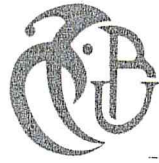


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة سعد دحلب البليدة

UNIVERSITE SAAD DAHLAB BLIDA1



Faculté des Sciences
Département de Physique

MEMOIRE

De fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : rayonnements matière

Présenté par : AMRAOUI Imene

THEME

ETUDE THEORIQUE DE DEPOT DE MONOXYDE DE
CARBONE SUR LA SURFACE D'OXYDE
METALLIQUE (MgO)

Année universitaire 2016 / 2017

Soutenu Publiquement le : 03/ 07 / 2017 devant le jury :

Président

M.A.BENAMAR

Professeur de Blida 1

Encadreur

Rachid AIAD

Maitre Assistant A Université de Blida 1

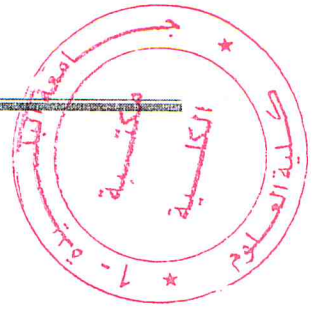
Examineur

Mouhamed SIDOUMOU

Maitre Assistant A Université de Blida 1

MA-530-129-1

Remerciements



Remerciements

Nous remercions Dieu le tout puissant pour nous avoir donné le courage et la volonté d'achever ce travail.

Notre respectueuse reconnaissance pour notre encadreur M^r AIAD Rachid pour toute la confiance et l'aide précieuse qu'il nous a apporté tout au long de la réalisation de ce travail.

Il m'est agréable de remercier ici M^r M.A.BENAMAR, Professeur à l'Université Saad DAHLAB BLIDA, pour m'avoir accueilli au Laboratoire de physique fondamentale et appliquée (FUNDAL) et pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Nous tenons à remercier et à exprimer notre respect au membre de jury M^r SIDAMOÛ Mohamed pour avoir accepté d'évaluer ce modeste travail, qu'il trouve ici l'expression de notre infinie gratitude et l'assurance de notre haute considération.

Nous n'omettrons pas de remercier profondément mes meilleurs amis pour leur aide, soutien et présence.

Nous ne saurions terminer sans remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

*Mes parents les personnes les plus chers pour moi,
qui m'ont toujours apportée leur soutien moral dans
les moments difficile avec tant d'amour et
d'affection, et qui ont souffert sans se plaindre pour
m'élever et m'éduquer afin que j'atteigne ce niveau.*

*Ma chère sœur et mes frères qui sont toujours été
présents pour moi*

*Tous mes amis qui m'ont beaucoup soutenu et qui ont
tant de confiance en moi*

Résumé

Notre travail porte sur une étude théorique de l'adsorption de la molécule du monoxyde de carbone (CO) par un oxyde métallique ionique MgO (100). Cette étude a été faite à l'aide de logiciel CASTEP. En premier nous avons essayé de voir par quel pôle (C ou O) la molécule de CO se dépose et sur quel site (Mg^{2+} ou O^{2-}). Dans une deuxième étape nous avons étudié le type d'adsorption en faisant varier le taux de recouvrement.

Les mots clés : Adsorption, monoxyde de carbone(CO), oxyde de magnésium(MgO), CASTEP, le taux de recouvrement.

Abstract

Our work deals with a theoretical study of the carbon monoxide molecule (CO) adsorption by an ionic metal oxide MgO (100). This study was done using CASTEP software. Firstly, we tried to see by which pole (C or O) the molecule of CO is deposited and on which site (Mg^{2+} or O^{2-}). In a second step, we studied the adsorption type by varying the recovery rate.

Key words : Adsorption, carbon monoxide(CO), magnésium oxyde(MgO), CASTEP, recovery rate.

Liste des abréviations

MgO : Oxyde magnésium

CaO : Oxyde Calcium

CO : Monoxyde de carbone

CFC : Cubique à face centré

Ni : nickel

Mo : Molybdène

CASTEP : Cambridge Serial Total Energy Package

DFT : La théorie fonctionnelle de la densité

LDA : Approximation de la densité locale

GGA : Approximation de gradient généralisé

NFEM : Nearly Free Electron Model

BFGS : Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno

OM : oxyde métallique

Liste des figures

Liste des figures

Figure (1) : Métal de magnésium.....	5
Figure (2): Structure de MgO. Les grandes sphères correspondent aux ions d'oxygène.....	6
Figure (3) : Représentation de Lewis d'atome de monoxyde de carbone.....	6
Figure (4) : schéma représente l'appariement dans la molécule CO et dans Mg^{2+}	10
Figure (5) : modèle de cluster 3x3x2 atomes de la surface (100) de MgO avec un CO adsorbé de taux de recouvrement 50%	11
Figure (6) : schéma représente les différentes surfaces (100), (110) et (111).....	14
Figure (7) : Taux de recouvrement, les sphères blanches O et les sphères noire Mg et les flèches CO	25

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1: Positions des éléments dans la structure MgO.....	5
Tableau 2 : Energie surface des indices (100), (110) et (111).....	15
Tableau 3: Energie surface (100) et l'énergie de molécule CO.....	15
Tableau 4 : Energie d'adsorption de CO sue MgO par carbone et par oxygène sur différent surface cellulaires (1x1), (2x2) et (3x3).....	16
Tableau 5 : la variation de l'énergie d'adsorption de CO sur MgO pour le taux de recouvrement (100%).....	17
Tableau 6 : la variation de l'énergie d'adsorption de CO sur MgO pour le taux de recouvrement (50%).....	17
Tableau 7 : la variation de l'énergie d'adsorption de CO sur MgO pour le taux de recouvrement (25%).....	18

Sommaire

Sommaire

Introduction Général.....	1
Chapitre I : Introduction bibliographique	
1-Les oxydes.....	4
1.1-INTRODUCTION	4
1.2-l'oxyde magnésium (MgO)	4
2-Monoxyde de carbone(CO)	6
3-Catalyse.....	7
3.1- Définition de la catalyse hétérogène	7
3.2- Influence de l'interaction substrat/adsorbat	8
3.3- Propriétés fondamentales des catalyseurs	8
3.3.1-Activité	8
3.3.2-Sélectivité.....	8
3.3.3-Stabilité	8
4-L'Adsorption	9
4.1- Généralité	9
4.2- Caractéristiques de l'adsorption.....	10
4.2.1- Adsorption physique (physisorption)	10
4.2.2- Adsorption chimique (chimisorption)	10
5-Adsorption du CO sur la surface MgO(100)	11
5.1-L'adsorption CO...MgO(100) du point de vue expériment	12

Introduction générale

Le monoxyde de carbone, CO, a été largement utilisé comme une probémolécule dans les études de sciences de surface car il fournit l'un des systèmes de surface d'adsorbat le plus simple. L'interaction des cristaux ioniques simples comme le MgO, le CaO et le SrO a attiré un tel intérêt des points de vue théoriques et expérimentaux. Le collage du CO sur MgO a été étudié en détail par d'autres théoriciens en utilisant diverses méthodes de premier principe. Récemment, l'énergie de liaison de CO / MgO (0 0 1) pour un cristal simple MgO a été réévaluée expérimentalement pour être de 0,13 eV. Des travaux de calcul, cités ci-dessus, conviennent que, dans une très faible couverture, c'est-à-dire pour des molécules de CO isolées, le liant au substrat est très faible, 0,1 eV. Ce résultat est obtenu uniquement avec des fonctions d'onde explicitement corrélées ou avec des méthodes fonctionnelles de la densité.

Les oxydes métalliques (ZnO, ZrO₂, MgO, TiO₂, CeO₂) sont des matériaux solides pouvant être largement utilisés dans divers domaines pratiques en particulier en céramiques et en catalyse hétérogène comme support de catalyseurs. La dominance de ces métaux oxydes est une conséquence de leur haute stabilité thermique et mécanique et la maîtrise de leur mode de préparation avec des aires spécifiques élevées. Ils se distinguent par leur comportement vis-à-vis de la conductivité de la chaleur.

La surface des oxydes est composée principalement d'atomes d'oxygène, des groupements hydroxyles, et de quelques atomes métalliques exposés (Ti, Al, Ce, Zr, Mg, ...). Les propriétés chimiques de ces espèces et la façon avec laquelle elles agissent avec le précurseur métallique sont fortement affectées par la proportion d'atomes métalliques en surface. Les anions d'oxygène se comportent comme des acides de Lewis, les groupements hydroxyles peuvent agir en tant qu'acides ou bases, et les cations en métal se comportent comme base de Lewis. La force et la concentration en surface des centres acides et bases dépendent fortement de la nature de la liaison métal - oxygène (M-O). Les oxydes acides ont principalement une liaison covalente, alors que les oxydes basiques ont une liaison ionique.

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la

Introduction générale

monoxyde de carbone par le carbone et par l'oxygène sur l'oxyde de magnésium pour différents surfaces cellulaires 1x1 et 2x2 de taux de recouvrements 100%,50% et 25%.

1-Les oxydes

1.1-INTRODUCTION

Il existe plusieurs oxydes métalliques tel que (ZnO , ZrO_2 , MgO , CaO , TiO_2 , CeO_2) sont des matériaux solides pouvant être largement utilisés dans divers domaines pratiques en particulier en céramiques et en catalyse hétérogène comme support de catalyseurs. La dominance de ces métaux oxydes est une conséquence de leur haute stabilité thermique et mécanique. Ils se distinguent par leur comportement vis-à-vis de la conductivité de la chaleur, mais dans notre étude on va faire une étude structurale de dépôt de CO sur l'oxyde magnésium MgO.

1.2- l'oxyde magnésium (MgO)

MgO représente un oxyde fortement ionique, avec un grand gap de 7.8 eV [1]. Les effets électrostatiques impliqués, aussi bien dans la structure des surfaces d'oxyde elles-mêmes, que dans leur interaction avec l'adsorbat, sont mis en évidence d'autant plus fortement. En plus, la forte ionicité de MgO est liée à une certaine rigidité de sa structure. MgO était de loin le système le plus prometteur, le plus étudié, et celui pour lequel la compréhension des propriétés de surface progressait le plus rapidement. Le magnésium a une couleur blanc-gris métallique car il se recouvre d'une pellicule d'oxyde MgO protectrice passivante. La surface de ce métal se ternit rapidement à l'air libre de densité 3.6 g/cm^3 [2].

L'oxyde de magnésium est un matériau modèle des cristaux ioniques car la faible électronégativité du magnésium, et la forte électronégativité de l'oxygène font que la structure de l'oxyde de magnésium peut s'expliquer quasi uniquement grâce à des interactions entre des particules ponctuelles chargées [3].

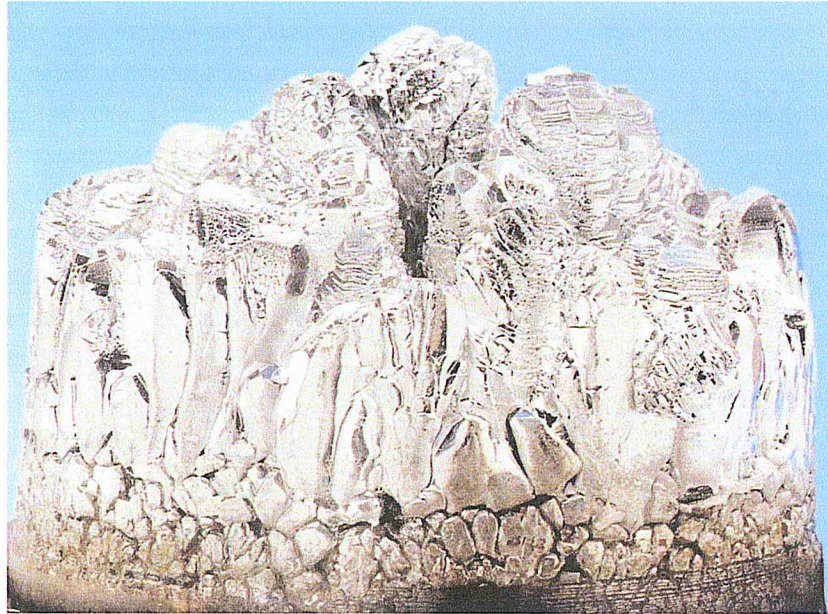


Figure (1) : Métal de magnésium

L'oxyde de magnésium (MgO) est caractérisé par des propriétés basiques fortes. Il est d'un grand intérêt catalytique, soit comme support, soit comme promoteur. Il possède une structure comparable à celle du chlorure de sodium [4] représentée sur la Figure 1.1 de paramètre de maille est $a = 4,207 \pm 0,019 \text{ \AA}$ (littérature) et $a=4,307455(\text{CASTEP})$. La position des éléments dans la maille élémentaire est indiquée dans le Tableau 1.1.

Tableau 1: Positions des éléments dans la structure MgO.

Mg	(0 0 0)	(0 1/2 1/2)	(1/2 0 1/2)	(1/2 1/2 0)
O	(1/2 1/2 1/2)	(1/2 0 0)	(0 1/2 0)	(0 0 1/2)

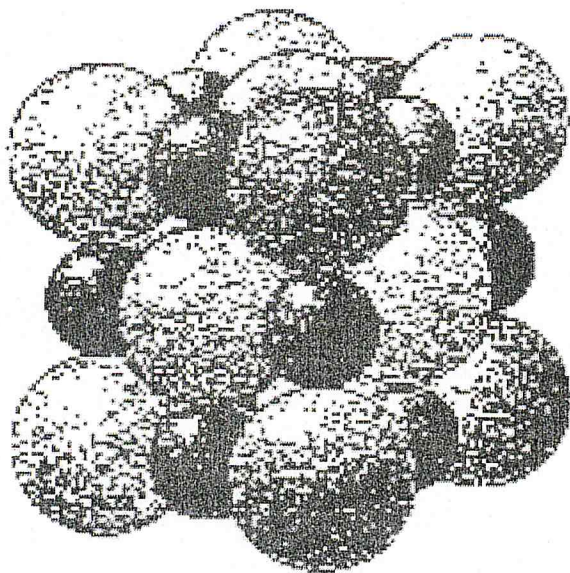


Figure (2): Structure de MgO. Les grandes sphères correspondent aux ions d'oxygène.

2- Monoxyde de carbone(CO)

Le monoxyde de carbone est le plus simple des oxydes du carbone. La molécule est composée d'un atome de carbone et d'un atome d'oxygène, sa formule brute s'écrit CO et sa formule semi-développée $C\equiv O$ ou $|C\equiv O|$. Ce corps composé est à l'état gazeux dans les conditions normales de température et de pression.



Figure (3) : Représentation de Lewis d'atome de monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone est un gaz comprimé incolore, inodore, insipide[5], et hautement inflammable à température ambiante. Sa température d'ébullition est de $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ à pression atmosphérique normale et sa température de solidification de $-207\text{ }^{\circ}\text{C}$ [6], est particulièrement toxique pour les mammifères mais indétectable par eux. Chez l'Homme, il est la cause de nombreuses intoxications domestiques, souvent mortelles[7], qui peuvent être évitées par l'utilisation d'un détecteur de monoxyde de carbone. Son émanation, provenant

d'une combustion incomplète de composés carbonés, est accentuée par une mauvaise alimentation en air frais et/ou une mauvaise évacuation des produits de combustion

(ventilation). Le mélange avec l'air est facile puisque sa densité est proche de celle de l'air [8].

L'isomère de résonance $\text{C}\equiv\text{O}^+$ est la forme prédominante [9], comme l'indique la distance interatomique de 112 pm, qui correspond plutôt à une triple liaison.

3- Catalyse

3.1- Définition de la catalyse hétérogène

Un catalyseur est une substance, solide, liquide ou gaz, qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits finaux. Lorsqu'un catalyseur est utilisé pour accélérer une transformation, on dit que celle-ci est catalysée. Les catalyseurs agissent seulement sur des produits prédéterminés. Si un catalyseur accélère la réaction, il est dit positif. S'il la ralentit, il est dit négatif [10].

Lorsque la phase d'un catalyseur est différente de celle des réactifs, la catalyse est dite hétérogène. Les catalyseurs hétérogènes, ou de contact, sont les plus utilisés dans l'industrie. La caractéristique principale de ces composés est de présenter une surface très poreuse, ce qui leur confère une importante capacité d'adsorption des molécules de gaz ou de liquide. Les oxydes métalliques utilisés dans notre étude sont des matériaux solides pouvant être utilisés en catalyse hétérogène comme support de catalyseur. Les catalyseurs supportés sont constitués de petits agrégats métalliques déposés à la surface d'un support.

La catalyse se réfère à l'accélération ou réorientation de la cinétique de réaction au moyen d'un catalyseur, et dans certains cas à la sélectivité pour diriger la réaction dans un sens privilégié (réaction concurrente, production d'un produit plutôt qu'un autre) [11]. Le catalyseur est utilisé en quantité beaucoup plus faible que les produits réactifs. Il n'apparaît pas en général dans le bilan de réaction, donc pas dans son équation globale. Cependant les molécules du catalyseur participent à la réaction dans une étape, ce qui explique leur influence sur la vitesse de réaction, et ensuite elles sont régénérées dans une étape subséquente [12]. Le catalyseur reste parfois intimement mélangé au produit final.

3.2- Influence de l'interaction substrat/adsorbat

Il existe trois types d'interactions métal-support : interaction forte (formation d'un composé en surface), interaction avec formation d'une solution solide et interaction faible. De même la structure et l'activité catalytique des particules métalliques sont affectées par cette interaction [13]. A haute température, la suppression de l'hydrogène interfacial cause une augmentation de force d'interaction métal-support. Par conséquent, des particules métalliques planes se forment.

3.3- Propriétés fondamentales des catalyseurs

3.3.1-Activité

La présence d'un catalyseur a pour but d'abaisser l'énergie d'activation en changeant le cheminement de la réaction tout en augmentant la constante de réaction [14]. Les catalyseurs Ni/MgO montrent une activité et une sélectivité plus élevées à l'hydrogène que des catalyseurs Co/MgO en raison de la basse tendance de Ni de s'oxyder pendant la réaction de reformage de l'éthanol [15].

3.3.2-Sélectivité

Chaque catalyseur est conçu pour activer la vitesse d'une réaction précise. Il peut aussi activer d'autres réactions [16], mais il n'existe pas de catalyseur universel. En effet, un catalyseur actif dans une réaction, est tout à fait inactif dans une autre. À l'aide de réactions catalytiques sélectives, on peut diriger une réaction chimique en prenant un nouveau cheminement par création des composés intermédiaires. Si le catalyseur ne peut pas entrer en réaction avec les produits présents, on dit qu'il est inactif.

La sélectivité peut être améliorée en jouant soit sur la nature et les caractéristiques du support [17], soit sur les conditions de réaction (rapport de concentration des réactifs, température) [18].

3.3.3-Stabilité

Ce n'est qu'en théorie que le catalyseur reste inchangé. En réalité, les propriétés catalytiques évoluent pendant la réaction. Une bonne stabilité est caractérisée par une très lente évolution de ces propriétés. En outre, le catalyseur ne doit pas s'affecter rapidement devant l'attaque de l'agent actif et du support. Comme les catalyseurs travaillent généralement à haute température, ils perdent leur stabilité suite au frittage des cristallites du métal actif.

4-L'Adsorption

4.1- Généralité

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. L'adsorption est l'adhésion d'atomes, d'ions ou de molécules d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide dissous à une surface [19]. Ce processus crée un film de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant. Ce processus diffère de l'absorption, dans lequel un fluide (l'absorbant) est dissous ou imprègne respectivement un liquide ou un solide (l'absorbant) [20]. L'adsorption est un processus à base de surface tandis que l'absorption implique le volume total du matériau. Les atomes à la surface de l'adsorbant ne sont pas entièrement entourés d'autres atomes adsorbants et peuvent donc attirer des adsorbats. La nature exacte de la liaison dépend des détails des espèces impliquées, mais le processus d'adsorption est généralement classé comme physisorption (caractéristique des forces faibles de van der Waals) ou de la chimisorption (caractéristique de la liaison covalente). Cela peut également se produire en raison de l'attraction électrostatique. [21]

L'adsorption des protéines est un processus qui a un rôle fondamental dans le domaine des biomatériaux. En effet, les surfaces biomatériales en contact avec les milieux biologiques, comme le sang ou le sérum, sont immédiatement enduites par des protéines. Par conséquent, les cellules vivantes n'interagissent pas directement avec la surface du biomatériau, mais avec la couche de protéines adsorbées. Cette couche de protéine favorise l'interaction entre les biomatériaux et les cellules, traduisant les propriétés physico-chimiques et biomatériaux en une "langue biologique". [22] En effet, les récepteurs de la membrane cellulaire se lient aux sites bioactifs de la couche protéique et ces événements de liaison récepteur-protéine sont transduits, à travers la membrane cellulaire, d'une manière qui stimule des processus intracellulaires spécifiques qui déterminent alors l'adhérence, la forme, la croissance et la

différenciation des cellules. L'adsorption des protéines est influencée par de nombreuses propriétés de surface telles que la mouillabilité de la surface, la composition chimique de surface [23] et la morphologie de l'échelle nanométrique de surface. [24] L'adsorption des

tensioactifs est un phénomène similaire, mais en utilisant des molécules tensioactives à la place des protéines [25].

L'adsorption est présente dans de nombreux systèmes naturels, physiques, biologiques et chimiques et est largement utilisée dans des applications industrielles telles que des catalyseurs hétérogènes [26] [27] charbon actif, capturant et utilisant la chaleur perdue pour fournir de l'eau froide pour la climatisation et d'autres procédés Exigences (refroidisseurs d'adsorption), résines synthétiques, augmentation de la capacité de stockage des carbones dérivés du carbure et purification de l'eau. Le mot «adsorption» a été inventé en 1881 par le physicien allemand Heinrich Kayser (1853-1940) [28].

4.2- Caractéristiques de l'adsorption

4.2.1- Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique.

L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹ et considérée comme faible : la désorption peut donc être totale.

4.2.2- Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique ou chimisorption est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol⁻¹.

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de

valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide.

5- Adsorption du CO sur la surface MgO(100)

Le CO (molécule polaire) on s'attend a ce que cette molécule se dépose sur le métal par l'oxygène .Mais la littérature (expérience et théorie) disent que le CO se dépose par les carbones, par-ce-que la molécule CO présente un moment dipolaire inversé par rapport aux prévisions que l'on pourrait faire grâce à l'électronégativité de C et de O : une légère charge partielle négative réside sur le carbone.

Une molécule composée seulement de deux atomes, a été prise en considération pour étudier l'adsorption sur une surface ionique.

Dans la molécule CO et dans Mg^{2+} tous les électrons sont appariés ce implique qu'il ne peut avoir d'interaction chimique donc l'interaction est électrostatique c-t-d liaison faible donc on peut prédire l'adsorption de type physisorption.

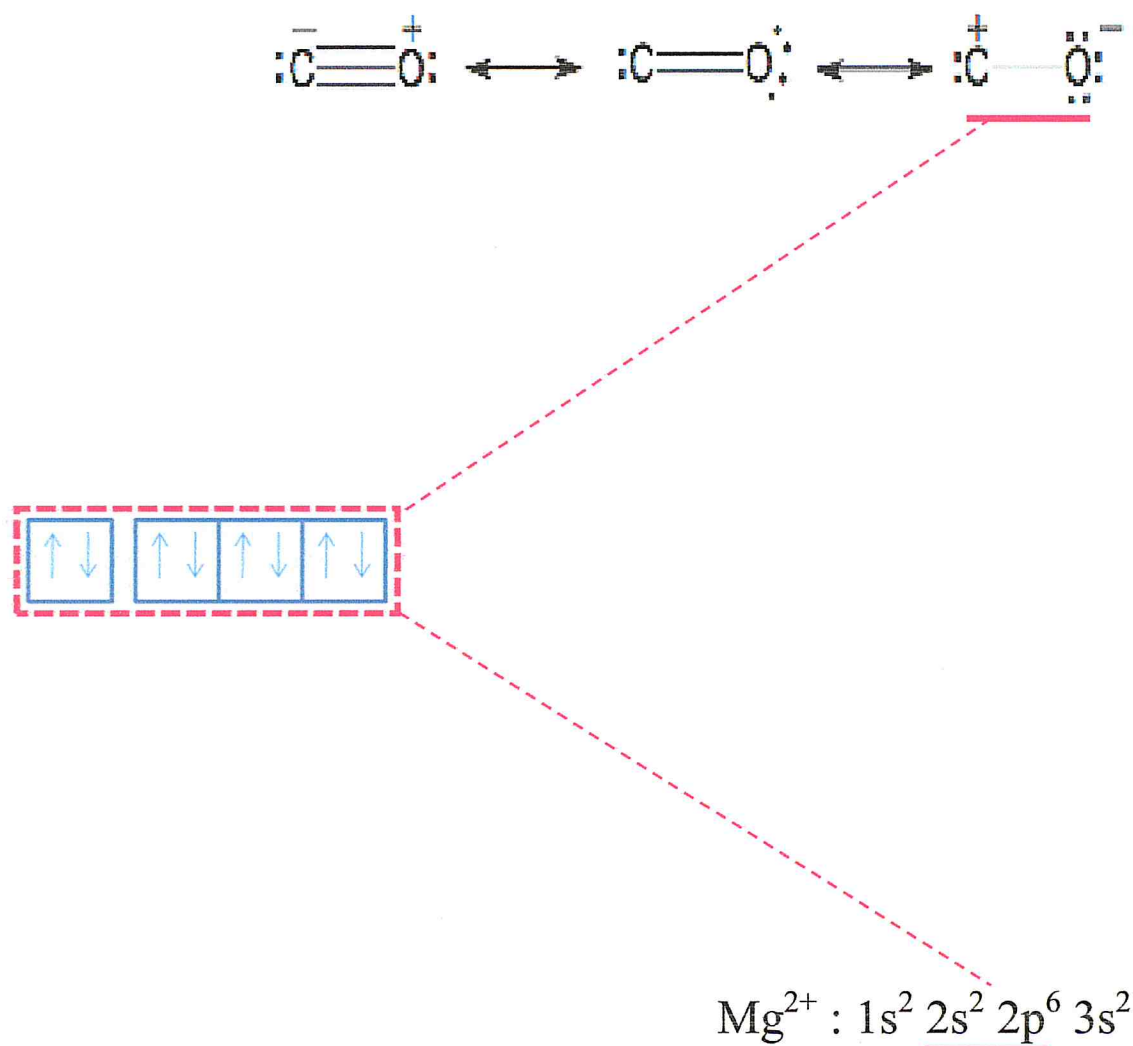


Figure (4) : schéma représente l'appariement dans la molécule CO et dans Mg^{2+}

5.1- L'adsorption CO...MgO(100) du point de vue expérimental

L'adsorption du CO sur la surface (100) du cristal MgO est de type physisorption, ce qui signifie qu'il n'y a pas de véritable liaison chimique entre les systèmes en présence. L'adsorption est réversible avec une énergie d'interaction de -0.4 eV [14,15].

Les données expérimentales du CO adsorbé sur une surface de MgO(100) ont été obtenues soit pour le monocristal MgO soit pour un film de MgO sur une surface de Mo(100) (MgO/Mo(100)). En effet ce film montre une morphologie et une microstructure identique à la surface MgO(100) du monocristal. Les données expérimentales connues

de ce système sont l'énergie d'interaction (-0.4 eV) [14,15] et le déplacement de la fréquence de vibration du CO dans le bleu (35 cm^{-1}) [14].

Lors de l'adsorption du CO sur un métal, un net déplacement vers le rouge de la fréquence de vibration du CO adsorbée, comparée au CO libre, est généralement observé. Ceci est en opposition avec les cas de l'adsorption du CO sur des oxydes métalliques comme le MgO où un déplacement vers le bleu de la fréquence de vibration du CO ($\Delta\omega_{\text{CO}}$) est observé, de 2143 cm^{-1} dans la phase gazeuse à 2178 cm^{-1} sur MgO [14].

5.2- Quelques aspects de l'adsorption CO...MgO(100) du point de vue de la littérature

Différentes études théoriques ont été décrites dans la littérature tels que *ab-initio* [16, 17, 18,29, 30, 31, 32] ou DFT [33, 34, 35, 36, 37]. Ces résultats montrent que le CO se lie faiblement à la surface MgO(100). Suivant la taille du cluster et l'approche considérée, les estimations théoriques de la distance d'équilibre C-Mg (le carbone étant situé à la verticale du magnésium) varient entre $2.32 - 2.55 \text{ \AA}$ (calculs KS avec une fonctionnelle de gradient corrigé) [17, 36] et $2.58 - 2.70 \text{ \AA}$ (*ab initio*) [17, 30, 38] et de $1,08 \text{ \AA}$ (CASTEP).

5.3- Adsorption de CO perpendiculairement à la surface MgO(100)

La molécule de CO a été placée perpendiculairement à la surface MgO(100).

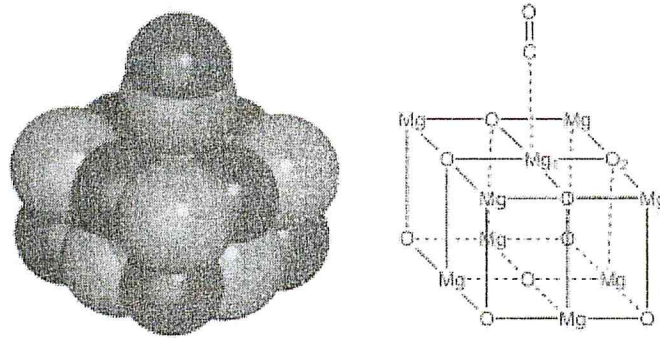


Figure (7) : modèle de cluster 3x3x2 atomes de la surface (100) de MgO avec un CO adsorbé de taux de recouvrement 50%

5.4-Influence de l'orientation d'adsorption

Si l'on veut placer une molécule de CO perpendiculairement à la surface (100) d'une couche mince de MgO, plusieurs positions types peuvent être envisagées. L'adsorbat peut se situer au dessus d'un atome de magnésium ou d'oxygène, ou centré entre les atomes. Il peut se présenter avec l'atome de carbone vers la surface (CO) ou avec celui d'oxygène (OC). Ainsi pour une optimisation de CO ou OC surplombant verticalement un atome Mg ou O, un cluster de taille 3x3x2 a été choisi. Dans le cas où la molécule se trouve centrée perpendiculairement entre les atomes du cristal, le cluster considéré est de taille 4x4x2.

Chapitre 2 : Méthode de calcul

1-La théorie de la fonctionnelle de la densité :

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de modélisation computationnelle de la mécanique quantique utilisée dans la physique, la chimie et la science des matériaux pour étudier la structure électronique (principalement l'état fondamental) des systèmes à plusieurs corps, en particulier les atomes, les molécules et les phases condensées. En utilisant cette théorie, les propriétés d'un système à plusieurs électrons peuvent être déterminées en utilisant des fonctions, c'est-à-dire des fonctions d'une autre fonction, qui dans ce cas est la densité d'électrons dépendant de l'espace. D'où la théorie fonctionnelle densité du nom provient de l'utilisation de fonctions de la densité électronique. DFT est parmi les méthodes les plus populaires et les plus polyvalentes disponibles dans la physique de la matière condensée, la physique informatique et la chimie computationnelle.

DFT a été très populaire pour les calculs en physique des solides depuis les années 1970. Cependant, DFT n'a pas été jugé suffisamment précis pour calculer la chimie quantique jusqu'aux années 1990, lorsque les approximations utilisées dans la théorie ont été considérablement affinées pour mieux modéliser les interactions d'échange et de corrélation. Les coûts computationnels sont relativement faibles par rapport aux méthodes traditionnelles, comme par exemple échanger uniquement la théorie de Hartree-Fock et ses descendants qui incluent une corrélation électronique.

Malgré les améliorations récentes, il existe encore des difficultés à utiliser la théorie fonctionnelle de la densité pour décrire correctement les interactions intermoléculaires (d'une importance critique pour la compréhension des réactions chimiques), en particulier les forces de van der Waals (dispersion); Excitations de transfert de charge; Les états de transition, les surfaces d'énergie potentielles mondiales, les interactions dopantes et d'autres systèmes fortement corrélés; Et dans les calculs de l'écart de bande et du ferromagnétisme dans les semi-conducteurs. [1] Son traitement incomplet de la dispersion peut affecter négativement la précision de la DFT (au moins lorsqu'il est utilisé seul et non corrigé) dans le traitement de systèmes dominés par la dispersion (p. Ex. Les atomes de gaz nobles en interaction) [2] ou lorsque la dispersion est en concurrence significative avec d'autres effets (Par exemple dans les biomolécules). [3] Le développement de nouvelles méthodes DFT

conçues pour surmonter ce problème, par des modifications de la fonction [4] ou par l'inclusion de termes additifs, [5] [6] [7] [8] est un sujet de recherche actuel.

En général, la théorie fonctionnelle de la densité trouve une application de plus en plus large dans les sciences chimiques et matérielles pour l'interprétation et la prédiction du comportement complexe du système à l'échelle atomique. Plus précisément, les méthodes de calcul DFT sont appliquées pour l'étude des systèmes aux paramètres de synthèse et de traitement. Dans de tels systèmes, les études expérimentales sont souvent encombrées par des résultats incohérents et des conditions de non-équilibre. Des exemples d'applications DFT contemporaines comprennent l'étude des effets des dopants sur le comportement de transformation de phase dans les oxydes, le comportement magnétique dans les matériaux semi-conducteurs magnétiques dilués et l'étude du comportement magnétique et électronique dans les condensateurs ferroélectriques et les semi-conducteurs magnétiques dilués. [1] [25]. En outre, il a été démontré que DFT a de bons résultats dans la prédiction de la sensibilité de certaines nanostructures aux polluants de l'environnement comme SO₂ [26] ou Acroline [27] ainsi que la prédiction des propriétés mécaniques. [28]

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.

1.1-Premier théorème de Hohenberg et Kohn (1964) :

« Toute propriété physique d'un système à N électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur V_{ext} statique peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$ ». [3]

$$E = E[\rho(r)] \dots \dots \dots (1)$$

On peut alors utiliser la densité électronique comme variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Etant donné que $\rho(\vec{r})$ est liée au nombre d'électrons du système, elle peut en effet également déterminer les fonctions propres de l'état fondamental ainsi que toutes les autres propriétés électroniques du système. Ainsi pour un système donné, l'énergie s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \dots \dots \dots (2)$$

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \dots \dots \dots (3)$$

Avec :

- ❖ $T[\rho(\vec{r})]$: représente l'énergie cinétique des électrons.

$$T[\rho(\vec{r})] = \int \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \rho(\vec{r}) \right] d\vec{r} \dots\dots\dots (4)$$

- ❖ $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie potentielle composée de deux termes ; le premier correspond à l'interaction coulombienne classique $J[\rho(\vec{r})]$, et le second terme dit non-classique est appelé « énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ » :

- ❖ $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: représente l'interaction entre la densité de charge $\rho(\vec{r})$ et l'ensemble des noyaux atomiques qui est défini par :

$$V_{ext}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \dots\dots\dots (5)$$

Où $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel d'interaction entre un électron et les N noyaux.

- ❖ $F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \dots\dots\dots (6)$

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn qui prend en compte tous les effets interélectroniques. Elle est indépendante du potentiel externe et donc valable quelque soit le système étudié. sa forme exacte fonctionnelle n'est pas connue avec précision mais il faut toujours faire des approximations.

1.2-Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn (1965) :

« L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel » [4].

Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \dots\dots\dots (7)$$

ρ_0 : La densité de l'état fondamental.

Ce deuxième théorème ouvre la possibilité de calculer la densité électronique, et par suite l'énergie totale d'un système et ses propriétés à l'état fondamental, sans calculer la fonction d'onde multiélectronique. Cependant, le manque d'information sur la fonctionnelle F_{HK} limite considérablement l'application de cette approche. Il est nécessaire de faire appel à

d'autres approximations, conduisant aux équations de Kohn et Sham, qui permettent une exploitation effective des théorèmes de Hohenberg et Kohn.

2-Les équations de Kohn et Sham :

En 1965, Kohn et Sham [5] ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde Ψ_{KS} décrit un système à n électrons sans interaction soumis à un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$, sa densité totale soit strictement équivalente à celle du système réel.

Chacun des ses électrons est décrit par une fonction d'onde mono-électronique qui vérifie l'équation suivante :

$$\hat{h}_{KS}\Phi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \dots\dots\dots(8)$$

$$V_{eff} = V_{ext} + V_H + V_{xc}$$

L'hamiltonien total de ce système est donc :

$$\hat{H}_{KS} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_{KS} = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \dots\dots\dots(9)$$

La détermination des n valeurs propres les plus basses des hamiltoniens mono-électroniques de l'équation (9), permet ensuite d'établir la formulation de la fonction d'onde poly-électronique de l'état fondamental de ce système :

$$\Psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n] \dots\dots\dots(10)$$

Ce système possède la densité de charge du système réel :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i|^2 \dots\dots\dots(11)$$

Alors :

On supposant : $F_{KS}[\rho(\vec{r})] = T_{KS}[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \dots\dots\dots(12)$

où l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par l'expression :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_{KS}[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})] \dots\dots\dots(13)$$

L'énergie totale du système d'après l'équation (13) :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_{KS}[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \dots (14)$$

Toute la difficulté réside désormais dans l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ dont l'expression exacte est uniquement connue pour un gaz d'électrons libres.

3-Fonctionnelles d'échange-corrélation :

La théorie de la densité fonctionnelle appliquée dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham demeure exacte dans sa formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ et finalement à une énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

3.1- Approximation de la densité locale (LDA) :

Dans leur article original [5], Kohn et Sham ont souligné le fait qu'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation ; LDA), dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace ;

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}^3 \dots \dots \dots (15)$$

où ε_{xc} : étant l'énergie d'échange-corrélation par électron.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et spin bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d\vec{r} \dots \dots (16)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle *exc*est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \dots \dots \dots (17)$$

Où ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation. La fonctionnelle ε_{xc} peut-être une constante.

Le terme de corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ n'est pas connue, mais il existe des expressions approchées permettant de décrire les densités électriques (la formule de Vosko, Wilk, et Nusair (VWN) [6].

3.2- Approximation de gradient généralisé (GGA) :

La densité électronique d'un système est non seulement pas uniforme, mais peut même varier très rapidement dans l'espace. La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient ;

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r}^3 \dots\dots\dots(18)$$

où ε_{xc}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expression analytiques de ε_{xc}^{GGA} .

De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [7] et la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr (LYP) [8] et Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [31] ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation de Perdew et Wang (PW91) [9]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

4-Le Code CASTEP :

CASTEP[20](Cambridge Serial Total Energy Package) est un logiciel qui utilise la théorie de la fonctionnelle densité par la méthode des pseudo potentiels pour fournir un niveau ayant une bonne description de toutes sortes de matériaux et de molécules .CASTEP sert à calculer les énergies totales, forces et contraintes d'un système atomique ,ainsi que le calcul de la géométrie optimale ,les structures de bandes, les spectres optiques ,

spectres de phonons et bien plus encore, il peut également effectuer des simulations de dynamique moléculaire. CASTEP a été créé par le professeur Mc Payne et

développé par les chercheurs de l'université du Royaume-Uni, principalement par l'équipe de la médecine traditionnelle chinoise du groupe de Cambridge. Le code CASTEP nécessite comme paramètres d'entrée le groupe d'espace, paramètre de maille et choix des pseudopotentiels et le type des fonctionnelles (LDA.GGA.etc...).

5-Théorie et approximations :

À partir de la fonction d'onde à plusieurs corps, une approximation adiabatique est faite en ce qui concerne les coordonnées nucléaires et électroniques (l'approximation de Born-Oppenheimer). Le code utilise également le théorème de Bloch, ce qui signifie qu'une fonction d'onde d'un système périodique a un facteur cellulaire périodique et un facteur de phase. Le facteur de phase est représenté par une onde plane. À partir de l'utilisation du théorème de Bloch, il est idéal d'écrire la fonction d'onde dans les ondes planes pour le facteur périodique de la cellule et le facteur de phase. De là, les fonctions de base sont orthogonales et il est facile d'effectuer une transformée de Fourier de l'espace réel à l'espace réciproque et vice versa. Les transformées de Fourier rapides sont utilisées dans tout le code CASTEP, de même que la méthode de sommation Ewald pour les énergies Coulombiques. Avec les ondes planes et la minimisation du gradient conjugué, les pseudopotentiels sont essentiels au code CASTEP pour réduire les dépenses de calcul du calcul. Pseudopotentials remplacent le noyau atomique et les électrons de noyau par un potentiel numérique efficace.

6-Optimisation de la géométrie

CASTEP est capable d'optimiser la géométrie atomique d'un système de différentes façons. La valeur par défaut est BFGS, grâce à quoi une approximation de la matrice hessienne est établie par étapes successives de minimisation électronique et permet de trouver une direction de recherche à chacune. La dynamique moléculaire amortie est également possible et souvent rapide à converger, parfois même plus rapidement que BFGS, en raison de l'extrapolation de la fonction d'onde. Damped MD est le plus souvent choisi sur BFGS, cependant, en raison de la possibilité de contraintes ioniques non linéaires. Une autre alternative est le schéma FIRE, qui prend approximativement la même approche que MD, mais basé sur une méthodologie légèrement différente.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

1-Introduction :

L'étude structurales (paramètre de maille, l'énergie d'adsorption, énergie de liaison ...ect) dans l'oxydes métalliques (MgO) est traite par la méthode pseudo potentiels introduit dans le code de calcule CASTEP. Dans ce chapitre nous avons intéressé a l'optimisation de la molécule de monoxyde de carbone CO et l'oxyde de magnésium MgO et CO sur MgO et nous allons calculer l'énergie d'adsorption ΔE_{ads} . Ceci est défini par la formule suivante:

$$E_{ads} = E_{CO-MO} - \Theta E_{CO} - E_{MO}$$

2-Surface MgO(100), (110), (111) et molécule de monoxyde de carbone :

Les énergies des surfaces à faible indice (100), (110) et(111) dans le tableau (1) suggèrent que la couche de surface (100) est la surface la plus stable.

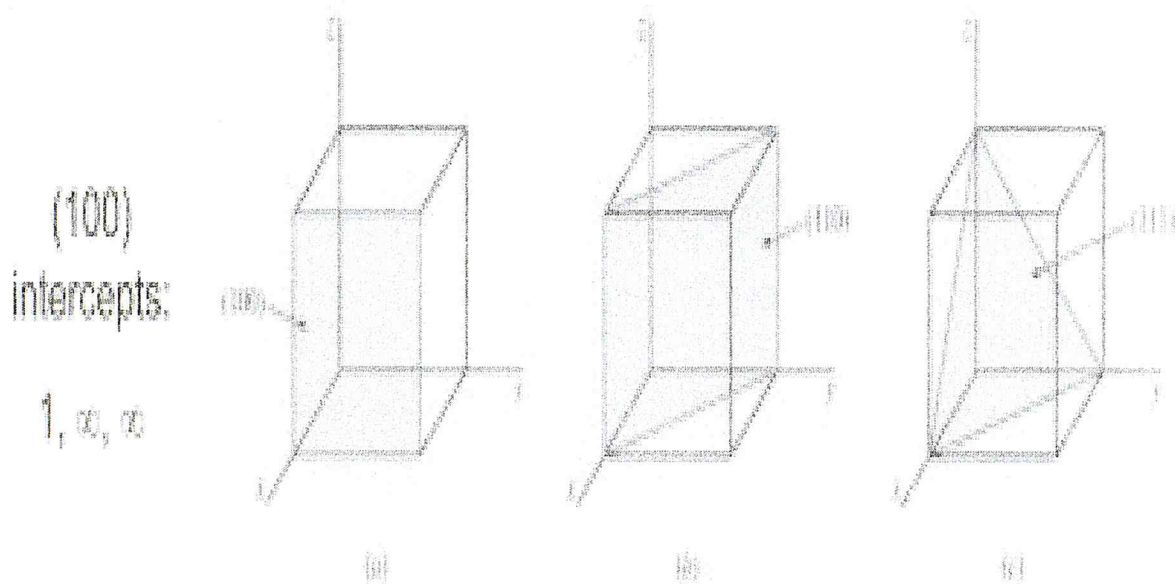


Figure (6) : schéma représente les différentes surfaces (100), (110) et (111)

Tableau 2 : Energie surface des indices (100), (110) et (111)

OM	(100)	(110)	(111)
MgO x10 ⁻³ (ev)	-4,240	-4.238	-2,389

Dans ce tableau représente les énergies des surfaces à faible indice (100), (110) et(111) on remarque pour l'oxyde MgO que la couche de (100) est la plus stable.

Dans la suite de ce travail on va prendre comme énergie de CO calculée par le logiciel CASTEP et l'énergie de surface MgO(100) sont représentées dans le tableau 3.

Tableau 3: Energie surface (100) et l'énergie de molécule CO

	CO	MgO(100)
Energie x10 ⁻³ (ev)	-0.589946695	-4,24058338

:

3-Orientation de CO perpendiculaire à la surface MgO :

La molécule de CO a été placée perpendiculairement à la surface MgO(100), dans la suite nous allons étudier le site de positionnement de monoxyde de carbone sur la surface MgO.

Nous allons faire une comparaison entre le dépôt de CO par C_{bas} ensuite par O_{bas} sur le métal Mg et sur l'O et on termine notre calcul par l'adsorption de (CO/OC) sur oxyde métallique pour différentes couches (1x1), (2x2) et (3x3), voir tableau (4).A partir de ces résultats on observe que le CO se dépose sur le métal Mg (Mg²⁺).

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Tableau 4 : Energie d'adsorption de CO sur MgO par carbone et par oxygène sur différentes surfaces cellulaires (1x1), (2x2) et (3x3)

CO sur MgO						
Energie $\times 10^{-3}$ (ev)	CO sur l'Oxyde Métallique MgO (par carbone)			CO sur l'Oxyde Métallique MgO (par Oxygène)		
	Mg	O	MgO(100)	Mg	O	MgO(100)
(1x1)	-4,83051223	-4,83039617	-4,82085517	-4,83048647	-4,83043339	-4,83049411
(2x2)	-4,83049588	-4,83038975	-4,83031578	-4,83048653	-4,83043342	-4,83042129
(3x3)	-4,83053756	-4,83041789	-4,83033279	-4,83048285	-4,83042345	-4,83042129

Dans ce tableau on reporte les résultats de l'adsorption de CO par le C et par l'O pour différentes cellules (1x1), (2x2) et (3x3), on remarque que le CO se dépose par le C sur le métal de (Mg).

A partir de l'équation $E_{ads} = E_{CO-MO} - \Theta E_{CO} - E_{MO}$ on trouve l'énergie de l'adsorption de CO sur MgO comme suite :

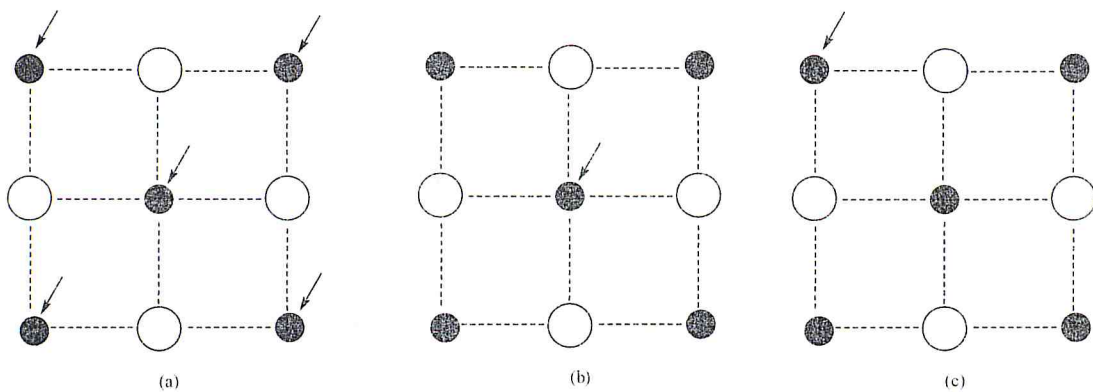
CO sur MgO		
Energie $\times 10^{-3}$ (ev)	Mg	
	CO sur MgO par carbone	CO sur MgO par l'oxygène
(1x1)	245,1593152	0,91134277
(2x2)	5,43017378	2,75658067
(3x3)	4,999145263	2,75658067

Ces résultats correspondent un taux de recouvrements 100%. On observe que les énergies d'adsorption sont positives donc répulsives. On conclue que le taux de recouvrement doit être inférieur à 100%.

4-Adsorption en fonction du taux de recouvrement

$\Theta=100\%,50\%,25\%$:

En cristallographie, taux de remplissage d'un édifice cristallin, dans le modèle des sphères dures, est le rapport du volume total des sphères d'une maille à celui de la maille qui les contient. C'est le taux d'occupation réel de l'espace.



Taux de recouvrement (a) 1 , (b) 0,5 , (c) 0,25

Figure (7) : Taux de recouvrement, les sphères blanches O et les sphères noires Mg et les flèches CO

Dans la suite de notre travail nous allons discuter la variation de l'énergie d'adsorption de CO sur l'oxyde métallique MgO. Pour différents taux de recouvrement (encombrement), voir tableau (4, 5,6).

Dans un premier temps on va étudier l'orientation de dépôt de CO sur MgO sur différents sites (Mg^{2+} , O^{2-} , Mg-O).

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Tableau 5 : la variation de l'énergie d'adsorption de CO sur MgO pour le taux de recouvrement (100%)

CO sur MgO(100%)				
Energie $\times 10^{-3}$ (ev)	CO sur MgO par carbone		CO sur MgO par l'oxygène	
	Mg	O	Mg	O
(1x1)	-4,83037912	-4,83030614	-4,83033597	-4,83024572
(2x2)	-4,83037912	-4,83030615	-4,83033597	-4,83024572

A partir de ce tableau on a trouve que pour $\Theta=100\%$ l'énergie d'adsorption est positive de $0.002892148134 \times 10^{-3}$ Kcal/mol donc l'interaction est répulsive c'est-à-dire les molécules de CO se dépose partiellement de quelque sites de surface donc la liaison est faible et d'adsorption de type physisorption.

Tableau 6 : la variation de l'énergie d'adsorption de CO sur MgO pour le taux de recouvrement (50%)

CO sur MgO (50%)				
Energie $\times 10^{-3}$ (ev)	CO sur MgO par carbone		CO sur MgO par l'oxygène	
	Mg	O	Mg	O
(1x1)	-9,23927008	-9,06994677	-9,23925084	-9,06995971
(2x2)	-9,23947780	-9,23919412	-9,23935828	-9,06995971

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Tableau 7 : la variation de l'énergie d'adsorption de CO sur MgO pour le taux de recouvrement (25%)

CO sur MgO (25%)				
Energie $\times 10^{-3}$ (ev)	CO sur MgO par carbone		CO sur MgO par l'oxygène	
	Mg	O	Mg	O
(1x1)	-17,5508426	-17,5507374	-17,5507971	-17,5506756
(2x2)	-17,5507905	-17,5507374	-17,5507298	-17,5506756

Pour $\Theta=50\%$ et 25% l'énergie d'adsorption est négative (de $-107,4308225 \times 10^{-3}$ pour $\Theta=50\%$ et $-322,3311587 \times 10^{-3}$ pour $\Theta=25\%$) donc l'interaction est attractive et le système devient plus stable.

A partir de l'équation $E_{ads} = E_{CO-MO} - \Theta E_{CO} - E_{MO}$ on trouve l'énergie de l'adsorption de CO sur MgO pour différents taux de recouvrement comme suit :

CO sur MgO			
Energie $\times 10^{-3}$ (ev)	CO sur MgO par carbone		
	100%	50%	25%
(1x1)	-4,83037912	-9,07011597	-1,75508883
(2x2)	-4,83037912	-9,07022090	-1,75507801

On constate que l'énergie d'adsorption diminue quand le taux de recouvrement diminue. L'adsorption de CO n'est pas complète on peut déduire que c'est une physisorption.

Conclusion

Au début de ce travail, notre but était d'étudier l'adsorption du (CO) par le support métal oxyde (MgO). Les calculs nous montrent que la surface d'adsorption est la surface (100) et ce quelque soit le type de couches (1x1) et (2x2). L'étude de l'orientation de CO nous indique que le CO se dépose perpendiculairement sur la surface MgO(100) en préférant les sites métallique Mg^{2+} .

En faisant varier le taux de recouvrement entre les molécules CO déposés sur la surface MgO(100) on constate :

- Pour le taux de recouvrement 100% l'énergie d'adsorption est positive donc l'interaction est répulsive et le système est instable.
- Pour les taux recouvrement faibles 50% et 25% les énergies d'adsorption calculées sont négatives donc l'interaction est attractive.

En effet, ces résultats nous montrent que l'adsorption de la molécule CO sur MgO est de type physisorption (taux de recouvrement inférieur à 100%) et ce malgré que les énergies d'adsorption correspondent à des valeurs de chimisorption mais c'est le taux de recouvrement qui l'emporte.

Références


- [1] : Haynes, William M., ed. (2011). CRC Handbook of Chemistry and Physics (92nd ed.). Boca Raton, FL: CRC Press. p. 4.74. ISBN 1439855110
- [2] : Taurian, O.E.; Springborg, M.; Christensen, N.E. (1985). "Self-consistent electronic structures of MgO and SrO" (PDF). *Solid State Communications*. **55** (4): 351–5. Bibcode:1985SSCom..55..351T. doi:10.1016/0038-1098(85)90622-2.
- [3]: Masanori, Molecular dynamics study of the structural and thermodynamic properties of MgO crystal with quantum correction, *J. Phys. Chem.*, 91, 1989, 489-494
- [4] : Angenault, J. Symétrie & structure; Vuibert, 2001
- [5] : MONOXYDE DE CARBONE [archive], fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques [archive], consultée le 9 mai 2009
- [6] : bib: AMIEL (J.) dans P. Pascal - Nouveau traité de chimie minérale
- [7] : Les intoxications au monoxyde de carbone [archive], sur le site du ministère français de la Santé du 27 octobre 2012
- [8] : L'air a une masse molaire moyenne de 29 g/mol, le CO une masse molaire de 28 g/mol. Le dioxyde de carbone CO₂ (44 g/mol), par ailleurs moins toxique et non combustible, a tendance à s'accumuler au niveau du sol dans les lieux calmes.CO
- [9]: (de) Werner Kutzelnigg, Einführung in die Theoretische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim, décembre 2001, 1^{re} éd., 896 p. (ISBN 3527306099)
- [10] : Association québécoise des utilisateurs de l'ordinateur au primaire-secondaire, « Facteurs qui influencent la vitesse d'une réaction » [archive], Association québécoise des utilisateurs de l'ordinateur au primaire-secondaire, 2005 (consulté le 31 mars 2009)
- [11] : Schuffenecker L., Scacchi G., Proust B. Foucaut J.-F., Martel L., Bouchy M. (1991), Thermodynamique et cinétique chimiques, Éd. Tec & doc, coll. « info chimie », p. 351.
- [12]: (en) Laidler Keith J. et Meiser John H., *Physical Chemistry* (Benjamin/Cummings 1982), p. 424 (ISBN 0-8053-5682-7)

Références

- [13] : [M. Vaarkamp, J. T. Miller, F. S. Modica, D. C. Koningsberger, *J. Catal.* 163 (1996) p. 294]
- [14] : [J. F. Le page, « catalyse de contact », Ed. Technip (1978)]
- [15] [S. Freni a, S. Cavallaro b, N. Mondello a, L. Spadaro a, F. Frusteri, *Catalysis Communications* 4 (2003) 259–268]
- [16] : [C.E.Chitour, « chimie des surfaces et catalyse », Ed. OPU. (1981)]
- [17] : [Bo-Qing Xu., Jun-Mei Wei, Hai-Yan Wang, Ke -Qiang Sun, Qi-Ming Zhu, *Catalysis Today* 68 (2001) 217–225]
- [18] : [José Comas, Fernando Mariño, Miguel Laborde, Norma Amadeo, *Chemical Engineering Journal* 98 (2004) 61–68]
- [19] : "Glossary". The Brownfields and Land Revitalization Technology Support Center. Retrieved 2009-12-21.
- [20] : "absorption (chemistry)". Memidex (WordNet) Dictionary/Thesaurus. Retrieved 2010-11-02.
- [21]: Ferrari, L.; Kaufmann, J.; Winnefeld, F.; Plank, J. (2010). "Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements". *J Colloid Interface Sci.* **347** (1): 15–24. PMID 20356605. doi:10.1016/j.jcis.2010.03.005.
- [22]: Wilson, CJ; Clegg, RE; Leavesley, DI; Percy, MJ (2005). "Mediation of Biomaterial-Cell Interactions by Adsorbed Proteins: A Review". *Tissue engineering.* **11** (1): 1–18. PMID 15738657. doi:10.1089/ten.2005.11.1.
- [23]: Sivaraman B.; Fears K.P.; Latour R.A. (2009). "Investigation of the effects of surface chemistry and solution concentration on the conformation of adsorbed proteins using an improved circular dichroism method". *Langmuir.* **25** (5): 3050–6. PMC 2891683 3. PMID 19437712. doi:10.1021/la8036814.

References

- [24]: Scopelliti, Pasquale Emanuele; Borgonovo, Antonio; Indrieri, Marco; Giorgetti, Luca; Bongiorno, Gero; Carbone, Roberta; Podestà, Alessandro; Milani, Paolo (2010). Zhang, Shuguang, ed. "The effect of surface nanometre-scale morphology on protein adsorption". *PLoS ONE*. **5** (7): e11862. Bibcode:2010PLoS...511862S. PMC 2912332 [3](#). PMID 20686681. doi:10.1371/journal.pone.0011862.
- [25]: Cheraghian, Goshtasp (2017). "Evaluation of Clay and Fumed Silica Nanoparticles on Adsorption of Surfactant Polymer during Enhanced Oil Recovery". *Journal of the Japan Petroleum Institute*. **60** (2): 85–94. doi:10.1627/jpi.60.85.
- [26]: Czelej, K., Cwieka, K., Kurzydowski, K.J., CO₂ stability on the Ni low-index surfaces: Van der Waals corrected DFT analysis, *Catalysis Communications* 2016, 80 p. 33-38.
- [27]: Czelej K., Cwieka K., Colmenares J.C., Kurzydowski K.J. Insight on the Interaction of Methanol-Selective Oxidation Intermediates with Au- or/and Pd-Containing Monometallic and Bimetallic Core@Shell Catalysts, *Langmuir* 2016 32 (30), p. 7493-7502
- [28]: Kayser, Heinrich (1881). "Über die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur". *Annalen der Physik und Chemie*. **248** (4): 526–537. Bibcode:1881AnP...248..526K. doi:10.1002/andp.18812480404.. In this study of the adsorption of gases by charcoal, the first use of the word "adsorption" appears on page 527: "Schon Saussure kannte die beiden für die Grösse der Adsorption massgebenden Factoren, den Druck und die Temperatur, da er Erniedrigung des Druckes oder Erhöhung der Temperatur zur Befreiung der porösen Körper von Gasen benutzte." (Saussure already knew the two factors that determine the quantity of adsorption – [namely,] the pressure and temperature – since he used the lowering of the pressure or the raising of the temperature to free the porous substances of gases.)
- [29]: [A.M.Gadalla, M.E.sommer, *J.Am.Soc.* 72 (1989) 638 et O.Yamazaki, T.Nozaki, K.Omata, K.Fujimoto, *Chem.lett.* (1992) 1952].
- [30]: [F.Pinna, « catalysis today ». 41(1998) 129-137]
- [31]: [M. Che, C.O.Benett, « advences in catalysis » ;36(1989)]
- [32]: [J.R.H.Ross, M.C.F.Steel, A.Zeini-Isfahani, *J.Catal.*52(1978) p.280].

- [33] : [D.Cournet, Technique de l'ingénieur. »genie des procédés, catalyse hétérogène », J 1250(1994)]
- [34] : J. Michalik, N. Azuma, J. Sadlo, L. Kevan, J. Phys. Chem. 99. 4679. (1995)
- [35] : [J. Juan-Juan, M.C. Román-Martínez, M.J. Illán-Gómez, Applied Catalysis A: General 264 (2004) 169–174]
- [36] : [M. Mostafavi, N. Keghouche, M.-O. Delcourt, J. Belloni, Chem. Phys. Letters 167. 193. (1990)].
- [37] : [A. E. Aksoylu, Z. I. Onsan, Applied Catalysis A : General 164 (1997) p. 1-11]
- [38] : [R.C.Baeltzold. Surf. Sci. 106. 243 (1981)]
- [39]: Assadi, M.H.N; et al. (2013). "Theoretical study on copper's energetics and magnetism in TiO₂ polymorphs". Journal of Applied Physics. **113** (23): 233913. Bibcode:2013JAP...113w3913A. arXiv:1304.1854 . doi:10.1063/1.4811539.
- [40]: Van Mourik, Tanja; Gdanitz, Robert J. (2002). "A critical note on density functional theory studies on rare-gas dimers". Journal of Chemical Physics. **116** (22): 9620–9623. Bibcode:2002JChPh.116.9620V. doi:10.1063/1.1476010.
- [41]: Vondrášek, Jiří; Bendová, Lada; Klusák, Vojtěch; Hobza, Pavel (2005). "Unexpectedly strong energy stabilization inside the hydrophobic core of small protein rubredoxin mediated by aromatic residues: correlated ab initio quantum chemical calculations". Journal of the American Chemical Society. **127** (8): 2615–2619. PMID 15725017. doi:10.1021/ja044607h.
- [42]: Grimme, Stefan (2006). "Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation". Journal of Chemical Physics. **124** (3): 034108. Bibcode:2006JChPh.124c4108G. PMID 16438568. doi:10.1063/1.2148954.
- [43]: Zimmerli, Urs; Parrinello, Michele; Koumoutsakos, Petros (2004). "Dispersion corrections to density functionals for water aromatic interactions". Journal of Chemical Physics. **120** (6): 2693–2699. Bibcode:2004JChPh.120.2693Z. PMID 15268413. doi:10.1063/1.1637034.

References

- [44]: Grimme, Stefan (2004). "Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections". *Journal of Computational Chemistry*. **25** (12): 1463–1473. PMID 15224390. doi:10.1002/jcc.20078.
- [45]: Von Lilienfeld, O. Anatole; Tavernelli, Ivano; Rothlisberger, Ursula; Sebastiani, Daniel (2004). "Optimization of effective atom centered potentials for London dispersion forces in density functional theory". *Physical Review Letters*. **93** (15): 153004. Bibcode:2004PhRvL..93o3004V. PMID 15524874. doi:10.1103/PhysRevLett.93.153004
- [46]: Tkatchenko, Alexandre; Scheffler, Matthias (2009). "Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data". *Physical Review Letters*. **102** (7): 073005. Bibcode:2009PhRvL.102g3005T. PMID 19257665. doi:10.1103/PhysRevLett.102.073005.
- [47]: Segall, M.D.; Lindan, P.J (2002). "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code". *Journal of Physics: Condensed Matter*. **14** (11): 2717. Bibcode:2002JPCM...14.2717S. doi:10.1088/0953-8984/14/11/301.
- [48]: Somayeh. F. Rastegar, Hamed Soleymanabadi (2014-01-01). "Theoretical investigation on the selective detection of SO₂ molecule by AlN nanosheets". *Journal of Molecular Modeling*. **20** (9). doi:10.1007/s00894-014-2439-6.
- [49]: Somayeh F. Rastegar, Hamed Soleymanabadi (2013-01-01). "DFT studies of acrolein molecule adsorption on pristine and Al- doped graphenes". *Journal of Molecular Modeling*. **19** (9): 3733–40. PMID 23793719. doi:10.1007/s00894-013-1898-5.
- [50]: Music, D.; Geyer, R.W.; Schneider, J.M. (2016). "Recent progress and new directions in density functional theory based design of hard coatings". *Surface & Coatings Technology*. **286**: 178. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.12.021.
- [51] : P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [52] : W. Khon, *Review of Modern Physics*, Vol 71 N°5, The Nobel foundation 1253 (1998).
- [53] : W. Khon, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*140, 1133-1138. (1964).

Références

[54] : S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J, Phys. 58, 1200. (1980).

[55] : A. D. Beck, Phys. Rev. B38, 3098. (1988).

[56] : C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev, B37, 785. (1988).

[57] : Virginie Trinite, "Etude théorique des Phases du Titane", Docteur de l'Ecole Polytechnique, (2006)

[58]: Perdew, J. P, P. Ziesche, H. Eschrig. "Electronic Structure of solids", AkademieVerlag, Berlin, (1991). (b) Perdew, J. P. Phys. Rev, B33, 8822, (1986) .

[59] : M.C.Payne, M.P. Teter D.C. Allan, T.A.Arial, J.D.Joanopoulos, Rev.Mod Phys.64 (4) (1992) ,1045.

