

Interactions de van der Waals déterminées en DFT + perturbations : Application à l'étude du système Pt/graphène

Y. J. Dappe¹

M.-S. Moldovan^{2,3}, H. Bulou², I. Janowska³, K. Wang³,
M.J. Ledoux³, C. Pham-Huu³, and O.Ersen²

1. Laboratoire de Physique des Solides,
2. Orsay, France
2. Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, IPCMS,
Strasbourg, France
3. Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse, LMSPC,
Strasbourg, France

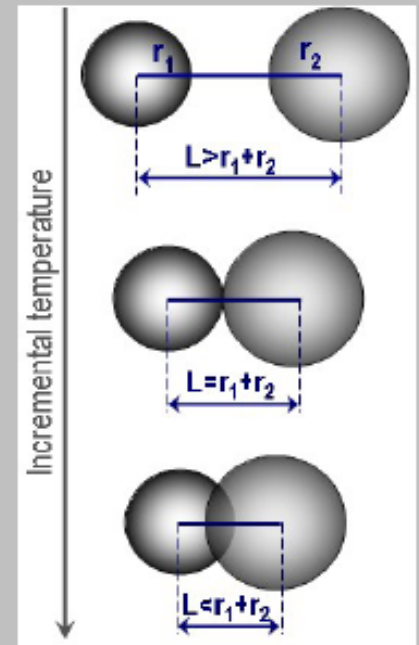
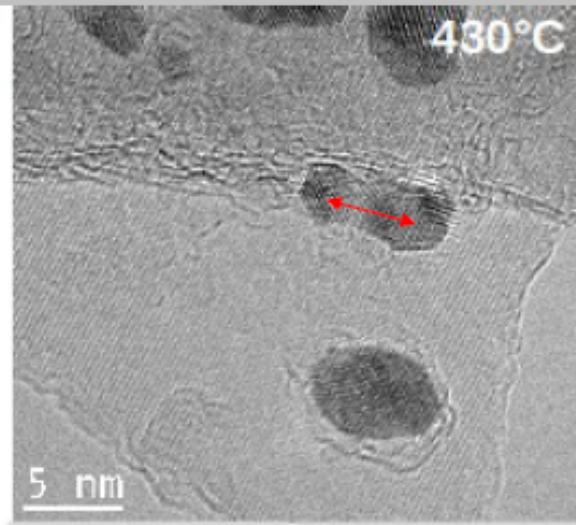
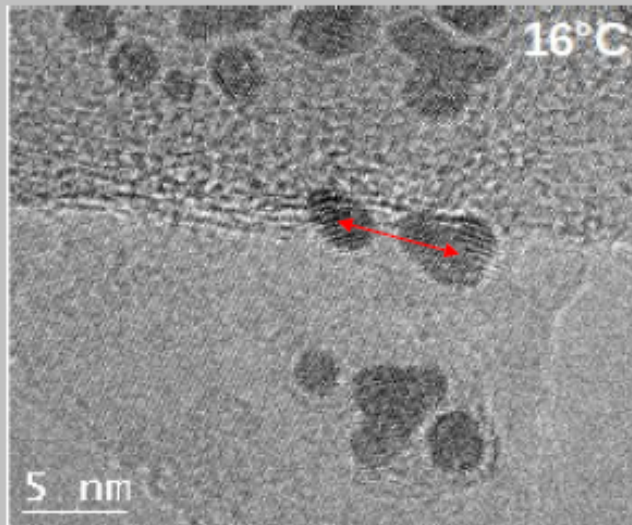
Schéma de la présentation

- Introduction : microscopie électronique Pt/graphène
- Interactions de type faible et van der Waals : définition et principe du modèle
- Une approche simple des interactions faibles : DFT et théorie de perturbation intermoléculaire, modèle LCAO-S² + vdW
- Atome de Carbone : application au cas du graphite et quelques exemples
- Modèle pour la Dynamique Moléculaire : C₆H₆/Au(111)
- Perspectives : C₆H₆/Cu(111) et graphene/Pt(111)
- Conclusions

Microscopie électronique

Etude thermique d'un système composé de particules de Pt (~ 2 nm de diamètre) déposées sur du graphène

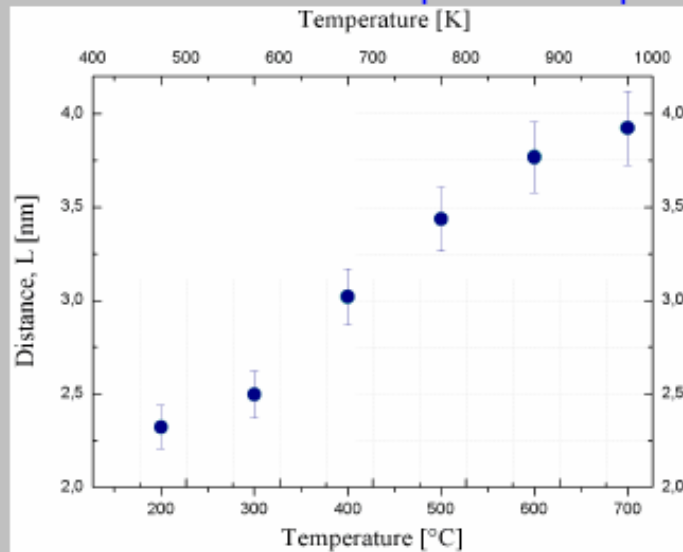
I Diminution de la distance interparticules lorsque la température augmente



Microscopie électronique

Etude thermique d'un système composé de particules de Pt (~ 2 nm de diamètre) déposées sur du graphène

II Estimation de distance parcourue par les particules



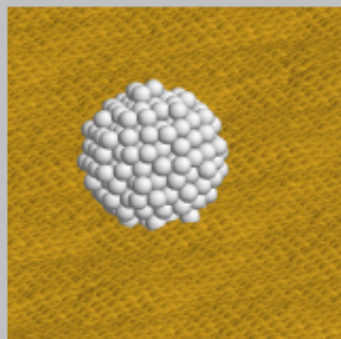
III

Calcul des coefficients de diffusion au moyen de la Dynamique Moléculaire Classique (Analytical Bond Order Potentials¹)

Loi d'Arrhenius $D(\text{cm}^2/\text{s}) = D_0 \exp(-E_a / K_b T)$

$D_0 \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$

$E_a \sim 400 \text{ meV}$

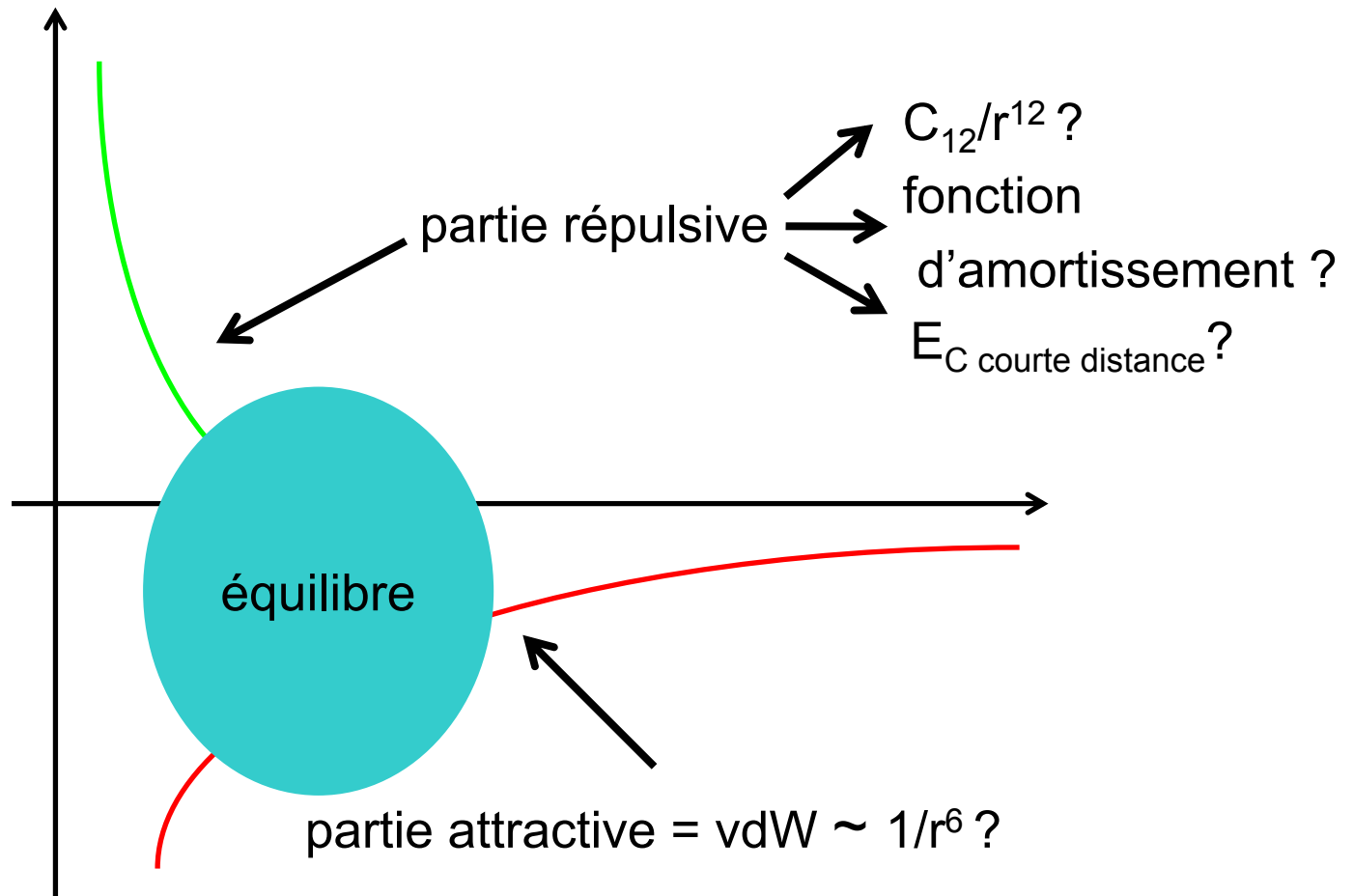


Valeurs trop faibles
Pour rendre compte
Des résultats de microscopie

Origine possible : van der Waals

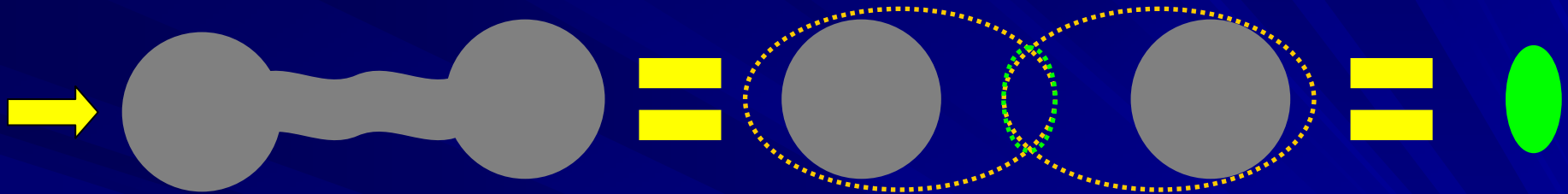
1 - Albe et al, Phys. Rev. B 65, 195124 (2002)

Interactions faibles ou de van der Waals

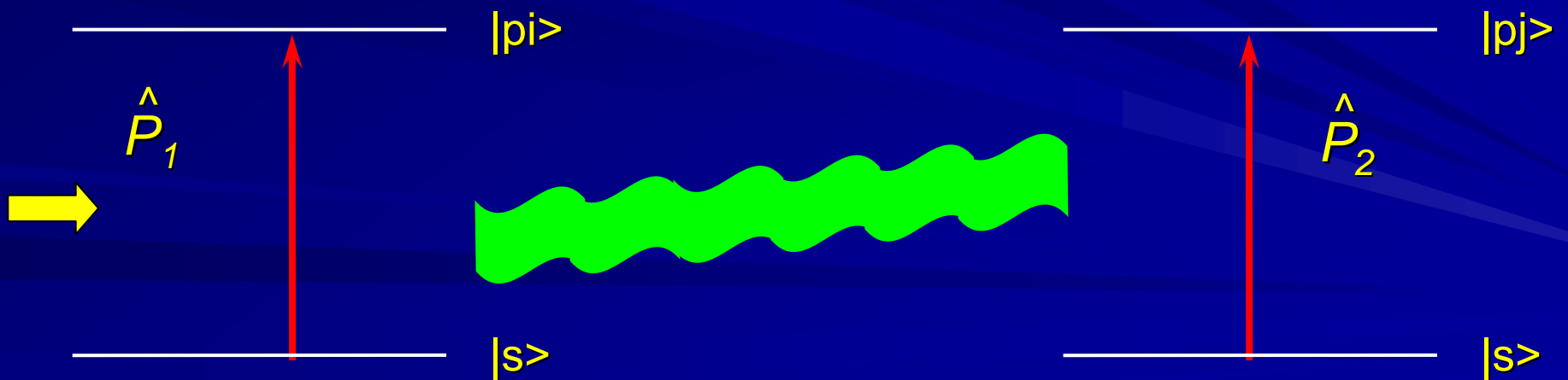


Interactions faibles : principe du modèle

- "faible" covalence



- interaction dipolaire



DFT et Théorie de Perturbation Intermoléculaire : LCAO-S² + vdW

Cadre général : formalisme de la DFT en base localisée, Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques-Nombre d'Occupation (LCAO-OO)

⇒ Seconde Quantification

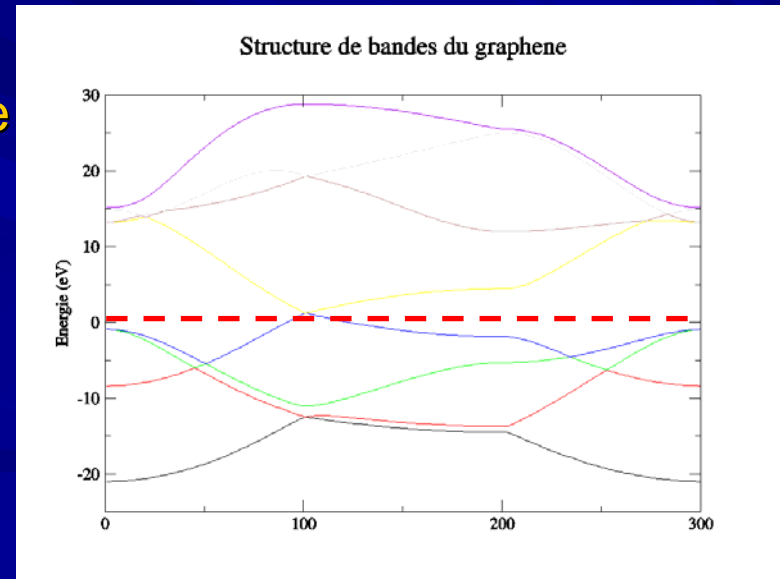
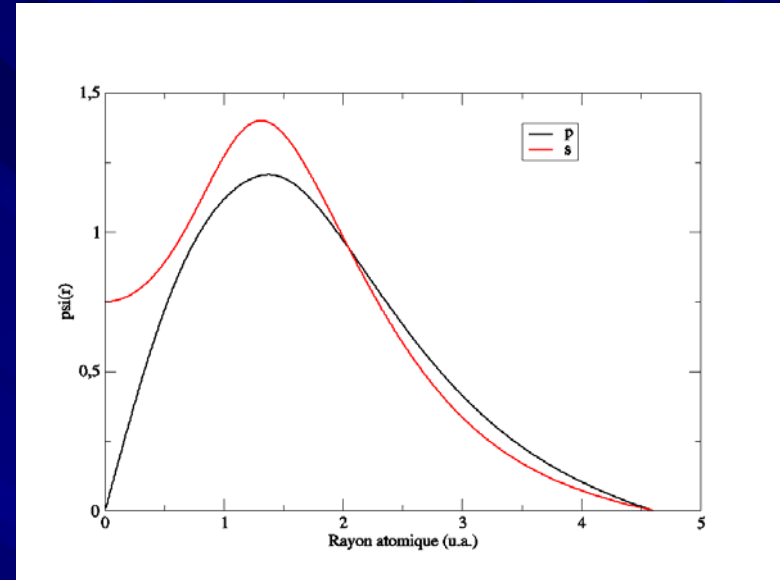
Hamiltonien :

$$\hat{H} = \sum_{\nu,\sigma} (\epsilon_\nu + V_{\nu\nu,\sigma}^{ps}) \hat{n}_{\nu,\sigma} + \sum_{\mu \neq \nu,\sigma} (t_{\mu\nu,\sigma} + V_{\mu\nu,\sigma}^{ps}) \hat{c}_{\mu\sigma}^\dagger \hat{c}_{\nu\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\nu\omega\sigma\mu\lambda\sigma'} O_{\omega\lambda}^{\nu\mu} \hat{c}_{\nu\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mu\sigma'}^\dagger \hat{c}_{\lambda\sigma'} \hat{c}_{\omega\sigma}$$

avec $O_{\omega\lambda}^{\nu\mu} = \int \phi_\nu(\bar{r}) \phi_\omega(\bar{r}) \frac{1}{|\bar{r} - \bar{r}'|} \phi_\mu(\bar{r}') \phi_\lambda(\bar{r}') d\bar{r} d\bar{r}' = (\nu\omega | \mu\lambda)$

Interactions “standards” prises en compte jusqu'à trois centres

- **Outil numérique : code de calcul Fireball©**
- **Code de Dynamique Moléculaire en liaisons fortes (Sankey, Niklewski et Drabold)**
- **Fonctionnelle de Harris : auto-cohérence sur les nombres d'occupation**
- **Echange-corrélation en LDA et méthode de pseudo-potentiel**
- **Orbitales atomiques tronquées : rayon de coupure**
- **Définition de la base:**
 - base ajustée sur une phase connue de l'élément
 - minimisation de l'énergie selon le paramètre de maille
- **Possibilités d'optimisation de la base**



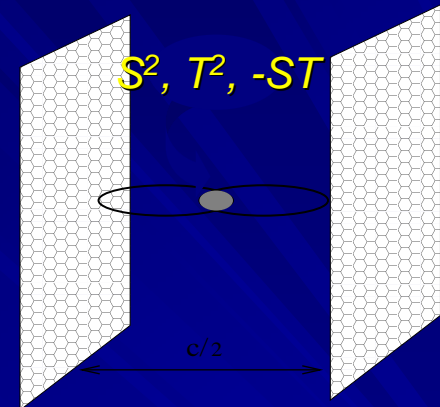
Modèle LCAO-S² pour l'interaction "chimique" faible

- base de fonctions d'onde atomiques non orthogonale
- base de travail effective : orthogonalisation de Löwdin

$$\psi_i^L = \sum_j (S^{-1/2})_{i,j} \psi_j$$

avec

$$S_{i,j} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle$$



- quand $S \ll 1$, développement des fonctions d'onde et des opérateurs avec S^2

$$\varepsilon_n = \varepsilon_n^{(0)} + \frac{1}{4} \sum_m S_{n,m}^2 (\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_m^{(0)}) - \sum_m S_{n,m} T_{m,n} + \sum_m \frac{T_{m,n}^2}{\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_m^{(0)}}$$

avec

$$T_{m,n} = T_{m,n}^{(0)} - \frac{1}{2} S_{m,n} (\varepsilon_m^{(0)} - \varepsilon_n^{(0)})$$

A cela on ajoute :

- énergie de Hartree
- autres corrections à l'ordre S^2 (échange, ...)

énergie
d'hybridation

Energie de van der Waals: processus à 4 orbitales

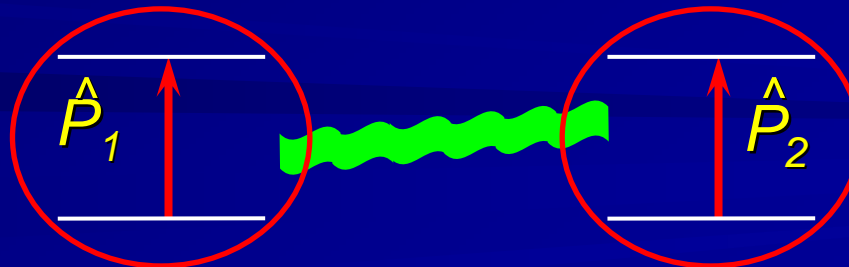
$$\frac{1}{2} \sum_{\nu\omega\sigma\mu\lambda\sigma'} O_{\omega\lambda}^{\nu\mu} \hat{c}_{\nu\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mu\sigma'}^\dagger \hat{c}_{\lambda\sigma'} \hat{c}_{\omega\sigma}$$

- approximation d'interaction de paire atome-atome

$$\hat{H}^{vdW} = \sum_{i,j,\alpha,\beta,\sigma_1,\sigma_2} J_{i,j;\alpha,\beta}^{vdW} \hat{c}_{i,\sigma_1}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma_1} \hat{c}_{\alpha,\sigma_2}^\dagger \hat{c}_{\beta,\sigma_2}$$

- évaluation de l'intégrale coulombienne J^{vdW} : approximation dipolaire

$$J_{i,j;\alpha,\beta}^{vdW} = \frac{1}{R^3} (\langle i|x|j\rangle \langle \alpha|x'|\beta\rangle + \langle i|y|j\rangle \langle \alpha|y'|\beta\rangle - 2\langle i|z|j\rangle \langle \alpha|z'|\beta\rangle)$$



- traitement en perturbation :

$$E^{vdW} = 4 \sum_{i,j,\alpha,\beta} (J_{i,j,\alpha,\beta}^{vdW})^2 \frac{n_i(1-n_j)n_\alpha(1-n_\beta)}{(\bar{e}_i - \bar{e}_j + \bar{e}_\alpha - \bar{e}_\beta)}$$

$$n_i = \int_{occupied} \rho_i(\varepsilon) d\varepsilon$$

nombre
d'occupation

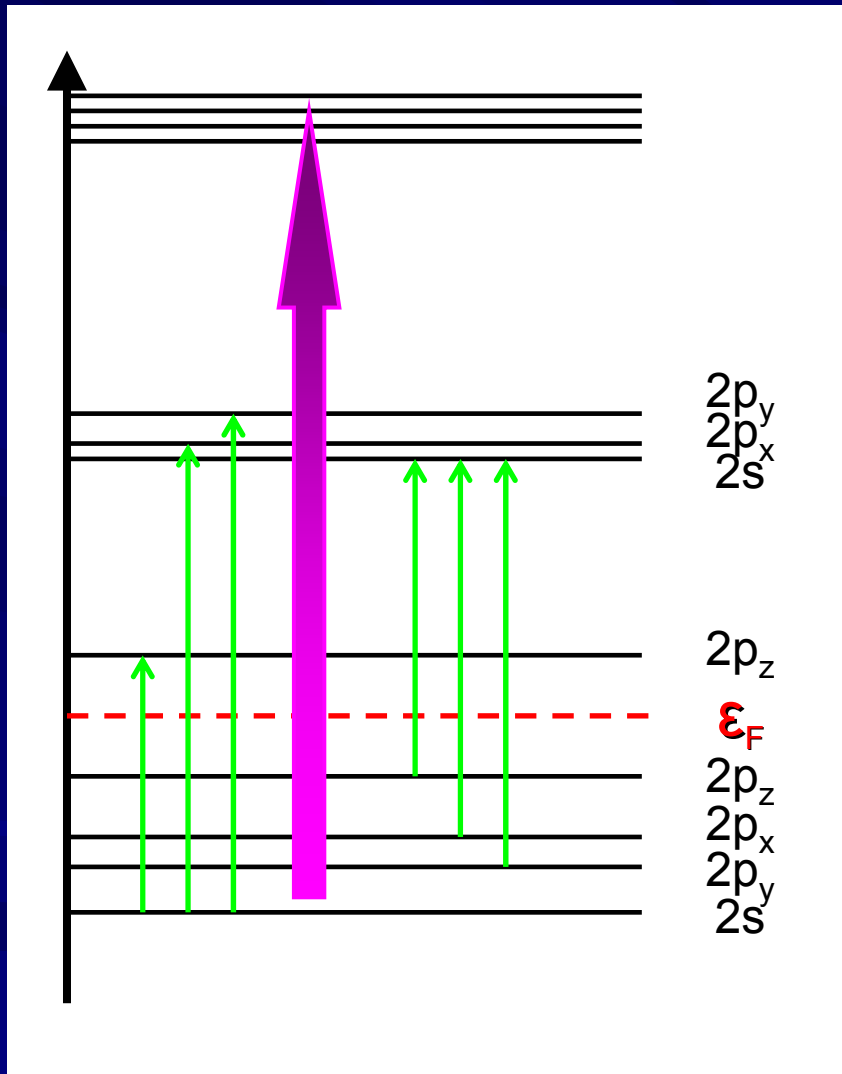
avec

$$\bar{e}_i = \int_{occupied} \varepsilon \rho_i(\varepsilon) d\varepsilon / \int_{occupied} \rho_i(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$\bar{e}_j = \int_{empty} \varepsilon \rho_j(\varepsilon) d\varepsilon / \int_{empty} \rho_j(\varepsilon) d\varepsilon$$

énergie atomique
moyenne
dans la bande
moléculaire

■ Exemple de l'atome de Carbone



Base minimale : $2s$, $2p$

énergie de vdW $\sim 4x$ moins qu'attendu

\Rightarrow pas assez de transitions dipolaires

nécessité de tenir compte d'états excités $3s$, $3p$ et $3d$

règle de somme pour déterminer le dipôle associé aux états excités de type $3d$

Interaction graphène-graphène

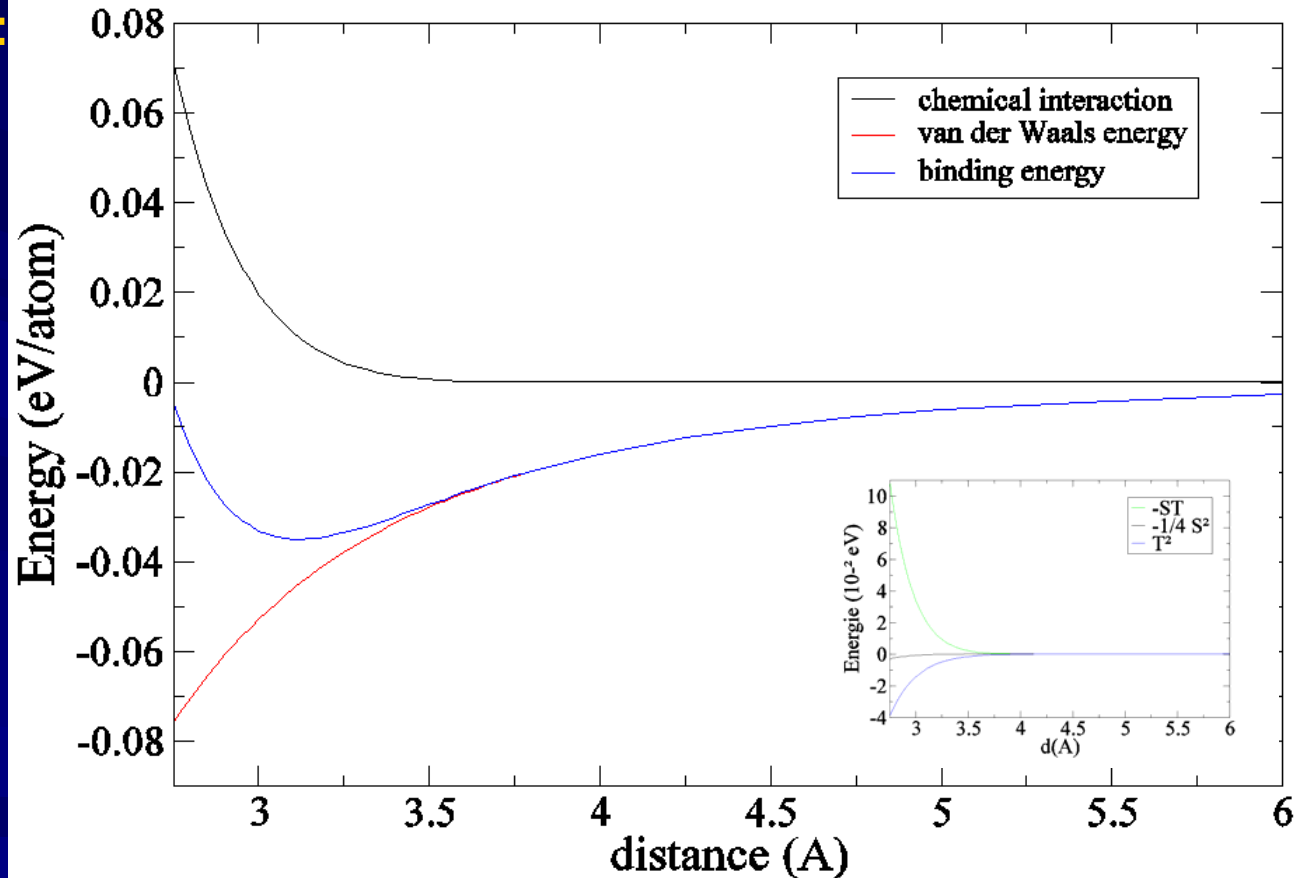
Valeurs
expérimentales:

35-45 meV/at
3.35 Å

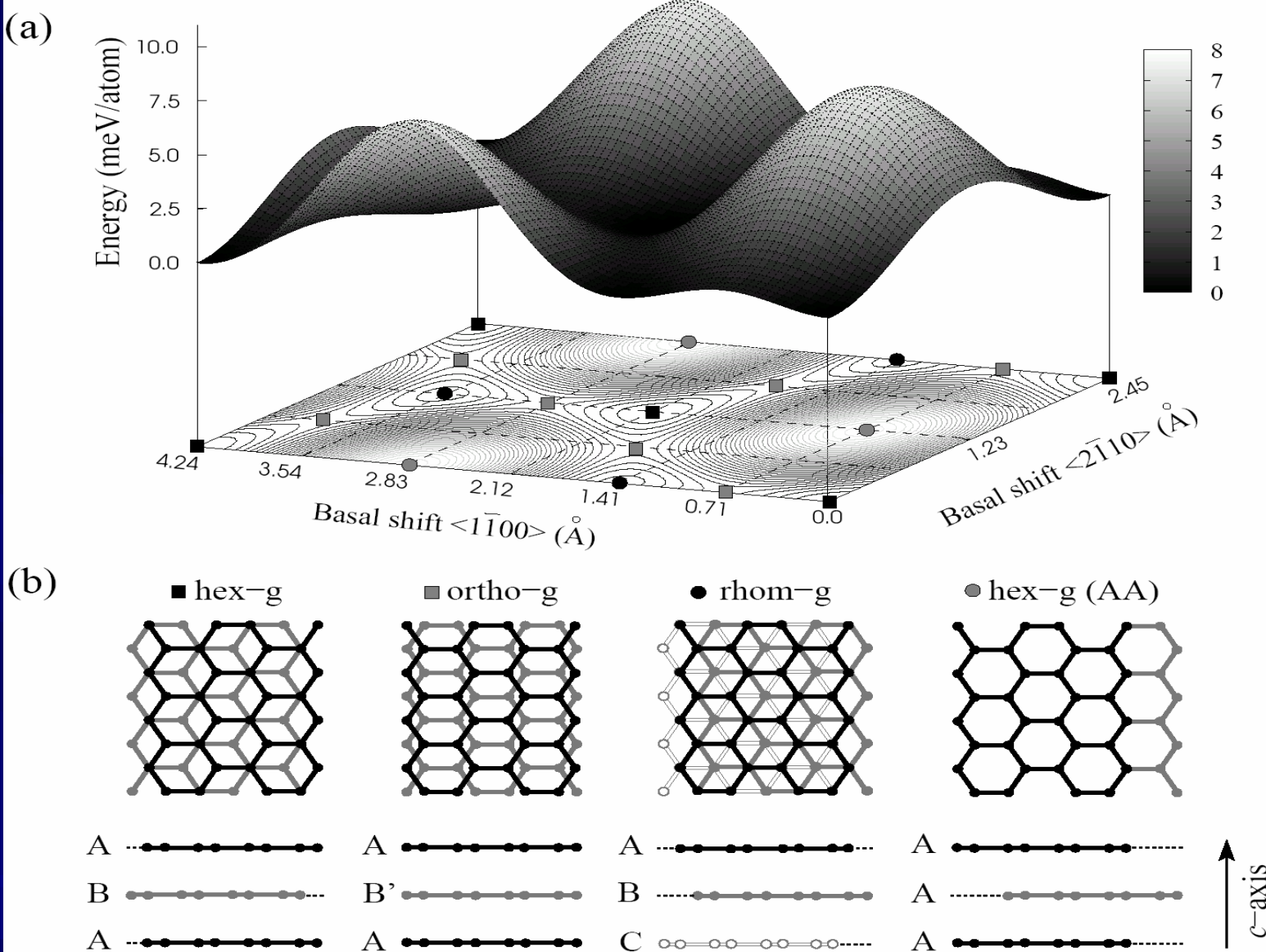
Résultat
important :

transitions
 $2p \rightarrow 3d$

représentent
~ 55% de
l'énergie de
van der Waals
totale !!!

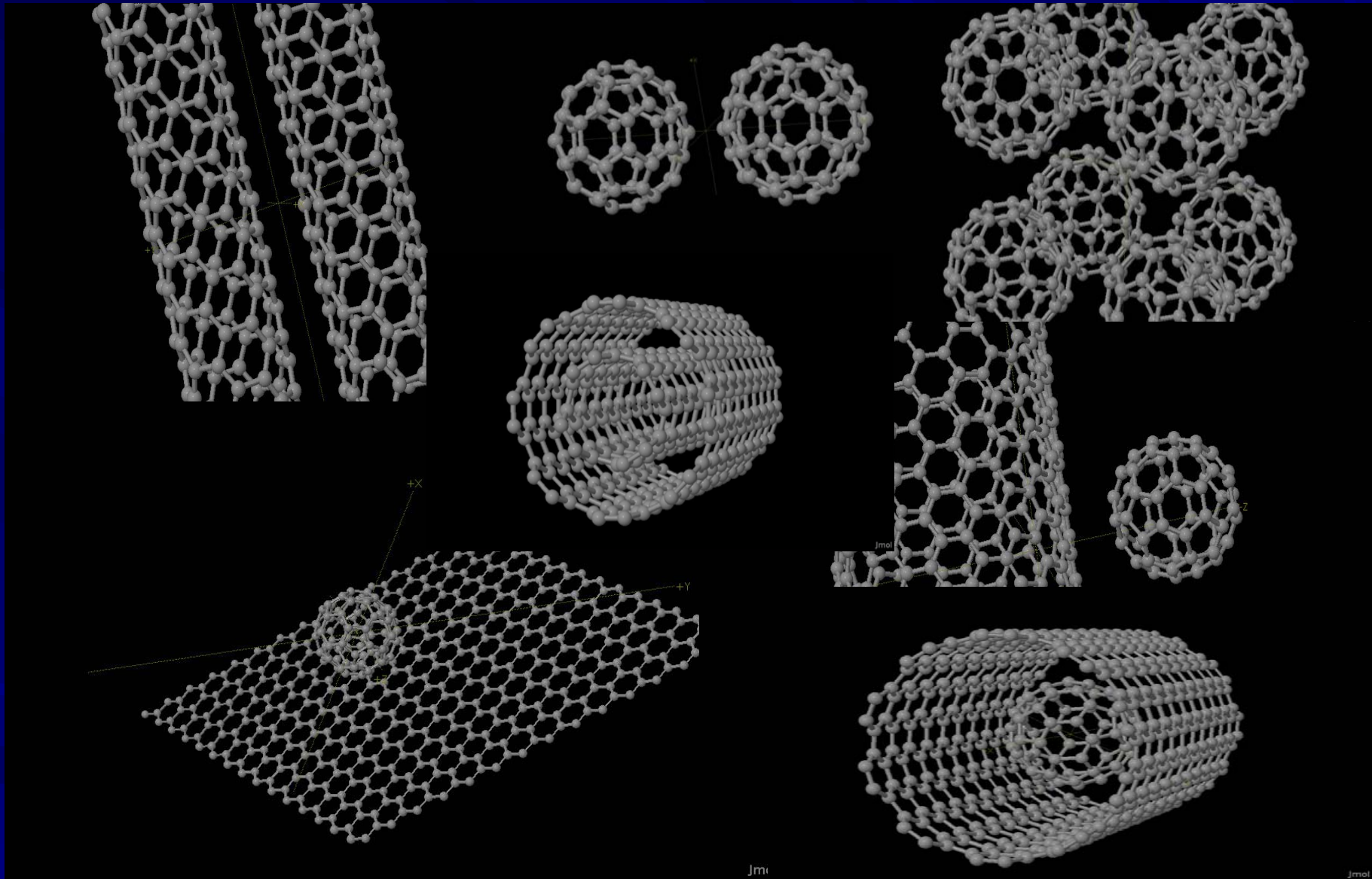


Y.J. Dappe, M. A. Basanta et al., *Phys. Rev. B* 74 (2006)



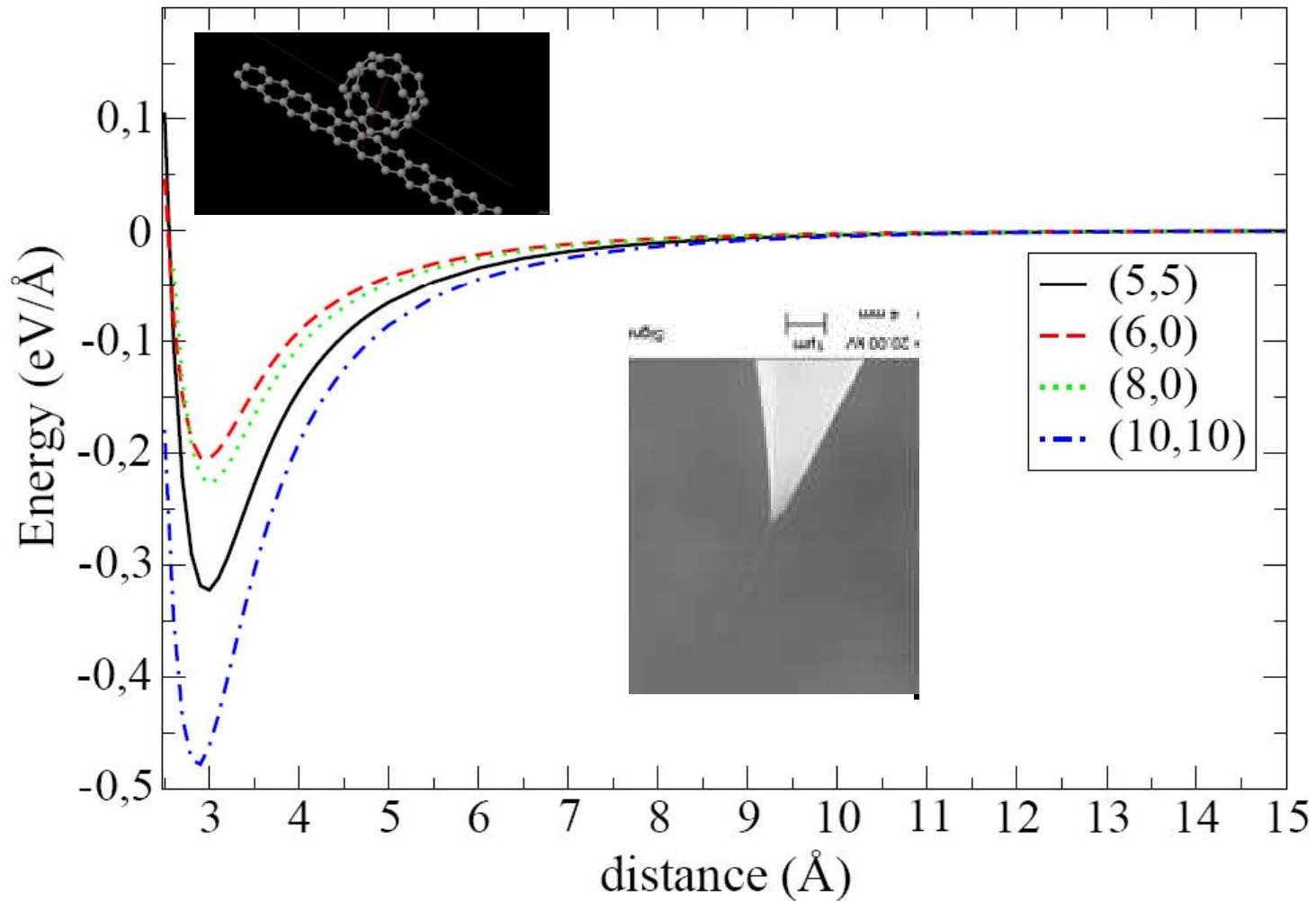
	hex-g (AB)		turbo-g		rhombo-g	ortho-g	hex-g (AA)
	Experiment ⁸	Theory	Experiment ⁹	Theory	Theory	Theory	Theory
C_{33}	38.7 ± 7	29 (42)	36.5 ± 1	27 ± 2 (36 ± 1)	29 (42)	26 (38)	21 (30)

Quelques matériaux graphitiques



Y.J. Dappe, J. Ortega and F. Flores, *Phys. Rev. B* 79 (2009)

Longueur de contact entre un SWCNT et un plan de graphène par mesure AFM



M. Seydou, Y.J. Dappe et al., submitted to Phys. Rev. B

Modèle pour la Dynamique Moléculaire

■ Ajustement des résultats : modèle exponentiel pour l'interaction "chimique" Carbone-Carbone

=> potentiel de paire : $\alpha e^{-\beta(r-r_0)}$ avec $r_0 = 3.1 \text{ \AA}$

et $\alpha = 8 \text{ meV}$, $\beta = 5.4 \text{ \AA}^{-1}$

■ Interaction dipôle-dipôle

=> potentiel de paire :

System	C_6 coefficient (eV/Å ⁶)
graphene-graphene	-13.8
CNT-CNT (all diameters)	-14.7
C_{60} - C_{60}	-15.1
C_{60} -graphene	-14.9
C_{60} -CNT	-14.9

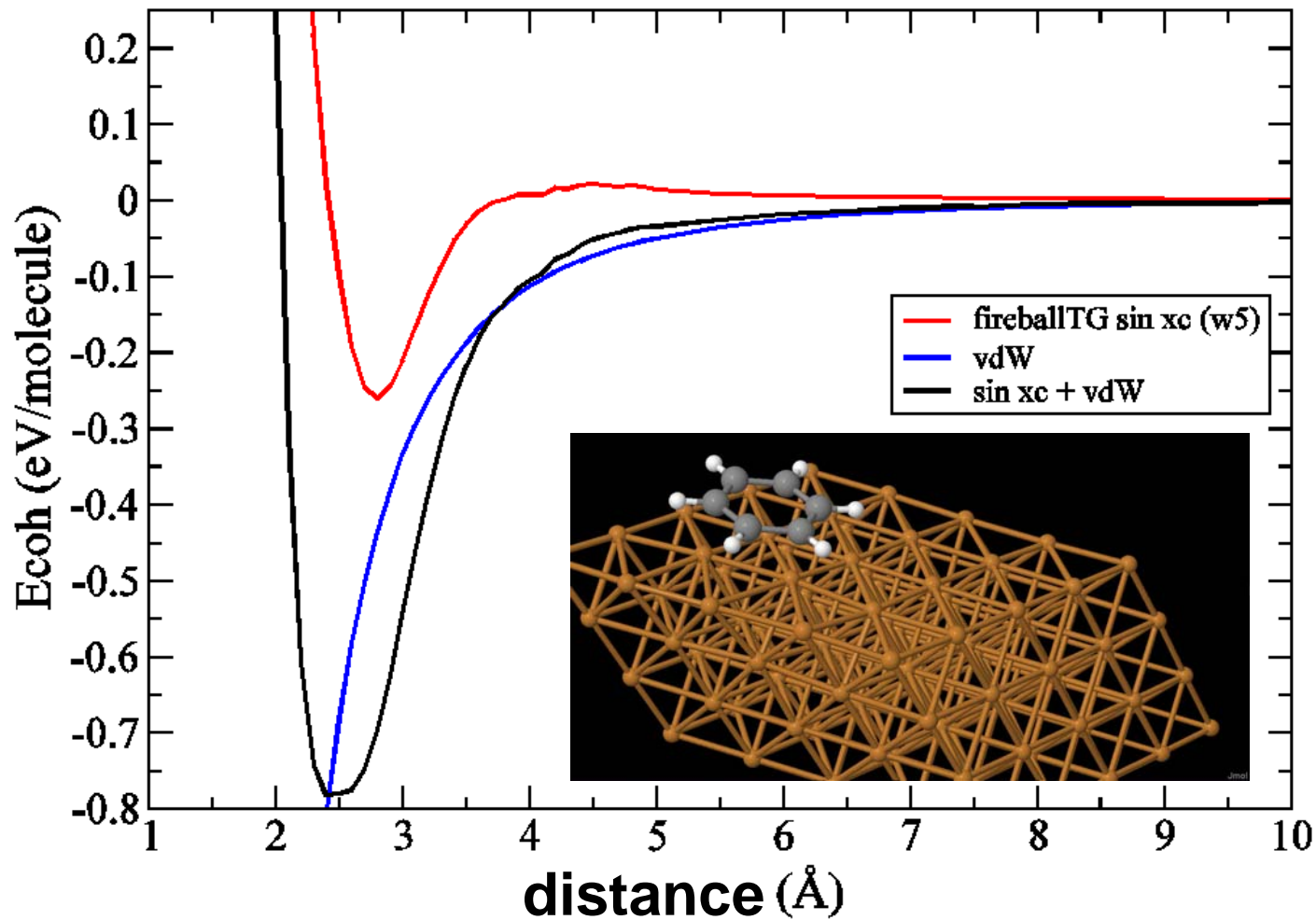
$C_6H_6/Au(111)$: dipôles d'interface et énergie de vdW

*E. Abad, Y.J. Dappe et al., accepted in
Journal of Chemical Physics (2010)*

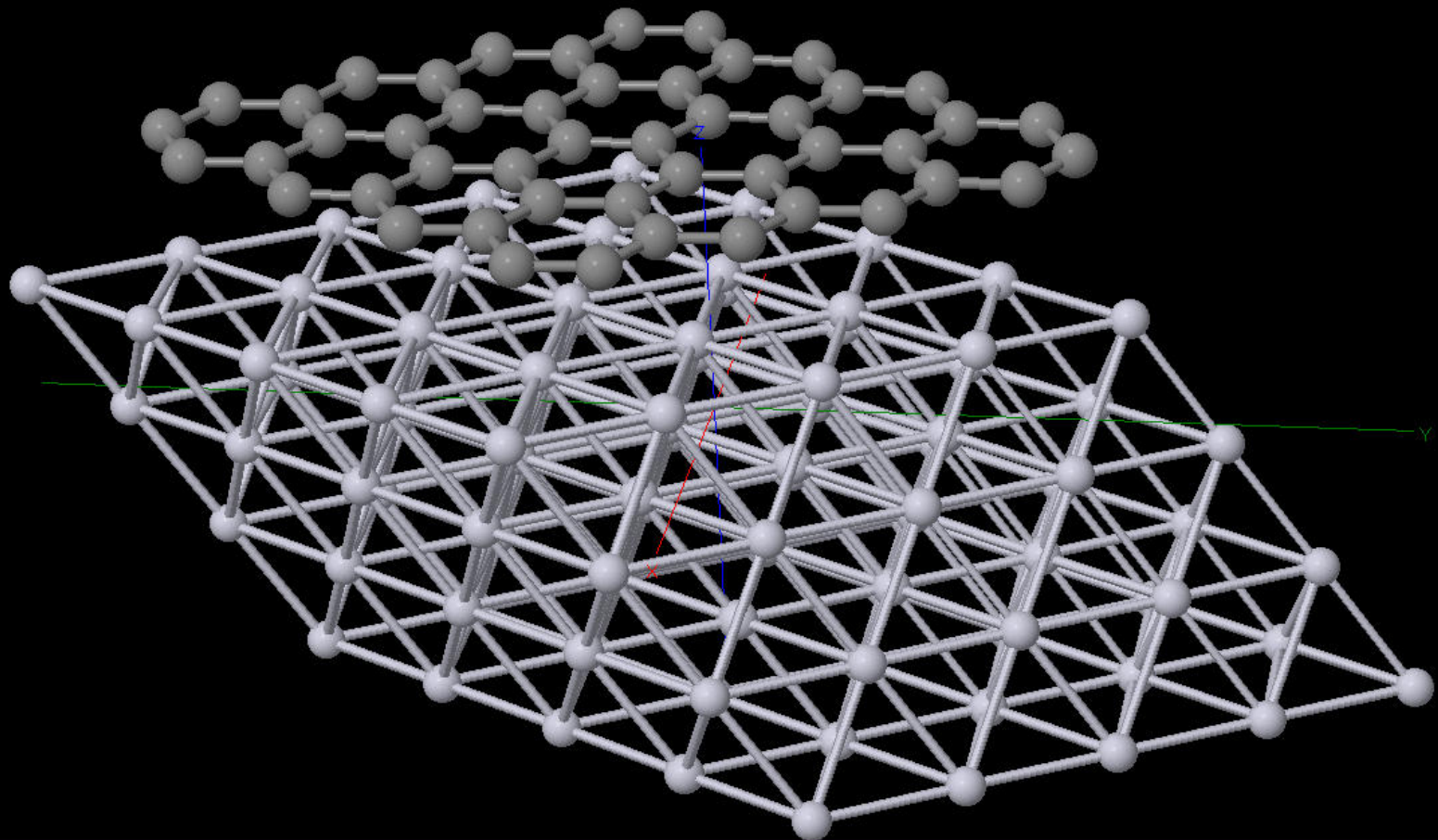
$C_6H_6/Cu(111)$: vdW dans les métaux

$C_6H_6/Cu(111)$

ref exp : ~ 590 meV



graphène/Pt(111) : modèle pour la Dynamique Moléculaire



Conclusions

- Motivation : expériences de microscopie électronique, graphène/Pt(111), modélisation en Dynamique Moléculaire, rôle des interactions faibles et de van der Waals
- Modèle LCAO-S² + van der Waals : DFT, théorie de perturbation et approximation dipolaire
- Exemple du Carbone et application aux matériaux graphitiques
- Détermination de paramètres pour la Dynamique Moléculaire : modèle exponentiel et coefficients C₆
- Exemple (partiel) : C₆H₆/Au(111)
- Perspectives : - C₆H₆/Cu(111) et interfaces métal/molécules organiques
- Pt/graphène : paramètres pour la Dynamique Moléculaire (Hervé Bulou) et modélisation