

ETUDE PAR DFT+U DE L'INTERACTION Ni-CeO₂

Reçu le 04/04/2009 – Accepté le 14/12/2010

Résumé

L'étude de l'interaction Ni-CeO₂ a été entreprise en utilisant une méthode *ab initio* basée sur la DFT+U. Dans une première étape, les valeurs du paramètre d'Hubbard, U_{eff} , ont été déterminées après ajustement du paramètre de maille et de l'énergie de gap du volume de l'oxyde de cérium. Elles sont respectivement de 3 et 5 eV pour les approximations GGA et LDA. Nous avons ensuite étudié d'une part la possibilité d'insérer le nickel atomique dans le volume de CeO₂. D'autre part, nous avons testé les effets de l'insertion et l'adsorption de Ni dans les surfaces les plus stables (111) et (110) de CeO₂. Les résultats des calculs DFT+U sont en bon accord avec ceux que nous avons précédemment trouvés en utilisant un calcul DFT concernant les sites favorables de l'atome de nickel et le nombre de liaisons. Toutefois, l'approximation LDA+5 eV, a permis d'obtenir des énergies plus favorables ainsi que des distances comparables à celles observées expérimentalement à l'interface métal/oxyde dans les catalyseurs Ni/CeO₂ synthétisés sous irradiation. Une expansion du volume est observée lors de l'insertion du nickel dans le volume de l'oxyde de cérium. Concernant l'adsorption sur les surfaces, la meilleure énergie est trouvée dans le cas où l'atome de nickel est situé en position bridge entre deux atomes d'oxygène sur la surface (110). Finalement, les calculs montrent que le nickel s'insère plus facilement dans la surface (110) avec une meilleure énergie d'insertion, obtenue par l'approximation LDA+5 eV, de 4,071 eV.

Mots-clés: Ni, CeO₂, DFT+U, GGA, LDA, Surfaces, insertion, adsorption..

Abstract

Theoretical study of the Ni-CeO₂ system, with an *ab initio* method based on the density functional theory DFT+U is undertaken. In a first step, the Hubbard terms, U_{eff} , are determined by optimisation of both cell parameter and the gap energy of cerium oxide bulk. Hence, we take $U_{\text{eff}} = 3$ et 5 eV for GGA and LDA approximation respectively. In a second step, we examined, on one side the possibility of inserting atomic nickel in the bulk of CeO₂. The effect of both insertion and adsorption on the stable surfaces of CeO₂ such as (111) and (110) is also studied, in the other side. The calculation results with DFT+U are in good agreement with our previous one, which are used with a GGA approximation, concerning the nickel inserted sites and the band length number. It is shown that the amount of insertion enhance the cell parameter and the insertion energy. The LDA+5 eV approximation do not only give a good energy convergence but also agrees with experiment data to explain the metal/oxide interface in Ni/CeO₂ catalyst synthesized by radiolysis. The best adsorption energy is observed on (110) surface. This energy corresponds to a nickel atom, situated between two oxygen atoms, in a bridge site. Finally, the LDA+5 eV calculations show that nickel inserted easily on the (110) surface with an energy equal to 4,071 eV.

Keywords: Ni, CeO₂, DFT+U, GGA, LDA, Surfaces, insertion, adsorption.

Z. CHAFI^{1,2,3}

N. OUAFEK¹,

E. BOUDJENNAD^{1,2}

N. KEGHOUCHE¹,

C. MINOT²

¹Laboratoire Microstructure et Défauts dans les Matériaux, route Ain El Bey Constantine.

²Laboratoire de Chimie Théorique, université Pierre et Marie Curie Paris France.

³Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique, route de Constantine, Université Larbi Tbessi –Tebessa-

ملخص

تمت دراسة الجملية Ni-CeO₂، باستعمال طريقة المبدأ الأول المعتمد على نظرية دالة الكثافة DFT+U. في المرحلة الاولى، نقوم بتعيين قيم U_{eff} وذلك بعد تعيين ثابت الشبكة و طاقة العصابة المحرمة لأكسيد السيريوم. قيم U_{eff} تقدر ب 3 و 5 الكتروفولط لتقريب التدرج المعمم GGA و تقريب الكثافة الموضوعية LDA على التوالي. في المرحلة الثانية قمنا بدراسة و من جهة احتمال انغراس ذرات النيكل في بلورة CeO₂ و من جهة أخرى قمنا باختبار آثار انغماس و امتزاز النيكل في المستويات البلورية الأكثر استقرارا (111) و (110) لبلورة CeO₂. نتائج الحسابات التي أجريت باستعمال التقريب DFT+U بينت أنها تتفق جيدا مع النتائج المتحصل عليها أنفا باستعمال طريقة DFT و ذلك فيما يخص مواقع الانغراس و عدد الروابط بين الذرات. كما يجدر الذكر ان الطريقة LDA+5 eV سمحت بإيجاد تقارب جيد للطاقة و أطوال روابط و التي هي متفاربة مع تلك المتحصل عليها تجريبيا في الحد الفاصل معدن- اكسيد المتواجد في المحفز Ni/CeO₂ المحضر تحت تأثير الإشعاعات الأيونية. لاحظنا أن ثابت الشبكة يتزايد مع ذرات النيكل المنغرس في بلورة أكسيد السيريوم. فيما يخص امتزاز النيكل في المستويات البلورية، أحسن طاقة لوحظت في حالة ذرة النيكل اين تتواجد فوق ذرتي أكسجين مشكلتا جسر وذلك في المستوي البلوري (110). أخيرا نتائج الحسابات التي أجريت باستعمال التقريب LDA+5 eV أثبتت ان ذرة النيكل تنغرس بسهولة في المستوي البلوري (110) بطاقة تقدر ب 4,071 الكتروفولط.

الكلمات المفتاحية: Ni، CeO₂، DFT+U، GGA، LDA، المستويات البلورية، الانغراس، امتزاز

I

NTRODUCTION

L'oxyde de cérium est connu pour ses diverses applications à savoir : la catalyse à trois voies (TWC) [1,3], l'élimination de l'oxyde de soufre [4], le traitement des eaux usées [5] et l'amélioration des propriétés catalytiques. A l'état stœchiométrique, l'oxyde de cérium est considéré comme isolant, la valeur expérimentale de l'énergie de gap est environ 6 eV. Cette énergie est calculée entre les deux états : O 2p et Ce 5d [6-8], alors qu'à l'état réduit il devient conducteur. L'écart de la stœchiométrie lui confère une grande capacité de transport et de stockage de l'oxygène [9,13]. L'oxyde de cérium possède une constante diélectrique élevée ainsi qu'une bonne épitaxie avec le silicium [12]. Pour ces raisons, il est considéré comme un matériau d'avenir dans le domaine de la microélectronique. Notons que l'adsorption du métal modifie le degré d'oxydation des atomes dans la cérine et en quelque sorte la font dévier de l'état normal (stœchiométrique). Ce phénomène électronique s'ajoute à l'effet dispersif.

L'interaction des atomes d'un métal avec les surfaces d'oxydes intéresse aussi bien la théorie que l'expérience. Ceci est dû à l'importance de cette interaction dans plusieurs technologies comportant l'interface gaz-métal, à savoir les pilotes microélectroniques et les supports catalytiques [14,15].

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est désormais devenue un outil plus au moins standard pour comprendre les propriétés des molécules, agrégats et matériaux à l'échelle atomique, complétant ainsi les connaissances expérimentales par des simulations numériques basées sur la mécanique quantique. Dans nos travaux précédents, nous avons progressé dans la connaissance de l'interaction X-CeO₂ (X = H, Ni) en utilisant les principes de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [16-18]. Dans ce présent travail, nous essayons d'améliorer les résultats de l'interaction de nickel-oxyde de cérium déjà trouvés en utilisant la théorie de la DFT+U, où U est un paramètre de répulsion électrostatique proposé comme correction pour rendre compte du caractère isolant des oxydes en général et l'oxyde de cérium CeO₂ en particulier.

L'idée fondamentale de cette théorie consiste à rapprocher le système magnétique itinérant d'un système localisé (type Hubbard), en considérant les électrons « d » et « f » comme plutôt localisés [19]. Les corrélations électroniques sont donc trop importantes pour être traitées dans le cadre de la DFT. Pour chacune des orbitales, un terme supplémentaire est ajouté en utilisant un paramètre ajustable. Celui-ci tient compte de l'interaction coulombienne entre électrons afin d'obtenir le bon gap.

Au cours de ce travail, nous proposons de reprendre tous les calculs déjà trouvés [16] en utilisant la DFT+U avec les deux approximations : GGA+U et LDA+U. Pour

chaque méthode, il faut tout d'abord trouver la valeur du paramètre d'Hubbard en calculant l'énergie de gap du volume de cérium. Les résultats obtenus par les deux approximations GGA+U et LDA+U seront comparés entre eux en premier lieu. En deuxième lieu, une comparaison entre les résultats de la DFT seule et ceux de la DFT+U sera effectuée.

1. DETAILS DES CALCULS

Pour l'ensemble de nos calculs nous avons utilisé le logiciel VASP (Vienne Ab initio Simulation Package) développé à l'institut de physique théorique de Vienne par Kresse [20-24]. La fonctionnelle que nous avons choisie est celle de Perdew et al [25,26] bien adaptée pour les oxydes des métaux. Les approximations utilisées sont : la GGA (Generalized Gradient Approximation) et la LDA (Local Density Approximation). Ce programme utilise une représentation des fonctions d'onde développées sur une base d'ondes planes adaptée à des calculs périodiques.

L'avantage principal du code VASP, du fait de son approche périodique, est tout à fait adapté à l'étude des solides et des surfaces. Les conditions aux limites périodiques permettent de travailler sur des systèmes infinis en ne considérant, par exemple, que la maille élémentaire dans le cas d'un cristal. Il est donc facile d'étudier l'influence du taux de recouvrement sur une surface.

2. RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Choix de U_{eff}

Dans ce paragraphe, nous allons choisir la valeur du paramètre U_{eff} ($U_{\text{eff}} = U - J$). Ceci dans les approximations LDA (Local Density Approximation) et GGA (General Gradient Approximation). Les calculs seront effectués à partir de la structure de l'oxyde de cérium avec une optimisation totale pour toutes les coordonnées atomiques du volume (ISIF = 3) et avec un maillage de la zone de Brillouin de 4x4x4. La détermination du paramètre U_{eff} se fait par ajustement de la valeur de l'énergie de gap, nous avons choisi le gap entre les niveaux 2p de l'oxygène et 4f du cérium. A partir de la valeur expérimentale du paramètre de maille trouvée dans un précédent travail [27], nous allons étudier la variation du paramètre de maille et l'énergie de gap (2p (O)- 4f (Ce)) avec la variation de U_{eff} . Le choix de U_{eff} se fait par rapport aux valeurs de la référence [7].

Nous remarquons que pour l'approximation LDA, la valeur du paramètre de maille trouvée pour une valeur de U_{eff} de 5 eV (figure 1), concorde bien avec le paramètre de maille expérimental et celui trouvé dans les références [7, 27]. Dans le cas de l'approximation GGA, la valeur du paramètre de maille trouvée dans la référence coïncide avec la valeur du potentiel effectif $U_{\text{eff}} = 3$ eV.

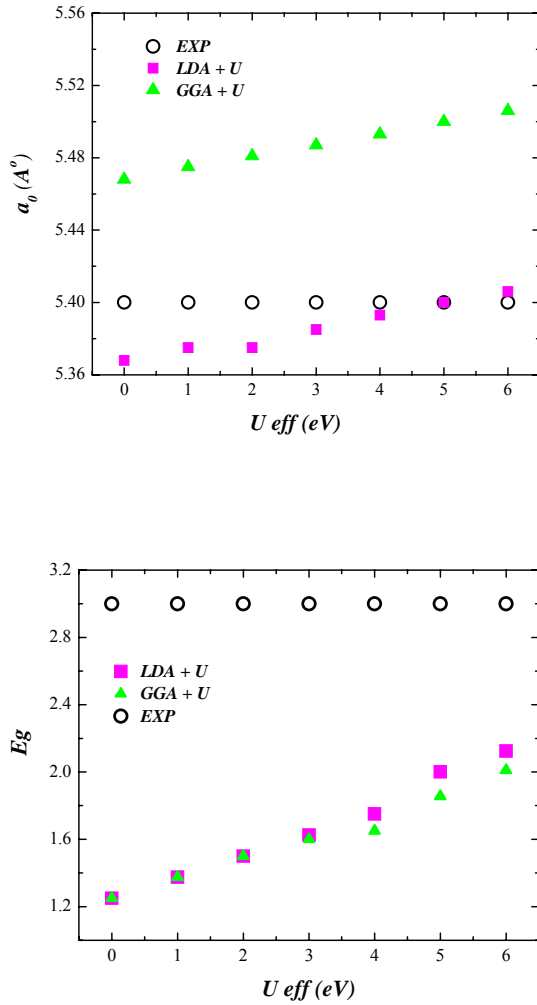


Figure 1 : Variation du paramètre de maille (a) et de l'énergie de gap (b) en fonction de U_{eff} .

Nous allons maintenant étudier l'interaction du nickel atomique avec l'oxyde de cérium. Dans un premier lieu, nous étudierons l'insertion du nickel dans le volume de l'oxyde de cérium et dans les surfaces (111) et (110). Nous étudierons en deuxième lieu l'adsorption du nickel sur les surfaces. Notons que l'énergie du nickel atomique dans l'approximation GGA est égale à $E_{Ni} = -0,52$ eV et elle est égale à $E_{Ni} = -0,389$ eV dans l'approximation LDA.

3.2. Approximation LDA+5 eV

3.2.1. Insertion du nickel dans le volume de CeO₂

Nous avons effectué des calculs LDA+5 eV pour quatre taux d'insertion $\theta = 1/4, 1/2, 3/4$ et 1. L'occupation des quatre sites correspond à un atome de nickel pour un atome de cérium ($\theta=1$). Les résultats sont montrés dans le (Tableau 1).

D'après les résultats trouvés, nous remarquons que pour les quatre taux, le nickel se situe à une position où la

distance Ni-Ce est de l'ordre de **2,87 Å**, plus petite que celle trouvée dans les alliages Ni₂Ce (~3 Å), mais meilleure que la distance trouvée par le calcul GGA [16]. En outre, comme les résultats trouvés par un calcul GGA, le réseau subit une forte relaxation par ajout d'atomes de nickel, car une expansion du volume est observée (Tableau 1). Le paramètre de maille passe de **5,400 Å** avant l'insertion à **5,579 Å** dans la dernière insertion. Nous remarquons qu'avec l'augmentation de la concentration du nickel, l'insertion devient plus exothermique c'est-à-dire que le volume de l'oxyde de cérium a une grande capacité d'insertion du nickel, qui s'effectue grâce à une dilatation du paramètre de maille. Ce comportement est en accord avec celui observé par des calculs DFT [16].

2.2.2. Insertion/adsorption du nickel dans/sur les surfaces de CeO₂.

En tentative de trouver un résultat de la distance Ni-Ce comparable à la valeur expérimentale [27], nous avons optimisé à l'aide d'un calcul LDA+U, en utilisant le code VASP, l'insertion puis l'adsorption du nickel dans (sur) les deux surfaces (111) et (110). Les résultats sont illustrés sur le (Tableau 2).

Sur la **Figure 2** nous avons représenté la position idéale de l'atome de nickel adsorbé sur la surface (110).

Tableau 1 : Résultats de l'insertion de nickel dans le volume de CeO₂ dans l'approximation LDA+U

| θ | Position du nickel | E_{tot} (eV) | E_{ins} (eV) | a_0 (Å) | d_{Ni-O} (Å) | d_{Ni-Ce} (Å) |
|----------|--|----------------|----------------|-----------|---|-----------------|
| 0 | - | -108,057 | - | 5,400 | - | - |
| 1/4 | (1/2 1/2 1/2) | -111,122 | 2,676 | 5,435 | 2,016 2,155 2,281(2) 2,496(2) | 2,89(1) |
| 1/2 | (1/2 0 0) (1/2 1/2 1/2) | -114,817 | 2,991 | 5,5167 | 1,975(2) 2,473 2,09 2,22 2,24 | 2,87(2) |
| 3/4 | (1/2 0 0) (1/2 1/2 1/2) (0,1/2 0) | -118,939 | 3,238 | 5,562 | 1,885 2,498 2,509 1,879 | 2,87(1) |
| 1 | (1/2 0 0) (1/2 1/2 1/2) (0,1/2 0) (0 0 1/2) | -123,604 | 3,497 | 5,579 | 1,838 1,842 2,222 2,018 | 2,86(1) |

E_{tot} : Energie totale, E_{ins} : Energie d'insertion/un atome de nickel, d_{Ni-O} : Longueur de la liaison Ni-O, d_{Ni-Ce} : Longueur de la liaison Ni-Ce, a : Paramètre de maille.

Tableau 2 : Insertion et adsorption du nickel dans/sur les surfaces (111) et (110) dans l'approximation LDA+U.

| | | Position du nickel | E_{ins} (eV) | d_{Ni-O} (Å) | d_{Ni-Ce} (Å) |
|----------------------|---|---|----------------|-------------------|-------------------|
| Insertion du nickel | dans la surface (111) $E_{ins} = -79,369$ eV | Ternaire | 3,734 | 1,982(2) 1,875 | 2,479 |
| | | dans la surface (110) $E_{ins} = -77,596$ eV | Ternaire | 4,071 | 1,932(2) 2,012 |
| Adsorption du nickel | sur la surface (111) $E_{ads} = -79,369$ eV | Ternaire vide | 3,298 | 2,164(3) | 2,700(2) |
| | | Ternaire plein | 2,540 | 2,223(3) | 2,153(1) |
| | | Top | 3,338 | 1,76(1) | 3,341(3) |
| | sur la surface (110) $E_{ads} = -77,596$ eV | Top Ce | 0,997 | 3,508(4) | 2,812(1) |
| | | Top O | 0,506 | 2,094 (1) | 3,918(2) |
| | | Bridge1 | 4,071 | 1,932(2) | 2,813(1) |
| | | Bridge 2 | 2,788 | 1,981(2) | 2,547(2) |

E_{tot} : Energie totale, $E_{ins/ads}$: Energie d'insertion/adsorption par rapport un atome de nickel,
 d_{Ni-O} : Longueur de la liaison Ni-O, d_{Ni-Ce} : Longueur de la liaison Ni-Ce.

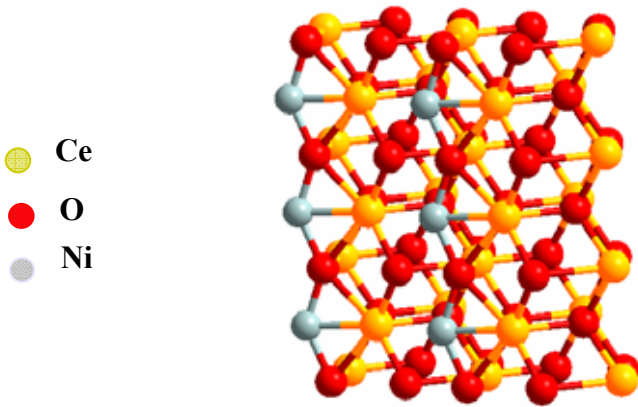


Figure 2 : Position idéale de l'atome de nickel adsorbé sur la surface (110) : position bridge oxygène obtenue par une approximation LDA+U.

3.3. Approximation GGA+3 eV

Les mêmes calculs du paragraphe précédent seront effectués mais cette fois ci en utilisant l'approximation GGA+3 eV. Nous commencerons par l'étude de l'insertion du nickel atomique dans le volume de l'oxyde de cérium, ensuite l'insertion et l'adsorption dans et sur les surfaces (111) et (110).

3.3.1. Insertion du nickel dans le volume de CeO₂

Nous avons repris les calculs GGA+3 eV pour quatre taux d'insertion $\theta = 1/4, 1/2, 3/4$ et 1. L'occupation des quatre sites correspond à un atome de nickel pour un atome de cérium ($\theta=1$). Les résultats sont montrés dans le (Tableau 3).

Tableau 3 : Résultats de l'insertion de nickel dans le volume de CeO₂

| θ | Positions du nickel | E_{tot} (eV) | E_{ins} (eV) | a_0 (Å) | d_{Ni-O} (Å) | d_{Ni-Ce} (Å) |
|----------|--|----------------|----------------|-----------|------------------------------|-----------------|
| 0 | - | -101,088 | - | 5,48 | - | - |
| 1/4 | (1/2 1/2 1/2) | -103,160 | 1,352 | 5,548 | 2,057(4) | 2,592(6) |
| 1/2 | (1/2 0 0) (1/2 1/2 1/2) | -105,793 | 1,832 | 5,649 | 2,053 | 2,822(2) |
| | | | | | 2,065(2) 2,071 2,321 | |
| 3/4 | (1/2 0 0) (1/2 1/2 1/2) (0,1/2 0) | -108,398 | 1,916 | 5,724 | 1,917 1,954 2,161(2) | 2,975 |
| 1 | (1/2 0 0) (1/2 1/2 1/2) (0,1/2 0) (0 0 1/2) | -112,442 | 2,318 | 5,801 | 1,95 1,92 2,16 2,34 | 2,981 |

E_{tot} : Energie totale, E_{ins} : Energie d'insertion/un atome de nickel, d_{Ni-O} : Longueur de la liaison Ni-O, d_{Ni-Ce} : Longueur de la liaison Ni-Ce, a : Paramètre de maille.

3.3.2. Insertion /adsorption du nickel dans et sur les surfaces de CeO₂

Une optimisation à l'aide d'un calcul LDA+U en utilisant le code VASP de l'insertion et de l'adsorption du nickel dans et sur les deux surfaces (111) et (110) donne les résultats illustrés dans le Tableau 4.

La Figure 3 représente les positions ternaire vide, ternaire plein et top d'adsorption du nickel sur la surface (111) dans le cadre d'une approximation GGA+U.

Tableau 4 : Insertion et l'adsorption du nickel dans/sur les surfaces (111) et (110) dans l'approximation GGA+U.

| | | Position du nickel | E_{ins} (eV) | d_{Ni-O} (Å) | d_{Ni-Ce} (Å) |
|----------------------|---|---|----------------|-------------------|-------------------|
| Insertion du nickel | dans la surface (111) $E_{ins} = -74,873$ eV | Ternaire | 2,725 | 2,015(2) 1,914 | 2,507 |
| | | dans la surface (110) $E_{ins} = -73,129$ eV | Ternaire | 2,897 | 2,052(2) 1,961 |
| Adsorption du nickel | sur la surface (111) $E_{ads} = -74,873$ eV | Ternaire vide | 2,235 | 2,274(3) | 2,222(2) |
| | | Ternaire plein | 2,102 | 2,210(3) | 2,773(1) |
| | | Top | 2,529 | 1,76(1) | 3,351(3) |
| | sur la surface (110) $E_{ads} = -73,129$ eV | Top Ce | 0,524 | 3,691(4) | 2,754(1) |
| | | Top O | 0,434 | 2,18(1) | 3,801(2) |
| | | Bridge1 | 3,368 | 2,00(2) | 2,781(1) |
| | | Bridge 2 | 1,87 | 1,97(2) | 2,501(2) |

E_{tot} : Energie totale, $E_{\text{ins/ads}}$: Energie d'insertion/adsorption par rapport un atome de nickel, $d_{\text{Ni-O}}$: Longueur de la liaison Ni-O, $d_{\text{Ni-Ce}}$: Longueur de la liaison Ni-Ce.

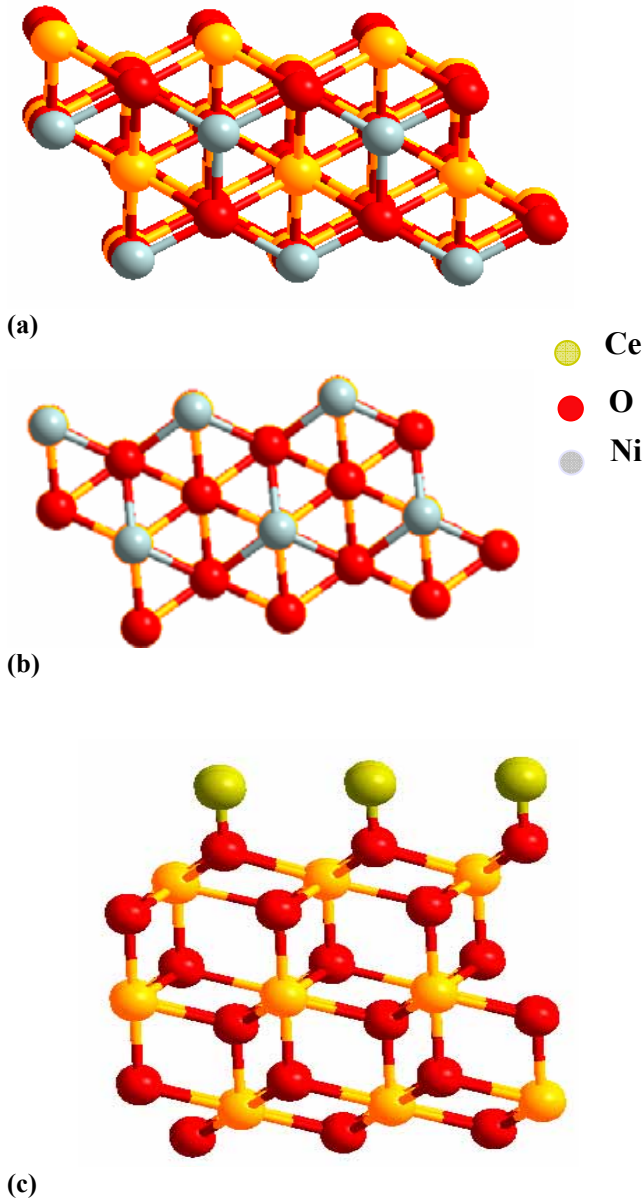


Figure 3: Adsorption du nickel sur la surface (111): (a) position ternaire vide, (b) position ternaire plein, (c) position Top, dans l'approximation GGA+U.

3.4. Comparaison des résultats

La comparaison des résultats trouvés avec les trois approximations : GGA [16], LDA+U et GGA+U permet de faire les remarques suivantes :

- ✓ La valeur du paramètre de maille est différente pour les trois approximations, la valeur la plus proche de la valeur expérimentale est celle trouvée par l'approximation LDA+5 eV

- ✓ Dans les trois approximations, une expansion du volume est observée lors de l'insertion du nickel dans le volume de l'oxyde de cérium. Elle s'accompagne d'une forte relaxation du réseau par ajout d'atomes de nickel.

- ✓ Dans les trois approximations et toujours dans le cas de l'insertion de l'atome de nickel dans le volume de CeO₂, l'insertion devient plus exothermique avec l'augmentation de la concentration du nickel. Le volume de l'oxyde de cérium a donc une grande capacité d'insertion, observable par l'expansion du paramètre de maille avec le taux d'insertion.

- ✓ Dans les trois approximations, l'atome de nickel forme le même nombre de liaisons avec les deux atomes d'oxygène et de cérium mais de longueurs différentes (mêmes liaisons mais différentes longueurs pour les trois approximations).

- ✓ La meilleure énergie d'insertion (dans le volume de CeO₂) est observée dans le cas de l'approximation LDA+5 eV (3,497 eV). Dans ce cas, la distance Ni-Ce est égale à 2,86 Å.

- ✓ La distance 2,981 Å de Ni-Ce (dans le cas de l'insertion dans le volume CeO₂) est la plus proche de la valeur expérimentale (~3Å). Elle a été trouvée par l'approximation GGA+3 eV, mais avec une énergie plus basse que celle trouvée par l'approximation LDA+5 eV (2,318 eV par l'approximation GGA+3 eV et 3,497 eV avec l'approximation LDA+5 eV).

- ✓ Concernant l'insertion dans les surfaces, la meilleure énergie est trouvée, pour les trois approximations, dans le cas où l'atome de nickel est situé dans un site ternaire dans la surface (110).

- ✓ La meilleure énergie d'insertion dans la surface (110) est obtenue par l'approximation LDA+5 eV (4,071 eV ce qui correspond à une distance Ni-Ce égale à 2,416Å).

- ✓ Concernant l'adsorption sur les surfaces, la meilleure énergie est trouvée, pour les trois approximations, dans le cas où l'atome de nickel est situé en position bridge entre deux atomes d'oxygène sur la surface (110).

En résumé, les approximations DFT+U améliorent les résultats sans intervenir sur les conclusions tirées de l'étude DFT.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié l'interaction de l'atome de nickel avec l'oxyde de cérium. Cette étude concerne aussi bien l'insertion (dans le bulk et dans les surfaces) ainsi que l'adsorption sur les deux surfaces (111) et (110).

L'idée de ce travail est bien l'application d'une nouvelle méthode de calcul qui est la théorie de la DFT+U_{eff} (U_{eff} le paramètre d'Ubbard) qui donne une meilleure description pour les propriétés du volume de l'oxyde de cérium. Nous avons appliqué les deux approximations de cette méthode (GGA et LDA). Les deux valeurs de U_{eff} sont déterminées après ajustement du paramètre de maille et de l'énergie de gap du volume de CeO₂. Nous avons trouvé que pour l'approximation du gradient généralisé GGA U_{eff} est égale à

3 eV, alors que pour l'approximation de la densité locale LDA elle est de 5 eV.

Nous avons suivi les mêmes étapes que celles que nous avons effectuées par DFT pour l'étude de l'interaction Ni-CeO₂ pour étudier l'insertion dans le bulk et dans les surfaces [16]. Les deux approximations LDA+5 eV et GGA+3 eV ont été appliquées. Nous avons obtenu les mêmes conclusions concernant les sites favorables de l'atome de nickel et le nombre de liaison. L'approximation LDA+5 eV, a permis d'obtenir des énergies plus favorables ainsi que des distances comparables à celles trouvées dans l'expérience.

En conclusion, il est clair et d'après nos calculs que pour une meilleure description de l'oxyde de cérium et ses interactions en particulier avec l'atome de nickel, l'approximation LDA+5eV est la mieux adaptée.

REFERENCES

- [1] Terribile D., Trovarelli A., de Leitenburg C., Primavera A. and Dolcetti G., Catalytic combustion of hydrocarbons with Mn and Cu-doped ceria-zirconia solid solutions. *Catalysis Today*, Volume 47, Issues 1-4, 1. (1999). 133-140.
- [2] Ozawa M., Loong C.-K., "In situ X-ray and neutron powder diffraction studies of redox behavior in CeO₂-containing oxide catalysts". *Catalysis Today*. 50. (1999). pp. 329 - 342.
- [3] Ozawa M., "Role of cerium-zirconium mixed oxides as catalysts for car pollution" *A short review Journal of Alloys and Compounds*. 275-277. (1998). 886 - 890.
- [4] Palmqvist A. E., Wirde M., Gelius U., Muhammed M., "Surfaces of doped nanophase cerium oxide catalysts". *Nanostructured Materials*. (1999). 995-1007.
- [5] Chen H., Sayari A., Adnot A., Larachi F., "Composition-activity effects of Mn-Ce-O composites on phenol catalytic oxidation". *Applied Catalysis B: Environmental*. 32. (2001). 195 - 204.
- [6] Pfau A., Schierbaum K. D., "The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO₂ surfaces: an XPS, UPS and HREELS study". *Surface Science*. 321. (1994). 71-80.
- [7] Namai Y., Fukui K.-I., Iwasawa Y., "Atom resolved noncontact atomic force microscopic observations of CeO₂ (111) surfaces with different oxidation states: surface structure and behavior of surface oxygen atoms". *J. Phys. Chem. B*, 107. (2003). 11666-11673.
- [8] Fabris S., De Gironcoli S., Baroni S., "Reply to Comment on 'Taming multiple valency with density functionals: A case study of defective ceria' ". *Phys. Rev B*. 72. (2005). 237102-237103.
- [9] Ganduglia-Pirovano. M.V, Hofmann. A, Sauer. J, "Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides : Current state of understanding and remaining challenges". *Surface Science*. 62, 6. (2007). 219-270.
- [10] Loschen C., Carrasco J., Neyman K. M., Illas F., "First-principles LDA+U and GGA+U study of cerium oxides: Dependence on the effective U parameter. *Phys. Rev. B*. 75. (2007) 0355115-0355122.
- [11] Zhou J., Mullins D. R., "Adsorption and Reaction of Formaldehyde on Thin-film Cerium Oxide" *Surface Science*. 600. (2006). 1540-1546.
- [12] Skorodumova N. V., Ahuja R., Simak S. I., Abrikosov I. A., Johansson B., Lundqvist B., "Electronic, bonding, and optical properties of CeO₂ and Ce₂O₃ from first principles". *Phys. Rev. B*. 64 (2001). 115108_1- 115108_9.
- [13] Namai Y., Fukui K.-I., Iwasawa Y., "Atom-resolved noncontact atomic force microscopic and scanning tunneling microscopic observations of the structure and dynamic behavior of CeO₂(111) surfaces", *Catal. Today* 85. (2003). 79-91.
- [14] Gates B. C., *Catalytic Chemistry*; Wiley: New York, (1992).
- [15] Henry C. R., "Surface studies of supported model catalysts". *Surf. Sci. Rep.* 31. (1998). 231-325.
- [16] Chafi Z., Keghouche N., Minot C., "DFT study of Ni-CeO₂ interaction: Adsorption and insertion". *Surface Science*. 601. (2007). 2323-2329.
- [17] Chafi Z., Keghouche N., Minot C., "Density function theoretical study of interaction of hydrogen with ceria". *Physics Procedia*. 2. (2009). 673-676.
- [18] Chafi Z., Keghouche N. et Minot C. "Etude par DFT de l'interaction nickel-oxyde de cérium". *Revue Algérienne de Physique*. 03. (2009). 88-92.
- [19] Dudarev S. L., Botton G. A., Savrasov S.Y., Humphreys C. J., and Sutton. A. P., *Phys. Rev. B*. 57. (1998). 1505-1509.
- [20] Kresse. G, Hafner. J., "Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements". *Condens. Matter*. 6. (1994). 8245-8257.
- [21] Kresse. G, Hafner. J., "Ab initio molecular dynamics for liquid metals". *Phys. Rev. B*, 47. (1993). RC 558-561.
- [22] Kresse G., Hafner J., "Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals *Phys. Rev. B*. 48. (1993). 13115-13118.
- [23] Kresse. G, Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *J. Phys. Rev. B*. 54 (1996)11169-11186.
- [24] Kresse. G, Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *J. Computat. Mat. Sci*. 6. (1996).15-50.
- [25] Perdew J. P., Chevary J. A., Vosko S. H., K. Jackson A., Pederson M. R., Singh D.J., et Fiolhais. C., "Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*. 46. (1992). 6671.
- [26] Perdew J. P., Wang Y., "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*. 45. (1992). 13244.
- [27] Chettibi. S, Wojcieszak. R, Boudjennad. E. H, Belloni. J, Bettehar. M. M, Keghouche. N., Ni-Ce intermetallic phases in CeO₂-supported nickel catalysts synthesized by γ -radiolysis *Catal. Today*. 113. (2006). 157-165.