, V_{tot} le potentiel électrostatique total. On en déduit alors la contribution énergétique du système électronique E_{elec} ²⁹⁻³¹:

$$E_{elec} = E_{tot} + \int_0^q \langle V_{tot} \rangle dq \quad (49)$$

c) Modification du potentiel électrochimique de la surface

Comme le montre la Fig. 17, le potentiel électrochimique de la surface (défini comme la variation du travail de sortie électronique est directement lié à la charge de cette surface. Une diminution de la charge induit une diminution du travail de sortie qui correspond à une diminution du potentiel.

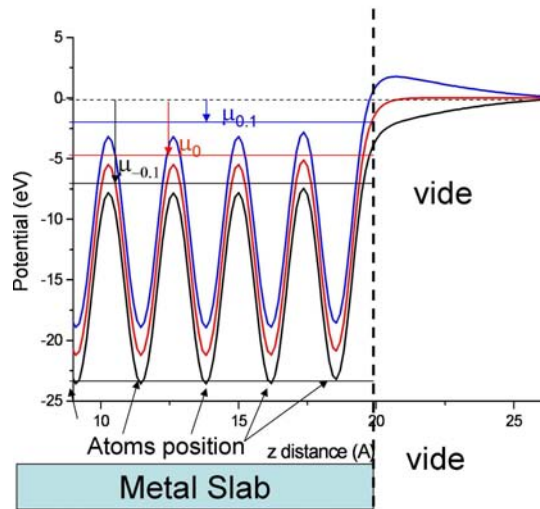


Fig.17 : Evolution du potentiel (force) électrostatique selon la direction perpendiculaire à la surface en fonction de la charge ajoutée.

Note : pour une charge négative trop importante de la surface, le travail de sortie devient nul, limitant l'exploration des potentiels à quelques volts (qui sont heureusement la limite usuelle

d'étude expérimentale). Ce phénomène est l'équivalent en modélisation du phénomène de réduction du solvant à bas potentiel : dans notre cas, c'est la réduction du vide...

C) Etude de la stabilité de CO/Pt(111)

a) Introduction

Pour tester la qualité du modèle nous nous sommes intéressés au système de CO sur Pt(111). L'évolution de ce système que cela soit dans des conditions ultravide ou en solution est très bien connue expérimentalement³⁴⁻⁴⁶. En particulier, la fréquence de vibration d'élongation C-O en fonction du champ électrique appliqué ou du potentiel a été étudiée⁴⁷ : cette fréquence subit une modification quasi linéaire en fonction du champ et du potentiel appliqué sur la surface (effet Stark). Cette modification est caractérisée par la constante Stark qui dépend du taux de couverture de la surface en CO⁴⁷.

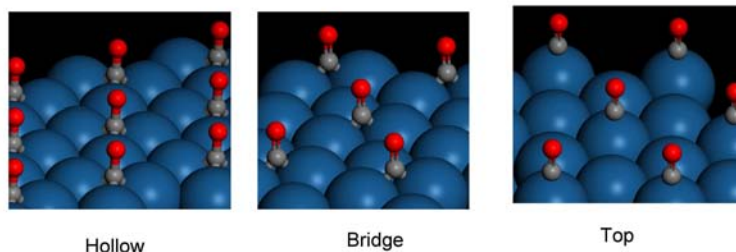


Fig. 18 : Différents sites d'adsorption de CO sur Pt(111).

b) Diagramme de phase

Nous avons calculé les sites d'adsorption usuels de CO sur la surface (111) : ces sites sont présentés dans la fig. 18. Ce système pose un problème à la DFT qui sous-estime la stabilité du site Top par rapport aux autres sites d'environ 100 meV (pour des raisons fortement discutées⁴⁸⁻⁵¹ dans la communauté), provoquant une inversion de stabilité entre différents sites par rapport aux résultats expérimentaux. Nous considérerons, pour comparer nos résultats à l'expérience, que cette erreur sur les stabilités de site reste constante avec le potentiel appliqué.

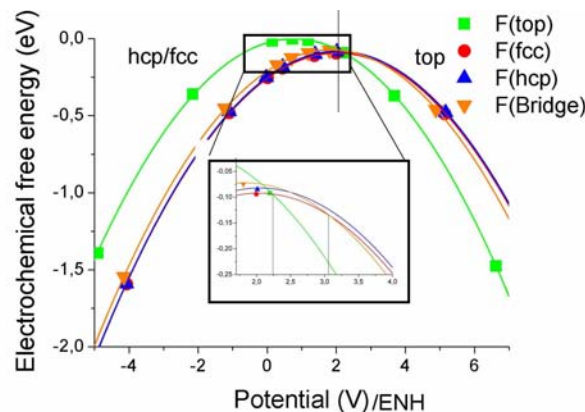


Fig. 19 Diagramme de phase des différents sites d'adsorption de CO en fonction du potentiel appliqué.

Nous avons alors calculé le diagramme de phase en énergie libre électrochimique en fonction du potentiel appliqué (voir Fig. 19). A bas potentiel (en réduction), les structures stables sont les sites Hollow (hcp et fcc), alors qu'à haut potentiel (oxydation), le site Top est dominant. En prenant en compte l'erreur énergétique conduisant à l'inversion de stabilité Hollow/Top, la structure stable serait toujours le site Top en solution en condition électrochimique. L'énergie libre pour ces différentes phases peut se mettre sous la forme parabolique :

$$F = E_0 - \frac{1}{2} \frac{Q^2}{C} = E_0 - \frac{1}{2} C(V - V_0)^2 \quad (50)$$

Ceci traduit un comportement capacitif parfait de ces systèmes qui peuvent donc être analysés dans l'approche développée dans la partie précédente.

$$E(N, N_{bg} = -N) = E(0, \vec{R}_0) + \mu N + \frac{1}{2} N^2 \left(\frac{1}{C_{\text{intrinsèque-surface}}} + \frac{1}{C_{\text{électromécanique}}} - \frac{1}{C_{\text{surface-ion}}} \right) + O(N^3) \cdot$$

Dans notre cas, la capacitance $C_{\text{surface-ion}}$ est (quasi-)identique pour tous les systèmes par construction de la cellule de modélisation. Ce sont les deux autres contributions (i.e intrinsèque de la surface et électromécanique) qui permettent de distinguer les comportements capacitifs des différents systèmes. Dans ce cas, ils restent semblables.

En effet, comme nous l'avons vu précédemment, la capacitance de la surface est contrôlée par l'orbitale de Fukui du système.

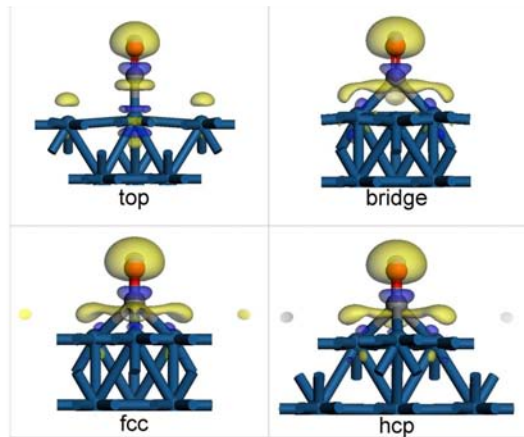


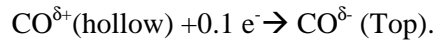
Fig. 20 Isosurfaces des orbitales de Fukui des différents sites de CO/Pt(111).

Or, si l'on compare ces orbitales pour les différents sites de surface (voir fig. 20), nous constatons qu'elles sont toutes semblables. Les capacitances totales sont alors très proches les unes des autres.

Note : Le diagramme de phase est contrôlé par seulement trois termes : l'énergie, le potentiel de zéro charge (qui est ici comparable au travail de sortie) et la capacitance de la surface (qui est semblable pour toutes les surfaces). Ces trois termes pourraient simplement être estimés dans un

formalisme de réponse au second ordre qui suffirait alors pour déterminer tout le comportement physique de ce système sans besoin d'effectuer l'ensemble des calculs en potentiel.

A 2.2V, la transformation de phase entre la structure Top et Hollow se produit avec une discontinuité du nombre d'électrons de $0.1 e^-$ correspondant à l'équation redox :



Le site CO(Top) se comporte comme un réducteur et le CO(Hollow) comme un oxydant. L'effet électrochimique associé au nombre d'électrons échangés par CO est relativement faible traduisant que dans ce cas le phénomène dominant n'est pas vraiment électrochimique (avec une importante modification de degré d'oxydation), mais plus lié à une polarisation différente de ces phases.

c) Effet Stark vibrationnel

La vibration d'élongation CO a été calculée en fonction du champ électrique appliqué pour différents taux de couverture de CO sur Pt(111). On trouve alors une dépendance linéaire de cette fréquence de vibration en fonction du champ électrique (voir fig. 21a).

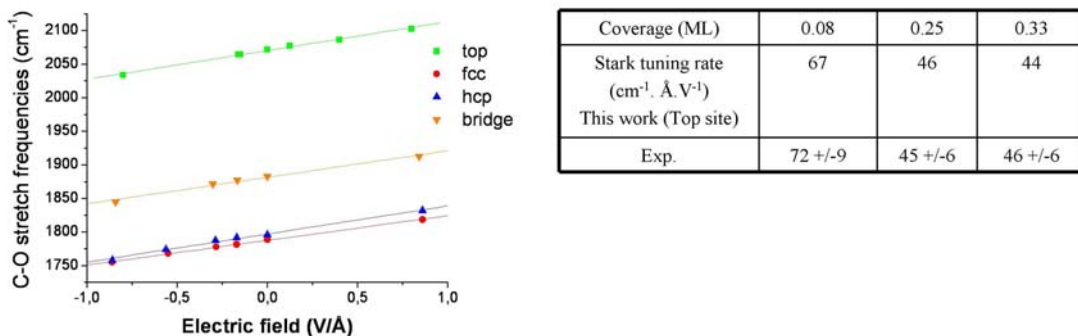


Fig. 21 : a) Evolution de la fréquence d'élongation CO pour différents sites et pour différents champs électriques. b) Valeurs de l'effet Stark calculées et obtenues expérimentalement.

La dérivée de cette droite est alors la constante Stark. Nous l'avons calculée pour différents taux de couverture et les résultats sont présentés dans la figure 21b. Nous obtenons ainsi un très bon accord entre constantes calculées et expérimentales⁴⁷. Notre modélisation très fruste permet de reproduire les effets fins observés.

Cependant, qui va dominer l'effet Stark entre effets électroniques et électromécaniques ?

d) Effets électroniques Vs. effets mécaniques

Pour séparer ces deux effets, nous avons réalisé des calculs de fréquence à différentes charges, à géométrie fixée pour n'obtenir que les contributions électroniques et d'autre à charge

rajoutée nulle mais pour la géométrie du système chargé pour obtenir la contribution liée à la déformation. Les variations de fréquences correspondantes sont indiquées dans la Fig. 22.

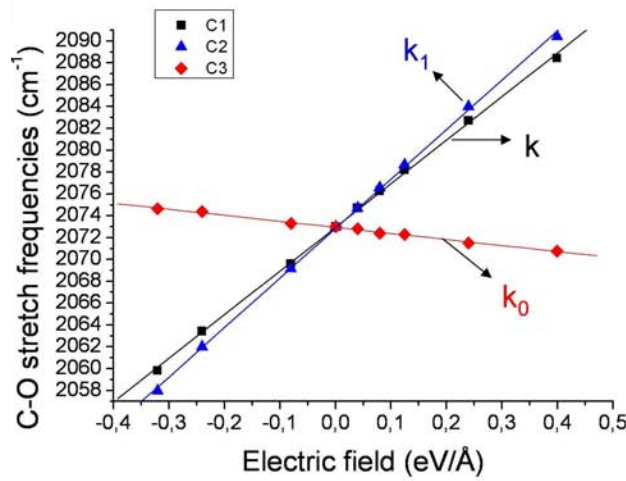


Fig. 22 : Décomposition de l'effet Stark total (C1) en contributions mécaniques (C2) et en contributions électroniques (C3).

Nous obtenons alors que la constante Stark total k peut être décomposée en une contribution principale k_1 provenant des effets électromécaniques et d'une constante k_2 minoritaire et de signe opposé provenant des contributions orbitales.



Fig. 23 : Schéma de l'effet de la charge sur l'élongation de CO.

L'effet électromécanique peut être interprété comme l'interaction de la molécule avec le champ induit par la charge de surface: lorsque l'on charge positivement la surface, on crée un champ électrique positif qui interagit avec le moment dipolaire de CO, ce qui va induire une contraction de la distance C-O (voir Fig. 23). La liaison C-O ayant une contribution anharmonique importante, cette contraction va augmenter la raideur de la liaison et donc la fréquence de vibration associée.

Pour la contribution électronique, la perte d'électron s'effectue principalement dans l'orbital correspondant au doublet non liant de O (approche de Lewis) comme le montre la Fig. 20. L'effet total est alors relativement faible. Mais cette orbitale garde un léger caractère liant pour la liaison C-

O. Aussi, lorsque l'on charge positivement la surface, la perte d'électron induit une très légère perte de caractère liant qui se traduit par un amoindrissement de la raideur de liaison et donc à une diminution de la fréquence de vibration.

Donc, les effets électrochimiques seront essentiellement des effets électromécaniques pour CO et la charge du système n'aura que peu d'effet sur les liaisons dans ces systèmes. On s'attend donc à ce que la dissociation électrochimique de CO sur Pt(111) soit très difficile, ce qui semble être le cas expérimentalement.

Nous allons ensuite étudier des cas où l'électrochimie induit des modifications des liaisons chimiques en particulier pour les interfaces Pd-eau.

D) Interface Pd-eau (monocouche)

Les interfaces métal-eau sont essentielles dans la compréhension de nombreux systèmes⁵²⁻⁵⁷ électrochimiques comme par exemple les piles à combustible, ou encore la corrosion aux interfaces. Aussi, nous allons commencer par une étude sur le modèle le plus simple d'interface eau-métal qui est la monocouche d'eau déposée en épitaxie sur le Pd(111)³².

a) Structure des interfaces eau-Pd(111)

Les trois structures usuelles⁵⁸ pour la monocouche d'eau sur une surface de métal (111) sont caractérisées par la position d'un des hydrogènes et sont présentées dans la fig. 24.

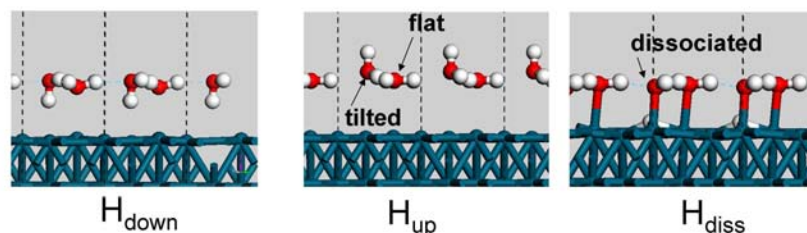


Fig. 24 : Structure des interfaces classique pour la monocouche d'eau déposée sur Pt(111).

b) Diagramme de phase

De la même manière qu'au paragraphe précédent, nous avons construit le diagramme de phase correspondant qui est présenté en Fig. 25 (la structure d'eau dissociée H_{diss} n'est jamais stable est n'est donc pas présentée). Les structures non chargées pures ne sont jamais des phases stables, les phases stables sont donc toujours chargées. La structure stable à bas potentiel (en dessous de 4.2 V/vide) est la structure H_{down} et à haut potentiel la structure H_{up} . Les structures continuent à être métastables en dehors de leur zone de stabilité sauf pour les structures H_{down} qui deviennent instables au dessus de 6V.

La transformation de phase à 4.2V s'effectue entre phases chargées en équilibre et correspond à l'équation chimique :

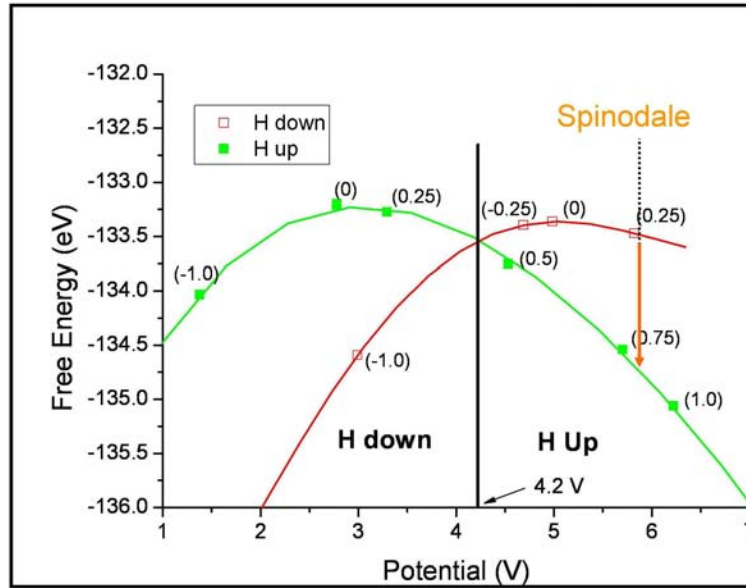
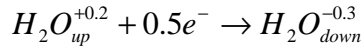


Fig. 25 : Diagramme de phase de l'interface Pd(111)-eau.

La phase H_{up} joue alors le rôle de l'oxydant et la H_{down} celle de réducteur.

On peut remarquer que par rapport au cas CO, les courbes associées à l'énergie libre ne sont plus paraboliques et que la fraction d'électron échangée à la transition de phase est importante. Ce caractère non parabolique indique que le système n'est plus dans un régime linéaire et qu'il subit une modification de liaison chimique induite par le potentiel.

c) Interprétation orbitalaire des effets électrochimiques

1) Adsorption oxydative de l'eau

Lorsque l'on étudie plus finement la modification de géométrie de la surface avec le potentiel (voir Fig. 26), on s'aperçoit qu'avec l'augmentation du potentiel, les molécules d'eau parallèles à la surface se rapprochent de celle-ci. En particulier pour des potentiels absolus supérieurs à 3-4 V, la distance Pd-O diminue de 4 Å (compatible avec une physisorption) à 2.5 Å qui correspond à une adsorption forte de la molécule (chimisorption). Ce phénomène est cohérent avec une électroadsorption oxydative de l'eau sur la surface avec création d'une liaison Pd-O.

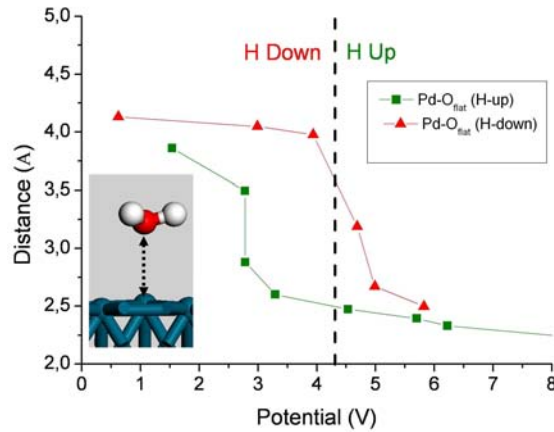


Fig. 26 : Distance Pd-O pour les molécules d'eau parallèles à la surface en fonction du potentiel appliqué pour les phases H_{up} et H_{down} .

Cet effet peut être rationalisé en utilisant les outils classiques de la chimie quantique appliquée aux surfaces.

2) Diagramme d'orbitales ; cas d'une molécule d'eau parallèle à la surface

Par symétrie, du système l'interaction majoritaire est entre le doublet non-liant $1b_1$ de l'eau et la bande d_z^2 du Pd comme le montre la Fig. 27.

Dans le cas d'un potentiel électrochimique réducteur (i.e. si le niveau de Fermi est proche de celui du vide), le doublet $1b_1$ de l'eau se trouve au milieu de la bande d_z^2 et est trop éloigné du niveau de Fermi pour avoir une interaction à 4 électrons de caractère liant (voir chapitre I). L'effet global est donc un effet répulsif $4e^-$ classique, qui peut être vu comme un effet de répulsion stérique entre la surface et la molécule d'eau.

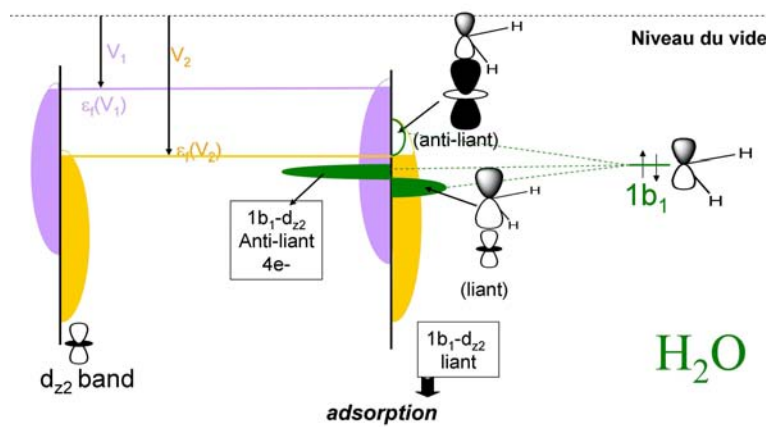


Fig. 27 Evolution des interactions orbitales avec le potentiel appliqué pour les molécules d'eau parallèles à la surface avec V_1 , un potentiel réducteur et V_2 , un potentiel oxydant.

Dans le cas où le potentiel électrochimique est plus important (potentiel oxydant), la bande d_z^2 est abaissée en énergie et le niveau de Fermi se rapproche de l'OM $1b_1$ de l'eau, ce qui conduit au

passage de niveaux anti-liants $1b_1-d_z^2$ au-dessus du niveau de Fermi qui se vident. Lorsque ce nombre est suffisant, le caractère de l'interaction surface-eau devient liant (ce qui se produit pour un potentiel d'environ 4 V), conduisant à l'adsorption de l'eau sur la surface.

Comme l'orbitale de l'eau interagissant est non liante pour les liaisons O-H, il n'y a que très peu de modifications structurales au niveau de la molécule. Par contre, le bilan électronique pour la molécule est une perte d'électron dans son doublet non liant : cela correspond donc à une oxydation de la molécule et en particulier de l'atome d'oxygène.

3) Adsorption réductrice de l'eau H_{down}

Un autre comportement peut être étudié par cette approche : celui des molécules d'eau dont un des H pointe vers la surface (molécule appelée H_{down}). La variation de la distance Pd-H en fonction du potentiel imposé (voir Fig. 28) suit un comportement non monotone. Ainsi, à bas potentiel, l'augmentation de potentiel induit une augmentation de la distance Pd-H alors qu'à plus haut potentiel c'est une diminution qui est observée.

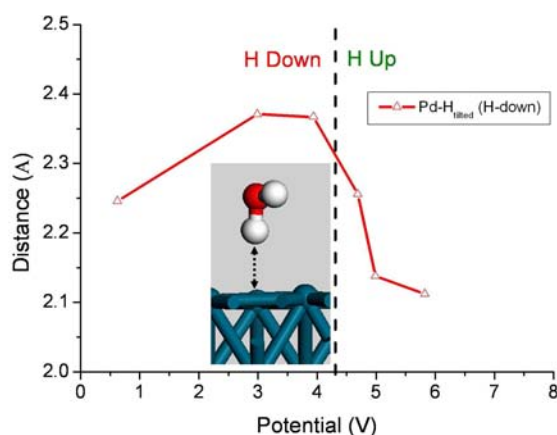


Fig. 28 : Evolution de la distance Pd-H en fonction du potentiel appliqué pour une molécule d'eau H_{down} .

Le maximum de distance est obtenu pour un potentiel de 3-4 V. Enfin, pour un potentiel supérieur à 6V la molécule d'eau se retourne et le H pointe vers le vide (instabilité de la phase H_{down} vue précédemment).

4) Diagramme d'orbitales ; molécule d'eau H_{down}

L'interaction majoritaire (voir fig. 29) est entre les OM $2b_2$ et $4a_1$ vides et anti-liantes (pour la liaison O-H) de l'eau, et la bande d_z^2 de la surface. Initialement, pour des potentiels élevés (i.e. réducteurs), l'interaction de la bande quasi pleine et les OM vides est forte, de type $2e^-$ et donc à fort caractère liant pour la liaison H-Pd : la molécule d'eau s'adsorbe en conditions réductrices par l'hydrogène pointant vers la surface. Le bilan est alors le transfert d'électrons dans les OM vides de

l'eau et donc correspond à une réduction de la molécule d'eau. De plus, les OM vides sont essentiellement centrées sur les hydrogènes de l'eau donc ceux-ci commencent à prendre un caractère d'hydrure. Ces OM étant anti-liantes O-H, on observe également un léger allongement de cette liaison pour ces bas potentiels.

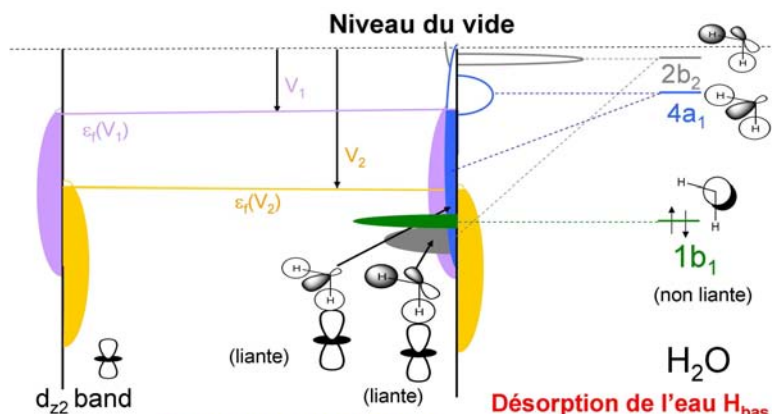


Fig. 29 : Evolution des interactions orbitales avec le potentiel appliqué pour les molécules d'eau H_{down} avec V_1 , un potentiel réducteur et V_2 , un potentiel oxydant.

Lorsque le potentiel est augmenté, le niveau de Fermi du métal baisse en énergie et s'éloigne des OM vides de l'eau. L'interaction à 2e- diminue jusqu'à ce que les effets stériques (interaction $3a_1-d_z^2$) dominent produisant une désorption de l'eau.

Ceci n'explique *a priori* pas pourquoi l'on observe une nouvelle diminution de la distance pour un potentiel supérieur à 3V. Cependant, cette zone correspond à l'adsorption oxydative de l'autre molécule d'eau parallèle à la surface, à laquelle l'eau H_{down} est liée par liaison H. La contraction de la distance H-Pd est liée à un effet d'entraînement par l'autre molécule d'eau, malgré la répulsion stérique surface-H. Lorsque cette répulsion devient trop forte (à 6 V), la structure devient instable et la molécule d'eau se retourne et la phase H_{down} se transforme en H_{up} .

E) Electrochimie à l'interface Pd-eau (glace)

Après l'étude des monocouches d'eau, nous nous sommes intéressés aux interfaces multicouches d'eau sur Pd(111)²⁹, de manière à voir la modification de la réactivité liée au solvant.

a) Instabilité de la glace en potentiel

En particulier, nous avons étudié la stabilité de l'interface Pd-eau en fonction du potentiel imposé. Contrairement au cas de la monocouche, au-delà d'une gamme de [-2.5,-2.5] (V/ENH), l'interface d'eau devient instable et se transforme spontanément en deux nouvelles phases (voir Fig. 30).

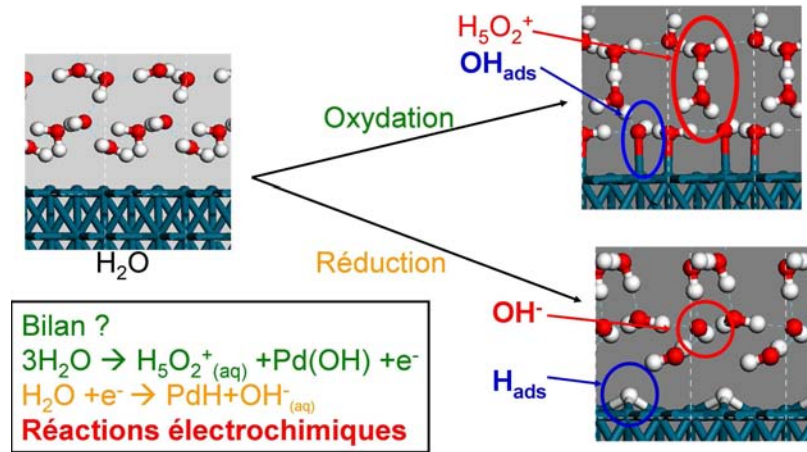
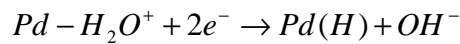
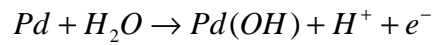


Fig. 30 Evolution spontanée de l'interface Pd-glace en fonction des conditions de potentiel appliqués (conditions oxydantes en haut et réductrices en bas).

En réduction, la molécule d'eau se décompose en un H adsorbé sur la surface et un OH⁻ en solution, selon l'équation électrochimique :



Par contre en oxydation, l'eau se décompose en un hydroxyle adsorbé sur la surface et un ion hydronium en solution selon l'équation :



b) Diagramme de phase de l'interface Pd-glace

Le diagramme de l'interface eau-Pd et des surfaces d'hydrure et hydroxylées est alors déterminé en fonction du potentiel appliqué (voir Fig. 31).

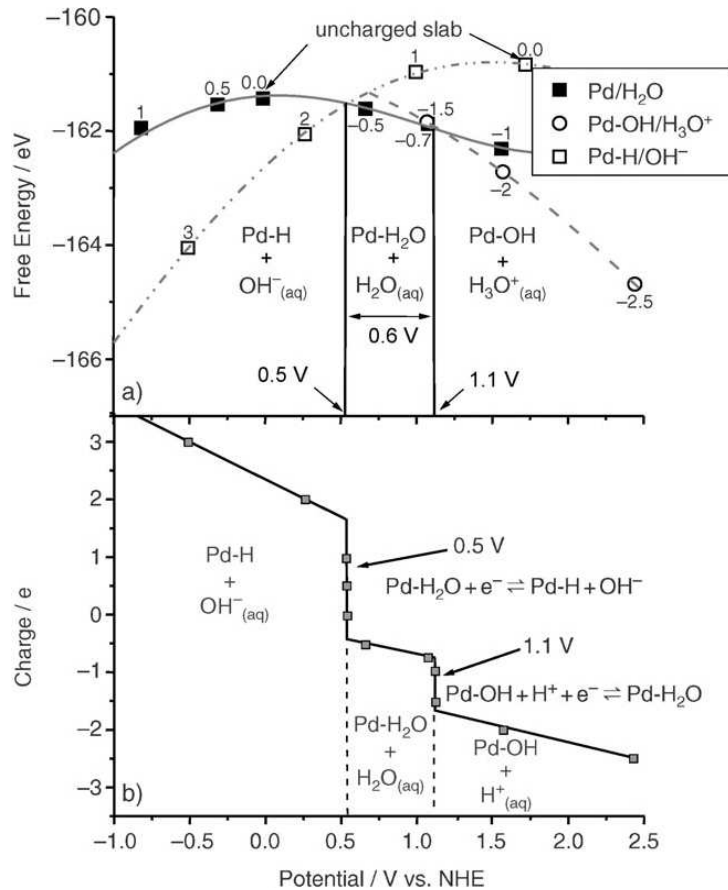


Fig. 31 : Diagramme de phase de l'interface Pd(111)-glace en fonction du potentiel appliqué et évolution de la charge de la surface stable en fonction du potentiel appliqué.

On obtient alors un domaine de stabilité de l'interface eau-Pd comprise entre 0.5 et 1.1 V. Cette stabilité est proche de celle observée expérimentalement pour l'eau liquide (0.4-0.8V^{59,60}) malgré les approximations fortes utilisées (T=0K, petite taille de cellule etc...). Cela laisse supposer que dans ce cas, les phénomènes électrochimiques sont associés à des énergies suffisamment fortes (de l'ordre de 1 eV sur les plages de potentiel étudiées) pour dominer les autres phénomènes de relaxation et conduire à des résultats réalistes.

Du point de vue structurelle, les réactivités électrochimiques de la monocouche ou de la multicouche d'eau sont très différentes même si les interactions orbitales sont proches. La monocouche d'eau ne dissocie pas dans la gamme de potentiel étudiée, contrairement à la multicouche. Ce comportement différent provient de la capacité de la multicouche à stabiliser les ions formés et donc les phases ioniques associées. Lorsque les molécules d'eau de la monocouche sont chargées, certaines liaisons O-H sont déstabilisées, mais en l'absence de solvant pour stabiliser les atomes chargés, il n'y a pas d'évolution possible vers la dissociation.

Ainsi, la réactivité d'une interface peut être aussi contrôlée par la structure et la quantité du solvant à cette interface électrochimique et met en lumière les propriétés exceptionnelles de l'eau pour ces phénomènes.

VI Perspectives

A) Systèmes électrochimiques & Méthodologie

Avec M.-L. Doublet au travers du réseau européen ALISTORE-ERI, nous nous intéresserons aux matériaux de conversion (du type par exemple $\text{MO} + \text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{M}$ où M est un métal de transition) qui sont de très bons candidats pour augmenter fortement les capacités des batteries Li/Ion. Cependant, ceux-ci donnent lieu à des hystérésis importantes entre la décharge et la charge, faisant obstacle à leur utilisation pratique. Les interfaces dans les matériaux de conversion sont encore mal connues expérimentalement et nécessitent d'importantes études théoriques. Ma connaissance des surfaces et interfaces permet ainsi d'aller vers l'étude de ces systèmes complexes dont les applications ne sont pas seulement limitées aux batteries, mais peuvent aussi s'étendre à la corrosion. Depuis Septembre 2008 nous co-encadrons avec M.-L. Doublet une doctorante, Anne-Laure Dalverny, agrégée et ancienne élève de l'ENS Cachan sur ce sujet.

B) Extension des modèles électrochimiques de surface

Les défis du domaine seront d'une part d'améliorer le modèle en le rendant plus réaliste, mais aussi d'introduire les aspects cinétiques dans la modélisation électrochimique, en adaptant les méthodes de détermination de chemins réactionnels pour qu'elles puissent tenir compte de l'aspect potentiel. Ceci permettrait d'accéder à la cinétique électrochimique des matériaux qui est une donnée essentielle pour comprendre et améliorer la technologie en particulier des piles et batteries. D'autre part, du point de vue théorique, nous avons montré que des systèmes aussi différents que des électrodes, des pointes de STM ou des nano-clusters subissaient des effets électrochimiques : nous tenterons donc de généraliser les théories actuelles de manière à comprendre les raisons profondes qui contrôlent ces effets.

VII Annexe chapitre II : lien électrochimie/dureté chimique

A) Détermination de la capacitance d'un moléculaire/d'une surface

a) Cas d'un système chargé

1) Développement général

$$dE = \mu dN + \iiint_{\text{espace}} \rho(\vec{r}) dv(\vec{r}) d\vec{r} \quad (19)$$

Si l'on développe cette expression au second ordre en fonction de la charge et de la variation du potentiel extérieur, on trouve dans l'approche d'Evans :

$$\begin{aligned} E(N, \vec{R}) = & E(N_0, \vec{R}_0) + \mu \Delta N + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial^2 N} \right)_{\vec{R}} (\Delta N)^2 - \sum_i \vec{F}_i \cdot \Delta \vec{R}_i \\ & + \frac{1}{2} \sum_j \sum_i {}^t (\Delta \vec{R}_i) \left(\frac{\partial^2 E}{\partial R_i \partial R_j} \right)_N \cdot (\Delta \vec{R}_j) + \sum_i \left(\frac{\partial^2 E}{\partial R_i \partial N} \right) \Delta \vec{R}_i \Delta N + O((\Delta N)^3) + O(\|\vec{R}_i\|^3) \end{aligned} \quad (23)$$

Soit en utilisant la définition de :

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial^2 N} \right) \text{ la dureté chimique}$$

$$J = (J)_{ij} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial R_i \partial R_j} \right) \text{ la matrice des constantes de force}$$

Et

$$\vec{\alpha} = (\alpha)_i = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial R_i \partial N} \right) = \text{grad}(\mu) = - \left(\frac{\partial \vec{F}}{\partial N} \right) \text{ le vecteur de couplage électromécanique}$$

$$E(N, \vec{R}) = E(N_0, \vec{R}_0) + \mu \Delta N + \eta (\Delta N)^2 - \vec{F} \cdot \Delta \vec{R} + \frac{1}{2} {}^t (\Delta \vec{R}) J \cdot (\Delta \vec{R}) + \Delta N \cdot \vec{\alpha} \cdot \Delta \vec{R} \quad (24)$$

On trouve alors le lien entre la charge d'un système (i.e. l'électrochimie) et les indices de réactivité de Fukui. Nous verrons plus particulièrement cette association dans la partie interface électrochimie ci-après.

2) Cas à charge variable (potentiel non constant)

A partir d'un système non chargé à sa position d'équilibre on obtient :

$$E(N, \vec{R}) = E(0, \vec{R}_0) + \mu_0 \cdot N + \eta \cdot N^2 + N \cdot \vec{\alpha} \cdot \Delta \vec{R} + \frac{1}{2} {}^t (\Delta \vec{R}) J \cdot (\Delta \vec{R})$$

Le terme $N \cdot \vec{\alpha}$ est homogène à un terme de force induit par la charge du système.

Si l'on suit la structure minimale en énergie lors de la charge du système, cela conduit à lier électrochimie et réorganisation structurale. Pour une charge N du système, l'évolution structurale

$\Delta\vec{R}$ est alors obtenue par maintien des forces nulles $\left(\frac{\partial E}{\partial R_i}\right)_N = 0$ et est simplement donnée par la

relation :

$$\Delta\vec{R} = -N.J^{-1}\vec{\alpha} \quad (25)$$

Ce qui conduit à une évolution totale de l'énergie de la structure optimisée en force dans la limite élastique :

$$E_0(N) = E_0(0) + \mu_0.N + \left(\eta - \frac{1}{2}\vec{\alpha}J^{-1}\vec{\alpha}\right).N^2 + O(N^3) \quad (26)$$

Le potentiel chimique du système vaut alors :

$$\mu(N) = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right) = \mu_0 + 2\left(\eta - \frac{1}{2}\vec{\alpha}J^{-1}\vec{\alpha}\right)N \quad (27)$$

Le potentiel chimique dépend alors linéairement de la charge ajoutée.

3) Cas à potentiel chimique constant

Dans le cas où le potentiel chimique est maintenu constant ($\mu(N) = \mu_0$), comme lors d'une réaction électrochimique où il est imposé par l'extérieur, il existe alors une contrainte entre charge et

déplacement : $N = -\frac{\vec{\alpha}.\Delta\vec{R}}{2\eta}$.

Dans ce cas, la variation de l'énergie totale est donnée dans la limite harmonique par :

$$E(\vec{R}) = E(\vec{R}_0) - \left(\frac{\vec{\alpha}.\Delta\vec{R}}{2\eta}\right)\mu_0 - \frac{(\vec{\alpha}.\Delta\vec{R})^2}{4\eta} + \frac{1}{2}(\Delta\vec{R})J(\Delta\vec{R}) + O(\|\vec{R}\|^3) \quad (28)$$

Note : le maintien du potentiel conjointement à la charge du système n'est donc possible que pour certaines conditions particulières qui lient déformation et charge.

4) Expression des grandeurs électrochimiques

Dans ce paragraphe nous allons déterminer l'expression des grandeurs utilisées précédemment dans un formalisme DFT.

Expression de la constante de couplage électro-mécanique

D'après le théorème de Hellmann-Feynman

$$\begin{aligned}
 (\alpha)_{xi} &= -\left(\frac{\partial F_{xi}}{\partial N}\right) = Z_i \frac{\partial \iiint_{\text{espace}} \rho(\vec{r}) \frac{x - X_i}{|\vec{r} - \vec{R}_i|^3} d\vec{r}}{\partial N} \\
 &= Z_i \iiint_{\text{espace}} \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N}\right) \frac{x - X_i}{|\vec{r} - \vec{R}_i|^3} d\vec{r} = Z_i \iiint_{\text{espace}} f(\vec{r}) \frac{x - X_i}{|\vec{r} - \vec{R}_i|^3} d\vec{r}
 \end{aligned} \quad (29)$$

Où $f(\vec{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N}\right)_{\vec{R}}$ est la fonction de Fukui du système.

Donc le vecteur de couplage électromécanique est directement lié à la modification de l'interaction électrostatique entre les noyaux et la nouvelle répartition de charge.

Expression du potentiel chimique

On peut effectuer une décomposition de la densité électronique en fonction de la charge du système pour déterminer μ et η .

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \rho(N) = \rho(N_0) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial N}\right)_{N=N_0} (N - N_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial N^2}\right)_{N=N_0} (N - N_0)^2 \\
 \rho(N) = \rho_0 + f(N_0)(N - N_0) + \frac{1}{2} h(N_0)(N - N_0)^2
 \end{array} \right. \quad (30)$$

Alors :

$$E(\rho(N)) = E_0(\rho(N_0)) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial N}\right)_{N=N_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \rho}\right) \cdot N + \frac{1}{2} \left(\left(\frac{\partial \rho}{\partial N}\right)_{N=N_0}^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \rho^2}\right) + \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial N^2}\right)_{N=N_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \rho}\right) \right) \cdot N^2 + O(N^3)$$

$$E(\rho(N)) = E_0(\rho(N_0)) + \left(\int f(\vec{r}) \left(\frac{\partial E}{\partial \rho}\right) d\vec{r} \right) \cdot N + \frac{1}{2} \left(\int (f(\vec{r}))^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \rho^2}\right) + h(\vec{r}) \left(\frac{\partial E}{\partial \rho}\right) d\vec{r} \right) \cdot N^2 + O(N^3) \quad (31)$$

Donc, on trouve l'expression générale du potentiel chimique dans une approche DFT :

$$\mu = \int f(\vec{r}) \left(\frac{\partial E}{\partial \rho}\right) d\vec{r} = \int f(\vec{r}) \left(\frac{\partial T(\rho)}{\partial \rho} + \sum_i \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} + \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \right) d\vec{r} \quad (32)$$

Le potentiel chimique est alors le produit de la fonction de Fukui du système (i.e. de la zone de l'espace où les charges ajoutées se localisent) par la densité volumique d'énergie cinétique, potentielle et d'échange-corrélation. Ce qui correspond à l'interaction de la fraction de charge rajoutée et du potentiel (total) généré par l'ensemble des autres électrons (et noyaux) du système.

Expression de la dureté chimique

La dureté chimique est :

$$\begin{aligned} \eta &= \int (f(\vec{r}))^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \rho^2} \right) + h(\vec{r}) \left(\frac{\partial E}{\partial \rho} \right) d\vec{r} \\ &= \int f(\vec{r}) \left(f(\vec{r}) \frac{\partial^2 T(\rho)}{\partial \rho^2} + \int \frac{f(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\partial V_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \right) d\vec{r} + \int h(r) \left(\frac{\partial T(\rho)}{\partial \rho} + \sum_i \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} + \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \right) d\vec{r} \end{aligned} \quad (33)$$

Dans ce cas, deux termes responsables de la dureté peuvent être identifiés. Le premier terme correspond au terme « semi-classique » d'auto-interaction de la charge rajoutée $N.f(\vec{r})$ avec elle-même. Le deuxième terme donne l'interaction de la réponse non linéaire de la répartition de charge avec le potentiel créé par l'ensemble des charges.

Ces termes chimiques peuvent donc être recalculés en théorie de réponse.

b) Cas d'une interface électrochimique

Le cas général en électrochimie ne correspond pas à un système simple chargé, mais à un système chargé en interaction avec une contre charge qui permet d'assurer l'électro-neutralité locale du système (et minimiser le coût énergétique total). Au terme précédent, il faut donc rajouter l'interaction avec une distribution de charge compensatrice. On supposera ici que la distribution de charge et le potentiel associé à cette charge compensatrice sont indépendants. Un profil plus réaliste de la distribution de charge compensatrice peut être trouvé en utilisant des modèles de type Gouy-Chapman³³, mais cela ne sera pas étudié ici.

1) Dépendances électrochimiques

Nous partons du développement à l'ordre deux du système chargé précédent (indiqué sys) et nous ajoutons les interactions électrostatiques avec les charges compensatrices (indiquée bg).

$$\begin{aligned} E(N, N_{bg}, \vec{R}) &= E(N_0, \vec{R}_0) + \mu_0 \Delta N + \eta (\Delta N)^2 - \vec{F} \cdot \Delta \vec{R} + \frac{1}{2} (\Delta \vec{R}) J \cdot (\Delta \vec{R}) + \Delta N \cdot \vec{\alpha} \cdot \Delta \vec{R} \\ &+ \iiint V_{sys}(\vec{R}, x, y, z, N) \rho_{bg}(x, y, z, N_{bg}) dx dy dz + \frac{1}{2} \iiint V_{bg}(x, y, z, N) \rho_{bg}(x, y, z, N_{bg}) dx dy dz \end{aligned} \quad (34)$$

Nous effectuons alors le développement limité à l'ordre 2 des termes d'interaction :

$$\begin{aligned}
 E(N, N_{bg}, \vec{R}) &= E(N_0, \vec{R}_0) + \mu_0 \Delta N + \eta (\Delta N)^2 - \bar{F} \cdot \Delta \vec{R} + \frac{1}{2} (\Delta \vec{R}) J \cdot (\Delta \vec{R}) + \Delta N \cdot \vec{\alpha} \cdot \Delta \vec{R} + \\
 &N \iiint \frac{\partial V_{sys}(\vec{R}, x, y, z, N_0)}{\partial N} \rho_{bg}(x, y, z, N_{bg}^0) dx dy dz + N_{bg} \iiint V_{sys}(\vec{R}, x, y, z, N_0) \frac{\partial \rho_{bg}(x, y, z, N_{bg}^0)}{\partial N_{bg}} dx dy dz \\
 &+ N_{bg} N \iiint \frac{\partial V_{sys}(\vec{R}, x, y, z, N_0)}{\partial N} \frac{\partial \rho_{bg}(x, y, z, N_{bg}^0)}{\partial N_{bg}} dx dy dz + \frac{1}{2} N^2 \iiint \frac{\partial^2 V_{sys}(\vec{R}, x, y, z, N_0)}{\partial N^2} \rho_{bg}(x, y, z, N_{bg}^0) dx dy dz + \\
 &\frac{1}{2} N_{bg}^2 \iiint V_{sys}(\vec{R}, x, y, z, N_0) \frac{\partial^2 \rho_{bg}(x, y, z, N_{bg}^0)}{\partial N_{bg}^2} dx dy dz + \frac{1}{2} \iiint V_{bg}(x, y, z) \rho_{bg}(x, y, z) dx dy dz
 \end{aligned} \tag{35}$$

$$\begin{aligned}
 E(N, N_{bg}, \vec{R}) &= E(0, \vec{R}_0) + \left(\mu_0 + \iiint \frac{\partial V_{sys}(\vec{R}, x, y, z, 0)}{\partial N} \rho_{bg}(x, y, z, 0) dx dy dz \right) N + \left(\eta + \frac{1}{2} \iiint \frac{\partial^2 V_{sys}(\vec{R}, x, y, z, 0)}{\partial N^2} \rho_{bg}(x, y, z, 0) dx dy dz \right) (N)^2 \\
 &- \bar{F} \cdot \Delta \vec{R} + \frac{1}{2} (\Delta \vec{R}) J \cdot (\Delta \vec{R}) + N \cdot \vec{\alpha} \cdot \Delta \vec{R} + N_{bg} N \iiint \frac{\partial V_{sys}(\vec{R}, x, y, z, 0)}{\partial N} \frac{\partial \rho_{bg}(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}} dx dy dz + \\
 &N_{bg} \iiint V_{sys}(\vec{R}, x, y, z, 0) \frac{\partial \rho_{bg}(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}} dx dy dz + \frac{1}{2} N_{bg}^2 \left(\iiint V_{sys}(\vec{R}, x, y, z, 0) \frac{\partial^2 \rho_{bg}(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}^2} dx dy dz + \iiint \frac{\partial^2 (V_{bg}(x, y, z) \rho_{bg}(x, y, z, 0))}{\partial N_{bg}^2} dx dy dz \right)
 \end{aligned}$$

Soit :

$$\begin{aligned}
 E(N, N_{bg}, \vec{R}) &= E(0, \vec{R}_0) - \bar{F} \cdot \Delta \vec{R} + \frac{1}{2} (\Delta \vec{R}) J \cdot (\Delta \vec{R}) + N \cdot \vec{\alpha} \cdot \Delta \vec{R} + \left(\mu_0 + \iiint \frac{\partial V_{sys}(\vec{R}, x, y, z, 0)}{\partial N} \rho_{bg}(x, y, z, 0) dx dy dz \right) N \\
 &+ \left(\eta + \frac{1}{2} \iiint \frac{\partial^2 V_{sys}(\vec{R}, x, y, z, 0)}{\partial N^2} \rho_{bg}(x, y, z, 0) dx dy dz \right) (N)^2 + N_{bg} N \iiint \frac{\partial V_{sys}(\vec{R}, x, y, z, 0)}{\partial N} \frac{\partial \rho_{bg}(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}} dx dy dz \\
 &+ \frac{1}{2} N_{bg}^2 \left(\iiint \frac{\partial^2 (V_{bg}(x, y, z) \rho_{bg}(x, y, z, 0))}{\partial N_{bg}^2} dx dy dz \right)
 \end{aligned} \tag{36}$$

Hypothèse : les répartitions de charges électroniques et compensatrices sont suffisamment séparées

spatialement pour que l'on puisse négliger les termes $\iiint V_{sys}(\vec{R}, x, y, z, 0) \frac{\partial^i \rho_{bg}(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}^i} dx dy dz$, car

le potentiel extérieur créé par le système est nul lorsque le système est non chargé (mais attention les dérivées sont non nulles !).

$$\begin{aligned}
 E(N, N_{bg}, \vec{R}) &= E(0, \vec{R}_0) - \bar{F} \cdot \Delta \vec{R} + \frac{1}{2} (\Delta \vec{R}) J \cdot (\Delta \vec{R}) + \mu_0 \cdot N + N \cdot \vec{\alpha} \cdot \Delta \vec{R} + \\
 &N_{bg} N \iiint \left[\frac{\partial V_{sys}(\vec{R}_0, x, y, z, 0)}{\partial N} \frac{\partial \rho_{bg}(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}} + \Delta \vec{R} \cdot \frac{\partial \vec{g} r a d(V_{sys})(\vec{R}_0, x, y, z, 0)}{\partial N} \frac{\partial \rho_{bg}(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}} + \right. \\
 &\left. \frac{\Delta \vec{R} \cdot \vec{\partial} g r a d(V_{sys})(\vec{R}_0, x, y, z, 0)}{\partial N} \frac{\partial \rho_{bg}(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}} \Delta \vec{R} \right] dx dy dz + \\
 &\eta \cdot N^2 + \frac{1}{2} N_{bg}^2 \left(\iiint \frac{\partial^2 (V_{bg} \rho_{bg})(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}^2} dx dy dz \right) + O(N^3)
 \end{aligned}$$

Soit :

$$E(N, N_{bg}, \vec{R}) = E(0, \vec{R}_0) - \bar{F} \Delta \bar{R} + \frac{1}{2} (\Delta \bar{R}) (J + N_{bg} N \cdot K) (\Delta \bar{R}) + \mu_0 \cdot N + N (\vec{\alpha} + N_{bg} \vec{\delta}) \Delta \bar{R} + N_{bg} N \iiint \left(\frac{\partial V_{sys}(\vec{R}_0, x, y, z, 0)}{\partial N} \frac{\partial \rho_{bg}(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}} \right) dx dy dz + \eta \cdot N^2 + \frac{1}{2} N_{bg}^2 \left(\iiint \frac{\partial^2 (V_{bg} \rho_{bg})(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}^2} dx dy dz \right) + O(N^3) \quad (37)$$

$$\text{Avec } \left\{ \begin{array}{l} \vec{\delta} = \iiint \left(\frac{\partial gr \vec{a} d(V_{sys})(\vec{R}_0, x, y, z, 0)}{\partial N} \frac{\partial \rho_{bg}(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}} \right) dx dy dz \\ K = \iiint \left(\Delta \bar{R} \cdot \frac{\partial gr \vec{a} d(gr \vec{a} d(V_{sys}))(\vec{R}_0, x, y, z, 0)}{\partial N} \frac{\partial \rho_{bg}(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}} \Delta \bar{R} \right) dx dy dz \end{array} \right.$$

L'énergie de self-interaction de la distribution de charges classiques bg est minimale pour $N_{bg}=0$, donc il n'y a pas de terme d'ordre 1 dans son développement (on néglige les interactions dipolaires sys-bg).

On trouve alors que le potentiel électrochimique général pour le système est:

$$\mu_e(\vec{R}, N_{bg}) = \mu_0 + \vec{\alpha} \cdot \Delta \bar{R} + N_{bg} \left(\vec{\delta} \cdot \Delta \bar{R} + \frac{1}{2} (\Delta \bar{R}) (K) (\Delta \bar{R}) + \iiint \frac{\partial V_{sys}(\vec{R}_0, x, y, z, 0)}{\partial N} \frac{\partial \rho_{bg}(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}} dx dy dz \right) \quad (38)$$

et

$$\eta_e(\vec{R}, N_{bg}) = \eta \quad (39)$$

$$\mu_{bg}(\vec{R}, N) = \left(\frac{\partial E}{\partial N_{bg}} \right)_{\Delta \bar{R}, \Delta N} = N \left(\iiint \frac{\partial V_{sys}(\vec{R}, x, y, z, 0)}{\partial N} \frac{\partial \rho_{bg}(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}} dx dy dz + \vec{\delta} \cdot \Delta \bar{R} + \frac{1}{2} (\Delta \bar{R}) (K) (\Delta \bar{R}) \right) \quad (40)$$

$$\eta_{bg}(\vec{R}, N) = \frac{1}{2} \left(\iiint \frac{\partial^2 (V_{bg} \rho_{bg})(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}^2} dx dy dz \right) \approx \iiint \frac{\partial \rho_{bg}(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}} \left(\frac{\partial V_{bg}(\vec{R}, x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}} \right) dx dy dz \quad (41)$$

Car

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_{bg}(x, y, z, 0) = 0 \\ V_{sys}^{extérieur}(x, y, z, 0) = 0 \\ V_{sys}^{extérieur} \frac{\partial^i \rho_{bg}}{\partial N_{bg}^i}(x, y, z, 0) = 0 \end{array} \right.$$

D'où

$$E(N, N_{bg}, \vec{R}) = E(0, 0, \vec{R}_0) - \bar{F} \Delta \bar{R} + \frac{1}{2} (\Delta \bar{R}) J (\Delta \bar{R}) + \mu_e N + \eta_e \cdot N^2 + \mu_{bg} N_{bg} + \eta_{bg} \cdot N_{bg}^2 - N N_{bg} \left(\vec{\delta} \cdot \Delta \bar{R} + \frac{1}{2} (\Delta \bar{R}) (K) (\Delta \bar{R}) + \iiint \frac{\partial V_{sys}(\vec{R}_0, x, y, z, 0)}{\partial N} \frac{\partial \rho_{bg}(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}} dx dy dz \right) \quad (42)$$

L'énergie libre électrochimique totale du système non relaxé est alors donnée par :

$$\begin{aligned}
 F &= E(N, N_{bg}, \vec{R}) - \mu_e(\vec{R})N - \mu_{bg}(\vec{R})N_{bg} \\
 &= E(0, 0, \vec{R}_0) + \eta_e(\vec{R})(N)^2 - \vec{F} \cdot \Delta\vec{R} + \frac{1}{2}(\Delta\vec{R})^T J(\Delta\vec{R}) + \eta_{bg}(\vec{R})(N_{bg})^2 \\
 &\quad - NN_{bg} \left(\vec{\delta} \cdot \Delta\vec{R} + \frac{1}{2}(\Delta\vec{R})^T K(\Delta\vec{R}) + \iiint \frac{\partial V_{sys}(\vec{R}_0, x, y, z, 0)}{\partial N} \frac{\partial \rho_{bg}(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}} dx dy dz \right)
 \end{aligned} \quad (43)$$

2) Relaxation structurale induite par la charge

Calcul de la relaxation structurale induite par la charge et l'interaction avec le fond. On écrit la condition d'équilibre (Energie minimum) en prenant le gradient /R et en appliquant la nullité des forces initiales :

$$\begin{aligned}
 E(N, N_{bg}, \vec{R}) &= E(0, \vec{R}_0) - \vec{F} \cdot \Delta\vec{R} + \frac{1}{2}(\Delta\vec{R})^T (J + N_{bg} N.K)(\Delta\vec{R}) + \mu_0 \cdot N + N \cdot (\vec{\alpha} + N_{bg} \vec{\delta}) \Delta\vec{R} + \\
 &\quad N_{bg} N \iiint \left(\frac{\partial V_{sys}(\vec{R}_0, x, y, z, 0)}{\partial N} \frac{\partial \rho_{bg}(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}} \right) dx dy dz + \eta \cdot N^2 + \frac{1}{2} N_{bg}^2 \left(\iiint \frac{\partial^2 (V_{bg} \rho_{bg})(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}^2} dx dy dz \right) + O(N^3)
 \end{aligned}$$

On obtient :

$$0 = (J + N_{bg} N.K) \Delta\vec{R} + N \cdot (\vec{\alpha} + N_{bg} \vec{\delta})$$

On suppose le système à l'équilibre donc les forces sont nulles et on obtient la géométrie d'équilibre correspondant aux charge N et N_{bg} :

$$\begin{aligned}
 \Delta\vec{R} &= -N \cdot (J + N_{bg} N.K)^{-1} \cdot (\vec{\alpha} + N_{bg} \vec{\delta}) + O(N^3) \\
 &\approx -N \cdot J^{-1} \cdot \vec{\alpha}
 \end{aligned} \quad (44)$$

Dans la limite des faibles N.

Par rapport au cas précédent, l'interaction électrostatique entre le système et le fond compensateur induit des termes supplémentaires pour la relaxation structurale de l'interface.

3) Energie du système relaxé

On introduit alors la condition d'équilibre sur la variation de position avec la charge :

$$\begin{aligned}
 E(N, N_{bg}, \vec{R}) &= E(0, \vec{R}_0) + \frac{1}{2}(\Delta\vec{R})^T (J + N_{bg} N.K)(\Delta\vec{R}) + \mu_0 \cdot N + N \cdot (\vec{\alpha} + N_{bg} \vec{\delta}) \Delta\vec{R} + \\
 &\quad N_{bg} N \iiint \left(\frac{\partial V_{sys}(\vec{R}_0, x, y, z, 0)}{\partial N} \frac{\partial \rho_{bg}(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}} \right) dx dy dz + \eta \cdot N^2 + \frac{1}{2} N_{bg}^2 \left(\iiint \frac{\partial^2 (V_{bg} \rho_{bg})(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}^2} dx dy dz \right)
 \end{aligned}$$

On en déduit alors l'expression qui devient indépendant de la position R.

$$\begin{aligned}
 E(N, N_{bg}) &= E(0, \bar{R}_0) - \frac{1}{2} N^{2'} (\bar{\alpha} + N_{bg} \bar{\delta}) (J + N_{bg} N.K)^{-1} (\bar{\alpha} + N_{bg} \bar{\delta}) + \mu_0 \cdot N + \\
 & N_{bg} N \iiint \left(\frac{\partial V_{sys}(\bar{R}_0, x, y, z, 0)}{\partial N} \frac{\partial \rho_{bg}(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}} \right) dx dy dz + \eta \cdot N^2 + \frac{1}{2} N_{bg}^2 \left(\iiint \frac{\partial^2 (V_{bg} \rho_{bg})(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}^2} dx dy dz \right) \\
 E(N, N_{bg}) &= E(0, \bar{R}_0) - \frac{1}{2} N^{2'} (\bar{\alpha})(J)^{-1} (\bar{\alpha}) + \mu_0 \cdot N + \\
 & N_{bg} N \iiint \left(\frac{\partial V_{sys}(\bar{R}_0, x, y, z, 0)}{\partial N} \frac{\partial \rho_{bg}(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}} \right) dx dy dz + \eta \cdot N^2 + \frac{1}{2} N_{bg}^2 \left(\iiint \frac{\partial^2 (V_{bg} \rho_{bg})(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}^2} dx dy dz \right) + O(N^3)
 \end{aligned}$$

On impose alors l'électroneutralité de la charge totale (système+charge compensatrice) :

$$\begin{aligned}
 E(N, N_{bg} = -N) &= E(0, \bar{R}_0) + \mu_0 \cdot N \\
 + N^2 \left(\eta \frac{1}{2} \bar{\alpha} (J)^{-1} \bar{\alpha} + \frac{1}{2} \iiint \frac{\partial^2 (V_{bg} \rho_{bg})(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}^2} dx dy dz - \iiint \left(\frac{\partial V_{sys}(\bar{R}_0, x, y, z, 0)}{\partial N} \frac{\partial \rho_{bg}(x, y, z, 0)}{\partial N_{bg}} \right) dx dy dz \right) &+ O(N^3) \quad (45)
 \end{aligned}$$

4) Expression de la capacitance électrochimique

La capacitance du système définie par $\left(\frac{1}{C} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right) \right)$ est alors :

$$\eta = \int f(\bar{r}) \left(f(\bar{r}) \frac{\partial^2 T(\rho)}{\partial \rho^2} + \int \frac{f(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r}' + \frac{\partial V_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \right) d\bar{r} + \int h(r) \left(\frac{\partial T(\rho)}{\partial \rho} + \sum_i \frac{Z_i}{|\bar{R}_i - \bar{r}|} + \int \frac{\rho_0(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r}' + V_{xc}(\bar{r}) \right) d\bar{r} \quad (46)$$

On obtient alors que la capacité totale du système s'écrit dans un formalisme DFT:

$$\begin{aligned}
 2e^2 / C_{totale} &= \iiint \left(f(\bar{r}) \left(f(\bar{r}) \frac{\partial^2 T(\rho)}{\partial \rho^2} + \frac{\partial V_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \right) + h(\bar{r}) \left(\frac{\partial T(\rho)}{\partial \rho} + \sum_i \frac{Z_i}{|\bar{R}_i - \bar{r}|} + \iiint \frac{\rho_0(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r}' + V_{xc}(\bar{r}) \right) \right) d\bar{r} - \bar{\alpha} \cdot J^{-1} \bar{\alpha} + \\
 & \iiint \left(\iiint \frac{f(\bar{r}) f(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r}' + \frac{\partial^2 (V_{bg} \rho_{bg})(\bar{r}, 0)}{\partial N_{bg}^2} - 2 \frac{\partial (V_{sys}(\bar{R}_0, \bar{r}, 0))}{\partial N} \frac{\partial \rho_{bg}(\bar{r}, 0)}{\partial N_{bg}} \right) d\bar{r} \quad (47) \\
 & = 2e^2 \left(1 / C_{int \text{ rinsèque-surface}} + 1 / C_{electromechanique} + 1 / C_{surface-ion} \right)
 \end{aligned}$$

On obtient alors l'expression :

$$E(N, N_{bg} = -N) = E(0, \bar{R}_0) + \mu_0 N + \frac{1}{2} N^2 \left(\frac{1}{C_{int \text{ rinsèque-surface}}} + \frac{1}{C_{electromechanique}} - \frac{1}{C_{surface-ion}} \right) + O(N^3) \quad (48)$$

Si l'on applique les approximations limites classiques pour les répartitions de charges :

$$\left\{ \begin{array}{l} V^{ext}_{bg}(x, y, z) \approx -\frac{N_{bg} e}{2\epsilon_0 \epsilon_r S} (2z_{bg} - z) \\ V^{surf}_{sys}(x, y, z) \approx -\frac{Ne}{2\epsilon_0 \epsilon_r S} z \\ \rho_{bg}(x, y, z) \approx \frac{N_{BG} e \delta(z_{bg})}{S} \\ f(\bar{r}) = \rho_{surf}(x, y, z) \approx \frac{Ne \delta(0)}{S} \end{array} \right.$$

On trouve le résultat semi-classique:

$$\begin{aligned}
 1 / C_{int \text{ rinsèque-surf}} &= \frac{1}{2e} \iiint \left(\frac{N \delta(0)}{S} \left(\frac{Ne \delta(0)}{S} \frac{\partial^2 T(\rho)}{\partial \rho^2} + \frac{\partial V_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \right) \right) d\bar{r} \\
 1 / C_{electrochemical} &= (-\bar{\alpha} \cdot J^{-1} \bar{\alpha}) / (2e^2) \\
 1 / C_{surface-ion} &= \frac{z_{bg}}{\epsilon_0 \epsilon_r S}
 \end{aligned}$$

VIII Bibliographie du Chapitre II

- (1) Doublet, M. L.; Lemoigno, F.; Gillot, F.; Monconduit, L. *Chem. Mat.* 2002, *14*, 4126.
- (2) Gillot, F.; Boyanov, S.; Dupont, L.; Doublet, M. L.; Morcrette, A.; Monconduit, L.; Tarascon, J. M. *Chem. Mat.* 2005, *17*, 6327-6337.
- (3) Gillot, F.; Bichat, M. P.; Favier, F.; Morcrette, M.; Doublet, M. L.; Monconduit, L. *Electrochim. Acta* 2004, *49*, 2325-2332.
- (4) Filhol, J. S.; Combelles, C.; Yazami, R.; Doublet, M. L. *J. Phys. Chem. C* 2008, *112*, 3982-3988.
- (5) Chougrani, K.; Deschamps, J.; Dutremez, S.; van der Lee, A.; Barisien, T.; Legrand, L.; Schott, M.; Filhol, J. S.; Boury, B. *Macromolecular Rapid Communications* 2008, *29*, 580-586.
- (6) Ben Yahia, M.; Lemoigno, F.; Beuvier, T.; Filhol, J. S.; Richard-Plouet, M.; Brohan, L.; Doublet, M. L. *Journal of Chemical Physics* 2009, *130*.
- (7) Yazami, R.; Touzain, P. *J. Power Sources* 1983, *9*, 365-371.
- (8) Billaud, D.; Henry, F. X.; Lelaurain, M.; Willmann, P. *J. Phys. Chem. Solids* 1996, *57*, 775-781.
- (9) Billaud, D.; Herold, A. *Carbon* 1979, *17*, 183-183.
- (10) Billaud, D.; McRae, E.; Herold, A. *Mater. Res. Bull.* 1979, *14*, 857-864.
- (11) Dahn, J. R. *Phys. Rev. B* 1991, *44*, 9170-9177.
- (12) Yazami, R.; Martinent, A.; Reynier, Y. In *New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems: Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells*; Barsukov, I. V., Johnson, C. S., Doninger, J. E., Barsukov, V. Z., Eds.; Springer: Dordrecht, 2006; Vol. 229, p 245-258.
- (13) Yazami, R.; Reynier, Y. *J. Power Sources* 2006, *153*, 312-318.
- (14) Reynier, Y. F.; Yazami, R.; Fultz, B. *J. Electrochem. Soc.* 2004, *151*, A422-A426.
- (15) Reynier, Y.; Yazami, R.; Fultz, B. *J. Power Sources* 2007, *165*, 616-619.
- (16) Girifalco, L. A.; Hodak, M. *Phys. Rev. B* 2002, *65*.
- (17) Kganyago, K. R.; Ngoepe, P. E. *Mol. Simul.* 1999, *22*, 39-49.
- (18) Woo, K. C.; Kamitakahara, W. A.; Divincenzo, D. P.; Robinson, D. S.; Mertwoy, H.; Milliken, J. W.; Fischer, J. E. *Physical Review Letters* 1983, *50*, 182-185.
- (19) Aydinol, M. K.; Kohan, A. F.; Ceder, G.; Cho, K.; Joannopoulos, J. *Phys. Rev. B* 1997, *56*, 1354-1365.
- (20) Ceder, G.; Chiang, Y. M.; Sadoway, D. R.; Aydinol, M. K.; Jang, Y. I.; Huang, B. *Nature* 1998, *392*, 694-696.
- (21) Filhol, J. S.; Simon, D.; Sautet, P. *Phys. Rev. B* 2001, *64*, art. no.-085412.
- (22) Filhol, J. S.; Jones, R.; Shaw, M. J.; Briddon, P. R. *Applied Physics Letters* 2004, *84*, 2841-2843.
- (23) Bethe, H. A. *Proc. R. Soc. Lond. A* 1935, *150*, 552-575.
- (24) Anderson, A. B.; Albu, T. V. *Electrochem. Commun.* 1999, *1*, 203-206.
- (25) Anderson, A. B.; Albu, T. V. *Journal of the American Chemical Society* 1999, *121*, 11855-11863.
- (26) Anderson, A. B.; Kang, D. B. *J. Phys. Chem. A* 1998, *102*, 5993-5996.
- (27) Anderson, A. B.; Neshev, N. M.; Sidik, R. A.; Shiller, P. *Electrochim. Acta* 2002, *47*, 2999-3008.
- (28) Lozovoi, A. Y.; Alavi, A.; Kohanoff, J.; Lynden-Bell, R. M. *Journal of Chemical Physics* 2001, *115*, 1661-1669.
- (29) Filhol, J. S.; Neurock, M. *Angew. Chem.-Int. Edit.* 2006, *45*, 402-406.
- (30) Taylor, C. D.; Wasileski, S. A.; Filhol, J. S.; Neurock, M. *Phys. Rev. B* 2006, *73*.
- (31) Taylor, C. D.; Wasileski, S. A.; Filhol, J. S.; Neurock, M. *Phys. Rev. B* 2006, *73*.
- (32) Filhol, J. S.; Bocquet, M. L. *Chemical Physics Letters* 2007, *438*, 203-207.
- (33) Gouy, G. *J Phys.-Paris* 1910, *9*, 457.
- (34) Baldelli, S.; Markovic, N.; Ross, P.; Shen, Y. R.; Somorjai, G. *Journal of Physical Chemistry B* 1999, *103*, 8920-8925.
- (35) Bare, S. R.; Hofmann, P.; King, D. A. *Surface Science* 1984, *144*, 347-369.

- (36) Beckerle, J. D.; Casassa, M. P.; Cavanagh, R. R.; Heilweil, E. J.; Stephenson, J. C. *Physical Review Letters* 1990, *64*, 2090-2093.
- (37) Chang, S. C.; Weaver, M. J. *Journal of Chemical Physics* 1990, *92*, 4582-4594.
- (38) Chang, S. C.; Weaver, M. J. *Surface Science* 1990, *230*, 222-236.
- (39) Comrie, C. M.; Lambert, R. M. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* 1976, *72*, 1659-&.
- (40) Cuesta, A.; Perez, M. D. P.; Rincon, A.; Gutierrez, C. *ChemPhysChem* 2006, *7*, 2346-2351.
- (41) Dederichs, F.; Friedrich, K. A.; Daum, W. *Journal of Physical Chemistry B* 2000, *104*, 6626-6632.
- (42) Ferrer, S.; Bonzel, H. P. *Surface Science* 1982, *119*, 234-250.
- (43) Froitzheim, H.; Hopster, H.; Ibach, H.; Lehwald, S. *Applied Physics* 1977, *13*, 147-151.
- (44) Klunker, C.; Balden, M.; Lehwald, S.; Daum, W. *Surface Science* 1996, *360*, 104-111.
- (45) Carpick, R.; Sasaki, D.; Marcus, M.; Eriksson, M.; Burns, A. *Journal of Physics: condensed matter* 2004, *16*, R679-R697.
- (46) Olsen, C. W.; Masel, R. I. *Surface Science* 1988, *201*, 444-460.
- (47) Luo, J. S.; Tobin, R. G.; Lambert, D. K. *Chemical Physics Letters* 1993, *204*, 445-450.
- (48) Grinberg, I.; Yourdshahyan, Y.; Rappe, A. M. *Journal of Chemical Physics* 2002, *117*, 2264-2270.
- (49) Feibelman, P. J.; Hammer, B.; Norskov, J. K.; Wagner, F.; Scheffler, M.; Stumpf, R.; Watwe, R.; Dumesic, J. *Journal of Physical Chemistry B* 2001, *105*, 4018-4025.
- (50) Gil, A.; Clotet, A.; Ricart, J. M.; Kresse, G.; Garcia-Hernandez, M.; Rosch, N.; Sautet, P. *Surface Science* 2003, *530*, 71-86.
- (51) Kresse, G.; Gil, A.; Sautet, P. *Phys. Rev. B* 2003, *68*.
- (52) Ogasawara, H.; Brena, B.; Nordlund, D.; Nyberg, M.; Pelmenchikov, A.; Pettersson, L. G. M.; Nilsson, A. *Physical Review Letters* 2002, *89*.
- (53) Feibelman, P. J. *Science* 2002, *295*, 99-102.
- (54) Cerda, J.; Michaelides, A.; Bocquet, M. L.; Feibelman, P. J.; Mitsui, T.; Rose, M.; Fomin, E.; Salmeron, M. *Physical Review Letters* 2004, *93*.
- (55) Meng, S.; Wang, E. G.; Frischkorn, C.; Wolf, M.; Gao, S. W. *Chemical Physics Letters* 2005, *402*, 384-388.
- (56) Meng, S.; Xu, L. F.; Wang, E. G.; Gao, S. W. *Physical Review Letters* 2002, *89*.
- (57) Weissenrieder, J.; Mikkelsen, A.; Andersen, J. N.; Feibelman, P. J.; Held, G. *Physical Review Letters* 2004, *93*.
- (58) Thiel, P. A.; Madey, T. E. *Surface Science Reports* 1987, *7*, 211-385.
- (59) Tateishi, N.; Yahikozawa, K.; Nishimura, K.; Takasu, Y. *Electrochim. Acta* 1992, *37*, 2427-2432.
- (60) Bolzan, A. E.; Chialvo, A. C.; Arvia, A. J. *J. Electroanal. Chem.* 1984, *179*, 71-82.

Chapitre III

Polymorphisme, Polychromisme et Polymères

I Introduction

Les polydiacétynes (PDA) sont des polymères beaucoup moins bien connus que leurs cousins polyacétyléniques (qui furent les premiers polymères organiques conducteurs décrits), mais ils présentent des propriétés remarquables et uniques. D'abord, ces polymères peuvent former des monocristaux macroscopiques (contrairement à la plupart des polymères qui sont amorphes ou semi-cristallins) par polymérisation topo-chimique solide¹⁻⁶ : le polymère est formé par polymérisation thermique ou photochimique directe du monocristal de monomère. On obtient donc des macromolécules à propriétés unidimensionnelles dans un état très ordonné. D'autre part, ils peuvent se comporter comme des fils quantiques macroscopiques^{7,8} permettant une cohérence excitonique sur des distances de quelques dizaines de micromètres et sont de très bons matériaux pour l'optique non linéaire. Enfin ils présentent des changements de couleur (en général rouge-bleu) qui peuvent être induits par modification de la température^{9,10}, de la pression^{11,12}, de l'éclairage¹³, de solvant¹⁴, de l'environnement chimique, ou la présence d'un agent pathogène comme l'anthrax^{15,16}. Ceci leur confère des propriétés de transducteur universel. Cependant, l'origine microscopique de ces changements de couleur reste incertaine^{17,18}.

Ce travail a été initié lorsque j'ai été contacté par des expérimentateurs chimistes organiciens de synthèse (S. Dutremez et B. Boury) et photo-physiciens (T. Barisien, L. Legrand et M. Schott) pour aider à déterminer la cause microscopique de ce changement de couleur à l'aide de calculs *ab initio*.

Nous avons d'abord montré que nos méthodes théoriques pouvaient traiter suffisamment précisément ces systèmes très grands, mais aussi complexes du fait du mélange d'interactions intramoléculaires covalentes fortes, d'interactions intermoléculaires faibles de type Van der Waals, couplées à une conjugaison du système π sur l'ensemble du polymère. Nous avons alors montré¹⁹ qu'il était possible de modéliser les propriétés spectroscopique de ces systèmes et ainsi qu'une cause possible du changement de couleur était la torsion de la chaîne qui entraîne une forte modification des propriétés électroniques. Les interactions entre substituants de la chaîne contrôlent ce phénomène en stabilisant une forme polymorphique particulière associée à une certaine torsion.

Cette collaboration avec les expérimentateurs a permis un développement important et rapide d'une méthodologie pour ces systèmes. Cette thématique âgée de seulement quatre ans commence à

porter ses fruits en particulier au travers d'articles dont le couplage expérience-théorie permet d'obtenir une plus-value réelle au niveau de la publication^{8,14,19,20}.

II Les Polydiacétylènes

Les polydiacétylènes (PDA) sont des polymères obtenus par polymérisation de dérivés du diacétylène (voir Fig.1) où le groupe R peut créer des liaisons faibles intermoléculaires (isocyanates, dérivés d'amine...). Ces systèmes ressemblent aux polyacétylènes, du fait de la conjugaison de leur système π , mais présentent quelques différences importantes. D'une part, l'alternance des liaisons est du type simple-triple-double-simple : la présence de la triple liaison rigidifie le polymère en créant des unités C_4 linéaires et maintient une haute symétrie locale quasiment toujours C_s .

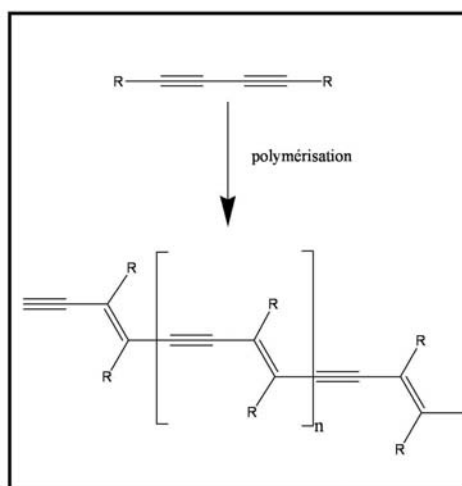


Fig. 1 : Schéma de polymérisation d'un diacétylène.

D'autre part, ils peuvent être obtenus par polymérisation topochimique en phase solide : c'est-à-dire que la polymérisation s'effectue directement dans le cristal de monomère, soit thermiquement soit par irradiation (visible, UV, X, Gamma). Cependant pour que la polymérisation se produise un certain nombre de contraintes géométriques (critères de Baughmann³) doivent être vérifiées dans le monomère. L'utilisation expérimentale d'ingénierie cristalline permet de moduler ces critères et donc de jouer sur le taux de polymérisation accessible du composé. Il est alors possible d'obtenir des cristaux étendus de polymères conjugués ordonnés, dont on peut contrôler le taux de polymérisation, possédant un faible taux de défaut, ce qui n'est quasiment jamais rencontré pour les autres polymères.

Ces aspects structuraux particuliers sont associés à des propriétés remarquables (voir Fig.2) :

- les PDA ont la propriété d'être des transducteurs universels : si l'on utilise un groupe substituant R bien choisi, ils deviennent sensibles à un stimulus externe (pression, température, la présence d'un produit chimique, d'Antrax etc ...) et y répondent en changeant de couleur (transition bleu \rightarrow rouge dans la plupart des cas même si d'autres

couleurs sont connues²¹⁻²⁵). Cependant la raison de ce changement de couleur restait encore mal comprise.

- leur grande symétrie locale leur donne de fortes propriétés non-linéaires en particulier avec un terme d'ordre trois de leur susceptibilité optique importante.
- la conjugaison et l'ordre à longue distance pour les PDA leur confèrent aussi des propriétés quantiques exceptionnelles. Ainsi, leur état excité présente une cohérence quantique sur la longueur d'un polymère (10-100 μm), ce qui fait de certains PDA les premiers fils quantiques quasi idéaux.

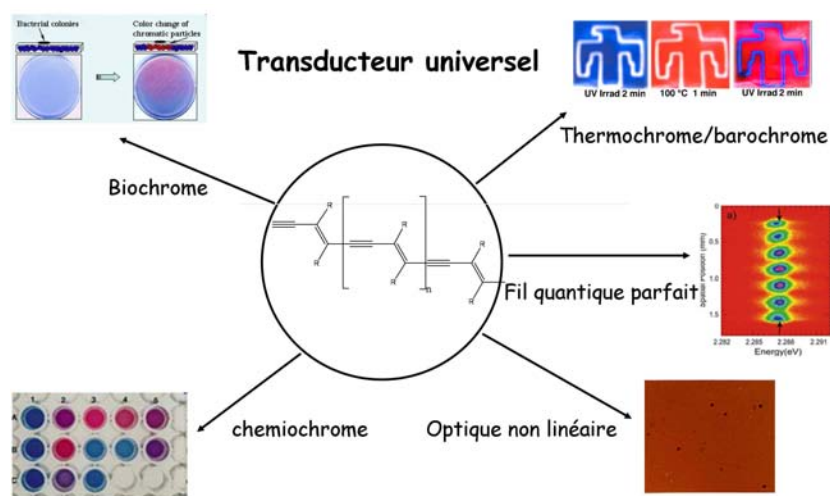


Fig. 2: Exemple des différentes propriétés des PDA.

L'ensemble de ses propriétés font des PDA des systèmes à très fort potentiel technologique et scientifique. Aussi, une étude théorique poussée de leurs propriétés structurales, électroniques et spectroscopiques était nécessaire, en particulier pour déterminer une des causes possibles de l'isomérisation rouge-bleu au cœur de la technologie de transduction.

III Modélisation des propriétés des PDA

A) Méthodologie

Nous verrons dans cette partie qu'il est possible de relier les propriétés structurales de polymères complexes en phase condensée avec leurs propriétés spectroscopiques. La difficulté dans ce type de modélisation est de plusieurs ordres. D'un part, les polymères étudiés possèdent une complexité intrinsèque du fait de la taille de leur maille élémentaire ($100^{\text{ème}}$ d'atomes). De plus, il existe un ensemble de polymorphes structuraux dans une faible gamme d'énergie : il faut donc avoir des méthodes capables de déterminer ces différentes structures même dans les cas de tailles importantes. Enfin, il faut trouver un moyen de s'exempter de la propension de la DFT à manquer une partie des forces de Van der Waals (en particulier dipôle-dipôle induit et dipôle induit-dipôle induit).

Pour cela, nous conduisons des études en plusieurs étapes. La première est une étude « mécanique » sur les effets de conformation sur un modèle bien choisi qui permet de mettre en lumière le lien entre les déformations structurelles et les propriétés, en associant ordres de grandeurs énergétiques. Ensuite, connaissant les déformations importantes pour l'obtention de ces propriétés, nous déterminons une famille de polymorphes d'un composé connu expérimentalement. Enfin, nous vérifions que les propriétés déterminées à l'aide du modèle sont transposables au système réel.

B) Choix du modèle

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement au poly(1,6-bis(diphénylamino)-2,4-hexadiyne) (poly-THD) qui est l'un des PDA dont la structure cristalline est la mieux connue et qui a la particularité d'être un PDA aux propriétés intermédiaires entre les formes « bleus » et « rouges » : il est expérimentalement de couleur « rouge », mais ses propriétés en particulier vibrationnelles sont proches celles d'un isomère de couleur « bleu ». En tant que structure intermédiaire, il était un bon point de départ pour déterminer la structure de possibles autres isomères. La maille élémentaire de ce polymère cristallin est formée par deux unités monomères C_4 et contient 112 atomes : cela rend difficile une étude conformationnelle systématique du fait du nombre très grand de degrés de liberté présents (333). Aussi, nous avons créé un modèle plus simple, en remplaçant les groupements $-CH_2-N(\Phi)_2$ par un groupe $-CH_3$ (voir Fig.3). Une des questions alors posées portait sur la couleur des PDA, or ceci est une propriété classiquement liée à la conjugaison électronique, en particulier pour les systèmes possédant un système π délocalisé. Le choix du modèle est alors lié à une analyse locale des interactions électroniques qui influent sur la conjugaison du polymère. Cette conjugaison peut *a priori* être modifiée, au moins, de trois manières distinctes pour un PDA donné:

- la compression et la dilatation²⁶⁻²⁸ de la chaîne du polymère qui modifie les recouvrements entre orbitales des carbones : cet effet est inclus dès que l'on traite la chaîne principale du polymère dans le modèle

- la torsion de chaîne^{17,18,29-32} qui modifie, elle-aussi, les recouvrements entre orbitales des carbones. La modélisation de cette torsion nécessite l'utilisation d'une chaîne contenant au moins 2 unités monomères (8 atomes de carbone).

- les effets conformationnels des groupes substituants : de manière générale la plupart des PDA synthétisés portent des substituants de type $-CH_2(R)$, dont les effets électroniques sont principalement de type inductif ou d'hyperconjugaison. L'effet inductif est peu sensible aux effets de conformation, mais l'hyperconjugaison³³ peut conduire à des effets notables. Aussi, contrairement à ce qui avait été fait précédemment^{34,35}, pour tenir compte de cet effet, nous avons utilisé un modèle de PDA portant des groupements méthyles, plutôt que des hydrogènes.

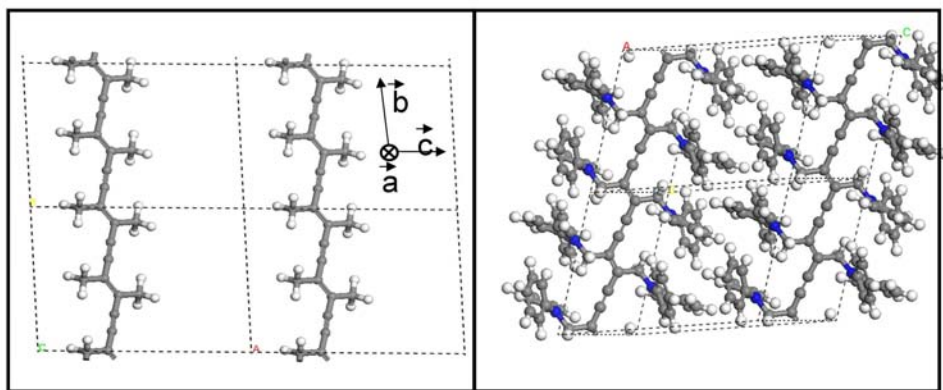


Fig. 3 : Structure de la maille du THD (à droite) et du PDA modèle (à gauche).

Nous avons étudié, dans un premier temps, les effets de la conformation (voir fig. 4) des groupements CH_3 dont un H peut pointer soit vers la triple liaison (conformation CH_3T) soit vers la double liaison (CH_3D). Cette première étude montre que l'effet est similaire aux effets de conformation dans le but-2-ène avec une stabilisation particulière des structures CH_3D par un effet de type hyperconjugaison (interaction du système π avec les OM σ des groupements méthyle). Cependant, l'effet sur l'énergie et sur les propriétés du polymère reste trop faible pour expliquer les modifications expérimentales observées.

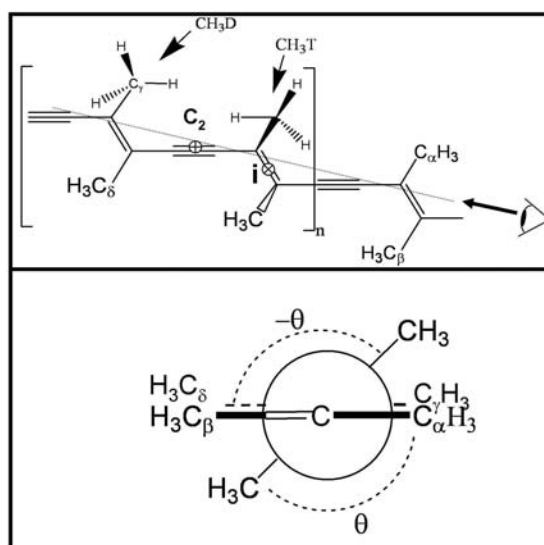


Fig. 4 : Schéma présentant les différents conformères étudiés pour la structure modèle.

Le poly-THD présente expérimentalement une torsion alternée autour des triples liaisons avec des alternances θ - θ avec $\theta=166^\circ$. Aussi, pour la structure modèle, nous avons étudié l'effet d'une telle déformation. L'énergie en fonction de la torsion est présentée dans la fig. 5 et montre que cette torsion a un coût énergétique relativement faible (20 kJ.mol^{-1}) avec un maximum obtenu autour de 90° et un minimum pour 180° . Cette barrière reste cependant plus importante que les estimations théoriques précédentes basées sur des méthodes semi-empiriques³⁶ et Hartree-Fock³⁴.

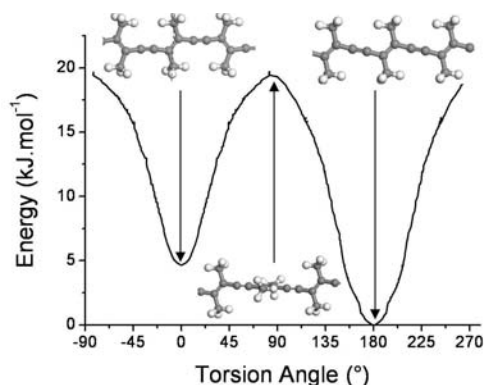


Fig.5 : Evolution de l'énergie de la structure modèle en fonction de la torsion de chaîne.

Cette faible énergie de torsion laisse supposer que la chaîne peut-être facilement tordue en fonction des substituants présents. Nous avons alors poursuivi cette étude sur les conséquences sur les propriétés électroniques de ces déformations.

C) Propriétés électroniques

La structure électronique des conformères correspondant au minimum et au maximum d'énergie sont présentés dans la Fig. 6.

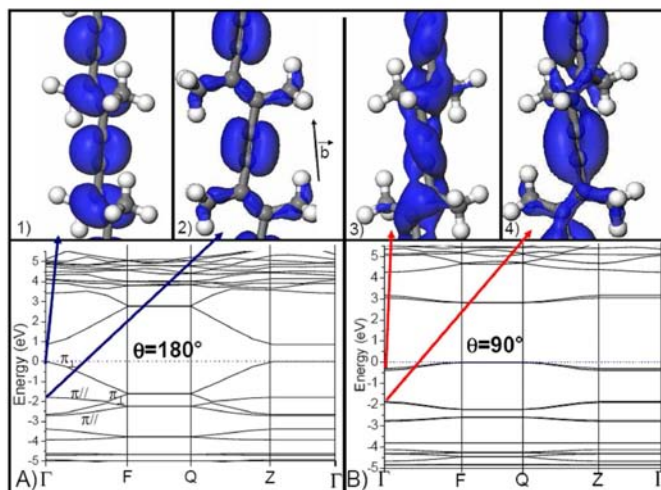


Fig. 6 : (En haut) Densité électronique projetée au point Γ pour les deux premières bandes pour les deux conformères. (En bas) Structure de bande pour le conformère $\theta=180^\circ$ (à gauche) et celui $\theta=90^\circ$ (à droite).

Dans le cas $\theta=180^\circ$, les deux systèmes π sont disjoints : le système π perpendiculaire au plan du polymère est complètement délocalisé et le système π dans le plan du polymère est relativement localisé sur les triples liaisons. Dans le cas $\theta=90^\circ$, les deux systèmes π sont devenus dégénérés et se sont mélangés pour maintenir une délocalisation de la structure électronique sur l'ensemble du

polymère. Les structures de bandes sont alors fortement modifiées, mais la largeur de bande résiduelle confirme une délocalisation partielle, même dans le cas 90° . Le faible coût de la torsion peut alors être vu comme un effet de compensation de la perte de conjugaison par le système π parallèle par un gain du système π perpendiculaire.

Le passage d'un système π plan à un système π déformé a des similarités avec celles attendues pour le passage d'une aromaticité standard à une aromaticité de type Möbius³⁷.

Cette forte modification de structure électronique doit produire d'importants effets sur les propriétés spectroscopiques du PDA.

D) Effets spectroscopiques

a) Spectre vibrationnel

Les fréquences de vibration correspondant aux élongations symétriques C=C et C≡C ont été calculées et sont directement comparables à celles obtenues dans les spectres Raman expérimentaux: l'évolution de ces fréquences en fonction de la torsion de chaîne (voir Fig. 7) a donc été déterminée.

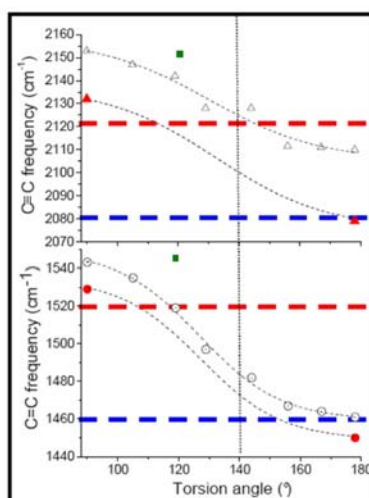


Fig. 7 : Evolution des fréquences symétriques d'élongation C=C et C≡C en fonction de la torsion pour le système modèle. Les fréquences typiques des PDA rouges et bleus ont été précisées par des lignes discontinues horizontales rouges et bleues.

On observe une augmentation de ces fréquences en fonction de la diminution de l'angle de torsion. La gamme de fréquence obtenue est cohérente avec celle observée expérimentalement pour les isomères « bleus » et « rouges » des PDA. Elle est la conséquence de la diminution globale de la conjugaison qui renforce les liaisons triples et doubles et affaiblit les liaisons simples induisant une augmentation des constantes de force et donc des fréquences correspondantes.

b) Spectre RMN

La variation du spectre RMN calculé (voir Fig. 8) peut aussi être interprétée comme la conséquence d'une perte de conjugaison qui se traduit par la diminution du déplacement chimique des carbones de la triple liaison. Il faut noter que le déplacement chimique de ces carbones est dans la gamme des aromatiques, ce qui est cohérent avec une forte délocalisation. De plus, une modification du comportement de la réponse magnétique se produit pour un angle de torsion de 140° . Celle-ci peut être liée à une évolution d'une aromaticité classique vers une aromaticité de type Moebius.

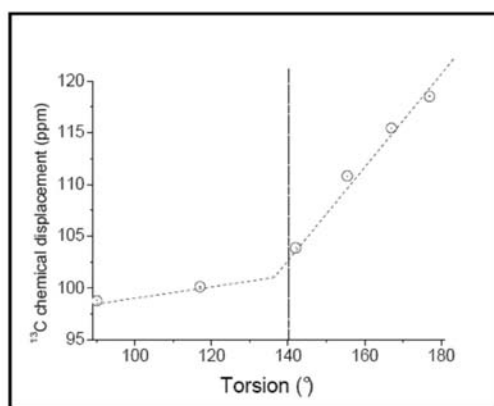


Fig. 8 : Déplacement chimique des carbones $C\equiv$ calculé pour la structure modèle en fonction de la torsion.

c) Spectre optique

Nous avons modélisé le spectre d'absorption optique (voir Fig. 9) de la structure modèle en fonction de la torsion en utilisant la théorie de réponse linéaire pour calculer la polarisabilité dynamique du composé.

Note : cette méthode est basée sur des hypothèses fortes et n'est que semi-quantitative car elle nécessite une correction du Gap DFT. Cependant, elle donne de très bons résultats pour étudier l'évolution des propriétés d'un système.

Nous avons constaté une évolution de l'adsorption optique depuis le rouge pour l'isomère à 180° (qui apparaît donc bleu) au bleu pour le 90° (qui apparaît rouge). La raison de ce décalage est associée à l'augmentation du gap électronique liée à la perte de conjugaison lors de la torsion de la chaîne de polymère.

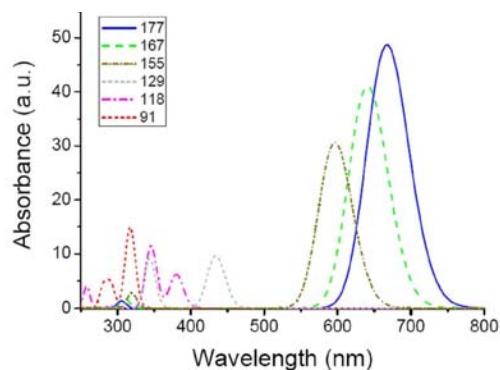


Fig. 9 : Evolution du spectre d'absorption optique du PDA modèle en fonction de la torsion.

Ceci est alors en accord avec ce qui est observé expérimentalement^{38,39}.

E) Conclusion

Nous avons donc obtenu un modèle capable de reproduire les évolutions des spectres expérimentaux lors d'une torsion de la chaîne principale. On peut donc supposer que dans certains cas l'isomérisation rouge-bleu est liée à cette torsion. Nous avons ensuite voulu vérifier plus précisément cette hypothèse en travaillant sur la structure du système poly-THD expérimental.

IV Etude d'un système expérimental : le poly-THD

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'élément structurel dominant les propriétés de notre PDA modèle est la torsion de chaîne. Aussi, l'on peut supposer que pour une structure expérimentale possédant les mêmes éléments de déformation, les propriétés seront semblables. Dans le cas présent, nous partons de la structure expérimentale⁴⁰ du polymère et nous effectuons des déformations de la chaîne principale pour différents angles (de 100 ° à 180 °). Les structures obtenues sont trop éloignées d'un minimum local et ne convergent donc pas avec les codes DFT classiques du fait de certaines distances de liaisons trop longues. Il faut donc faire des pré-convergences (contraintes ou non) en champ de force (en utilisant les champs compas ou uff) de manière à obtenir une structure initiale raisonnable. La structure est alors optimisée à l'aide d'un code DFT vers le minimum structural local le plus proche. On choisit aussi d'optimiser la maille du polymère ou de la geler dans la géométrie expérimentale ce qui permet de corriger une partie de la dilatation du cristal induite par la mauvaise reproduction des forces de Van der Waals. Cette méthode conduit à trouver trois polymorphes décrits ci-après.

A) Structures

Nous avons obtenu trois polymorphes différents caractérisés par leur angle de torsion qui varie de 114° à 176° avec une structure intermédiaire calculée à 166° qui reste extrêmement proche de la structure expérimentale initiale.

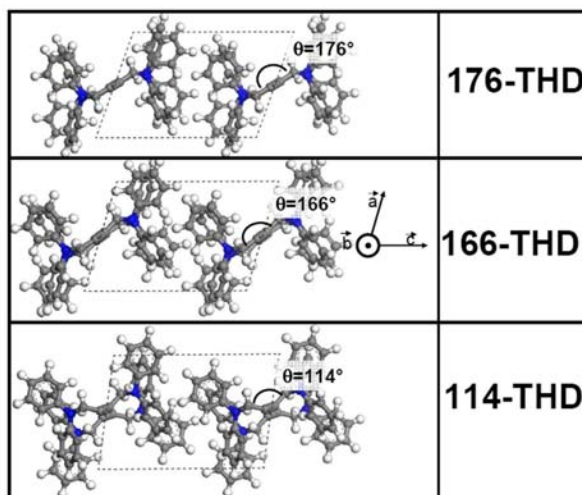


Fig. 10 : Trois polymorphes calculés de la poly-THD. On donne l'angle de torsion de la chaîne principale.

B) Propriétés

Tous les polymorphes sont très proches en énergie avec des écarts inférieurs à 20 kJ.mol^{-1} . Ceci semble prouver que plusieurs isomères de torsion existent dans une plage d'énergie très faible (voir Tab.1).

| | θ ($^\circ$) | Energy /monomer unit (kJ.mol^{-1}) | C=C (\AA) | C=C (\AA) | C-C (\AA) |
|----------------|-----------------------|---|----------------------|----------------------|----------------------|
| 176-THD | 175.7 | 18 | 1.236 | 1.393 | 1.406 |
| 166-THD | 166 (166) | 0 (20) | 1.237 (1.232) | 1.396 (1.392) | 1.404 (1.398) |
| 114-THD | 114 (135) | -7 (34) | 1.231 (1.235) | 1.381 (1.385) | 1.416 (1.411) |
| Exp. | 166 | - | 1.205 | 1.359 | 1.426 |

Tab.1 : Propriétés géométriques expérimentales et calculées de polymorphes de la poly-THD. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux géométries optimisées dans la maille expérimentale.

Les spectres de vibrations, les spectres RMN (qui permettent une attribution fonctionnelle du spectre expérimental) et la variation des propriétés optiques pour ces trois polymères ont été calculés

(voir fig.11). Nous avons alors identifié une très forte dépendance des propriétés spectroscopiques avec l'isomère considéré (voir Tab. 2).

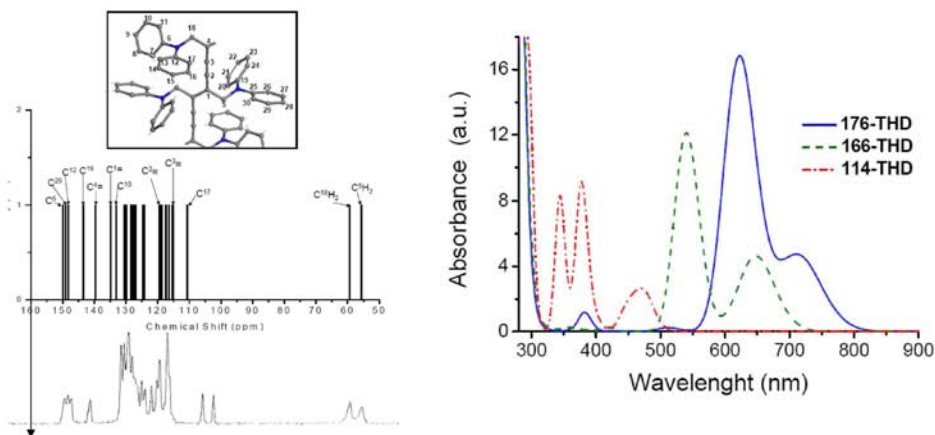


Fig.11 : Attribution des déplacements chimiques calculés pour la poly-THD expérimentale (à gauche). Spectre d'absorption optique calculé pour les trois polymorphes de la poly-THD.

L'isomère 176-THD a toutes les caractéristiques d'un système « bleu » alors que le 114-THD a celles d'un système « rouge ».

| | C=C(sym) (cm ⁻¹) | C=C(sym) (cm ⁻¹) | Color | $\Delta\delta^{13}\text{C}$ C≡C (ppm) | $\Delta\delta^{13}\text{C}$ C=C (ppm) |
|------------|---------------------------------|---------------------------------|------------|---|---|
| 176-THD | 2062 | 1399-1414 | Blue | 6 | 4 |
| 166-THD | 2058 (2088) | 1410 (1418) | Red | 5 (4) | 4 (5) |
| 114-THD | 2121 (2078) | 1492 (1452) | Red-orange | 1 | 0 |
| Expérience | 2105-2111 | 1480-1504 | Red | 4 | - |

Tab.2 : Quelques propriétés spectroscopiques des trois polymorphes calculés de la poly-THD comparées aux valeurs expérimentales.

L'ensemble de ces résultats semble indiquer que la torsion de la chaîne de polymère conduit à une isomérisation semblable à l'isomérisation rouge-bleue observée expérimentalement et peut donc au moins dans certains cas en être la cause.

V Conclusion et perspectives

Nous avons donc montré la possibilité d'étudier des polymères complexes en phase condensée par une approche DFT ; la possibilité d'étudier des formes polymorphes différentes et de les relier à des propriétés spécifiques. Pour cela, nous avons développé une méthodologie particulière, qui possède cependant de nombreuses similarités avec les approches utilisées au chapitre I pour étudier des surfaces reconstruites de grande taille.

La première étape de cette méthodologie est de comprendre les éléments géométriques et électroniques qui commandent les propriétés du polymère en utilisant un modèle choisi pour contenir la physique d'intérêt. Une fois les paramètres clés (paramètres de torsion dans ce cas) déterminés sur le modèle, les structures de polymorphes réalistes caractérisées par ces éléments sont calculées. Pour cela des techniques mixtes d'optimisation contrainte en champ de force et *ab initio* sont utilisées pour réduire la puissance de calcul nécessaire.

Les propriétés spectroscopiques des polymorphes sont alors calculées et comparées à l'expérience de manière à dans un premier temps valider sur des structures réalistes les résultats de la structure modèle. Dans un second temps, l'on détermine des structures inconnues du polymère et on valide ces structures calculées grâce à la comparaison des propriétés spectroscopiques calculées et expérimentales.

Dans le cadre particulier des PDA, nous nous intéresserons aussi à l'effet du polymorphisme dans les monomères initiaux, sur la vitesse de polymérisation et sur l'éventuelle relation de polymorphisme existant alors dans le polymère résultant. De plus, les relations sur l'effet des contraintes locales sur la chaîne de polymère seront étudiées de manière à améliorer encore la compréhension des relations structure/propriétés dans ces composés, qui est indispensable pour expérimentalement améliorer leurs caractéristiques.

Nous introduirons aussi de nouvelles fonctionnelles comme PBEsol⁴¹ qui semble être pleine de promesses pour traiter ces systèmes moléculaires partiellement liés par des interactions faibles. En effet, les calculs DFT actuels conduisent à une surestimation de l'ordre de 5-8% des paramètres de maille des PDA, qui rend difficile certaines études quantitatives, en particulier de polymérisation où le système est très sensible au volume de la maille élémentaire. Comme le montre le tableau 3, l'utilisation de PBEsol permet de réduire l'erreur de géométrie calculée (par rapport à la structure expérimentale) à moins de 2.5%, ce qui est du même ordre de grandeur que l'erreur induite sur les liaisons covalentes. Une telle amélioration permettrait, si elle est vérifiée, de prédire les structures formées directement *in silico*, sans devoir utiliser d'approximations fortes sur les volumes des mailles modélisées.

De manière plus générale, nous généraliserons nos méthodes permettant de déterminer les relations entre structure moléculaire, polymorphisme et les propriétés physiques associées. En particulier, nous les appliquerons dans le cadre d'une nouvelle collaboration pour l'étude de polymères

hybrides de type POSS (Polyoxo-silsesquioxanes) pour des applications optiques⁴². Nous avons pour ceci débuté une collaboration avec R. Laine (U. Michigan, USA) et R. Riedel (U. Darmstadt, Allemagne).

Finalement, cette approche utilisée avec succès pour les polymères pourra être appliquée à l'étude du polymorphisme dans d'autres composés moléculaires organiques, en particulier dans les médicaments pour lesquels le polymorphisme est fondamental pour des raisons d'assimilation biologique, mais aussi purement économiques.

| | Paramètres de maille | Energie (eV) | C≡C (Å) | C=C (Å) | C-C (Å) | D ₁ (Å) | τ (°) | Erreur max distances | θ (°) |
|-------------------|--|--------------|---------|---------|---------|--------------------|-------|----------------------|-------|
| THD (exp) | a= 8.93 Å α= 105.8° b=9.99 Å β=105.9° c= 14.27 Å γ=92.7° (V=1167.75 Å ³) | | 1.201 | - | 1.390 | 3.291 ; 3.327 | 176.0 | | |
| THD (PBE) | a=9.07 Å α= 105.5° b=10.36 Å β=105.5° c= 14.61 Å γ=92.4.3° (V=1266.24 Å ³) | -741.924 | 1.223 | - | 1.356 | 3.526; 3.557 | 176.6 | 7.1% | |
| THD (PBEsol) | a= 8.76 Å α= 104.0° b=9.89 Å β=105.8° c= 14.59 Å γ=92.7° (V=1156.25 Å ³) | -722.642 | 1.224 | - | 1.354 | 3.31; 3.36 | 177.0 | 2.58% | |
| THD2 (PBEsol) | a= 8.97 Å α= 109.5° b=10.04 Å β=109.4° c= 14.67 Å γ=86.9 (V=1173.19 Å ³) | -722.567 | 1.224 | | 1.354 | 3.28 ; 3.48 | 164.5 | 4.6 % | |
| THD2.bis (PBEsol) | a= 9.30 Å α= 110.8° b=9.98 Å β=110.7° c= 14.85 Å γ=85.2° (V=1205.79 Å ³) | -722.538 | 1.224 | | 1.353 | 3.30 ; 3.39 | 167.6 | 4.1% | |
| Poly-THD(exp) | a= 9.05 Å α= 109.7° b=9.74 Å β=109.1° c= 13.65 Å γ=85.5° | | 1.205 | 1.359 | 1.426 | | | | 166 |
| Poly-THD(PBE) | a= 9.34 Å α= 108° b=9.85 Å β=105.9° c= 14.19 Å γ=88.1° | | 1.236 | 1.393 | 1.406 | | | 4% | 166 |
| Poly-THD (PBEsol) | a= 8.82 Å α= 106.7° b=9.70 Å β=105.4° c= 13.60 Å γ=90.1° | -726.224 | 1.234 | 1.390 | 1.393 | | | 2.55% | 161.1 |

Tab. 3 : Comparaison entre structures obtenues en utilisant les fonctionnelles PBE et PBEsol.

VI Bibliographie du Chapitre III

- (1) Wegner, G. Z. *Naturforsch. Teil B* **1969**, *24*, 821-832.
- (2) Baughman, R. H. *J. Appl. Phys.* **1974**, *43*, 4362-4370.
- (3) Baughman, R. H.; Chance, R. R. *Annals N.Y. Acad. Sci.* **1978**, *313*, 705-725.
- (4) Bäessler, H. *Advances in Polymer Science* **1984**, *63*, 1-48.
- (5) Enkelmann, V. *Advances in Polymer Science* **1984**, *63*, 91-136.
- (6) Sixl, H. *Advances in Polymer Science* **1984**, *63*, 49-90.
- (7) Dubin, F.; Melet, R.; Barisien, T.; Grousson, R.; Legrand, L.; Schott, M.; Voliotis, V. *Nature Physics* **2006**, *2*, 32-35.
- (8) AlChoueiry, A.; Balog, M.; Barisien, T.; Yahia, M. B.; Boury, B.; Deschamps, J.; Dutremez, S. G.; Filhol, J.-S.; Lee, A. v. d.; Legrand, L.; Schott, M. *submitted* **2010**.
- (9) Chance, R. R.; Baughman, R. H.; Müller, H.; Eckhardt, C. J. *Journal of Chemical Physics* **1977**, *67*, 3616-3618.
- (10) Lee, D. C.; Sahoo, S. K.; Cholli, A. L.; Sandman, D. J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4347-4355.
- (11) Müller, H.; Eckhardt, C. J. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1978**, *45*, 313-318.
- (12) Carpick, R. W.; Mayer, T. M.; Sasaki, D. Y.; Burns, A. R. *Langmuir* **2000**, *16*, 4639-4647.
- (13) Tieke, B.; Lieser, G.; Wegner, G. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **1979**, *17*, 1631-1644.
- (14) Chougrani, K.; Deschamps, J.; Dutremez, S.; van der Lee, A.; Barisien, T.; Legrand, L.; Schott, M.; Filhol, J. S.; Boury, B. *Macromolecular Rapid Communications* **2008**, *29*, 580-586.
- (15) Charych, D. H.; Nagy, J. O.; Spevak, W.; Bednarski, M. D. *Science* **1993**, *261*, 585-588.
- (16) Reichert, A.; Nagy, J. O.; Spevak, W.; Charych, D. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 829-830.
- (17) Tanaka, H.; Gomez, M. A.; Tonelli, A. E.; Thakur, M. *Macromolecules* **1989**, *22*, 1208-1215.
- (18) Schott, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 15864-15868.
- (19) Filhol, J. S.; Deschamps, J.; Dutremez, S. G.; Boury, B.; Barisien, T.; Legrand, L.; Schott, M. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 6976-6988.
- (20) Al Choueiry, A.; Barisien, T.; Holcman, J.; Legrand, L.; Schott, M.; Weiser, G.; Balog, M.; Deschamps, J.; Dutremez, S. G.; Filhol, J. S. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 125208.
- (21) Tieke, B.; Lieser, G. *Macromolecules* **1985**, *18*, 327-334.
- (22) Deckert, A. A.; Fallon, L.; Kiernan, L.; Cashin, C.; Perrone, A.; Encalade, T. *Langmuir* **1994**, *10*, 1948-1954.
- (23) Deckert, A. A.; Horne, J. C.; Valentine, B.; Kiernan, L.; Fallon, L. *Langmuir* **1995**, *11*, 643-649.
- (24) Carpick, R.; Sasaki, D.; Marcus, M.; Eriksson, M.; Burns, A. *Journal of Physics: condensed matter* **2004**, *16*, R679-R697.
- (25) Huang, X.; Jiang, S. G.; Liu, M. H. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 114-119.
- (26) Webster, S.; Batchelder, D. N. *Macromolecular Symposia* **1994**, *87*, 177-185.
- (27) Batchelder, D. N.; Bloor, D. *Journal of Physics C-Solid State Physics* **1978**, *11*, L629-L632.
- (28) Batchelder, D. N.; Bloor, D. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **1979**, *17*, 569.
- (29) Reppy, M. A.; Pindzola, B. A. *Chemical Communications* **2007**, 4317-4338.
- (30) Cholli A. L.; Sandman D. J.; Maas W. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4444-4446.
- (31) Dobrosavljevic, V.; Stratt, R. M. *Phys. Rev. B* **1987**, *35*, 2781-2794.
- (32) Huo, Q.; Russell, K. C.; Leblanc, R. M. *Langmuir* **1999**, *15*, 3972-3980.
- (33) Pophristic, V.; Goodman, L. *Nature* **2001**, *411*, 565-568.
- (34) Brédas, J. L.; Heeger, A. J. *Macromolecules* **1990**, *23*, 1150-1156.
- (35) Katagiri, H.; Shimoi, Y.; Abe, S. *Chemical Physics* **2004**, *306*, 191-200.
- (36) Correia, H.; Barbosa, H.; Ramos, M. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, *352*, 1691-1694.
- (37) Rzepa, H. S. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 3697-3715.
- (38) Weiser, G.; Horvath, A. In *Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Exciton versus Semiconductor Band Model*; Sariciftci, N. S., Ed.; World Scientific: Singapore, 1997, 318.
- (39) Weiser, G. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 14076-14085.
- (40) Enkelmann, V.; Schleier, G. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1980**, *36*, 1956-1958.

(41) Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Csonka, G. I.; Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E.; Constantin, L. A.; Zhou, X.; Burke, K. *Physical Review Letters* **2008**, *100*, 136406.

(42) Laine, R. M.; Sulaiman, S.; Brick, C.; Roll, M.; Tamaki, R.; Asuncion, M. Z.; Neurock, M.; Filhol, J.-S.; Lee, C.-Y.; Zhang, J.; III, T. G.; Ronchi, M.; Pizzotti, M.; Rand, S. C.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (11), 3708-3722.

Chapitre IV

Didactique des Travaux Pratiques de Chimie : l'Expérience Chimie Magique

I Introduction

Le système de formation universitaire et plus généralement l'enseignement supérieur français a une forte tendance à séparer la recherche telle qu'elle est faite dans les laboratoires, de l'enseignement (en particulier au niveau du L) et de la vulgarisation pour un public général. Pour la majorité des jeunes étudiants et de la population, la recherche est considérée comme affaire de gens ultra-spécialisés et semble hors de portée de leur compréhension. De plus, l'enseignement au niveau L porte plus sur l'apprentissage des outils classiques de la chimie avec une forte séparation entre cours/travaux dirigés (TD) où le savoir théorique est développé et les travaux pratiques (TP) où il est appliqué. Cette organisation pédagogique a su montrer son efficacité pendant plusieurs dizaines d'années, mais semble actuellement s'essouffler comme le montre le désintérêt grandissant des étudiants pour les sciences physiques et chimiques.

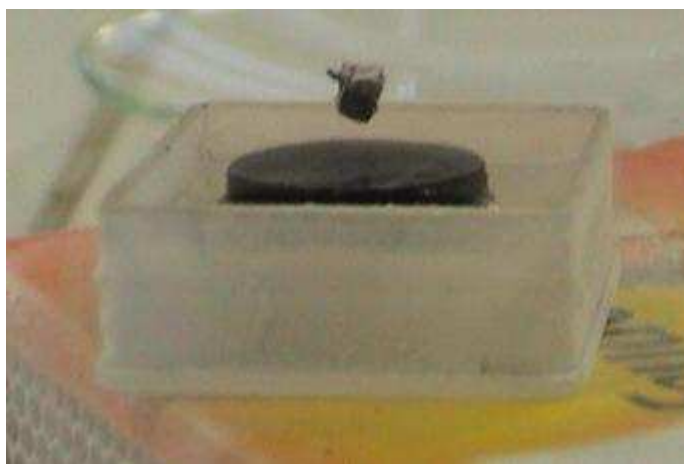


Fig. 1 : Lévitiation magnétique par un supraconducteur synthétisé par les étudiants de chimie science magique.

II Bilan

La question principale à se poser est la raison de ce désintérêt. Pour y réfléchir, avec quelques enseignants de l'Université Montpellier 2 (A. Manteghetti, et D. Zitoun), nous nous sommes réunis pour créer un mini-groupe de réflexion pédagogique sur les futures évolutions possibles des enseignements en particulier de travaux pratiques.

Ce qui semble ressortir de nombreuses discussions avec les étudiants est que les révolutions technologiques qui sont intervenues dans notre société au cours des vingt dernières années ont profondément modifié la manière dont les sciences sont considérées.

D'une part, pour de très nombreuses personnes la technologie est devenue tellement incompréhensible qu'elle est quasiment semblable à de la magie. D'autre part, les jeunes gens qui constituent nos étudiants sont habitués à une société de l'instantané et pour eux, il n'est pas satisfaisant d'attendre plusieurs semaines ou années pour mettre en application ce qu'ils viennent de voir en cours, et ainsi ils ont tendance à perdre toute motivation rapidement s'ils ne voient pas un intérêt direct. Mais, une des grandes forces des étudiants actuels par rapports aux anciennes générations est de gérer parfaitement l'outil informatique, la recherche d'information, d'avoir des bases suffisantes pour maîtriser un projet composé de multiples sous-éléments et surtout la capacité d'utiliser facilement des approches collaboratives. Aussi, il faut organiser l'enseignant pour pallier à leurs faiblesses, mais aussi utiliser leurs nouvelles compétences.

III Chimie Science magique

De cette réflexion est née en 2004, l'UE optionnelle de « Chimie Science Magique » proposée aux L1 et L2 de l'université Montpellier II.

La principale idée de cet U.E., est de faire acquérir aux étudiants non seulement les savoirs « outils » de la chimie (utilisation de balances de précision, dosage, synthèse etc ...), mais aussi des compétences plus générales d'organisation, de présentation, de sécurité, non pas par un enseignement subdivisé clairement en cours, TD, TP, mais au contraire par une formation complètement intégrée où les étudiants sont au maximum autonomes.

A) Des sujets innovants et de haute technologie

Pour donner corps à cette démarche chez l'étudiant, la fabrication de matériaux à propriétés « magiques » est utilisée comme motivation : on leur propose de fabriquer des supraconducteurs haute-température¹⁻³, des ferrofluides⁴, des aimants⁵, des fluorescents⁶, des phosphorescents⁷, des thermochromes etc.... Cela permet d'éveiller en eux une curiosité et un désir de fabriquer ces matériaux qui sont utilisés comme éléments initiaux du processus éducatif.

B) Etre capable de rechercher l'information scientifique

Une fois que les étudiants réunis en groupes de 2-4 ont décidé de leur sujet, plutôt que leur donner un protocole de manière classique, on leur apprend, en salle informatisée, à utiliser les moteurs de recherche scientifique (sites internet, Web of Science,...) ... On leur laisse alors une semaine avec

comme premier travail de trouver des protocoles de synthèse des produits que l'on cherche à synthétiser dans les revues internationales (J. Chem. Ed., revues scientifiques internationales etc) ou sur des sites dédiés.

C) Comprendre les conditions expérimentales

La semaine suivante, le groupe se réunit avec un enseignant pour discuter des protocoles à la fois au niveau des méthodes utilisées, mais aussi de la faisabilité en fonction de la complexité des montages, du coût des produits chimiques (on leur apprend l'utilisation des catalogues de produits chimiques et de manière générale à être autonome).

D) Apprendre à manipuler en sécurité

Une fois le protocole décidé, une séance est dédiée aux bonnes pratiques de laboratoire et à la sécurité avec comme leitmotiv que la chimie est dangereuse principalement pour ceux qui ne respectent pas les consignes de sécurité. Les gestes de base à avoir en cas d'accident sont aussi enseignés.

E) Apprendre à gérer un projet long en plusieurs étapes

Alors une synthèse des matériaux choisis est amorcée et suivie d'étapes de caractérisation pour une série de 5 séances de TP (de trois heures) où les étudiants sont laissés le plus indépendants possible sauf dans les cas où ils ont besoin d'apprendre de nouveaux montages qui sont alors expliqués par les enseignants. De manière générale, l'enseignant fait une démonstration à un groupe qui est chargé de retransmettre l'information aux autres (sous la surveillance discrète de l'enseignant). La répétition des actions aide à la mémorisation des gestes.

Les étudiants doivent tenir un cahier de manipulations où toutes leurs actions, résultats et caractérisations sont indiqués. Ce cahier sert à leur évaluation et les sensibilise aux bonnes pratiques de laboratoire. La connaissance des savoirs de base en chimie (pesées, préparations de solutions, dilutions, dosages ...) peut facilement être évaluée. Le travail en équipe permet une remise à niveau des éléments les plus faibles sans intervention de l'enseignant (sauf dans le cas de mauvaises explications de la part des étudiants).

F) Comprendre le lien entre structure et propriétés des matériaux

Les matériaux produits sont testés pour leurs propriétés. Alors, la discussion s'initie naturellement pour comprendre la raison de ces propriétés. Les explications sont d'abord recherchées par les étudiants seuls qui tentent d'exprimer ce qu'ils ont compris. L'enseignant rétablit alors le plus de réalité chimique et physique possible dans la limite des connaissances de l'étudiant de manière à ce que celui-ci ait au

moins une connaissance des bases du phénomène complexe observé (ferrofluidité (voir Fig.2), supraconductivité, phosphorescence, magnétisme etc ...)



Fig. 2 : Démonstration des propriétés d'un ferrofluide.

G) Apprendre de ses erreurs et échecs.

Si la synthèse échoue où que les propriétés remarquables ne sont pas présentes, on se focalise alors sur ce qui n'a pas fonctionné dans la synthèse (A-t-on produit les bons produits ? Des contaminants sont-ils présents ? Etc.). La compréhension que l'on apprend, en recherche, autant de ses échecs que de ses réussites est alors un des points fondamentaux de l'enseignement. Plusieurs protocoles de synthèse peuvent être utilisés et comparés de manière à comprendre l'influence sur les propriétés du produit final.

H) Apprendre à modifier un protocole expérimental et aller vers la recherche

La phase suivante est l'apprentissage (simple) de l'autonomie expérimentale : i.e. comment modifier un protocole expérimental pour modifier les propriétés de son matériau. On leur apprend quelques concepts de base (taille ionique, effet de champ de ligand ...) pour les guider. Puis, on laisse cours à leur imagination, qu'ils n'ont jamais vraiment la liberté d'utiliser de manière habituelle, à la manière de la recherche en laboratoire. Aussi, des sujets particuliers ont été développés pour pouvoir renforcer cet aspect. Ainsi, on peut montrer la modification induite par une matrice d'oxyde sur la luminescence de dopants en changeant le type d'ions présents⁸, ou encore l'effet d'espaces organiques sur des propriétés de thermochromisme pour des composés organométalliques.

I) Savoir communiquer

Finalement la dernière partie de cet enseignement est savoir communiquer. On apprend aux étudiants à faire des présentations orales, à réaliser des posters sur leur projet de chimie magique, et les bases de l'exposé scientifique. Au cours des séances, ils ont été encouragés à faire des vidéos et à prendre

des photos qui leur servent lors de ces présentations. Ils ont accès à une caméra vidéo/photo, à un ordinateur de montage vidéo et aux logiciels spécialisés. Tous ces documents peuvent alors être utilisés comme illustration. La mise en place de la présentation se fait ensuite sous une forme de guidage où l'on indique les points négatifs et positifs d'une présentation sans pour autant imposer un format.

J) Etre évalué

Ils présentent alors leurs projets devant les autres étudiants de l'université pendant une après-midi avant de passer devant un jury d'enseignants qui évaluent ainsi leur travail de synthèse, d'analyse et de présentation. La note finale sera alors obtenue par une pondération à la fois de cette note de jury, mais aussi par la notation du cahier de manipulation, et des exercices de recherche bibliographique etc ...

IV Lier la recherche et l'enseignement

L'enseignement de « Chimie Science Magique » essaie de pousser les étudiants du côté de la recherche pour leur montrer la réalité quotidienne : le but ultime est alors d'initier un début de vocation.

Mais, cet enseignement permet aussi d'utiliser les TP comme un outil créateur de nouveaux savoirs. Par sa structure même, cet enseignement nécessite des projets adaptés à la démarche : des systèmes suffisamment simples à synthétiser, mais aux effets spectaculaires. Nous avons en particulier développé un nouveau procédé de synthèse de composés phosphorescents. Cette méthode permet une synthèse au micro-onde en quelques minutes (voir la Fig. 3), alors que précédemment plusieurs heures (24 H) étaient nécessaires avec un four haute température (1300°C) sous atmosphère contrôlée (CO_(g))⁹.

Ceci a été non seulement valorisé par l'écriture d'un article dans le J. Chem. Ed.⁷, mais aussi par la demande de dépôt d'un brevet français¹⁰.

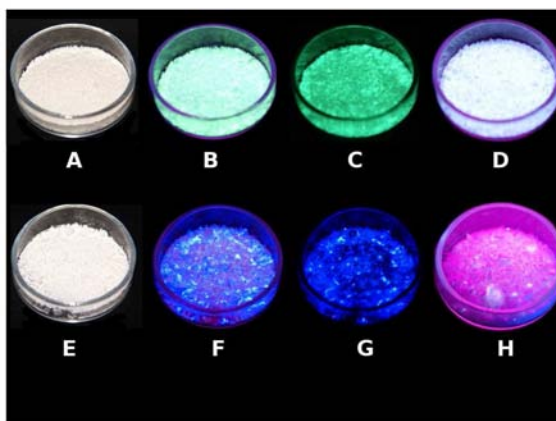


Fig. 3 : Différents phosphorescents et fluorescents obtenus en « chimie science magique » : A) SrAl₂O₄:Eu:Dy sous lumière du jours, B) SrAl₂O₄:Eu:Dy sous UV C) SrAl₂O₄:Eu:Dy dans le noir après exposition sous UV, D) SrAl₂O₄ sous UV, E) CaAl₂O₄:Eu:Dy sous lumière du jours, F) CaAl₂O₄:Eu:Dy sous UV G) CaAl₂O₄:Eu:Dy dans le noir après exposition sous UV, H) SrAl₂O₄:Eu:Dy après un traitement oxydant, sous UV.

V Vulgarisation

Les matériaux synthétisés en chimie science magique et les documents audio vidéo fabriqués par les étudiants peuvent alors être utilisés très rapidement dans les activités de vulgarisation scientifique. Ainsi, Chimie Science Magique tient annuellement, depuis plus de quatre ans, des stands et organise des animations scientifiques sur la place de la comédie (place principale de Montpellier) pour la fête de la science et pour les journées portes ouvertes de l'Université Montpellier 2. Cette activité permet d'augmenter la lisibilité non seulement de l'UE mais aussi de l'université grâce à des articles dans les journaux régionaux.

VI Conclusion

Il est possible d'organiser des enseignements d'un nouveau type offrant un nouvel ensemble de compétences en complément des connaissances apportées par les TP traditionnels. Ces enseignements permettent non seulement aux étudiants d'adopter une démarche de type recherche, d'apprendre de nouvelles compétences sans s'en douter, mais aussi pour les enseignants de valoriser leur investissement pédagogique à la fois par des publications dans les revues de recherche en didactique des sciences, ou grâce à la recherche systématique sur les matériaux étudiés obtenus par l'ensemble des étudiants.

Enfin l'intérêt des étudiants pour ce type d'enseignement est très fort. Dès la création chimie science magique, la demande de participation à l'UE était aussi importante que le nombre de places (environ 40 places). Actuellement, nous avons près de trois demandes de participation pour une place disponible. Cette UE est une des rares où lorsque l'on ferme le laboratoire à 20H le soir, il faut lutter pour que les étudiants arrêtent de travailler et les mettre dehors ; où les étudiants demandent à revenir en semaine pour essayer une nouvelle idée pour leur produit, où vous n'avez pas à trop lutter pour obtenir des présentations orales de qualité....



Fig.4 : Préparation d'une cuve de diffraction X pour analyse d'une poudre supraconductrice par les étudiants de chimie science magique.

VII Bibliographie du Chapitre IV

- (1) She, J. L.; Liu, R. S. *J. Chem. Educ.* 2008, 85, 825-826.
- (2) Fahlman, B. D. *J. Chem. Educ.* 2001, 78, 1182-1182.
- (3) Green, D. B.; Douphner, D.; Hutchinson, B. *J. Chem. Educ.* 1992, 69, 343-343.
- (4) Berger, P.; Adelman, N. B.; Beckman, K. J.; Campbell, D. J.; Ellis, A. B.; Lisensky, G. C. *J. Chem. Educ.* 1999, 76, 943-948.
- (5) Geselbracht, M. J.; Cappellari, A. M.; Ellis, A. B.; Rzeznik, M. A.; Johnson, B. J. *J. Chem. Educ.* 1994, 71, 696-703.
- (6) Bolstad, D. B.; Diaz, A. L. *J. Chem. Educ.* 2002, 79, 1101-1104.
- (7) Filhol, J. S.; Zitoun, D.; Bernaud, L.; Manteghetti, A. *J. Chem. Educ.* 2009, 86, 72-75.
- (8) Haranath, D.; Shanker, V.; Chander, H.; Sharma, P. *J. Phys. D-Appl. Phys.* 2003, 36, 2244-2248.
- (9) Aitasalo, T.; Deren, P.; Holsa, J.; Jungner, H.; Krupa, J. C.; Lastusaari, M.; Legendziewicz, J.; Niittykoski, J.; Strek, W. *J. Solid State Chem.* 2003, 171, 114-122.
- (10) Filhol, J.-S.; Zitoun, D.; Manteghetti, A.; INPI, Ed. France, 2007 Vol. 07/07293 (18/10/2007).

Conclusion Générale

Nous espérons avoir convaincu le lecteur, des possibilités que la modélisation apporte pour la compréhension des systèmes complexes en matière condensée.

La condition fondamentale pour comprendre un système complexe est de déterminer les éléments clés qui dirigent sa structure, ses propriétés. Aussi, des stratégies d'études semblables peuvent être utilisées pour des systèmes très différents.

Ainsi, la compréhension des contraintes mécaniques locales par l'intermédiaire de modèles, que se soit sur une surface bimétallique ou un polymère organique permet non seulement d'en déduire les structures probables, mais aussi l'évolution des propriétés catalytiques ou spectroscopiques en fonction de paramètres de déformation (voir Chapitre I et III). Associée à cette compréhension des éléments clés contrôlant le lien entre la structure et les propriétés, la détermination précise des géométries de grands systèmes réels à un niveau *ab initio* reste un challenge important.

La gestion de ces structures réelles et complexes nécessite une approche méthodologique spécifique et l'emploi de différents outils. D'une part, il est fort utile de combiner une méthode initiale rapide, mais peu précise (méthode classique de champs de forces ou semi-empirique), qui permet d'obtenir une première estimation de la structure à déterminer (en ajustant toutes les distances dans des gammes physiques) avec une méthode *ab initio* lente, mais plus précise. Ainsi, l'on obtient de « bonnes » structures initiales réalistes pour l'optimisation de géométrie *ab initio* : ceci permet de réduire énormément le temps nécessaire aux calculs (de près d'un facteur deux dans le cas de nos systèmes) et élimine quasiment tous les calculs ne convergeant pas pour des raisons de mauvaise géométrie locale initiale. Cela nécessite cependant une connaissance minimale dans l'emploi des champs de force utilisés dont la qualité dépend énormément du système concerné, mais aussi d'étudier la dépendance de l'optimisation structurelle à la géométrie initiale.

Cette approche multi-méthodes permet de réduire à un niveau acceptable l'effort nécessaire pour étudier les systèmes de grande taille.

Les aspects énergétiques sont aussi particulièrement importants pour estimer la stabilité des systèmes. Comme nous l'avons vu dans les chapitre I, II et III, ils peuvent être relativement compliqués à estimer. En effet, aux problèmes liés à la précision des calculs effectués s'ajoute la complexité à prendre en compte les effets de température, de pression, de potentiel ou de champ électrique. Cependant, la combinaison à la fois des méthodes de double référence pour diminuer le bruit numérique, des modèles de physiques statistique pour prendre en compte les effets de température finie et une connaissance précise des systèmes modélisés permet d'obtenir des diagrammes de phase de qualité. Ceux-ci permettent de reproduire ou prédire les phases rencontrées

expérimentalement et même d'avoir quelques idées sur la présence de phases métastables et ou de polymorphes. De plus, les transformations de phases associées à la température, la composition, le potentiel ou la pression peuvent être déterminées et utilisées pour améliorer la compréhension ou les technologies associées aux systèmes étudiés.

On peut noter, comme présenté au chapitre II, que parmi ces effets, les aspects électrochimiques sont primordiaux pour de nombreux systèmes et peuvent être modélisés par des calculs *ab initio* en utilisant une méthodologie que nous avons introduite. Mais, cette approche pourra se tourner vers des systèmes où ces aspects électrochimiques sont cachés comme pour les clusters nanométriques. Comme le montre la Fig.1 ci-dessous, le champ électrique et donc la répartition de charge à la surface d'un cluster neutre de 201 atomes de Pt pur n'est pas homogène.

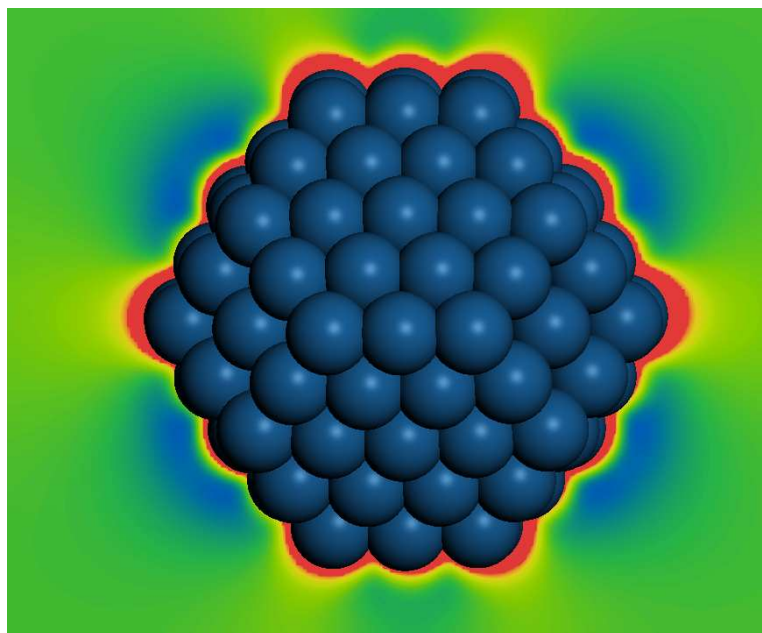


Fig. 1 : Potentiel électrostatique autour d'un cluster de Pt de 201 atomes. Le vert correspond à un potentiel nul ; le rouge à un potentiel électrostatique positif et le bleu à un potentiel négatif.

Les facettes de type (111) se retrouvent chargées négativement alors que les arêtes le sont positivement. Ceci indique qu'un cluster métallique peut se comporter comme un système électrochimique intrinsèque sans nécessiter un générateur pour charger sa surface. Ce phénomène peut être vu comme la généralisation du mélange de différentes phases d'eau chargées observées dans les surfaces électrochimiques du chapitre II.

De plus ces phénomènes électrochimiques sont aussi rencontrés dans des dispositifs expérimentaux comme la microscopie à effet tunnel (STM). Dans ce cas, les variations de potentiel induites lors de l'imagerie peuvent provoquer une modification de la phase observée : cette transformation peut être aussi étudiée par notre approche électrochimique de surface.

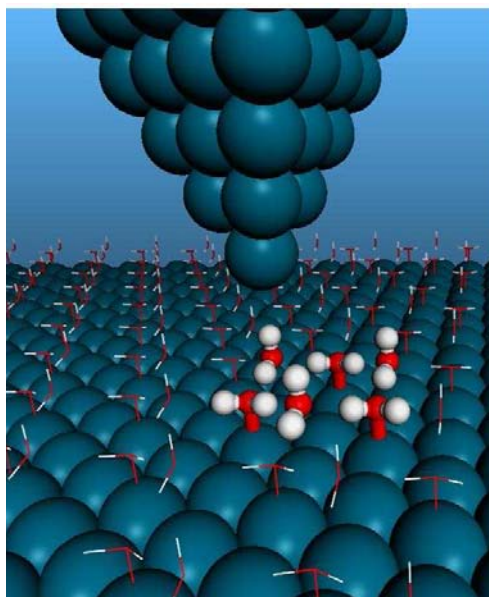


Fig. 2 : Vue artistique de l'interaction d'une pointe STM avec une surface recouverte d'une bicouche d'eau.

La modification de l'image causée par le potentiel peut alors être comprise comme un effet de sonde des niveaux électroniques de la surface associée à une transformation électrochimique de la nature de la phase de surface présente (modification de la géométrie) .

Nous avons montré dans les chapitre I et II qu'une approche dérivée des modèles classiques basées sur les orbitales moléculaires peut aussi utilisée à la fois pour comprendre la réactivité des surfaces, mais aussi les effets électrochimiques.

De plus, je tiens à souligner comme indiqué tout au long de ce document, qu'une forte collaboration avec les expérimentateurs, associée avec une modélisation théorique poussée des propriétés observables expérimentalement est essentielle pour obtenir une vue en profondeur de la complexité des systèmes en matière condensée. Les échanges qui en découlent sont alors d'importantes forces motrices qui concourent à l'amélioration de la compréhension et l'optimisation des propriétés de ces composés.

Enfin, j'espère avoir montré que la charge d'enseignement d'un maître de conférences n'est pas seulement une charge, mais aussi une chance de faire évoluer les techniques d'enseignement actuelles, tout en lui permettant d'effectuer une recherche de haut niveau à la fois en pédagogie mais aussi en science appliquée, qui se traduit à la fois par une publication en sciences de l'éducation mais aussi par un brevet déposé. La recherche et l'enseignement sont parfois difficiles à concilier, mais la force de l'enseignant chercheur est de pouvoir se nourrir des deux.

Curriculum Vitae

Jean-Sébastien Filhol

Maître de conférences (échelon V), Titulaire PES, Université Montpellier II, Section CNU 31.

Ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon.

Agrégé en Sciences Physiques option Chimie.

Adresse : ICGM, Bat.15, CC1501, Université Montpellier II,

Tel: 33-(0)4-67-14-46-19

Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cédex 5 – France

Fax: 33-(0)4-67-14-48-39

Mél: filhol@univ-montp2.fr

Internet : <http://www.ctmm.icgm.fr/spip.php?rubrique77>

Date et lieu de naissance : 9 avril 1973 (37 ans) à Chatenay Malabry (France)

Parcours universitaire

2003-présent : **Maître de conférences** à l'Université Montpellier II

2002-2003 : **Contrat Post Doctorale** à la School of Physics, University of Exeter (UK) (Europe, réseau Renibel)

2001-2002 : **Contrat Post Doctorale** au Laboratoire de M. Neurock du Chemical Engineering Department, University of Virginia (USA),

1998-2001 : **Thèse de Doctorat (discipline : chimie-physique théorique)** de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon sous la direction de Philippe Sautet

1997-1998 : **DEA** en Sciences de la matière condensée, surfaces et interfaces (Université Lyon I).
Mention Très Bien

Magistère des Sciences de la Matière, de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon.
Mention Bien.

1996-1997 : **Agrégation de Sciences Physiques option Chimie.**

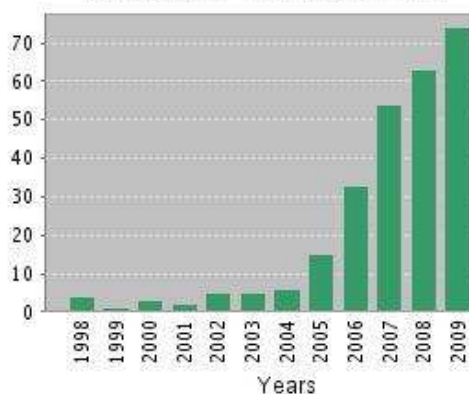
1995-1996 : Maîtrise de Chimie Physique de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon.
Mention Assez Bien – 2^{ème} année de Magistère des Sciences de la Matière.

1994-1995 : Licence de Chimie Physique de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon.
Mention Assez Bien – 1^{ère} année de Magistère des Sciences de la Matière.

Sept. 1994 : Intégration à l'Ecole Normale Supérieure de Lyon comme **élève normalien**.

Bibliométrie, Publications, et Brevet

Citations in Each Year



Publications recensées sur Web of science : 23

Publication annuelle moyenne : 2.25 article/an

H-index : 9

Citation moyenne/article : 12.22

13 publications en premier auteur.

2010

- 23) Synthesis and photophysical properties of stilbeneoctasilsesquioxanes. Emission behavior coupled with theoretical modeling studies suggest a 3-D excited state involving the silica core.
R. M. Laine, S. Sulaiman, C. Brick, M. Roll, R. Tamaki, M. Z. Asuncion, M. Neurock, *J.-S. Filhol*, C.-Y. Lee, J. Zhang, T. Goodson III, M. Ronchi and M. Pizzotti, S. C. Rand and Y. Li
J. Am. Chem. Soc., *132-11* (2010) 3708-3722
- 22) A twisted polydiacetylene quantum wire: Influence of conformation on excitons in polymeric quasi-1D systems A. Al Choueiry, T. Barisien, J. Holcman, L. Legrand, and M. Schott, G. Weiser, M. Balog, J. Deschamps, S.G. Dutremez, and *J.-S. Filhol*
Phys. Rev. B, *81*(2010) 125208

2009

- 21) Polymorphs and Colors of Polydiacetylenes: a First Principles Study
J.-S. Filhol^{*}, J. Deschamps, S. G. Dutremez, B. Boury, T. Barisien, L. Legrand, M. Schott
J. Am. Chem. Soc. *131*, (2009) 6976-6988
- 20) Microwave synthesis of a long lasting phosphor
J.-S. Filhol^{*}, D. Zitoun, L. Bernaud, A. Manteghetti
J. Chem. Ed., *86* (2009) 72
- 19) Updated references for the structural, electronic and vibrational properties of TiO₂(B) bulk using first-principles DFT calculations
M. Ben Yahia, F. Lemoigno, T. Beuvier, *J.-S. Filhol*, M. Richard-Plouet, L. Brohan, M.-L. Doublet
J. Chem. Phys., *130* (2009) 204501

2008

- 18) Phase Diagrams for Systems with Low Free Energy Variation: A Coupled Theory/Experiments Method Applied to Li-Graphite
J.-S. Filhol, C. Combelles, R. Yazami; M.-L. Doublet
J. Phys. Chem. C, *112* (2008), 3982-3988
- 17) Red Ionic Water-Soluble Imidazolium-Containing Polydiacetylene
K. Chougrani, J. Deschamps, S. Dutremez, A. van der Lee, T. Barisien, L. Legrand, M. Schott, *J.-S. Filhol*, B. Boury
Macromol. Rapid Commun., *29*, (2008) 580-586

2007

- 16) Charge control of the water monolayer/Pd interface
J.-S. Filhol, M.-L. Bocquet
Chem. Phys. Lett., *438* (2007) 203.
- 15) Procédé de synthèse d'aluminates de métaux alcalino-terreux.
J.-S. Filhol, D. Zitoun, A. Manteghetti
Brevet français FR 2922545 (18/10/2007)

1996-2006

- 14) Elucidation of the electrochemical activation of water over Pd by first principles
J.-S. Filhol, M. Neurock
Angew. Chem. Int. Ed., *45* (2006) 402.
- 13) First principles reaction modeling of the electrochemical interface: Consideration and calculation of a tunable surface potential from atomic and electronic structure
C. D. Taylor, S. A. Wasileski, *J.-S. Filhol*, M. Neurock
Phys. Rev. B *73* (2006) 165402 **Phys. Rev. B** *73* (2006) 169904.
- 12) Structure, spectroscopic and electronic properties of a well defined silica supported olefin metathesis catalyst, [(SiO)Re(CR)(CHR)(CH₂R)], through DFT periodic calculations : silica is just a large siloxy ligand
X. Solans-Monfort, *J.-S. Filhol*, C. Copéret, O. Eisenstein
New J. Chem. *30* (2006) 842.
- 11) Electrical activity of Er and Er-O centers in silicon
D. Prezzi, T. Eberlein, R. Jones, *J.-S. Filhol*, J. Coutinho, M. Shaw, P. Briddon
Phys. Rev. B *71* (2005) 245203.
- 10) Understanding the High Activity of a Nanostructured Catalyst Obtained by a Deposit of Pd on Ni: First Principle Calculations study
J.-S. Filhol, D. Simon, P. Sautet
J. Am. Chem. Soc. *126* (2004) 3228.

- 9) Structure and electrical activity of rare-earth dopants in GaN
J.-S. Filhol, R. Jones, M. J. Shaw, P. R. Briddon
Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 2841.
- 8) Optical and electrical properties of vanadium and erbium in 4H-SiC
 D. Prezzi, T. A. G. Eberlein, *J.-S. Filhol*, R. Jones, M. J. Shaw, P. R. Briddon, S. Oberg,
Phys. Rev. B 69 (2004) 193202.
- 7) Modified charge transfer-embedded atom method potentials for O-Al-Zr system
 X. W. Zhou, H. N. G. Wadley, *J.-S. Filhol*, M. Neurock
Phys. Rev. B 69 (2004) 35402.
- 6) Structure and electrical activity of rare-earth dopants in selected III-Vs
J.-S. Filhol, S. Petit, R. Jones, B. Hourahine, Th. Frauenheim, H. Overhof, J. Coutinho, M. J. Shaw, P. R. Briddon, S. Oberg
MRS 2003 Fall Meeting Proceedings 798 symposium Y (2003) Y5.3.
- 5) Ethylene adsorption and coadsorption with H on a Pd(110) surface: a first principles theoretical study
J.-S. Filhol, D. Simon, P. Sautet.
J. Phys. Chem. B, 107 (2003) 1604.
- 4) Highly strained structure of a four layer deposit of Pd on Ni(110): a coupled theoretical and experimental study
J.-S. Filhol, M.-C. Saint Lager, D. Simon, P. Sautet, P. Dolle, J.C. Bertolini **Phys. Rev. Lett.** 89 (2002) 146106-1.
- 3) A surface phase stability diagram for Pd deposits on Ni(110): a first principles theoretical study.
J.-S. Filhol, D. Simon, P. Sautet.
Phys. Rev. B, 64 (2001) 085412.
- 2) Stress induced nanostructure in a Pd monolayer on Ni(110): a first principles theoretical study.
J.-S. Filhol, D. Simon, P. Sautet.
Surf. Sci. 472 (2001) L139.
- 1) Multichromophoric cyclodextrins. Antenna induced unimolecular photoreaction. Photo-isomerization of a nitron.
 P. F. Wang, L. Jullien, B. Valeur, *J.-S. Filhol*, J. Canceill, J.-M. Lehn.
New J. Chem., 20 (1996) 895

Article soumis

- 24) Synthesis, Structural Characterization and Photochemical Polymerization Reactivity of Analogues of 1,6-Bis(diphenylamino)-2,4-hexadiyne (THD). Identification of an Analogue with Lower Reactivity and Spectroscopic and Computational Studies of Its Soluble Polymer
 A. Al Choueiry, M. Balog, T. Barisien, M. Ben Yahia, B. Boury, J. Deschamps, Sy. G. Dutremez, *J.-S. Filhol*, A. van der Lee, L. Legrand, and M. Schott soumis (2010)

Participation à des Congrès et Communications

Congrès

Invités

- Juillet 2010 : Workshop CECAM « Ab Initio Electrochemistry », Lausanne (Suisse) Présentation orale *J.-S. Filhol*,
 Sept. 2010: “Energy materials: electro- and photo-chemical interfaces and devices”, Londres (UK) Présentation orale *J.-S. Filhol*,
 Mai 2008 : CERC3-YCM modelling of complex systems 2008 Perugia (Italie) Présentation orale “Electrochemistry at metal surfaces”

Internationaux

- Août 2009: DFT09, Lyon (France), Présentation orale “Ab initio electrochemistry at the metal interface: from ultra-vacuum to water.”
J.-S. Filhol, M. Mamatkoulov, M. Neurock, M.-L. Bocquet.
 Août 2007: DFT2007, Amsterdam (Nederland), Poster “Ab initio electrochemistry at water-metal interfaces”
J.-S. Filhol, M. Neurock, M.-L. Bocquet.
 Juin 2003: EMRS, Strasbourg, Présentation orale: “Rare earth in nitrides”

- Jun 2002: J.-S. Filhol, M. Shaw, P. Briddon, R. Jones.
NSF/DMR(Champaign, USA). Poster : “*Multiscale simulation of the synthesis, assembly and properties of nanostructured organic/inorganic hybrid materials*”
- Jun 2000: J.-S. Filhol, M. Neurock et al.
8th International Conference on Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis (CAT2000) La Colle sur Loup (France) Poster “*A theoretical study of Pd/Ni(110) catalytic surfaces: influence of the stress on the phase diagram*”,
J.-S. Filhol, D. Simon, P. Sautet.
- Avril 2000: Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics, Uppsala (Sweden).
Poster: *A theoretical study of Pd/Ni(110) surfaces stress induced nanostructured deposits vs. Alloying*, »
J.-S. Filhol, D. Simon, P. Sautet.

Nationaux

- Février 2009 : GDR-DFT 2009, Dourdan. Présentation orale: “*Polychromisme, polymorphisme et polymères*”
J.-S. Filhol, S. Dutremez, T. Barisien, L. Legrand, M. Schott
- Juillet 2008 : 11^{ème} RCTF, Dinard, Présentation orale longue “*Systèmes dominés par l’entropie : application au Li-graphite*”
J.-S. Filhol, C. Combelles, M.-L. Doublet
- Mars 2007: GDR-DFT 2007, Autran. Présentation orale: “*Electrochimie ab initio à l’interface métal-eau*”
J.-S. Filhol.
- Mai 2005: GDR-DFT 2005, Cap d’Agde, Poster “*Nouveau diagramme de phase pour les composés d’intercalation lithiés du graphite*”
J.-S. Filhol, F. Lemoigno, M.-L. Doublet, Y. Yazami.
- Sept. 2004: 9^{ème} RCTF, Pau, Présentation orale: “*Electrochimie ab initio à l’interface métal-eau*”
J.-S. Filhol, M. Neurock.
Poster “*Etude ab initio de l’intercalation du lithium dans des électrodes de graphite*”
J.-S. Filhol, F. Lemoigno, M.-L. Doublet, Y. Yazami.
- 1999-2001: Structure électronique et Matériaux 2001 (SEMAT 2001), Aspet (France)
Présentation orale: “*Pd/Ni(110) surfaces: from the structure to the reactivity*”,
J.-S. Filhol, D. Simon, P. Sautet.
Troisième réunion des physico-chimistes théoriciens Rhône-Alpes, Lyon
Poster: “*Structures contraintes et réactivité dans les surfaces Pd/Ni(110)*”
J.-S. Filhol, D. Simon, P. Sautet.
GDR: “*Structure électronique des matériaux catalytiques*”, Lyon
Présentation orale: “*Ethylene hydrogenation on Pd/Ni(110) surfaces*”. Poster: “*A theoretical study of Pd/Ni(110) surfaces: influence of the stress on the structure and the phase diagram*”,
J.-S. Filhol, D. Simon, P. Sautet.
Douzième Entretiens Jacques Cartier (SIMA2), Lyon
POSTER: “*Theoretical study of a Pd deposit on a Ni(110) surface*”
J.-S. Filhol, D. Simon, P. Sautet.
Structure électronique et Matériaux 1999 (SEMAT 99), Mont St Odile
Présentation orale: “*Ab initio study of Pd deposits under epitaxial stress on Ni(110)*”
J.-S. Filhol, D. Simon, P. Sautet.

Workshops, réseaux et écoles

- Déc. 009: Ecole GDR-DFT++, « Surfaces et réactivité » cours de « Surfaces et interfaces électrochimiques » à Chimie Paris/ParisTech.
- Février 2004: European network Renible conference, Lisbonne (Portugal). Présentation orale: “*Effect of defects on Erbium luminescence in nitrides*”.
- Sept. 2003: Renibel School: “*Theory of nitrides*”. Cours: “*Density functional theory basics*”
- Fév. 2003: Renibel Network conference, Montpellier. Présentation orale: “*Erbium in semiconductors*”
- Août 1999 : Worshop « Electronic structure of materials » Trieste (Italie) Poster “*Pd/Ni(110) surface reactivity*”.

Séminaires

Internationaux

- Oct. 2002 : *Pd/Ni(110) surface reconstructions*: School of physics, University of Exeter (UK)
- Oct. 2001 : *Ethylene hydrogenation on Pd/Ni(110) surfaces*” Chemical Engineering Department, University of Virginia, (USA)

Nationaux

- Juillet 2009 *Modélisation ab initio des interfaces électrochimiques*.
Laboratoire de Physicochimie des surfaces, ENSCP, Chimie Paris Tech

- Mars 2007 : *Modélisation des systèmes électrochimiques: de la phase condensée à la surface*
Laboratoire de chimie ENS-Lyon
- Avril 2003 : *Théorie et sciences des interfaces : du quantitatif au prédictif*,
L2MP, Université d'Aix-Marseille
- Février 2003 : *Modélisation ab initio des propriétés de surfaces : du catalyseur à l'électrode*
LSDSMS, Université Montpellier II
- Janvier 2003: *Théorie et sciences des interfaces: du quantitatif au prédictif*
Laboratoire des verres, Université Montpellier II.
- Janvier 2002: *Etude ab-initio de la nanostructuration des dépôts Pd/Ni(110) : de la structure a la réactivité*
Laboratoire de physique de la matière condensée et des nanostructures, Université Lyon I

Activités de Recherche

- 2009-présent : Titulaire de la prime d'excellence scientifique.
- 2003-présent : Mots clés : Interfaces électrochimiques, batteries, polydiacétylènes, complexes greffés, matériaux luminescents, semi-conducteurs, catalyse, systèmes complexes, stockage de l'énergie, photovoltaïque.
- 2002–2003 : **Position Post Doctorale** au laboratoire de modélisation de la school of physics (Pr. Jones).
Sujet: électroluminescence dans les semi-conducteurs GaN dopé par Er.
- 2001–2002 : **Position Post Doctorale** au laboratoire de computer and molecular simulation of the Chemical Engineering Department at the University of Virginia (USA) sous la direction de Matthew Neurock. *Prix du département pour excellent travail*.
Sujets : Méthodes de calcul quantique en présence de champs électriques : développement et application aux réactions électrochimiques à l'interface eau-métal.
-Etude des POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxanes) : structures électroniques, étude par dynamique moléculaire ab initio de leur oxydation radicalaire par l'oxygène atomique.
-Etude de l'interface oxyde-oxyde ZrO₂-Al₂O₃ : étude quantique, développement de potentiels pour la mécanique moléculaire.
- 1998–2001 : **Thèse de Doctorat** au Laboratoire de chimie théorique de l'Ecole Normale Supérieure sous la direction de Philippe Sautet.
Sujet : *Reconstructions et réactivité catalytique induites par contrainte : une étude quantique des dépôts Pd/Ni(110)*.
- 1995-1998 : -Stage de DEA de Sciences de la matière condensée, surfaces et interfaces : DPM (**Université Lyon I**) (Pr. Vu Thien Bihn).
-Stage de Maîtrise des Sciences de la Matière: Laboratoire de RMN, **Université de Californie Berkeley (U.S.A.)** (Pr. A. Pines).
Stage de Licence des Sciences de la Matière : **ENS / CNAM** (Pr. L. Jullien et B. Valeur).

Encadrement

Post-Doc :

- 2008-présent : Encadrement d'un Post Doc. Mikhaïl Mamatkulov « modélisation des systèmes électrochimiques à l'échelle nanométrique »
- 2007-2008 : Co-encadrement d'un Post Doc. Mouna BenYahia: « Modélisation de nouveaux matériaux pour cellules photovoltaïques »

Thèse :

- 2008-2011 : Anne-Laure Dalverny (thèse débutée en septembre 2008, co-encadrement avec M.-L. Doublet)
Sujet : « Modélisation des systèmes électrochimiques multi-interfaciaux. »
- 2005-2009 : Cécil Combelles ; thèse soutenue en juin 2009. (Co-encadrement avec M.-L. Doublet)
Sujet : « Etude théorique de matériaux d'électrode pour le stockage de l'énergie. »

2002-2005 : Christopher Taylor (participation à l'encadrement), UVA, USA

Master :

- 2008 : Chloé Lanthoni (3 mois)
Sujet : « Interface Pt-eau en condition électrochimique »
- 2006 : Arnaud Gardes (3 mois)
Sujet : « l'interface électrochimique en condition ultra-vide »
- 2002 : Cheng-Ying Lee (6 mois)
Sujet : « Etude des Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) pour la protection de surface », UVA, USA

Activités d'Enseignement

- 2004-présent : Enseignement à l'université de Montpellier II (maître de conférences)
voir détail à <http://www.lsd.univ-montp2.fr/Filhol/Enseignement.html>
- 2007-présent : Enseignant du réseau français de chimie théorique (réactivité des surfaces): 6-8H/an
- 2005-présent : Enseignant prépa CAPES UM2 (70Heq TD/an)
- 2005-présent: Co-créateur de l'enseignement Sciences Magiques: <http://www.magique.univ-montp2.fr/>
- 2007-2008 : Enseignant (chimie du solide) à la préparation à l'agrégation de sciences physique option chimie (Cachan) : 12H
- 1997-2003: TD de mathématiques pour physiciens (2^{ème} année sciences physiques) à l'Université d'Exeter (24H)
Moniteur de l'Université Claude Bernard (Lyon I) - (64 heures équivalent T.D. par an).
Examineur oral en classes préparatoires au lycée du Parc:

Jury de thèse, rédacteur et examinateur de concours

Jury de thèse :

- 2008: Jury de thèse de Dr Moussab HARB; sujet "Etude théorique des propriétés structurales et spectroscopiques de petits agrégats Ag/Ni " (24/09/2008), Université de Lyon I
- 2006: Jury de thèse de Dr Albert Poater; sujet "Isomerism and C-H, C-C, O-O, C-O bond activation studies by transition metals" (24/04/2006), Universitat de Girona (Espagne)

Concours d'entrée aux grandes écoles :

- 2005-présent: Examineur aux oraux du concours d'entrée des Ecoles Normales Supérieures (concours PC).
- 2007-2009 : Rédacteur de sujets de chimie et membre du jury du concours 3A d'entrée à l'ENS Cachan.
- 1999-2001 : Correcteur aux écrits des concours E3A (ENSAM etc...)

Responsabilités administratives et collectives

- 2008-présent : Membre élu du comité de direction du pôle universitaire de formation et de recherches de Chimie de l'Université Montpellier 2. Responsable du comité « nouvelles pratiques pédagogiques »
- 2008-présent : Responsable de l'UE Chimie 101 et du S1 chimie à l'UM2 (gestion de 1350 étudiants et 9 amphis)
- 2007-présent : Elu au Conseil de laboratoire de l'Institut Charles Gerhardt (UMR 5253-CNRS-UM1-UM2-ENSCM)
- 2006-2008 : Membre de la commission communication de l'Institut Charles Gerhardt.
- 2007-2008 : Membre élu de la commission de spécialiste 31 de l'Université Montpellier 2.
- 2004-2008 : Responsable du soutien de Chimie à l'Université Montpellier 2.
- 2006 : Expert (pour projets scientifiques) pour la région Bretagne.
- 2005 : Co-organisation du GDR DFT 2005 au Cap d'Agde.
- Avant 2003 : Co-organisation du workshop Renibel "Theory of nitrides", University of Exeter
Organisation des séminaires du groupe semi-conducteurs à l'Université d'Exeter
Représentant élu des moniteurs au CIES de Lyon pendant trois années consécutives:
-membre du comité pédagogique du CIES (évaluation des contenus des formations CIES).
-délégué du CIES Lyon au forum les TICE organisé en septembre 2000 à Grenoble
Participation à l'organisation du congrès CAT2000 organisé en parti par le Laboratoire de Chimie théorique de l'ENS Lyon.

Financements

- 2010 : Financement du CS de l'Université Montpellier 2 pour la mise en place de l'opération « Valise Magique » pour la réalisation d'ateliers scientifiques.
- 2007-présent: Membre du projet ANR SIRE, responsable pour le site de l'UM2 ("Simulation of chemical REactivity at interfaces") financé par l'ANR (ANR-06-CIS6-014-03)..
- 2006-2009: Membre du projet ANR OXTIMIB (OxTi – Photovoltaïque IIIème génération (MIBs) et Photo-batterie) financé par l'ANR (ANR-06-PSPV-015).