



Etude théorique des interactions hydrogène / surfaces de graphite

Y. Ferro *et* A. Allouche

*Laboratoire Physique des Interactions Ioniques et
Moléculaires UMR 6633*

Thématique

Les substrats

- Surfaces parfaites de graphite (mono et multi-couches)
- Défauts de surface : lacune, marche
- Effet de dopants : le bore

En interaction avec H atomique

La réactivité

- Energies de liaison
- Structure électronique, densités ...
- Structure géométrique : reconstruction, agrégats de surface

Les propriétés

- Energies de liaison : TDS
- Densités électronique proches de E_f : images STM
- Fréquences de vibration : HREELS, IRTF, Raman ...

Méthodologie

Cadre théorique : DFT

Modèles moléculaires

- Bases d'orbitales localisées
- Clusters de 16 à 355 atomes C
- Méthodes DFT et mixtes QM/MM

- **Analyse simplifiée des structures électroniques et fonctions d'onde**
- **Pas d'interaction avec cellules voisines**

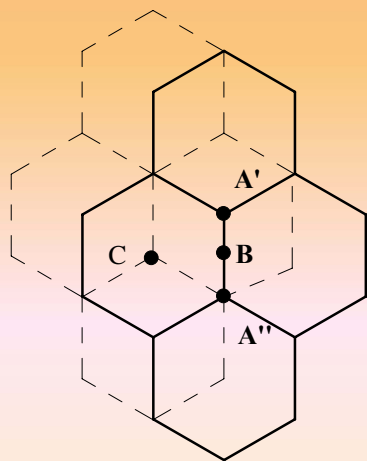
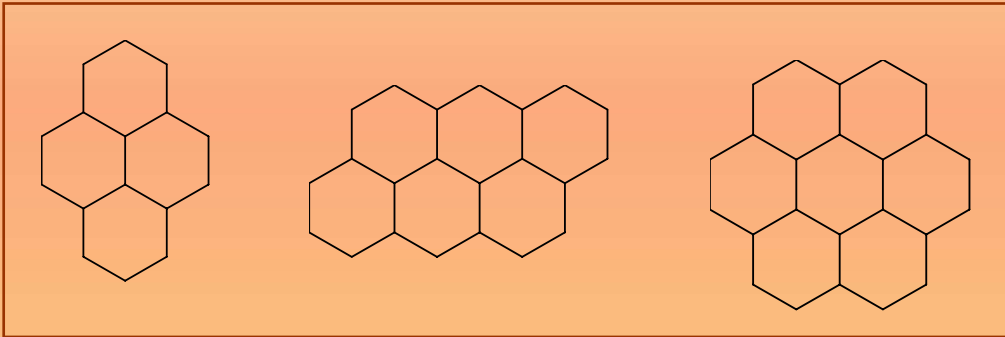
Modèles périodiques

- Bases d'orbitales :
Localisées et ondes planes (PW)
- Super-cellules : 2 x 2 à 12 x 12

- **Propriétés spécifiques des solides et surfaces : structures de bandes, phonons ...**
- **Absence d'effets de bord, conditions aux limites**
- **Rapidité des calculs PW**

Adsorption d'un H atomique

Modèles moléculaires et périodique 2 x 2



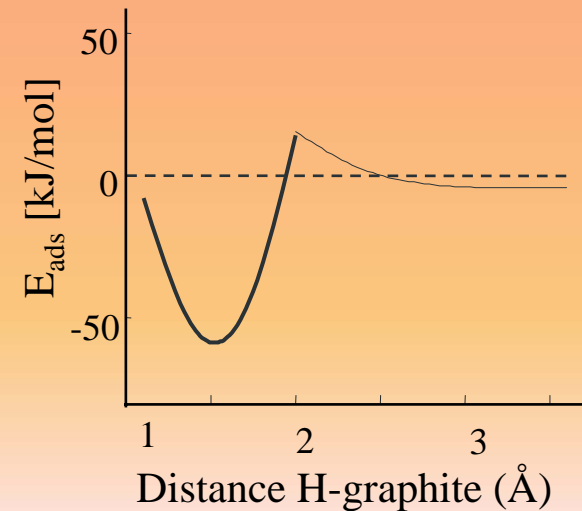
Modèle à 2 couches

$$E_{A'} = 59.1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

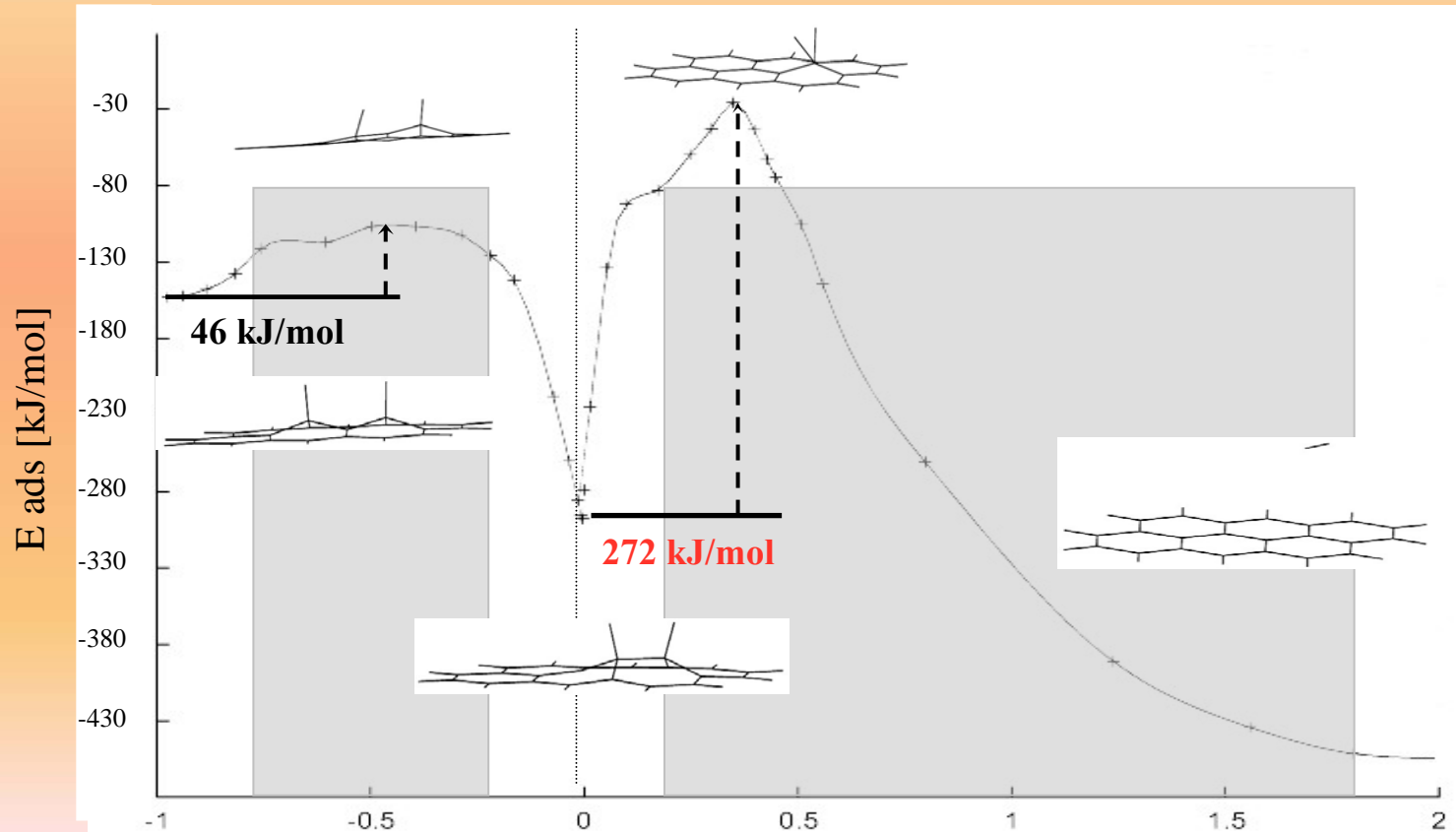
$$E_{A''} = 51.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Différence de réactivité entre A' et A''

$$E_{\text{ads}} = 60 - 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

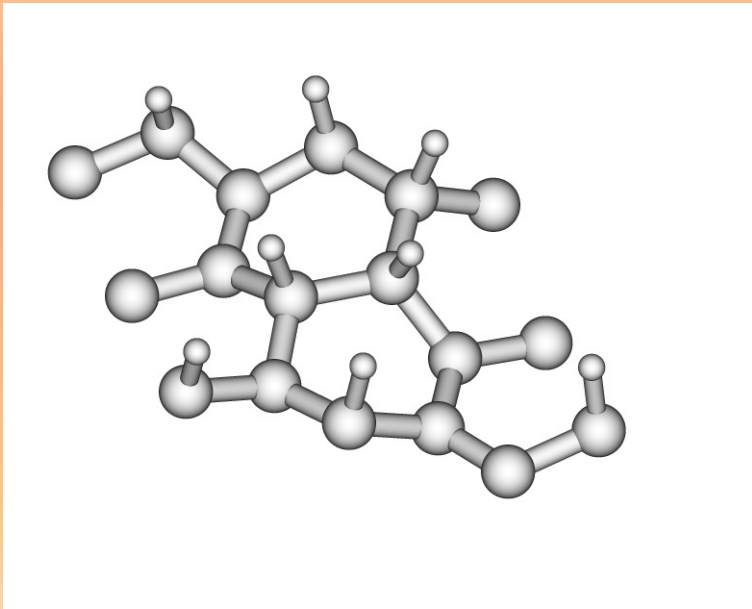


Adsorption de **deux** H atomiques



Mécanisme de Langmuir - Hinshelwood

Adsorption de n atomes d'hydrogène

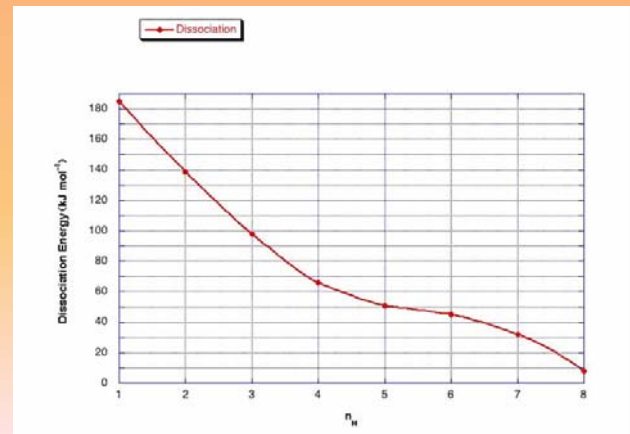


Super-cellule 3 x 3

Deux types de structures :

Un quartet fortement lié

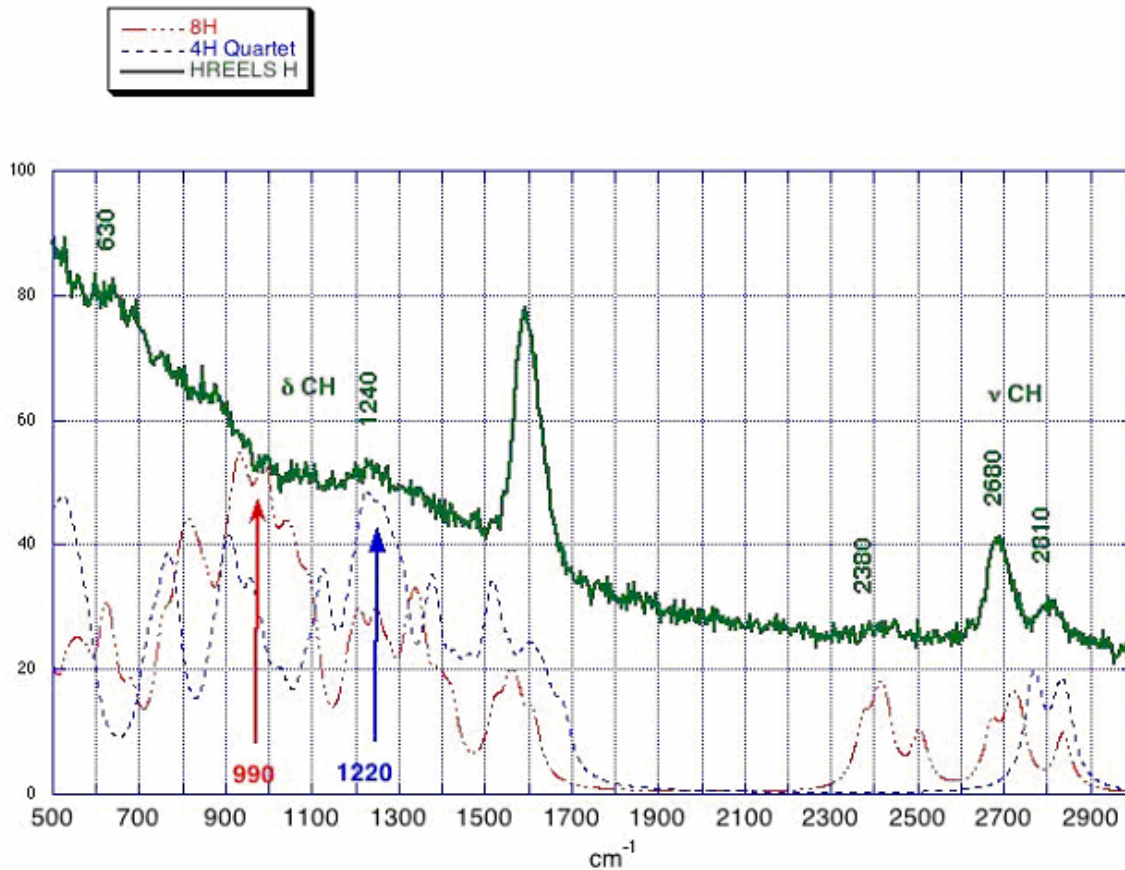
Deux doublets faiblement liés



Absence d'adsorption isolée

Calcul de phonons - spectre HREELS

Spectres de vibration au point Γ \longleftrightarrow Spectre expérimental



Cellule 3 x 3

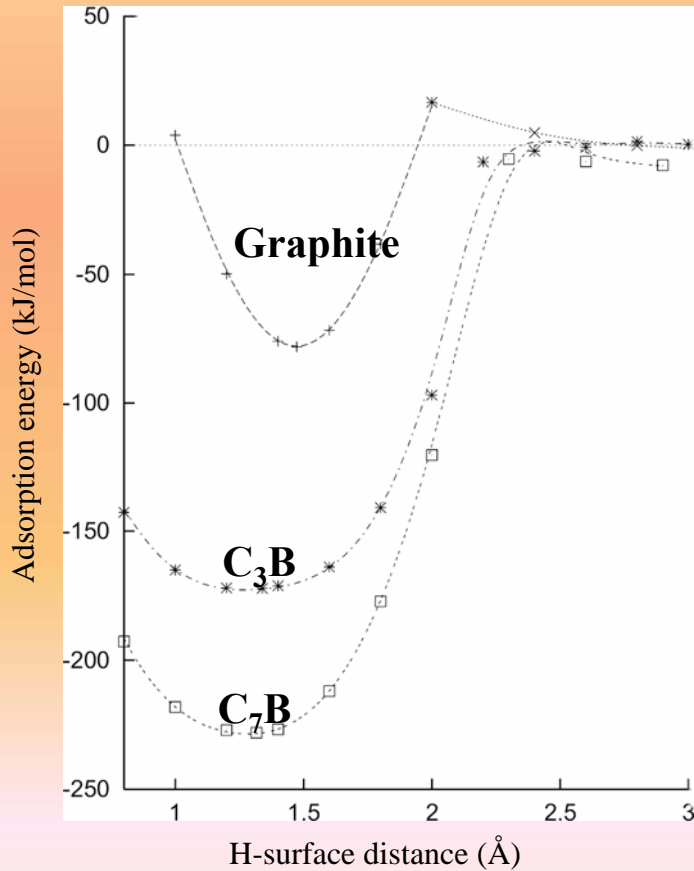
8 H (quartet + doublet)

4 H (quartet)

Accord théorie – expérience
confirme un mécanisme
d'adsorption par groupe
d'atomes

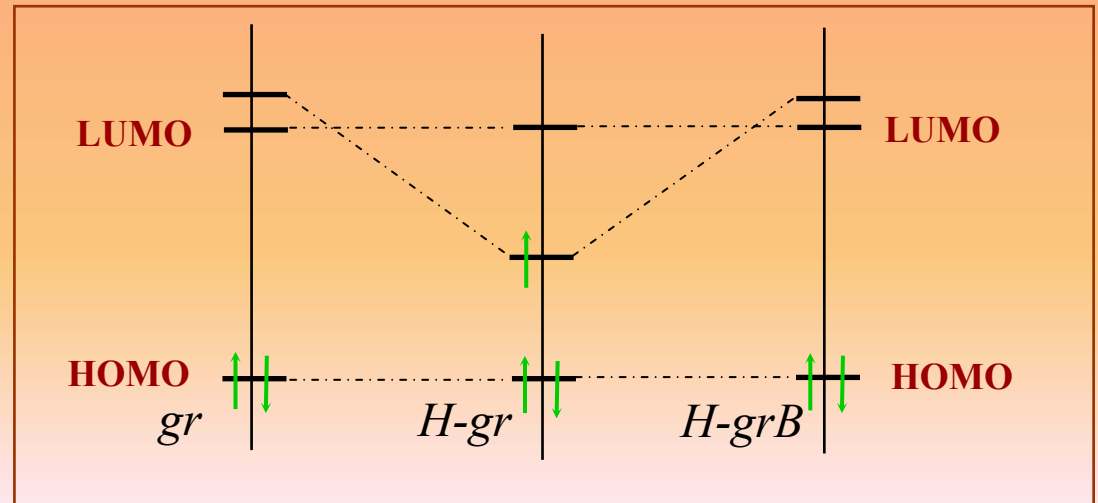
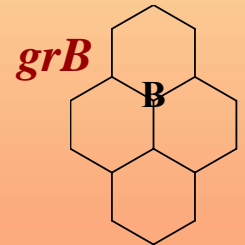
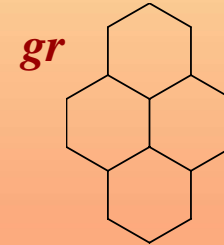
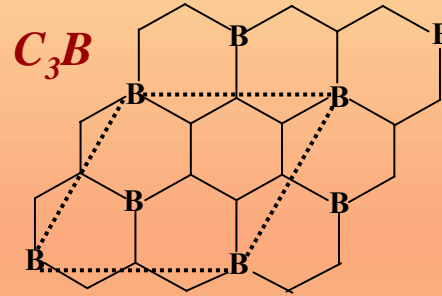
Réactivité et structure électronique

Un dopant : **le Bore**



Modèle périodique

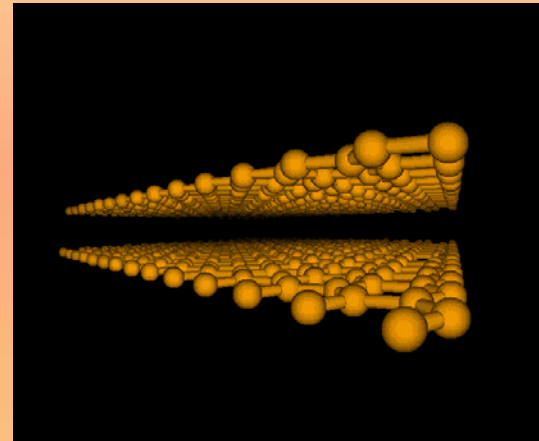
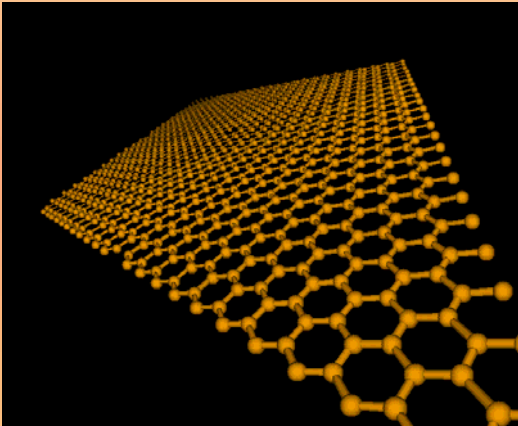
Modèles moléculaire



Niveaux proches de E_f participent fortement à la liaison de H

Un défaut de structure : lacune atomique

Surface sans défaut



Densité électronique totale

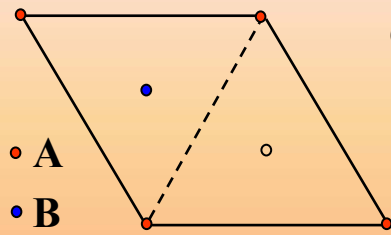
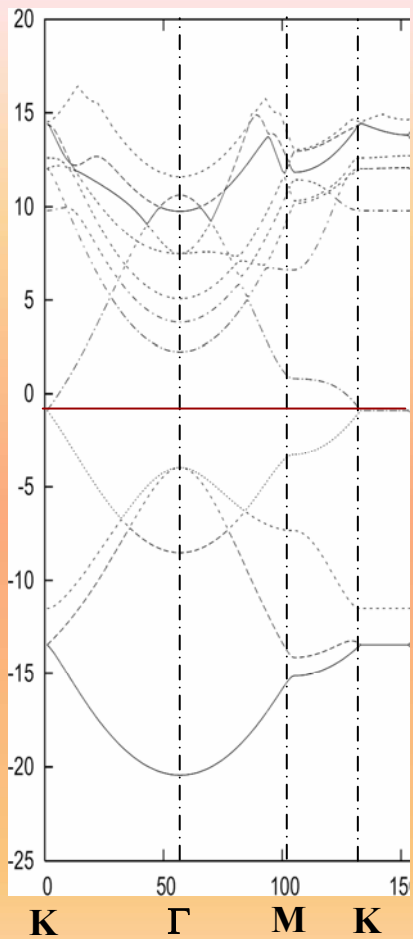


Identique sur tous les atomes

Densité électronique proche
du niveau de Fermi



Simulation d'images STM

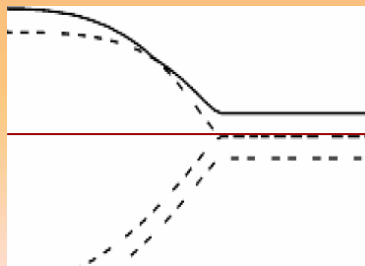


$$\Theta_A(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{g}} 2pz_A(\vec{r} + \vec{g}) \exp(i\vec{k}\vec{g})$$

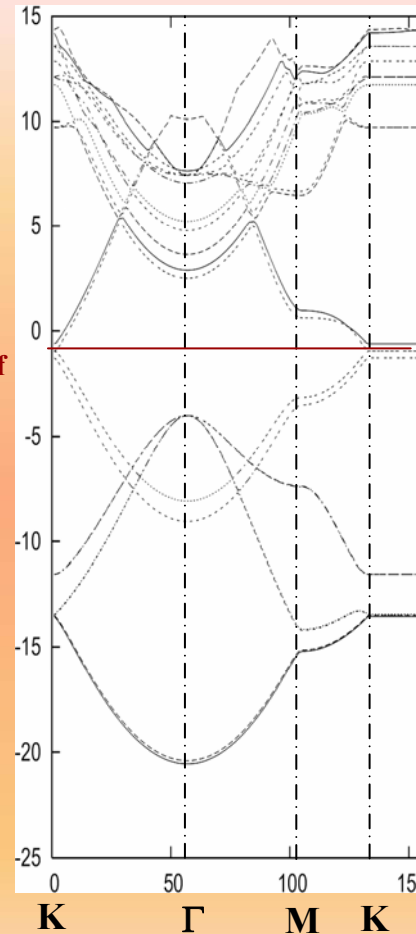
$$\Theta_B(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{g}} 2pz_B(\vec{r} + \vec{g}) \exp(i\vec{k}\vec{g})$$

E_f

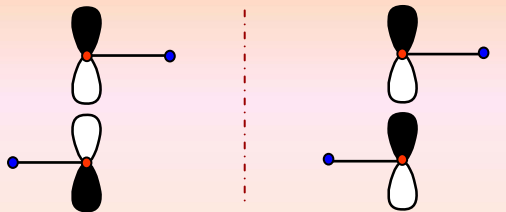
$$\Psi(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{g}} [C_A(\vec{k}) 2pz_A(\vec{r} + \vec{g}) + C_B(\vec{k}) 2pz_B(\vec{r} + \vec{g})] \exp(i\vec{k}\vec{g})$$



E_f

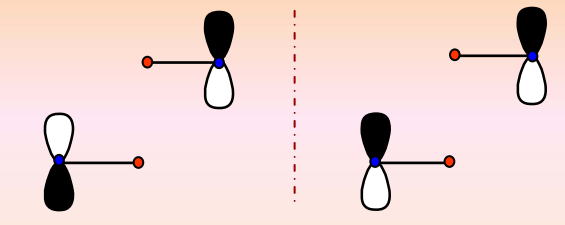


E_f

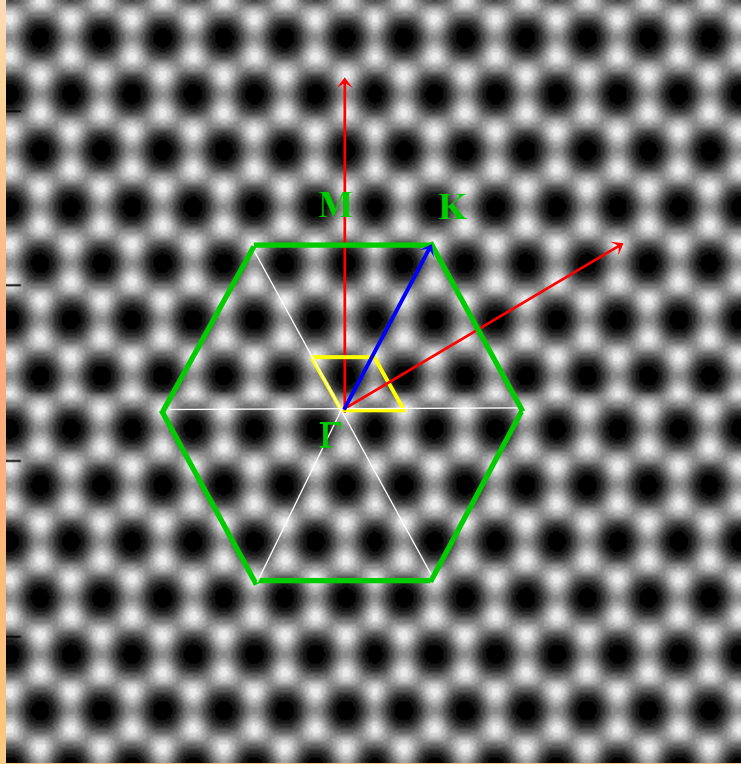


Atomes A

Interactions Hydrogène Surfaces

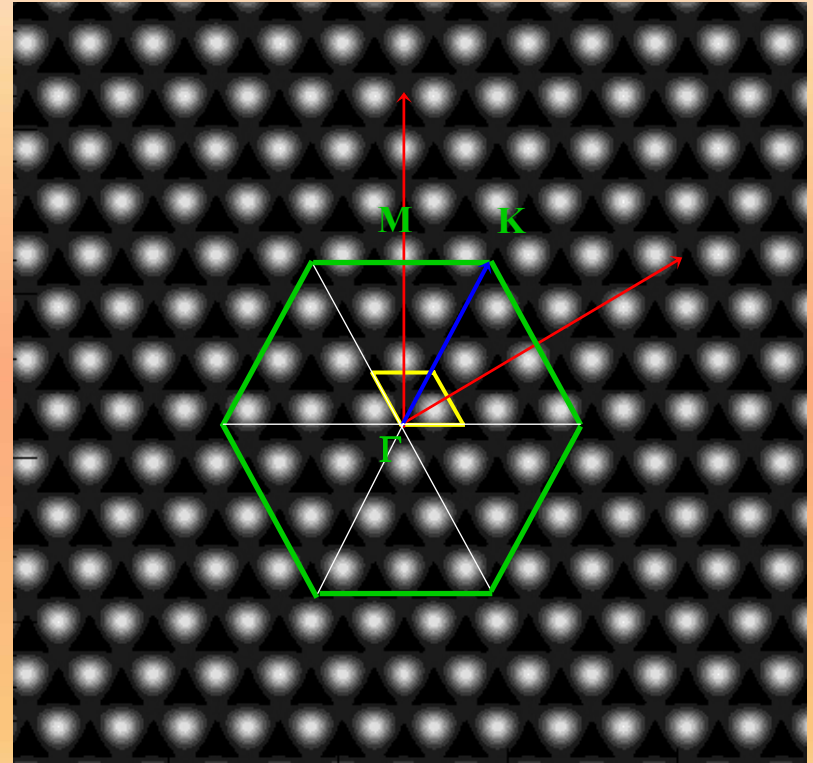


Atomes B



1 plan

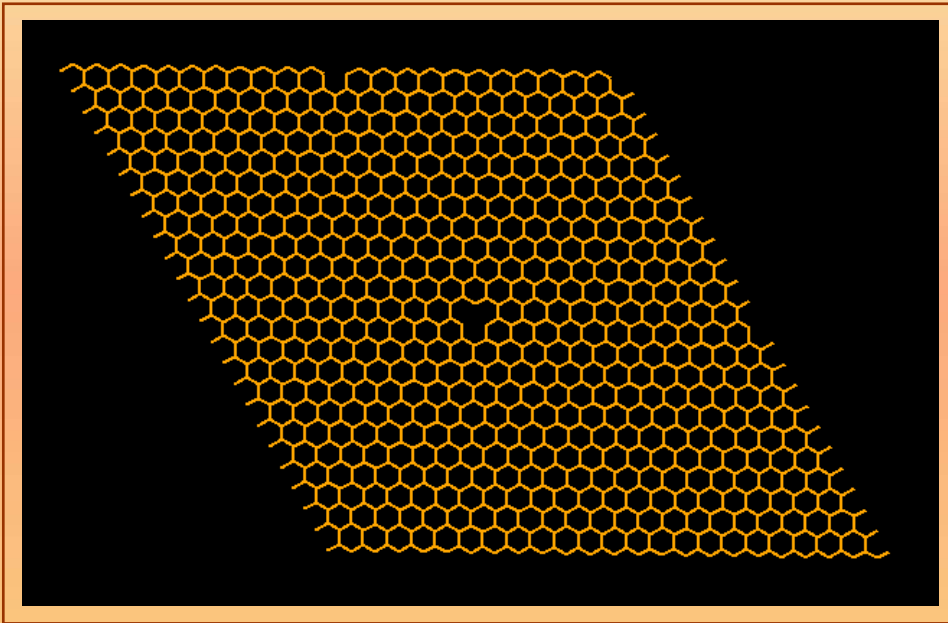
Densité proche du niveau de Fermi
identique sur tous les atomes



2 plans

Densité sur les atomes B
Réactivité plus importante / H

Une lacune dans le plan



Les super cellules

Séparation de 1.5 nm à 3.0 nm

6 x 6 \longrightarrow 12 x 12

Densité électronique totale peu perturbée au voisinage du trou

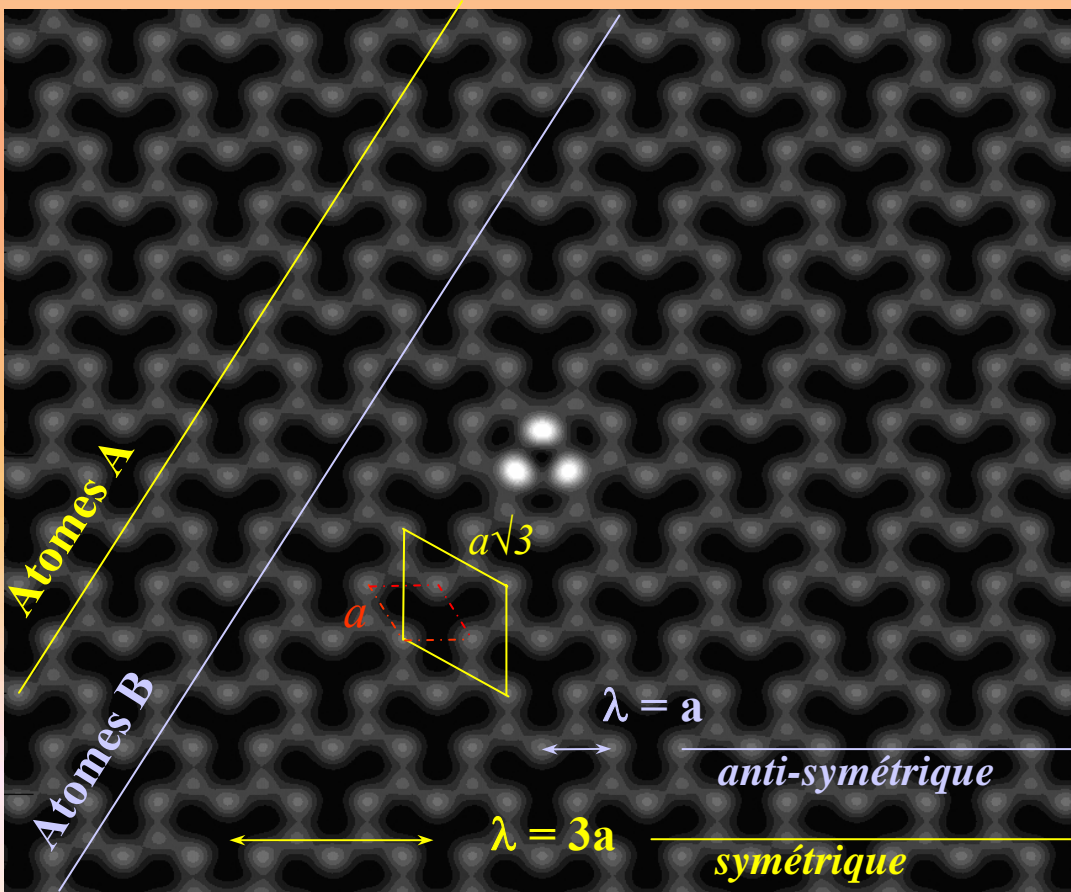
Densité électronique proche de E_f

- Forte délocalisation de la perturbation
- Interférences entre cellules voisines \longrightarrow Impact de la multiplicité de la maille

Mailles multiples de trois

Maille élémentaire

2 atomes de carbone A et B



λ au niveau de Fermi

$$\lambda_f = 3/2 a$$

périodicité sur $3a$

Fonction d'onde

2 contributions

- symétrique
- anti-symétrique

Sans perturbation

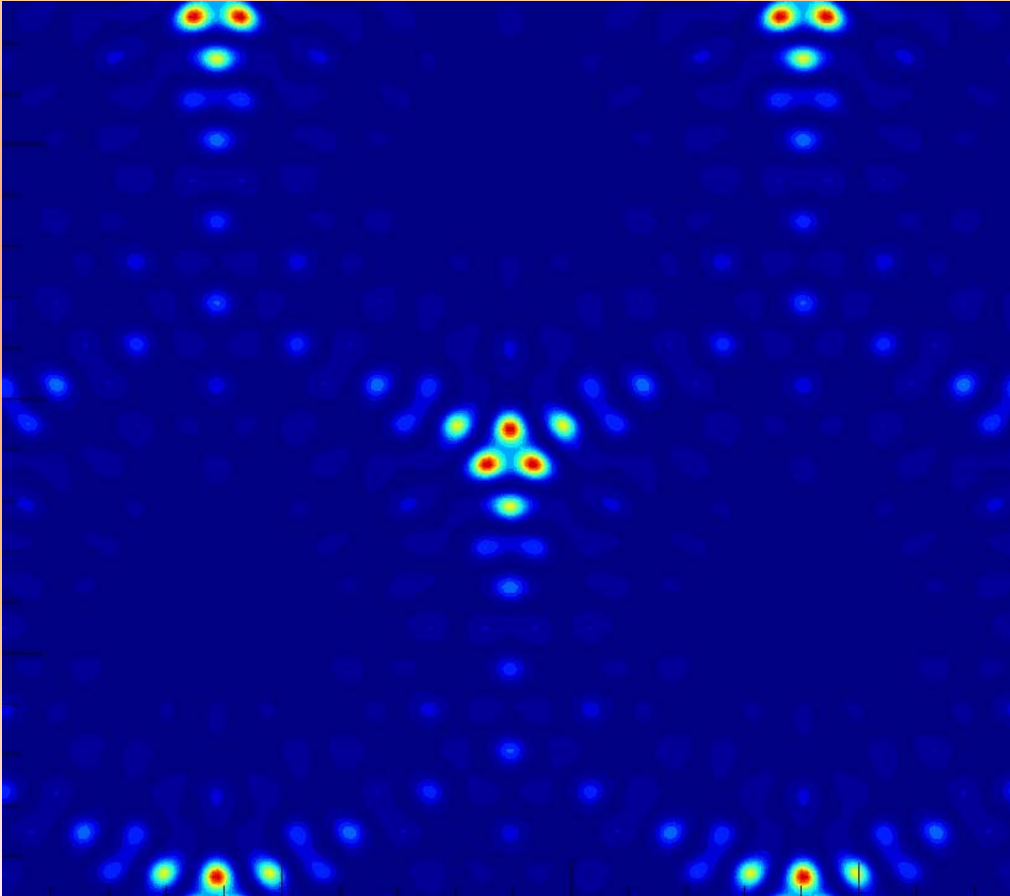
Somme des intensités égale pour tous les atomes

Avec perturbation

périodicité $3a$ suivant \mathbf{k}_f

Reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$

Mailles de multiplicité différente



Modulation de la densité

- type oscillations de Friedel
- fortement délocalisée
- interaction entre défauts voisins
- disparition de la structure graphitique

Modélisation proche des images obtenues par STM

Conclusions et Perspectives

Domaines d'application

- Interactions plasma-parois dans les tokamaks
- Astrophysique
- Stockage d'hydrogène (piles à combustible)

Perspectives

- Caractérisation et réactivité des défauts de surface
- Vers le carbone amorphe
- Surfaces métalliques

Collaborations souhaitées dans le GDR

- Confrontations avec *résultats expérimentaux*
- Echanges de compétences en *physique du solide* et en *dynamique moléculaire*