



HAL
open science

Simulation ab initio de nano-agrégats métalliques supportés

Manuel Corral Valero

► **To cite this version:**

Manuel Corral Valero. Simulation ab initio de nano-agrégats métalliques supportés. Matériaux. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2006. Français. NNT : . tel-00091925

HAL Id: tel-00091925

<https://theses.hal.science/tel-00091925>

Submitted on 7 Sep 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre 361

N° attribué par la bibliothèque : 06ENSL0 361

THESE

en vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'École Normale Supérieure de Lyon

*spécialité : Chimie
Laboratoire de Chimie*

école doctorale de : Chimie

présentée et soutenue publiquement le 12/07/2006

par Monsieur Manuel CORRAL VALERO

Titre :

Simulation ab initio de nano-agrégats métalliques supportés

Directeur de Thèse : Philippe Sautet

*Après avis de : Monsieur Francesc ILLAS, Membre/Rapporteur
Monsieur Jean-François PAUL, Membre/Rapporteur*

Devant la Commission d'examen formée de :

*Monsieur Francesc ILLAS, Membre/Rapporteur
Monsieur Philippe MARCUS, Membre
Monsieur Jean-François PAUL, Membre/Rapporteur
Monsieur Pascal RAYBAUD, Membre
Monsieur Philippe Sautet, Membre*

Table des matières

Remerciements	7
Introduction	9
1 Contexte bibliographique	13
1.1 Les différents modèles et polymorphes d'Al ₂ O ₃	13
1.2 Influence du protocole de synthèse	15
1.3 Effet de taille	17
1.4 Effet de support	18
1.5 Hydroxylation des surfaces	23
1.6 Nucléation et morphologie de la phase supportée	24
1.7 Conclusion	25
2 Méthodologie	27
2.1 Introduction	27
2.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Électronique	30
2.3 Bases, périodicité et pseudopotentiels	34

2.4	L'optimisation de géométrie	41
2.5	La dynamique moléculaire ab initio	42
2.6	Le logiciel VASP	43
3	Le modèle d'alumine gamma	45
3.1	Le modèle du Bulk	45
3.2	Surfaces et taux d'hydroxylation	48
3.3	Conclusion	62
4	Adsorption d'un atome de Pd sur les surfaces de l'alumine	63
4.1	Introduction	63
4.2	Methods	65
4.3	Results	67
4.4	Conclusions	78
A.	Construction des Surfaces d'Énergie Potentielle (SEP)	80
B.	Analyse en dynamique moléculaire du Pd sur γ -Al ₂ O ₃ (110) hydratée	86
5	Exploration des SEP pour des agrégats polyatomiques	93
5.1	Combinaison linéaire des surfaces d'énergie potentielle	93
5.2	Calcul de la surface d'énergie potentielle de Pd ₄ / γ -Al ₂ O ₃ (100)	96
5.3	Calcul de la combinaison linéaire de surfaces d'énergie potentielle pour Pd ₄ / γ -Al ₂ O ₃ (100)	100
5.4	Détermination des sites d'adsorption par exploration explicite de la SEP	106
6	Nucleation and growth of Pd clusters and wetting of Pd particles	113

6.1	Introduction	113
6.2	Methods and models	114
6.3	Results	117
6.4	Conclusions	134
7	Adsorption of CO and C₂H₄ in Pd₄ supported clusters	137
7.1	Introduction	137
7.2	Methods	138
7.3	Structure and energetics of CO and C ₂ H ₄ adsorption on Pd ₄ clusters .	139
7.4	Quantum Chemical Analysis of the Metal-Support Interactions	153
7.5	Conclusions	171
8	Recherches en cours et perspectives	173
	Conclusion	179
	Bibliographie	181

Toute thèse est le reflet du thésard qui l'écrit, de ses directeurs de thèse et d'un environnement de travail particulier. Pendant ces trois années, j'ai travaillé dans deux grandes équipes. La page dédiée aux remerciements doit forcément être longue.

J'aimerais remercier les personnes que j'ai rencontrées au Laboratoire de Chimie de l'ENS-Lyon. En particulier, Stéphanie Badiou et Christian Melkonian, qui m'ont beaucoup aidé à ne pas désespérer et à ne pas me lever tôt le matin pour rien.

Les effets spéciaux de cette thèse n'auraient pas été possibles sans l'aide inestimable de Paul Fleurat-Lessard et de Vincent Krakoviack, les agents du bureau 007 qui, au service de sa majesté, aident tous les thésards du labo.

Marie-Laure Bocquet me fournissait des articles et la drogue la plus importante pour réaliser une thèse, du café. Vincent Robert et David Loffreda étaient deux sources inépuisables d'idées et de conseils. Tous les trois m'ont beaucoup aidé à orienter le pendant et l'après-thèse.

Et que dire de Françoise Delbecq, notre chef d'équipe ! Grâce à sa touche personnelle d'informalité elle a fait en sorte que toutes nos réunions de groupe soient compatibles avec mon agenda. Merci.

Je voudrais remercier d'une manière générale aux thésards et non permanents du labo, Céline, Jérôme, Hervé, Julien, Olivier, Shuangliang, Samir, Sabri, Rafael, Santiago David, Anna, María Àngels, Tomás ... Un ensemble changeant mais néanmoins uni et combien animé !

À l'IFP, j'ai eu le plaisir de travailler avec les membres du Département de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire : Aurélie Wender, Emmanuel Krebs, Theodor de Bruin, Philippe Ungeger et Hervé Toulhoat. Je tiens à remercier Hervé Toulhoat pour ses corrections des manuscrits préliminaires de la thèse (la fameuse mi-thèse de l'IFP) et le soin avec lequel il organise les activités du Collègue Doctoral de l'IFP.

Un grand merci à mon promoteur IFP, Pascal Raybaud. Tout le long de ces trois années il a été présent et à l'écoute de mes problèmes.

Last but not least, je remercie mon directeur de thèse, Philippe Sautet, qui m'a alloué un créneau hebdomadaire dans son serré *palm* et qui m'a accompagné tout le long de ce travail. Cette thèse aura constitué un tout petit pas pour l'avancée de sa carrière, mais un grand pas pour l'avancée de la mienne.

Introduction

Ce manuscrit rapport présente les travaux d'une thèse portant sur la modélisation moléculaire *ab initio* d'un catalyseur hétérogène constitué d'un nanoagrégat métallique de palladium sur l'alumine. Ce travail a été réalisé dans le cadre de la Division de Chimie et Physico-Chimie Appliquées à l'Institut Français du Pétrole et du Laboratoire de Chimie, UMR CNRS-ENS Lyon.

En catalyse hétérogène, les catalyseurs sont des matériaux solides permettant d'induire deux effets sur un processus chimique réactionnel : une accélération de la vitesse de réaction et une modification de la sélectivité. En effet, l'interaction des réactifs avec le catalyseur réduit les énergies d'activation des éventuelles étapes élémentaires du processus chimique et favorise la formation de certains intermédiaires réactionnels. Les catalyseurs hétérogènes sont majoritairement supportés. Un intérêt de l'utilisation d'un support est de permettre la dispersion de la phase active métallique afin de maximiser le nombre de sites catalytiques exposés pour une quantité de phase active donnée. La maximisation de la dispersion de la phase métallique, tout en maintenant une activité intrinsèque élevée par site, est l'un des enjeux principaux de la catalyse. Un second est de modifier les propriétés de l'agrégat catalytique par interaction avec le support.

La dispersion d'une phase métallique relie le nombre de sites actifs exposés en surface et le nombre total d'atomes. Plus grande est la dispersion, plus grand est le nombre de sites participants à la réaction. Étant donné le prix des métaux employés¹ dans la catalyse, il y a intérêt à ce qu'ils soient aussi dispersés que possible sur le support tout en gardant leur caractère métallique. La distribution de métaux en surface du support peut varier en fonction des paramètres de synthèse employés (pH, agent d'imprégnation, température de traitement) et des surfaces exposées par le support (taux d'hydroxylation, sites acides ou basiques). Le processus de synthèse d'un catalyseur industriel, une fois le support préparé, se déroule en plusieurs étapes : imprégnation, séchage, calcination et réduction. L'imprégnation peut se faire par échange chimique en mi-

¹Le prix actuel du Pd est d'environ 7.500 eur/Kg et celui du Pt 23.300 eur/Kg. Pour plus de renseignements, consultez le site <http://www.kitco.com/market>.

lieux aqueux entre les espèces en surface et un agent chimique précurseur de type acétylacéonate $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ou nitrite $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Elle peut également se faire par vaporisation. L'élimination de l'eau présente dans les pores se fait par séchage à 120-150 °C et calcination à température variable (200-350 °C) selon la nature du précurseur employé. Finalement, la phase métallique est réduite en présence d'hydrogène à température variable (200-350 °C). Il est toujours très difficile de décrire avec précision la nature de l'interaction métal support dans le catalyseur après toutes ces étapes. Cela s'explique par le fait qu'il n'y a pas de données précises sur les sites préférentiels d'absorption en surface et que la distribution et la forme des agrégats métalliques adsorbés n'est pas exactement connue. Ces informations se situent au delà des limites de résolution des techniques de caractérisation physique (EXAFS, XPS, STM, etc). Cependant, nous disposons de données utiles pour ajuster un modèle théorique. Le modèle que nous allons constituer dans ce travail prendra comme référence les catalyseurs en mode opératoire, c'est à dire, nous allons comparer notre résultat avec les travaux expérimentaux concernant la structure et l'activité du catalyseur à l'issue de l'étape de réduction. En suivant cette approche, nous étudierons donc les propriétés du métal supporté dans son état final. Nous ne préoccuperons donc pas d'explorer les étapes de synthèse dans ce travail.

Le support employé dans le cadre notre étude est de type alumine, qui est utilisé majoritairement dans l'industrie du raffinage. Celle-ci est une alumine de transition de type delta ou gamma métastable par rapport à l'alumine alpha, le polymorphe thermodynamiquement stable. Elle présente une surface spécifique élevée (200-240 m^2/g) et des propriétés acido-basiques qui peuvent être contrôlées par l'ajout de chlore ou sodium. La texture est contrôlée lors du processus de synthèse. Le matériau résultant a une bonne résistance thermique et tenue mécanique dans les conditions de haute température et pression des réacteurs des raffineries industrielles. En revanche, sa forte porosité et sa faible cristallinité rendent l'interprétation des études expérimentales difficile, comme nous le verrons par la suite. La simulation moléculaire est donc devenu un outil indispensable pour la compréhension des phénomènes à l'échelle atomique sur ces supports.

Le palladium allié avec d'autres métaux est couramment utilisé sur un support d'alumina gamma dans le reformage catalytique ; l'alumine possède des sites acides et le métal active les liaisons C-H et H-H contribuant ainsi aux réactions d'aromatisation et d'isomérisation. Le palladium dispersé sur alumine delta, polymorphe de l'alumine issu de la condensation par oxolation de l'alumine gamma, est utilisé en hydrogénation sélective des oléfines. L'activité du catalyseur est susceptible de dépendre de la nature de l'interaction métal-support. Cette interaction, conditionnée par les sites présents en surface du support (sites de Lewis, groupes hydroxyles, ...) influence la dispersion du métal, la taille et forme géométrique des clusters adsorbés sur le support et leurs propriétés électroniques. L'étude théorique des propriétés acido-basiques de l'alumine gamma a fait l'objet d'une thèse antérieure. Les résultats de cette thèse constitueront

le point de départ de notre étude. L'enjeu de nos recherches est d'étudier dans quelle mesure l'interaction des particules de palladium avec l'alumine modifie sa dispersion et la réactivité du catalyseur. Pour cela, nous allons d'abord constituer un modèle de la phase métallique supportée en vue de l'utiliser pour étudier la nature de l'interaction métal-support et son influence sur les propriétés électroniques, énergétiques et morphologiques de la particule métallique.

Le rapport est organisé de la façon suivante : le chapitre 1 donne un aperçu des travaux publiés dans le domaine pour montrer le contexte dans lequel se déroule nos recherches. Le chapitre 2 présente les méthodes de calcul que nous avons employées. Dans le chapitre 3 nous présentons le modèle de l'alumine- γ utilisé. Les résultats de nos travaux sont exposés dans les chapitres 4-7. Pour des raisons d'ordre pratique, les résultats que nous avons publiés ou en cours de soumission sont exposés en anglais.

Dans ce projet, nous avons dédié une partie de nos recherches à la nucléation des particules métalliques sur l'alumine. Le chapitre 4 aborde ce sujet d'un point de vue cinétique alors que le chapitre 6 le fait d'un point de vue thermodynamique. Les résultats de cette partie de nos travaux montrent l'influence de l'interaction métal-support, de l'hydratation des surfaces et du taux de recouvrement du métal sur le processus de nucléation. Etant donné l'anisotropie des surfaces de l'alumine, l'exploration de l'espace conformationnel d'un agrégat supporté est difficile. Nous avons effectué des recherches afin de faciliter cette tâche. Ces résultats feront l'objet du chapitre 5. Finalement, dans le chapitre 7 nous avons étudié l'influence de l'interaction métal-support sur l'adsorption de petites molécules organiques : le monoxyde de carbone et l'éthylène. Enfin, la conclusion de ce rapport tentera de dégager les concepts principaux sur l'interaction Pd/ γ -Al₂O₃ en vue de proposer de perspectives futures.

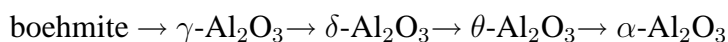
Chapitre 1

Contexte bibliographique

La synthèse contrôlée des catalyseurs métal/alumine- γ est l'un des enjeux majeurs de la recherche menée à l'Institut Français du Pétrole. Cette thèse s'inscrit dans une longue série de travaux de l'Institut dont le but est, à court terme, de contribuer à l'amélioration de la compréhension des catalyseurs industriels et, à plus long terme, la synthèse de nouveaux catalyseurs. Le support oxyde étant au coeur du sujet, des nombreux travaux ont été réalisés dans le but de caractériser ces propriétés catalytiques et de définir un modèle atomistique réaliste de ces surfaces. Ce modèle est présenté dans le chapitre 3. Dans ce qui suit, nous présentons des travaux concernant l'étude de nano-agrégats supportés qui ont inspirés nos travaux de recherche. Nous les avons classifiés, selon l'objet de l'étude, en plusieurs sections.

1.1 Les différents modèles et polymorphes d' Al_2O_3

Avant d'aborder les travaux sur les nano-agrégats supportés, il est nécessaire de signaler qu'il existe souvent une ambiguïté dans les structures appelées $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans les travaux de la littérature en science des surfaces. La calcination de la boehmite donne lieu à la formation de l'alumine alpha ou corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Cette transition passe par plusieurs autres polymorphes métastables. C'est une série de transformations topotactiques qui dépendent de la température, du pH et du taux d'hydroxylation des surfaces du précurseur initial. Parmi ces structures métastables se trouve l'alumine gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) :



Dans la boehmite, les aluminiums sont en coordination octaédrique et les oxygènes forment un sous-réseau cubique faces centrées [1, 2]. La cellule élémentaire présente des lamelles Al-O-Al le long des directions a et b dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogène le long de la direction c (voir les illustrations et les explications des références [3, 4]). Au cours de la transition boehmite $\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, les groupes hydroxyles se condensent en libèrent des molécules d'eau et une fraction des atomes des aluminiums migrent vers des sites tétraédriques (désormais appelées dans le texte Al_{Td}). Le sous-réseau d'oxygène garde son arrangement en cfc pendant toute la série de transformations à l'exception de la dernière transition, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, où leur empilement prend la forme d'un réseau hcp. Le taux d'aluminium en coordination tétraédrique varie le long de la série (tableau 1.1), sauf pour la transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui consiste au frittage par oxolation de la face (110) de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Pour les autres cas, la diffusion de ces atomes dans les sous-réseaux d'oxygènes pourrait être la cause des barrières d'activation des transformations. De ce fait, plusieurs distributions d'aluminium en coordination tétraédrique peuvent être assignées à une même phase. Dans l'alumine finale, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, tous les aluminiums occupent des sites en coordination octaédrique.

Phase	% Al_{Td}	% Al_{Oh}
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	32	68
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	33	67
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	39	61

TAB. 1.1 – Taux de Al_{Td} d'après des résultats en RMN ^{27}Al (page 1626 de ref. [3]).

Les spectres de diffraction X (DRX) des alumines de transition sont difficiles à interpréter précisément en raison du désordre du sous-réseau d'aluminiums tétraédriques. Les pics correspondant aux plans contenant les oxygènes se distinguent nettement alors que ceux des aluminiums sont plus diffus. Des mesures en RMN ^{27}Al ont permis de déterminer que le taux d'aluminiums tétraédriques de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ varie entre un 20 et un 31% [5, 6]. La structure de cette alumine est souvent assimilée à celle de la spinelle lacunaire AB_2O_4 (aussi évoquée comme la structure de MgAl_2O_4) [7] : un réseaux cfc d'oxygènes où les Al_{Td} et les Al_{Oh} sont sur des interstices et où il y a des lacunes mais la stoechiométrie proposée par cette étude, $\square_{0,33}\text{Al}_{2,67}\text{O}_4$, ne correspond pas avec celle de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Le modèle de l'alumine gamma créée à l'IFP est issu de la condensation topotactique de la boehmite. Des calculs ab initio, à pH neutre (ZPC), sur la condensation de la boehmite en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, montrent une maille avec une structure différente [8] de celle de la spinelle lacunaire, en bon accord avec les résultats DRX et en RMN et qui possède la stoechiométrie correcte. Dans cette maille 25% des aluminiums sont en coordination tétraédrique. Ce modèle, exposé dans le chapitre 3, a été repri dans les travaux de thèse de M. Digne [9] pour déterminer les taux d'hydroxylation [10] des

surfaces spécifiques et ses propriétés catalytiques. Les travaux de Digne ont été validés par l'expérience (images MET [11] de la morphologie et spectroscopie IR des hydroxyles en surface [12, 13]) et constituent le point de départ des structures que l'on utilisera dans nos travaux de recherche.

Dans la littérature expérimentale, il est souvent fait mention d' Al_2O_3 sans spécifier le polymorphe utilisé ce qui limite la portée des résultats avancés. Comme le montre la revue récente de P. Euzen *et al.* [3], les propriétés acido-basiques ou texturales de chaque type d'alumine conditionnent leur utilisation comme supports de catalyseurs industriels pour une application donnée. Toutefois, la représentation du catalyseur industriel, par des modèles expérimentaux ou théoriques, est incontournable lorsqu'il s'agit de caractériser les effets de surface avec des techniques de microscopie électronique, infrarouge, STM, TDP ou par modélisation *ab initio*. Une revue publiée par Gunter et Niemantsverdriet [14] montre les différents modèles utilisés pour l'étude des propriétés des surfaces. Ces structures approchées peuvent être des supports sphériques ou des films minces. Dans notre cas, le fait que $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ soit en plus un matériel isolant présente des difficultés supplémentaires pour les techniques d'imagerie électroniques (STM) et il doit souvent être utilisé des films minces sur des supports conducteurs. De nombreux travaux expérimentaux utilisent des films synthétisés par oxydation de NiAl(110) ou oxydation de films d'aluminium. Cependant, une publication récente signale que la structure atomistique et les propriétés des surfaces $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ sont très différentes des polymorphes traditionnels l'alumine [15].

Dans le domaine théorique beaucoup d'études ont été menées sur le support $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et MgO du fait qu'il n'y a pas d'ambiguïté sur sa structure. Pour les études théoriques, le modèle couramment utilisé de l'alumine- γ est la structure spinelle.

Toutes ces approches de science de surfaces contenant certaines hypothèses restrictives servent de point de comparaison à nos travaux théoriques avant extrapolation aux cas de catalyseurs réels. Il s'agira donc d'être prudent vis à vis des conclusions et interprétations tirées à partir des modèles aussi bien théoriques qu'expérimentaux, dans le cas où la nature du polymorphe n'est pas parfaitement connue.

1.2 Influence du protocole de synthèse et du polymorphe d'alumine

Les travaux récents de la thèse de M. Benkhaled [16] étudient les propriétés électroniques et la réactivité des particules hyperdispersées de Pd supportées sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. La voie de synthèse par imprégnation d'un complexe $\text{Pd}(\text{NO}_2)_4^{2-}$, est suivie

des étapes de séchage puis de réduction à 200 °C. À l'issue de cette dernière, le métal se trouve sous forme réduite Pd⁰. Le polymorphe δ -Al₂O₃ est aussi pris en compte puisqu'il est issu de la condensation par oxolation de la face (110) de l'alumine- γ (voir plus haut). Les échantillons du polymorphe δ présentent une surface spécifique (130 m²/g) inférieure à celle du polymorphe γ (200 m²/g).

Dans les catalyseurs hétérogènes, la dispersion est une mesure du nombre de sites d'adsorption disponibles par rapport à la quantité de métal déposée. Dans les travaux de Benkhaled, la dispersion du Pd sur les supports a été mesurée par adsorption de CO et la taille des clusters par spectroscopie MET (tableau 1.2).

Support	% poids Pd	dispersion (%)
γ -Al ₂ O ₃	0.093 → 0.296	91 → 100
δ -Al ₂ O ₃	0.079 → 0.420	96 → 100

TAB. 1.2 – Caractéristiques des catalyseurs Pd/Al₂O₃ d'après [16].

Support	Nature de voisins	Nbre de voisins	Distances (Å)	Taille estimée (Å)
γ -Al ₂ O ₃	Pd	5.6-5.9	2.74-2.76	7.5-7.9
δ -Al ₂ O ₃	Pd	4.9-5.3	2.69-2.75	6.8-7.1

TAB. 1.3 – Caractérisation par EXAFS de catalyseurs étudiés dans les travaux de M. Benkhaled [16].

La caractérisation en EXAFS de ces catalyseurs a permis de déterminer les espèces qui sont au voisinage de la sphère du Pd (tableau 1.3). Aucun atome d'oxygène du support n'a été mis en évidence pour les échantillons calcinés et réduits à 200°C ce qui traduirait une faible interaction de Pd avec le support. Par ailleurs, les tailles étudiées en EXAFS conduisent à des modèles d'agrégats contenant entre 10 et 15 atomes de Pd. Ces nano-agrégats ont de propriétés bien différentes de celle du Pd massif. Ceci est connu par le nom d'*effet taille* et sera décrit plus bas. Néanmoins, dans les échantillons δ -Al₂O₃ calcinés à plus haute température (450°C), l'analyse EXAFS révèle la présence de liaisons Pd-O susceptibles de modifier l'activité finale.

L'état électronique des catalyseurs a également été caractérisé par spectroscopie XPS et par chimisorption de CO en IR. Les énergies de liaison des échantillons avant l'étape de réduction, mesurées par rapport à l'état 3d^{5/2} du Pd, sont comparables à celle de la liaison Pd-O (337 eV). Elle diminue d'environ 1 eV après réduction. Cette diminution est légèrement plus grande lorsqu'on augmente la densité de particules métalliques : il s'agit donc d'un état dont l'énergie de liaison est plus près du Pd massif (335,2 eV). De plus, la fréquence de vibration du CO adsorbé augmente avec la densité de particules adsorbées. Il semble se dégager des études XPS et IR du CO qu'aucune influence du type d'alumine (δ ou γ) ne se manifeste. L'interprétation de

ce résultat reste ouverte. Par contre, pour des températures de calcination de 450 °C, le XPS révèle des énergies de liaison plus élevées ce qui traduit la modification des propriétés électroniques. Toutefois, sachant que les cristallites de δ -Al₂O₃ résultent du frittage des faces (110) de l'alumine- γ (voir [3]), la simulation *ab initio* de l'interaction du Pd avec les faces (100) et (110) de la γ -Al₂O₃ permettra d'explorer si des différences sensibles sont observées au niveau électronique. À ce niveau, il est donc crucial de considérer l'état correct d'hydroxylation des surfaces considérées dépendent des températures de traitement subies par l'échantillon.

Du point de vue de l'activité en hydrogénation (butadiène ou butène) et pour de faibles densités de particules métalliques, les particules supportées sur γ -Al₂O₃ présentent un turnover supérieur à δ -Al₂O₃. L'interprétation proposée est basée sur la diffusion de l'hydrogène. Cependant, on ne peut exclure que les modes d'adsorption des réactifs puissent dépendre du support. À nouveau, l'étude des 2 faces (100) et (110) de l'alumine sera cruciale pour explorer ces effets.

1.3 Effet de taille

D'une manière générale, il est difficile de découpler expérimentalement effets de taille et effets de support. Plus la taille est petite, plus l'interaction avec le support est forte. L'activité électronique des sites d'une surface métallique varie selon le nombre de coordination des atomes en surface qui dépend à son tour de la surface exposée [17, 18]. De plus, il existe des larges fluctuations dans les propriétés physico-chimiques en fonction de la taille pour les particules inférieures à 30 atomes [19, 20]. Ce phénomène est référencé par le nom d'*effet taille*.

Il est connu expérimentalement que la taille des particules métalliques a un effet sur la chisorption du CO. Des mesures de thermodésorption de CO sur des particules de Pd supportées sur MgO [21] et de calorimétrie pour des particules supportées sur TiO₂, SiO₂ et Al₂O₃ [22] montrent une augmentation de l'énergie d'adsorption lorsque la taille des particules est inférieure à 3 nm. L'effet du support vis à vis de l'effet de taille semble être du second ordre dans l'adsorption du CO selon ce études. De même, les travaux de thèse de M. Benkhaled [16] semblent confirmer que le type de support γ -Al₂O₃ ou δ -Al₂O₃ n'a que peu d'influence sur les évolutions de la fréquence d'élongation du CO adsorbé en mode linéaire.

La taille a aussi des effets sur les propriétés catalytiques. Par exemple, Boitiaux *et al.* ont montré que le turnover de certaines réactions d'hydrogénation diminue pour les petites tailles de particules de Pd/Al₂O₃ [23].

Une récente étude portant sur l'adsorption de l'éthylène sur Pd/Al₂O₃/NiAl(110) [24] montre que la taille de l'agrégat est susceptible d'influencer le mode d'adsorption de l'éthylène. Le mode π peu être observé pour des petites tailles, tandis que le mode di- σ est préféré pour de plus gros agrégats.

1.4 Effet de support

1.4.1 Études expérimentales

Les interactions entre le métal adsorbé et le support jouent une influence sur la réactivité des espèces adsorbées sur le catalyseur comme le montre la référence [25]. Dans cet article on étudie l'influence du support sur l'hydrogénation du propène sur Ir₄. Le propène est plus fortement adsorbé et plus rapidement hydrogéné sur Ir₄/Al₂O₃ que sur Ir₄/MgO. D'après les auteurs, il est possible de faire varier les propriétés catalytiques d'un couple métal/support d'autant plus que les clusters adsorbés sont petits.

1.4.2 Études théoriques

a) Alumine- α

Il existe quelques travaux théoriques sur l'interaction métal-support dans la littérature. Le groupe d'Illas et Gomes, à l'Université de Barcelone, a publié une série d'articles sur l'interaction du Pd avec la surface (0001) α -Al₂O₃. Dans une première étude [26], les auteurs ont échantillonné plusieurs sites de la surface avec un atome de Pd. Comme modèle de complexe métal-oxyde ils ont choisi une cellule périodique, étudiée avec la fonctionnelle PW91, et un agrégat avec cette même fonctionnelle et la fonctionnelle hybride B3LYP. Les fonctionnelles hybrides ne peuvent être utilisées que sur des calculs moléculaires non périodiques en raison des difficultés d'implémentation qu'elles présentent sur les calculs en ondes planes. Les comparaisons entre le modèle périodique et l'agrégat (en utilisant la même fonctionnelle) montrent que la surface périodique tient mieux compte des effets de relaxation du support. Cependant, la cohérence entre les deux modèles est bonne. L'interaction du métal avec la surface est faible et la fonctionnelle PW91 tend à la surestimer par rapport à B3LYP. Les sites de plus forte interaction se trouvent localisés sur les oxygènes. En même temps, les projections de densité électronique sur les atomes en surface montrent qu'il y a un transfert de charge du Pd vers l'aluminium par l'intermédiaire d'une redistribution de la densité électronique des oxygènes. Ce transfert de charge implique la relaxa-

tion de la position des aluminiums de la première couche de la surface et cet effet est frustré si le Pd se trouve sur un site aluminium. Dans un autre article, les énergies d'interaction de deux agrégats, Pd₃ et Pd₄ sur α -Al₂O₃(0001), est calculée [27]. Des calculs préliminaires sur les agrégats métalliques isolés en mode couche ouverte et couche fermée ont permis aux auteurs de conclure que l'effet du spin sur les résultats est négligeable. Ces calculs montrent que la cohésion entre atomes de Pd dans ces systèmes est faible et que le agrégats peuvent être déformés facilement. L'énergie d'adsorption de Pd₃ est légèrement plus faible que celle de Pd₄ (figures 1.1 et 1.2). D'après les auteurs, cela suggère que la nucléation en 3D est concurrentielle de celle en 2D. De plus, ils signalent qu'il n'est pas possible de déterminer quels sont les sites d'adsorption préférentiels pour ces agrégats, autrement dit, l'énergie d'interaction des agrégats métalliques avec la surface ne varie pas beaucoup dans les différents sites de la surface. Finalement, ils n'ont pas observé de transfert de charge entre les particules métalliques et la surface contrairement au cas des atomes isolés.

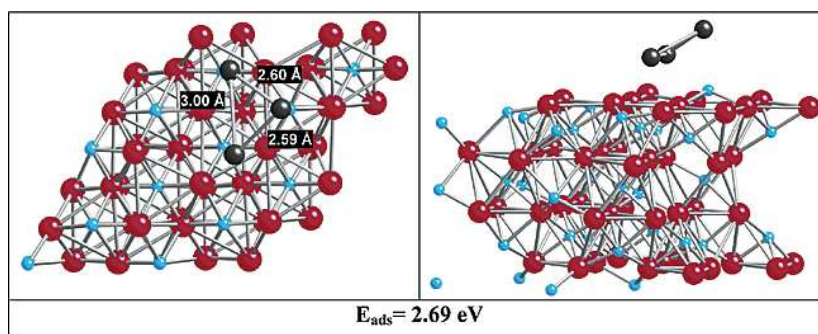


FIG. 1.1 – Agrégats de Pd₃ sur la surface (0001) α -Al₂O₃ [27].

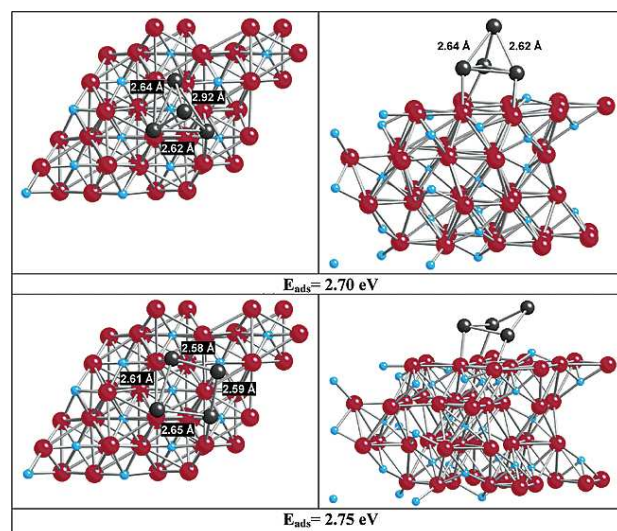


FIG. 1.2 – Agrégats de Pd₄ sur la surface (0001) α -Al₂O₃ [27].

Le group de Nørskov a également étudié la surface $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ en interaction avec le Pd. Dans la référence [28] l'interaction de ce métal avec les marches du support est étudiée. Des expériences en STM [29] montrent que le métal se distribue le long de structures linéaires dans les défauts et les marches de l'oxyde. Cela ne peut être simulé que dans des cellules (1x1) de la maille élémentaire, et il est nécessaire de prendre au moins une cellule (2x2) pour simuler le phénomène. Les marches riches en oxygène constituent les sites de plus forte interaction avec le métal (-1.5 eV/atom calculé avec la fonctionnelle PW91). L'interaction de dimères et de trimères de Pd avec les marches a également été simulé. Des densités d'états électroniques projetées sur le Pd montrent qu'en augmentant la taille des particules métalliques, il y a une plus forte délocalisation des électrons d due à un effet d'hybridation avec les états s du métal.

b) Alumine- γ

Márquez et Sanz ont publié un article sur l'interaction du Pd avec la surface (110) de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec une approche périodique et la fonctionnelle PW91 [30]. Le modèle d'alumine gamma employée par les auteurs est la structure spinelle : les aluminiums tétraédriques et octaédriques se trouvent dans les interstices du sous-réseaux cfc des oxygènes. L'interaction la plus forte se trouve sur les aluminiums tétraédriques et a une valeur de -3.81 eV. L'interaction Pd-O surfacique est plus faible, de l'ordre de -2 eV. Cependant, en regardant la surface que les auteurs montrent dans leur publication, nous pouvons observer que les aluminiums qu'ils sont classifiés comme tétraédriques pourraient être considérés comme des aluminiums tri-coordinnés issus des aluminiums tétraédriques du bulk. Comme les auteurs le signalent, le site de plus forte interaction se trouve entre deux aluminiums (selon leur classification) tétraédriques (voir la figure 1.3 et le tableau 1.4 pour plus de détails).

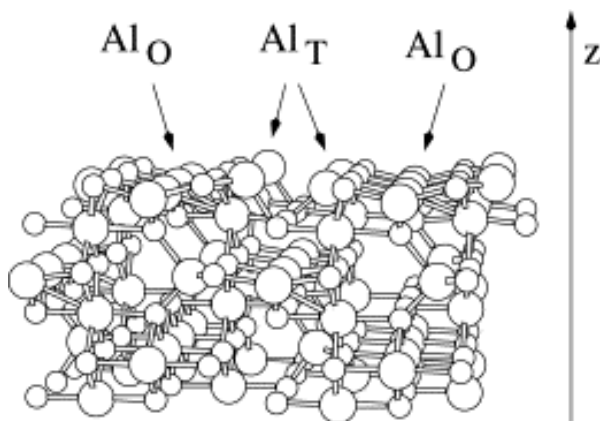


FIG. 1.3 – Structure de l'alumine gamma employée dans la référence [30].

	Al _T		Al _O		O	
	top	bridge	top	bridge	top	bridge
r _F	2.316	2.342	2.383	2.579	2.122	2.410
	2.445	3.104			2.140	2.530
E _F	-3.120	-3.220	-1.460	-1.550	-1.380	-1.430
	2.90				1.640	1.680
r _R	2.316	2.449	2.308	2.468	2.172	2.395
	2.367	2.521			2.290	2.780
E _R	-3.270	-3.810	-2.740	-3.090	-1.810	-1.650
	3.400				2.290	2.160

TAB. 1.4 – Énergies d’adhésion du Pd sur l’alumine gamma selon la référence [30] : r_F est la distance à l’atome le plus proche et E_F l’énergie d’adsorption associé au site en eV sans relaxation de surface ; r_R et E_R sont leur équivalents avec realaxation de surface.

c) Autres modèles d’alumine

Le groupe de Jennison et Bogicevic a beaucoup publié dans le domaine. Cette équipe a choisi d’utiliser la fonctionnelle LDA dans leurs calculs parce-que d’après eux les énergies calculés avec cette fonctionnelle sont plus près des valeurs expérimentales. Dans l’un de ces travaux, un modèle d’alumine comparable à celui utilisé dans les publications expérimentales obtenu par oxydation de Al(111) [31] a été construit. D’après les auteurs, le modèle employé par les expérimentateurs est plus proche de la κ -Al₂O₃ que de la phase γ de l’oxyde. Leur résultats montrent que les atomes de Pd ont une plus forte affinité pour les sites Al en surface que pour les sites O, ce qui semble en accord avec les expériences sur des films obtenus par oxydation de Al(111). Ce modèle d’alumine a été repris pour étudier les variations de l’interaction métal-oxyde pour plusieurs éléments du tableau périodique [32] (tableau 1.5 et figure 1.4). Les énergies d’adhésion des métaux à faible recouvrement de surfaces se corrélient avec leur rayon ionique ce qui signifie que l’interaction métal-surface aurait un caractère plutôt ionique. Quand le recouvrement augmente, l’interaction avec l’oxyde diminue et les auteurs ont remarqué que, indépendamment de l’adsorbat, il y a une polarisation latérale du métal à l’origine de cet effet. Les énergies d’adhésion calculés dans cet article sont utilisées pour faire une estimation de la mouillabilité des métaux considérés. Ce dernier point montre que le Pd n’est pas capable de mouiller la surface de l’oxyde.

La même équipe a proposé dans un article [33] où, après comparaison des densités électroniques PW91 et LDA, une correction aux énergies DFT pour diminuer l’écart entre les résultats théoriques et expérimentaux sur les énergies d’adhésion.

	$\Theta=1/3$				$\Theta=2/3$			$\Theta=1$			ϵ	F	q
	Al ₀	Al ₁	O	H	Al	O	H	Al	O	H			
Li	6.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.08	1.0	+1
K	3.6	2.4	2.4	-	-	-	-	-	-	-	1.64	0.8	+1
Y	6.9	5.2	4.2	-	3.2	2.4	2.9	2.6	1.7	1.6	1.25	1.3	+3
Nb	6.5	4.9	3.8	-	2.1	2.6	2.4	1.3	1.9	1.2	1.02	1.6	+2
Ru	5.3	3.6	2.8	-	1.5	1.9	1.3	0.9	1.4	0.6	0.94	2.2	+1
Pd	3.2	1.8	1.9	-	1.2	1.2	1.0	0.7	0.7	0.5	0.96	2.2	+1
Pt	3.3	1.9	2.6	-	1.3	1.0	0.6	0.6	0.4	0.3	0.97	2.2	+1
Cu	4.6	2.3	2.2	-	1.5	1.4	0.8	0.9	0.6	-	0.90	1.9	+1
Ag	3.1	1.7	1.6	-	1.0	0.8	0.8	0.6	0.5	0.4	1.01	1.9	+1
Au	2.3	1.1	1.4	-	0.7	0.5	0.5	0.4	0.3	0.3	1.02	2.4	+1
Al	5.9	3.7	3.6	-	2.2	2.1	1.6	1.6	1.8	1.1	1.00	1.5	+3

TAB. 1.5 – Évolution des énergies d'interaction des métaux en fonction de leur rayon métallique (ϵ), électronegativité de Pauling (F), charge (q) et taux de couverture (Θ) de la surface exposée [32]. Le rayon atomique est normalisé par rapport à celui du Al³⁺ (1,43Å).

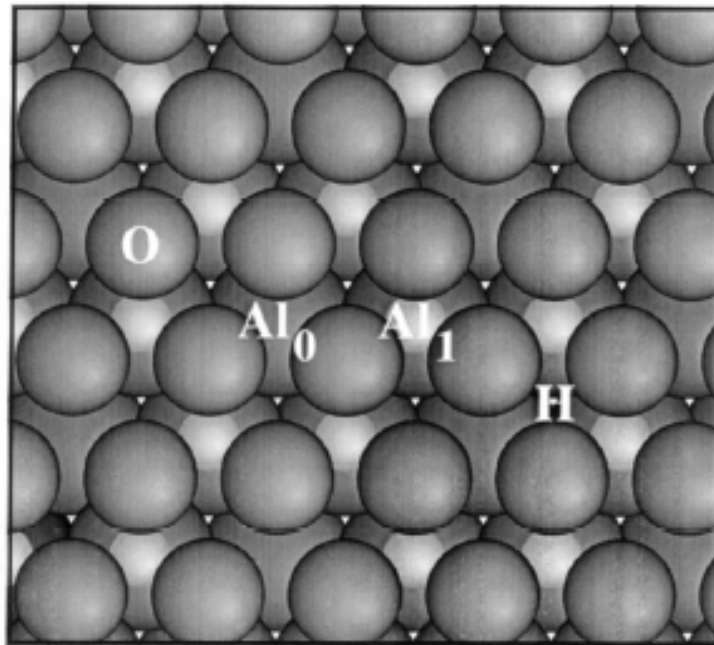


FIG. 1.4 – Schéma de la surface employée dans [32]. O correspond à un oxygène, Al₁ est un site où un aluminium est en coordination avec trois oxygènes de la première couche, H correspond à un aluminium de la deuxième couche en coordination avec trois oxygènes de la première et Al₀ à un site entouré de trois atomes d'oxygène de la première couche.

1.5 Hydroxylation des surfaces

L'hydratation des surfaces peut avoir des conséquences sur la nucléation de la phase métallique et sa réactivité. Freund et collaborateurs ont montré qu'à quantité égale de métal déposé on obtient une plus grande dispersion sur les surfaces hydroxylées [34, 35] (figure 1.5).

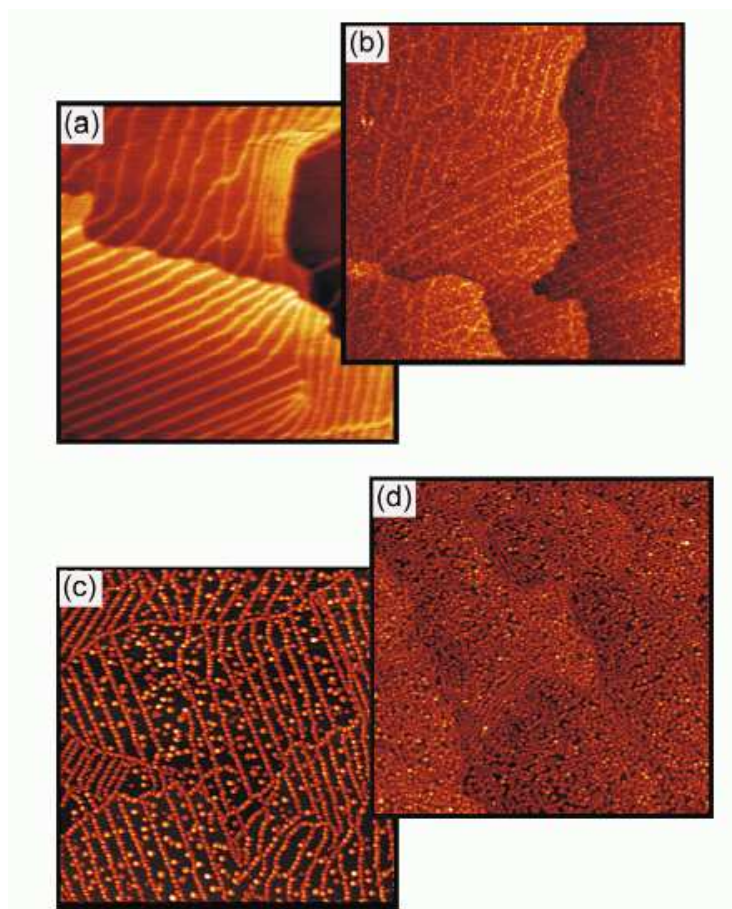


FIG. 1.5 – Influence du taux d'hydroxylation sur la déposition de Rh sur une alumina : a) Surface nue, b) Après dépôt d'une couche de 0,1 Å de Rh à 90 K, c) Après dépôt d'une couche de 2 Å de Rh à 300 K, d) Après dépôt d'une couche de 2 Å de Rh à 300 K dans une surface hydratée [34].

Dans une autre étude il est mis en évidence que le mode de croissance du Co sur α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ non hydratée est 3D tandis que, sur cette même surface mais en présence de l'eau, le mode de croissance devient 2D [36]. De plus, l'hydratation peut également avoir des conséquences sur la réactivité des catalyseurs comme le montrent des travaux sur l'oxydation du méthane [37, 38].

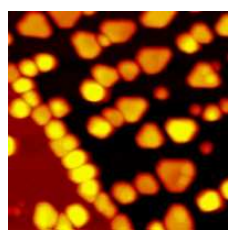
1.6 Nucléation et morphologie de la phase supportée

Étant donné que la taille des particules supportées a une influence sur la réactivité du catalyseur finale, une partie des travaux de recherche dans le domaine de la catalyse hétérogène cherchent à caractériser la nucléation et morphologie de la phase supportée [39, 40].

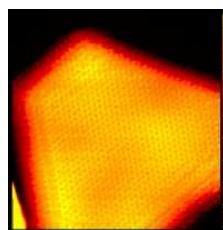
1.6.1 Études expérimentales

Dans la référence [41], le Pd a été déposé par vaporisation à 600 K sur des surfaces γ -Al₂O₃(100) et α -Al₂O₃(1012). Le processus d'adsorption a été caractérisé par spectroscopie SSMIMS et l'épaisseur des couches déterminé par XPS. D'après ces résultats, le métal est dispersé aléatoirement sur la surface jusqu'à ce que le recouvrement atteigne la valeur critique de $1,4 \cdot 10^{15}$ atomes cm⁻² pour α -Al₂O₃ et de $0,7 \cdot 10^{15}$ atomes cm⁻² pour γ -Al₂O₃. À partir de cette valeur, la nucléation commence. Elle conduit à la formation de clusters tri-dimensionnels sur la α -Al₂O₃ et à des îlots bi-dimensionnels sur γ -Al₂O₃. Dans ce second cas, à faibles taux de recouvrement le métal forme des liaisons Pd-Al avec les aluminiums en surface et ce n'est qu'à des taux de recouvrement élevés que l'on trouve des liaisons Pd-O. Les auteurs signalent que la liaison métal-support est la force motrice de la nucléation. Elle est plus faible pour γ -Al₂O₃ que pour α -Al₂O₃. Dans l'interprétation de ces résultats, il est toutefois nécessaire de tenir en compte la vraie nature du support employé qui a été caractérisé par la même équipe dans un autre article [42]. La morphologie des particules de γ -Al₂O₃ présentée dans cette publication est différente de celle employée traditionnellement en catalyse : les faces majoritaires sont (100) 80%, (1 $\bar{1}$ 0) 10% et (112) 10%. Ceci est dû aux modes de synthèse de l'alumine- γ . L'alumine employée pour les travaux [41] et [42] a été synthétisée par oxidation d'un film d'aluminium et non par calcination de la boehmite.

Les énergies d'adhésion de nanocristaux de Pd sur un film de Al₂O₃ sur NiAl(100) et leur structure ont été déterminées indirectement par analyse des morphologies observées en STM [29]. Les images STM montrent que le métal a tendance à se déposer le long des marches de la surface (figure 1.6(a)) et elle ont permis de voir que, une fois l'épaisseur de la phase métallique est de 15 Å, les clusters augmentent leur taille dans les directions parallèles à la surface jusqu'à atteindre à 40 Å de longueur. La structure atomique des clusters expose les plans (111) et (100) du Pd massif (figure 1.6(b)). Les auteurs ont utilisé la construction de Wulff et des énergies de surface répertoriées dans la littérature pour en déduire l'énergie d'adhésion du Pd, qu'ils estiment autour de $2,8 \pm 0,2$ J/m². Ces résultats serviront de comparaison à nos travaux de modélisation du chapitre 6.



(a) Clusters de Palladium sur les marches d'une alumina.



(b) Zoom de l'image précédente.

FIG. 1.6 – Images d'une phase métallique de Pd déposé sur alumine [29].

1.6.2 Étude théoriques

Dans les travaux théoriques portant sur la nucléation des métaux, on fait souvent appel à des méthodes de dynamique moléculaire. Étant donné que les champs de forces adaptés aux oxydes métalliques sont rares, il est préférable dans certains cas d'utiliser des approches *ab initio*. Le dépôt du Pd et du Cu sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ a été étudié par le group de Cruz Hernández et Sanz [43, 44]. Ces travaux ont examiné l'influence de la température et du taux de recouvrement en métal sur la nucléation. Goniakowski et Mottet ont également étudié les nanoagrégats de Pd supportés sur $\text{MgO}(100)$ et montré que les phase métallique a une structure pyramidale tronquée [45]. Tous ces articles relèvent un problème fondamentale dans les études théoriques des agrégats supportés : plus l'agrégat est grand, plus la détermination d'un conformère stable est difficile. Dans le but de faciliter cette tâche, Eichler a récemment proposé une procédure pour déterminer la structure de d'un agrégat supporté à partir d'un calcul de la surface d'énergie potentielle (SEP) pour un atome [46]. Une fois que la SEP d'un atome est connu, la SEP approchée d'un agrégat à N atomes métalliques est générée en superposant n SEP atomiques. Nous avons employé cette approche pour déterminer les sites d'adsorption d'un agrégat Pd_4 sur les surfaces de l'alumine dans le chapitre 5.

1.7 Conclusion

L'activité finale d'un catalyseur hétérogène dépend du support, son taux d'hydroxylation, de la phase métallique et des paramètres tenus en compte lors du processus de synthèse. Cette dernière conditionne la taille et dispersion des nano-agrégats supportés. Dans ce chapitre, nous avons montré des travaux publiés en science des surfaces et en catalyse hétérogène qui révèlent l'influence de ces facteurs dans l'activité d'un catalyseur ou les caractéristiques d'un agrégat supporté. Ces publications serviront de référence à nos travaux théoriques.

Chapitre 2

Méthodologie

2.1 Introduction

La constitution d'un modèle théorique, en vue d'expliquer et de prédire le comportement d'un catalyseur hétérogène, permet de répondre à trois questions fondamentales : quelle est la structure géométrique, électronique et la réactivité des nanoagrégats supportés concernés. La chimie théorique est une discipline de la chimie qui s'intéresse à la détermination des propriétés de la matière en utilisant des approches provenant de la mécanique quantique et de la physique statistique. Plusieurs méthodes sont disponibles pouvant être groupées en deux grands "familles" : les méthodes empiriques et les méthodes dites *ab initio*.

2.1.1 Méthodes empiriques

L'hamiltonien d'un système à N corps est composé de deux termes : un pour l'énergie cinétique des corps et un potentiel pour décrire les interactions entre les particules. Dans les méthodes empiriques, le potentiel d'interaction entre les atomes est obtenu par un ajustement sur des données expérimentales ou sur des données théoriques *ab initio*. Ce potentiel constitue un "champ de forces" et permet de déterminer la structure d'une surface ou molécule par minimisation des forces agissant entre ces atomes. Les champs de forces associent une énergie aux différentes conformations des systèmes pour lesquels ils ont été créés. Un des atouts importants des méthodes empiriques est la détermination rapide de cette énergie pour des systèmes, généralement moléculaires, de grande taille. Cela permet d'échantillonner l'espace de phases à l'aide de techniques de dynamique moléculaire ou Monte Carlo pour la détermination de grandeurs

thermodynamiques. En revanche, ces méthodes ne tiennent pas compte des propriétés électroniques de la matière et, par conséquent, ne sont pas adaptées à l'analyse de réactions chimiques, la description de la rupture de liaisons covalentes, etc. De plus, en raison de leur caractère empirique, les champs de forces ne sont pas transférables à tout type de systèmes et le choix du champ de forces est donc conditionné par les composés chimiques qu'il faut traiter et par les données que l'on cherche à reproduire.

2.1.2 Méthodes *ab initio*

Les méthodes *ab initio* cherchent à obtenir une résolution approchée de l'équation de Schrödinger pour l'obtention d'une fonction d'onde des systèmes à N corps :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

L'opérateur \hat{H} est décomposé dans les termes suivants :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (2.2)$$

Dans l'équation 2.2, les opérateurs \hat{T} correspondent à l'énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement et les opérateurs \hat{V} sont des potentiels d'interaction électron-noyaux (Ne), électron-électron (ee) et noyaux-noyaux (NN). La fonction propre de l'équation 2.1, Ψ , est une fonction d'onde qui décrit toutes les propriétés du système et la valeur propre E correspond à son énergie totale. L'équation 2.2 peut être exprimée comme la somme d'un hamiltonien nucléaire et d'un hamiltonien électronique :

$$\hat{H} = \hat{H}_N + \hat{H}_{elec} \quad (2.3)$$

$$\hat{H}_N = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} \quad (2.4)$$

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.5)$$

L'énergie totale "E" du système dévient la somme de deux contributions, un terme de répulsion noyau-noyau "E_N" donné par l'équation 2.4, plus une contribution de l'énergie des électrons "E_{elec}" donné par l'équation 2.5 :

$$E = E_N + E_{elec} \quad (2.6)$$

La résolution exacte des équations 2.4 et 2.5 pour un système contenant plus d'un électron est impossible car le potentiel d'interaction électron-électron \hat{V}_{ee} dépend de Ψ laquelle est inconnue. De ce fait, on est obligé de résoudre ces équations par des procédures itératives et en introduisant certaines approximations. Dans un premier temps, on simplifie la résolution des équations 2.4 et 2.5 en exploitant le rapport de près de 1800 entre les masses des protons et celle des électrons. Étant donné que les noyaux bougent beaucoup plus lentement que les électrons on peut, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, considérer que ces derniers bougent dans un potentiel électrostatique constant. Les coordonnées des noyaux sont donc considérées comme des paramètres, et non pas des variables quantiques.

La plus part des travaux en recherche méthodologique dans le domaine de la chimie quantique consistent à résoudre l'hamiltonien électronique (équation 2.5). Les méthodes existantes pour la résolution de cette équation peuvent être classées en deux groupes : les méthodes de la fonction d'onde, où l'on cherche à résoudre l'hamiltonien électronique exact d'un système à N électrons en faisant des approximations sur la fonction d'onde Ψ , et la méthode de la Fonctionnelle de la Densité Électronique, où l'on cherche une correcte description de la densité électronique et qui sera décrite dans la section suivante.

Hartree-Fock a été la première méthode développée pour le calcul d'un système à plusieurs électrons. Dans la résolution de 2.5, on fait une deuxième approximation en considérant les électrons indépendants et en traitant Ψ comme un produit de fonctions mono-électroniques $\phi(r, s)$ appelées spin-orbitales. Afin de satisfaire le principe de Pauli, il est nécessaire que la probabilité de trouver deux électrons de même spin dans un point de l'espace soit nulle. C'est condition physique est mathématiquement obtenue en exprimant Ψ comme un produit asymétrique de fonctions mono-électroniques. Ce produit asymétrique de fonctions est connu par le nom de *déterminant de Slater*. Cette méthode considère que chaque électron d'un atome ou molécule est en interaction avec le champ électrostatique moyen des autres électrons et ne tient pas compte de leur caractère dynamique, c'est à dire, le fait que les électrons bougent afin de s'éviter les uns aux autres. La répulsion de Pauli entre électrons du même spin est prise en compte implicitement par le produit asymétrique de spin-orbitales. En revanche, les approximations dans le terme d'interaction bi-électronique permettent que des électrons de spin opposé puissent se trouver dans un même point de l'espace, source d'erreur principale de la méthode.

La différence entre l'énergie électronique "exacte" et l'énergie obtenue par la méthode Hartree-Fock est connue par le nom d'*énergie de corrélation*. Les méthodes de

la fonction d'onde dits *méthodes corrélées* et développées ultérieurement traitent Ψ comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater dont le terme à l'ordre 0 est un déterminant de Slater pour l'état fondamental et les termes successives sont des déterminants de Slater correspondants à des configurations électroniques excitées :

$$\Psi = \Phi_0 + C_1 \Phi_1 + \dots \quad (2.7)$$

Les coefficients pour les termes successives à l'ordre 0 sont calculés de façon variationnelle (méthodes CI, MCSCF, CASSCF, etc) ou perturbative (théorie des perturbations Møller Plesset à l'ordre N, Coupled Cluster, etc). En incluant d'autres déterminants de Slater pour des configurations excitées, on augmente l'espace fonctionnel dans lequel les électrons du système moléculaire ou atomique sont décrits et on obtient une meilleure description de la corrélation électronique. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité Électronique prend une autre voie en utilisant un hamiltonien approché qui inclut un potentiel d'échange et de corrélation effectif.

2.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Électronique

Dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Électronique (en anglais *Density functional Theory*, DFT), on ne cherche pas à résoudre l'équation 2.5 pour obtenir une fonction d'onde d'un système à N électrons, mais une équation avec un hamiltonien modèle dont la solution fournit la densité électronique de ce système. C'est un problème plus simple d'un point de vue mathématique car la densité électronique est une entité moins complexe que la fonction d'onde Ψ .

La DFT se base sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [47]. D'après le premier théorème, le potentiel d'interaction électron-noyaux \hat{V}_{eN} dans l'équation 2.5 est une fonctionnelle de la densité électronique ρ du système à une constante près. Comme \hat{V}_{eN} établit un hamiltonien électronique unique pour chaque système à N électrons, les autres termes de l'équation 2.5 étant indépendants de la position des noyaux, ρ détermine \hat{H}_{elec} . Il suit que l'énergie électronique à l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons est une fonctionnelle de sa densité électronique et peut être exprimée comme la somme des contributions suivantes :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \quad (2.8)$$

où $E_{Ne}[\rho]$ représente l'interaction électron-noyaux, $T[\rho]$ l'énergie cinétique des électrons et $E_{ee}[\rho]$ les interactions inter-électroniques. Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn montre qu'on peut obtenir la valeur de cette expression en appliquant la méthode variationnelle à la densité ρ et non à la fonction d'onde Ψ :

$$E_o = E[\rho_o] = \min E[\rho] \quad (2.9)$$

où on représente l'état fondamental par l'indice "o". Dans l'équation 2.8, seul le premier terme, l'interaction électron-noyaux, dépend du système. Les autres sont des fonctionnelles *universelles*. Ce théorème ne fournit pas la résolution de l'équation 2.8 car il ne fournit pas la forme des fonctionnelles $T[\rho]$ et $E_{ee}[\rho]$. Le terme E_{Ne} vient donnée par l'intégrale suivante :

$$E_{Ne}[\rho] = \int \hat{V}_{Ne}\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.10)$$

Pour résoudre l'équation 2.9, Kohn et Sham ont introduit un système fictif où les électrons n'interagissent pas entre eux mais où la densité électronique est la même que dans le système réel [48]. Ce système fictif peut être résolu *exactement* par un seul déterminant de Slater. L'énergie du système totale s'écrit alors :

$$E[\rho_o] = T_{KS}[\rho_o] + \int \hat{V}_{eff}[\vec{r}]\rho_o(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.11)$$

où l'énergie cinétique du système fictif est donnée par

$$T_{KS}[\rho] = -\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^{KS} | \nabla^2 | \phi_i^{KS} \rangle \quad (2.12)$$

Dans l'expression précédente, ϕ_i^{KS} représente une spin-orbitale de Kohn-Sham. Ces spin-orbitales n'ont pas le même sens physique que celles que l'on utilise dans la résolution de la fonction d'onde car elles sont employées comme outil mathématique dans la résolution de l'hamiltonien d'un système fictif. La densité électronique est calculée à partir des orbitales de Kohn-Sham comme il suit

$$\rho = \sum_i n_i |\phi_i^{KS}|^2 \quad (2.13)$$

où n_i est l'occupation de l'orbitale i , et les fonctionnes ϕ_i^{KS} sont déterminées à l'aide de l'équation aux valeurs propres

$$(-\nabla^2 + V_{eff})\phi_i^{KS} = \epsilon_i\phi_i^{KS} \quad (2.14)$$

où ϵ_i représente l'énergie d'une orbitale de Kohn-Sham. Le potentiel effectif V_{eff} a la forme suivante :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{Ne} + \hat{U}_{cl} + \hat{V}_{XC} \quad (2.15)$$

où \hat{V}_{Ne} représente l'interaction électron-noyau décrite auparavant et \hat{U}_{cl} est un terme de répulsion coulombienne "classique"

$$\hat{U}_{cl} = \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad (2.16)$$

Cet opérateur permet à deux électrons, quelque soit leur spin, d'interagir dans un même point de l'espace. C'est erreur est connue par le nom d'*auto-interaction*. Finalement, \hat{V}_{XC} est le potentiel d'échange et corrélation qui est relié à l'énergie d'échange et corrélation, E_{XC} , par la formule

$$\hat{V}_{XC} = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho} \quad (2.17)$$

Le terme \hat{V}_{XC} comprend les contributions suivantes :

- l'énergie d'échange et de corrélation des électrons du système réel
- la différence entre l'énergie cinétique exacte et l'énergie cinétique du système ou les électrons n'interagissent pas, c'est à dire $T[\rho(\vec{r})] - T_{KS}[\rho(\vec{r})]$
- une correction pour l'auto-interaction des électrons introduite par l'opérateur 2.16

On a donc remplacé le système réel à N électrons par un système fictif avec la même densité électronique. Les électrons n'interagissent pas entre eux. En revanche, ils interagissent avec un potentiel effectif \hat{V}_{eff} qui, en plus de tenir compte de l'interaction électron-noyau, corrige l'écart entre l'énergie du système réel et celle du système fictif. La contribution d'échange et de corrélation de \hat{V}_{eff} , \hat{V}_{XC} , est déterminée à partir de systèmes modèle (paramètres atomiques ou moléculaires expérimentaux, gaz homogène d'électrons, etc). Les différents familles de fonctionnelles d'échange et de corrélation sont l'objet du paragraphe suivant.

Fonctionnelles de la Densité Electronique

L'énergie E_{XC} est généralement exprimée sous une forme locale

$$E_{XC}[\rho] = \int \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.18)$$

où $\epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle qui donne l'énergie d'échange et corrélation d'un volume élémentaire de l'espace de densité électronique $\rho(\vec{r})$. Comme $\epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ n'est pas connue nous devons utiliser des fonctionnelles approchées. Elles peuvent être classées comme il suit :

1. Local Density Approximation (LDA) : $\epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est une *fonction* locale de la densité électronique, c'est à dire,

$$\epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_{XC}^{LDA}(\rho) \quad (2.19)$$

$\epsilon_{XC}[\rho]$ a été calculé auparavant par des simulations en Monte Carlo quantique d'un gaz homogène à densité constante ρ . Les logiciels en chimie quantique possèdent des tables qui relient une ρ donnée à une valeur de $\epsilon_{XC}[\rho]$. Dans une version plus élaborée, on traite séparément les électrons de spin α et de spin β (LSDA). Cette fonctionnelle donne des bons tendances chimiques mais surestime les énergies de liaison, en particulier celle des liaisons faibles, dû à une mauvaise correction de l'auto-interaction électronique.

2. Generalized Gradient Approximation (GGA) : on tient compte de l'inhomogénéité de ρ en utilisant une fonctionnelle ϵ_{XC} qui dépend aussi du gradient de la densité $\nabla\rho$:

$$\epsilon_{XC}^{GGA}[\rho] = \epsilon_{XC}^{GGA}(\rho, |\vec{\nabla}\rho|) \quad (2.20)$$

L'expansion de ϵ_{XC}^{GGA} est difficile à implémenter et requière l'application de certaines règles pour le bon comportement mathématique de ϵ_{XC}^{GGA} . Les différents approximations effectuées de l'équation 2.20 ont donnée lieu à une famille de fonctionnelles GGA : BLYP, PW91, PBE, etc. GGA représente, par rapport à LDA, une amélioration dans la description des liaisons chimiques (longueurs, angles, énergies de liaison, etc). Cependant, la qualité des résultats obtenus par les approches LDA et GGA dans les semiconducteurs est similaire et les calculs LDA donnent des meilleures tendances pour les paramètres de maille des métaux de transition des séries 4d et 5d.

3. Les fonctionnelles hybrides : celles-ci combinent l'énergie d'échange "exacte" Hartree-Fock aux fonctionnelles GGA. Cette combinaison d'échange exacte avec l'échange des fonctionnelles GGA améliore la correction de l'auto-interaction des électrons. Dans les calculs périodiques, on utilise rarement les fonctionnelles hybrides dû fait que les intégrales d'échange Hartree-Fock sont très coûteuses quand elles sont calculées sur une base d'ondes planes.

Les équations de la DFT sont résolues d'après le principe variationnel. Cependant, alors que les méthodes de la fonction d'onde permettent, suivant ce même principe, une amélioration systématique de la description de celle-ci en utilisant des bases de plus en plus étendues, ou plus de déterminants de Slater dans l'expansion de la fonction d'onde, une telle amélioration de la description de la densité électronique d'après le principe variationnel n'est pas possible, car chaque fonctionnelle est associée à un hamiltonien différent.

Dans nos calculs, nous avons choisit la fonctionnelle GGA de Perdew et Wang PW91 [49, 50]. Celle-ci est une fonctionnelle largement utilisée dans les calculs périodiques et dans les publications, il y est fait référence sous l'acronyme GGA même si elle n'est pas la seule fonctionnelle DFT avec ces caractéristiques.

2.3 Bases, périodicité et pseudopotentiels

Nous avons vu dans la section précédente que, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique, l'énergie d'un atome ou molécule peut être considérée comme une fonctionnelle de sa densité électronique (2.8), celle-ci étant calculée comme une somme d'orbitales de Khon-Sham (2.13). Dans cette section nous allons voir plus en détail quelle est la forme de ces orbitales et d'autres approximations effectuées dans les calculs de structure électronique.

2.3.1 Les calculs périodiques

Le Théorème de Bloch et ondes planes

Les cristaux ou surfaces sont des systèmes macroscopiques que l'on traite comme infinis dans les modèles théoriques. Les calculs sont simplifiés en exploitant leur symétrie translationnelle. Etant donné que l'hamiltonien commute avec l'opérateur de translation il s'agit, d'après le théorème de Bloch [51], de trouver des fonctions propres de l'hamiltonien exprimées comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ avec une fonction $u_{i,k}(\vec{r})$ qui a la périodicité de la maille élémentaire :

$$\begin{aligned}\psi_{i,k}(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}\vec{r}}u_{i,k}(\vec{r}) \\ u_{i,k}(\vec{r} + \vec{R}) &= u_{i,k}(\vec{r})\end{aligned}\tag{2.21}$$

avec \vec{k} vecteur de l'espace réciproque et \vec{R} vecteur de translation de la maille élémentaire dans l'espace réel. Les conditions aux limites périodiques de Born Von Karman (voir à nouveau la référence [51]), qui font que $\psi_{i,k}(\vec{r}) = \psi_{i,k}(\vec{r} + N\vec{R})$ pour tout entier N, permettent d'exprimer la fonction $u_{i,k}(\vec{r})$ en une base d'ondes planes :

$$\psi_{i,k}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \sum_g c_{i,k-g} e^{-i\vec{g}\vec{r}} = \sum_g c_{i,k-g} e^{i(\vec{k}-\vec{g})\vec{r}} \quad (2.22)$$

Les coefficients $c_{i,k-g}$ de l'expansion sont déterminés par un calcul variationnel à partir de l'équation 2.14 qui, après avoir appliqué la transformée de Fourier au potentiel électronique et l'opérateur d'énergie cinétique sur $\psi_{i,k}(\vec{r})$, prend la forme suivante :

$$\sum_{g'} \left[\frac{\hbar}{2m} |\vec{k} + \vec{g}'|^2 \delta_{gg'} + \hat{V}_{eff}(\vec{g} - \vec{g}') \right] c_{i,k+g} = \epsilon_i c_{i,k+g} \quad (2.23)$$

L'équation précédente est une équation matricielle aux valeurs propres qui dépend de \vec{k}

$$H(k)C(k) = \epsilon(k)C(k) \quad (2.24)$$

Le nombre d'ondes planes 2.22 est en principe infini. Pour rendre les calculs possibles, la taille de la base est tronquée. On définit la qualité de la base par rapport à une énergie de coupure $E_{cut-off}$ définie par

$$\frac{\hbar}{2m} |\vec{k} + \vec{g}'|^2 \leq E_{cut-off} \quad (2.25)$$

Cette énergie représente l'énergie cinétique d'un électron libre définie par une fonction d'onde plane. On prend toutes les ondes planes dont leur énergie cinétique est inférieure à $E_{cut-off}$. Les calculs avec une base d'ondes planes sont plus simples qu'avec une base localisée : la partie cinétique de l'hamiltonien est triviale à calculer et la partie potentielle a un coût modéré particulièrement pour les calculs périodiques. Mais, le nombre d'ondes planes que l'on doit utiliser est énorme par rapport aux bases localisées et, de plus, elles décrivent le vide avec la même précision que les zones à forte densité électronique.

L'échantillonnage de la zone de Brillouin

Les fonctions de Bloch à partir des orbitales de Khon-Sham ϕ_i^{KS} sont définies, en principe, sur un nombre infini de points \vec{k} de la zone irréductible de Brillouin. Il est nécessaire de résoudre l'équation 2.24 pour chaque point \vec{k} . Le calcul de l'énergie totale du système s'effectue en intégrant la somme des énergies des bandes de chaque point \vec{k} :

$$E \propto \sum_i \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} E_{i,k} g_i(\vec{k}) d\vec{k} \quad (2.26)$$

où Ω_{BZ} est le volume de la zone de Brillouin et $g_i(\vec{k})$ l'occupation électronique de l'état i au point \vec{k} . Mais pour rendre le calcul possible, il est nécessaire d'approximer l'équation précédente par une somme discrète :

$$E \propto \sum_i \sum_k w_{\vec{k}} E_{i,k} g_i(\vec{k}) \quad (2.27)$$

où $w_{\vec{k}}$ représente les poids associés à chaque point \vec{k} . Dans nos calculs, la discrétisation de la zone de Brillouin a été effectuée en utilisant l'algorithme de Monkhorst et Pack [52] qui se sert de la symétrie du système pour générer une grille des points.

Nous avons ainsi transformé un système avec un nombre infini d'électrons en un nombre fini de bandes dépendant du nombre d'électrons par une maille élémentaire. Chaque bande est calculée par un nombre fini de points k .

2.3.2 Construction des surfaces : la technique des cellules périodiques

La stratégie adoptée en simulation moléculaire consiste à traiter séparément chacune des surfaces exposées par le nano-agrégat que nous cherchons à étudier. Pour chaque surface, le modèle atomique utilisé consiste en une surface infinie construite par translation dans l'espace d'une boîte périodique contenant la cellule primitive. La surface est représentée par une tranche ou *slab* d'une épaisseur suffisante pour simuler les interactions de la surface avec le bulk. Pour représenter la surface, un modèle bi-dimensionnel suffirait mais, le développement de la fonction d'onde sur une base

d'ondes planes oblige à considérer un système périodique dans les 3 dimensions de l'espace. Ainsi on reproduit la cellule primitive du modèle dans les trois directions de l'espace : les deux directions parallèles à son plan cristallographique (ce qui amène à la représentation infinie de la surface) plus la direction normale à son plan. Pour éviter les interactions entre surfaces adjacentes dans la direction perpendiculaire au plan cristallographique, il faut ajouter un espace vide à l'intérieur de la boîte périodique. La figure 2.1 illustre le concept de la boîte périodique.

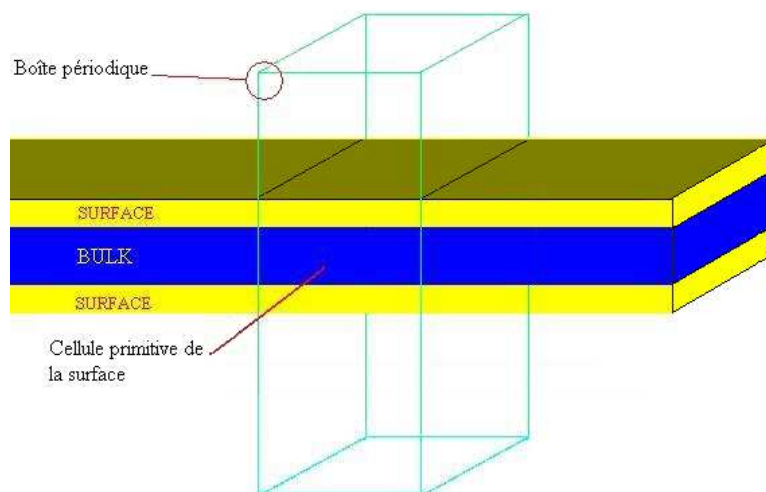
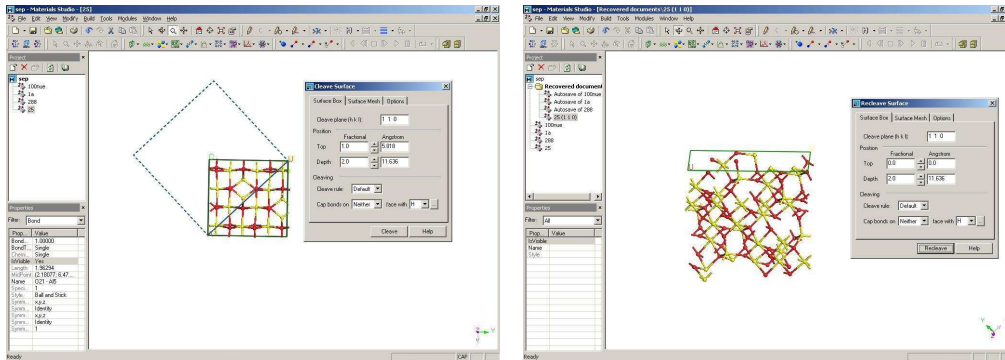


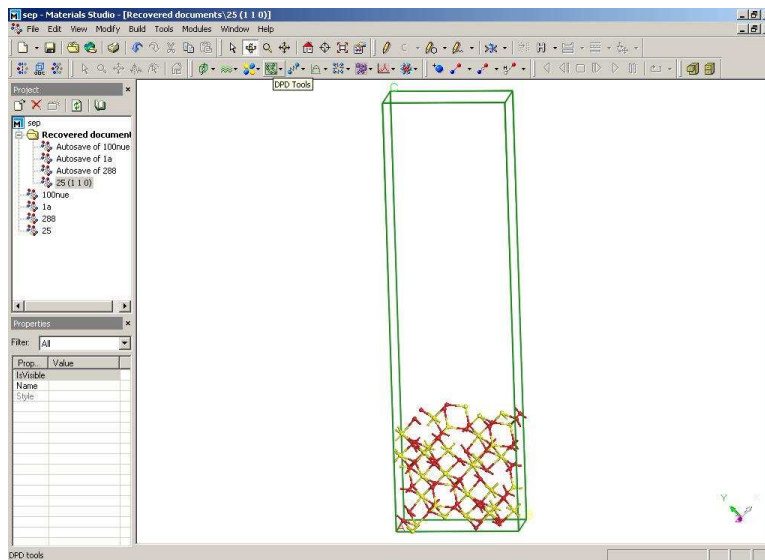
FIG. 2.1 – Modèle d'une surface par reproduction d'une boîte périodique

La présence d'une espèce adsorbée polarise les électrons de la surface ce qui crée un dipôle de surface. Les interactions dipolaires entre cellules adjacentes introduit une erreur dans l'énergie totale. Pour annuler le dipôle induit du modèle, nous pouvons construire un modèle de surface symétrique, avec un adsorbat de chaque côté du slab, de façon à ce que les espèces en interaction d'un coté de la tranche ou slab soient reliées aux espèces de l'autre coté par une opération de symétrie.

Le slab est construit à partir du bulk à l'aide d'un logiciel comme Materials Studio ou Cerius2. Cette opération consiste à construire une nouvelle cellule à l'intérieur de la maille du bulk. La base de cette cellule est orientée selon la direction cristallographique de la surface que l'on cherche à construire (voir la figure 2.2(a)). Sa hauteur varie selon l'épaisseur du slab désirée. Dans notre cas, pour avoir un slab symétrique des deux cotés, nous avons besoin de 8 couches (figure 2.2(b)). La configuration des atomes contenus à l'intérieur de la cellule conserve leur position relative par rapport au bulk. Au final, une nouvelle boîte périodique est obtenue (telle qu'elle est représentée dans la figure 2.1). Elle contient un espace vide dans la direction perpendiculaire à la surface suffisant pour minimiser les interactions entre cellules adjacentes comme dans la figure 2.2(c).



(a) Orientation du plan de la surface par rapport au bulk pour déterminer la zone à "couper" (b) Structure du slab après scission du bulk



(c) Résultat final : nouvelle maille périodique de la surface

FIG. 2.2 – Étapes dans la construction d'un modèle de surface périodique

2.3.3 Les pseudopotentiels

Les électrons des régions à proximité des noyaux, qui se trouvent dans une région qu'on appelle le *coeur* des atomes, subissent des interactions électrostatiques (terme \hat{V}_{Ne} de l'équation 2.15) plus fortes que les électrons qui se trouvent dans la zone externe des atomes ou, autrement dit, dans la région *valence*. La différence en énergie entre les électrons des deux régions fait que la densité électronique des électrons de la région du coeur est plus localisée que celle des électrons de valence. La région du coeur est "inerte" vis à vis des perturbations externes. Les électrons de valence sont plus sensibles à la présence d'autres atomes et électrons et leur description devient cruciale pour les analyses de réactivité chimique (voir la référence [53]).

Les électrons du coeur ont deux effets sur les électrons de valence : ils donnent une contribution énergétique, électrostatique classique et d'échange et corrélation, aux énergies des couches de valence et ils empêchent celles-ci de pénétrer dans les régions du coeur pendant la minimisation de l'énergie électronique. Mais, pour décrire les oscillations rapides de la fonction d'onde dans la région du coeur, les calculs tous électrons (AE, *all electrons*) nécessitent un nombre élevé d'ondes planes. Pour rendre les calculs réalisables on fait deux approximations : dans un premier temps on considère les électrons à l'intérieur d'un certain rayon centré sur les noyaux des atomes, dit *rayon de coupure* r_c , comme "gelés"; dans un deuxième temps on remplace les électrons à l'intérieur de cette sphère par un opérateur dit *pseudopotentiel* qui a pour rôle de reproduire leur action sur les électrons de valence tout en diminuant le nombre de paramètres à optimiser pendant les calculs de minimisation électronique. Les électrons des valence sont donc décrits par une série de *pseudo-fonctions*. Les pseudo-fonctions de valence ont un comportement plus "mou" et facile de décrire dans la région du coeur mais à partir du rayon de coupure ils ont le même comportement que les électrons de valence de l'atome réel (voir la figure 2.3).

Nous avons choisi pour nos calculs la méthode des ondes planes augmentées par des projecteurs (PAW, Projector Augmented Waves) de Blöchl [54] tel que le groupe de Kresse [55] l'a implémentée dans le logiciel VASP (voir la section dédiée au logiciel en fin de chapitre). Cette méthode relie une fonction d'onde tous électrons Ψ^{AE} à une pseudo-fonction de valence Ψ_{PS}^v par une transformation linéaire :

$$|\Psi^{AE}\rangle = |\Psi_v^{PS}\rangle + \sum_i c_i (|\psi_i^{AE}\rangle - |\psi_i^{PS}\rangle) \quad (2.28)$$

où ψ_i sont des fonctions locales définies sur une région centrée sur les noyaux des atomes appelées *sphères augmentées*; l'indice de la somme regroupe les nombres quantiques n , l et m . En exploitant le fait que la fonction Ψ_v^{PS} peut être exprimée

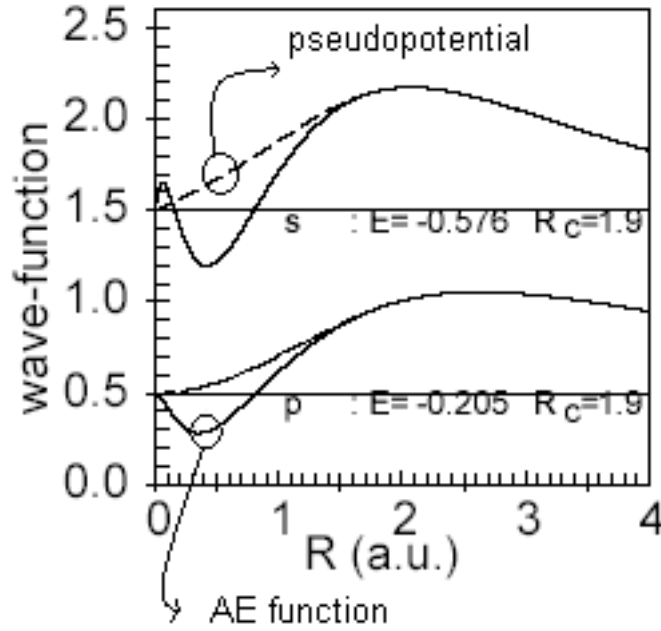


FIG. 2.3 – Schéma d'un pseudopotentiel pour l'aluminium. Voir <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>

comme une combinaison linéaire des fonctions locales ψ_i , on peut construire un opérateur p_i tel que

$$\begin{aligned} \Psi_v^{PS} &= \sum_i c_i \psi_i^{PS} \\ \langle p_i | \Psi_v^{PS} \rangle &= c_i \end{aligned} \quad (2.29)$$

L'équation précédente permet d'écrire 2.28 sous la forme suivante :

$$|\Psi^{AE}\rangle = |\Psi_v^{PS}\rangle - \sum_i |\psi_i^{PS}\rangle \langle p_i | \Psi_v^{PS} \rangle + \sum_i |\psi_i^{AE}\rangle \langle p_i | \Psi_v^{PS} \rangle \quad (2.30)$$

Cette équation peut être interprétée de la manière suivante : on peut, à partir de la pseudo-fonction de valence, construire la "vraie" fonction tous électrons en faisant une substitution de sa description des sphères augmentées par les sphères augmentées calculées dans la fonction tout électrons. La figure 2.4 montre l'interprétation physique de l'équation 2.30.

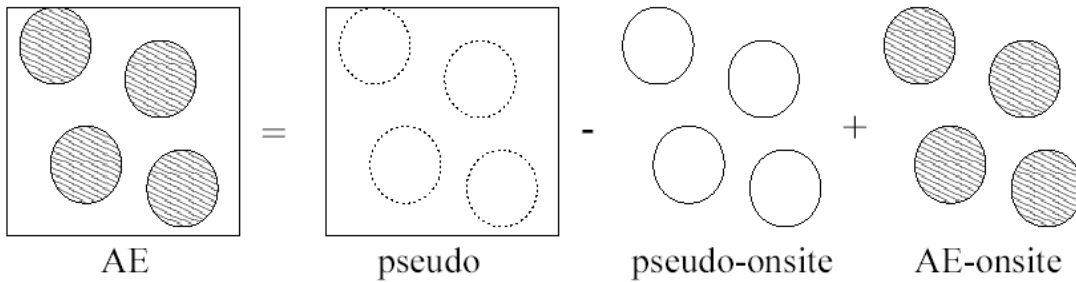


FIG. 2.4 – Interprétation physique des pseudopotentiels PAW. <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>

Les pseudopotentiels PAW présentent plusieurs avantages : ils gardent la forme de la fonction tous électrons, ils donnent des meilleurs résultats pour des cas considérés pathologiques dans les approximations par des pseudopotentiels (alkalino-térreaux, métaux de transition, ...) et ils sont plus faciles à construire que d'autres pseudopotentiels comme, par exemple, les pseudopotentiels ultra-moux.

2.4 L'optimisation de géométrie

Les approches précédentes considèrent les noyaux du système comme un champ électrique externe et fixe. En principe, l'énergie électronique peut être obtenue pour n'importe quelle configuration d'ions d'une même molécule. Pour obtenir la structure énergétiquement la plus stable, il est nécessaire de minimiser les forces internes agissant entre les atomes du système moléculaire ou cristallin pour arriver à une structure où la somme des forces internes est aussi près de zero que possible. Cela conduit à une procédure itérative que l'on appelle *optimisation de géométrie* et qui se déroule en trois étapes :

- Une fois l'énergie totale du système connue, on calcule les forces internes f_i qui agissent sur chaque atome (i) à l'aide du théorème d'Hellmann-Feynman.

$$f_i = \frac{\partial E}{\partial r_i} = \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial r_i} | \Psi \rangle \quad (2.31)$$

- Si les forces sont plus grandes qu'un seuil donné (qui dépend de la précision que l'on recherche dans le calcul), on cherche à les minimiser en utilisant un algorithme (gradient conjugué, simplex, newton-raphson, selon les cas), et on obtient une nouvelle configuration ionique.
- On calcule à nouveau l'énergie électronique et les forces, et on réitère l'opération.

2.5 La dynamique moléculaire ab initio

L'hamiltonien atomique d'un système à N atomes dépend de $6N$ variables : $3N$ variables qui décrivent la quantité de mouvement des atomes, reliées à leur agitation thermique, et $3N$ variables qui indiquent leur position dans l'espace, reliées à leur potentiel d'interaction. Les méthodes que nous avons présentées dans les sections précédentes considèrent les atomes fixes. Ceci est parfaitement valable pour décrire la structure électronique d'un système à température nulle mais présente deux limitations. D'abord, on ne tient pas compte de l'agitation thermique des atomes. Deuxièmement, une optimisation de géométrie peut donner une structure stable à 0 K mais, étant donné que le résultat des algorithmes de minimisation des forces inter-atomiques itératifs dépend des structures initiales que l'on considère, il peut donc rester des régions de l'espace de phases de plus basse énergie inexplorées. La dynamique moléculaire permet une meilleure exploration en simulant l'agitation thermique des atomes, ce qui permet de surmonter certaines barrières énergétiques entre régions de l'espace de phases de basse énergie.

Dans notre étude nous avons mené des simulations en dynamique moléculaire de type Born-Oppenheimer. Les forces agissant sur les atomes ont été calculées d'après le théorème d'Hellmann-Feynman. La trajectoire du mouvement des atomes est obtenue à l'aide de l'algorithme de Verlet [56] :

$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \vec{a}(t) \quad (2.32)$$

Nous avons pris un pas de temps δt pour les simulations de 0.5 fs. Les simulations ont été effectuées à température constante dans l'ensemble canonique en considérant notre système immergé dans thermostat à température constante.

Le thermostat de Nosé

Nous avons considéré comme modèle de thermostat le thermostat de Nosé [57]. Dans le cadre de ce modèle, l'influence du thermostat dans le système est modélisée par une variable ξ qui apparaît dans l'hamiltonien total (électronique plus nucléaire) sous la forme

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \Phi(q) + \frac{Q}{2}\xi^2 + gk_B T \ln s \quad (2.33)$$

où q représente la positions des atomes, g les degrés de liberté du système, k_B la constante de Boltzmann, T la température, $\Phi(q)$ un potentiel qui correspond à l'hamiltonien électronique pour une conformation des atomes q et Q le *paramètre de Nosé*, qui contrôle l'échange thermique entre le thermostat et le système atomistique. La variable s est reliée à ξ par :

$$\frac{dlns}{dt} = \xi \quad (2.34)$$

La variable ξ agit dans les équations de mouvement des atomes comme une force de friction qui diminue l'énergie cinétique des atomes, quand elle est supérieure à celle qui correspondrait au théorème d'équipartition pour une température T , ou l'augmente dans le cas contraire.

2.6 Le logiciel VASP

Les calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel VASP [55, 58] (Vienna Ab Initio Simulation Package) développé par le groupe de J.Hafner et G.Kresse (Université de Vienne).

La minimisation de l'énergie électronique $E[\rho]$ constitue l'étape limitante de nos calculs. Pour cela, il est nécessaire de trouver le jeu de coefficients du développement de la fonction d'onde dans l'espace de la base employée qui diagonalise la matrice de l'hamiltonien électronique. Les algorithmes de diagonalisation directe deviennent inefficaces dès qu'il faut traiter des grandes matrices, comme c'est souvent le cas dans les développement de la fonction d'onde en une base d'ondes planes [59]. Pour ces systèmes il est préférable d'utiliser des algorithmes de diagonalisation itérative comme ceux implémentés dans VASP : *Residual Minimization Method Direct Inversion in the Iterative Subspace* (RMM-DIIS) et le *Davidson Scheme* (DAV, voir [58] pour plus de détails sur les deux méthodes).

Ces algorithmes peuvent être expliquées à l'aide de la figure 2.5.

Les pseudopotentiels utilisés ont été développés par le même groupe. Des renseignements sur le logiciel et sur les pseudopotentiels peuvent être obtenus sur le site <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>.

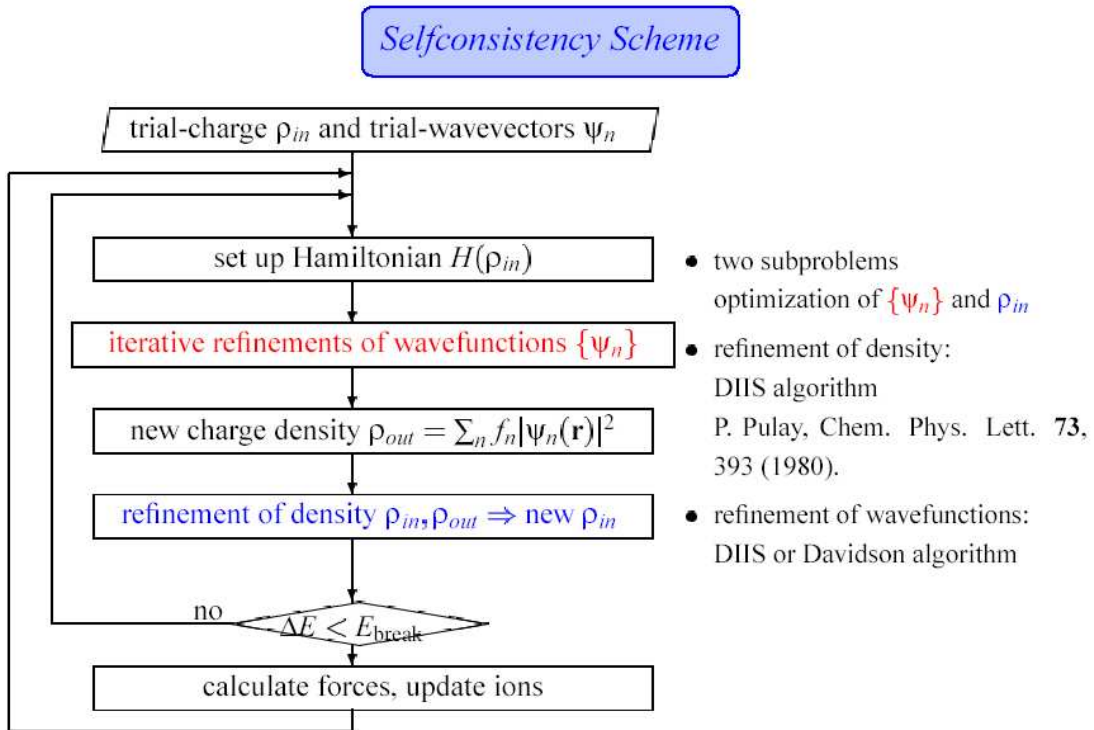


FIG. 2.5 – Schéma des algorithmes itératifs de minimisation de l'énergie électronique employés par le logiciel VASP. La procédure est effectuée jusqu'à ce que la différence en énergie électronique entre deux interactions ΔE soit inférieure à un certain seuil E_{break} . <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>

Chapitre 3

Le modèle d'alumine gamma

Les surfaces et structure massique de l'alumine- γ ont été initialement calculées par Digne *et al.* avec la technique des pseudo-potentiels ultrarapides (US-PP) et réoptimisées avec la méthode PAW dans le cadre de nos travaux. L'exposé de ces résultats nous permettra, par la même occasion, de présenter la structure de l'alumine- γ et les surfaces issues de ce modèle.

3.1 Le modèle du Bulk

Dans les travaux de Krokidis *et al.* [8], des simulations *ab initio* ont été effectuées pour les différentes étapes de la transformation de la boehmite en alumine- γ . Cela a permis de construire des modèles d'alumine de transition à teneur variable en aluminiums tétraédriques à partir d'une "matrice" structurale issue de la condensation de la boehmite. Ces structures contiennent un sous-réseau d'oxygènes en coordination tétraédrique et un sous-réseau d'aluminiums en coordination octaédrique et tétraédrique.

Dans la technique des supercellules périodiques que nous employons dans nos modélisations, nous travaillons avec la plus petite maille représentative de l'alumine massique (en anglais, "bulk"), que nous reproduisons dans les trois directions de l'espace jusqu'à l'infini pour avoir une description complète de la structure cristalline de l'oxyde. La "matrice structurale intermédiaire entre la boehmite et les aluminés de transition contient 16 aluminiums octaédriques et 32 oxygènes par cellule. Dans les travaux menés par Krokidis *et al.*, certains aluminiums octaédriques ont été transférés dans les lacunes tétraédriques créées lors de la condensation de la boehmite. Ceci a

donné lieu à une série de 5 mailles à des teneurs d'aluminiums tétraédriques différentes : 0, 13, 19, 25 et 31 %. Pour générer des teneurs en Al_{Td} intermédiaires entre deux membres de cette série de structures, il faudrait utiliser des cellules plus grandes que la cellule primitive. L'un des résultats fondamentaux de Krokidos *et al.* est qu'une fraction minoritaire des sites Al non spinelles sont occupés dans la maille représentative de l'alumine- γ . Ce résultat qui est donc novateur par rapport à la littérature existante a été également trouvé indépendamment par Wolverton *et al.* [60] est plus récemment par Paglia *et al* [61].

Nous avons reconsidéré les mailles¹ résultant des travaux de Krokidis et nous les avons réoptimisées en utilisant l'approche PAW au lieu des pseudopotentiels ultrasous (voir le chapitre 2). Les structures géométriques qui ne sont pas à l'équilibre ont des forces inter-atomiques résiduelles et des forces s'exerçant sur la maille elle-même. L'optimisation de géométrie consiste à les minimiser en changeant la position relative des atomes à l'intérieur de la cellule en même temps que le volume de celle-ci. À la fin de ce processus d'optimisation nous obtenons une maille avec une structure et un volume à l'équilibre à température nulle. Après avoir optimisé le volume des ces mailles à des teneurs d' Al_{Td} différentes, nous avons mené une même étude similaire à Digne dans ces travaux de thèse [9] : nous avons calculé le module d'élasticité volumique (en anglais, *bulk modulus* ou *Young modulus*) de chaque maille ainsi que son énergie en fonction du volume. Ces résultats nous ont permis de valider les structures sélectionnées dans les travaux de thèse de Digne avec la nouvelle approche des pseudopotentiels PAW. Finalement, nous avons retenu pour les modèles de surfaces du support la maille contenant 25% d' Al_{Td} (désormais appelées dans le texte alumine gamma ou $\gamma-Al_2O_3$).

Afin d'obtenir l'optimisation de géométrie (volume inclu) la plus fine de chacune des 5 mailles, nous avons étudié son comportement en présence d'une pression externe. Cette pression externe est la résultante d'une compression ou expansion du volume de la maille par rapport à l'équilibre. Le calcul consiste à une optimisation de géométrie où seule la position relative des ions de la maille varie à volume constant. À la fin du calcul nous obtenons une énergie et une pression associées au volume de la maille hors équilibre. À partir de ces résultats nous avons pu obtenir la valeur du module d'élasticité en ajustant la pression à l'équation d'état de Birch-Murnaghan :

$$P = \frac{3}{2}B_o \left[\frac{V_o^{7/3}}{V} - \frac{V_o^{5/3}}{V} \right] \left[1 - \frac{3}{4}(4 - B'_o) \left[\frac{V_o^{2/3}}{V} - 1 \right] \right] \quad (3.1)$$

où V_o représente le volume à l'équilibre (Pression externe nulle), V le volume à pression P et B_o le module d'élasticité. L'énergie a été ajustée par rapport au volume à

¹Dans notre contexte, le terme maille est synonyme de cellule

l'équilibre grâce à l'équation d'état :

$$E = E_o + a\left(\frac{V}{V_o} - 1\right)^2 + b\left(\frac{V}{V_o} - 1\right)^3 \quad (3.2)$$

où E_o représente l'énergie de la maille à volume V_o . La figure 3.1 montre le comportement de cette fonction pour chacune des mailles considérées. La figure 3.2 montre la représentation de l'équation 3.1. Le tableau 3.1 montre les résultats obtenus. Le calcul des mailles contenant 13% et 19% d' Al_{Td} , à des volumes supérieurs au volume à l'équilibre, n'a pas pu être représenté dans les figures 3.1 et 3.2 car la convergence électronique n'a pu être atteinte dans ce domaine.

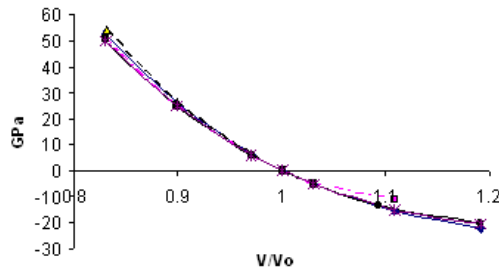
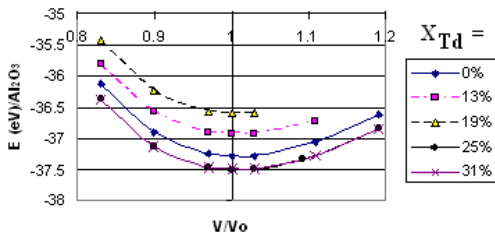


FIG. 3.1 – Énergie en fonction du volume pour chacune des mailles d'alumine à teneur en Al_{Td} variable.

FIG. 3.2 – Pression calculée en fonction du volume pour chacune des mailles d'alumine à teneur en Al_{Td} variable.

Teneur Al_{Td} (%)	V_o (\AA^3)	ρ (g/cm^3)	B_o (GPa)
0	366.75	3.69	189.16
13	357.44	3.68	157.83
19	367.95	3.68	199.48
25	377.46	3.59	176.64
31	377.34	3.59	176.68

TAB. 3.1 – Volume à l'équilibre, densité et module d'élasticité de chacune des mailles. La valeur expérimentale du module d'élasticité pour l'alumine gamma est de 162 ± 14 GPa [62].

La figure 3.1 montre que l'alumine de transition qui possède la meilleure tenue mécanique est l'alumine gamma (25 % d' Al_{Td}) et c'est cette même structure que M. Digne a choisi pour ses études. À partir de cette maille, il a construit les surfaces que nous considérons dans nos études. Dans ce paragraphe, nous avons validé le même modèle mais avec d'autres pseudopotentiels. La valeur calculée en US-PP par M. Digne était 175 GPa. Nous avons trouvé une valeur très proche, ce qui confirme la validité du modèle et des nouveaux pseudopotentiels utilisés.

Le bulk de l'alumina gamma possède une maille primitive orthorhombique (figure 3.3 et tableau 3.2). Il y a au total 48 atomes dont 12 Al en coordination octaédrique, 4 tétraédriques, 8 oxygènes tricoordinés et 24 tetracoordinés. Tous les Al_{Td} sont coordonnés à 2 oxygènes tricoordinés et 2 tetracoordinés.

Paramètres de maille	(Å)
a	8.043012
b	8.379453
c	5.560714

TAB. 3.2 – Paramètres de maille de l'alumine gamma

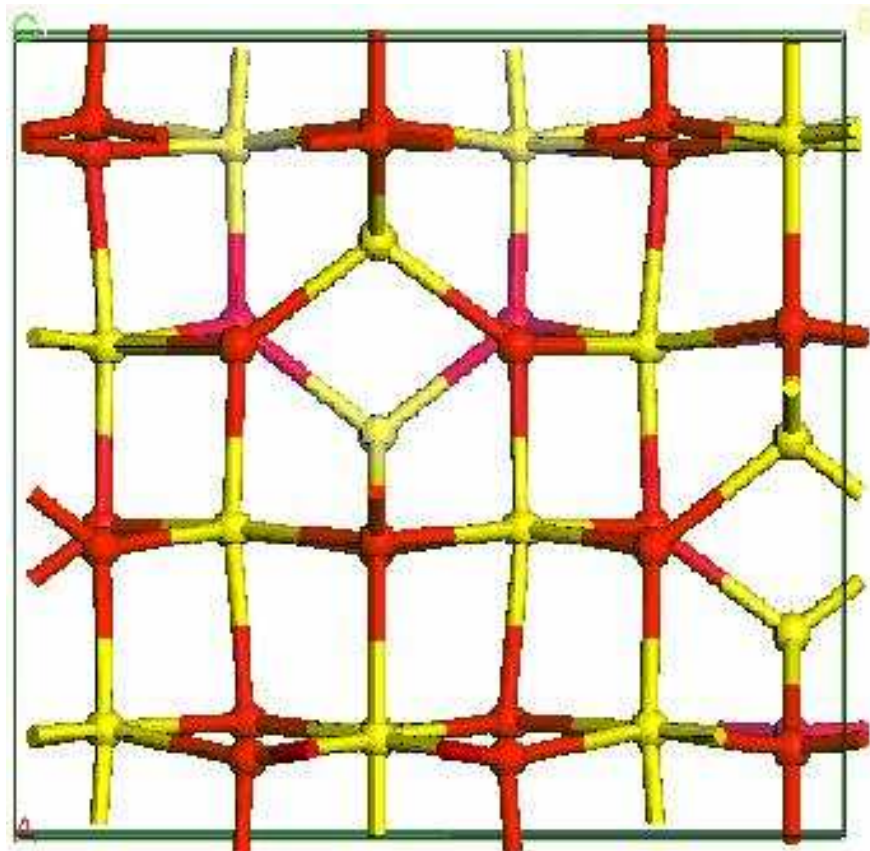


FIG. 3.3 – Structure du bulk de l'alumine gamma. Boules rouges : O. Boules jaunes : Al.

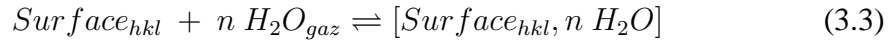
3.2 Surfaces et taux d'hydroxylation

Étant donné que l'alumine gamma est issue d'une condensation topotactique de la boehmite, sa morphologie peut être déterminée en utilisant la construction de Curie-Wulff diréctemant sur la boehmite (voir le tableau 3.3).

Surface	Aire (%)
(100)	69
(110)	21
(111)	10

TAB. 3.3 – Morphologie des nanostructures de la γ -Al₂O₃ [4].

Dans ces travaux de thèse, M. Digne a déterminé la structure des surfaces (100) et (110) hydratées. Pour chacune de ces surfaces, il a adsorbé des molécules d'eau aux sites où l'adsorption était la plus favorable, c'est à dire, il a échantillonné plusieurs sites à l'aide d'une molécule d'eau et a choisis ceux avec une plus forte interaction eau-surface. De cette façon il a trouvé les structures stables, à température nulle, des surfaces (100) et (110) contenant n molécules d'eau. Sachant la structure et l'énergie interne des surfaces (hkl) hydratées, il est possible alors de déterminer l'énergie libre d'hydratation en fonction du taux d'hydroxylation à partir de l'équilibre thermodynamique suivant :



$$\Delta G_{hydratation\ surface\ hkl} = G(surface_{hkl} + n H_2O) - G(surface_{hkl}) - n\mu H_2O \quad (3.4)$$

où μH_2O représente le potentiel chimique de l'eau. Pour les phases condensées, les termes entropiques et le terme PV peuvent être négligés, ainsi que la variation thermique de l'énergie interne. À partir de ce raisonnement, $G(surface_{hkl} + n H_2O)$ et $G(surface_{hkl})$ peuvent être approximées à leur énergie interne donnée par le calcul ab initio à 0 K. L'équation 3.4 devient

$$\Delta G_{hydratation\ surface\ hkl} \approx U(surface_{hkl} + n H_2O) - U(surface_{hkl}) - n\mu H_2O \quad (3.5)$$

où $U(surface_{hkl} + n H_2O)$ et $U(surface_{hkl})$ représentent les énergies internes de la surface hydratée et de la surface non hydratée respectivement. En regroupant les énergies internes des surfaces avec celle de l'eau, l'équation précédant devient

$$\Delta G_{hyd.hkl} = n[\Delta e_{hkl} + TS(H_2O) - (H(H_2O) - U(H_2O))] \quad (3.6)$$

avec $S(\text{H}_2\text{O})$, $H(\text{H}_2\text{O})$ et $U(\text{H}_2\text{O})$ les entropie, enthalpie et énergie interne de l'eau gazeuse et Δe_{hkl} l'énergie moyenne d'adsorption à 0 K d'une molécule d'eau sur la surface (hkl). Dans cette équation, le terme $H(\text{H}_2\text{O})$ dépend de la pression d'eau en phase gaz. À partir de 3.6 nous pouvons déterminer l'énergie de la surface (hkl), Γ_{hkl} , en fonction du recouvrement d'eau θ_{hkl} :

$$\Gamma_{hkl} = \Gamma_{hkl}^o + \theta_{hkl} \frac{\Delta g_{hyd.hkl}}{2} \quad (3.7)$$

où Γ_{hkl}^o représente l'énergie de la surface (hkl) déshydratée calculée par rapport à l'énergie libre de Gibbs du solide cristallin, $\Delta g_{hyd.hkl}$ est $\frac{\Delta G_{hyd.hkl}}{n}$ et A_{hkl} l'aire géométrique de la surface (hkl). Le taux de recouvrement en eau vient donné par

$$\theta_{hkl} = \frac{2n}{A_{hkl}} \quad (3.8)$$

À partir de l'équation 3.7, pour une surface (hkl) contenant n molécules d'eau et à pression d'eau constante, on peut tracer son énergie libre en fonction de la température. La superposition de la représentation graphique de l'équation 3.7 en fonction de la température pour plusieurs taux d'hydroxylation donnés constitue un diagramme de phase qui permet de déterminer la structure hydratée la plus probable d'une surface (hkl) à une température et pression d'eau données. Les figures 3.4 et 3.5 montrent ces diagrammes de phase à pression d'eau 1 bar pour les surfaces (100) et (110) respectivement. D'après ce modèle, le taux d'hydroxylation le plus probable à une température donnée (celui à plus basse énergie) est, par exemple à 600 K, $\theta = 8.9 \text{ OH nm}^{-2}$ pour la surface (110) (voir la figure 3.6) et $\theta = 0.0 \text{ OH nm}^{-2}$ pour la surface (100). Ce modèle nous a permis de choisir des surfaces représentatives de l'alumine gamma aux conditions opératoires des catalyseurs industriels.

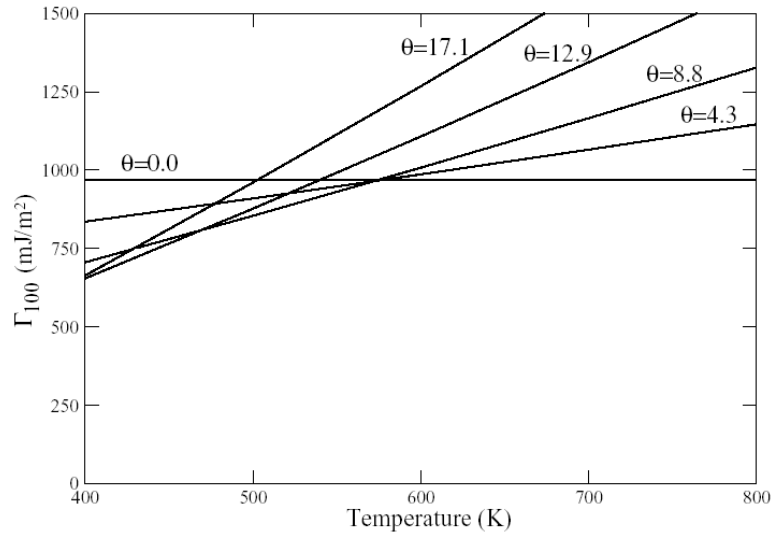


FIG. 3.4 – Énergie de surface en fonction de la température et du taux d’hydroxylation de la surface (100) d’après [10] (pression d’eau 1 bar).

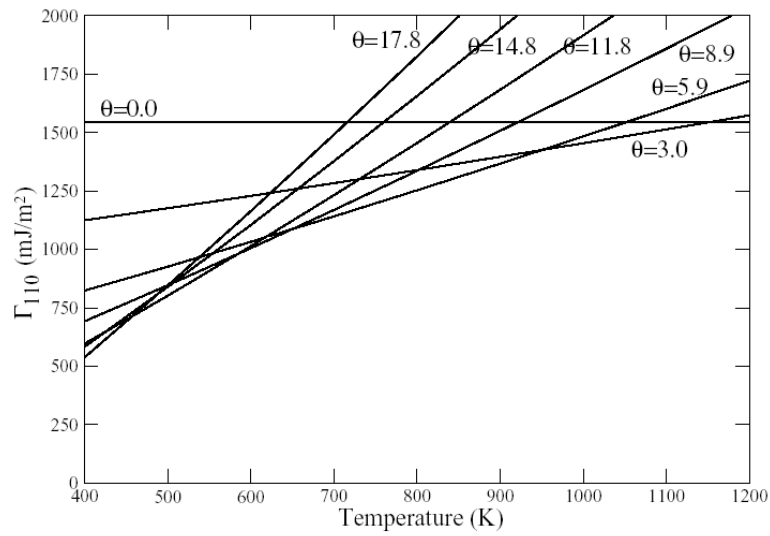


FIG. 3.5 – Énergie de surface en fonction de la température et du taux d’hydroxylation de la surface (110) d’après [10] (pression d’eau 1 bar).

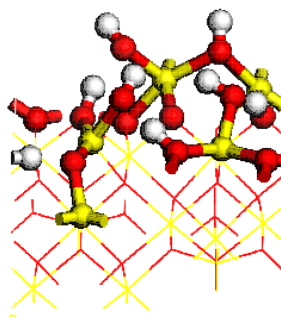


FIG. 3.6 – Structure d’une $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hydratée d’après [10]. Boules rouges : O. Boules jaunes : Al. Boules blanches : H.

De plus, le modèle proposé par M. Digne présente l’intérêt de pouvoir être étendu au cas de la $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ également utilisée comme support catalytique. En effet, selon [3] (page 1625), la $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ résulte du frittage de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ par condensation-oxolation des surfaces (100) sans migration des aluminiums.

Dans nos travaux de recherche nous allons, à partir de ces résultats, déterminer l’influence de l’hydratation de la surface dans l’adsorption du Pd. Nous voulons étudier l’interaction métal-surface avec des surfaces de l’alumine gamma qui soient le plus proches des condition réelles mise de mise en oeuvre. Nous avons sélectionné les surfaces du modèle de Digne [9] stables à la température de 600 K : la surface $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$ non hydratée et la surface $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ hydraté avec un taux de recouvrement en OH de $\theta = 8.9 \text{ OH nm}^{-2}$, i.e. : 4 molécules d’eau par cellule de maille unitaire. La surface (110) a été aussi considérée pour déterminer les effets de l’hydratation sur la réactivité dans cette orientation.

3.2.1 Le modèle de la surface (100)

La surface (100) que nous utilisons a été construite comme décrite dans le chapitre 2. La cellule périodique que nous employons dans les calculs, a les dimensions suivantes :

Paramètres de maille	(Å)
a	5.571335
b	8.393701
c	30.000000

TAB. 3.4 – Paramètres de la maille décrivant la surface (100)

où a et b forment les paramètres de la base de la boîte périodique et c est sa hauteur. La distance entre slabs adjacents dans la direction c est de 16 Å.

L'énergie des surfaces a été calculée selon la formule suivante :

$$\sigma = \frac{E(\text{slab}) - E(\text{bulk})}{2A} \quad (3.9)$$

où A correspond à l'aire exposée dans la représentation du slab (qui dans notre cas est de 46.76 Å²). Le facteur 2 vient du fait qu'une surface est exposée de chaque côté de la tranche simulée. Dans le calcul de E(slab) nous avons optimisé tous les degrés de liberté de la cellule. L'énergie σ représente le travail nécessaire pour créer une surface à partir du cristal. En construisant la surface, on coupe des liaisons entre atomes à l'intérieur de la maille du bulk et ceci est défavorable d'un point de vue énergétique. L'énergie de la surface (100) est de 977 mJ/m² (en accord avec [9]).

La figure 3.7 montre la structure de la surface (100) que nous emploierons dans les études d'adsorption des phases métalliques. Sur la figure, la droite continue, σ_h , représente le plan de symétrie perpendiculaire à un axe de rotation C₂ non représenté. Ce dernier axe constitue l'opération de symétrie qui relie les atomes de chaque côté du slab. Les atomes de la première couche sont représentés par des sphères tandis que ceux dans les couches inférieures sont représentés par des lignes.

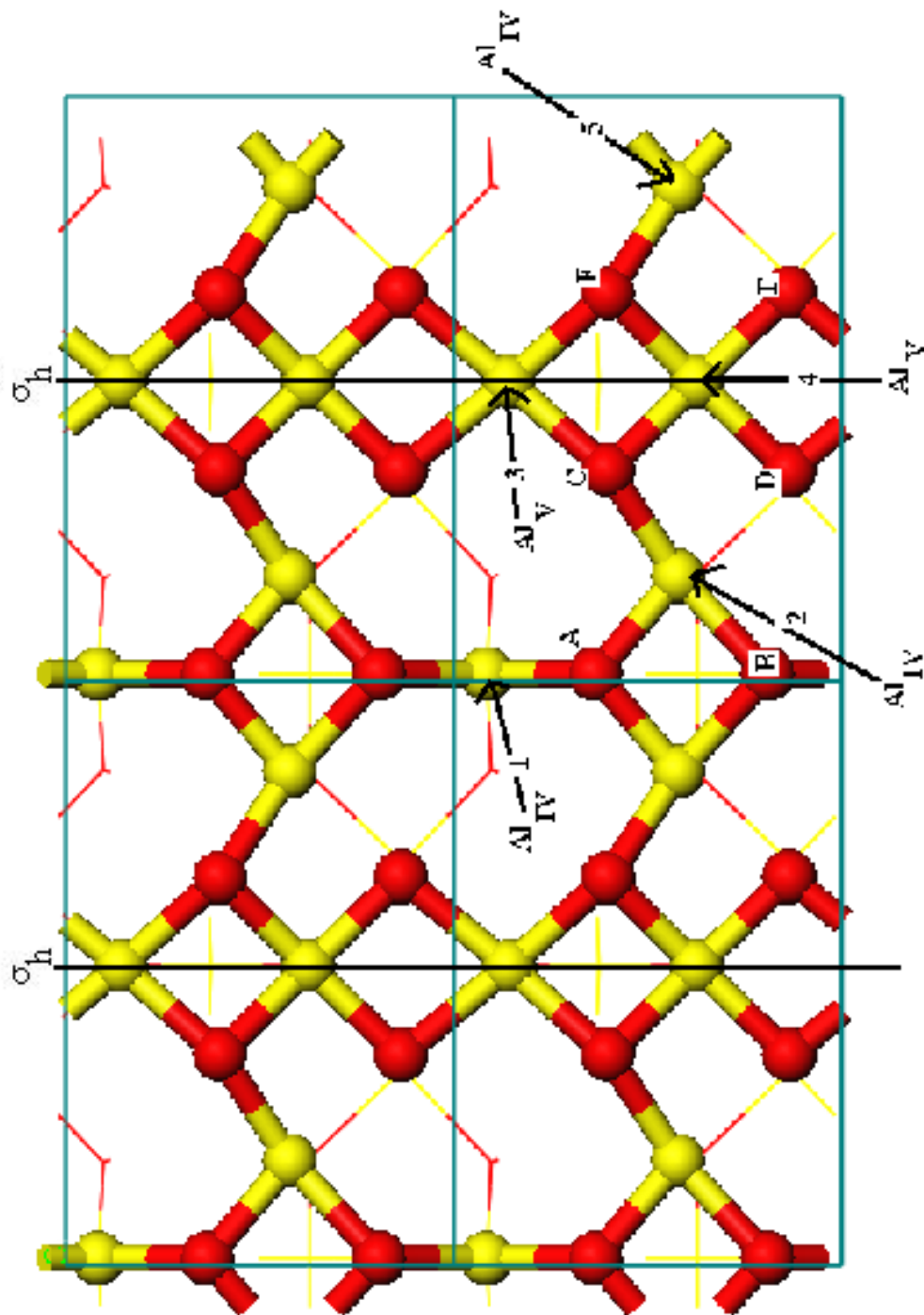


FIG. 3.7 – Vue (2x2) de la surface (100). Les oxygènes sont représentés en rouge et indexés par des lettres capitales. Les aluminiums sont représentés en jaune et indexés par des chiffres arabes. Leur coordination est signalé par une chiffre romaine. L'aluminium 1 est en coordination tétraédrique. Il est situé légèrement dessous la première couche mais il est accessible en surface.

3.2.2 Le modèle de la surface (110)

Cette surface déshydratée n'existe pas dans les conditions usuelles de pression et température, mais elle a été considérée dans les travaux exposés dans le chapitre 4 pour explorer l'influence de l'hydratation pour une orientation cristalline fixée. Par ailleurs, cette surface déshydratée permet d'explorer des sites à très faible coordination (pouvant représenter des défauts).

Le tableau 3.5 montre les dimensions de la boîte périodique employée dans nos calculs.

Paramètres	dimensions (Å)
a	8.071931
b	8.393701
c	30.000000

TAB. 3.5 – Paramètres de la maille décrivant la surface (110)

où a et b sont les paramètres de la base de la boîte périodique et c est sa hauteur. La distance entre slabs adjacents dans la direction c est de l'ordre de 18Å. L'aire exposée du slab est de 67.75 Å² et l'énergie de surface a une valeur de 1611 mJ/m² (en accord avec [9]). Cette valeur est supérieure à celle de la surface (100) (977 mJ/m²). La surface (110) est en effet plus réactive que la (100). Dans la figure 3.8 nous pouvons voir qu'elle présente des aluminiums tri-coordonnés et penta-coordonnés, issus d'un Al_{Td} et d'un Al_{Oh} respectivement, qui ont perdu une liaison Al-O dans le processus de clivage (voir les sites 1 et 6 de la figure 3.8). De plus, les aluminiums 5 et 8 sont des Al_{Oh} qui ont perdu deux liaisons Al-O dans le processus de clivage. Dans le processus d'optimisation de géométrie, tous les aluminiums, à l'exception du 6, relaxent à l'intérieur de la surface alors que les oxygènes relaxent vers l'extérieur. Cette relaxation pendant l'optimisation de géométrie a, comme nous le montrerons dans le chapitre suivant, des conséquences importantes sur l'interaction de la surfaces avec un adsorbat.

Dans la figure 3.8 nous montrons la structure de la surface (110) que nous emploierons dans les études d'adsorption des phases métalliques. Nous avons utilisé la même convention que pour la structure (100) du chapitre précédent. Les oxygènes de la surface ont des coordinations différentes. Les oxygènes A, B, E, G et K sont tri-coordonnés et les oxygènes D et F tetra-coordonnés. Tous les autres sont bi-coordonnés.

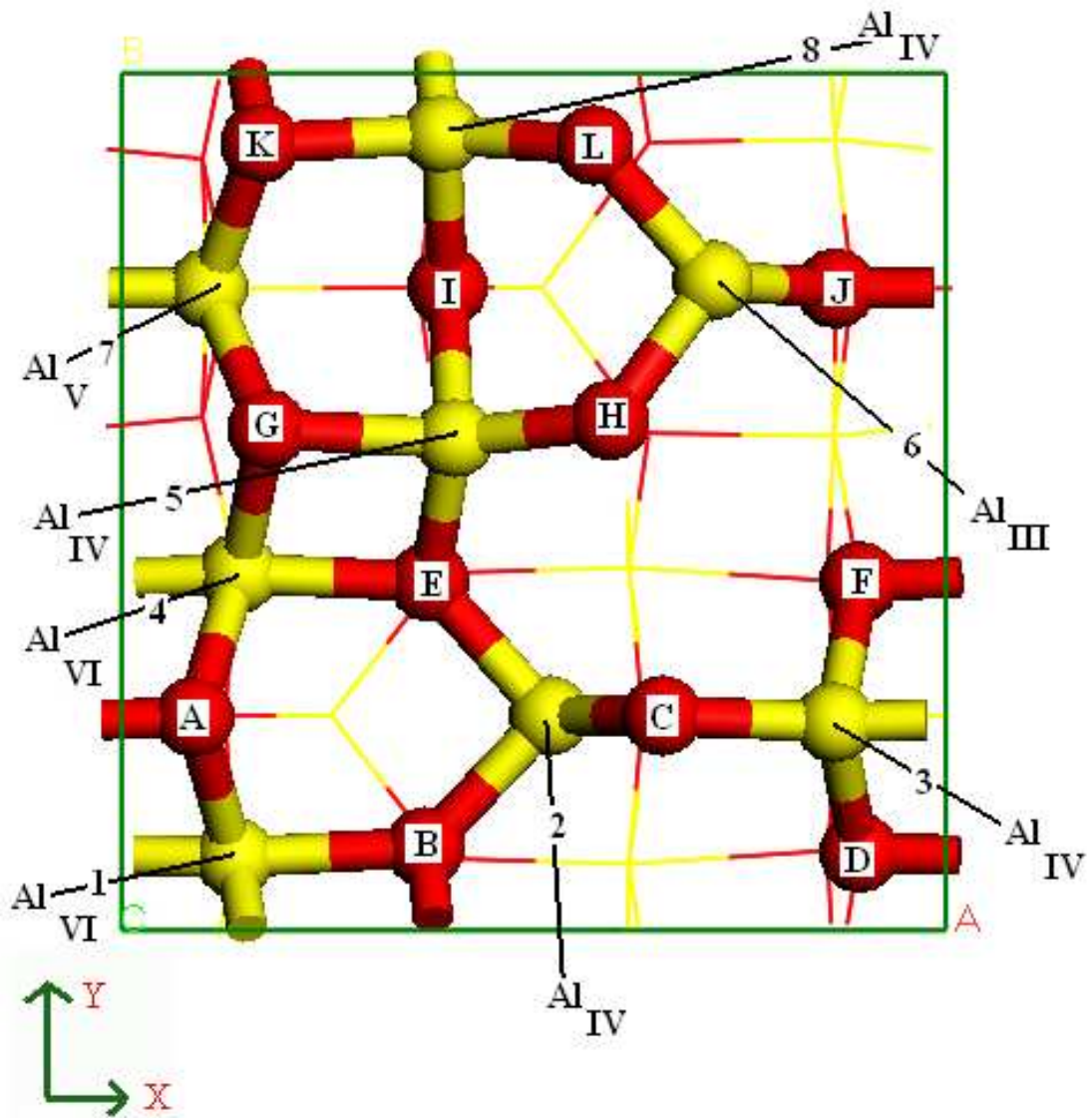


FIG. 3.8 – Vue (1x1) de la surface (100). Les oxygènes sont représentés en rouge et indexés par des lettres capitales. Les aluminiums sont représentés en jaune et indexés par des chiffres arabes. Leur coordination est signalé par une chiffre romaine.

3.2.3 Le modèle de la surface (110) hydratée

Les surfaces $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ hydratées du modèle que nous employons sont des systèmes très complexes avec beaucoup de degrés de liberté et de configurations possibles. Dans nos premiers calculs d'adsorption du palladium sur la surface $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ hydratée, nous avons remarqué que le métal induit une forte relaxation de la surface qui la fait évoluer vers des configurations plus stables que celui du départ avant calcul. Dans ce cas précis, nous ne pouvons pas calculer l'énergie d'adsorption d'un adsorbat car la surface de référence avant adsorption est métastable et évolue vers des configurations plus stables pendant l'optimisation de géométrie en présence du métal. Nous avons raffiné la structure de la surface $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ hydratée au taux d'hydratation considéré à l'aide d'une simulation en dynamique moléculaire afin de trouver la représentation la plus stable de ce système.

Analyse conformationnelle de la surface $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ hydratée

Nous avons effectué une analyse conformationnelle de la surface $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ hydratée à l'aide d'un calcul en dynamique moléculaire dans l'ensemble canonique et dans le cadre du thermostat de Nosé-Hoover [57]. Les surface à plus basse énergie potentielle ont été optimisés à 0 K dans un calcul d'optimisation de géométrie standard comme décrit dans le paragraphe 2. La structure à plus basse énergie a été sélectionnée pour effectuer notre étude.

Pour l'analyse conformationnelle, nous avons calculé la fonction d'onde avec une précision de 10^{-4} eV/cellule, sur le point gamma de l'espace réciproque et avec un cut-off de 250 eV. La simulation a été effectuée à une température de 400 K sur 2.98 ps. Étant donné que les liaisons OH ont les modes normaux de vibration à plus haute fréquence du système (≈ 10 MHz), nous avons remplacé les hydrogènes de la structure par des atomes de deutérium et nous avons utilisé un pas de simulation de 0.5 fs afin d'éviter que la vibration des liaisons OH provoque une collision entre atomes et un saut dans l'énergie du système.

Avant d'effectuer la simulation en dynamique moléculaire, il a fallu réaliser une série de calculs pour optimiser le paramètre de Nosé qui régule l'échange thermique entre le thermostat et la surface. Nous l'avons optimisé d'après le critère proposé par la publication [57] : il est nécessaire que la distribution des valeurs prises par la température lors de l'échange thermique entre le thermostat et le système moléculaire, présente l'allure d'une gaussienne centrée à la température du thermostat (figure 3.9). Cette condition équivaut, dans notre cas, à avoir une température moyenne de 400 K au cours de la dynamique (figure 3.10). D'après notre calibration, la valeur du paramètre

de Nosé optimale pour notre surface est de $0.5 \text{ eV} \cdot \text{s}^2$.

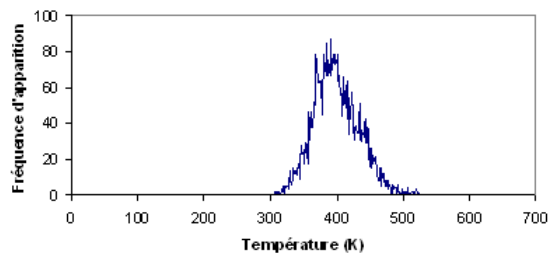


FIG. 3.9 – Distributions de températures au cours de la simulation

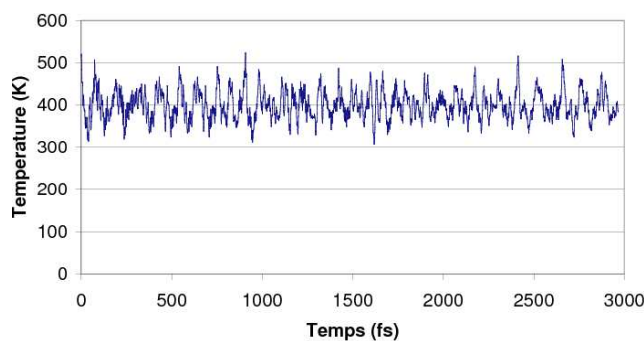


FIG. 3.10 – Température moyenne au cours de la simulation

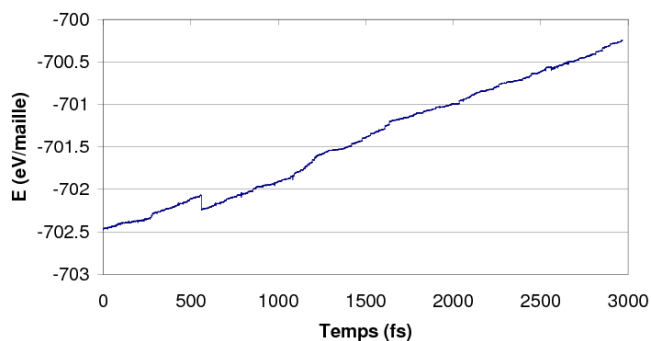


FIG. 3.11 – Énergie totale au cours de la simulation

Cependant, il est très difficile d'assurer la conservation de l'énergie totale (l'énergie du thermostat plus l'énergie du système moléculaire) comme le montre la figure 3.11. Pour améliorer la conservation de l'énergie, il faudrait prendre un pas de simulation encore plus petit. Nous avons essayé de diminuer le pas de la simulation à 0.25 fs sans avoir eu des améliorations significatives vis à vis la conservation de l'énergie totale. Un pas inférieur à celui-ci est en dehors de nos capacités de calcul et nous estimons que, malgré cette erreur systématique dans nos calculs, l'exploration de l'espace de configurations effectuée par la simulation est correcte.

Nous avons sélectionné sept configurations correspondantes à des minima locaux de l'énergie potentielle de la surface $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ hydratée (figure 3.12). La géométrie de chacune a été optimisée à 0 K.

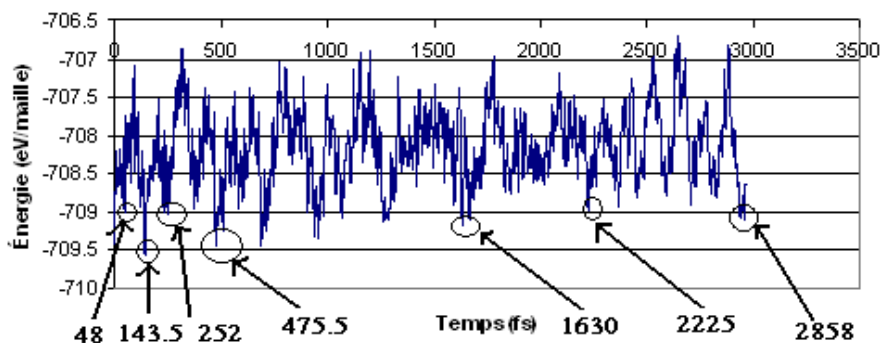


FIG. 3.12 – Énergie potentielle de la surface $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ hydratée au cours de la simulation et configurations sélectionnées

Caractéristiques des surfaces hydratées

Dans le tableau 3.6 nous montrons les caractéristiques des sept configurations sélectionnées : le pas et le temps de la simulation aux quels ils correspondent, leur énergie à 400 K et à 0 K et l'énergie d'adsorption moyenne de l'eau à 0 K sur ces surfaces.

Pas de la simulation	temps (fs)	E à 400 K (eV/maille)	E à 0 K (eV/maille)	Eads H ₂ O (eV/molécule)
99	48	-708.9988	-712.7389	-1.81
288	143.5	-709.5481	-712.7909	-1.82
505	252	-709.00	-712.66	-1.80
952	475.5	-709.46	-712.67	-1.80
3261	1630	-709.18	-712.75	-1.81
4451	2225	-708.98	-712.71	-1.81
5717	2858	-707.83	-712.78	-1.82

TAB. 3.6 – Valeurs énergétiques des conformers choisis à partir de la dynamique moléculaire. La structure au départ de la dynamique a à 0 K une énergie de -711.82312 eV/maille.

Parmi les configurations sélectionnés, celle obtenue à l'instant 143.5 fs de la simulation est la plus stable. Le gain énergétique par rapport à la structure de départ employée pour la simulation est de l'ordre de 1 eV/maille. La comparaison entre les deux structures permet de mieux comprendre les origines de cette différence en énergie. Dans les diagrammes des figures 3.13(a) et 3.13(b)¹ nous avons employé la même convention

que dans les paragraphes précédants pour noter les aluminiums et les oxygènes de la première couche. Les oxygènes issus de l'eau adsorbée sur la surface $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ sont indexés par les lettres M, N, O et P. Les hydrogènes sont signalés par des lettres en minuscule. Certains atomes de la première couche (par exemple I dans la figure 3.13(b)) sont masqués par les groupes hydroxyles.

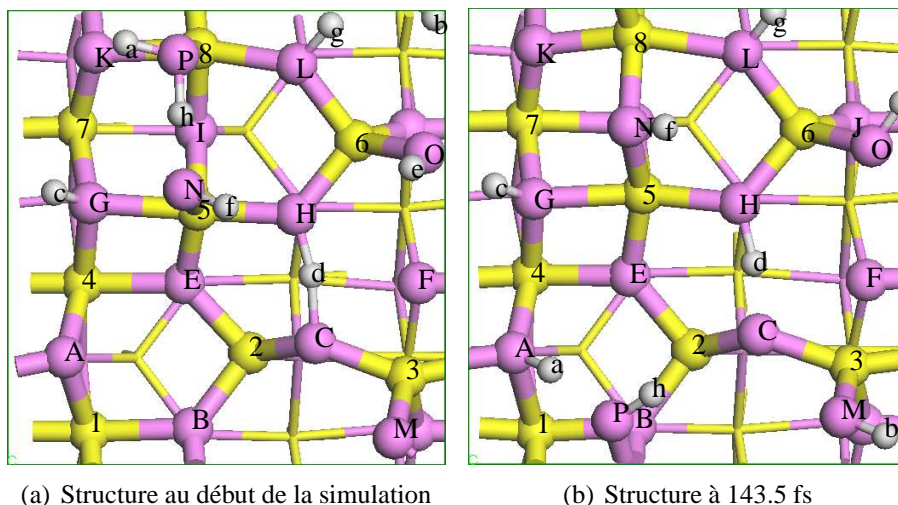


FIG. 3.13 – Surfaces $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ hydratées à $\theta = 8.9 \text{ OH nm}^2$. Vue de haut.

La comparaison entre les figures 3.13(a) et 3.13(b) nous montre que la molécule dans la structure du départ se dissocie en deux groupes OH, un $\mu\text{-}3$ est formée par A et a, et un $\mu\text{-}1$ sur P et h. La distance a-P de la figure 3.13(b) est de 1.711 Å et l'angle \widehat{AaP} 117.38°. Étant donné que l'angle \widehat{HOH} de la molécule physisorbée est de 115°, cela suggère que les deux groupes OH sont en forte interaction. Dans la structure du départ, l'hydrogène d se trouve entre les oxygènes H et C à 1.163 et 1.263 Å de chacun respectivement. Dans la figure 3.13(b) il se trouve à 1.133 Å de H et à 1.334 Å de C. La rupture et formation de liaisons Al-O de surface a des conséquences énergétiques plus importantes. En effet, le groupe OH $\mu\text{-}1$ N-f devient $\mu\text{-}2$ quand l'oxygène N forme une liaison supplémentaire avec l'aluminium 8.

Nous avons réalisé une analyse des certaines paires de distances inter-atomiques le long de la simulation. La figure 3.14 montre que les distances hydrogène-oxygène a-A et a-P sont fortement corrélées. Il s'en suit que la molécule d'eau que nous voyons dans la figure 3.13 existe dans certains états de la surface $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ hydratée. Autrement dit, le proton vibre entre les 2 oxygènes P et A avec une préférence pour le site A.

L'hydrogène d, qui se trouve dans la figure 3.13(a) dans un pont entre les oxygènes H et C, fluctue entre ces deux atomes tout le long de la dynamique (figure 3.15). Ceci

¹Les hydroxyles M-b et P-h des figures 3.13(a) et 3.13(b) respectivement se trouvent au bord de la cellule.

montre que l'hydrogène d est en forte interaction avec les oxygènes H et C simultanément. Cette analyse vient à confirmer que toutes les mesures expérimentales que l'on effectue sur la surface $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ hydratée à température ambiante donne des résultats sur une moyenne de configurations possibles explorées dans notre étude. Finalement, le tableau 3.7 montre un récapitulatif des groupes OH présents sur les deux surfaces. La configuration obtenue de la dynamique moléculaire à l'instant 143.5 fs a été sélectionnée pour continuer notre étude. D'après les résultats de notre simulation, c'est une structure représentative du minimum global de la surface $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ hydratée à $\theta = 8.9 \text{ OH nm}^{-2}$. Nous allons désormais l'appeler " $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ hydratée".

Groupe OH	Structure du départ	Structure à 143.5 fs
H ₂ O	1	-
μ -1	3	3
μ -2	2	3
μ -3	1	2

TAB. 3.7 – groupes OH présents dans les surfaces $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ hydratées à $\theta = 8.9 \text{ OH nm}^{-2}$ de la figure 3.13.

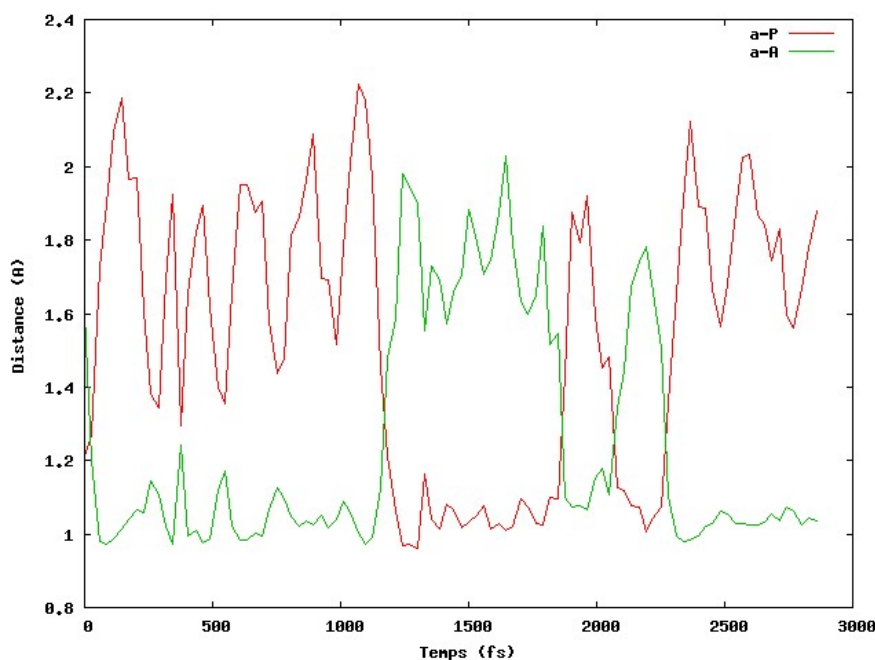


FIG. 3.14 – Distances a-P et a-A le long la simulation

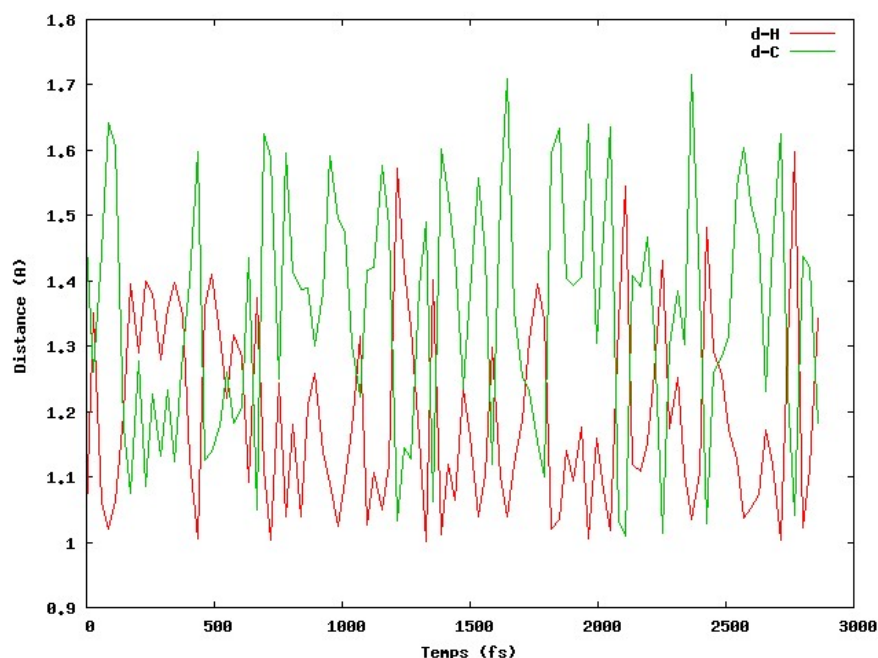


FIG. 3.15 – Distances d-H et d-C le long la simulation

3.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le modèle utilisé par la modélisation de l'alumine- γ . Ce modèle rend compte de la structure de l'alumine issue de la condensation topotactique de la boehmite et les taux d'hydratation des principales surfaces en fonction de la température. L'état d'hydratation variable des surfaces permet de considérer différents pré-traitements thermiques subis par l'alumine. Dans nos travaux de recherche nous allons, à partir de ces résultats, déterminer l'influence de l'hydratation de la surface dans l'adsorption du Pd dans des conditions de pré-traitement représentatives de celles employées dans l'industrie : une température de 600 K. D'après le modèle de Digne, l'alumine- γ expose majoritairement deux surfaces : la surface (100) non hydratée et la surface (110) hydratée avec un taux de recouvrement en OH de $\theta = 8.9 \text{ OH nm}^{-2}$. Nous allons également considérer la surface (110) non hydratée dans une partie de nos travaux, fixée pour isoler les effets de l'hydratation sur la réactivité à orientation fixée.

Chapitre 4

Adsorption d'un atome de Pd sur les surfaces de l'alumine

Le présent chapitre montre les résultats que nous avons obtenus pour l'adsorption d'un atome de Palladium sur les surfaces de l'alumine ayant fait l'objet d'une publication parue dans *Journal of Physical Chemistry B* [63]. Dans cette étude, nous avons déterminé l'influence de la structure et de l'hydratation des surfaces sur le processus d'adsorption. Nous avons établi ce lien à l'aide du calcul des surfaces d'énergie potentielle (voir annexe A). Ces surfaces d'énergie potentielle nous ont permis de déduire les propriétés diffusionnelles du Pd sur l'alumine et d'analyser l'influence de l'eau sur les processus de nucléation. En complément, nous montrons dans l'annexe B les résultats obtenus par simulation en dynamique moléculaire dans le but de déterminer les effets de température sur l'adsorption sur la surface hydratée, afin d'estimer l'effet de l'agitation thermique des groupes hydroxyles sur l'adsorption du Pd.

4.1 Introduction

Transition aluminas, often referred to as "alumina", are high surface area oxides derived from aluminum trihydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) as bayerite and gibbsite or aluminum monohydroxide (AlOOH) as boehmite. Controlled calcination of the latter compound give rise to a series of metastable polymorphs, γ , δ and θ , and a bulk thermodynamically stable phase referred to as aluminum oxide $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ or corundum [3]. Among these metastable polymorphs, γ -alumina has the lowest surface energy and becomes energetically stable at a size below to 10 nm [64]. Calorimetry studies have shown the relevance of surface hydroxyl groups or water molecules in the thermodynamic and

acid-base properties of the exposed surfaces [65].

γ -alumina is one of the most widespread supports in heterogeneous catalysis for refining and petrochemical industries [66, 3]. The high degree of porosity and surface area of this compound allow the dispersion of various types of active phases. Moreover, surface acid-base properties can be modified by the addition of chlorine. It is known that the interaction of the support with the active phases plays an important role on the activity of the final catalysts [67, 25]. A recent review by C. R. Henry [68] highlights the support effects on the structural and electronic properties of metallic active phases. STM experiments on Rh particles supported on a thin alumina film revealed how the nucleation and dispersion of metal particles may change with the hydroxylation of the alumina film [34, 35]. Hence, the hydroxylation state of the support appears as a key parameter for the structural and chemical properties of γ -Al₂O₃. However, the complexity of the γ -alumina crystal structure and its insulator character render experimental characterization of alumina supported heterogeneous catalysts rather difficult. In particular, it may be difficult to extrapolate surface science experiments dealing with α -Al₂O₃, or alumina films, to realistic γ -Al₂O₃ surfaces as the STM and DFT study by Kresse *et al.* [15] recently put forward. DFT calculations have thus become an important tool for the interpretation of experimental results and to furnish new insights for experiments. In our work, we use a computational model of γ -Al₂O₃ that takes into account the experimental preparation and synthesis method of the support. The bulk structure of our model results from the DFT simulation of the topotactic transformation of hydrated boehmite into γ -Al₂O₃ [8]. The work by Digne determined the hydroxyl coverage as a function of temperature of the relevant surfaces resulting from the latter bulk structure [9, 4, 10]. Therefore, the influence of the reaction temperature and pressure is taken into account by the hydroxyl coverage existing on the surfaces of γ -alumina nanoparticles. These models have been recently used for studying the interaction of MoS₂ catalysts with γ -Al₂O₃ [69]. In the present work, we use a similar approach to investigate the interaction of a single palladium atom with this support assuming a pre-treatment temperature of 600 K and normal water pressure for the alumina preparation step. This is the initial point of a study aiming at the investigation of larger supported Pd clusters.

Among the recent works studying the interaction of palladium with model aluminum oxide surfaces, Márquez and Sanz have studied the interaction of Pd with a spinel-based model of γ -alumina [70]. On the other hand, Gomes *et al.* have studied the interaction of Pd atoms and small clusters with α -Al₂O₃(0001) [26, 71, 27]. Besides, they have also depicted the bonding in the previous system by means of ELF and AIM topological analysis [72]. As for Jennison and Bogicevic, they have characterized the interaction of a large group of metal adsorbates with aluminum oxide (see for example [32]). These publications agree to say that the interaction of Pd with aluminum oxide surfaces is correlated with the adsorbate's polarizability. Finally, there are some publications on the hydration of the α -Al₂O₃(0001) surface by means of both

static DFT [73] and ab initio molecular dynamics simulations [74], but in this case the interaction of a metal atom is not considered. However, as we already pointed out, studies carried out on α - Al_2O_3 must be considered carefully before extrapolation of results to γ - Al_2O_3 . The characteristics of surface species (hydroxyl groups or lewis sites) are very specific of the alumina polymorphs.

To our knowledge, little attention has been paid to two aspects: the diffusional properties of metal adsorbates and the influence of hydroxyl groups on metal-support interaction. Indeed, only totally dehydrated model surfaces have been considered. The surfaces of a crystal, under realistic reaction conditions, exhibit a non zero coverage of hydroxyl groups that may also vary with the pre-treatment temperature. The influence of these OH groups on the metal surface interaction is a subject of fundamental and practical importance. In addition, the growth mode of supported metal clusters depends on the extent to which single metal atoms diffuse on surfaces [39] and hence a detailed understanding of these atomic diffusion properties is required. In our work, we calculate from first principle calculations Potential Energy Surfaces (PES) of Pd atoms on γ - Al_2O_3 model surfaces for a pre-treatment temperature of 600 K and under normal water pressure. A relationship between the structure and the interaction energy at the metal-oxide interface will be given and the low energy diffusion paths of the adsorbed species will be resolved. According to Digne's model [10], at this temperature, the (100) surface of γ - Al_2O_3 is fully dehydrated whereas the most stable termination of the (110) surface contains 11.8 OH/nm^{-2} . We have determined the PES of the dehydrated γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(100)$ surface and the hydrated γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(110)$ described by Digne's model. In addition to that, we calculated the PES of the dehydrated γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(110)$ surface in order to have a clear understanding of how surface OH groups may affect the adsorption and diffusion of adsorbed Pd atoms.

The paper is organized as follows: section 4.2 presents the theoretical methods used in our calculations. The results are presented in section 4.3. Paragraph 4.3.1 presents the results obtained for the interaction of Pd_1 with the γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(100)$ orientation. The interaction of Pd_1 with the dehydrated and hydrated γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(110)$ surfaces is depicted in paragraph 4.3.2. We analyze the diffusion process of Pd on these surfaces in paragraph 4.3.3. Finally, the conclusions are summarized in section 4.4.

4.2 Methods

We performed calculations at the DFT level with the Perdew-Wang [49, 50] generalized gradient expansion of the exchange-correlation functional, a plane-wave basis set and the Projector Augmented Waves (PAW) method [75] as implemented in the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) [55, 58]. Integration over the brillouin zone was

done over a set of k points provided by the Monkhorst-Pack algorithm [52] in a grid of 0.05 \AA^{-1} fineness. The cut-off energy for all calculations is 300 eV which ensures a good convergence of the energy. The self-consistent equations are solved with an iterative matrix diagonalization scheme (see reference [58]) and a convergence criterion of 10^{-4} eV/cell. Geometry optimizations are performed with the conjugate-gradient algorithm and a energy convergence criterion of 10^{-3} eV/cell.

Most recent periodic DFT calculations are calculated at the GGA level since the local density approximation (LDA) is known to overestimate binding energies [76, 77]. However, works by Mattsson and Jennison point out that the energy of Pd(111) adhesion on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ calculated at the LDA level agrees better with experiment than that obtained from GGA calculations [33]. According to these authors, the metal and oxide present substantial errors due to self-interaction and a fortuitous cancellation of errors at the LDA level produces better agreement with experiment. A correction scheme for LDA and GGA energies has been proposed by Mattsson and Kohn [78]. Nevertheless, we chose to use the GGA functional because we expect that the errors induced by this approach will not affect the trends in energetics seen in our work. Furthermore, we plan to study molecular adsorption and reactivity on Pd_n/alumina complexes where GGA is known to provide better results than the LDA functional [77].

Model surfaces were taken from reference [4], where we selected the dehydroxylated (100) and (110) surfaces and the hydroxylated (110) surface at 600 K and normal water pressure. All calculations were performed on a 8 layer slab model that contains 16 Al₂O₃ units. Potential Energy Surfaces (PES) were calculated on a regular surface grid where each point represents an area of about 1.1 \AA^2 of the surface atomistic model. Each calculation consists of a constrained geometry optimization where all atoms degrees of freedom in the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ slab are allowed to relax. As for the adsorbate, the coordinates parallel to the surface plane (x_o, y_o) are kept fixed at each grid point and only the coordinate in the direction perpendicular to the surface (z) is allowed to relax. This sampling provides for a set of adsorption energies associated with a position in the atomistic model. We used as a reference for Pd the energy of an isolated atom at 0 K. Therefore,

$$E_{int}(Pd_1/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)(x_o, y_o, z) = E(Pd_1/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)(x_o, y_o, z) - E(Pd_1) - E(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) \quad (4.1)$$

We built the Potential Energy Surfaces from this set of adsorption energies by means of a bi-dimensional cubic-spline interpolation as described in reference [79]. The interpolation is precise up to the third significant digit.

4.3 Results

4.3.1 Adsorption of Palladium on the dehydrated $\text{Al}_2\text{O}_3(100)$ surface

The structure of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$ surface is shown on figure 4.1. This surface remains not hydroxylated in usual experimental conditions. All aluminums but one are penta-coordinated while the aluminum atom 1 is tetra-coordinated and in a position slightly below the surface plane. All oxygens are tri-coordinated. The computed PES reveals (figure 4.2) that adhesion energies are in a range from -0.4 to -1.4 eV. The superposition of the surface atomistic model on the PES shows that the regions of strongest metal-surface interaction are in the vicinity of the penta-coordinated aluminums atoms (numbered 3 and 4) whereas those of weakest interaction are on the tetrahedral sub-surface atoms (numbered 1). More detailed analysis of the structure and energetics of the points used for interpolation of the PES reveals the following trends: the Pd- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$ interaction is more favorable on oxygen sites than on aluminum sites (table 4.1). Moreover, the most favorable sites in this surface are on bridge Al-Pd-O positions (table 4.2).

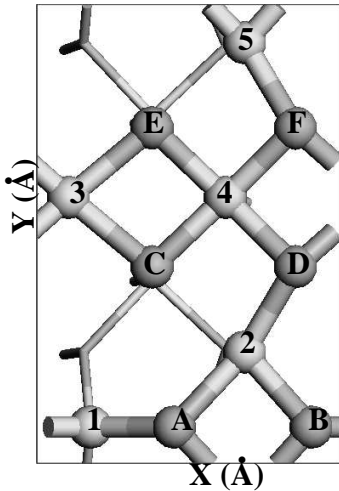


Figure 4.1: Top view of the (1x1) unit cell for the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$ surface: oxygen (gray) atoms indexed with capital letters and aluminum atoms (white) with numbers.

Site	Eads (eV)	d(Pd-site) (\AA)
$\text{Al}_{IV}(1)$	-0.49	2.91
$\text{Al}_V(2)$	-0.77	2.41
$\text{Al}_V(3)$	-0.96	2.38
$\text{Al}_V(4)$	-0.69	2.43
O(A)	-0.84	2.14
O(B)	-1.04	2.06
O(C)	-1.08	2.08
O(D)	-1.19	2.10

Table 4.1: Adsorption energy and Pd-(Al/O) distances for *ontop* sites above Al and O atoms for Pd on the Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$ surface.

We performed a geometry optimization with a higher accuracy criterion ($2 \cdot 10^{-3}$ meV/ Al_2O_3 for the SCF energy and $2 \cdot 10^{-2}$ meV/ Al_2O_3 for geometry optimization) on the region of strongest interaction, i.e.: the $\text{Al}_V(3)$ -O(D) site, and optimized all the system degrees of freedom. The interaction energy converged to -1.34 eV and the

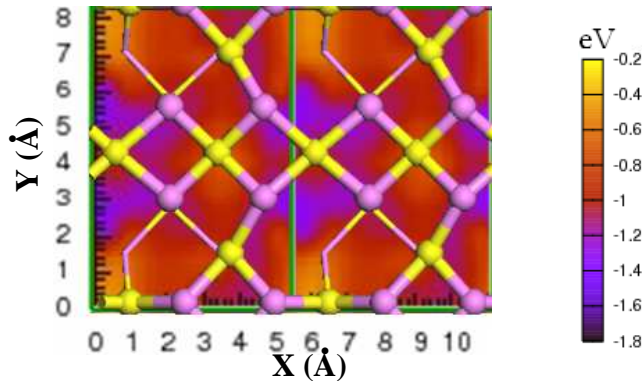


Figure 4.2: (3x3) view of the Potential Energy Surface for Pd on the γ -Al₂O₃(100) surface. Yellow balls: Al, violet balls: O. The Pd adsorption energy is coded by the color scale.

(O-Pd-y*) site	E _{ads} /(eV)	d(Pd-O)/(Å)	d(Pd-y) [*] /(Å)
O(A)-O(B)	-0.90	2.39	2.47
O(C)-O(D)	-0.96	2.31	2.65
O(C)-Al _V (3)	-1.03	2.65	2.66
O(B)-Al _V (2)	-1.10	2.22	2.44
O(C)-Al _V (2)	-1.04	2.24	2.45
O(C)-Al _V (3)	-1.25	2.16	2.44
O(D)-Al _V (3)	-1.31	2.20 (2.14)**	2.55 (2.50)**

Table 4.2: Adsorption energy and Pd-(Al/O) distances for Pd adsorbed in *bridge* sites on the γ -Al₂O₃(100) surface. * y = O for the upper block and y = Al for the lower one. ** After refinement of the geometry optimization (see text for more information).

values for the Pd-Al and Pd-O distances are 2.50 Å and 2.14 Å respectively. It should be recalled that in PdAl alloys, the Pd-Al bond length is between 2.46 and 2.67 Å [80] whereas for Pd-O oxides the Pd-O bond length is close to 2.02 Å [81, 82]. Therefore, the calculated bond lengths are close to standard values.

The structure of the Pd/ γ -Al₂O₃(100) complex for this site, shown on figure 4.3, reveals that some surface Al-O bonds involved in the interaction with Pd are weakened (O(D)-Al_V(2), O(D)-Al_V(3), O(D)-Al_V(4)) upon adsorption of the Pd atom whereas the O(C)-Al_V(2) bond is strengthened (see table 4.3). This is especially clear for the O(D)-Al_V(3) bond (elongated by 0.54 Å) since both atoms are involved with Pd-surface interaction. Therefore, Al atoms (2, 3, 4) tend to strengthen the bonding with oxygen atoms by means of a bond order conservation mechanism. These results underline the important contribution of surface relaxation on adsorption energies. We compute this contribution by taking the difference of the latter results to calculations

of a Pd-alumina system where the surface is frozen. Those calculations reveal that surface relaxation contributes up to 25% of Pd adsorption energies. The γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(100)$ surface is hence not a static support for Pd adsorption, but adapts itself to optimize the Pd-surface bonding by reorganization of the Al-O bond strengths. Adsorbate-induced surface relaxation has also been observed in other aluminum oxide polymorphs such as α - Al_2O_3 with a similar contribution to adhesion energies [71]. Inclusion of surface relaxation on the calculation model is hence a key aspect for a correct description of the metal-oxide interaction.

bond	d. before Pd ads./(\AA)	d. After Pd ads./(\AA)
O(C)- $\text{Al}_V(2)$	2.30	1.90
O(D)- $\text{Al}_V(2)$	1.87	1.96
O(D)- $\text{Al}_V(3)$	1.94	2.48
O(D)- $\text{Al}_V(4)$	1.83	1.86

Table 4.3: Effects of surface relaxation driven by the Pd adsorption on the $\text{Al}_V(3)$ -O(D) site of γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(100)$ (cf figure 4.3): surface bond distances before and after Pd adsorption.

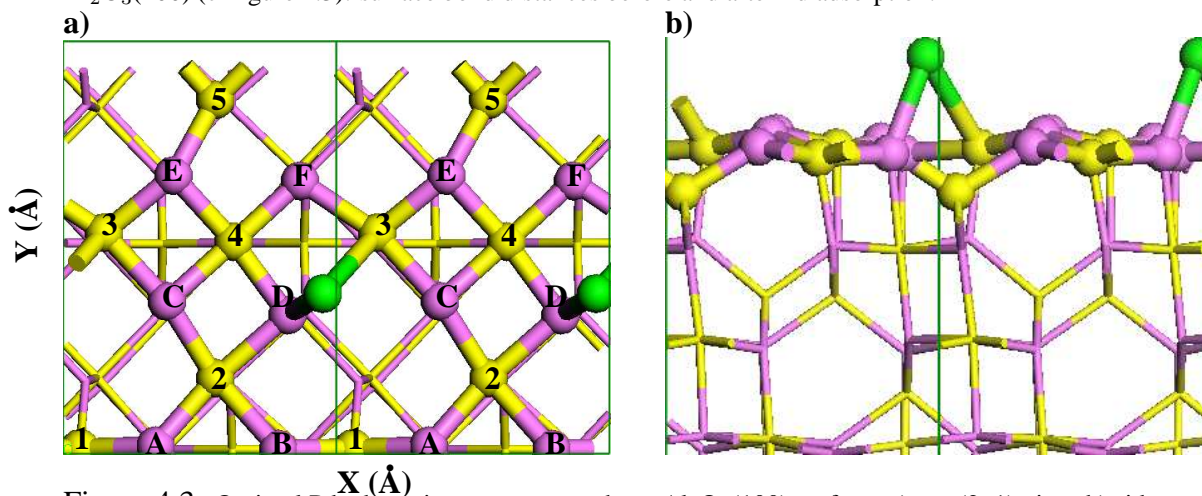


Figure 4.3: Optimal Pd adsorption structure on the γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(100)$ surface: a) top (2x1) view, b) side view. Eads = -1.34 eV. Yellow balls: Al, violet balls: O, green balls: Pd.

The electronic analysis of the Pd-surface interaction by means of the electron density difference maps (figure 4.4) reveals that some Pd d orbitals are depleted upon adsorption on the surface. This depletion is balanced by a significant increase of the electron density along the Pd- $\text{Al}_V(3)$ bond. On the other hand, there is a small charge transfer to the O(D) site. These results are in agreement with those found on the literature [26, 32] for Pd adsorbed on α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$.

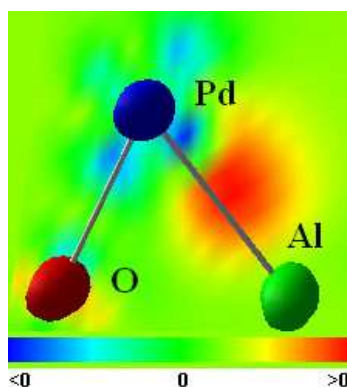


Figure 4.4: Electron density difference map for Pd adsorbed on the γ -Al₂O₃(100) surface: depletion regions in blue and increase regions in red.

4.3.2 Adsorption of Palladium on the dehydrated and hydrated Al₂O₃(110) surfaces

The structure of the dehydrated γ -Al₂O₃(110) surface is represented in figure 4.5. All surface aluminum atoms but one, site 1, exhibit a lower coordination number than in the bulk structure: Al_{IV} (2, 3, 5 and 8), Al_V(7) and a single Al_{III} atom on site 6 surrounded by oxygens μ_2 O(L), μ_2 O(H) and μ_2 O(J) making a planar AlO₃ species. Tetra-coordinated aluminum atoms have undergone inward relaxation during the geometry optimization of the model cleaved from the bulk structure, whereas an upward relaxation of oxygen atoms has been observed (see reference [4] for details). Therefore, this surface is extremely corrugated and some sites, such as aluminum Al_V(7) and oxygens μ_3 O(B), μ_3 O(D), μ_3 O(E), μ_3 O(F), μ_2 O(I) and μ_2 O(J), are less accessible to adsorbates. The presence of unsaturated aluminum atoms makes this surface very reactive, and the sites exhibiting the strongest Lewis acidity are hydrated even after a treatment at high temperature (a temperature higher than 1200 K is required for complete dehydration). According to Digne's model [10], this surface contains 4 dissociated water molecules per cell at 600 K and normal water pressure as shown in figure 4.6. The latter surface contains the following OH groups: 3 μ_1 (sites M, O and P), 2 μ_2 (sites H and L) and 3 μ_3 (sites A, G and N).

The computed PES for the dehydrated and hydrated γ -Al₂O₃(110) surfaces are shown in figures 4.7 and 4.8 respectively. Interaction energies for the dehydrated surface varies from -1.0 eV to -1.7 eV. The more open nature of the (110) surface intrinsically tends to favor a multiply bonded site for Pd (table 4.4). The strongest binding site is in the vicinity of the Al_{III} which exhibits the highest unsaturation and the adsorption structure after complete optimisation is depicted in figure 4.9 and table 4.5. The Pd-O bond length in the dehydrated (110) surface is 0.03 Å smaller than the Pd-O bond found in the (100) surface which seems to be reasonable since the former

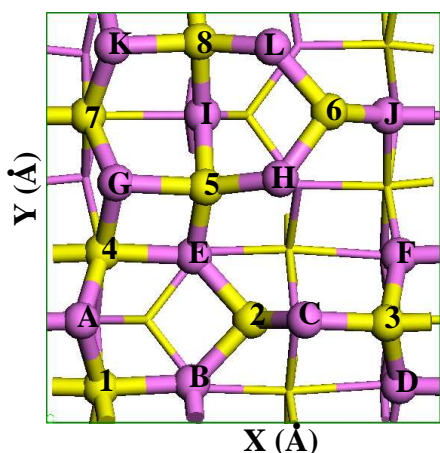


Figure 4.5: Top view the hypothetic dehydrated (110) surface of γ - Al_2O_3 . Yellow balls: Al, violet balls: O.

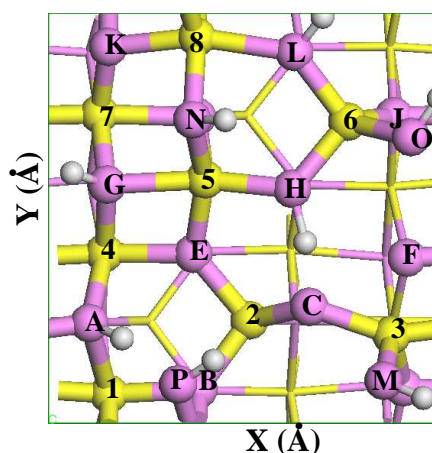


Figure 4.6: Top view of the hydrated (110) surface of γ - Al_2O_3 at $T = 600$ K. Yellow balls: Al, violet balls: O, small white balls: H.

surface O atom has a lower coordination number and favors stronger bonding. Charge density difference maps for Pd interaction with this surface (figure 4.10) reveals that the electron density redistribution is qualitatively similar to that observed in the previous section: the region around the coordination sphere of palladium loses some of their d electrons. This electron density is displaced to the region between Pd and the surface $\text{Al}_{III}(6)$ atom.

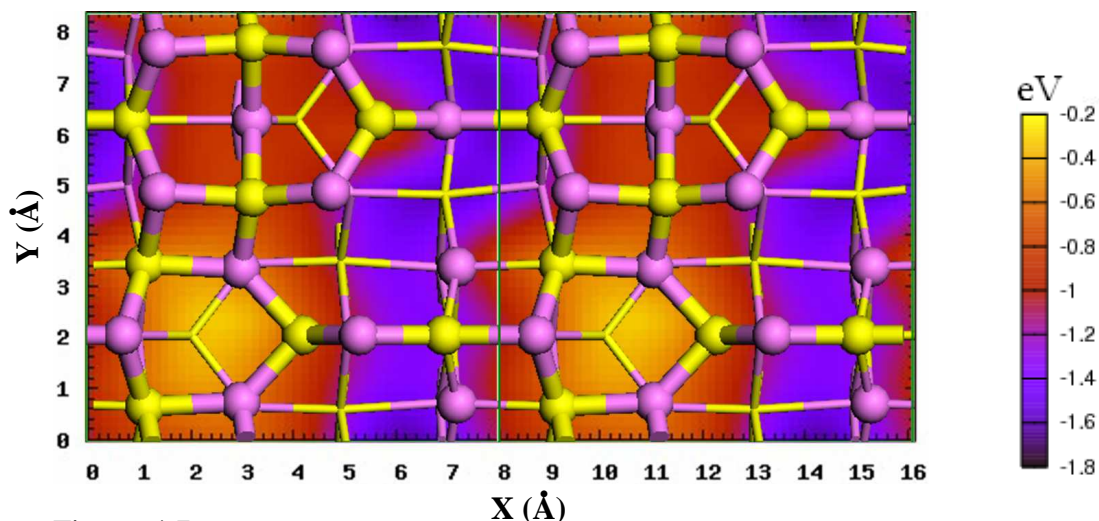


Figure 4.7: (2x1) view of the Potential Energy Surface for Pd adsorbed on the dehydrated γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(110)$ surface. Yellow balls: Al, violet balls: O. The Pd adsorption energy is coded by the color scale.

On the other hand, adhesion energies are reduced for the hydrated γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(110)$ surface and varies from -0.2 eV to -1.4 eV. The dissociative adsorption of H_2O decreases the lewis acidity of the Al cations and the lewis basicity of the O surface atoms. The main adsorption site on $\text{Al}_{III}(6)$ -O(H) of the dehydrated surface is completely

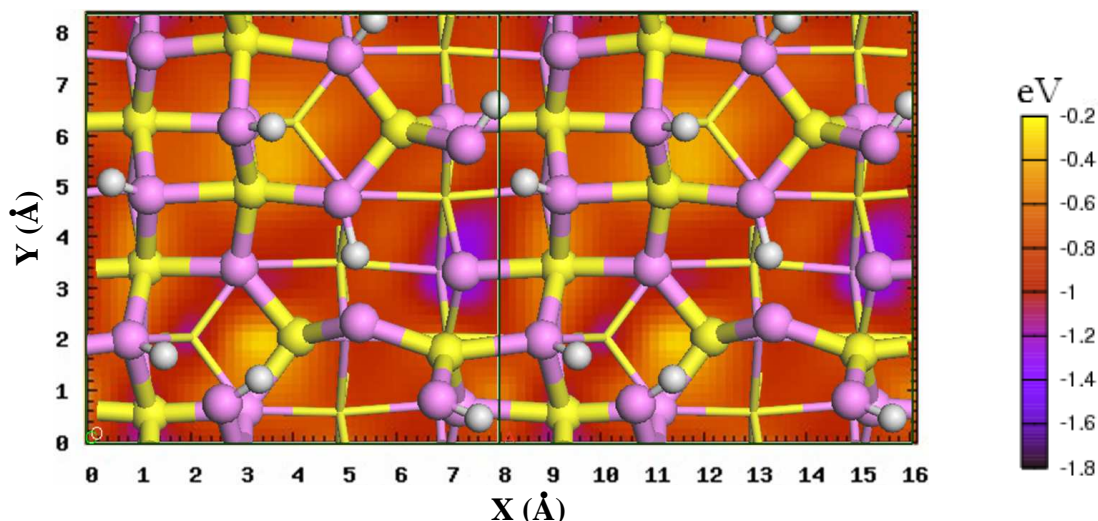


Figure 4.8: (2x1) view of the Potential Energy Surface for Pd on the hydrated γ -Al₂O₃(110) surface. Yellow balls: Al, violet balls: O, small white balls: H. The Pd adsorption energy is coded by the color scale.

(O-Pd-Al) site	E _{ads} /(eV)	d(Pd-O)/(Å)	d(Pd-Al)/(Å)
μ_2 O(L)-Al _{III} (6)	-1.70	2.03	2.55
μ_3 O(A)-Al _{IV} (3)	-1.39	2.14	2.34
μ_2 O(C)-Al _{IV} (3)	-1.56	2.17	2.38
μ_2 O(H)-Al _{IV} (3)	-1.58	2.18	2.52

Table 4.4: Adsorption energy and Pd-(Al/O) distances for the Pd in *bridge* sites on the dehydrated γ -Al₂O₃(110) surface.

changed since the Al_{III}(6) is saturated by an OH group, while O(L) and O(H) are linked to a proton. The interaction with the oxygen on the surface OH groups are thus less favorable than with the dehydrated surface oxygen atoms. Table 4.6 summarizes the adhesion energies of Pd with the μ_1 and μ_2 hydroxyl groups. As for the μ_3 OH groups, the adsorbate cannot reach their oxygen atom since the coordination sphere of the latter species are saturated. Therefore, the metal adsorbate interacts with the hydrogen atoms on these sites giving rise to weaker adhesion energies that vary from -0.2 eV to -0.7 eV and a Pd-proton distances of about 1.9 Å. The strongest binding site for the hydrated surface exhibit a multiple bonds between μ_1 O(O) and μ_1 O(M) oxygens and Al_{IV}(3) aluminum (figure 4.11 and table 4.5). In this site the Pd atom also shows a weak interaction with a proton from μ_3 OH(G). The charge density difference map (figure 4.12) for this Pd-surface bond reveals that some of the metal valence electrons are transferred to the neighboring surface aluminum and oxygen atoms.

We characterized the contribution of surface relaxation to adhesion energies as done for the (100) surface for both the dehydrated and hydrated surfaces. This effect can contribute up to 45% to the interaction on sites of the dehydrated surface, and up to

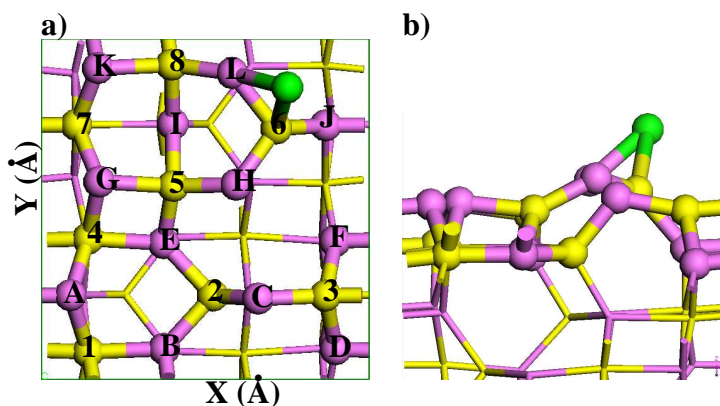


Figure 4.9: Pd adsorption on the dehydrated γ -Al₂O₃(110) surface at the μ_2 O(L)-Al_{III}(6) site: a) top view, b) side view. Eads = -1.86 eV. Yellow balls: Al, violet balls: O, green balls: Pd. The configuration involving O(H) is of course equivalent.

Surface state	(O-Pd-Al) site	Eads (eV)	d(Pd-O) (Å)	d(Pd-Al) (Å)	d(Pd-H) (Å)
Dehydrated	μ_2 O(L)-Al _{III} (6)	-1.86	2.11	2.50	-
Hydrated	μ_1 OH(M)-Al _{IV} (3), μ_1 OH(P)	-1.65	2.16/2.15	2.60	1.91

Table 4.5: Adsorption energy and Pd-(Al/O/H) distances for Pd in the strongest binding sites on the dehydrated and hydrated γ -Al₂O₃(110) surfaces.

70% to the hydrated one. The fact that the (110) surface is more corrugated reveals a larger capability to adapt its structure to Pd adsorption compared to the (100) one. The strong contribution of surface relaxation to adsorption energies in the case of the hydrated surface can be understood by the rotational flexibility of its hydroxyl groups.

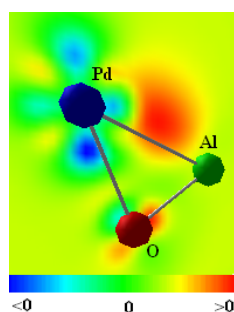


Figure 4.10: Electron density difference map for Pd adsorbed on the dehydrated γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(110)$ surface: depletion regions in blue and increase regions in red.

Site	Eads (eV)	d(Pd-O)/(\AA)
$\mu_1\text{OH}(\text{O})$	-0.58	2.14
$\mu_1\text{OH}(\text{M})$	-0.85	2.13
$\mu_1\text{OH}(\text{P})$	-1.13	2.08
$\mu_2\text{OH}(\text{H})$	-0.73	2.18
$\mu_2\text{OH}(\text{N})$	-0.57	2.19

Table 4.6: Interaction of Pd with the surface OH groups and Pd-O bond distances on the hydrated γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(110)$ surface.

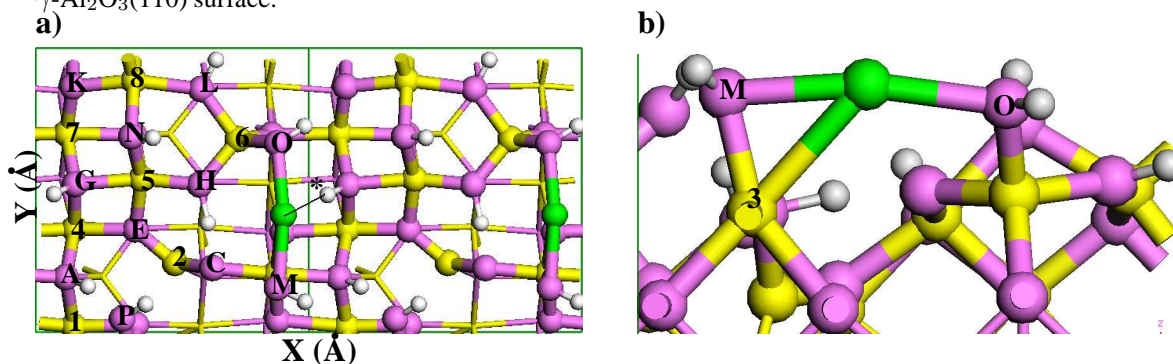


Figure 4.11: Pd adsorption on the hydrated γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(110)$ surface at the $\mu_1\text{OH}(\text{M})$ - $\text{Al}_{IV}(3)$ and $\mu_1\text{OH}-\text{O}$ sites: a) top (2×1) view, b) side view. Yellow balls: Al, violet balls: O, green balls: Pd. Eads = -1.65 eV. *Pd-H distance: 1.906 \AA .

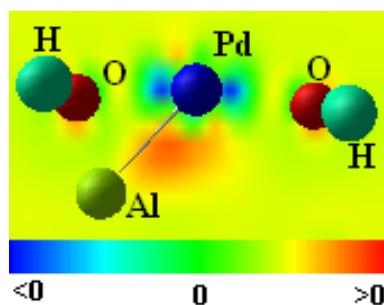


Figure 4.12: Electron density difference map for Pd adsorbed on the hydrated γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(110)$ surface: depletion regions in blue and increase regions in red.

4.3.3 Diffusion process of Palladium on alumina surfaces

We determined the low energy diffusion paths of Pd ad-atoms on the considered γ -alumina surfaces and their energy barriers from the computed PES. According to Transition State Theory (see [83] and references therein), the mean number of diffusion events per second between two sites, also known as the "hopping rate", is given by the following equation:

$$\eta = v \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad (4.2)$$

where v is a typical oscillation frequency and ΔE the energy barrier between two sites. We obtained an estimate of the hopping rate between sites at the dwell of each computed PES by considering the trajectories of smallest ΔE and a standard value of $6 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ for v in equation 4.2. We considered for each surface two possible trajectories: the first one parallel to the X direction and the second one parallel to the Y direction. The energy barriers of the considered trajectories for each surface are shown on table 4.7, the trajectories are shown on figures 4.13 to 4.15 and the temperature dependence of η on figure 4.16.

Surface	X direction	Y direction
(100)	+0.32	+0.29
dehydrated (110)	+0.39	+0.15
hydrated (110)	+0.74	+0.91

Table 4.7: Energy barriers (eV) of the low energy diffusion trajectories of Pd ad-atoms on γ -Al₂O₃ surfaces.

Before taking into account these results, we should bear in mind that, according to Digne's model [10], the dehydrated Al₂O₃(100) surface and the hydrated Al₂O₃(110) one at OH coverage 11.8 OH nm^{-2} have a temperature range of existence that goes from 450 to 600 K. As for the dehydrated Al₂O₃(110) surface, it does not exist at this temperature range and water pressure atmosphere but it is considered for comparison purposes. Supported catalysts prepared by an ion-exchange process are usually calcinated and reduced at 200°C, i.e.: 473 K, and at a constant heating rate of 5 K/min [16]. We presume that Pd precursors lose their ligands after calcination and Pd atoms become Pd⁰ at the end of the reduction step. Our work on the diffusional properties of Pd-adatoms on the selected surfaces can elucidate the first nucleation steps of supported Pd nanoclusters at the end of the calcination and reduction processes. We compute desorption energies for Pd-adatoms assuming a single-step, unimolecular activationless process by means of the Redhead's analysis [84]:

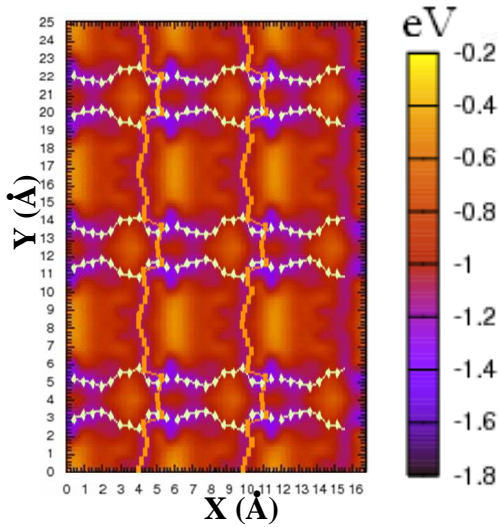


Figure 4.13: (3x3) view of the low energy diffusion trajectories of Pd on the γ -Al₂O₃(100) surface: trajectory along X in white, trajectory along Y in orange.

$$\frac{E}{k_B T_{des}^2} = \frac{n v' \Theta_p^{n-1}}{\beta} \exp(-E/k_B T_{des}) \quad (4.3)$$

where E represents the activation energy for desorption, T_{des} the desorption energy, n the order of the desorption reaction, β the heating rate, Θ the surface coverage and v' the vibrational frequency of the activated complex. On the basis of our approximation, E can be set equal to adsorption energies and n equal to unity. According to transition state theory, v' is given by [83]:

$$v' = \frac{k_B q^\ddagger}{h q} \quad (4.4)$$

where h is Planck's constant and q and q^\ddagger are the partition functions for the adsorbed state and the transition state on the path to desorption, respectively. As a first approximation, the ratio of the partition functions can be set to unity resulting in a value of $v' \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [85].

Figures 4.13 and 4.16 show that Pd presents a high degree of mobility along the rows of surface Al_V atoms in the (100) orientation of γ -Al₂O₃ (see figure 4.2). Besides, the energy barriers for the two considered trajectories (table 4.7) are very similar. Therefore, Pd can move along the X and Y directions with almost equal probability. The hopping rates at 473 K for the former and latter trajectories are $2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ and $5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ respectively. According to Redhead's analysis (equation 4.3), Pd would desorb at 465 K. However, the required energy to desorb, i.e.: +1.4 eV, is significantly

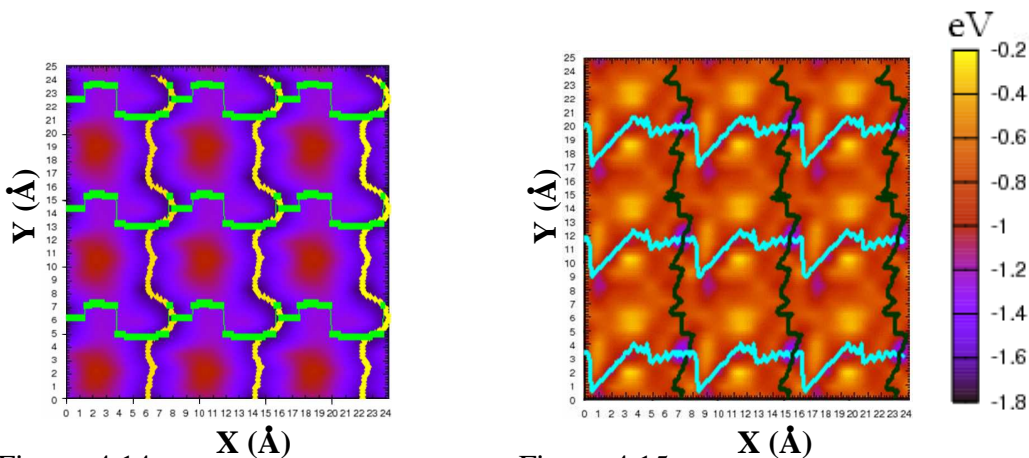


Figure 4.14: (3x3) view of the diffusional trajectories of Pd on the dehydrated γ -Al₂O₃(110) surface: trajectory along X in green, trajectory along Y in yellow.

Figure 4.15: (3x3) view of the diffusional trajectories of Pd on the hydrated γ -Al₂O₃(110) surface: trajectory along X in blue, trajectory along Y in green.

larger than the activation energies for diffusion (see table 4.7). Therefore, diffusion and nucleation of a Pd cluster would be favored with respect to atomic desorption.

As for the dehydrated γ -Al₂O₃(110) surface, figure 4.16 shows that diffusion is more favorable along the Y direction, where Pd interacts with the surface unsaturated Al_{IV}(3) and Al_{III}(6) species (see figures 4.5 and 4.14), than along the X direction. This could be explained by the fact that the other surface aluminum atoms of the (110) orientation are in hindered positions. The hopping rates at 473 K for the X and Y directions are $4 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ and $1 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ respectively and hence mobility remains very high. On the other hand, figure 4.16 and table 4.7 show that there is a sharp decrease in the hopping rate of this orientation when it is hydrated: at 473 K, their values are $8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ and 10^3 s^{-1} for the X and Y directions respectively. Besides, the calculated desorption temperature is 542 K. The most favored site represents a deep potential well where the metal atom is trapped by strong interactions with 2 surface hydroxyl groups and one cooperative Al atom. As indicated earlier, the neighboring sites are bonded to multiple OH groups, their surface O atoms are not accessible and interaction with the Pd atom is weak. Therefore, a large diffusion barrier of +0.8-0.9 eV results for this hydrated surface.

Our results give a reasonable picture of the diffusional behavior of Pd on this oxide and they also help to understand the initial steps of nucleation in the exposed orientations of γ -alumina at 473 K. On the hydrated surface, nucleation takes place in trapping sites for Pd atoms with significant binding energies. The low mobility of Pd on this surface favors the formation of a large number of small size clusters. The mobility of Pd in both dehydrated (110) and (100) surfaces is high and Pd-surface binding energies are small compared to the cohesion energy of Pd in the bulk. Therefore, we should expect this adorbate to form larger particles in the dehydrated (110) and (100)

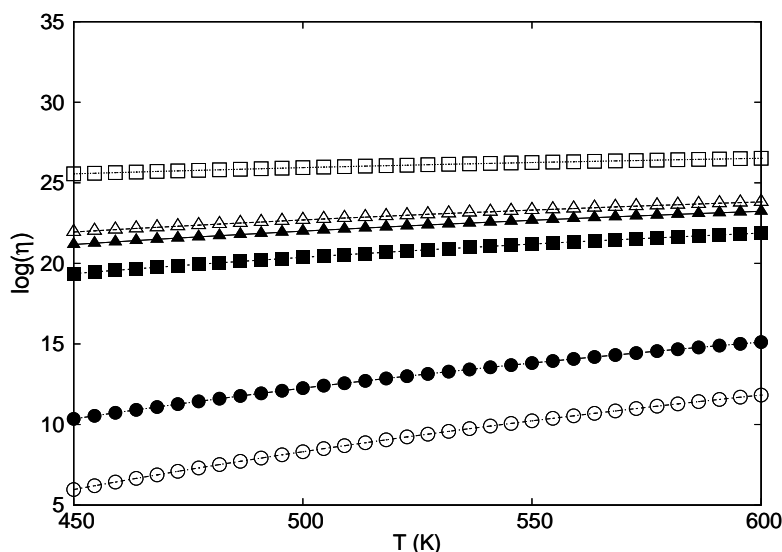


Figure 4.16: Temperature dependence of the hopping rate η of Pd on the γ -Al₂O₃(100) and (110) surfaces: \blacktriangle (100) X direction, \triangle (100) Y direction, \blacksquare dehydrated (110) X direction, \square dehydrated (110) Y direction, \bullet hydrated (110) X direction, \circ hydrated (110) Y direction.

surfaces. The preparation of the Al₂O₃ support should then have an influence on the structure of the Pd deposited particles.

4.4 Conclusions

We have built the Potential Energy Surfaces (PES) describing the interaction of a single palladium adatom with realistic models of γ -Al₂O₃ surfaces in standard reaction conditions. Our PES depict the dependence of structure and interaction energies with the selected surfaces and reveal the low energy diffusion paths of Pd on these surfaces.

These results seem to be in agreement with the work and Sun *et al.* [86] where the particle size distribution of the Pd/ γ -Al₂O₃ active phase has been studied as a function of the catalyst reduction temperature by Z-contrast imaging. According to this work, the size of the Pd particles formed on the γ -Al₂O₃ surfaces increases as the temperature of reduction increases. According to the model we used [10], at constant water pressure the OH content of γ -Al₂O₃ surfaces decreases as temperature increases. Our results reveal that Pd has a higher degree of mobility on the dehydrated surfaces. Therefore, Sun *et al.* results could be explained by a combined effect of dehydration and temperature-driven sintering.

Besides, Pieck *et al.* [37] studied the effect of water vapor on the activity of Pt-

Pd/Al₂O₃ catalysts for methane combustion and found out that, at high aging temperatures, there is a decrease in the activity linked to a decrease in the available metal surface area produced by sintering. Our results could highlight the role of hydroxylation in preventing the sintering of supported Pd particles. On the basis of this observation, we could also give a consistent explanation of the STM experiments by Freund *et al.* [34, 35] on thin alumina film supported Rh particles. They have shown that hydroxylation decreases the size of nucleated metal particles and increases their dispersion. The energy trends (for adsorption and diffusion) found for hydroxylated and dehydrated γ -Al₂O₃ surfaces should remain the same for Rh and Pd.

Recent results of Pacchioni and co-workers highlight the relevance of defect sites in the nucleation of Pd dimers in the MgO(100) surface [87]. Our results for the dehydrated (110) surface can be regarded as a model for multiple defect points. The low coordination number of Al and O atoms present on the dehydrated (110) surface could mimic local defects (regions where water molecules are absent, or steps with low coordination numbers). Such regions exhibit significantly higher adsorption energies for Pd than hydrated regions of either the (110) or (100) surfaces. These defective regions can be regarded as favorable for Pd nucleation (as proposed by the latter reference). Furthermore, if hydroxyl groups are not homogeneously distributed on alumina surfaces, regions with low OH concentrations can act as potential dwells increasing diffusion barriers.

Therefore, we expect that our results provide an understanding of the influence of surface hydroxylation on metal atom adhesion and mobility and highlight potential trends on the initial steps of cluster nucleation on γ -Al₂O₃ surfaces.

Acknowledgments

We are grateful to Dr. Fleurat-Lessard for advice on how to build the PES, the reviewers for their interesting suggestions, the IDRIS super-computing center for computer time (project 609) and the ANRT for a research grant.

Annexe A

Construction des Surfaces d'Énergie Potentielle (SEP)

Les Surfaces d'Énergie Potentielle sont la représentation graphique d'une fonction mathématique $E = f(x, y)$, où x et y sont la paire de coordonnées d'un point arbitraire de la surface du modèle atomique et E une propriété du système. Nous ne disposons pas d'une formule analytique pour la fonction $f(x, y)$. La représentation graphique est le résultat d'une juxtaposition de fonctions interpolées $Q_i(x_i, y)$ décrites dans ce qui suit.

Lors de l'échantillonnage de la surface $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$, nous avons calculé 8 séries de 56 points (x_i, y_j) avec $1 \leq i \leq 7$ et $1 \leq j \leq 8$. La figure 4.17 montre la superposition de plusieurs points pour une densité de points inférieure à celle calculée pour des raisons de lisibilité.

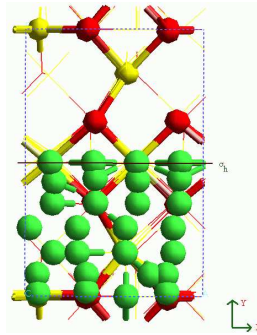


FIG. 4.17 – Échantillonnage de la surface (100). Les oxygènes sont représentés en rouge, les aluminiums en jaune et le palladium en vert.

Pour chaque série $1 \leq j \leq 8$ l'interpolation conduit à un polynôme $P_j(x)$ qui exprime l'énergie d'adhésion en fonction de la position sur x . Notre interpolation ne nous fournit pas une interpolation périodique. Pour rendre les fonctions périodiques dans l'intervalle qui nous intéresse, c'est à dire : $P_j(0) = P_j(a)$ dans l'intervalle où $x \in [0, a]$, nous reproduisons par translation les points calculés (voir la figure 4.18). Dans nos interpolations, nous avons considéré les points de l'intervalle $x \in [0, 40a]$ ce qui est suffisant pour avoir une précision dans la condition de périodicité des fonctions P_j ($P_j(0) = P_j(a)$) supérieure à 10^{-3} .

Une fois que nous disposons de la famille de polynômes $\{P_j(x)\}_{1 \leq j \leq 8}$ nous avons construit une famille de polynômes $Q_i(y)$ perpendiculaires à $P_j(x)$. Pour construire chacun des polynômes $Q_i(y)$ nous avons pris les valeurs des 8 fonctions $P_j(x_i)$ aux points x_i . Pour rendre les fonctions $Q_i(y)$ périodiques dans l'intervalle $y \in [0, b]$ nous avons procédé de la même façon que pour les fonctions $P_j(x)$: nous avons reproduit les points employés dans l'interpolation par translation et considéré les points de l'inter-

valle $y \in [0, 40b]$. Cependant, pour le cas particulier de la surface (100), qui possède un plan de symétrie perpendiculaire à y , nous avons dû reproduire auparavant les points selon cette opération de symétrie.

Comme nous avons dit au début de ce paragraphe, les SEP que nous représentons consistent à une juxtaposition des fonctions $Q_i(y)$. Étant donné que les fonctions $P_j(x)$ sont continues en x , nous pouvons construire une famille de N fonctions $\{Q_i(y)\}_{1 \leq i \leq 7}$, en prenant comme valeurs pour l'interpolation de chacune des fonctions $Q_i(y)$ 8 points $(P_j(\frac{a}{N}i), y_j)_{1 \leq j \leq 8}$ (voir la figure 4.20).

Il en suit que chacune des fonctions $Q_i(y)$ sont définies pour $x = \frac{ia}{N}$. La représentation tri-dimensionnelle de la SEP impose une deuxième discrétisation dans l'axe y et sur la représentation des fonctions $Q_i(y)$. Finalement, la représentation de la SEP consiste à une juxtaposition de polyèdres comme le montre la figure suivante :

Chaque polyèdre a quatre sommets dans un point de l'espace tridimensionnel (x,y,z) et tout point (x,y,z) de la SEP est donné par cette expression :

$$(x, y, z) = \left(\frac{a}{N}i, \frac{b}{M}k, Q_i\left(\frac{b}{M}k\right) \right) \quad (4.5)$$

où $i \in [0, N]$ et $b \in [0, M]$. Dans nos représentations nous avons choisit $N=M=50$. La figure 4.22 montre une représentation tri-dimensionnelle des polyèdres.

Les SEP que nous montrerons dans le rapport sont une projection bi-dimensionnelle dans le plan (xy) des valeurs prises par la SEP dans l'espace 3D. La région à l'intérieur du polyèdre dont les sommets sont donnés par l'équation 4.5 est remplie d'une couleur. Cette couleur représente la moyenne arithmétique de valeurs prises par $Q_i(y)$ sur les quatre sommets (voir la figure 4.23).

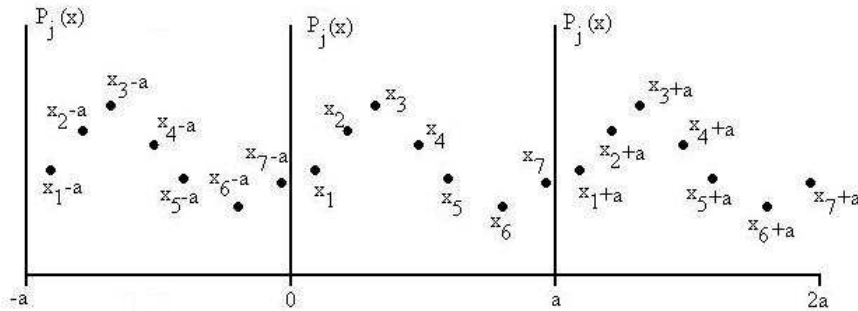


FIG. 4.18 – Reproduction par translation d'un vecteur \vec{a} des points calculés pour obtenir des fonctions périodiques après interpolation

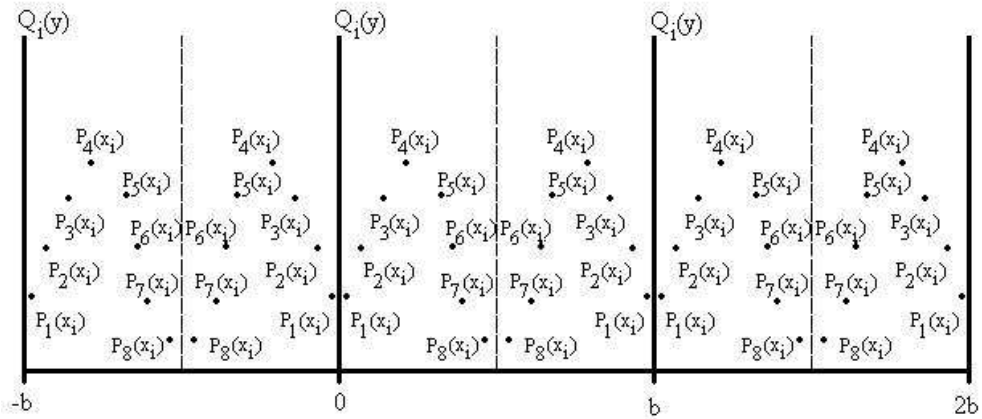


FIG. 4.19 – Interpolation des fonctions $Q_i(y)$ à partir des valeurs des fonctions $P_j(x)$ au point x_i . La ligne discontinue signale la présence d'un plan de symétrie.

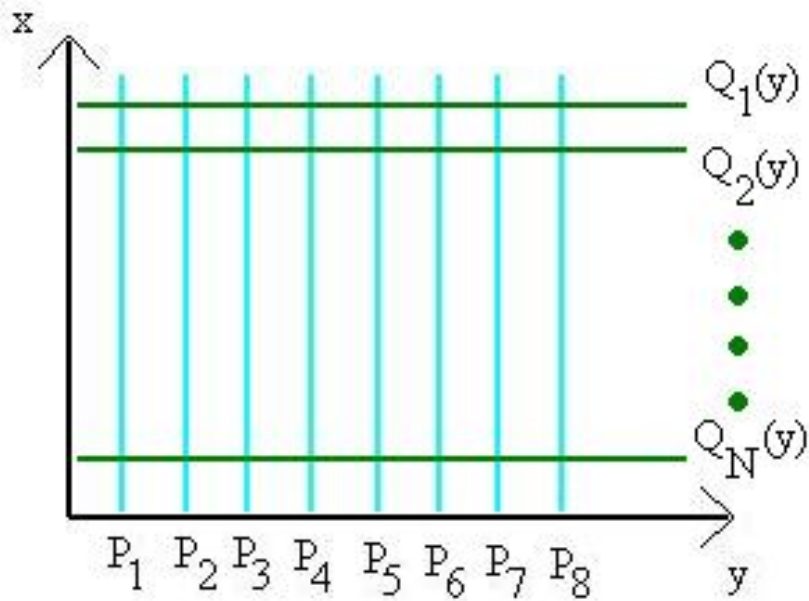


FIG. 4.20 – Interpolation des fonctions $Q_i(y)$ à partir des valeurs des fonctions $P_j(x)$

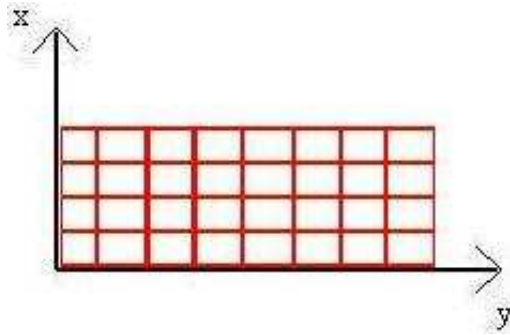


FIG. 4.21 – Construction de la SEP par juxtaposition de polyèdres réguliers

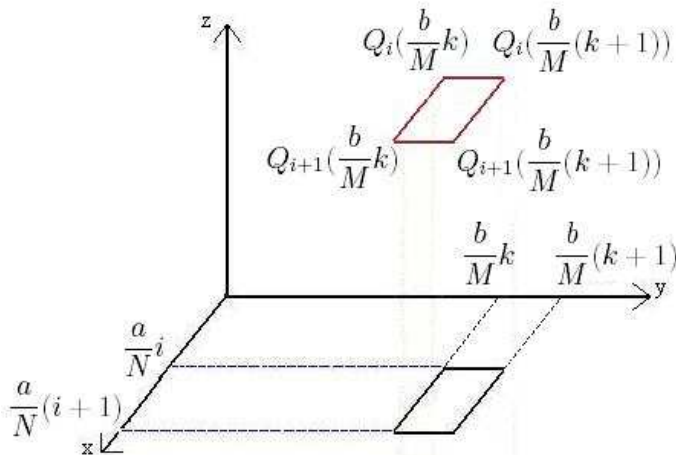


FIG. 4.22 – Représentation tri-dimensionnelle des polyèdres employés pour construire les SEP

L'interpolation par des splines cubiques

Les sous-routines employées pour réaliser des interpolations par splines ainsi que l'explication qui suit ont été prises de la référence [79]. Les splines cubiques sont une méthode d'interpolation locale par fragments où on approxime les valeurs d'une fonction $y = f(x)$ entre deux points connus x_j et x_{j+1} par un polynôme :

$$y = Ay_j + By_{j+1} \quad x_j < x < x_{j+1} \quad (4.6)$$

où A et B viennent données par l'expression suivante :

$$A \equiv \frac{x_{j+1} - x}{x_{j+1} - x_j} \quad B \equiv \frac{x - x_j}{x_{j+1} - x_j} \quad (4.7)$$

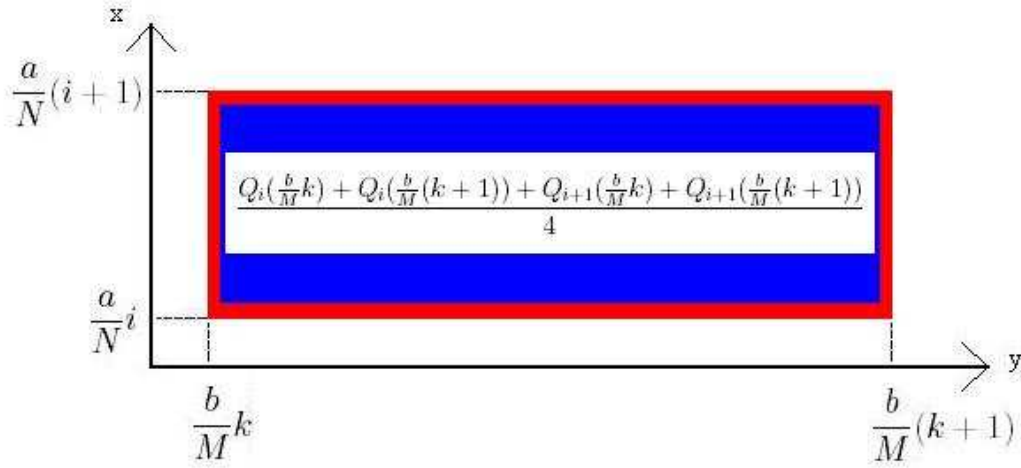


FIG. 4.23 – Projection sur le plan (xy) de la valeur sur z des sommets des polyèdres

L'équation 4.6 est un cas particulier de l'interpolation de Lagrange. L'objectif de l'interpolation par splines est d'obtenir une formule d'interpolation dont la première dérivée varie doucement aux frontières de l'intervalle et la seconde soit continue. Pour achever ceci on ajoute à l'équation 4.6 un polynôme cubique dont la dérivée seconde varie linéairement entre y_j'' et y_{j+1}'' .

$$y = Ay_j + By_{j+1} + Cy_j'' + Dy_{j+1}'' \quad x_j < x < x_{j+1} \quad (4.8)$$

et C et D sont deux variables qui dépendent de A et B respectivement

$$C \equiv \frac{1}{6}(A^3 - A)(x_{j+1} - x_j)^2 \quad D \equiv \frac{1}{6}(B^3 - B)(x_{j+1} - x_j)^2 \quad (4.9)$$

Si on examine les équations 4.7 et 4.9 pour les valeurs des extrêmes de l'intervalle d'interpolation, on peut observer que $A(x_j) = 1$, $B(x_j) = 0$ et $C(x_j) = D(x_j) = 0$ en même temps que $A(x_{j+1}) = 0$, $B(x_{j+1}) = 1$ et $C(x_j) = D(x_j) = 0$. Cela implique que la valeur de $y=f(x)$, telle qu'elle est donnée par l'équation 4.8, est en accord avec les valeurs utilisées pour l'interpolation aux extrêmes de l'intervalle, c'est à dire, $y(x_j)=y_j$ et $y(x_{j+1})=y_{j+1}$. De plus, C et D ont été choisies de façon à ce que la dérivée seconde de l'équation 4.8 aux extrêmes x_j et x_{j+1} soient y_j'' et y_{j+1}'' respectivement. C'est à dire :

$$\frac{d^2y}{dx^2} = Ay_j'' + By_{j+1}'' \quad (4.10)$$

Cependant, les dérivées secondes de y ne sont pas connues. Si on impose que la première dérivée de y soit continue à la frontière des intervalles, on peut en plus trouver les valeurs y_j'' nécessaires à l'équation 4.8. Autrement dit, on impose que la valeur y_j' sur le point x_j soit la même dans les intervalles (x_{j-1}, x_j) et (x_j, x_{j+1}) . Si on impose que la dérivée première de 4.8 soit la même dans les intervalles (x_{j-1}, x_j) et (x_j, x_{j+1}) , après quelques manipulations algébriques on obtient un système d'équations linéaires :

$$\frac{x_j - x_{j-1}}{6} y_{j-1}'' + \frac{x_{j+1} - x_{j-1}}{3} y_j'' + \frac{x_{j+1} - x_j}{6} y_{j+1}'' = \frac{y_{j+1}'' - y_j''}{x_{j+1} - x_j} - \frac{y_j'' - y_{j-1}''}{x_j - x_{j-1}} \quad (4.11)$$

Avec l'expression 4.11 on obtient $N-2$ équations linéaires à N variables inconnues : $\{y_j''\}_{j=1\dots N}$. Les deux paramètres qui manquent pour résoudre les N équations peuvent être considérés comme des conditions limites aux points x_i et x_N . Dans nos calculs de surface d'énergie potentielle, nous avons pris l'approche des *splines cubiques naturelles* où l'on prend $y_0'' = y_N'' = 0$. Étant donné que, en exploitant la symétrie translationnelle de nos points, nous représentons dans nos SEP un intervalle centré dans $x \in [0, 40b]$ pour l'ordonnée et $y \in [0, 40b]$ pour l'abscisse, la valeur que nous prenons pour y_0'' et y_N'' (c'est que l'on pourrait nommer par *effets de bord*) joue un rôle négligeable dans nos résultats numériques finaux.

Annexe B

Analyse en dynamique moléculaire du Pd sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ hydratée

Nous avons effectué une simulation en dynamique moléculaire à 400 K, pendant une durée de 2 ps sur un complexe Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$, dans le but d'analyser le comportement des groupes hydroxyles de la surface en présence du métal à température ambiante. La structure du départ dans cette dynamique est celle d'un atome de Pd adsorbé sur le site $\mu_1\text{OH(P)}$ dans la figure 4.24. Celle-ci correspond à un site d'adsorption sur un minimum métastable de la surface d'énergie potentielle qui se trouve aux environs du point $(x,y)=(1.4, 2.0)$ et où l'interaction Pd-surface a une valeur de -1.1 eV. Ce site se trouve dans le parcours du Pd sur le chemin diffusionnel Y.

Dans l'analyse qui suit, nous avons sélectionné une série d'images (figures 4.26, 4.27, 4.28 et 4.29) qui correspondent à des structures du système Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ hydratée à des instants donnés de la simulation où le complexe se trouve dans un minimum local de la courbe d'énergie potentielle (c'est à dire : l'énergie électronique qui est considéré comme un potentiel dans le cadre du thermostat de Nosé) de la maille au cours de la simulation. Cette sélection est illustrée par la figure 4.25. Il a été nécessaire que nous translations la structure des images à l'intérieur de la cellule périodique pour rendre la représentation compréhensive car le Pd sur le site $\mu_1\text{OH(P)}$ (figure 4.24) se trouve au bord de la cellule. Afin de faciliter la discussion, nous avons indexé les hydrogènes de la surface avec de lettres minuscules.

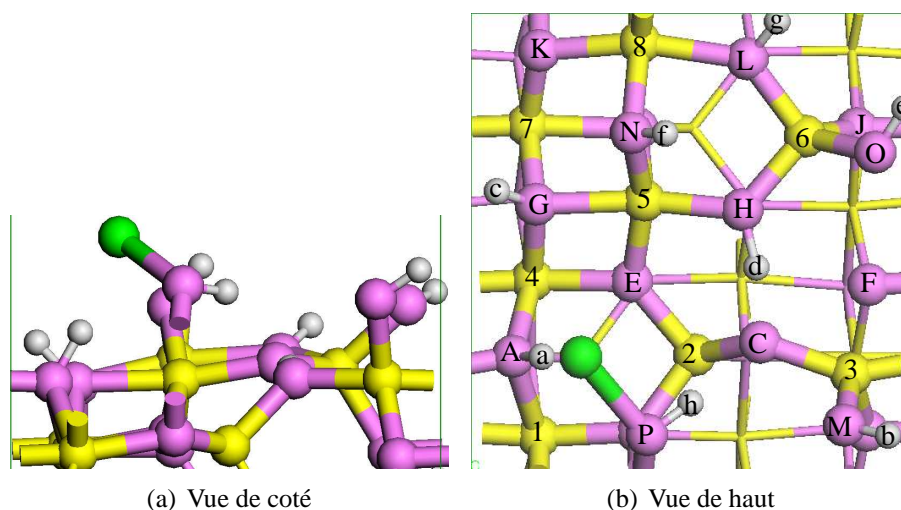


FIG. 4.24 – Structure du départ de la dynamique (Distance Pd-a : 1.930 Å).

Dans la figure 4.25 nous pouvons voir, par les fluctuations de l'énergie potentielle

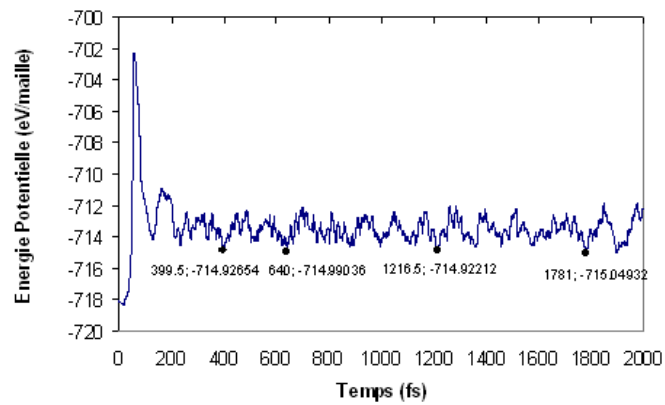


FIG. 4.25 – Energie potentielle (énergie électronique de la maille) au cours de la simulation de Pd sur γ -Al₂O₃(110) hydratée.

au début de la simulation, qu'il a fallu au système 200 fs pour arriver à l'équilibre thermique. Les figures sélectionnées montrent les distance entre les couples d'atomes μ_3 OH(A)-a, Pd-b et Pd- μ_1 OH(P). Ces images montrent que, au cours de la simulation, les groupes OH de la surface se réorganisent au voisinage de l'adsorbat afin de le piéger à l'intérieur d'une cage formé par le réseau d'atomes b-M-a-A-g-P-h, d'un côté, e-O-c et l'hydrogène f de l'autre.

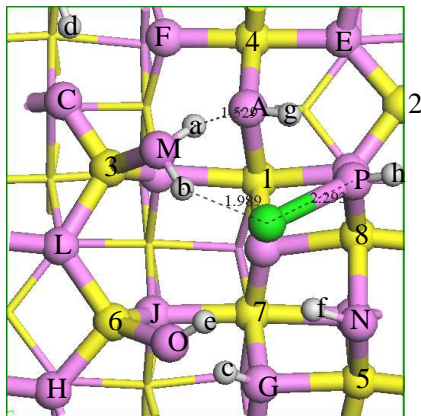


FIG. 4.26 – Structure à l'instant t = 399.5 fs, E = -714.93 eV/maille

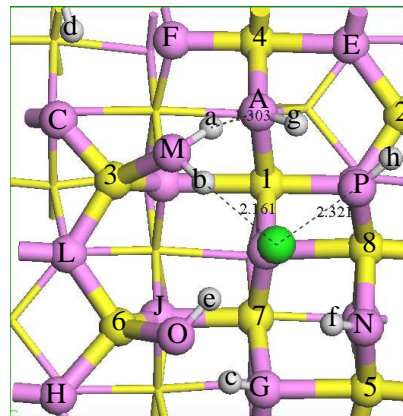


FIG. 4.27 – Structure à l'instant t = 640 fs, E = -714.99 eV/maille

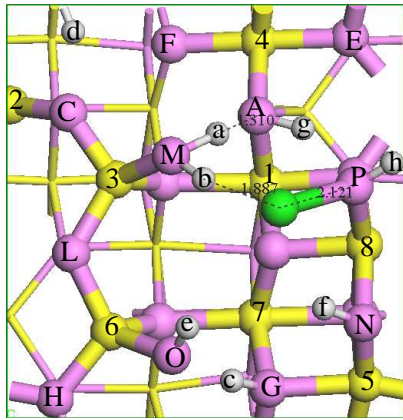


FIG. 4.28 – Structure à l’instant $t = 1216.5$ fs, $E = -714.92$ eV/maille

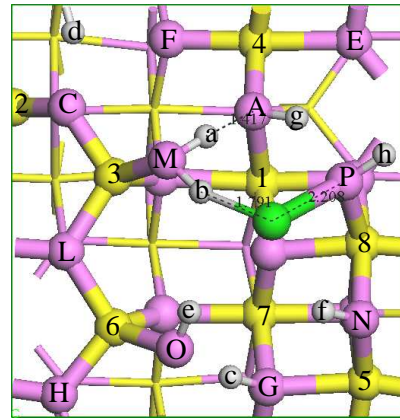


FIG. 4.29 – Structure à l’instant 1781 fs, $E = -715.05$ eV/maille

Le déplacement du palladium pendant la simulation est faible comme nous le voyons dans la figure 4.30 qui montre la trajectoire du métal par rapport à sa position initiale à l’origine de la cellule périodique. Ceci est également mis en évidence par la figure 4.31 où l’on montre la distance $\mu_1\text{OH(P)-Pd}$ au cours de la simulation : la distances métal-oxygène fluctue au tour d’une valeur moyenne de 2.21 Å qui est du même ordre de grandeur que les distance Pd-oxygène que nous avons caractérisées jusqu’à présent.

La figure 4.31 montre aussi qu’au début de la simulation, pendant la phase de thermalisation du système, l’oxygène dans le group $\mu_1\text{OH(P)}$ perd sa liaison avec le Pd et avec l’aluminium 8 pendant une intervalle inférieur à 200 fs. En effet, il s’agit d’un interval de temps où les vibrations de cet oxygène l’amènent à former une molécule d’eau avec les hydrogènes g et h (figure 4.32). L’hydrogène g est transféré ultérieurement à l’oxygène dans le group $\mu_3\text{OH(A)}$ pour former une molécule d’eau a-A-g (figure 4.33).

L’hydrogène g est partagé entre les oxygènes A et M qui, avec le proton b, forme une deuxième molécule d’eau à proximité du palladium (figure 4.34).

Finalement, la figure 4.35 et le tableau 4.8 montrent que les hydrogènes b, e et f sont à proximité du palladium pendant la simulation. Ceci et l’analyse menée sur les chemins diffusionnels, où nous avons vu que la faible interaction Pd-hydrogène contribuait à faire augmenter la valeurs des barrières énergétiques de la diffusion en surface, nous amène à penser que la présence des hydrogènes a tendance à augmenter la dispersion des particules adsorbées et à diminuer la taille des agrégats adsorbés. Les résultats de la simulation en dynamique moléculaire jusqu’à ici présentés sont en accord avec l’analyse de la diffusion sur la surface effectué à partir d’une SEP obtenue par calcul statique et à température nulle. Cependant, la couronne d’hydrogènes qui

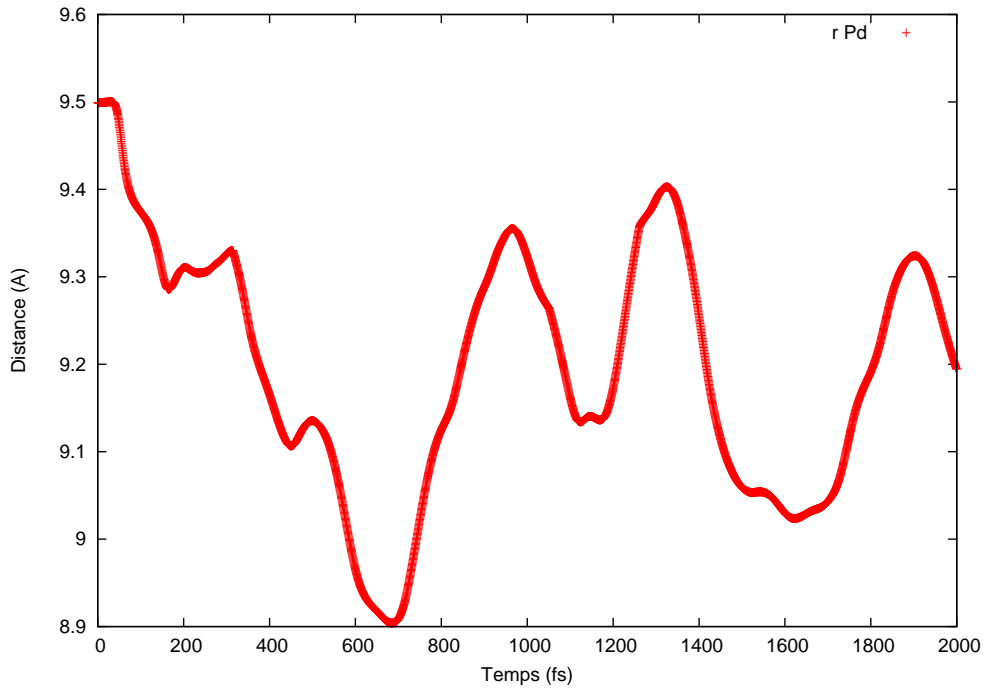


FIG. 4.30 – Trajectoire du Pd pendant la simulation mesurée par rapport à l'origine du repère dans la cellule. Déplacement moyen pendant la simulation : $\langle (r - r_0)^2 \rangle = 0.30 \text{ \AA}^2$.

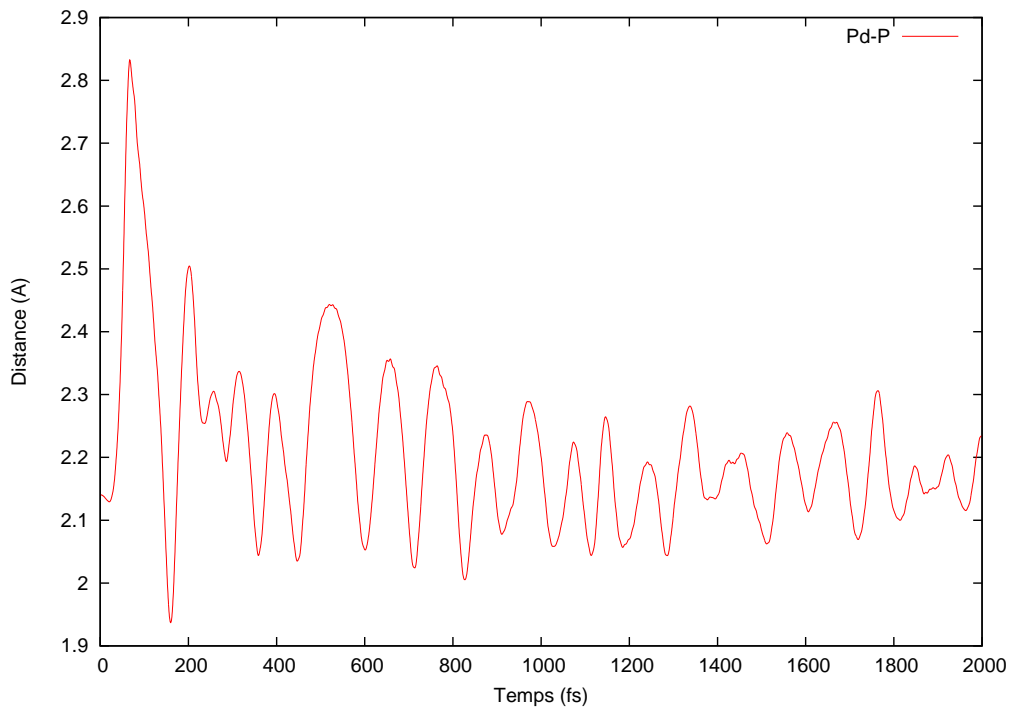


FIG. 4.31 – Distance entre l'oxygène μ_1 -P et Pd au cours de la simulation

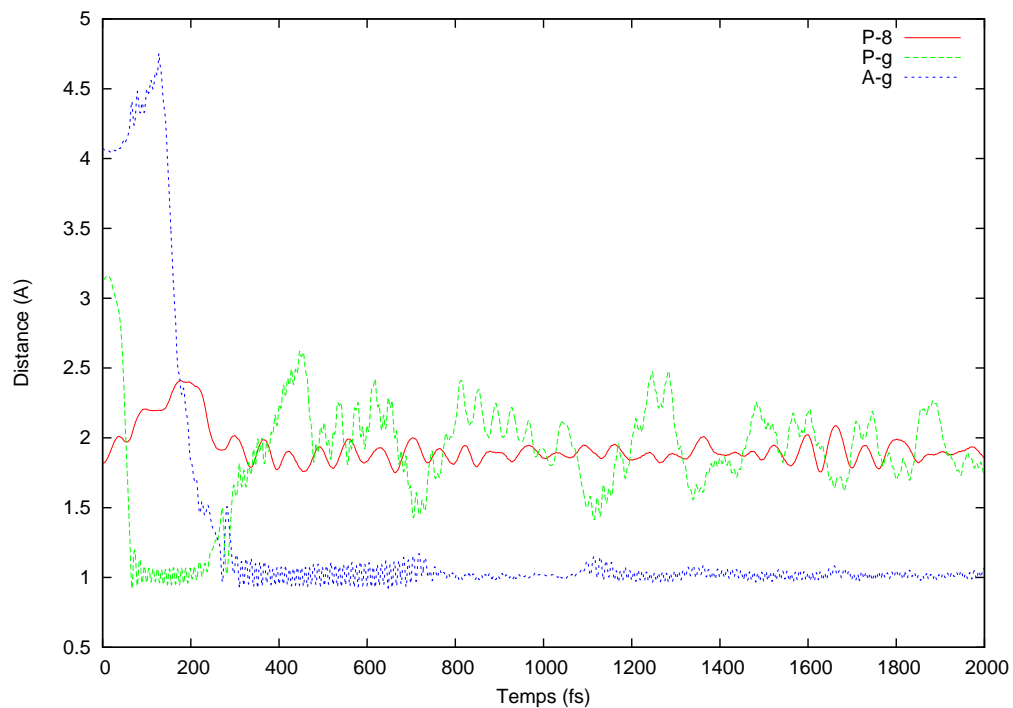


FIG. 4.32 – Distances μ_1 -P-h, μ_1 -P-g et μ_3 -A-g : transfert de g du oxygène μ_2 -L vers l'oxygène μ_3 -A

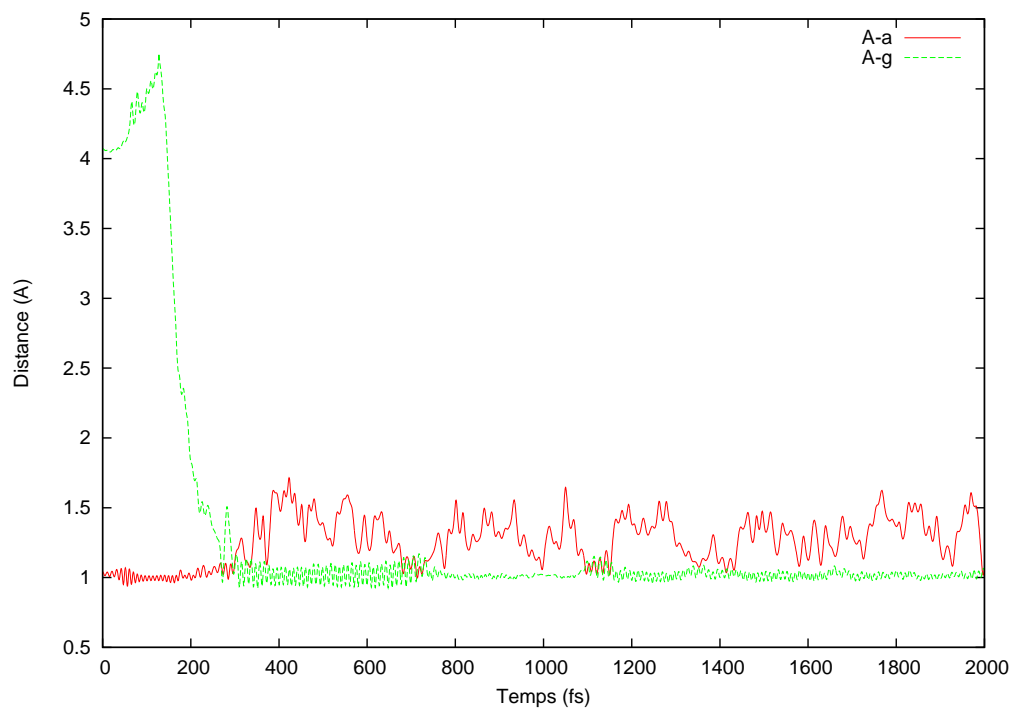


FIG. 4.33 – Distances μ_3 -A-a, μ_3 -A-g

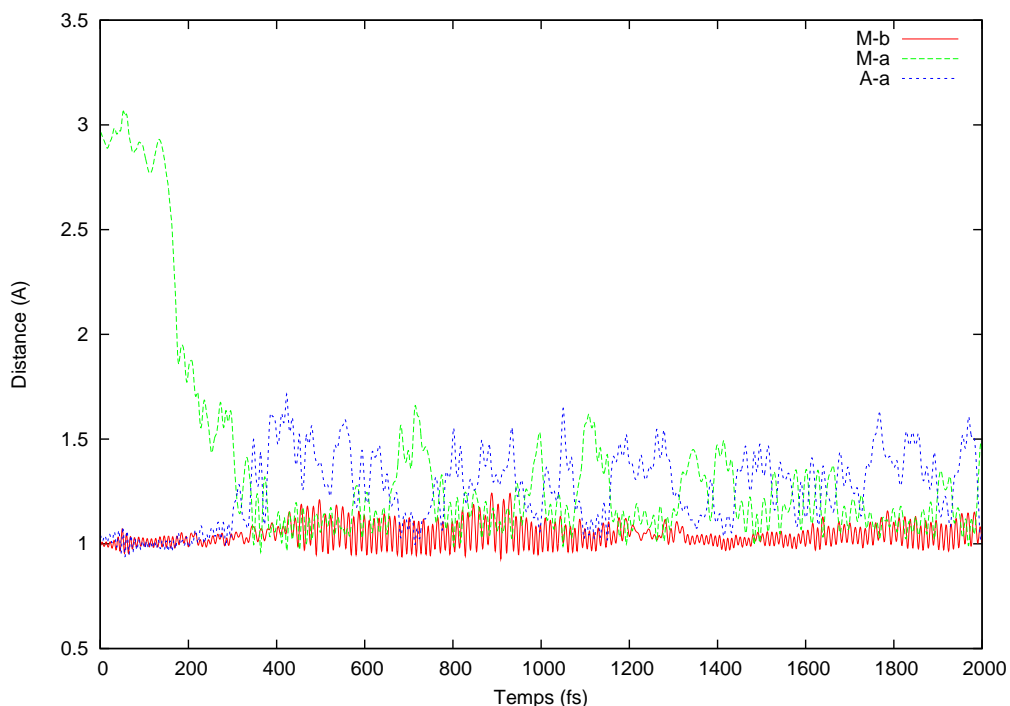


FIG. 4.34 – Distances μ_1 -M-a, μ_1 -M-b et μ_3 -A-a

entoure le palladium dans les figures 4.26-4.29 est seulement visible dès que l'on tient compte des effets de température dans nos simulations. Il est donc nécessaire d'analyser avec prudence les résultats d'une approche statique à température nulle sur une surface aussi complexe. Cependant, malgré le fait que le Pd se trouve sur un site metastable de la SEP, la diffusion n'est pas perçue pendant le temps de la simulation et ceci suggère que les résultats du calcul à température nulle sont corrects.

Hydrogène	$\langle r_{Pd} - r_H \rangle$ (Å)
a	3.263
b	2.115
c	3.953
f	2.440
g	3.299

TAB. 4.8 – Distance moyenne Pd-H pendant la simulation

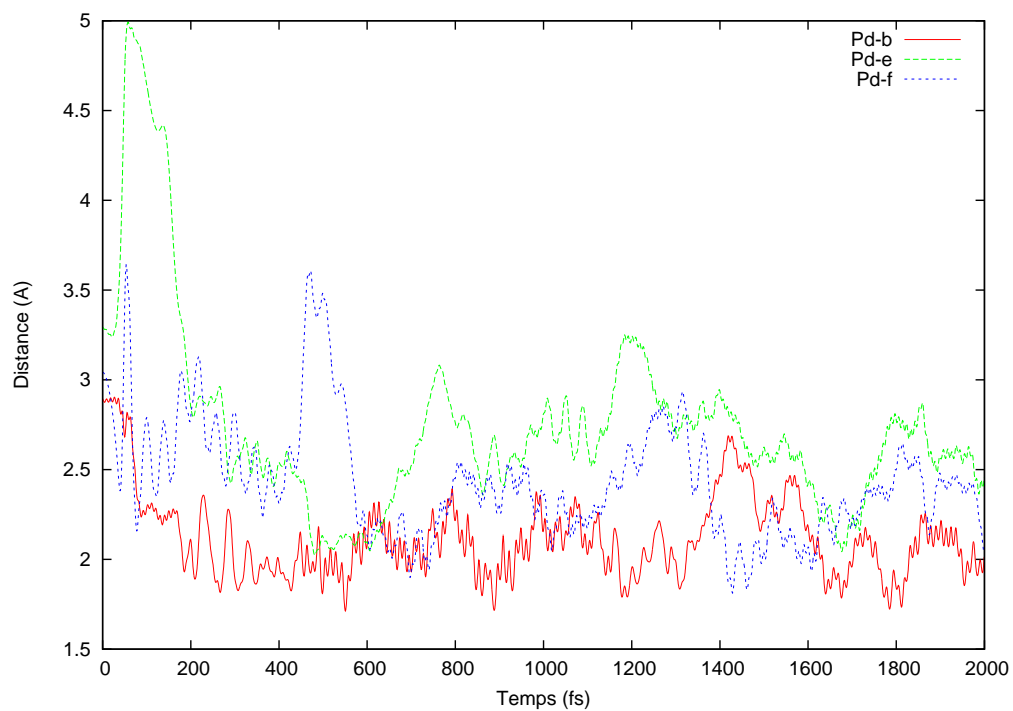


FIG. 4.35 – Distances Pd-b, Pd-e et Pd-f

Chapitre 5

Exploration des surfaces d'énergie potentielle pour des agrégats métalliques polyatomiques

Dans les chapitres précédant, nous avons étudié l'adsorption du palladium monoatomique avec différentes surfaces de l'alumine- γ à l'aide de surfaces d'énergie potentielle (SEP) décrivant l'adsorption métal-alumine et leur relation avec la structure de la surface d'oxyde. Ces mêmes SEP nous ont permis de faire une estimation des propriétés de diffusion du Pd sur l'alumine- γ dans des conditions de prétraitement données. Dans cette partie, nous allons calculer une SEP approchée pour l'adsorption de Pd₄ avec la surface γ -Al₂O₃(100) avec une combinaison linéaire de surfaces d'énergie potentielles comme il a été décrit dans la référence [46]. Avant d'exposer les résultats obtenus pour cette partie du travail, nous allons d'abord décrire cette approche.

5.1 Combinaison linéaire des surfaces d'énergie potentielle

La référence [46] propose une méthode pour construire des SEP approchées pour l'adsorption d'un agrégat M_n sur une surface donnée en effectuant une combinaison linéaire des SEP calculées pour l'atome M₁ sur cette même surface (dans ce qui suit nous ferons référence par l'acronyme *CLSEP*). Soit un agrégat métallique à n atomes, sa SEP approchée bi-dimensionnelle pour l'adsorption de M_n avec une surface, où chaque point (x,y) de la SEP est associé avec une position de l'agrégat sur la surface

mesurée par rapport à son centre géométrique, se construit en prenant une combinaison linéaire des atomes de base (voir l'équation 5.1). En d'autres termes, on ne considère que les atomes de la première couche du métal qui se trouvent directement à l'interface métal-surface. Dans le cas que nous allons examiner, Pd₄ dans son conformère pyramidal en symétrie T_d, cela se traduit par une combinaison linéaire des trois atomes de la base (figure 5.1). On associe chaque point (x,y) de la SEP approchée à une valeur résultant de la somme pondérée des énergies d'adsorption qu'auraient les atomes de la première couche sur une SEP monoatomique. Si les atomes de la base ont des coordinations différentes, comme c'est le cas de l'agrégat Pt₁₀ sur zirconia considéré dans la référence [46], on applique un facteur de pondération déterminé par calibration à des calculs ab initio. Dans notre cas, les atomes de la base de Pd₄ ont tous la même coordination et nous les avons considérés équivalents (nous avons pris ω=1 et N=3 dans l'équation 5.1). Cette approche est qualitative et ne fournit pas les énergies d'adsorption de M_n supporté. Mais, si l'adsorption M_n-surface est corrélée à l'adsorption des atomes de la première couche du métal avec la surface, on s'attend à ce qu'elle puisse reproduire la topologie de la SEP réelle de M_n supportée, c'est à dire, les zones à plus forte ou plus faible interaction agrégat-surface. Il suit que les énergies résultantes de la CLSEP n'ont pas une signification physique.

$$E_{ads}(x, y) = \sum_i^N \omega_i E_{ads}^{(i)} \quad (5.1)$$

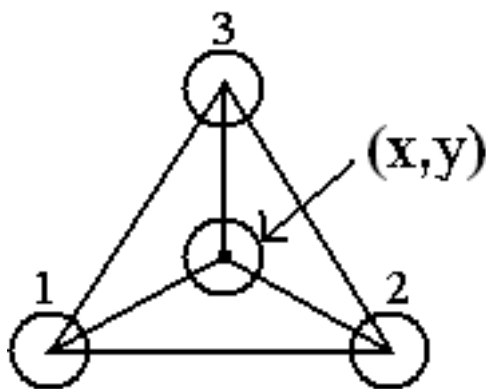


FIG. 5.1 – CLSEP pour Pd₄ : l'énergie d'adsorption est déterminée pour la position (x,y) du centre géométrique (confondu avec les sommet). Seuls les trois atomes de la base ont été considérés.

Dans cette approche on tient compte implicitement des hypothèses suivantes :

1. La dépendance de l'énergie d'adsorption selon la distance métal surface (selon la composante z de l'espace réel non considéré dans les SEP) est négligeable. Il est nécessaire que cette condition soit remplie car la distance métal-surface

des atomes de la première couche de l'agrégat M_n supporté est différente de la distance à laquelle ils seraient ces atomes dans le cas de M_1 supporté.

2. L'énergie de cohésion de l'agrégat est forte par rapport à son interaction avec la surface. En d'autres termes, si l'énergie de cohésion de M_n est assez forte, la déformation de la géométrie de M_n en phase gaz est faible quand il entre en contact avec le support. Il suit que la contribution aux énergies d'adsorption M_n -support due à la déformation de sa géométrie par rapport à la phase gaz peut être négligée. Il est nécessaire que cette condition soit remplie car la SEP approchée est construite en prenant comme référence la structure d'un agrégat en phase gaz.
3. La configuration électronique du système M_1 -surface est représentative de celle de M_n supportée. Plus précisément, dans notre cas nous allons à construire une SEP approchée pour Pd_4 à partir d'une SEP du Pd monoatomique où nous avons pris comme référence l'atome de Pd dans la configuration électronique $[Kr] 4d^{10}$. Il s'avère que le Pd_1 supporté sur l'alumine se trouve dans une configuration électronique en couche fermée. Il est nécessaire que, si l'état de spin de l'agrégat est différent de celui de l'atome, l'erreur induit en prenant un mauvais état de spin soit faible.

Cette approche permet d'explorer les degrés de liberté de translation (dans les directions de l'espace parallèles au plan de la surface atomique) et de rotation (selon l'axe perpendiculaire au plan de la surface) de l'espace conformationnel d'un agrégat supporté pour ainsi trouver les zones à plus forte adsorption. Pour explorer les différentes orientations d'un conformère par rapport à la surface, il suffit de faire tourner la référence de l'agrégat en phase gaz par rapport au repère de la surface. Nous verrons des exemples d'application dans les sections suivantes.

Nous avons choisi d'effectuer la CLSEP pour $Pd_4/\gamma-Al_2O_3(100)$ car celle-ci est la surface la moins complexe que nous avons étudié jusqu'à maintenant en termes de morphologie et des sites d'adsorption. Afin de valider la méthode, nous avons auparavant calculé la SEP de Pd_4 sur $\gamma-Al_2O_3(100)$.

5.2 Calcul de la surface d'énergie potentielle de Pd₄/γ-Al₂O₃(100)

5.2.1 Calcul de l'agrégat Pd₄

Des nombreuses études théoriques ont été publiées sur les agrégats moléculaires de Pd (voir la revue [88]). L'état fondamental de l'atome de Pd est ¹S (4d¹⁰) et pour que cet espèce chimique puisse former une liaison avec un autre élément il est nécessaire qu'une partie des électrons de l'orbitale atomique 4d soient déplacés vers l'orbitale vacante 5s [89]. Les orbitales 4d et 5s du Pd sont proches en énergie. Étant donné la masse atomique de cet élément, il dévient nécessaire de tenir en compte des effets relativistes scalaires des agrégats Pd_n [90], soit par calcul explicite ou par des pseudopotentiels relativistes, qui contribuent à diminuer la différence d'énergie entre les orbitales (n+1)s et nd des atomes lourds [91]. De ce fait, la différence en énergie entre les orbitales moléculaires HOMO et LUMO des complexes Pd_n est faible ce qui rend la convergence des cycles auto-cohérents des calculs ab initio difficile. De plus, ces agrégats présentent un grand nombre d'états électroniques quasi dégénérés. Certains parmi eux sont en couche ouverte et donnent lieu à des distortions géométriques du genre Jahn-Teller [92].

En ce qui concerne l'agrégat Pd₄, les calculs DFT moléculaires avec la fonctionnelle hybride B3LYP ont conclu que sa géométrie à l'état fondamentale, un triplet avec la configuration électronique ³B₂ résultant d'une distortion de type Jahn-Teller d'un agrégat tétraédrique, appartient au group ponctuel C_{2v} [92]. En revanche, d'autres travaux où on a employé une approche CAS-MCSCF [89], ou DFT-VWN relativiste [90] à une composante, semblent indiquer que la géométrie à l'état fondamentale est un tétraèdre à configuration électronique ³T₁. Les différences énergétiques entre les différents conformères et états électroniques possibles pour Pd₄ est faible, inférieur à 10⁻² eV, et le résultats dépendent sensiblement de la méthodologie employée dans les calculs.

Nous avons calculé l'agrégat Pd₄ en phase gaz, avec la fonctionnelle DFT GGA PW91 et dans une boîte de simulation suffisamment grande pour éviter les interactions latérales. Nous avons pris comme structure de départ pour nos calculs le conformère en géométrie tétraédrique. Le calcul a été effectué au point gamma de l'espace réciproque et nous avons effectué une optimisation de géométrie sur un critère énergétique de 10⁻⁴ eV/cycle. Les forces ont convergé à moins de 10⁻² eV/Å. Cependant, nous n'avons pas observé de distortion de type Jahn-Teller même si on effectue les calculs sans prendre en compte la symétrie du système. De plus, la différence énergétique entre les états triplet (état fondamentale) et singulet de ce agrégat est faible (+0.2 eV) et

une optimisation de géométrie en couche ouverte a donnée des distances inter atomiques équivalentes jusqu'à la troisième chiffre décimale. Nous avons donc choisi d'effectuer l'exploration des sites d'adsorption de Pd₄ sur les surfaces d'alumine avec des calculs en couche fermée pour limiter les coûts de calcul. Le tableau 5.1 compare les résultats que nous avons obtenu pour Pd₄ avec les travaux cités dans le texte. Nous pouvons observer que l'accord entre les différents méthodes est bon et que les caractéristiques de l'agrégat calculées avec la fonctionnelle hybride sont proches du calcul post-HF. Cela pourrait être dû à l'inclusion de l'échange exacte dans la fonctionnelle DFT. Cependant, la géométrie obtenue dans ce dernier calcul n'est pas la même que celle résultante des autres méthodes. Étant donné la faible différence énergétique entre conformères possibles observée dans ces travaux, nous pouvons conclure que cela est dû aux différentes méthodologies employées. L'accord entre la fonctionnelle PW91 et le calcul relativiste avec la fonctionnelle VWN est très bon. Cependant, cela pourrait être dû à une annulation fortuite d'erreurs.

Méthode	géométrie	état	distance Pd-Pd (Å)	^a EC (eV)	^b EL (eV)
CAS-MCSCF [89]	T _d	³ T ₁	2.69	5.36	0.89
^c DFT-VWN [90]	T _d	³ T ₁	2.61	6.62	1.10
B3LYP [92]	C _{2v}	³ B ₂	2.60-2.78	4.99	0.83
^e PW91	T _d	^d triplet	2.61	6.55	1.09

TAB. 5.1 – Caractéristiques de Pd₄ selon des différents méthodes de calcul.

^aÉnergie de Cohésion = E[Pd₄]-4E[Pd] à l'état ¹S de Pd.

^bÉnergie de Liaison = EC/6 étant 6 le nombre de liaisons Pd-Pd de l'agrégat.

^cFonctionnelle LDA et calcul relativiste à une composante.

^dLa méthodologie en ondes planes ne nous permet pas de déterminer la configuration électronique.

^eNos calculs.

La longueur de la liaison Pd-Pd que nous avons trouvé est de 2.61 Å, soit 0.14 Å plus courte que la structure du métal massif [93]. Cette contraction de la liaison M-M dans les nanoagrégats par rapport aux structures cristallines massives est une tendance générale observée expérimentalement [20, 94] que confère aux agrégats métalliques de taille finie des propriétés différentes de celles des solides infinis.

L'interaction métal-surface à l'interface de l'oxyde d'alumine devra modifier cette structure et ces propriétés chimiques. Il n'existe pas de consensus sur l'influence du support dans la modification des propriétés physico-chimiques des agrégats supportés de taille finie mais, la calibration de ces propriétés est un enjeu majeur de la recherche en catalyse.

5.2.2 Construction de la SEP de Pd₄/γ-Al₂O₃(100)

Compte tenu des dimensions et polarisabilité de l'agrégat supporté, il a été nécessaire d'augmenter la taille du modèle de surface afin de diminuer les interactions latérales entre cellules adjacentes. Nous avons considéré une boîte de simulation qui est deux fois plus grande que la cellule primitive de la surface γ-Al₂O₃(100) dans les directions de vecteurs \vec{a} et \vec{b} de l'espace réel. Contrairement aux calculs des chapitres précédents, nous avons considéré un modèle à 4 couches afin de limiter la taille du modèle atomistique à 160 atomes, soit 32 unités Al₂O₃. La boîte a été également réduite dans la direction du vide pour ainsi diminuer la taille de la base en ondes planes (voir le tableau 5.2 et la figure 5.2 pour un récapitulatif).

Vecteur	(Å)
\vec{a}	11.142670
\vec{b}	16.787402
\vec{c}	21.800000

TAB. 5.2 – Caractéristiques de la boîte de simulation employé pour la surface γ-Al₂O₃(100)

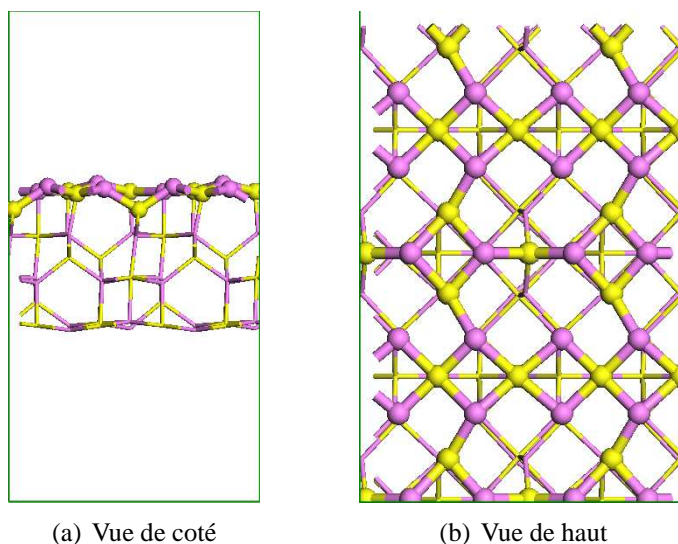


FIG. 5.2 – Structure de la surface employée pour la construction de la SEP de Pd₄/γ-Al₂O₃(100).

Nous avons construit la SEP de Pd₄/γ-Al₂O₃(100) en prenant un échantillonnage plus grossier que celui effectué pour Pd₁/γ-Al₂O₃(100); seulement 28 points ont été considérés (soit la moitié des points employés pour construire la SEP de Pd₁ sur γ-Al₂O₃(100)). La SEP a été construite en ne prenant en compte que les degrés de liberté de translation du Pd₄ sur la surface d'oxyde. L'orientation de l'agrégat par rapport au repère de la surface a été gardée constante (voir figure 5.3). Les différentes orientations de cette structure, considérées dans la partie 5.4, consistent à une rotation

θ dans le sens anti-horaire par rapport aux repère de la surface tel qu'il est indiqué sur la figure 5.3. Cette orientation est le point de départ des nos travaux sur les agrégats de Pd₄ supportés et nous l'avons considéré comme l'orientation à $\theta = 0^\circ$.

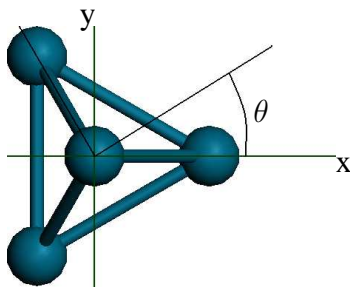


FIG. 5.3 – Structure de Pd₄ : orientation à 0°. θ représente l'angle de rotation utilisé pour la construction des CLSEP.

Les calculs pour construire la grille de la SEP ont été effectués sur le point (0.25, 0.25, 0) de l'espace réciproque avec un cut-off de 250 eV. Les optimisations de géométrie ont été effectuées avec un critère de convergence sur les énergies de 10^{-3} eV/maille en utilisant l'algorithme du gradient conjugué. Tous les degrés de liberté de la surface ont été optimisés, à l'exception des deux couches inférieures qui ont été contraintes. En ce qui concerne les atomes de Pd, seule la coordonnée dans la direction du vide (z) a été relaxée. Les cycles SCF ont été calculés avec une précision de 10^{-4} eV/maille.

5.2.3 Résultats

La figure 5.4 montre la SEP de Pd₄/ γ -Al₂O₃(100) dans l'orientation à 0°. Les énergies d'adsorption ont été calculées en prenant comme référence l'énergie de Pd₄ en phase gaz et sont exprimées par atome de Pd. La superposition de la structure de l'oxyde sur cette image montre que les zones à plus forte adhésion (-1.2 eV/atome) se trouvent à proximité des Al_V. En revanche, les zones à plus faible adsorption (-0.2 eV/atome) sont au voisinage de l'Al_{Td} de la surface d'oxyde. Nous pouvons constater une diminution de l'énergie d'adhésion par atome de Pd par rapport au cas de Pd₁/ γ -Al₂O₃(100).

La structure la plus stable de la surface se trouve au tour du point ($x= 5.6, y= 1.8$). Nous avons raffiné les calculs de cette structure ; ces résultats seront exposés à la fin du chapitre avec des calculs de Pd₄ effectués pour d'autres orientations.

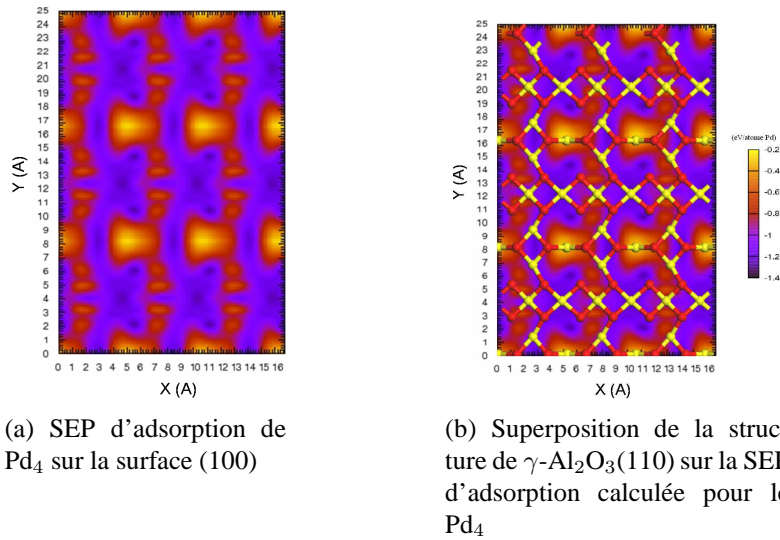


FIG. 5.4 – SEP d'adsorption de Pd₄/ γ -Al₂O₃(100) pour l'orientation de Pd₄ $\theta = 0^\circ$. Les cercles verts représentent la position des pieds de l'agrégat dans la position du minimum d'énergie et le cercle bleu la position du sommet.

5.3 Calcul de la combinaison linéaire de surfaces d'énergie potentielle pour Pd₄/ γ -Al₂O₃(100)

Nous avons effectué une combinaison linéaire de surfaces d'énergie potentielles pour chacun des points calculés de la grille d'interpolation de la SEP. Chaque point de la grille de la CLSEP correspond à une position du sommet de Pd₄ dans l'orientation $\theta = 0^\circ$ par rapport au repère de la surface. La valeur obtenue à chacun de ces points correspond à la somme algébrique des énergies d'adsorption Pd₁-surface aux positions des pieds de l'agrégat comme nous l'avons expliqué au paragraphe 5.1. La figure 5.5 montre le résultat de cette opération.

Nous avons normalisé les valeurs de la SEP et de la CLSEP (voir la figure 5.6) pour mieux comparer la topologie des deux surfaces. D'après notre normalisation, les valeurs 1 et 0 correspondent aux zones à plus forte et faible adsorption, respectivement. Les positions de l'agrégat Pd₄ dans la zone du minimum d'énergie global de Pd₄/ γ -Al₂O₃(100) sont représentés à l'aide de 4 cercles. Nous pouvons voir, en comparant les figures 5.6(a) et 5.6(b), que la CLSEP ne prédit pas la position à plus forte adsorption de Pd₄ sur γ -Al₂O₃(100). En revanche, les zones à plus faible adsorption sont bien reproduites. Il suit que nous pouvons pas utiliser la CLSEP tel que nous l'avons calculée pour prédire le minimum global de la SEP de Pd₄/ γ -Al₂O₃(100).

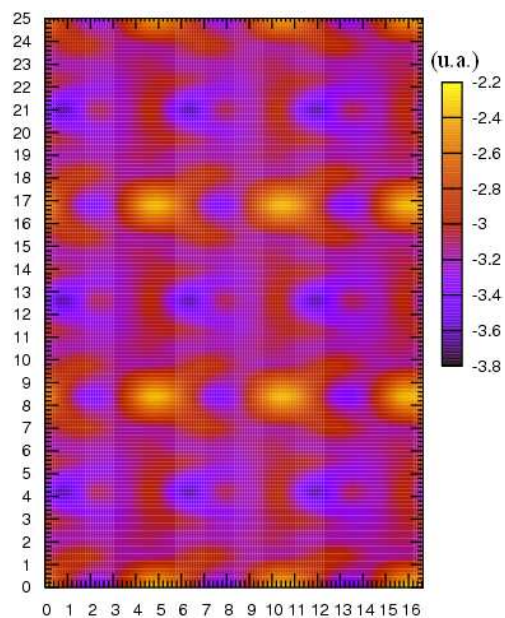


FIG. 5.5 – CLSEP de Pd₄ sur γ -Al₂O₃(100).

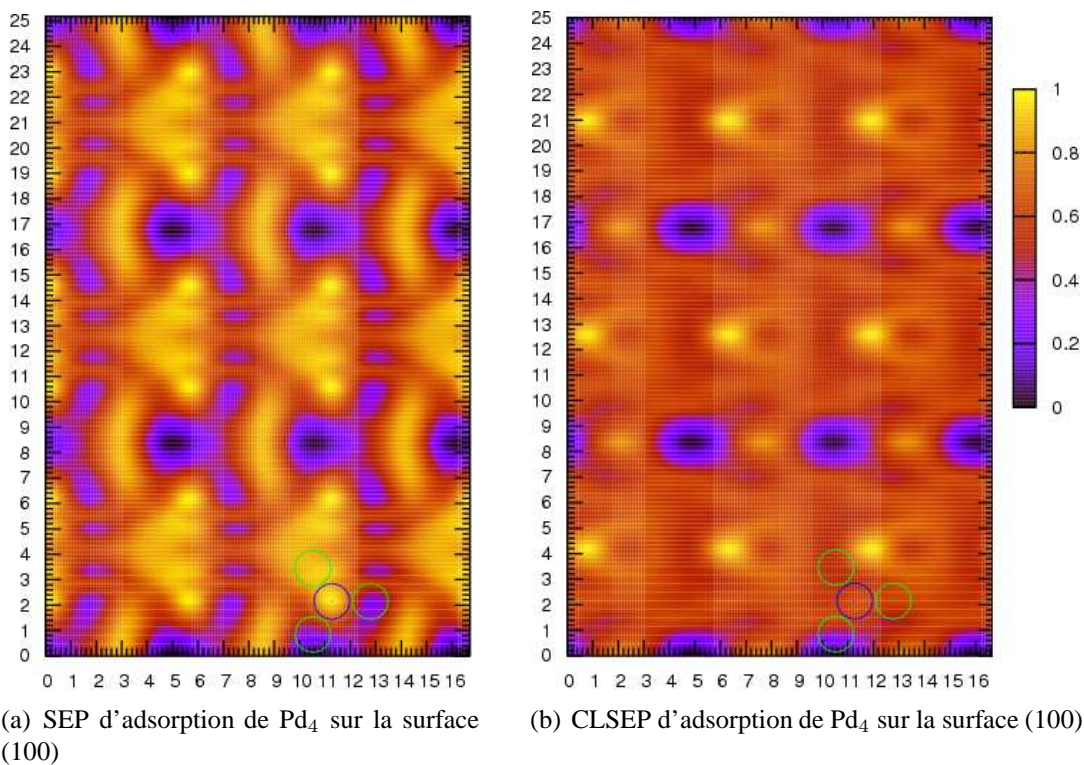


FIG. 5.6 – SEP et CLSEP de Pd₄/ γ -Al₂O₃(100) normalisées. Les valeurs 1 et 0 correspondent aux zones à plus forte et faible adsorption, respectivement. Les cercles verts représentent la position des pieds de l'agrégat dans la position du minimum d'énergie et le cercle bleu la position du sommet.

Nous avons voulu déterminer les facteurs qui ont induit l'échec de cette approche en réalisant une série de calculs pour vérifier les hypothèses présentées dans la section 5.1. Nous avons choisi une série de trois points des grilles calculées, le minimum de la SEP et deux points arbitraires, dont la CLSEP ne réussit pas à donner le bon ordre de stabilité relative. L'énergie de ces trois points est telle que, d'après la SEP, $E(\text{min}) < E(1) < E(2)$ alors que, d'après la CLSEP, $E(1) < E(\text{min}) < E(2)$.

Nous avons fait une série de calculs, aux positions de pieds de Pd₄ sur ces points de la grille, et additionné les énergies d'adsorption résultantes comme nous l'avons fait pour construire la CLSEP. Nous avons effectué deux tests pour déterminer si le désaccord entre la CLSEP et le calcul explicite de la SEP venait, soit d'une différence entre le mode d'interaction du Pd₁ et le Pd₄ à cause d'un effet de spin local (figure 5.7), soit de la non prise en compte de la variation de l'interaction Pd₁-surface selon la distance métal-surface (figure 5.8).

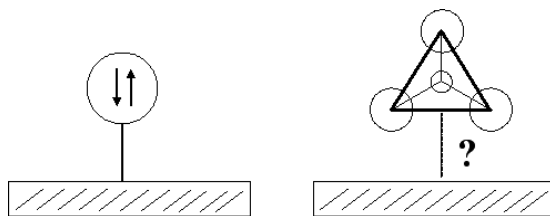


FIG. 5.7 – Schéma de l'interaction électronique Pd-Surface.

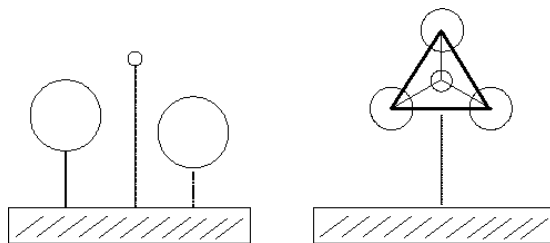


FIG. 5.8 – Schéma de la variation de la distance Pd-surface pour l'atome et pour l'agrégat.

5.3.1 Test du Spin

L'interaction Pd₁-surface est à quatre électrons. Compte tenu du fait que l'état fondamental de l'agrégat est un triplet, le mode d'interaction Pd₄-surface pourrait être différent. Nous avons testé si les différences entre la SEP et la CLSEP venaient du spin local de Pd₄. Pour chacun des points sélectionnés pour notre test (point 1, point 2 et le min. de la SEP Pd₄γ-Al₂O₃(100)) nous avons effectué trois calculs, pour chaque atome de la base de Pd₄, où nous avons placé un dimère de palladium perpendiculaire au plan de la surface atomique (figure 5.9). Dans chaque calcul, nous avons optimisé tous les

dégradés de liberté du système à l'exception des coordonnées des atomes de Pd parallèles au plan de la surface. Nous avons effectué une somme des énergies d'adsorption par atome de Pd pour chacun des points choisis pour nos tests tel que nous l'avons fait pour construire la CLSEP.

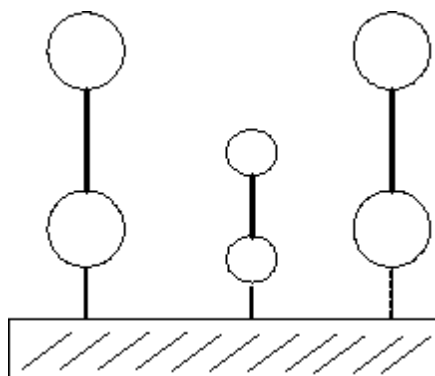


FIG. 5.9 – Schéma des calculs effectués pour tester les effets de spin local dans l'interaction Pd-surface.

Point	\sum Eint du dimère (u.a.)	Eint du point SEP Pd ₄ (eV)
1	-3.00	-1.86
2	-2.55	-1.90
*min.	-2.79	-1.94

TAB. 5.3 – Test du spin local : résultats. *Minimum de la SEP Pd₄/γ-Al₂O₃(100).

Nous avons représenté les résultats du tableau précédant dans le graphe monodimensionnel de la figure 5.10 où l'énergie des points données par la SEP sont représentés dans la partie supérieure et celle de la CLSEP effectuée à partir des calculs du dimère en bas. Nous pouvons constater que la CLSEP obtenue à partir des dimères ne réussit pas à classer les points selon le bon ordre énergétique.

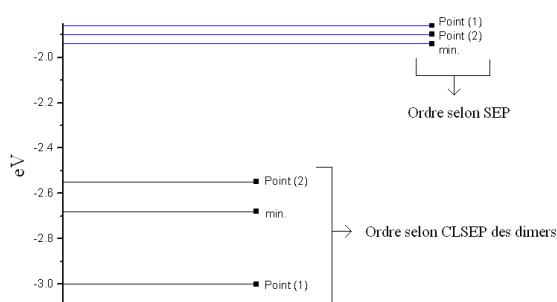


FIG. 5.10 – CLSEP à partir des calculs du dimère.

Il suit que la mauvaise corrélation entre les points de la SEP calculée dans la section précédant et la CLSEP effectuée à partir de Pd₁ supporté sur γ-Al₂O₃(100) n'est pas due au mode d'interaction entre le métal et la surface.

5.3.2 Test à hauteur constante

Nous avons construit des cartes bi-dimensionnelles, pour Pd_4 et pour Pd_1 supportés, qui nous renseignent sur la distance agrégat-surface à partir de la grille de points calculée pour déterminer les SEP de ces deux systèmes. Ces cartes ont été construites en prenant la distance entre le plan moyen des atomes de la première couche de la surface (100) de l'alumine et l'atome de Pd, pour Pd_1 , ou le plan moyen des trois atomes de la base de Pd_4 , pour l'agrégat Pd_4 . Les résultats sont reproduits sur la figure 5.11.

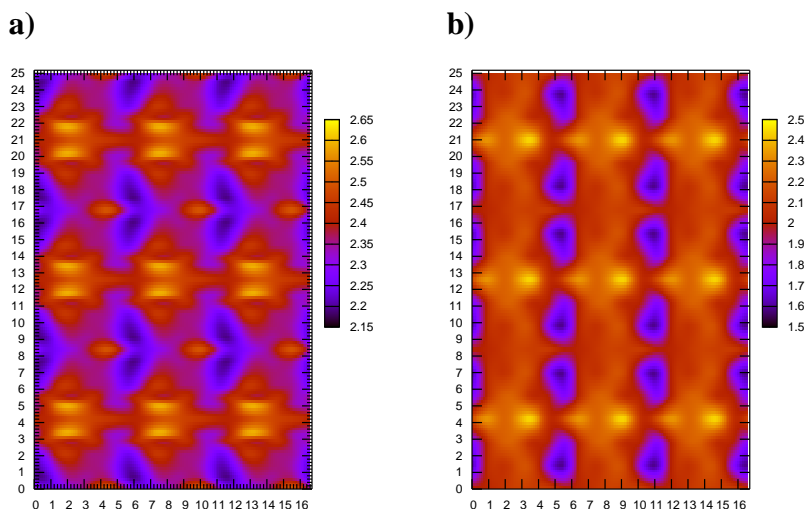


FIG. 5.11 – Distance Agrégat surface (Å) : a) cas du tetramer et b) cas de l'atome de Pd, sur adsorbé sur la surface (100) de l'alumine.

Dans la section 5.2, nous avons constaté que l'adsorption Pd_4 sur l'alumine est plus faible que l'adsorption du monomère. L'affaiblissement de cette adsorption s'accompagne d'une augmentation de la distance agrégat-surface comme nous le pouvons constater en comparant la plage de valeurs des figures 5.11(a) et 5.11(b). D'après les hypothèses du modèle de CLSEP (voir la section 5.1), ceci ne devrait pas influencer les résultats. La série de tests que nous avons effectué (tableau 5.4) montrent que la dernière hypothèse n'est pas valable.

Nous avons effectué, pour chacun des points sélectionnés pour notre test (point 1, point 2 et le min. de la SEP $\text{Pd}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$), trois calculs. Pour chaque atome de base de l'agrégat, nous avons placé un atome de palladium à la distance Pd-surface qu'il possède à l'intérieur de l'agrégat Pd_4 . Dans chaque calcul, nous avons optimisé tous les degrés de liberté du système à l'exception des trois coordonnées de l'atome de Pd. Nous avons ensuite effectué une somme des énergies d'adsorption tel que nous l'avons fait pour construire la CLSEP. Les résultats sont exposés dans le tableau 5.5 et la figure 5.12. Nous pouvons observer qu'ils sont en accord avec la SEP réelle. Par

Point 1		
Atome de base	d. Pd-surface dans SEP Pd ₄	d. Pd-surface dans SEP Pd ₁
1	2.53	2.25
2	2.36	1.79
3	2.36	1.79
Point 2		
Atome de base	d. Pd-surface dans SEP Pd ₄	d. Pd-surface dans SEP Pd ₁
1	2.65	2.35
2	2.30	2.04
3	2.27	2.04
Point 3		
Atome de base	d. Pd-surface dans SEP Pd ₄	d. Pd-surface dans SEP Pd ₁
1	2.29	2.10
2	2.23	1.93
3	2.22	1.85

TAB. 5.4 – Distances Pd-alumine(100) en Å pour les atomes de base de Pd₄ et pour Pd₁ au mêmes positions. Les distances pour le cas de l'agrégat ont été déterminées d'après calcul DFT alors que les distances pour l'atome ont été obtenues de la figure 5.11(b).

conséquent, pour employer une telle approche il est nécessaire de connaître *a priori* la distance Pd₄-alumine(100).

Point	\sum Eint du dimer (u.a.)	Eint du point SEP Pd ₄ (eV)
1	-2.25	-1.86
2	-2.29	-1.90
*min.	-2.44	-1.94

TAB. 5.5 – Calculs à distance Pd-surface constante : résultats. *Minima de la SEP Pd₄/γ-Al₂O₃(100).

Suite à ces résultats, nous avons décidé d'explorer les zones à plus forte adsorption agrégat-surface par calcul explicite. Ceci fera l'objet de résultats exposés dans les sections suivantes.

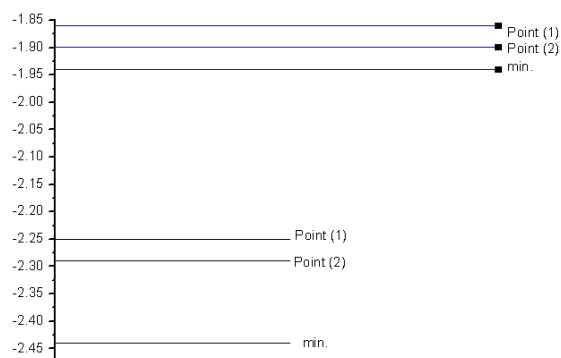


FIG. 5.12 – CLSEP à partir des calculs à hauteur constante.

5.3.3 Conclusion

Nous avons appliqué un modèle pour le calcul d'une SEP approchée, décrit dans la référence [46], dans le but de trouver le site d'adsorption le plus stable d'un agrégat Pd_4 sur la surface (100) de l'alumine- γ . Les SEP approchés selon ce modèle ne reproduisent pas correctement les zones à forte adsorption de l'agrégat sur la surface. Nous avons examiné les différentes hypothèses du modèle et nous avons vu l'échec du modèle vient du fait qu'il ne tient pas compte de la variation de l'interaction Pd_1 -surface selon la distance métal-surface. Comme la distance métal-surface des pieds de l'agrégat Pd_4 est différente que celle d'un atome isolé sur ce même point de la surface, la non prise en compte de la variation de l'interaction métal-surface selon la composante z ajoute une erreur dans le calcul de la CLSEP qui l'empêche de fournir des résultats qualitatifs. Suite à cette conclusion, nous avons décidé d'explorer les zones à plus forte adsorption agrégat-surface par calcul explicite.

5.4 Détermination des sites d'adsorption par exploration explicite de la SEP

Nous avons effectué une exploration de la SEP de Pd_4 sur les surfaces (100) non hydratée et (110) hydratée par calcul explicite afin de trouver les sites d'adsorption les plus favorables de cet agrégat sur l'oxyde. Dans cette exploration, nous avons considéré les degrés de translation (x et y) et de rotation (selon l'axe qui passe par le centre de Pd_4 perpendiculaire au plan de la surface, voir la figure 5.3 dans la page 99) de l'agrégat supporté.

Cherchant à faire une exploration exhaustive à moindre coût, nous avons considéré la plus petite circonférence centrée sur le centre géométrique de Pd_4 capable de cerner

les trois atomes de la base (figure 5.13) et nous avons calculé un grille de points où ces circonférences sont tangentes les unes aux autres comme il est montré dans la figure 5.14. Compte tenu du fait qu'il existe un axe de symétrie C_3 qui passe par le centre de ces points, dans le cas de la surface (100) nous avons calculé de telles grilles de points pour trois orientations de plus à celle déjà considéré dans la section 5.2 : 30° , 60° , et 90° . Compte tenu de la complexité de la surface (110) hydratée, nous avons restreint nos recherches de la structure la plus stable sur cette surface au calcul de la SEP pour l'orientation $\theta=0^\circ$ et une partie de la SEP pour l'orientation $\theta=30^\circ$. Cette première exploration de l'ensemble de sites d'adsorption sur les surfaces à été suivie de quatre calculs supplémentaires autour du point à plus forte adsorption de chaque série série de calculs (une grille par orientation considérée) comme il est montré dans la figure 5.15.

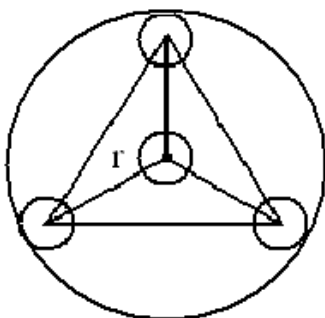


FIG. 5.13 – Circonférence tangente aux atomes de la base de Pd_4 . Rayon $r = 1.505 \text{ \AA}$.

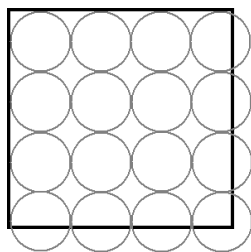


FIG. 5.14 – Exploration globale de la SEP. Nous construis la grille du calcul en plaçant les cercles de la figure 5.13 tangents les uns aux autres.

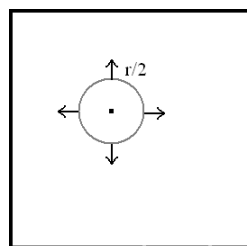


FIG. 5.15 – Exploration local au tour du point à plus forte adsorption : translation de l'agrégat d'une distance $r/2 = 0.752 \text{ \AA}$.

Pour l'exploration globale et locale des SEP, nous avons calculé des fonctions d'onde en couche fermée avec un cut-off de 250 eV, $10^{-4}/\text{eV}$ cycle pour le critère de convergence électronique et $10^{-3}/\text{eV}$ cycle pour la convergence géométrique. Une fois que nous avons obtenu les structures les plus stable pour chaque orientation (un total de 4 structures), nous avons amélioré ces structures en augmentant le cut-off à 400 eV et en prenant comme critères de convergence pour l'énergie SCF et pour l'optimisation de géométrie de $10^{-5}/\text{eV}$ cycle et $10^{-4}/\text{eV}$ cycle respectivement.

a) Résultats pour la surface (100)

La figure 5.16 représente la SEP calculée pour chacune des orientations considérées pour Pd₄ sur la surface (100). Les SEP pour les orientations $\theta=0^\circ$ et $\theta=90^\circ$ ont des larges zones à forte adsorption. Cependant, après exploration locale au tour de minima, nous avons trouvé que l'orientation à 30° dans le point $(x=4.5, y=2.1)$ est le conformère le plus stable.

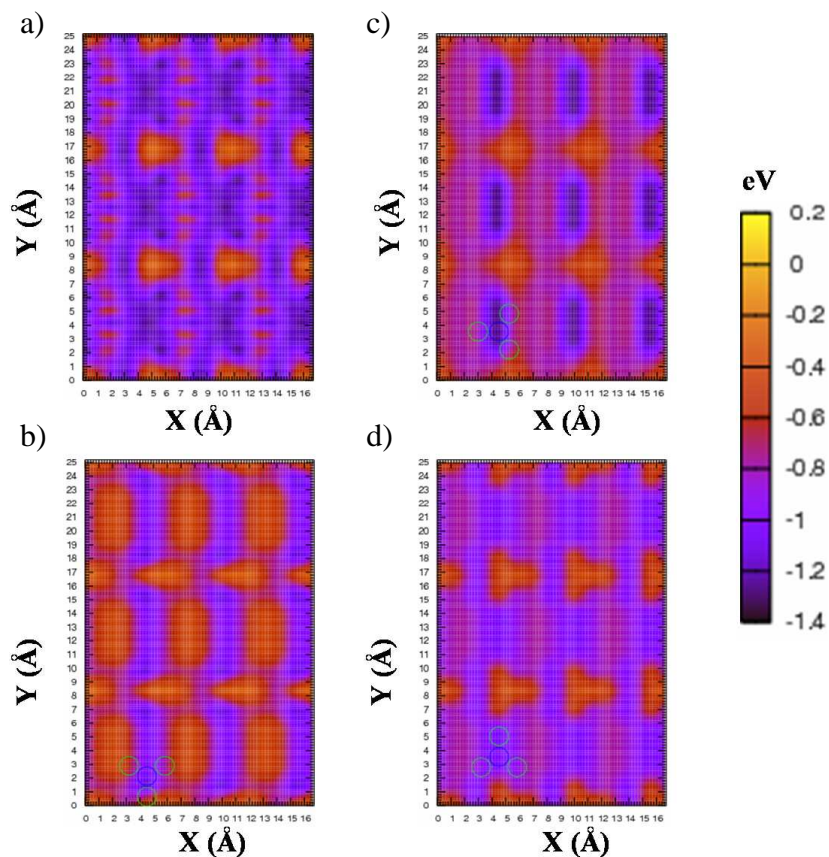
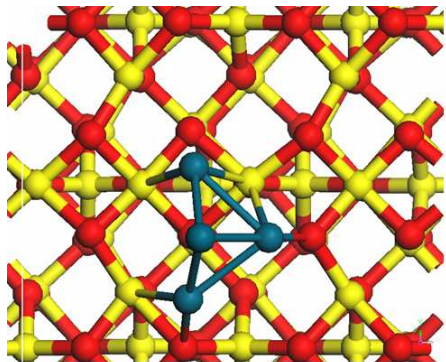


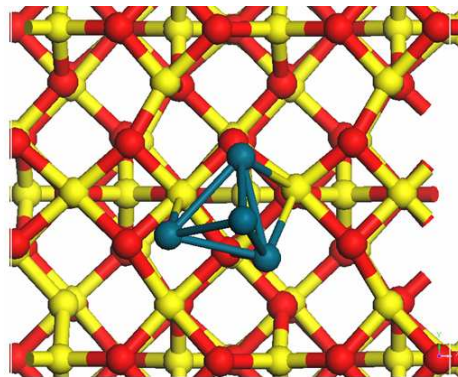
FIG. 5.16 – Vue (3x3) des SEP d'adsorption de Pd₄/γ-Al₂O₃(100) pour les orientations $\theta=$ a) 0° , b) 30° , c) 60° et d) 90° . Les cercles verts représentent la position des pieds de l'agrégat dans la position du minimum d'énergie et le cercle bleu la position du sommet.

La figure 5.17 montre les structures des agrégats le plus stables pour chaque orientation. Il faut noter que les pieds des agrégats supportés se trouvent dans la zone à plus forte adsorption de la SEP calculé pour Pd₁. De plus, si on ajoute progressivement des atomes à la structure de Pd₁ sur cette surface, on obtient pour Pd₄ la même structure que le minimum pour $\theta=30^\circ$. Les propriétés thermodynamiques et chimiques de cette structure seront étudiées dans le chapitres 6 et 7.

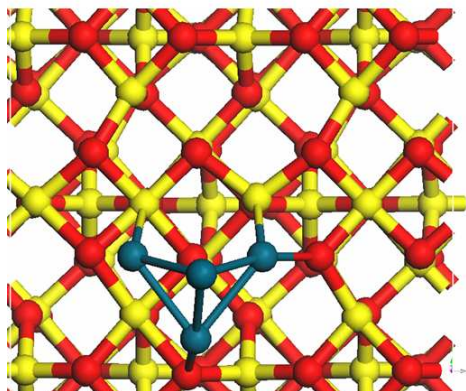
a) Eads = -1.76 eV



c) Eads = -1.80 eV



b) Eads = -1.88 eV



d) Eads = -1.77 eV

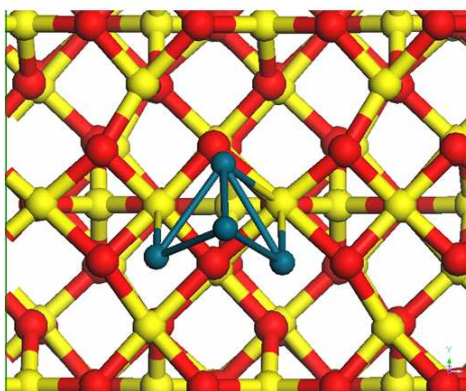


FIG. 5.17 – Vue (2x1) des structures des agrégats le plus stable de chacune de SEP montrées dans la figure 5.16. $\theta =$ a) 0° , b) 30° , c) 60° et d) 90° . Boules rouges : O, boules jaunes : Al, boules bleues : Pd.

b) Résultats pour la surface (110) hydratée

La figure 5.18 montre la SEP de la surface (110) hydratée pour $\theta = 0^\circ$. Compte tenu de la complexité de cette surface, nous avons restreint notre recherche du minimum pour $\theta = 30^\circ$ à la zone $7 < x < 10$ et $0 < y < 9$. Les structures les plus stables pour ces deux conformères sont montrées dans la figure 5.19.

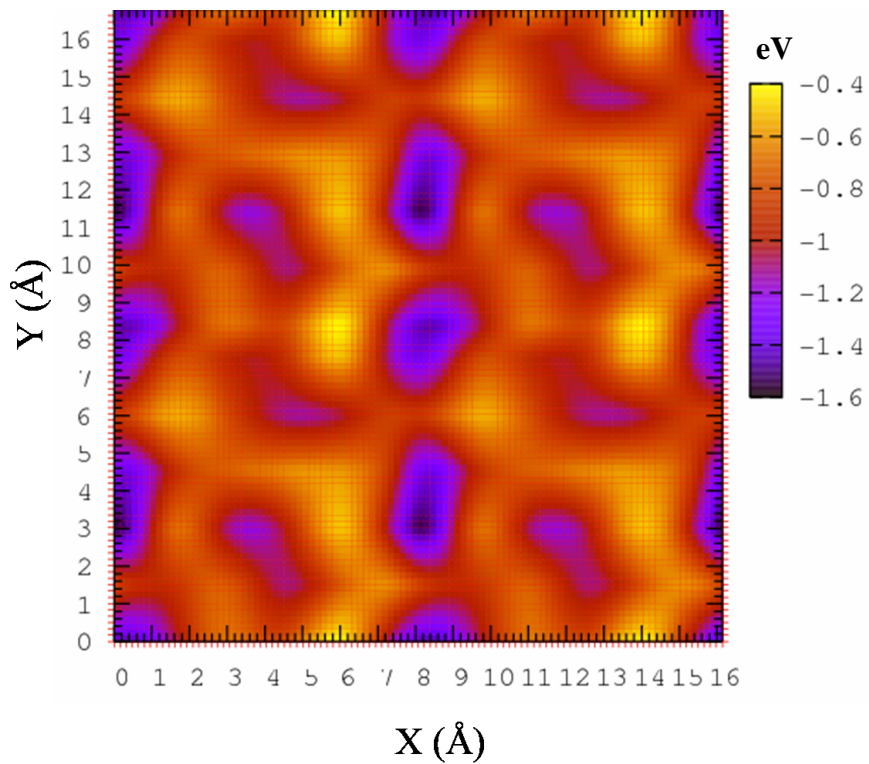
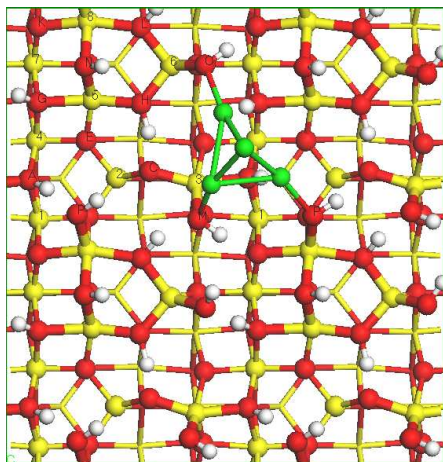


FIG. 5.18 – SEP d'adsorption de $\text{Pd}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ hydratée pour l'orientation $\theta=0^\circ$.

a) $E_{\text{ads}} = -1.82 \text{ eV}$



b) $E_{\text{ads}} = -1.37 \text{ eV}$

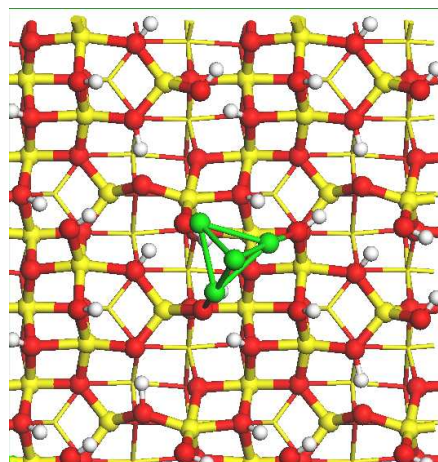


FIG. 5.19 – Vue (3x3) des structures des agrégats le plus stable pour les orientations $\theta=$ a) 0° et b) 30° de Pd_4 sur la surface (110) hydratée. Boules rouges : O, boules jaunes : Al, boules vertes : Pd, petites boules blanches : H.

La différence d'énergie d'adsorption pour les deux agrégats est grande (0.45 eV). Elle s'explique par le fait que, dans la structure pour $\theta=0^\circ$, les trois atomes de la base sont en interaction avec des oxygènes des groupes $\mu_1\text{OH}$ de la surface tandis que, pour $\theta=30^\circ$, seuls 2 atomes de Pd de la base sont en interaction avec des tels sites. Dans le chapitre 4 nous avons vu que les sites $\mu_1\text{OH}$ étaient les plus réactifs de la surface hydratée. Nous avons donc considéré la structure pour $\theta=0^\circ$ comme la plus stable de la surface (110) hydratée et nous l'avons utilisée pour le reste de notre étude dans les chapitres 6 et 7.

Chapter 6

Nucleation of Pd_n (n=1-5) clusters and wetting of Pd particles on γ -Al₂O₃ surfaces

6.1 Introduction

Oxide-supported nanoclusters have many applications in sensor devices, microelectronics and heterogeneous catalysis. The chemical properties of the metal phase are governed by the size and shape of these clusters which is a trade-off between nucleation and growth kinetics, on the one hand, and the metal-support interaction on the other hand [39, 40].

Pd/alumina systems are widespread catalysts in the refining and petrochemical industries. The γ -alumina polymorph is the most common support due to its high degree of porosity and surface area. Moreover, its surface develops specific acid-base properties. However, given the porosity and insulator character of this aluminum oxide polymorph, experimental characterization of alumina-supported heterogeneous catalysts is rather difficult. Although surface science experiments and theoretical studies are usually carried out on model systems such as α -Al₂O₃ and alumina films grown on metal substrates [14, 68], it remains difficult to extrapolate to real γ -Al₂O₃ surfaces [15]. DFT calculations on realistic γ -Al₂O₃ models are thus mandatory to obtain relevant insights for heterogeneous catalysis.

In this work, we use a computational model of γ -Al₂O₃ that takes into account the experimental way of synthesis of the support. The bulk structure of our model results

from the DFT simulation of the topotactic transformation of boehmite into γ -Al₂O₃ [8]. The key finding of this study was that some non spinel sites are also occupied by Al atoms. Different theoretical approaches [60, 61] led to the same result. Moreover, Digne *et al.* determined the hydroxyl coverage as a function of temperature for the relevant (100), (110) and (111) surfaces of γ -Al₂O₃ resulting from the latter bulk structure [4, 10]. Therefore, the influence of the reaction temperature and pressure is taken into account by the hydroxyl coverage existing on the surfaces of γ -alumina crystallites. During the pre-treatment, impregnation and reduction steps, the supported γ -alumina Pd catalysts are usually exposed to temperatures in the 200-300 °C range [16]. The dispersion and size distribution of the supported nanoclusters depends on both the preparation steps and the surface hydroxyl coverage [34, 35]. In the present work, we use the model defined in [4, 10] to investigate the nucleation and growth mode of Pd nanoclusters on γ -alumina exposed at 300 °C under normal water pressure during the various preparation steps.

Stensgaard and collaborators [29] applied STM experiments to study the structure and morphology of Pd evaporated on alumina films grown on NiAl(110). According to this work, Pd particles expose mainly the Pd(100) and Pd(111) facets and have a flat shape whose height increases as the size of the cluster grows. Combining the STM results with available DFT results, they deduced an estimate value for the work of adhesion of about 2.8 J/m². The nucleation of Pd have already been studied at the theoretical level on MgO [45, 95, 96] and corundum surfaces [27, 43]. All these publications assess this phenomenon from a thermodynamic point of view and, in some cases, take into account kinetic effects by means of molecular dynamics simulations. Finally, transition-metal coverage and hydration effects have only been taken into account by Cruz Hernández for the case of Cu deposition on the α -Al₂O₃(0001) surface [44]. We carried out our calculations using a similar approach applied to γ -Al₂O₃ supported Pd clusters. We analyze the adsorption and nucleation of Pd_n clusters, where n varies from 1 to 5, and the deposit of a Pd(111) monolayer on these surfaces. We will also compare this thermodynamical properties with recent results on the adsorption and diffusion properties of Pd single atoms [63].

6.2 Methods and models

We performed calculations at the DFT level with the Perdew-Wang [49, 50] generalized gradient expansion of the exchange-correlation functional, a plane-wave basis set and the Projector Augmented Waves (PAW) method [75] as implemented in the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) [55, 58]. Calculations were carried out at the (0.25,0.25,0) point of the reciprocal space. The cut-off energy for all calculations is 400 eV which ensures a good convergence of the energy. The self-consistent equations

are solved with an iterative matrix diagonalization scheme (see reference [58]) and a convergence criterion of 10^{-5} eV/cell. Geometry optimizations are performed with the conjugate-gradient algorithm and an energy convergence criterion of 10^{-4} eV/cell.

Model surfaces were taken from reference [4]. According to the latter reference, at 300 °C and normal water pressure, γ - Al_2O_3 nanoparticles show two main orientations: the dehydroxylated (100) and the hydroxylated (110) surfaces with a water coverage of 8.9 OH/nm². We represent these models with 2x2 slabs and 4 layer thick supercells, containing 160 and 200 atoms respectively. The slabs used in the current work show a large area (about 160 and 260 Å² respectively) for the unit cell to accommodate the Pd_n cluster with small lateral interactions between periodic images. For a reasonable CPU cost, we are compelled to reduce the slab thickness with increasing surface area.

The (1x1) view of the supercell used in our calculations is shown in figure 6.1. γ - Al_2O_3 surfaces have many non equivalent adsorption sites. Therefore, for the sake of simplicity, we use the same nomenclature as in reference [63]: oxygen atoms are indexed with capital letters and aluminum atoms with numbers. We selected for the case of Pd_1 the adsorption sites described in reference [63]. Systems containing adsorbed metal dimers have been calculated by adding single palladium atoms in the vicinity of Pd in $\text{Pd}_1/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$, or $\text{Pd}_1/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ for the hydrated surface. Several positions have been considered for this added atom. In what follows, we only report the structures with the lowest energy. The same procedure was repeated for clusters from 3 to 5 atoms. Adsorption energies are calculated as follows:

$$E_{ads}(\text{Pd}_n/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3) = E(\text{Pd}_n/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3) - E(\text{Pd}_n) - E(\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3) \quad (6.1)$$

Surface deformation energies are calculated as the energy difference between the oxide fragment in the $\text{Pd}_n/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ geometry and the free surface in its relaxed geometry:

$$E_{def}(\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3) = E(\gamma - \text{Al}_2\text{O}'_3) - E(\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3) \quad (6.2)$$

where the $E(\gamma\text{-Al}_2\text{O}'_3)$ is the energy of the surface fragment with the deformed geometry after Pd_n adsorption. Deformation energies for Pd clusters are calculated in a similar way. Finally, we define interaction energies as follows:

$$E_{int}(\text{Pd}_n/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3) = E(\text{Pd}_n/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3) - E(\text{Pd}'_n) - E(\gamma - \text{Al}_2\text{O}'_3) \quad (6.3)$$

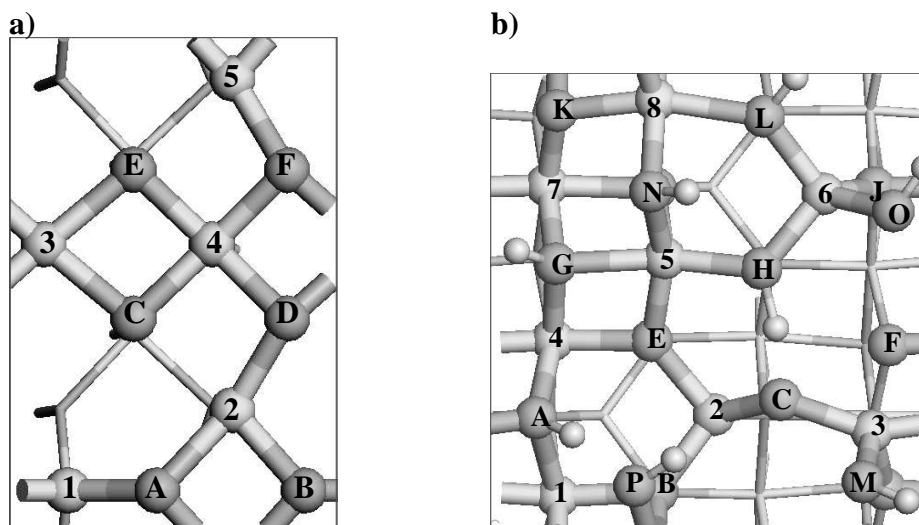


Figure 6.1: Top (1x1) view of the γ -Al₂O₃ surfaces at T = 300 °C used in this work: a) non hydrated (100) surface and b) hydrated (110) surface with 8.9 OH/nm². Large white balls labeled with numbers: Al, gray balls labeled with letters: O, small white balls: hydrogen. First layer atoms are in a ball and stick representation. Atoms below this layer are in a stick representation.

Therefore, interaction energies are simply adsorption energies between already deformed partners, i.e.: without the energy contributions of geometry relaxation in either fragment of the Pd_n/γ-Al₂O₃ system.

Before we analyze the results on this work, we must consider the definition of full metal monolayers for the selected surfaces. The lack of symmetry elements and, for the hydrated (110) surface, flexibility of OH groups render the definition of surface metal coverage difficult. In reference [63], we noticed that Pd ad-atoms have a strong affinity for bridge positions on both surfaces and weak interaction energies on the hydrated surface. Therefore, we define full metal monolayers as films where we maximize the occupation of bridge positions and avoid Pd-H interactions. On the (100) surface, it consists on a film containing 8 Pd atoms per unit cell. That is, 32 atoms in the slab model considered in this work. As for the hydrated (110) surface, 1 ML contains 12 atoms per unitary cell and 48 atoms in the slab model considered in this work. Table 6.1 reports the Pd atom surface density corresponding to a full metal monolayer for each surface. These are very large and complex systems. Therefore, we could only analyze the effect of metal coverage for the monomer case. We assume that the structure of clusters containing two or more Pd atoms are independent of the metal coverage. This is a reasonable approximation since, at high metal loading, it is unlikely to form the small clusters considered in this work.

Surface	N_{Pd}	θ_{Pd} (Pd·nm ⁻²)
(100)	32	16.96
(110)	48	17.76

Table 6.1: Surface Pd atom density corresponding to a full metal monolayer in the slab models used in this work.

6.3 Results

6.3.1 Free Pd_n clusters

Palladium clusters have been widely studied in the literature [88, 97]. The ground state of a single Pd atom is ¹S and its electronic configuration [Kr] 4d¹⁰. Therefore, these atoms need to promote some of their *d* electrons to the vacant 5s shell in order to participate in chemical bonds [89]. Moreover, scalar relativistic effects need to be considered in quantum chemical calculations, either by explicit treatment or by relativistic pseudopotentials, as shown in reference [90]. The latter effects contribute to a lowering of the energy difference between (n+1)s and nd shells in heavy atoms [91] and, in the case of Pd clusters, a lowering of the HOMO and LUMO orbitals. Finally, the electronic ground state of some Pd_n systems is open-shell, which often gives rise to Jahn-Teller distortions.

Table 6.2 and figure 6.2 show the results we obtained for the most stable Pd_n (n=2-5) clusters. The results show that cohesion energies (CE) increase as the cluster size increases due to a higher atomic coordination. Pd-Pd intra-molecular distances are shorter than those found in Pd bulk and increase with size, although the bulk value is far from being reached. This bond contraction has been characterized experimentally [94, 20] and is known to induce different properties for metal clusters than those found in bulk materials. The bond energy is specially low for Pd₂, reaches a maximum for Pd₃ and then slowly decreases from a bond order conservation point of view, toward the bulk value.

As far as our calculations are concerned for Pd_n n=3-5 clusters, the most stable ground state configuration is open-shell. Nevertheless, the geometry optimization of these species did not give rise to Jahn-Teller distortions. In the literature, B3LYP calculations for Pd₄ free clusters have shown that its ground state has the ³B₂ configuration and its structure belongs to the C_{2v} point group as a result of a small Jahn-Teller distortion [92]. On the other hand, according to CASMCSCF [89] and relativistic one-component DFT-VWN calculations [90], the ground state of this cluster has the ³T₁ configuration and its structure is tetrahedral. The energy difference between all possible conformers is very small (less than 0.01 eV/cluster). Our results for this cluster

n	Geometry	Electronic g.s.	d(Pd-Pd) (Å)	^a CE/n (eV/atom)	^b BE (eV)
2	D _{∞h}	singlet	2.52	-0.53	-0.53
3	D _{3h}	triplet	2.50	-1.28	-1.28
4	T _d	triplet	2.61	-1.68	-1.12
5	C _{4v}	triplet	2.57/2.66 ^c	-1.80	-1.12
bulk	fcc	singlet	2.80	-5.21	-0.86

Table 6.2: Geometry and energy of isolated Pd_n (n=2-5) clusters (see figure 6.2).

^aCohesion Energy = (E[Pd_n] - nE[Pd])/n at the ¹S state for Pd.

^bBond Energy = CE/m where m is the number of Pd-Pd bonds in the cluster.

^cBase and face edges respectively.

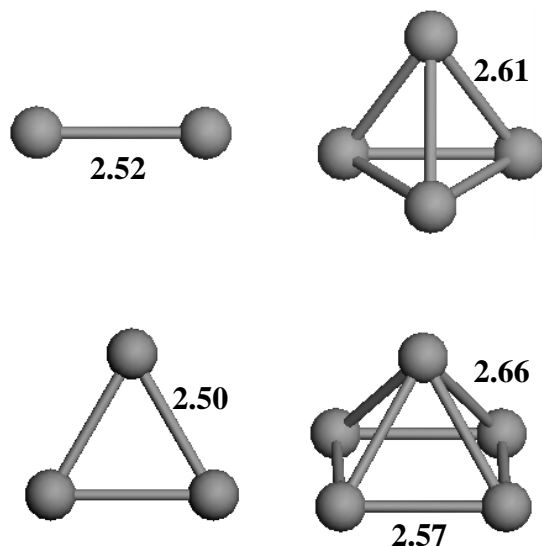


Figure 6.2: Structure and Pd-Pd bond lengths (Å) of free Pd_n (n=2-5) clusters obtained at the GGA level (see table 6.2).

with the PW91 GGA functional present a T_d structure with a triply degenerated ground state. These findings lead us to the conclusion that Jahn-Teller distortions are observed if the exact exchange is added to DFT functionals. However, the effect on both the energy and the structure of isolated and supported clusters remains weak.

The energy difference between open-shell and close-shell calculations in Pd_n n=3-5 clusters is small (less than 0.2 eV) and we obtained the same structures and bond lengths, up to the third significant digit, in open-shell geometry optimizations. Therefore, all geometry optimizations for the supported nanoclusters were carried out in a closed-shell configuration whereas all reported energies take into account its electronic ground state.

6.3.2 Adsorption of Pd_n clusters

Adsorption on the non hydrated (100) surface

The energetic parameters of Pd_n/γ-Al₂O₃(100) complexes are presented in table 6.3 and figure 6.3. Their optimized structures are presented in table 6.4 and figures 6.4-6.5. Table 6.3 and figure 6.3 reveal that there is a strong correlation between surface deformation and Pd-support interaction energies. Cluster deformation has a small impact on the final measured adsorption energy. Therefore, the adsorption process for these clusters depends on the extent to which the surface can adapt itself to the incoming metal particle. We found two possible Pd₃ structures with similar adsorption energies: linear and trigonal trimers. Those structures are characteristic of strong and weak metal-support interaction modes as we will see below. In table 6.4 and figure 6.5, we notice that, for all supported clusters from Pd₂ to Pd₅, the average Pd-Pd length for Pd atoms in contact with the oxide is slightly larger than for the unsupported cluster whereas Pd-Pd bond lengths in apex edges of Pd₄ and Pd₅ clusters are shorter. Moreover, average Pd-Al and Pd-O bond lengths are longer as the cluster size increases. The most important deformation of the cluster structure upon adsorption is found for Pd₄ with the breaking of one Pd-Pd bond to form a butterfly structure. A similar Pd-Pd bond cleavage occurs in the linear form of adsorbed Pd₃.

n	E_{ads}	E_{int}	$E_{def. Pd_n}$	$E_{def. Surface}$
1 $\theta_{Pd} = 1/32$ ML*	-2.04	-3.75	-	1.71
1 $\theta_{Pd} = 1/8$ ML**	-1.34	-1.62	-	1.15
2	-2.74	-5.24	<0.01	2.49
3 linear	-1.66	-6.11	1.38	3.06
3 triangular	-1.76	-2.64	0.07	0.81
4	-1.88	-3.01	0.33	0.81
5	-2.44	-3.73	0.12	1.17

Table 6.3: Supported Pd clusters on the non hydrated (100) surface: Adsorption, interaction, Pd_n and surface deformation energies (eV). * $\theta_{Pd} = 0.53$ Pd·nm⁻², ** $\theta_{Pd} = 2.14$ Pd·nm⁻².

We performed a geometry optimization of a single Pd atom at the vicinity of sites D and 3 in our (2x2) representation of the (100) surface, that is, at a metal coverage of 1/32 ML (0.53 Pd·nm⁻²). We obtained an adsorption energy of -2.04 eV, 0.7 eV more favorable than the reported value in reference [63] for the same site at $\theta = 1/8$ ML (2.14 Pd·nm⁻²). The geometry of this structure is also quite different (see figure 6.4): the adsorbed Pd atom is almost in the same average plane that the first layer surface atoms. Moreover, Pd interacts with two oxygen atoms, D and C, and an aluminum atom. Pd-D, Pd-3 and Pd-C bond distances measure 2.07, 2.31 and 2.04 Å respectively. We recall that at $\theta = 1/8$ ML coverage, Pd atoms are adsorbed in D-3 bridged positions with Pd-Al and Pd-O bond lengths of 2.50 and 2.14 Å respectively. In the

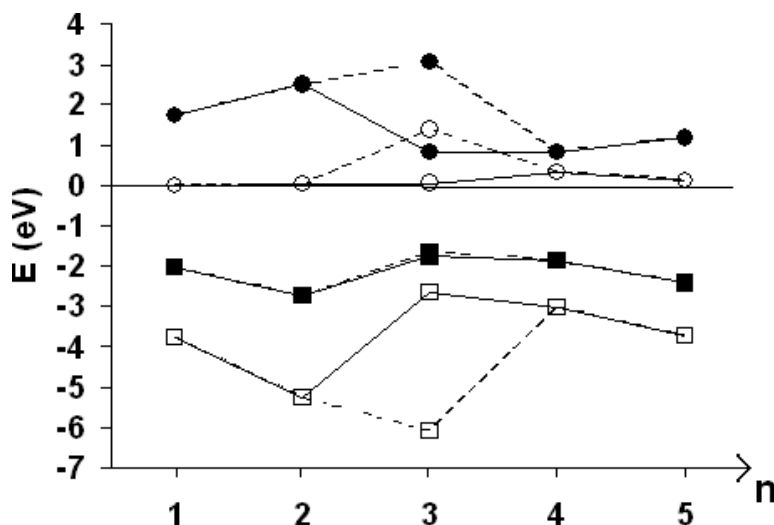


Figure 6.3: E_{ads} , E_{int} and deformation energies of Pd_n clusters in the γ - $Al_2O_3(100)$ surface: ■ E_{ads} , □ E_{int} , ● $E_{def. Surface}$ and ○ $E_{def. Pd_n}$. Solid line: weak interaction mode. Dashed line: strong interaction mode. Both Pd_3 adsorption modes are presented.

low coverage ($\theta = 1/32$ ML), the Pd-surface interaction is strongly increased at the cost of a larger surface deformation energy. Surface relaxation effects upon adsorption are indeed quite different since a strong rearrangement occurs: a major elongation of Al(3)-O(D) and Al(3)-O(C) bonds (0.35 and 1.07 Å respectively) and a contraction of O(F)-Al(3), O(E)-Al(3) and O(D)-Al(2) bonds (0.14, 0.07 and 0.08 Å respectively). Hence, the surface opens a site for Pd insertion, with an Al-O bond cleavage, and at a deformation cost (1.71 eV) compensated by the additional Pd-surface interaction energy. A less extensive surface rearrangement was depicted for Pd_1 at 1/8 ML coverage with a surface deformation energy of 1.15 eV (see ref. [63]). Thus, the surface ability to adapt itself in the presence of an adsorbate decreases as the metal coverage increases. This is explained by the interaction between the deformation patterns induced by neighboring Pd adsorbates. Adsorbate-induced surface relaxation has also been observed in other aluminum oxide polymorphs such as corundum with similar contributions to adsorption energies [71].

Comparison of monomer and dimer complexes reveals that there is a small upward relaxation of the first Pd atom when the former structure is approached by a second Pd atom (see figure 6.5). On the basis of this observation, one would expect a more favorable situation with respect to surface deformation energies. However, the second atom induces a strongly endothermic surface rearrangement (2.5 eV). The Pd-Pd distance in the supported dimer is 2.59 Å and the modulus of the surface cell vectors measure 5.56 Å and 8.38 Å. The distance between dimers in adjacent cells is similar to the dimer Pd-Pd bond length (2.97 Å) and therefore, at higher metal coverage on this slab model, lateral interactions between adjacent dimers would form infinite linear Pd chains.

n	$\bar{d}(\text{Pd-Pd})$	$d(\text{Pd-Al})$	$\bar{d}(\text{Pd-Al})$	$d(\text{Pd-O})$	$\bar{d}(\text{Pd-O})$
1 $\theta_{Pd} = 1/32 \text{ ML}^*$	-	2.31	2.31	2.04	2.06
1 $\theta_{Pd} = 1/8 \text{ ML}^{**}$	-	2.50	2.50	2.14	2.14
2	2.59	2.40	2.64	2.02	2.02
3 linear	2.63	2.37	2.52	2.03	2.11
3 triangular	2.60	2.39	2.52	2.10	2.16
4	2.63/2.56 ^{***}	2.51	2.58	2.20	2.21
5	2.67/2.61 ^{***}	2.57	2.66	2.15	2.22

Table 6.4: Supported Pd clusters on the non hydrated (100) surface: average Pd-Pd bond lengths ($\bar{d}(\text{Pd-Pd})$), average Pd-surface distances calculated from nearest neighbors ($\bar{d}(\text{Pd-Al/O})$) and shortest Pd-surface distances ($d(\text{Pd-Al/O})$) (\AA). * $\theta_{Pd} = 0.53 \text{ Pd}\cdot\text{nm}^{-2}$, ** $\theta_{Pd} = 2.14 \text{ Pd}\cdot\text{nm}^{-2}$, ***Base and apex edges respectively.

We found two favorable structures for supported Pd_3 clusters. The absolute energy of the trigonal $\text{Pd}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$ structure is just 0.1 eV more stable than its linear counterpart. Besides, the former isomer is open shell whereas the latter one is a singlet. Although adsorption energies are quite similar, its decomposition into interface and deformation contributions in table 6.3 shows that supported Pd_3 clusters are at a crossing point between two different adsorption regimes. The deformation energy for the Pd_3 and surface fragments are, in the trigonal case, 0.07 and 0.81 eV respectively. These values are significantly larger for the linear configuration: 1.38 and 3.06 eV respectively. These huge deformation energies are counterbalanced by the electronic interaction at the Pd/oxide interface: -2.64 eV for the trigonal complex and -6.11 eV for the linear one.

The linear isomer is a clear extension of the dimer since one Pd atom remains inserted in the alumina surface plane. For the trigonal trimer, instead, the nucleation Pd atom is extracted from the surface and all 3 atoms are in a plane above the oxide first layer. Therefore, Pd_3 shows a transition between a high interaction/high deformation situation, valid for smaller sizes which maximizes metal-support interactions, to a weak interaction/weak deformation case which optimizes metal-metal interactions instead and prevails for larger clusters. From a simple bond order conservation viewpoint, each Pd atom, with an increased number of Pd neighbors, has a lower capability to bind with the surface. Therefore, in figure 6.3, the trends in adsorption and interaction energies, from the monomer up to the linear trimer (dashed line), are the result of a surface rearrangement, whereas from the trigonal trimer (solid line), the increase in adsorption and interaction energies can be explained by an increase of the metal-support interface area with increasing particle size.

Pd_4 and Pd_5 clusters give rise to 3D structures with similar adsorption energies. Figure 6.5 shows that one of the Pd-Pd bonds in Pd_4 is cleaved in order to enhance its interaction with aluminums 3 and 4. This is done at the expense of a small cluster

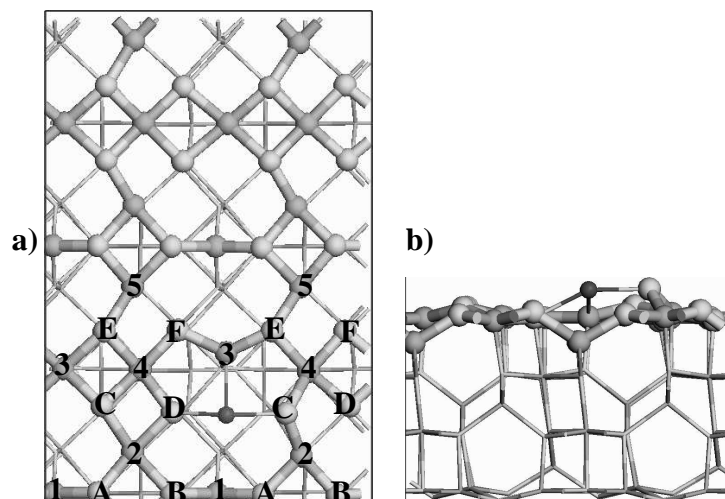


Figure 6.4: (2x2) view of the optimal Pd₁ adsorption structure on the γ -Al₂O₃(100) surface at $\theta_{Pd}=1/32$ ML (0.53 Pd·nm⁻²): a) top (2x2) view, b) side view. White balls: Al, gray balls: O, black balls: Pd.

deformation energy of 0.3 eV. All our attempts to create a 2D square planar structure converged toward 3D butterfly structures similar to that presented in figure 6.5. Pd₅ retains its square pyramidal structure with a very small deformation (0.12 eV), and again none of our attempts to obtain a stable 2D structure succeeded. In such 2D structures, the enhanced interaction energy between the cluster and the surface do not compensate the cost to break metal bonds within the cluster. The non-availability of 2D structures can be understood from the fact that adsorption energies in the vicinity of the adsorption site for Pd₄ and Pd₅ clusters are, in the case of the (100) surface, in a range between -0.8 and -1.0 eV [63], i.e.: lower than binding energies in the isolated clusters (see table 6.2). This clearly shows that the Pd-Pd interaction is stronger than the Pd-surface one. A similar result was obtained for the the adsorption of small Pd clusters on corundum [27].

Adsorption on the hydrated (110) surface

The energetic parameters of Pd_n/γ-Al₂O₃(110) complexes are presented in table 6.5 and figure 6.6. Their optimized structures are presented on table 6.6 and figure 6.7.

The adsorption energy follows the same trend and shows similar values compared

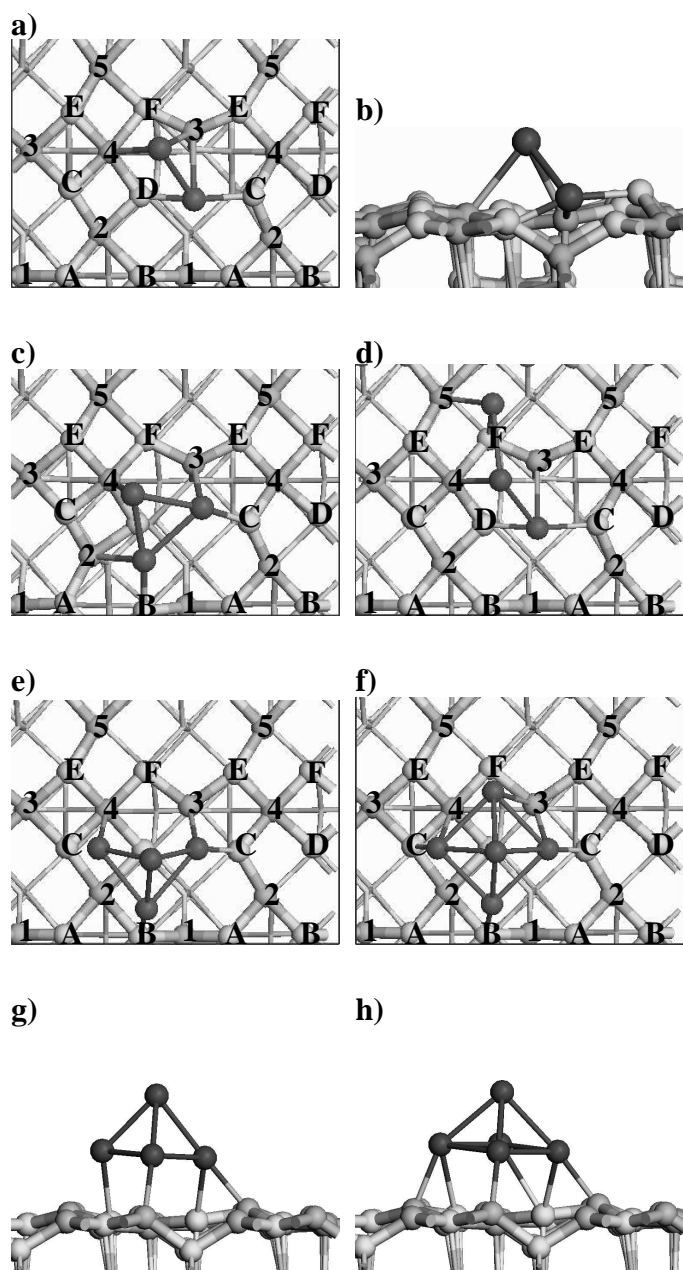


Figure 6.5: (2x1) view of the optimal Pd_n, n=2-5, adsorption structures on the γ -Al₂O₃(100) surface. White balls: Al, gray balls: O, dark balls: Pd. a) Pd₂ top view, b) Pd₂ side view, c) triangular Pd₃, d) linear Pd₃, e) Pd₄ top view, f) Pd₅ top view, g) Pd₄ side view and h) Pd₅ side view.

n	E_{ads}	E_{int}	$E_{def. Pd_n}$	$E_{def. Surface}$
1 $\theta_{Pd}=1/48$ ML*	-1.72	-2.69	-	0.97
1 $\theta_{Pd}=1/12$ ML**	-1.74***	-2.91	-	1.17
2	-2.31	-3.78	0.17	1.30
3	-1.84	-3.01	0.14	1.14
4	-1.82	-3.33	0.49	1.02
5	-2.38	-3.69	0.07	1.24

Table 6.5: Supported Pd clusters on the hydrated (110) surface: Adsorption, interaction, Pd_n and surface deformation energies (eV). * $\theta_{Pd}=0.37$ Pd·nm⁻², ** $\theta_{Pd}=1.48$ Pd·nm⁻², *** This value is slightly different (+0.07 eV) from our previously reported E_{ads} in reference [63] due to a different K point sampling and slab model.

to the non hydrated (100) surface. However, this similarity hides profound differences between the two surfaces in the binding mechanism. The Pd atom is trapped in a pocket created by hydroxyl groups, interacting with μ_1 OH groups and a surface Al atom. Contrary to the non hydrated (100) surface, the adsorption mode does not depend on the Pd coverage. The Pd atom is not inserted in the first oxide layer, but in the layer containing the hydroxyl groups. The interaction with the Al atom is maintained for the dimer which shows a long Pd-Pd bond. The balance between interaction and deformation energies is changed when compared to the (100) surface with both a weaker deformation of the surface and a reduced interaction. This shows that the ability of surface OH groups to coordinated the Pd atom, with only a moderate weakening of bonds within the surface.

n	$\bar{d}(\text{Pd-Pd})$	d(Pd-Al)	$\bar{d}(\text{Pd-Al})$	d(Pd-O)	$\bar{d}(\text{Pd-O})$	d(Pd-H)	$\bar{d}(\text{Pd-H})$
1 $\theta_{Pd}=1/48$ ML*	-	2.71	2.71	2.11	2.13	1.95	1.95
1 $\theta_{Pd}=1/12$ ML**	-	2.64	2.64	2.13	2.13	1.92	1.92
2	2.88	2.64	2.64	2.11	2.12	2.02	2.02
3	2.54	2.55	2.55	2.17	2.22	1.93	1.96
4	2.62/2.54***	3.01	3.01	2.16	2.17	2.02	2.09
5	2.62/2.60***	2.89	2.89	2.13	2.17	2.25	2.36

Table 6.6: Supported Pd clusters on the hydrated (110) surface: average Pd-Pd bond lengths ($\bar{d}(\text{Pd-Pd})$), average Pd-surface distances calculated from nearest neighbors ($\bar{d}(\text{Pd-Al/O/H})$) and shortest Pd-surface distances (d(Pd-Al/O/H)) (Å). * $\theta_{Pd}=0.37$ Pd·nm⁻², ** $\theta_{Pd}=1.48$ Pd·nm⁻², ***Base and apex edges respectively.

As for the trimer results, there is a weakening of both interaction and adsorption energies in a phenomenon similar but less intense than that on the non hydrated (100) surface. This is also explained by the increasing of the Pd-Pd interaction, leaving less capability for the metal atom to interact with the substrate. For cluster sizes of 4 and 5 atoms, the interaction energy increases again from a larger contact area between the particle and the oxide. However, the Pd-Al interaction is mainly lost and only Pd-O contacts play a significant role. The adsorption of Pd₄ clusters cleave one Pd-Pd bond to yield again the butterfly shape at a small deformation cost, while Pd₅ remains intact.

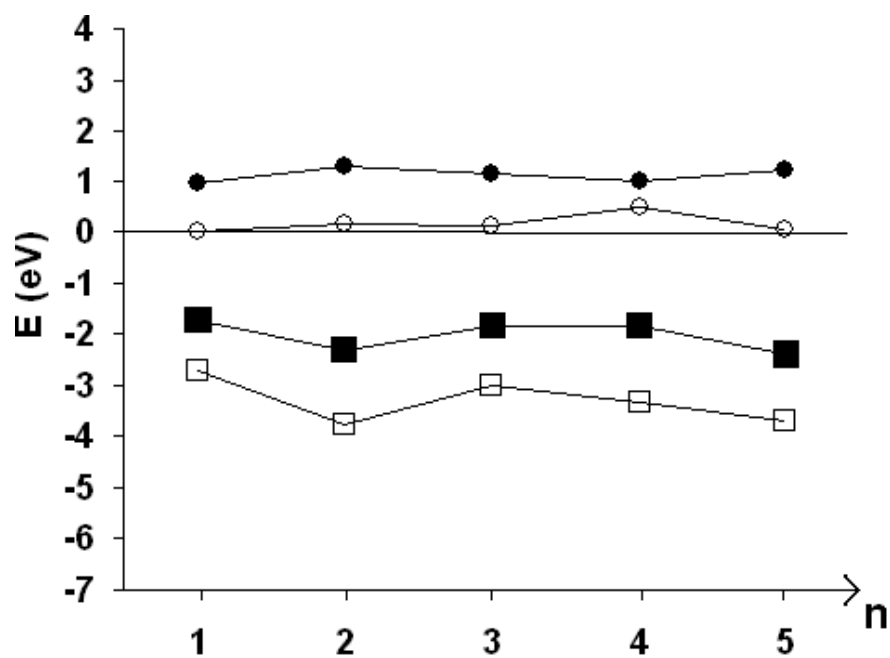


Figure 6.6: E_{ads} , E_{int} and deformation energies of Pd_n clusters on the hydrated $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ surface: ■ E_{ads} , □ E_{int} , ● $E_{def. Surface}$ and ○ $E_{def. Pd_n}$.

The 2D isomers of these structures are not stable since the adsorption energies do not compensate the cluster deformation energies.

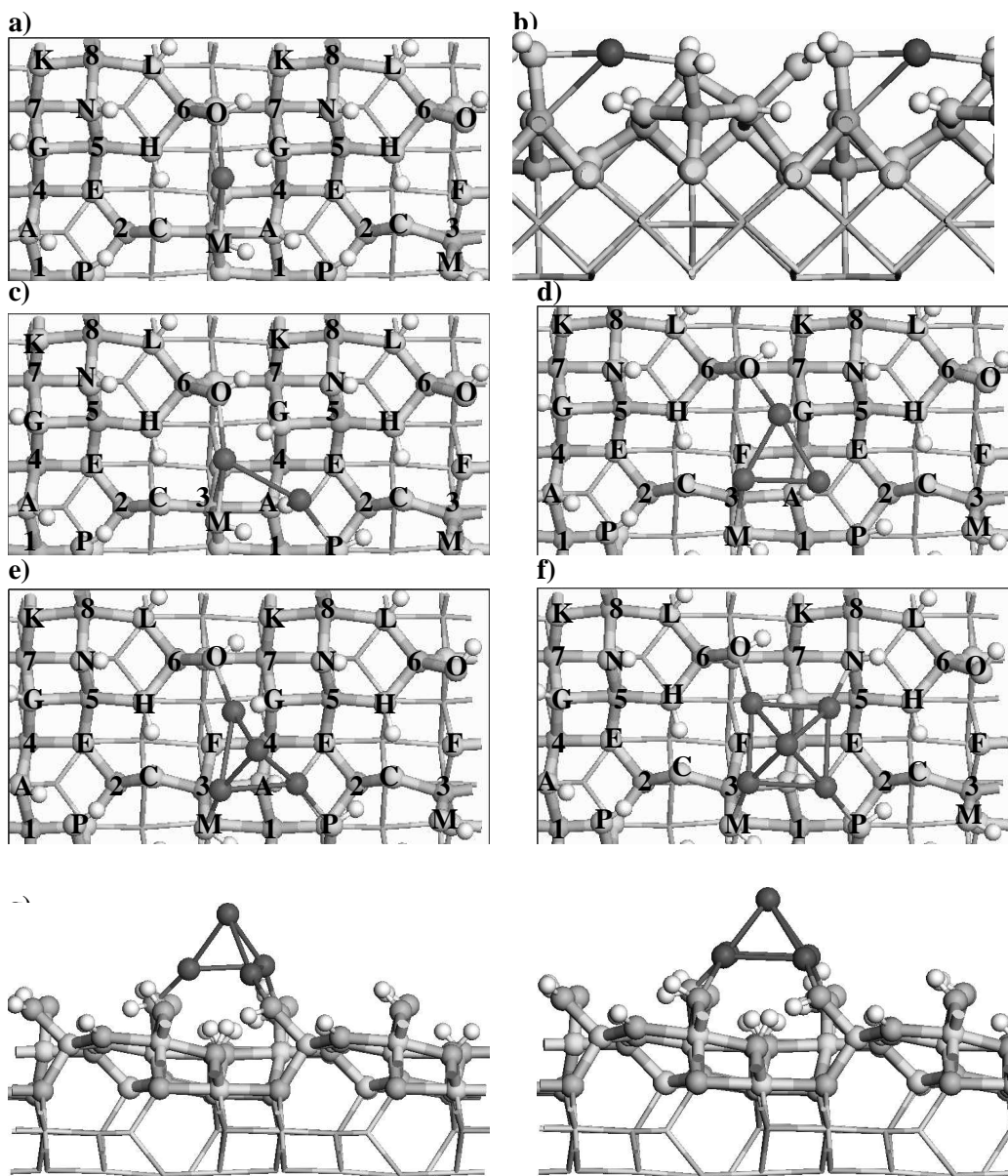


Figure 6.7: (2x1) view of the optimal Pd_n , $n=1-5$, adsorption structures on the hydrated $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ surface. Large white balls: Al, gray balls: O, small white balls: hydrogen, dark balls: Pd. a) Pd_1 $\theta = 1/48ML$ ($0.37 \text{ Pd}\cdot\text{nm}^{-2}$), b) Pd_1 $\theta = 1/12ML$ ($1.48 \text{ Pd}\cdot\text{nm}^{-2}$) side view, c) Pd_2 , d) Pd_3 , e) Pd_4 top view, f) Pd_5 top view, g) Pd_4 side view and h) Pd_5 side view.

6.3.3 Nucleation of Pd clusters on γ -Al₂O₃ surfaces

In this section, we analyze the nucleation of palladium on the selected γ -Al₂O₃ surfaces and the extent to which it might be affected by the metal coverage. The nucleation is defined as the chemical reaction in which Pd atoms dispersed on the support, migrate and aggregate in supported Pd_n clusters as depicted in figure 6.8 and equation 6.4.

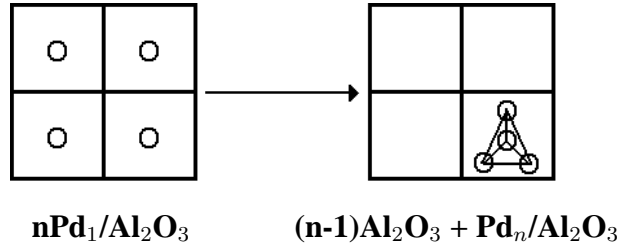


Figure 6.8: Nucleation of Pd single atoms as considered in equation 6.4.

We do not investigate the migration of Pd clusters. However, for clusters up to Pd₄ in MgO(100), it was found that they diffuse faster than Pd single atoms [98]. The desorption process is also not considered here. The energy change of the latter reaction, which we refer to as nucleation energy (E_{nuc}), is calculated as follows:

$$E_{nuc} = \mu_{Pd_n} - n\mu_{Pd_1} \quad (6.5)$$

where μ_{Pd_n} and μ_{Pd_1} are the chemical potential of an adsorbed Pd_n cluster and an adsorbed Pd single atom respectively (we dropped the "ads" subscript in this formula for simplicity). μ_{Pd_n} can be approximated to

$$\mu_{Pd_n} = E_{Pd_n/Al_2O_3} - E_{Al_2O_3} \quad (6.6)$$

In this equation, E_{Pd_n/Al_2O_3} and $E_{Al_2O_3}$ are the energies of the hydrated (110) or (100) Al₂O₃ supported Pd_n and of the (100) and hydrated (110) Al₂O₃ surfaces, respectively (we do not include the surface orientation in this formula for simplicity). Thus, E_{nuc} can be simply seen as the cohesive energy of the adsorbed clusters from a reservoir of adsorbed Pd adatoms and it follows that

$$E_{nuc} = E_{Pd_n/Al_2O_3} - nE_{Pd_1/Al_2O_3} - (1 - n)E_{Al_2O_3} \quad (6.7)$$

As the Pd atom slab energy depends on the metal coverage, E_{nuc} also depends on the surface metal coverage. E_{nuc} was calculated for the non hydrated (100) surface, at metal coverages of 1/32 ML and 1/8 ML (that is 0.53 and 2.14 Pd·nm⁻² respectively), and for the hydrated (110) surface, at θ_{Pd} =1/48 ML and 1/12 ML (0.37 and 1.48 Pd·nm⁻² respectively).

Nucleation energies are summarized in table 6.7 and figure 6.9. The latter figure also includes the gas phase cohesion energy of Pd_n (n=1-5) clusters. For Pd₃/Al₂O₃(100) clusters, only the most stable case is considered. The nucleation or growth of a Pd_n particle on the oxide substrate results in the addition of new Pd-Pd bonds, which are always energetically favorable, and in a weakening of the Pd-oxide adsorption energy. The overall energy balance comes from the compromise between these two effects. The remarkable property of oxide surfaces to stabilize small particles, and to prevent sintering, comes from this adsorption energy reduction upon nucleation or growth.

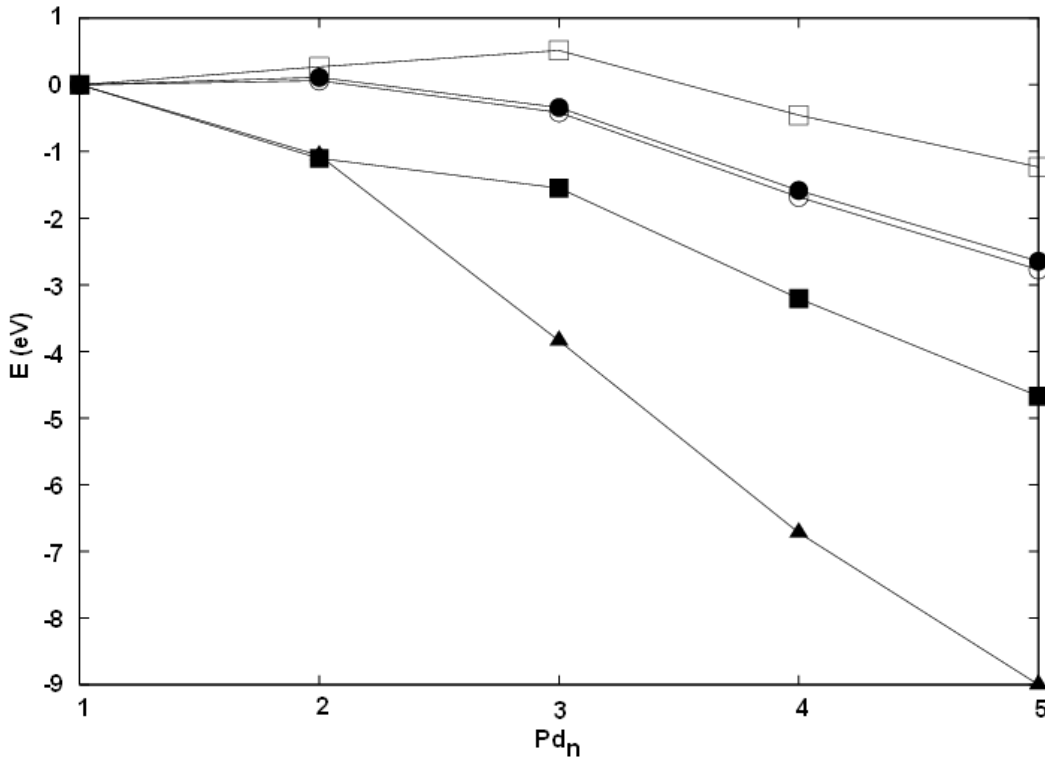


Figure 6.9: Gas phase cohesion energy and nucleation energies of Pd on the non hydrated γ -Al₂O₃(100) and hydrated (110) surfaces at different metal coverages: □ (100) θ_{Pd} = 1/32 ML (0.53 Pd·nm⁻²), ■ (100) θ_{Pd} = 1/8 ML (2.14 Pd·nm⁻²), ○ (110) θ_{Pd} = 1/48 ML (0.37 Pd·nm⁻²), ● (110) θ_{Pd} = 1/12 ML (1.48 Pd·nm⁻²) and ▲ Gas phase cohesion energy.

Pd	Non hydrated (100)		Hydrated (110)	
	1/32 ML	1/8 ML	1/48 ML	1/12 ML
2	0.27	-1.10	0.06	0.11
3	0.51	-1.55	-0.41	-0.34
4	-0.45	-3.21	-1.68	-1.58
5	-1.23	-4.67	-2.77	-2.65

Table 6.7: Nucleation energies (eV) for Pd clusters on γ -Al₂O₃ surfaces (see figure 6.9).

The nucleation of dimers and trimers on the non hydrated (100) surface are not thermodynamically favored at low metal coverage (1/32 ML or 0.53 Pd·nm⁻²). For dimers and trimers the cohesive energy of the formed particle is not strong enough to compensate the loss in adsorption energy. This reduction in the adsorption energy is especially important on the non hydrated (100) surface because of the strong Pd adatom anchoring in the surface. The cohesive energy increases for particles of size 4 and above and the nucleation becomes favorable. At higher Pd coverage on the (100) surface (1/8 ML or 2.14 Pd·nm⁻²), the Pd atom adsorption energy is significantly reduced and the nucleation is exothermic even for small size particles. The exothermicity is however still lower than in the gas phase process. Hence, a local increase of Pd atom concentration is required on the (100) surface in order to extract the atom from their trapping site in the surface plane and to obtain a downhill nucleation process.

For the hydrated (110) surface, the nucleation or growth of Pd clusters is not affected by metal coverage since the Pd adsorption energy is not significantly modified. Nevertheless, the formation of the dimer is slightly endothermic (about 0.1 eV). For larger particles, the growth profile is exothermic with a moderate slope.

In addition to the previous thermodynamic arguments, the kinetic aspects are also important. In reference [63], we computed the potential energy surface (PES) of Pd single atoms on the (100) and (110) surfaces at metal coverages 1/8 ML and 1/12 ML (0.53 and 0.37 Pd·nm⁻²), respectively. We used this information to deduce the low energy hopping rates of Pd on these surfaces. The results on our current work point out that the PES of Pd on the hydrated (110) surface is not affected by the metal coverage. Therefore, the kinetics of Pd diffusion in the hydrated surface are the same at the two considered coverages. As for the non hydrated (100) surface, the diffusion barrier for a Pd atom can be estimated from reference [63]. From the energy values in that work, the energy barrier of Pd migration from the adsorption site at low metal coverage to the neighboring sites (O(C), O(D), Al(3)), can be estimated to +1 eV, that is, 0.3 eV more than the energy barriers in the hydrated surface. Therefore, at low metal coverage ($\theta_{Pd} < 1/32$ ML or 0.37 Pd·nm⁻²), kinetic and thermodynamic considerations show that the nucleation process is favored on the hydrated (110) surface whereas at larger metal coverage ($\theta_{Pd} > 1/8$ ML or 2.14 Pd·nm⁻²), the process is more favorable on the non hydrated (100) surface.

6.3.4 Morphology of large particles estimated from the adhesion of Pd films

The morphology of large supported particles result from a trade-off between competitive effects: the metal-support interface energy on the one hand, and the substrate-vacuum and metal-vacuum interface energies on the other hand.

As a first approximation, the average metal-support interface energy can be obtained by placing a metal film over the support strained to match the substrate lattice parameters in a pseudo epitaxial structure. This calculation is then used to compute the work of adhesion, W_{adh} , that is, the work needed to pull apart the metal monolayer from the support. W_{adh} for a Pd monolayer on the non hydrated (100) surface can be calculated as follows:

$$W_{adh} = -(E_{Pd^{film}/Al_2O_3(100)} - E_{Al_2O_3(100)} - E_{Pd}^{film}) \quad (6.8)$$

where E_{Pd}^{film} is the single point energy of the metal film in its strained geometry. The work of adhesion on the (110) surface can be calculated analogously. The Pd film constructed on the (100) and (110) surfaces of the alumina is a strained Pd(111) monolayer (see figure 6.10). It is interesting to notice that a supported Pd(100) layer relaxed towards a Pd(111) like film during the geometry optimization. The work of adhesion is defined as

$$W_{adh} = \gamma_S + \gamma_M - \gamma_i \quad (6.9)$$

where γ_S , γ_M and γ_i are substrate-vacuum, metal-vacuum and metal-support interface energies respectively (see figure 6.11). Notice that γ_M depends on the different surfaces exposed by the metal particles. When the system is at thermodynamic equilibrium, we can calculate the relationship between the particle truncation after adsorption Δh and the free particle radius before adsorption R as follows [40] (see figure 6.11)

$$\frac{\Delta h}{R} = \frac{W_{adh}}{\gamma_M} \quad (6.10)$$

Actually, this relationship results from the more general GCWK law where R is the distance from the particle center to the face exposed (see reference [40]). Besides, in the model case of a liquid's drop, the wetting conditions are characterized by the

macroscopic contact angle θ . According to the Young-Dupré model [99, 100], there is a relationship between the work of adhesion and the macroscopic contact angle:

$$W_{adh} = \gamma_M(1 + \cos \theta) \quad (6.11)$$

Thus,

$$\frac{\Delta h}{R} = 1 + \cos \theta \quad (6.12)$$

The ratio W_{adh}/γ_M can vary from 0 to 2. From this formula, it is easy to see that the $\frac{\Delta h}{R}$ ratio approaches 2 as W_{ads} increases. Therefore, good wetting conditions are associated with small contact angles. Depending upon the value of θ or $\frac{\Delta h}{R}$, four different situations can be distinguished:

- no wetting, $\theta=180^\circ$ $\Rightarrow \frac{\Delta h}{R} = 0$
- bad wetting, $90^\circ < \theta < 180^\circ$ $\Rightarrow 0 < \frac{\Delta h}{R} < 1$
- good wetting, $0^\circ < \theta < 90^\circ$ $\Rightarrow 1 < \frac{\Delta h}{R} < 2$
- perfect wetting, $\theta=0^\circ$ $\Rightarrow \frac{\Delta h}{R} = 2$

At perfect wetting conditions, supported metal aggregates grow in a 2D mode whereas at bad wetting conditions, the aggregates grow in a 3D mode.

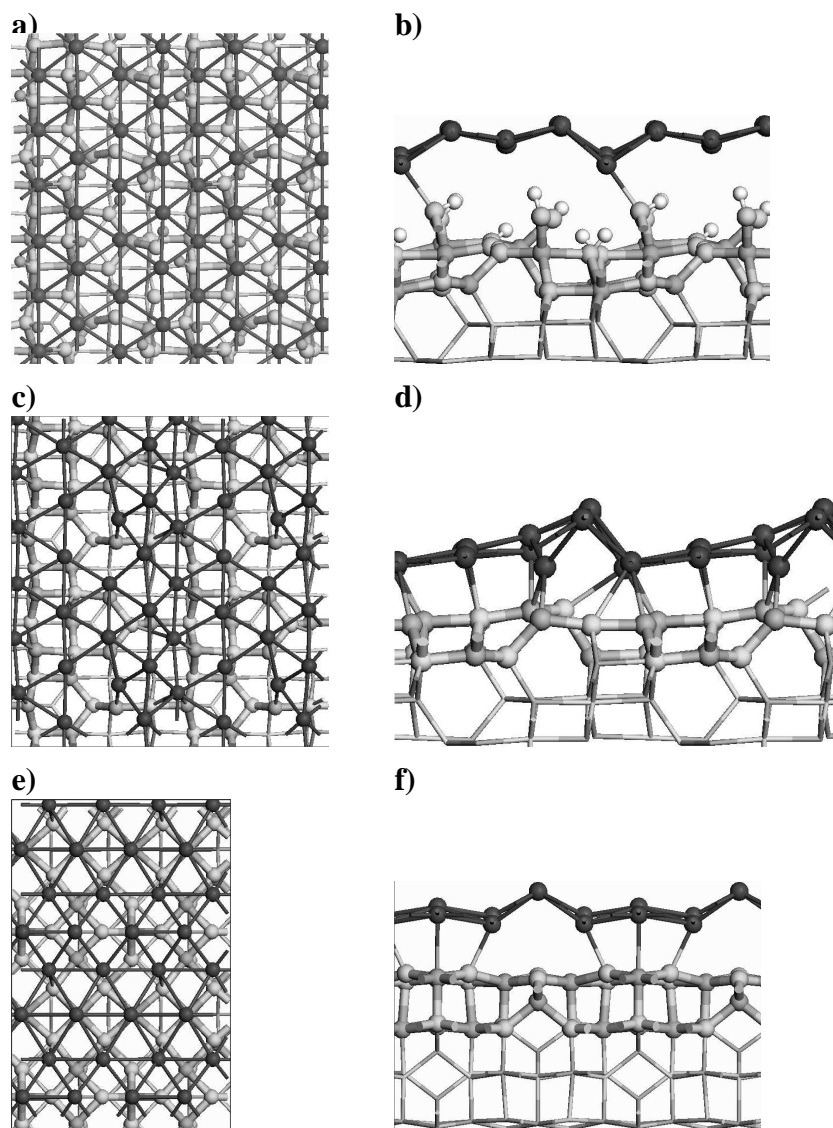


Figure 6.10: Strained Pd(111) films on the (100), non hydrated (110) and hydrated (110) surfaces. a) hydrated (110) top view, b) hydrated (110) side view, c) non hydrated (110) top view, d) non hydrated (110) side view, e) (100) top view and f) (100) side view.

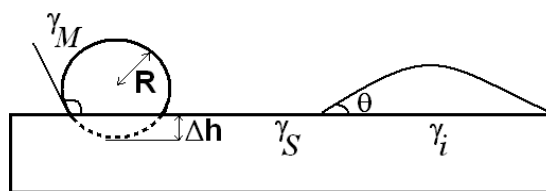


Figure 6.11: Schematic representation of the Young-Dupré model for bad (left) and good (right) wetting conditions.

We use equation 6.8 to compute the work of adhesion of a Pd monolayer on the non hydrated (100), the hydrated (110) and the non hydrated (110) surfaces by placing a strained Pd(111) film on these substrates. The latter surface was used in order to have a direct measurement of hydration effects on the work of adhesion. We used equation 6.10 to compute $\frac{\Delta h}{R}$ and equation 6.11 to evaluate the contact angle of a macroscopic Pd particle on these surfaces. For each surface, γ_M was obtained from a single point calculation of the Pd film in its strained geometry. The results are summarized in table 6.8. In equation 6.11, we assume that supported macroscopic particles show the same surface structure and orientation than the supported metal layer. This seems a reasonable approximation since our supported Pd monolayers are strained Pd(111) monolayers whose surface energy are close to that of the ideal Pd(111) surface.

	(100)	hyd. (110)	non hyd. (110)
W_{adh} (J/m ²)	0.40	0.20	0.89
γ_M (J/m ²)	1.44	1.38	1.56
θ (°)	134	148	116
$\Delta h/R$	0.28	0.14	0.57
shortest d(Pd-Al) (Å)	2.62	4.16	2.54
\bar{d} (Pd-Al) (Å)	2.62	4.16	2.60
shortest d(Pd-O) (Å)	2.28	2.26	2.14
\bar{d} (Pd-O) (Å)	2.28	2.28	2.29
shortest d(Pd-H) (Å)	-	2.44	-
\bar{d} (Pd-H) (Å)	-	2.44	-
shortest d(Pd-Pd) (Å)	2.60	2.57	2.58
\bar{d} (Pd-Pd) (Å)	2.72	2.70	2.75

Table 6.8: W_{adh} , γ_M , θ , $\Delta h/R$ and structural parameters for Pd monolayers on the non hydrated (100) and hydrated (110) γ -Al₂O₃ surfaces. The Pd(111) surface energy at the GGA level is 1.32 J/m².

The results in table 6.8 reveal that the work of adhesion is strongly reduced on the (110) surface by water adsorption. The work of adhesion of Pd monolayers in the non hydrated (100) surface is twice as strong as in the hydrated (110) one. This is in line with our previous work on the adsorption of single Pd atoms on these surfaces where we shown that the average metal-support interaction is weaker on the hydrated surface [63]. According to contact angle values, the three surfaces are in a bad wetting regime, the wetting being even reduced on the hydrated (110) surface.

γ_M values are slightly higher than the surface energy of the Pd(111) surface (1.32 J/m² at the GGA level) due to the strain and metal-vacuum interfaces in the three monolayers. Besides, the highest metal monolayer surface energy is associated with the strongest work of adhesion. This is due to the fact that adhesion thermodynamics are the result of a competition between metal-support interaction and mechanical strain as shown in the previous sections.

As for the Pd-surface distance, table 6.8 shows Pd-O distances similar to those in sections 6.3.2 and 6.3.2 for the supported Pd_n clusters. The Pd-Al distance for the (100) supported film is similar to that in the supported nanoclusters. However, we found no Pd-Al bonds for the hydrated (110) supported film, which is also in agreement with the increase of the Pd-Al distances for Pd₄ and Pd₅ supported nanoclusters on this surface (see 6.3.2).

Despite a strong variation in W_{adh} results, θ and $\frac{\Delta h}{R}$ values are similar in the three substrates. In particular, we observe that the hydroxylation of the (110) surface significantly reduces W_{adh} by a factor of 4.5. However, the morphology of supported Pd particles remain similar in the three supports, with the flattest shape in the case of the non hydrated (110) surface. According to the Young-Dupré model, Pd grows in a 3D mode on the three γ -Al₂O₃ surfaces with a bad wetting type contact angle. The wetting is thus less favorable on the hydrated surface. These results put forward that surface hydroxylation evens out the differences between the (100) and (110) crystallographic orientations.

Stensgaard [29] found that Pd particles on the Al₂O₃/NiAl(110) support have a flat shape. From the Young-Dupré model point of view, that corresponds to good wetting conditions and higher W_{adh} . The difference between our conclusions and results reported in reference [29] comes probably from the alumina structure. A recent publication highlights that the structure of ultrathin Al₂O₃ films on NiAl(110) are quite different from γ , α or κ phases of alumina [15]. Furthermore, the computational model proposed in the latter reference reveal the presence of more numerous unsaturated Al atoms which would account for the stronger metal-support interactions and better wetting conditions found for Pd in the Al₂O₃/NiAl(110) support.

6.4 Conclusions

In this work, we studied the adsorption and nucleation of small Pd clusters and the adhesion of a Pd monolayer on γ -Al₂O₃ surfaces with hydroxylation coverages corresponding to surfaces pre-treated at a temperature of 300 °C and normal water pressure.

The results in section 6.3.2 reveal that adsorption energies are the result of a delicate balance between metal-support interaction and each of the fragments structural strain. Therefore, no regular trends in adsorption energies have been seen for the studied supported clusters. This could be at the origin of the so-called size effect reported in the literature [94, 20]. The adsorption of Pd₄, Pd₅ clusters have revealed that Pd clusters grow in a 3D structure due to strong Pd-Pd binding energies that overcome Pd-surface interactions.

According to the results in section 6.3.3, we found that, from a thermodynamic point of view, γ -Al₂O₃ surfaces present different trends in nucleation. The exothermicity of the particle growth is strongly reduced on the oxide surface, compared to gas phase, which accounts for the property of oxide surfaces to prevent sintering. This is explained by a decreased Pd/oxide interaction energy for large particles with respect to individual adatoms. Particle nucleation becomes slightly endothermic for very small sizes ($n \leq 3$) in the case of the dehydrated (100) surface at low Pd coverage, where the adatom is trapped at the surface, and for the hydrated (110) surface. At low metal coverage, the nucleation is more favorable on the hydrated (110) surface than in the (100) whereas, at high metal coverage, this trend is reversed. Our estimation of the energy barriers for Pd diffusion at different metal coverages does not change this trend. Hence, it is confirmed that the diffusional properties of metal adatoms and the water coverage are key parameters in the nucleation and growth of metal clusters.

Finally, in section 6.3.4, the simulation of Pd(111) films adsorbed on the (100) and (110) γ -Al₂O₃ surfaces put forward the bad wetting regime for large Pd particles (according to the Young-Dupré model). Furthermore, for a given orientation, surface hydroxylation reduces the wetting tendencies of Pd particles.

Chapter 7

Adsorption of CO and C₂H₄ in Pd₄ supported clusters

7.1 Introduction

Palladium catalysts are one of the most widespread metals in the refining industry. Many works in the literature are devoted to the Pd/alumina catalyst. In this chapter, the electronic properties of free and supported Pd₄ tetramers on the dehydrated γ -Al₂O₃(100) and hydrated γ -Al₂O₃(110) surfaces will be studied.

The size distribution, morphology and dispersion of supported metal particles depend on the preparation steps of heterogeneous catalysts. Small metal aggregates show interesting properties for catalytic processes. Moreover, their reactivity can be controlled by the pre-treatment process and the nature of the support [16]. Hence, understanding metal-support interactions (MSI) and size-effects is crucial for the design of new heterogeneous catalysts.

Carbon monoxide and ethene are the most common probes in the literature for the characterization of supported metal clusters. Both ligands have in common the fact that they are small and therefore adsorption energies are less influenced by steric effects allowing a clear determination of the catalyst electronic properties. The former molecule is used in the water gas shift reaction, the determination of metal dispersion and the number of active sites in a catalyst. It interacts with the metal phase by donation from its 5 σ molecular orbital to the metal and backdonation to its unoccupied π^* orbitals. As for ethene, its adsorption is governed by π donation and π^* back donation and is used as a model ligand for the study of the C=C bond activation in catalytic

hydrogenation. In this chapter, we study the adsorption of these molecules on free and γ -alumina supported Pd₄ clusters in order to elucidate the influence of the support and the size of the small metal cluster on the adsorption process.

Metal-support interactions have an influence on the reactivity of supported metal phases. The work of Gates *et al.* revealed that the hydrogenation of propylene takes place with a higher turn over frequency on Ir/ γ -Al₂O₃ than on Ir/MgO [25]. Besides, Dropsch and Baerns studied the adsorption of CO on Pd supported on three different oxides, TiO₂, Al₂O₃ and SiO₂, and found a similar effect [101]: CO adsorption is more favorable on Pd/TiO₂ and Pd/Al₂O₃ as a result of a stronger MSI. These authors also studied the influence of Pd loading on CO adsorption and found that binding energies increase as the metal loading decreases. However, their results do not show whether this effect comes from the so-called size-effect. On the other hand, Freund *et al.* studied the hydrogenation of ethene on supported metal model catalysts [24]. According to these results, the hydrogenation activity of ethene was independent of Pd particle size in the 1-3 nm range. Moreover, for large Pd particles, strongly bound di- σ ethene was preferentially adsorbed to weakly bound π -ethene but, on small particles, this situation was reversed as the result of a size effect.

Finally, the adsorption of CO [102, 103, 104, 105] and ethene [106, 17, 107, 108] on model metal surfaces have been extensively studied at the theoretical level. We expect that a comparison from our results with those reported in the previous references will reveal the influence of MSI and size-effects on CO and ethene adsorption on Pd metal phases.

7.2 Methods

We selected the free and supported Pd₄ structures depicted in chapter 6 (4 layer (2x2) slabs of the oxide support). All geometry optimizations were carried out in the closed shell electronic state at the (0.25,0.25,0) point of the reciprocal space. The cut-off energy for all calculations is 400 eV. Geometry optimizations are performed with the conjugate-gradient algorithm and an energy convergence criterion of 10⁻⁴ eV/cell.

CO and ethene molecules were adsorbed on all non equivalent positions of the supported metal cluster. We report only the structures with the highest adsorption energies.

Finally, DOS calculations were done with a (4x3x1) mesh of k points. We calculated the absolute fermi level of these systems by correcting the value obtained from the SCF cycle with the electrostatic potential of the cell.

7.3 Structure and energetics of CO and C₂H₄ adsorption on Pd₄ clusters

7.3.1 Adsorption of carbon monoxide

The structure of CO molecules adsorbed on isolated Pd₄ clusters and Pd₄ supported on the (100) and hydrated (110) γ -Al₂O₃ surfaces are presented on figures 7.1 to 7.3. In these figures, we used the same notation as in previous chapters for oxygen and aluminum; palladium atoms are numbered with arabic numbers. The distinction between Al and Pd atoms can be made by the color on these atoms in the representation. The interatomic distances in supported Pd₄ systems are reported in tables 7.1, 7.2 and 7.3. Finally, table 7.4 summarizes the thermochemistry results for these systems.

In the latter table, adsorption, interaction and deformation energies have been calculated according to equations 6.1-6.3 in page 115. Edef Pd₄ refers to as the fragment deformation energy, due to the adsorption process, of the isolated palladium tetramer whereas Edef. SPd₄ is the deformation energy of the Pd₄/ γ -Al₂O₃ fragment, containing both the supported cluster and the surface. We report two interaction energies. On the one hand, Eint Pd₄..CO in gas phase structures, and Eint SPd₄..CO in supported clusters, represent the interaction of the CO molecule with the substrate and a measure of the Pd-C bond strength. On the other hand, Eint S..Pd₄-CO represents the interaction of Pd₄-CO with the oxide support and it is calculated as the energy difference between CO/Pd₄/ γ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ slab energies and the CO/Pd₄ energy. In other words, this is a measure of the metal-support interactions at the Pd-alumina interface and the influence of molecular adsorption on this interaction.

a) Structural analysis

A comparison of results along one row, in tables 7.1, 7.2 and 7.3 and figures 7.1 and 7.2, reveals the structural trends as the coordination of the CO molecule with a given substrate increases. Pd-CO bond lengths increase along one row due to a bond order conservation mechanism. This effect also explains the increase of Pd-Pd bond distances, specially for the atoms coordinated to the ligand. The CO bond elongation along one row suggests the enhancing of backdonation to the ligand with increasing Pd-CO coordination. These general well known trends for ideal surfaces are thus recovered for the complex systems studied here. We now consider the different structures on the (100) and (110) surfaces. On the former surface, there is a strong rearrangement of both the oxide support and the Pd tetramer. The angle φ , in figures 7.2 and 7.3, is a measure of the metal aggregate deformation. Large bond angles are associated with

flat Pd₄ clusters strongly interacting with the surface. Its value clearly shows that the Pd₄ cluster has a flatter structure, specially for the η_2 coordination. At the same time, average Pd-Pd distances for supported clusters are strongly elongated when compared to isolated CO/Pd₄ systems. Surprisingly, the average distance between Pd and oxygen surface atoms decreases upon CO adsorption with a marked shortening of the Pd(2)-O(C) and Pd(2)-O(D) bond lengths (up to 0.8 Å for the latter bond). Those bond contractions are more important for the η_1 and η_2 coordinations. It could have been expected that Pd₄, being bound to CO, would decrease its interaction with the oxide substrate. The local coordination of the Pd(2) atom after such a Pd-surface bond contraction is similar to that found in strongly interacting Pd clusters (Pd monomers at low metal coverage, Pd dimers and linear Pd trimers). Pd-surface bond contractions, Pd-Pd elongations and the increase in the φ angle are less pronounced for the η_3 coordination. As for the hydrated (110) surface, bond length variations are the same and a slight contraction in Pd(2)- μ_1 OH(O), Pd(3)- μ_1 OH(M) and Pd(4)- μ_1 OH(P) bonds are also observed for the η_1 and η_2 coordinations. The reverse becomes true for the η_3 coordination. The φ angle for the latter mode of interaction is even smaller than before CO adsorption. The average Pd-Pd distance is less perturbed than for the η_1 and η_2 coordinations. From this analysis, it results that on the structure of the supported cluster in the (110) surface does not exhibit such a strong rearrangement as that observed for Pd₄/ γ -Al₂O₃(100) systems. The following energetic analysis explains this behaviour.

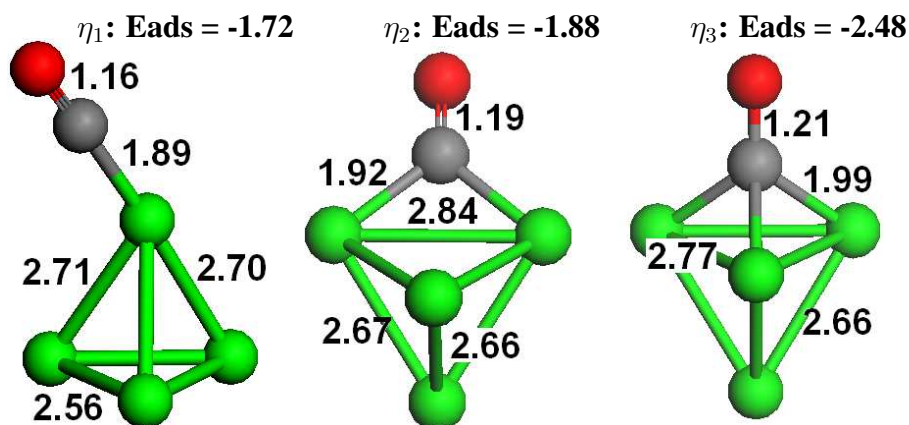


Figure 7.1: Gas phase Pd₄-CO complexes. Distances in Å. Green balls: Pd, black balls: C, red balls: O.

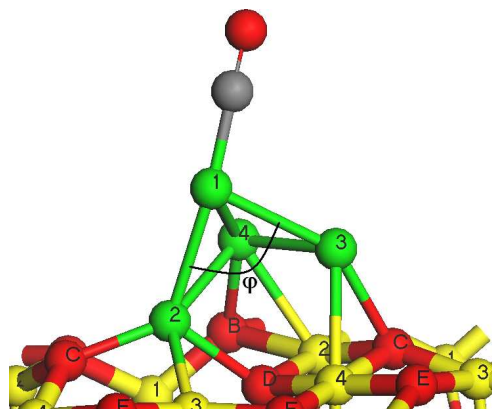
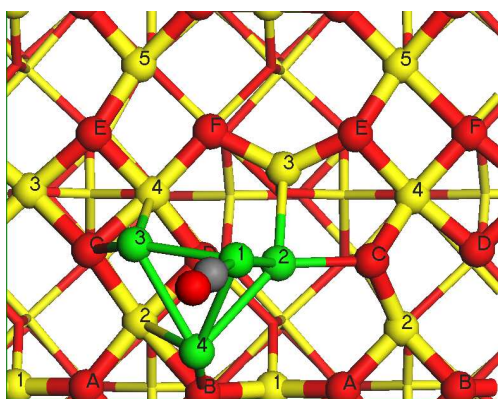
Substrate	atom pair	η_1	η_2	η_3	before CO ads.
(100)	Pd-Pd	2.80	2.96	2.89	2.70
(110)	"	2.78	2.90	2.76	2.68
isolated Pd ₄	"	2.63	2.69	2.72	2.61
(100)	Pd-O	2.19	2.17	2.34	2.42
(110)	"	2.13	2.14	2.21	2.17
(100)	Pd-Al	2.64	2.70	2.78	2.70

Table 7.1: Average interatomic distances in CO systems before and after CO adsorption calculated from nearest neighbors (considered from CO/Pd₄/ γ -Al₂O₃ and isolated CO/Pd₄ systems in tables 7.2-7.3 and figure 7.1).

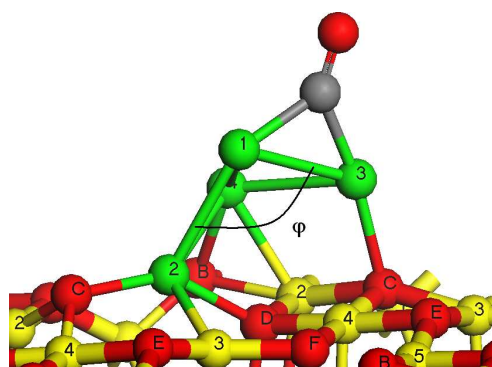
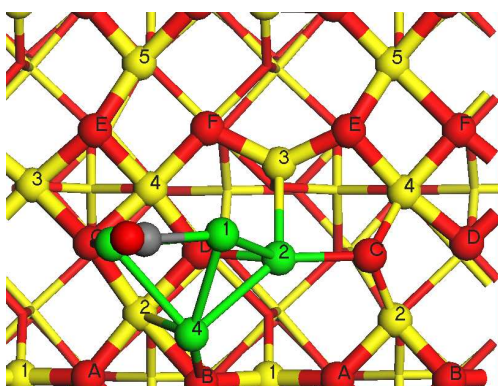
distance/angle	η_1	η_2	η_3	before CO ads.
C=O	1.16	1.19	1.20	1.14
Pd-C*	1.85	1.96/1.94	2.02/2.02/2.01	-
Pd(2)-O(C)	2.10	2.05	2.11	2.24
Pd(2)-O(D)	2.18	2.13	2.72	2.91
Pd(2)-Al(3)	2.40	2.34	2.43	2.52
Pd(3)-O(C)	2.29	2.24	2.24	2.30
Pd(3)-Al(2)	2.98	3.06	2.76	2.84
Pd(3)-Al(4)	2.58	2.89	3.04	2.67
Pd(4)-O(B)	2.19	2.24	2.30	2.22
Pd(4)-Al(2)	2.61	2.51	2.90	2.79
Pd(1)-Pd(2)	2.63	2.77	2.64	2.58
Pd(1)-Pd(3)	2.61	2.65	2.71	2.54
Pd(1)-Pd(4)	2.69	2.68	2.77	2.55
Pd(2)-Pd(3)	3.37	4.06	3.77	3.27
Pd(2)-Pd(4)	2.77	2.84	2.76	2.66
Pd(3)-Pd(4)	2.73	2.74	2.66	2.62
φ	79.89	97.05	88.28	62.40

Table 7.2: Interatomic distances (Å) and selected bond angles (°) in CO/Pd₄/Al₂O₃(100) systems (see figure 7.2). * Increasing order of the atom's label.

η_1 : Eads = -1.40 eV



η_2 : Eads = -2.26 eV



η_3 : Eads = -2.46 eV

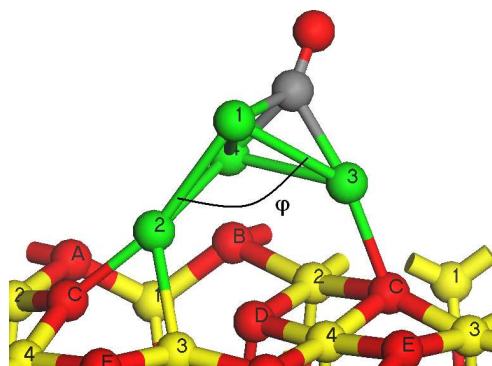
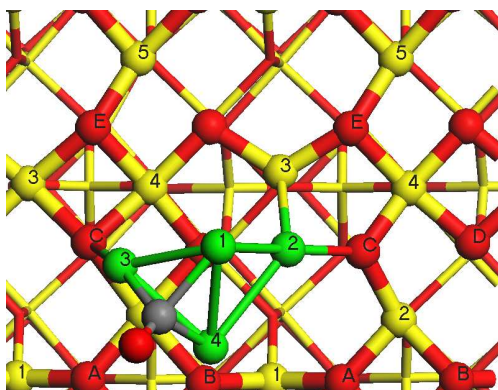
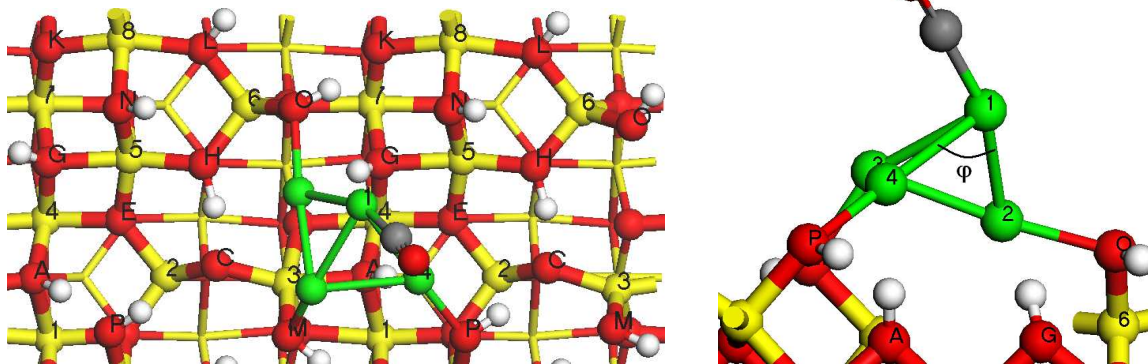
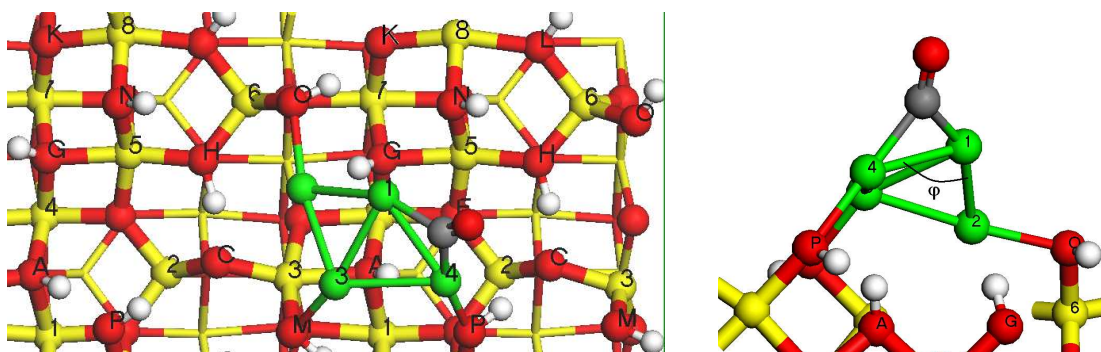


Figure 7.2: (2x1) View of top (left) and side (right) view of CO/Pd₄/Al₂O₃(100) systems. Yellow balls: Al, red balls: O, green balls: Pd, black balls: C.

η_1 : Eads = -1.65 eV



η_2 : Eads = -2.44 eV



η_3 : Eads = -2.66 eV

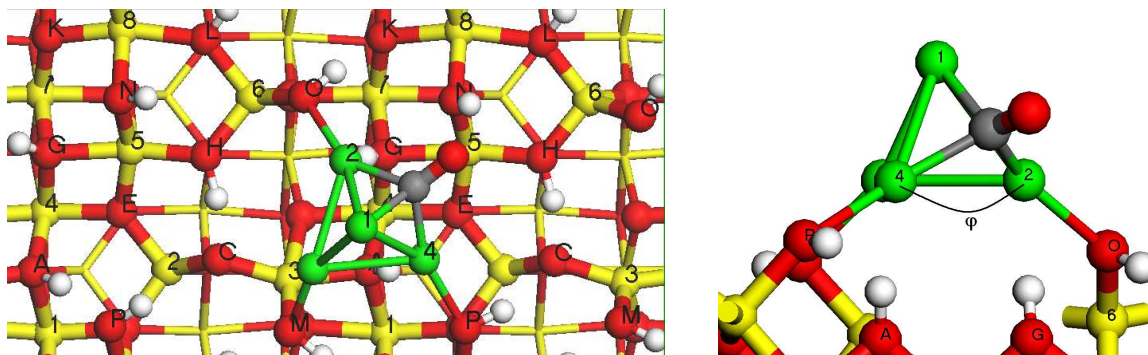


Figure 7.3: (2x1) View of top (left) and side (right) view of CO/Pd₄/Al₂O₃(110) systems. Yellow balls: Al, red balls: O, green balls: Pd, small white balls: H, black balls: C.

atom pair	η_1	η_2	η_3	before CO ads.
C-O	1.16	1.19	1.22	1.14
Pd-C*	1.86	1.96/1.94	2.01/1.99/1.99	-
Pd(2)- μ_1 OH(O)	2.14	2.14	2.25	2.19
Pd(3)- μ_1 OH(M)	2.13	2.15	2.17	2.16
Pd(4)- μ_1 OH(P)	2.12	2.13	2.22	2.16
Pd(3)-Al(3)	3.08	3.00	2.88	3.01
Pd(2)-H in μ_3 OH(G)	2.06	1.96	2.08	1.97
Pd(4)-H in μ_3 OH(A)	2.15	2.87	2.21	2.10
Pd(1)-Pd(2)	2.55	2.62	2.71	2.54
Pd(1)-Pd(3)	2.64	2.64	2.66	2.52
Pd(1)-Pd(4)	2.64	2.61	2.75	2.56
Pd(2)-Pd(3)	2.54	2.55	2.71	2.68
Pd(2)-Pd(4)	3.67	4.29	3.02	3.18
Pd(3)-Pd(4)	2.63	2.71	2.68	2.57
φ	89.82	110.06	67.01	77.15

Table 7.3: Interatomic distances (Å) and selected bond angles ($^\circ$) in CO/Pd₄/Al₂O₃(110) systems (see figure 7.3). * Increasing order of the atom's label.

b) Energetic analysis

According to results reported on table 7.4, the comparison of CO adsorption energies on isolated Pd₄ clusters with adsorption energies on supported clusters reveals that the γ -Al₂O₃ support strengthens the η_2 mode by 0.4-0.6 eV. However, it remains less favorable than the η_3 mode, for which only a small change in the adsorption energy is observed with respect to the isolated cluster (up to +0.18 eV). In contrast, the η_1 mode is slightly weakened due to the cost in deformation energies. As a result, the support effect with respect to isolated clusters remains weak: in particular, the stability order of the 3 modes is not changed.

The interaction energy of the Pd₄-CO systems with alumina surfaces (i.e.: the interaction energy at the metal-support interface) is stronger than the interaction energy of CO with Pd₄, except for the η_3 coordination in the (110) surface. This explains why Pd-O distances are reduced after CO adsorption as stressed in the previous paragraph. The comparison of the (100) and (110) surfaces reveals that the interaction energy of Pd₄-CO complexes with the support is stronger on the (100) surface. This is the reason why there is a larger contraction in Pd-O distances on the latter surface. Furthermore, Eint S..Pd₄-CO values are in line with the stronger contraction of Pd-O distances for the η_1 and η_2 coordinations. In contrast, for the tri-coordinated ligand in the (110) surface, the slight expansion found in Pd-O distances is also consistent with the decrease in the interface interaction energy upon CO adsorption.

Gas phase Pd ₄	η_1	η_2	η_3
Eads	-1.72	-1.88	-2.48
Eint Pd ₄ ..CO	-1.74	-2.10	-2.85
Edef Pd ₄	<0.01	0.10	0.14
Edef CO	0.02	0.12	0.22
Pd ₄ /γ-Al ₂ O ₃ (100)	η_1	η_2	η_3
Eads	-1.40	-2.26	-2.46
Eint SPd ₄ ..CO	-2.01	-3.30	-3.21
Edef SPd ₄	0.59	0.94	0.56
Edef CO (eV)	0.02	0.10	0.19
Eint S..Pd ₄ -CO*	-4.07	-4.78	-3.64
Pd ₄ /γ-Al ₂ O ₃ (110)	η_1	η_2	η_3
Eads	-1.65	-2.44	-2.66
Eint SPd ₄ ..CO	-1.82	-3.27	-3.25
Edef SPd ₄	0.15	0.72	0.32
Edef CO	0.02	0.10	0.27
Eint S..Pd ₄ -CO*	-3.72	-4.25	-2.98

Table 7.4: Adsorption, interaction and deformation energies (eV) of CO systems. *The interaction energy of Pd₄ with the (100) and hyd. (110) surfaces before CO adsorption is -3.30 and -3.33 eV respectively.

The interaction energy of the Pd₄-CO systems with alumina surfaces is closely related with the stability of the supported Pd₄ system. As shown in table 7.4, substrate deformation energies increase with increasing Eint S..Pd₄-CO values. Thus, deformation energies are more important in the (100) surface and therefore adsorption energies for CO on Pd₄/γ-Al₂O₃(100) systems are weaker than in the (110) surface. However, interaction energies of CO with Pd₄/γ-Al₂O₃ (i.e.: the strength of the Pd-C bond), and CO deformation energies are similar for both orientations. Thus, the differences in adsorption energies found between the two orientations (0.2 eV) can be explained from the fact that substrate deformation energies are less important for the hydrated (110) surface than for the (100) one.

Finally, interaction energies at the metal-support interface and the shortening of Pd-O bonds in table 7.2 suggest that the Pd tetramer interaction with the oxide is strengthens upon CO adsorption. This effect is against intuition since the Pd-support interaction increases with increasing Pd-CO interaction. This clearly reveals a surface effect in the adsorption process that, in the case of the (100) surface, can change the structure of the supported cluster to the strongly interacting modes depicted in chapter 6. In that chapter, we ruled out the nucleation of linear Pd trimers. Despite the strong interaction energy of this cluster with the (100) support, the deformation induced to the oxide was too expensive from an thermodynamical point of view. The results on this section shows that an evolution toward similar structures can be achieved when

the metal phase is in interaction with an external adsorbed molecule. This could have important consequences on the CO characterization of hyperdispersed metal clusters.

c) Comparison with ideal Pd surfaces

The comparison between results obtained for the free Pd₄ cluster and those in the literature for other Pd surfaces is not straightforward. Indeed, adsorption energies in model surfaces depend on both the surface CO coverage and the Pd surface orientation. Table 7.5 summarizes the adsorption energies of CO on the Pd(111) surface obtained from periodic GGA calculations at $\theta=1/8$ ML. The Eads values for CO adsorption over free and supported Pd tetramers are significantly more exothermic than those reported for Pd(111). In particular, the η_2 and η_3 modes are favored by 0.5-0.7 eV on the support, whereas the η_1 coordination is less affected. The energy difference between the gas phase η_2 and η_3 configurations is +0.6 eV. This is in contrast with supported Pd₄ and infinite Pd surfaces, where this energy difference is around +0.2 eV. In the supported Pd₄ case, the reduction of the relative stability between these two modes is the outcome of a support effect. When comparing infinite Pd surfaces with Pd₄, the change in the coordination number of Pd atoms, that is, 3 in gas phase Pd₄ and 9 for Pd(111) surfaces, is clearly at the origin of this effect (see reference [17]).

	η_1	η_2	η_3
Eads	-1.38	-1.78	-1.95
d(C=O)	1.16	1.18	1.19

Table 7.5: Theoretical adsorption energies (eV) and C=O bond lengths (Å) for CO on the Pd(111) surface calculated at the GGA level [109].

The size effect on the chemisorption properties of the CO molecule was investigated experimentally by calorimetry measurements. Henry *et al.* found that CO chemisorption energies increase up to 40 Kcal/mol when the Pd particle size decreases down to 2 nm [21]. Varnice *et al.* obtained a similar result for SiO₂, TiO₂ and Al₂O₃ supported Pd particles [22]. The experimental observations are thus consistent with our results.

Finally, the stretching wave number decreases with decreasing Pd particle size [110]. According to our calculations, the equilibrium C=O bond length is slightly more elongated for CO-Pd₄ than for Pd(111) which may explain the observed CO wavenumber shift.

7.3.2 Adsorption of ethene

a) Structural analysis

The structure of ethene molecules adsorbed on the isolated and supported Pd₄ clusters are presented on figures 7.4 to 7.6. The interatomic distances in supported Pd₄ systems are reported in tables 7.6, 7.7 and 7.8.

Figure 7.4 and tables 7.6, 7.7 and 7.8 reveal that the C=C bond elongates and Pd-C bonds contract with increasing coordination of the ligand. This behavior could seem different from CO results. Nevertheless, in the η_2 configuration, each Pd atom is interacting with a single ethene C atom. Therefore, Pd-C bonds are strengthened while C=C bonds are weakened as a result of the same bond order conservation mechanism observed for CO adsorbates.

On the (100) surface, the average Pd-O distance is smaller after C₂H₄ adsorption as it was observed for CO, even if this trend is less pronounced for the former ligand. However, for the (110) surface, the average Pd-O distance is slightly larger after C₂H₄ adsorption. This was not the case for CO. Besides, Pd-Pd elongations are far less pronounced after C₂H₄ adsorption than after CO adsorption. In all cases, the η_2 mode induces the strongest structural changes. Table 7.9 reports the θ angle between the CH₂ plane and the C=C bond. This angle, related to the C atom mean hybridization, is equal to 0° for a sp² hybridization (such as gas phase ethene) and 54.7° for sp³ hybridization (such as gas phase ethylene). The mean hybridization is calculated from a linear interpolation between those two extreme values. According to θ , mean hybridization values and C=C bond lengths, the C=C bond is more destabilized upon adsorption by supported Pd₄ clusters than by the isolated one. This result suggests that there is an electron transfer from the support to π^* orbitals. A more detailed electronic analysis will be carried out in the following section.

Substrate	atom pair	η_1	η_2	before C ₂ H ₄ ads.
(100)	Pd-Pd	2.74	2.74	2.70
(110)	"	2.66	2.70	2.68
free Pd ₄	"	2.63	2.65	2.61
(100)	Pd-O	2.26	2.31	2.42
(110)	"	2.19	2.20	2.17
(100)	Pd-Al	2.67	2.69	2.70

Table 7.6: Average interatomic distances in ethene systems before and after ethene adsorption calculated from nearest neighbors.

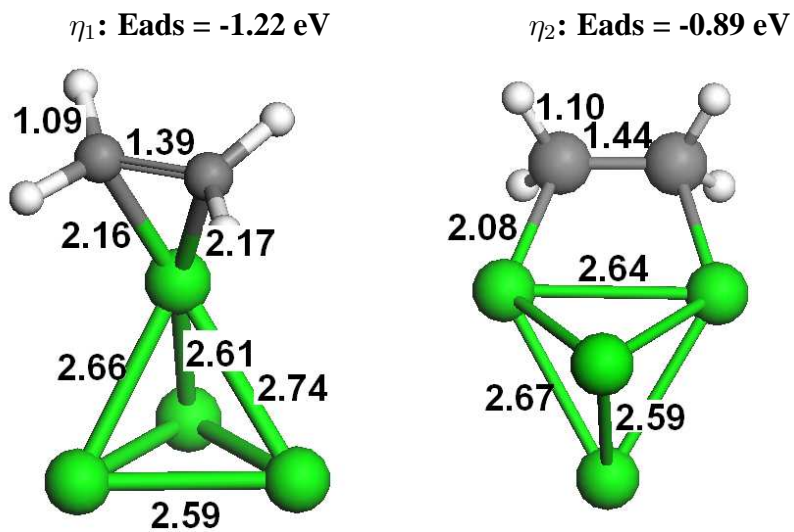


Figure 7.4: Gas phase C_2H_4/Pd_4 complexes. Distances in Å. Green balls: Pd, black balls: C, small white balls: H.

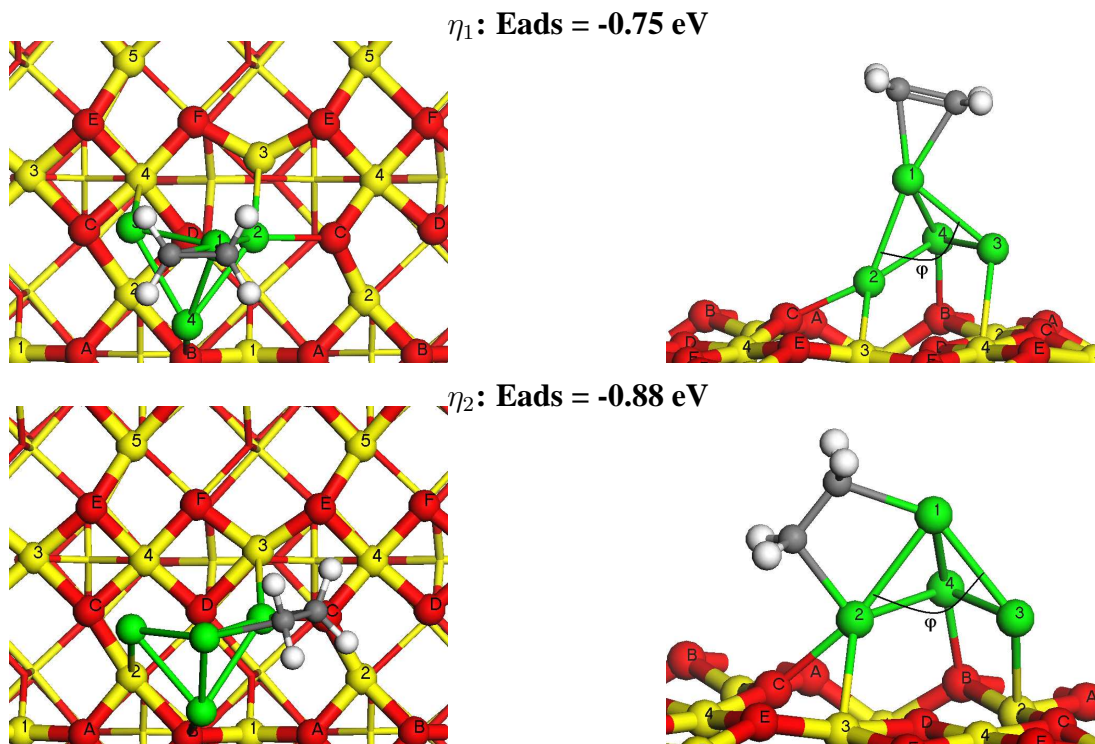


Figure 7.5: (2x1) View of top (left) and side (right) view of $C_2H_4/Pd_4/Al_2O_3(100)$ systems. Yellow balls: Al, red balls: O, green balls: Pd, small white balls: H, black balls: C.

atom pair	η_1	η_2	before C ₂ H ₄ ads.
C=C	1.40	1.45	1.33
C-H ^a	1.09	1.10	1.09
Pd-C ^b	2.14/2.15	2.05/2.07	-
Pd(2)-O(C)	2.16	2.22	2.24
Pd(2)-O(D)	2.31	2.53	2.91
Pd(2)-Al(3)	2.41	2.55	2.52
Pd(3)-O(C)	2.36	2.33	2.30
Pd(3)-Al(2)	2.92	2.52	2.84
Pd(3)-Al(4)	2.59	2.76	2.67
Pd(4)-O(B)	2.20	2.17	2.22
Pd(4)-Al(2)	2.77	2.95	2.79
Pd(1)-Pd(2)	2.61	2.63	2.58
Pd(1)-Pd(3)	2.61	2.63	2.54
Pd(1)-Pd(4)	2.67	2.62	2.55
Pd(2)-Pd(3)	3.07	3.22	3.27
Pd(2)-Pd(4)	2.74	2.72	2.66
Pd(3)-Pd(4)	2.71	2.64	2.62
φ	72.11	75.46	62.4

Table 7.7: Interatomic distances (Å) and selected bond angles (°) in C₂H₄/Pd₄/Al₂O₃(100) systems (see figure 7.5). ^a Average C-H bond lengths considered. ^b Increasing order of the atom's label.

atom pair	η_1	η_2	before C ₂ H ₄ ads.
C-C	1.40	1.46	1.33
C-H ^a	1.09	1.10	1.09
Pd-C ^b	2.13/2.14	2.04/2.05	-
Pd(2)- μ_1 OH(O)	2.21	2.31	2.19
Pd(3)- μ_1 OH(M)	2.10	2.11	2.16
Pd(4)- μ_1 OH(P)	2.25	2.17	2.16
Pd(3)-Al(3)	3.18	3.00	3.01
Pd(2)-H in μ_3 OH(G)	2.04	2.29	1.97
Pd(4)-H in μ_3 OH(A)	1.89	2.01	2.10
Pd(1)-Pd(2)	2.70	2.64	2.54
Pd(1)-Pd(3)	2.54	2.63	2.52
Pd(1)-Pd(4)	2.70	2.63	2.56
Pd(2)-Pd(3)	2.57	2.64	2.68
Pd(2)-Pd(4)	2.84	2.95	3.18
Pd(3)-Pd(4)	2.61	2.68	2.57
φ	63.48	68.08	77.15

Table 7.8: Interatomic distances (Å) and selected bond angles (°) in C₂H₄/Pd₄/Al₂O₃(110) systems (see figure 7.6). ^a Average C-H bond lengths considered. ^b Increasing order of the atom's label.

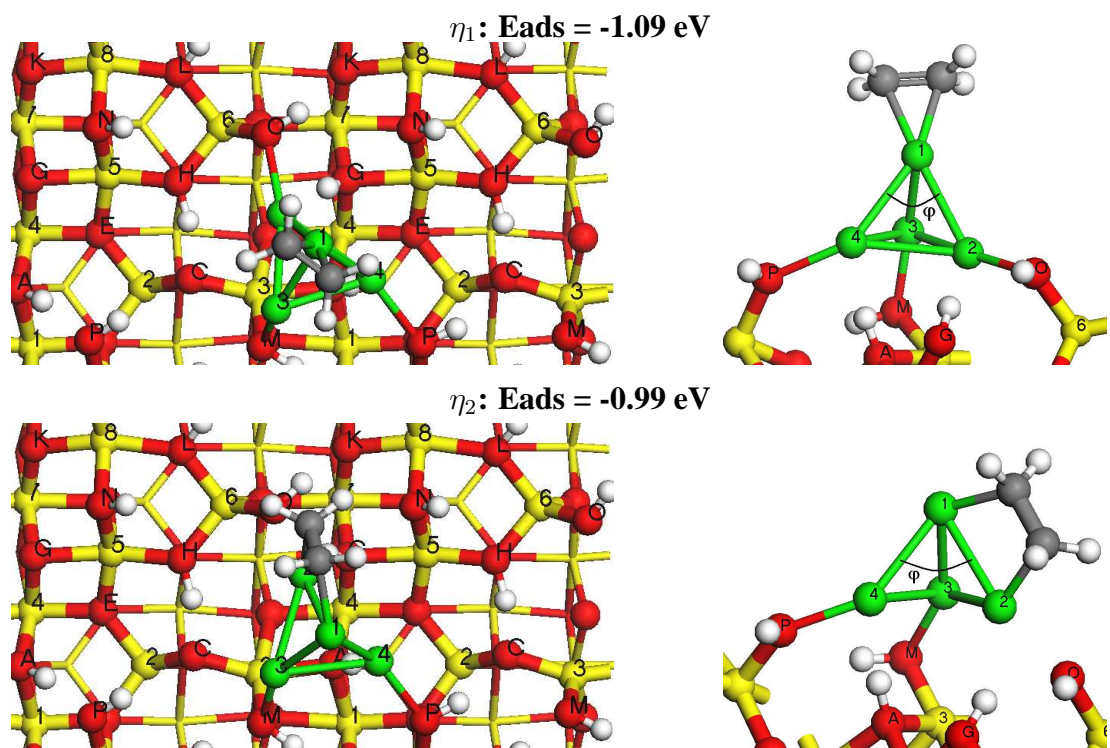


Figure 7.6: (2x1) View of top (left) and side (right) view of $C_2H_4/Pd_4/Al_2O_3(110)$ systems. Yellow balls: Al, red balls: O, green balls: Pd, small white balls: H, black balls: C.

b) Energetic analysis

The results in table 7.9 reveal that the η_1 mode of interaction is more favorable for the isolated Pd₄ ethene complexes. Despite a strong increase in ligand-Pd interactions (Eint SPd₄..C₂H₄) for the η_2 mode, this is also the case for the hydrated (110) surface. As for the (100) surface, Eads $\eta_1 < Eads \eta_2$. The decomposition of adsorption energies into interaction and deformation contributions reveals that the energy spent in substrate deformation is twice more important in the (100) surface than in the (110) one. Moreover, the ligand deformation energy is almost the same on both surfaces and differences in ligand-Pd interactions are small (0.21 eV at the most). Therefore, the different behavior upon ethene adsorption found in the two supports can be accounted by the substrate deformation energy (Edef SP₄), which can be understood as the surface ability to adapt itself to ethene adsorption. This result may have significant consequences on the reactivity of ethene which is linked to the adsorption mode of the olefin.

The interaction energies at the metal-support interface (Eint S..Pd₄-C₂H₄) are close or slightly smaller than those of the Pd₄ cluster with the support before ethene adsorption. This trend differs significantly from the case of the CO molecule and explains why Pd-O bonds contract less on the (100) surface, or elongate on the (110) surface, upon ethene adsorption. As a consequence, substrate deformation energies are smaller upon ethene adsorption than in the CO case. The comparison between the results on this section and those for the CO molecule reveals that Edef SPd₄ are more important for the (100) surface than for the (110) one for both ligands. However, contrary to the CO molecule, these values do not depend on the ethene adsorption mode.

Gas phase Pd ₄	η_1	η_2
Eads	-1.22	-0.89
Eint SPd ₄ ..C ₂ H ₄	-1.43	-1.72
Edef Pd ₄	<0.01	<0.01
Edef C ₂ H ₄	0.21	0.83
θ (°)	14.77	32.89
hybridization	2.27	2.60
Pd ₄ / γ -Al ₂ O ₃ (100)	η_1	η_2
Eads	-0.75	-0.88
Eint SPd ₄ ..C ₂ H ₄	-1.38	-2.28
Edef SPd ₄	0.38	0.40
Edef C ₂ H ₄	0.26	1.00
Eint S..Pd ₄ -C ₂ H ₄	-3.49	-2.97
θ (°)	16.29	36.39
hybridization	2.30	2.66
Pd ₄ / γ -Al ₂ O ₃ (110)	η_1	η_2
Eads	-1.09	-0.99
Eint SPd ₄ ..C ₂ H ₄	-1.59	-2.18
Edef SPd ₄	0.22	0.19
Edef C ₂ H ₄	0.27	1.00
Eint S..Pd ₄ -C ₂ H ₄	-3.12	-2.86
θ (°)	16.15	34.12
hybridization	2.29	2.62

Table 7.9: Adsorption, interaction and deformation energies (eV) and hybridization indexes of ethene systems. *The interaction energy of Pd₄ with the (100) and hyd. (110) surfaces before ethene adsorption is -3.30 and -3.33 eV respectively.

c) Comparison with ideal Pd surfaces

Table 7.10 summarizes the adsorption energies of ethene on Pd(110), Pd(100) and Pd(111) surfaces, at ethene metal coverage of 1/4 ML, obtained from periodic GGA calculations found in the literature. The results in this table clearly show that Eads is correlated to the metal coordination number of surface Pd atoms (N_{Pd}). This correlation between the metal coordination number and adsorption energies is due to a reduction of the Pauli repulsion between ethene molecular orbitals and the surface bands in sites with low metal coordination [17]. According to the latter reference, π modes of interaction are favorable for sites with coordination below 7. This is in agreement with our calculations for isolated Pd₄ molecules. However, for supported Pd₄ clusters, the stability of the η_1 and η_2 modes depends on the nature of the support. For surfaces with strong metal-support interaction energies (Eint S..Pd₄-C₂H₄) the η_2 mode is disfavored. Therefore, the hydroxylation of the Al₂O₃ support may enhance

the η_1 mode.

	η_1	η_2	N_{Pd}
Pd(110)	-0.88	-1.04	7
Pd(100)	-0.82	-0.93	8
Pd(111)	-0.62	-0.81	9

Table 7.10: Metal coordination number of surface Pd atoms N_{Pd} and theoretical adsorption energies (eV) of ethene on Pd surfaces calculated at the GGA level [106].

Finally, the comparison between results in tables 7.9 and 7.10 reveals that the size effect in ethene adsorption is small. This is in agreement with the works in reference [24] where it was found that ethene adsorption is size independent in the 1-3 nm range. According to this work, beyond this size range, adsorption energies increase with increasing Pd particle size. Moreover, the coordination π mode was found on ethene adsorbed over small Pd crystallites, which is also in agreement with our work since the isolated η_1 coordinated ethene is more stable than its η_2 isomer.

7.4 Quantum Chemical Analysis of the Metal-Support Interactions

We now analyze the electronic interactions involved in the molecule-metal-oxide systems described in the previous section by plotting density of states diagrams and electron density differences. Firstly, we describe the metal support interactions in supported Pd_4 clusters before CO and ethene adsorption. Secondly, we analyze how the metal-support interface is affected by the incoming ligand (CO or ethene).

7.4.1 Supported Pd_4 clusters

a) (100) surface

Figures 7.7 and 7.8 represent the electron density difference diagrams for free and supported Pd_4 on the (100) surface and the projected density of states (DOS). We select sites Al(3) and O(C) to analyze the metal-support interaction. The sharp peak on the O(C) states before Pd adsorption can be attributed to a lone pair. These electrons are weakly interacting with some Al(3) p states located at about -7.2 eV. The latter species presents a very localized vacant sp state at -3 eV in resonance with O(C).

Figure 7.7 shows a strong electron rearrangement at the metal-support interface. During the adsorption process, there is a polarization of the electron density located on oxygen atoms C, B and, to a smaller extent, D and E (note that in this figure there are two C, E and 2 sites that are not equivalent after adsorption). Electron depletion occurs in the region between Pd and the oxygen atoms whereas the charge increases in the region between these oxygens and aluminum atoms nearby. Moreover, d-like orbitals in Pd atoms interacting with oxygen sites C and B loses electrons whereas there is an electron increase in the region between those Pd atoms and sp-like orbitals in surface Al atoms. Hence, the Pd-O interaction gives rise to a decrease of electrons in Pd d orbitals and oxygen orbitals typical for a 4 electron interaction. Moreover, the s-d hybridization of Pd orbitals induces the formation of a covalent Pd-Al bond and a reorganization of the electrons on the surface oxygens.

On Pd₄ adsorption, electrons in the O(C) lone-pair disappear with a marked stabilization of electron states in O(C). Some antibonding contributions are pushed above the fermi level, and hence the O(C) atom has more vacant states. This is the origin of its loss in electron density in the direction perpendicular to the surface plane. Another important effect for the O(C) atom is the increased participation to low energy states. This is not related with a interaction with Pd, but to an indirect reorganization of surface Al-O bonds. We notice that, before Pd₄ adsorption, Al(2)-O(C) and Al(3)-O(C) bonds measure 1.87 and 1.99 Å respectively whereas, after Pd₄ adsorption, they measure 1.84 and 2.29 Å respectively. A similar surface rearrangement was seen in our previous work on the adsorption of Pd single atoms (see chapter 4).

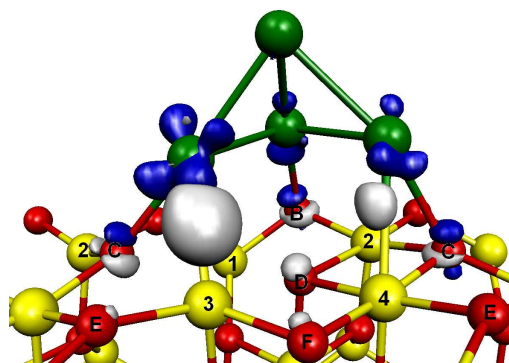


Figure 7.7: Electron density difference diagram between Pd₄/Al₂O₃(100), Pd₄ and Al₂O₃(100) fragments. Green balls: Pd, red balls: O, yellow balls: Al. White lobes: electron increase regions. Blue lobes: electron depletion regions.

Pd states broaden after interaction with oxygen atoms. This interaction pushes some of the metal d states above the fermi level and accounts for the electron loss in these orbitals. As for the Al projected DOS, we notice a strong mixing of sp orbitals and a sharp increase of states in the [-7, -5] region of the diagram. However, there is a small modification in the low energy range from the rearrangement of Al-O bonds.

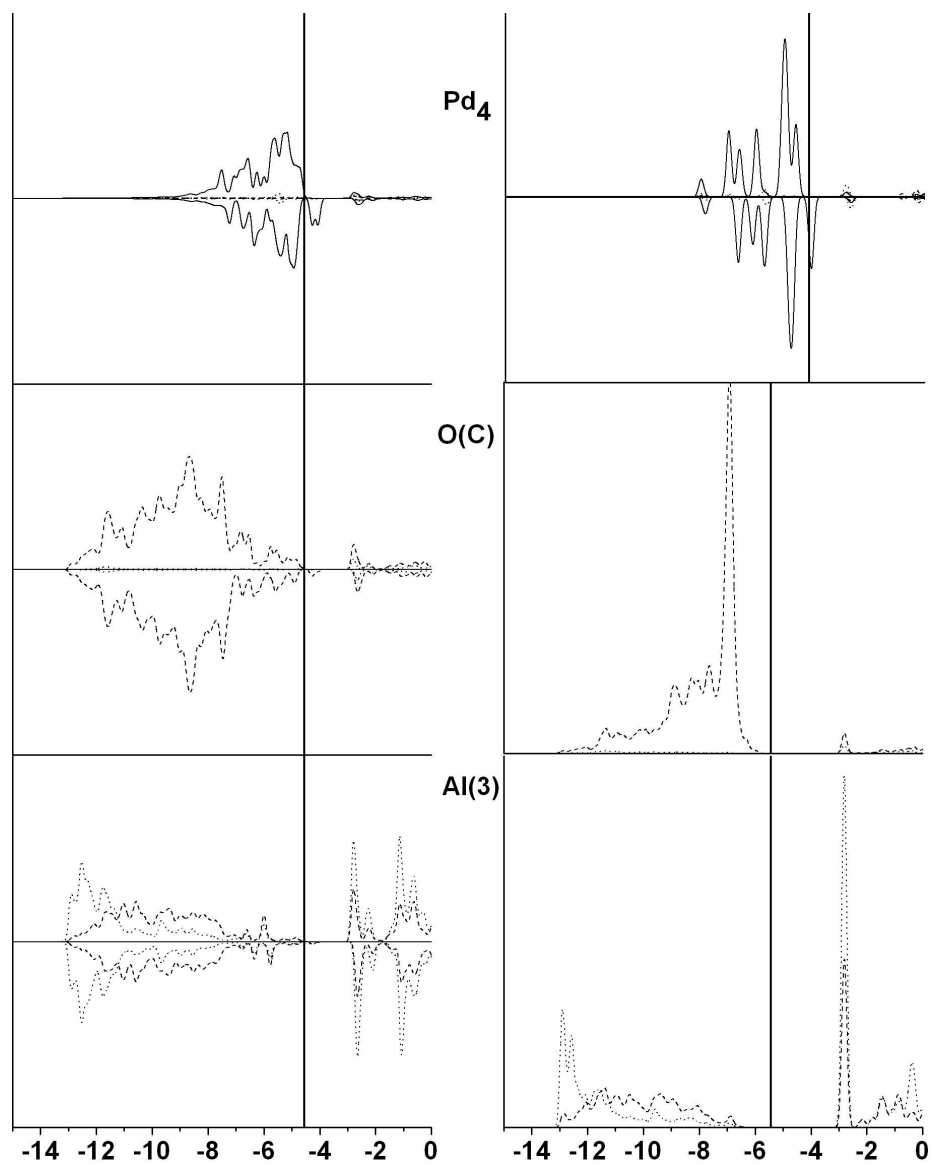


Figure 7.8: DOS for the supported Pd₄ cluster over the (100) surface, interaction with Al_V(3) and O_{III}(C) surface sites: Left, after adsorption. Right, before adsorption. Dotted line: s states. Dashed: p. Solid: d.

Hence, this interaction can be summarized as polarization of 4 electrons on the Pd-O region and a reorganization of the electron density allowing for a Pd-Al bond formation and the strengthening of surface Al-O bonds.

a) (110) surface

Let us analyze the supported Pd₄ cluster on the hydrated (110) surface. The electron density difference diagram is presented in figure 7.9. Figure 7.10 depicts the interaction of the tetramer with surface μ_1 OH groups linked to the tetramer. Oxygen OH lone pairs before Pd adsorption can be easily identified. The differences between these oxygens DOS can be explained by the Al atoms to which they are bonded. Oxygens O and M are bonded to unsaturated tri and tetra coordinated Al atoms respectively. As for oxygen P, it is bonded to a penta coordinated Al atom. In chapter 4 we saw that, the higher the Al unsaturation is, the more reactive they are toward adsorption. Therefore, the p band in oxygens M and O is broader and present more states in the [-14,-12] range than oxygen P due to the fact that M and O oxygens have stronger Al-O bonds.

Figure 7.9 reveals an electron polarization similar to that seen in the (100) surface. The electron density at oxygen sites in the metal-support interface rearrange in a similar manner: there is electron depletion in the Pd-O region, between the Pd base and surface μ_1 OH groups linked to the tetramer, and an increase of electrons in the O-H bond of those μ_1 OH groups. This could be the reason of a small increase in the O-H bond after Pd₄ adsorption (0.2 Å). Similarly to the (100) surface, Pd d-like orbitals loose electrons in the Pd-O region. Moreover, there is an electron increase in the region between the base on the Pd tetramer and hydrogen atoms in surface μ_3 OH groups A and G.

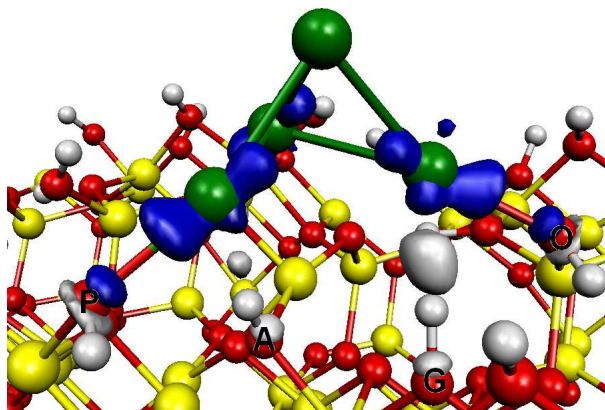


Figure 7.9: Electron density difference diagram between Pd₄/Al₂O₃(110), Pd₄ and Al₂O₃(110) fragments. Green balls: Pd, red balls: O, yellow balls: Al, small white balls: H. White lobes: electron increase regions. Blue lobes: electron depletion regions.

Figure 7.10 reveals that, after Pd₄ adsorption, there is an increase of electrons in the energy states at the [-14,-12] range for all three oxygens which can be assigned to the increase of electrons along the O-H bonds seen above. Moreover, there is an increase in the vacant states consistent with the electron depletion seen above on these sites. We note that those new vacant states are in interaction with vacant Pd d states. Finally, Pd d-like states are more dispersed and pushed up after adsorption, which is consistent with the electron loss seen for those orbitals.

Pd₄ interacts with the hydrated surface in a similar 4 electron interaction seen in the (100). In both surfaces, 4 electrons along at Pd-O regions are distributed elsewhere in order to minimize Pauli repulsion. This electronic rearrangement results in an increase of electrons in the former surface Al sp orbitals and a rearrangement of surface Al-O bonds. As for the hydrated surface, there are no significant changes in the surface structure and electrons pushed away from the Pd-O interaction are found in a region between Pd and surface H atoms. This electron rearrangement is typical of a polarization interaction induced by lone pairs in surface μ_1 groups to the Pd tetramer.

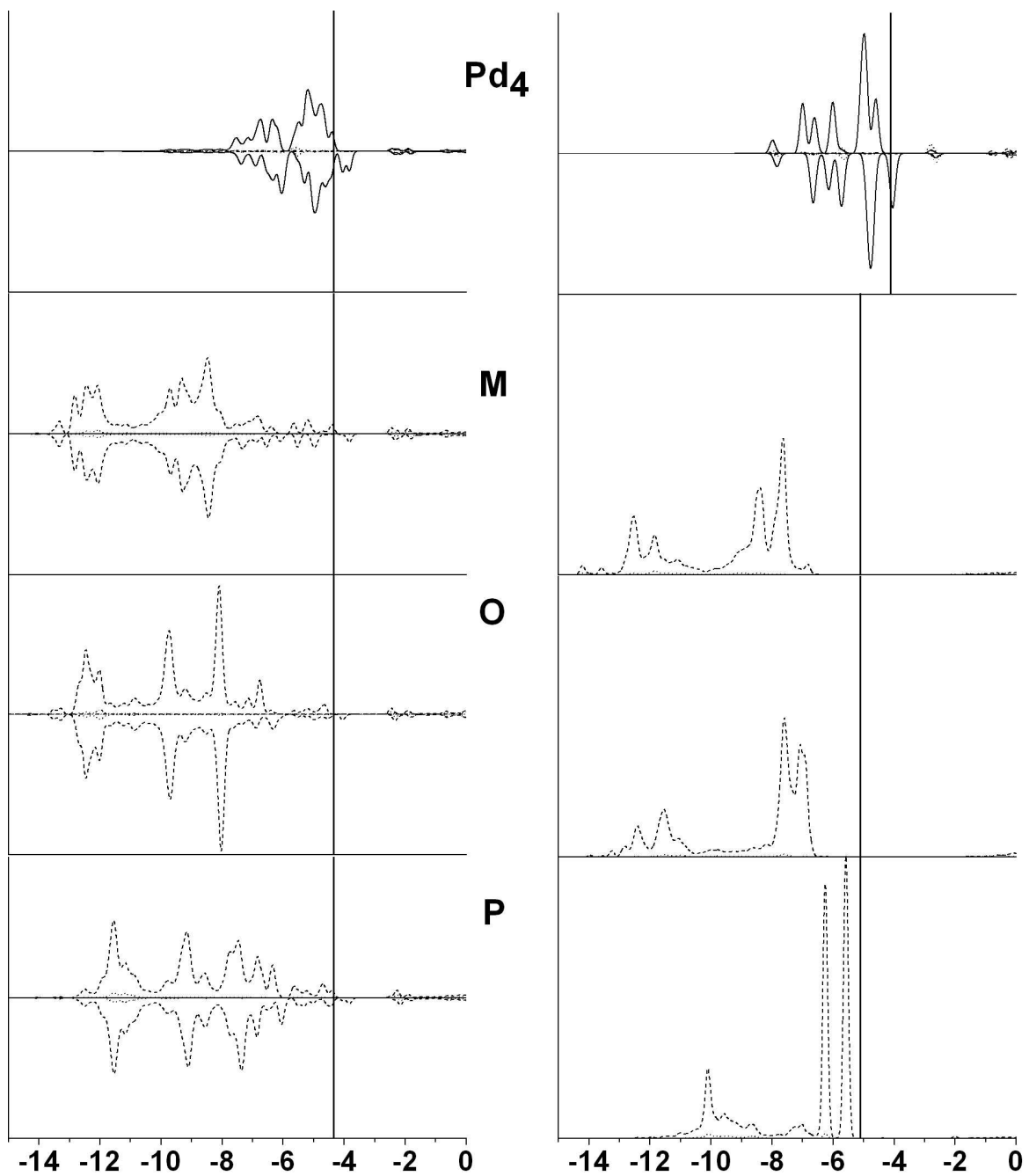


Figure 7.10: DOS of the supported Pd₄ cluster over the hydrated (110) surface, interaction with surface OH μ_1 : Left, after adsorption. Right, before adsorption. Dotted line: s states. Dashed: p. Solid: d.

In the following paragraphs, we use this information to depict the interaction of these supported clusters with CO and ethene molecules and work out the surface effect on the ligand adsorption reaction.

7.4.2 Interaction with CO molecules

a) Free Pd₄ clusters

Figure 7.11 represents the DOS of the gas phase, supported Pd₄ and CO molecules before interaction. In this diagram, the density of states is projected onto s, p and d states. It is difficult to identify molecular orbitals in calculations with non localized basis-set. However, we could label some of the CO states by comparing our DFT results for the free molecule with text-book MO diagrams.

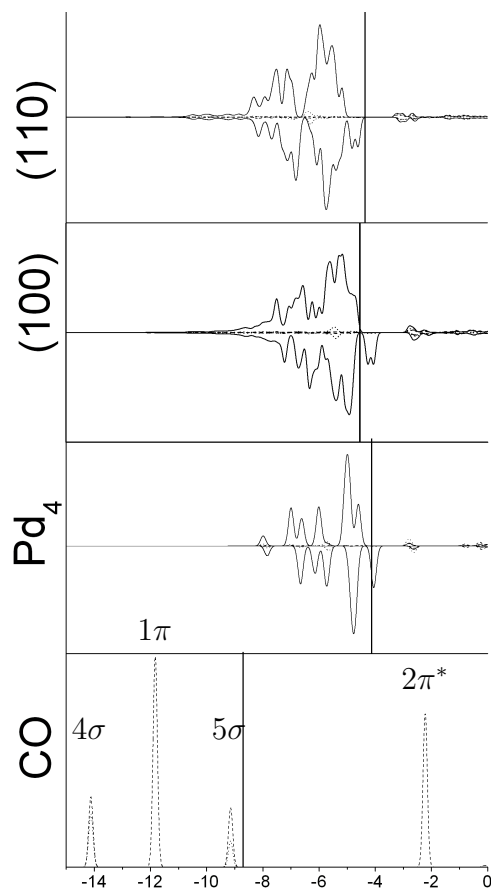


Figure 7.11: DOS for the gas phase, supported Pd₄ and CO molecules before complexation. Dotted line: s states. Dashed: p. Solid: d.

The DOS for the Pd₄-CO complexes, projected on Pd₄ and CO fragments, is shown in figure 7.12. All isomers but the singly coordinated one (η_1) possess a non-spin polarized ground state. On CO adsorption, the 5 σ state couples with low energy Pd cluster states and drops to -12 eV. The coordination of the incoming ligand does not seem to affect the position of this state in the DOS diagram. However, the Pd₄ projected DOS reveals that the d contribution to this state increases with increasing CO coordination to the cluster. Besides, there is a signal in the vacant states of the complex that increases in energy with increasing coordination of the ligand and, in the η_3 complex, it can be identified from its s character as an anti-bonding state due to a mixing of 5 σ and cluster d states just above the fermi level. This is related to the classical picture of 4 electron interactions (see Hoffmann [111]). As for the 2 π^* orbital, it mixes with vacant d states with no consequences on the Pd-CO interaction in the η_1 coordination but, as the Pd-CO coordination increases, it gets closer in energy to anti-bonding Pd-C states. This, in addition with an increase of p electrons in the occupied states of the cluster (see the CO projected DOS in the [-8,-6] range), suggests that metal-to-ligand backdonation increases in the $\eta_1 < \eta_2 < \eta_3$ order.

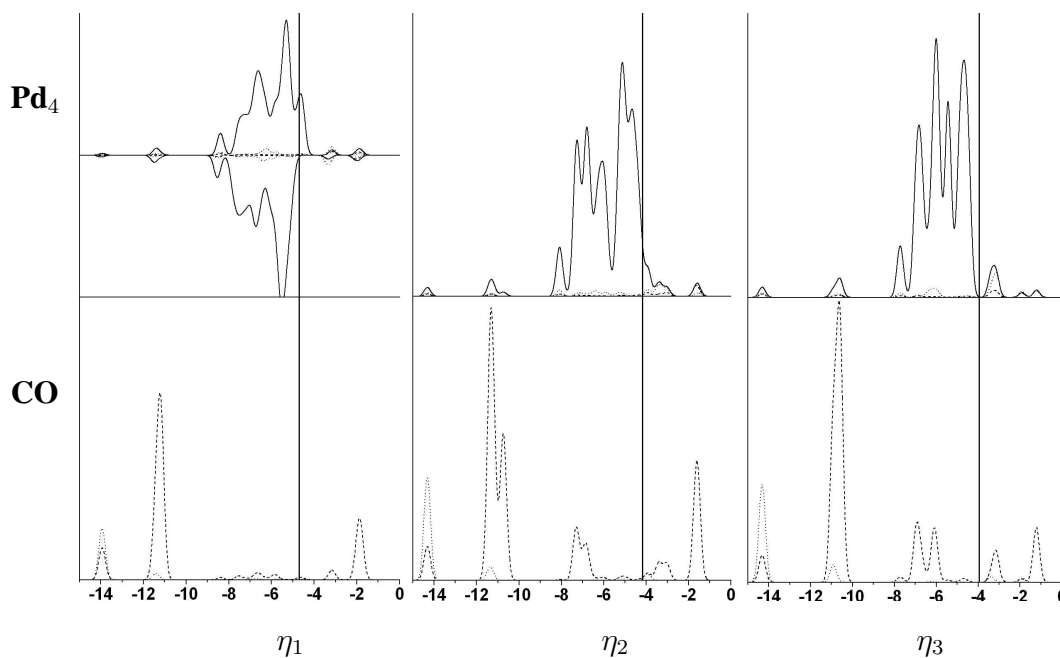


Figure 7.12: DOS for the gas phase Pd₄-CO molecular complexes. Dotted line: s states. Dashed: p. Solid: d.

b) Supported Pd₄ clusters

Supported Pd₄ clusters present two major differences with respect to free metal aggregates. Firstly, the d band is broader as a result of the metal-support interaction. Secondly, d states are involved in both metal-metal and metal-support interactions. In

this paragraph, we analyze the consequences of these effects on the adsorption of CO molecules.

The interaction energies in the previous section (see table 7.4) revealed that the Pd-C bond in supported Pd₄-CO systems is stronger than in gas phase clusters. This can be explained by the increase of the d band's broadening reducing the energy gap between the 5σ MO and the low energy states in the metal cluster as shown in figure 7.11. The increase in interaction energies is more important for the (100) surface. However, surface deformation energies are also more important on this surface and this is the reason why adsorption energies are stronger in the hydrated (110) surface.

Figure 7.13 presents the electron density differences for these systems and figures 7.14 and 7.15 the density of states of the computed CO/Pd₄/Al₂O₃ systems projected on relevant surface atoms. We selected O(C) and Al(3) from the (100) surface and the oxygen in μ₁OH(P) from the hydrated (110) surface. All ground states are non-spin polarized.

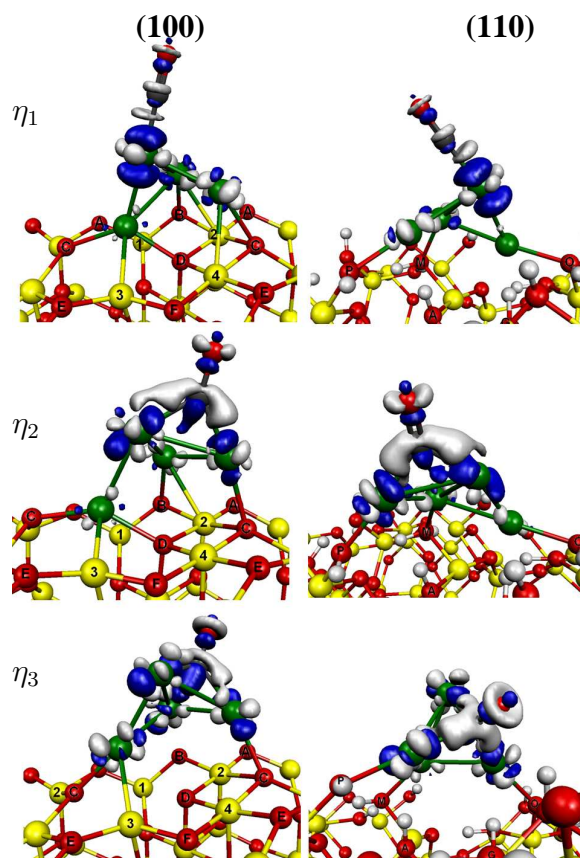


Figure 7.13: Electron density difference diagrams between CO/Pd₄/Al₂O₃, Pd₄/Al₂O₃ and CO for CO/Pd₄/Al₂O₃(100) and CO/Pd₄/Al₂O₃(110) systems. Pd atoms in green, O in red and Al in yellow. White lobes: electron increase regions. Blue lobes: electron depletion regions.

The projected DOS on the CO fragment reveal the same qualitative trends on both surfaces with respect to the number of Pd-C bonds in the complex. That is, an increase in both, the energy of the Pd-C anti-bonding states and backdonation to the $2\pi^*$ CO orbital, as the metal-ligand coordination increases. There are three major differences with respect to gas phase CO-Pd₄ clusters. Firstly, the $2\pi^*$ band is more dispersed, closer to the fermi level and thus increasing backdonation. Secondly, 1π and 5σ orbitals are no longer degenerated in the η_2 coordination. The latter effect points out that 1π orbitals in the η_2 coordination interact with the cluster. Thirdly, there is a strong rearrangement of DOS around the fermi level. The gap between occupied and unoccupied states is increased with respect to gas phase Pd₄-CO complexes, specially for the η_2 configuration. This gap opening between occupied and unoccupied states clearly points out a stabilization of Pd₄-CO complexes by the surface. It is larger in the (100) surface than in the hydrated (110) one. Therefore, it also accounts for a larger stabilization of CO adsorption on the non hydrated substrate.

These DOS diagrams and the electron density differences for these systems (see figure 7.13) reveal a difference in the two supports metal-support interface when the CO molecule adsorbs. The electron density difference diagrams clearly shows the two way electron transfer between CO and Pd atoms, with a σ depletion in the CO fragment and a π gain, accompanied by an internal transfer in the d orbitals of Pd. One can underline a trans effect from a surface O donor to a Pd-CO acceptor which strengthens the interaction in the case of the supported cluster as both Pd-CO and Pd-oxide interactions are strengthened. This could explain why interaction energies are stronger for supported CO systems in the η_2 coordination. The Pd-C anti-bonding states on the (100) surface are in interaction with vacant O(C) and Al(3), which reveals that this surface loses electron density on interaction with CO. However, that is not the case for the hydrated (110) surface, where Pd-C anti-bonding states do not seem to interact so strongly with the surface. Therefore, the fact that (100) surface states are involved in CO complexation, induces a strong rearrangement of this substrate to compensate the surface electron loss and an evolution of this system toward a state where Pd₄ is strongly interacting with the oxide.

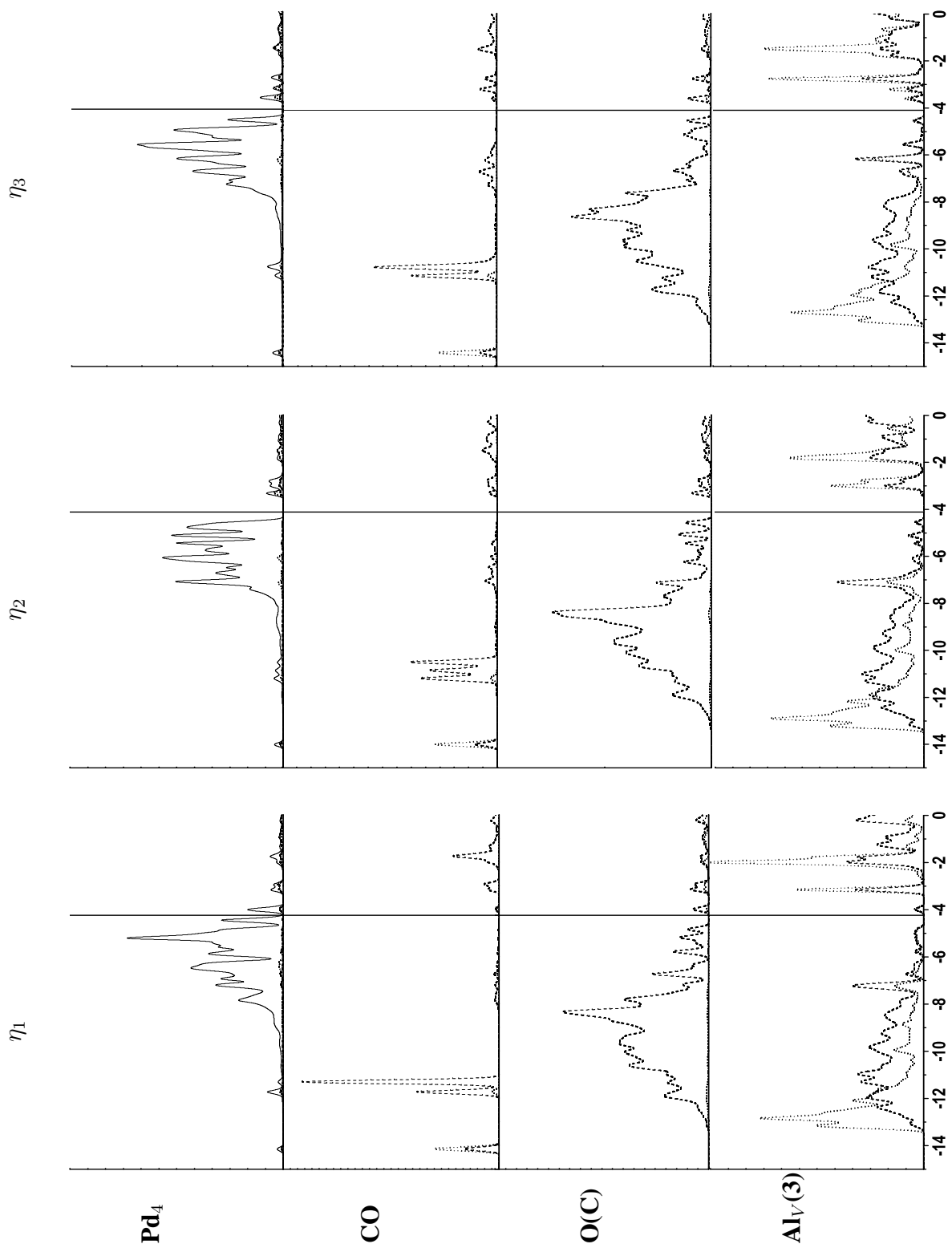


Figure 7.14: DOS projected on relevant atoms of the CO/Pd₄/Al₂O₃(100) systems. Dotted line: s states. Dashed: p. Solid: d.

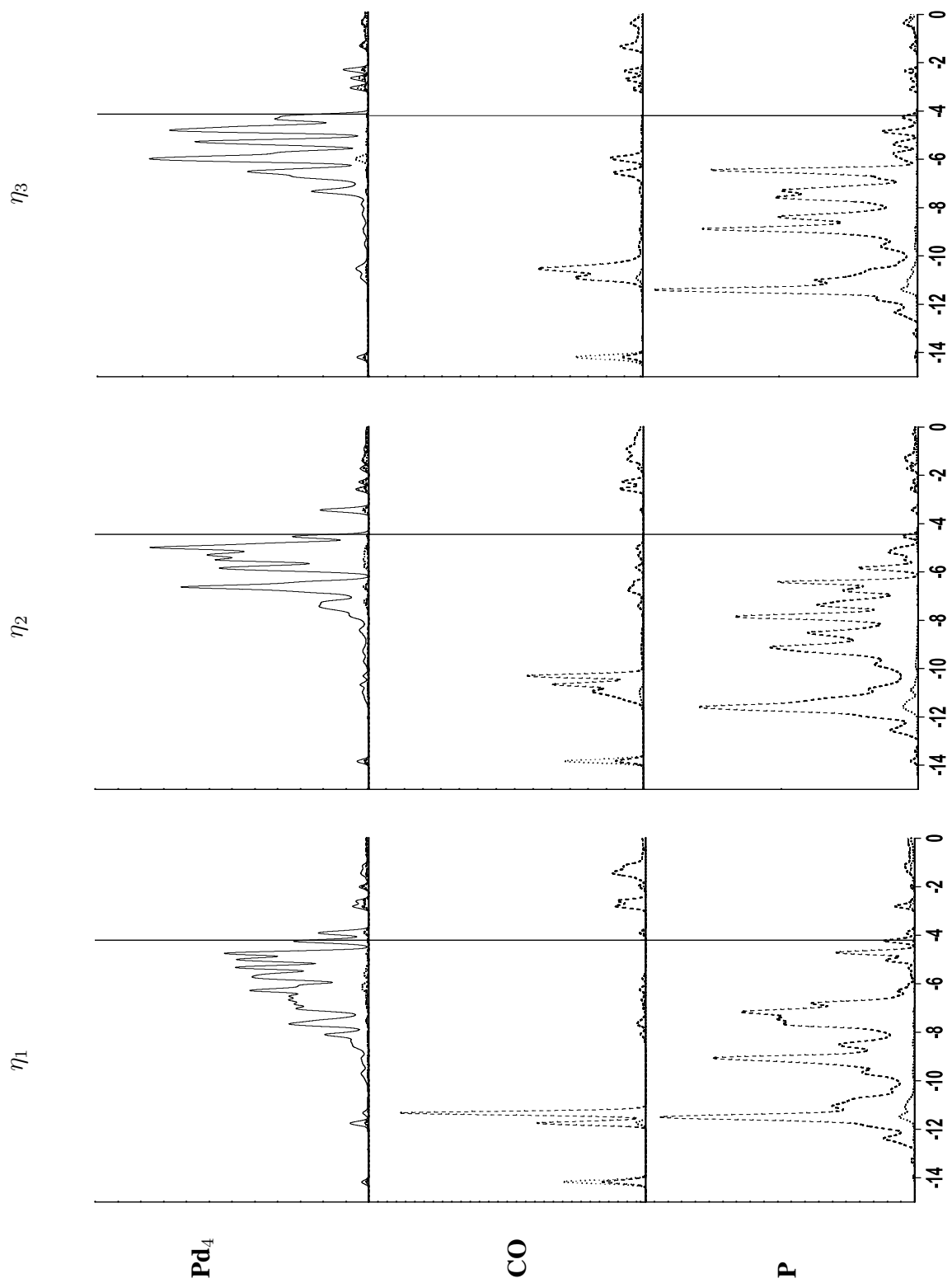


Figure 7.15: DOS projected on relevant atoms of the CO/Pd₄/Al₂O₃(110) systems. Dotted line: s states. Dashed: p. Solid: d.

7.4.3 Interaction with C₂H₄ molecules

a) Free Pd₄ clusters

Figure 7.16 represents the DOS of the gas phase Pd₄ and ethene molecules before interaction. We proceed as in the previous section and identify relevant ethene MO by a comparison from our DFT results and text-book MO diagrams.

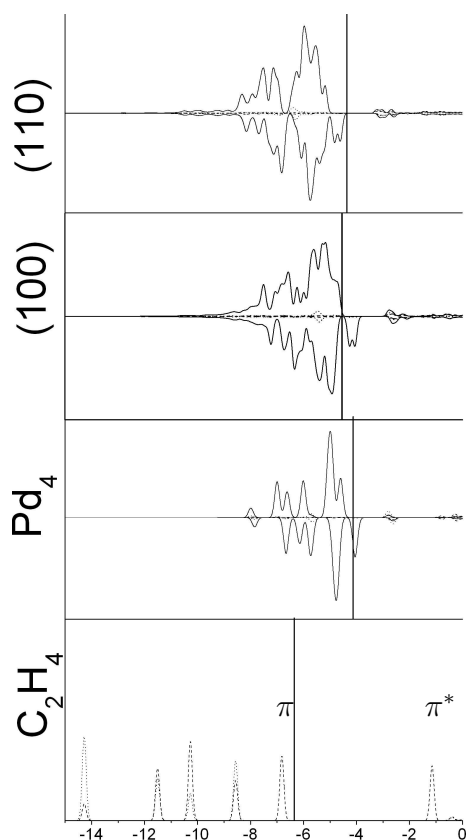


Figure 7.16: DOS for the isolated, supported Pd₄ and ethene molecules before complexation. Dotted line: s states. Dashed: p. Solid: d.

The π orbital position in gas phase ethene suggests that MO in this ligand overlap with Pd₄ low energy states giving rise to a four-electron interaction analogous to that previously described for CO systems. However, when the π orbital donates some of its electron density to molecular orbitals localized in another molecule, the π bond is weakened, the energy of the π^* drops and backdonation increases.

The DOS for the ethene complexes, projected on Pd₄ and C₂H₄ fragments, is shown in figure 7.17. All isomers possess a triply degenerated spin polarized ground state.

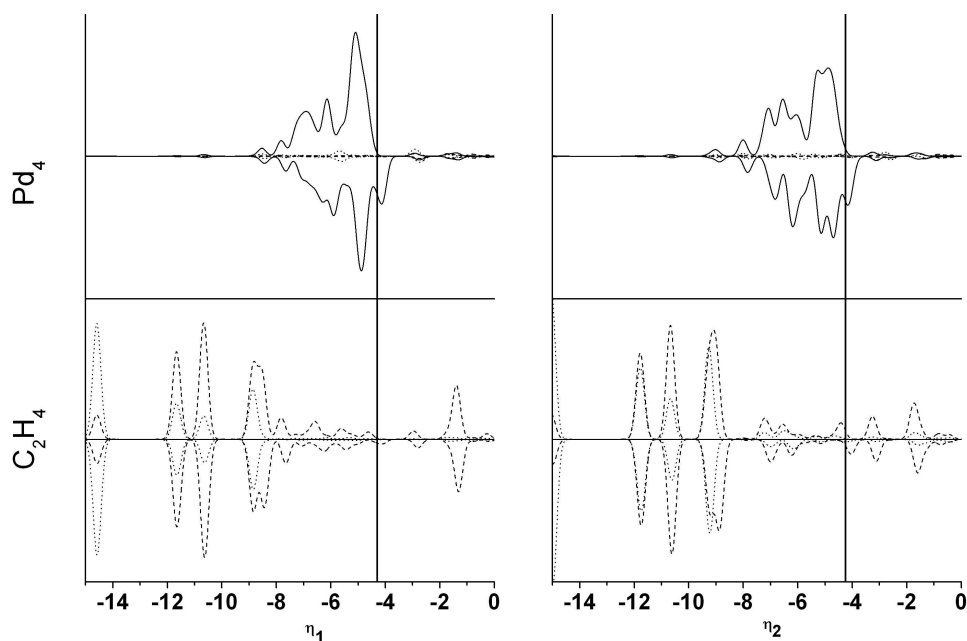


Figure 7.17: DOS for isolated Pd₄-C₂H₄ molecular complexes. Dotted line: s states. Dashed: p. Solid: d.

In this figure, we can see that ethene π orbital in the η_1 coordination splits and gives rise to a series of states from -9 eV to -4 eV, just above the fermi level. Moreover, we can see that, with respect to the free ethene molecule, the π^* MO energy decreases and mixes with vacant d states. As for the η_2 coordination, the π orbital overlaps with Pd states better increasing Pd-ethene interaction. Besides, there is an increase in the sp hybridization in this isomer that accounts for the hybridization index reported in table 7.9.

In the η_1 coordination, the overall number of p states in the projected ethene DOS decreases from -9 eV to -4 eV and increases from -3 eV to -2.5 eV. As for the η_2 coordinated complex, the frontier in the DOS spectrum between the region where p states decrease and that where p states increase is situated at about -6.5 eV, that is, below the fermi level. This, in addition with the strong increase in ethene deformation energy as one changes from the η_1 to the η_2 coordination (see table 7.9), suggests that backdonation is more important for the latter compound.

b) Supported Pd₄ clusters

Figure 7.16 reveals that the position of Pd states that interact with ethene π orbital is not strongly affected by the metal-support interaction. Therefore, this figure anticipates

that the support does not induce significant changes in ethene interaction with Pd₄ clusters in the η_1 coordination. However, the reverse becomes true for the η_2 mode of interaction since, as we will see in the following DOS for supported ethene systems, π^* orbital broadens giving rise to a series of states in interaction with vacant Pd states.

Figures 7.18 and 7.19 present the density of states of the computed C₂H₄/Pd₄/Al₂O₃ systems projected on relevant surface atoms. The DOS on both surfaces presents vacant states just above the fermi level, in interaction with both Pd d and ethene p orbitals, whose energy increases with increasing coordination of the ligand. For the (100) surface, this state is in interaction with surface states involved in the metal-support interaction. The projected DOS on Al(3) states for the η_2 coordination reveals that some states involved in the Pd-Al(3) interaction disappear. This accounts for the reduction of metal-support interaction mentioned in table 7.9 and suggests that electrons previously engaged in Pd-surface bonds have been transferred to the Pd₄/C₂H₄ fragment. Electron difference diagrams presented in figure 7.20 confirms this hypothesis as one can see an electron depletion region near this aluminum atom. It is rather difficult to determine to what extent backdonation is affected by the surface from these DOS. Nevertheless, ethene deformation energies in both supported Pd₄-C₂H₄ systems and the dispersion of vacant p states in ethene projected DOS, suggest that backdonation is increased by the oxide. Finally, no gap opening between occupied and unoccupied states is observed as seen for CO systems, which explains why the support stabilization effect is smaller upon ethene adsorption.

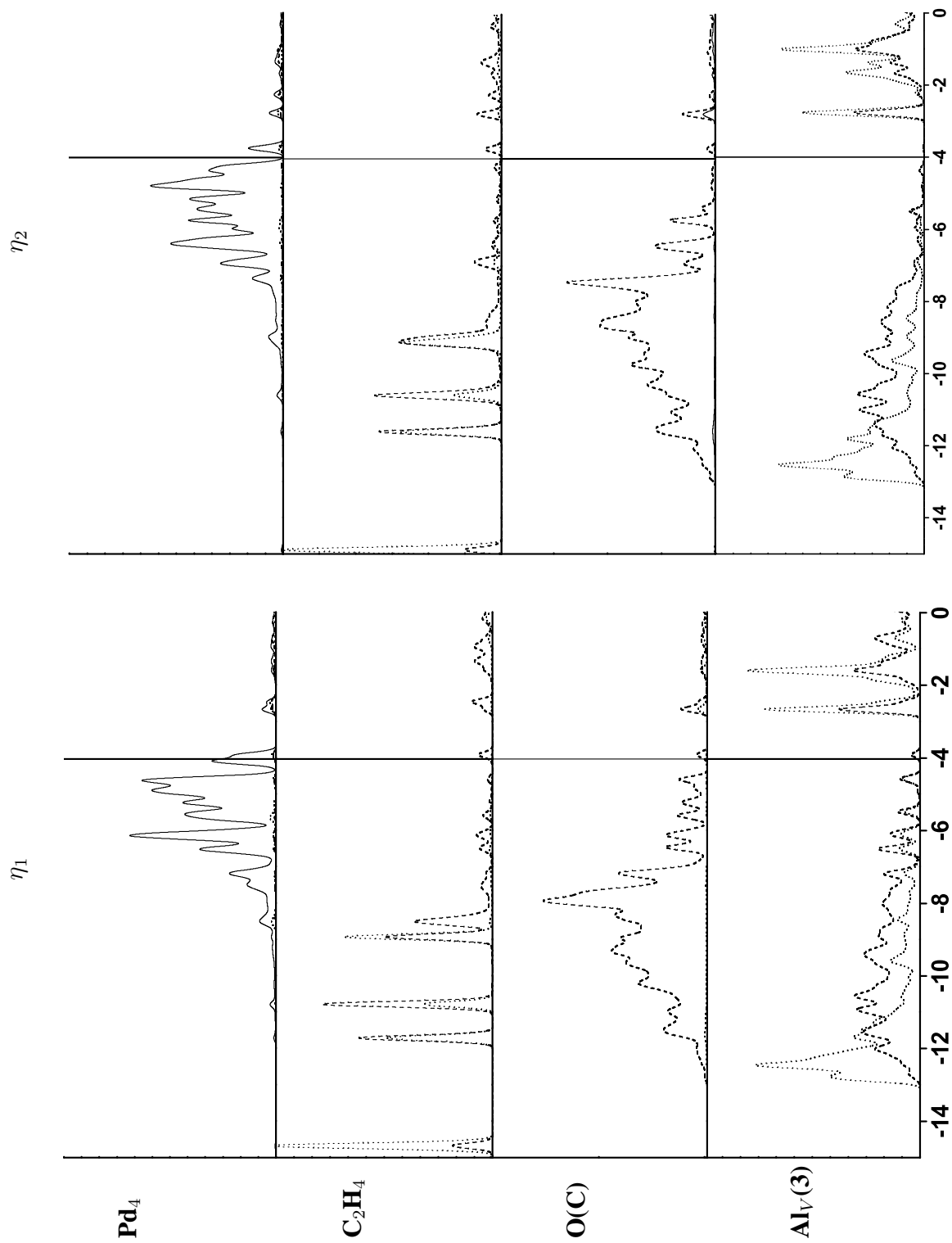


Figure 7.18: DOS projected on relevant atoms of the CO/Pd₄/Al₂O₃(100) systems. Dotted line: s states. Dashed: p. Solid: d.

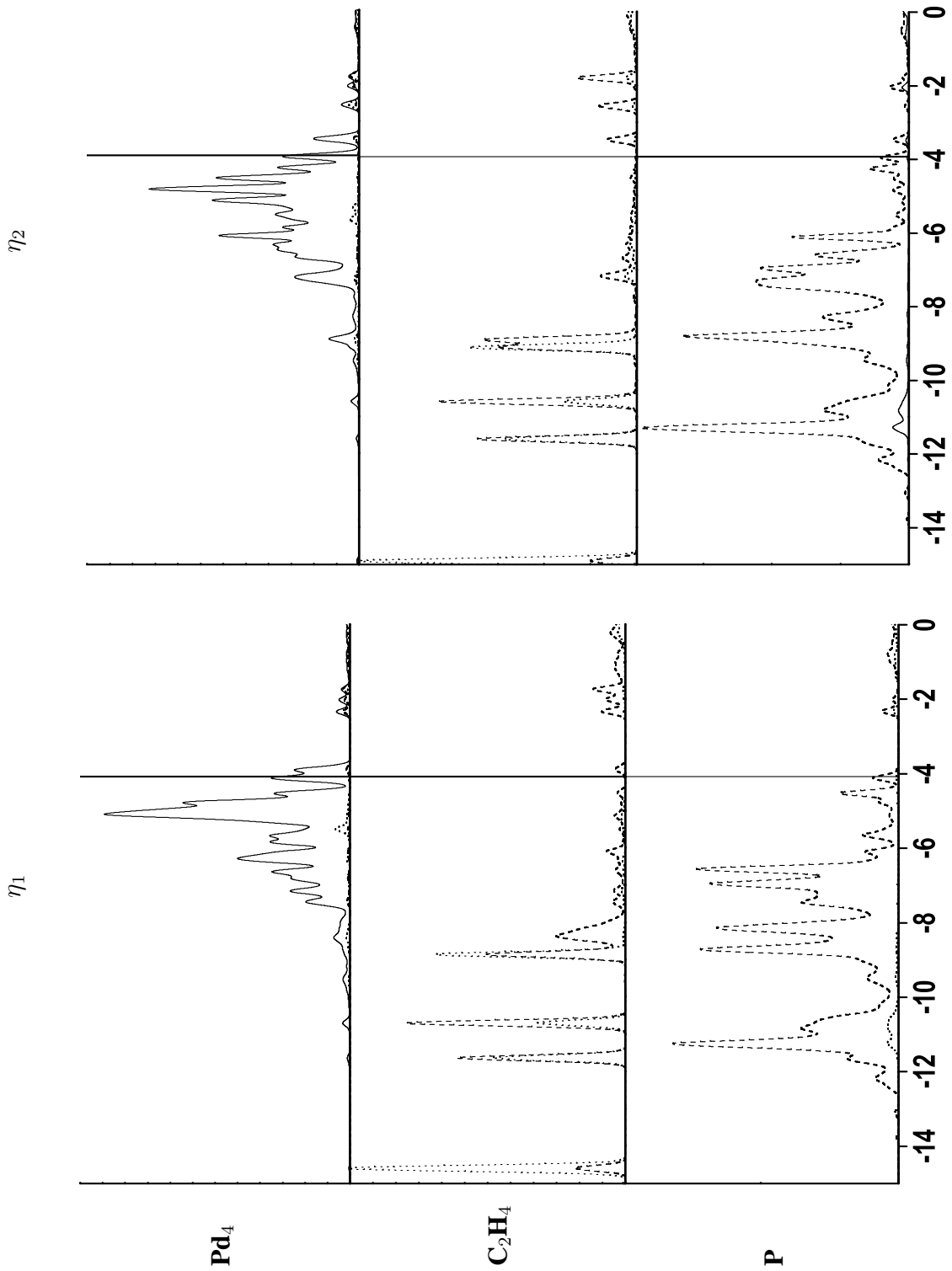


Figure 7.19: DOS projected on relevant atoms of the CO/Pd₄/Al₂O₃(110) systems. Dotted line: s states. Dashed: p. Solid: d.

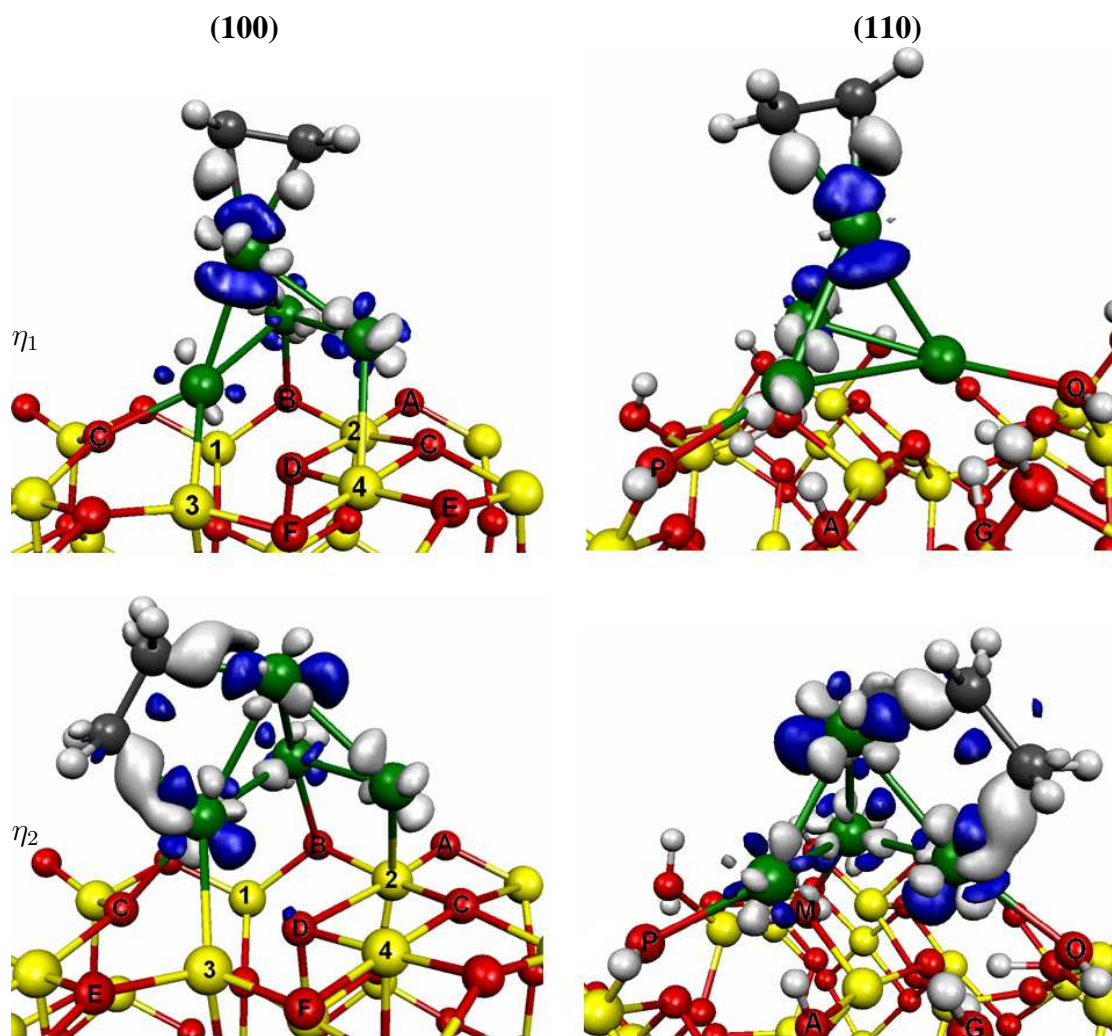


Figure 7.20: Electron density difference diagrams between Electron density difference diagrams between $C_2H_4/Pd_4/Al_2O_3$, Pd_4/Al_2O_3 and C_2H_4 for $C_2H_4/Pd_4/Al_2O_3(100)$ and $C_2H_4/Pd_4/Al_2O_3(110)$ systems. Pd atoms in green, O in red and Al in yellow. White lobes: electron increase regions. Blue lobes: electron depletion regions.

7.5 Conclusions

In this chapter, we have analyzed the adsorption of carbon monoxide and ethene molecules on free and supported Pd₄ aggregates on the (100) and hydrated (110) γ -alumina surfaces. Due to its size, in order to enhance its interaction with a ligand, the Pd₄ cluster can easily deform and modify its interaction with the oxide substrate giving rise to strong deformation energies. We have clearly seen that Pd₄-ligand interactions increase as the coordination of the cluster with the adsorbate increases. However, the contribution to adsorption energetics from substrate deformation energies often counterbalances the interaction with the ligand.

Some conclusions about size and support effects can be drawn from results obtained in section 7.3. Firstly, the comparison between our results for gas phase Pd tetramers and infinite Pd surfaces reported in the literature have shown that adsorption energies tend to increase in the free Pd particle. This is the consequence of a reduction in the Pauli repulsion in 4 electron interactions for low coordinated metal particles. Secondly, the comparison between results for gas phase tetramers and supported Pd clusters revealed that the support can change qualitative and quantitative trends in complexation. The close inspection of structural parameters, the decomposition of adsorption energies in interaction and deformation contributions and the quantum chemical analysis revealed that there is a strong influence of the metal-support interface in the resulting adsorption energy. The adsorption of CO molecules induces a weakening of the cluster Pd-Pd bonds and a strengthening of the interaction among Pd atoms with surface oxygen sites. Moreover, we found a strong trans effect for the η_2 coordination of CO. These results clearly show that supported Pd₄ clusters are chemical species with unique properties different from those of either free Pd₄, infinite Pd surfaces or surface oxide systems. Finally, the adsorption of ethene molecules revealed that metal-to-ligand backdonation induces a strengthening of Pd-Pd bonds and a weakening of the metal-support interface. The adsorption of ethene in free and Pd₄/Al₂O₃(110) clusters are more favorable in the η_1 coordination. According to recent results in the literature [24], π coordinated ethene can be found on small Pd crystallites. Moreover, theoretical studies on the adsorption of this molecule on Pt surfaces suggested that this mode of interaction is more favorable for sites with a coordination below 7 [17]. Therefore, it will be interesting to see how these trends are affected by the size of supported Pd clusters.

Our results point out that the two surfaces of the γ -Al₂O₃ support behave differently upon adsorption of an incoming ligand. Indeed, Pd-ligand interactions involve electrons at the Pd₄- γ -Al₂O₃(100) interface, whereas the Pd₄-Al₂O₃(110) interface is less perturbed by the presence of an adsorbate. In the former surface, this effect can result in Pd clusters strongly interacting with the oxide as seen in low metal coverage Pd monomers, Pd dimers and linear trimers presented in chapter 6. It is interesting to

note that we ruled out the nucleation of Pd trimers in the (100) surface due to the strong deformation induced to the oxide. However, this deformation can be stabilized by the CO ligand as our results put forward. Therefore, experimentalists should be careful when using CO for the characterization studies of very small supported Pd clusters.

Finally, our results have put forward another interesting surface effect. The stability of CO adsorbed molecules increases in the $\eta_1 < \eta_2 < \eta_3$ order in isolated Pd₄, infinite Pd(111) and supported Pd₄ clusters. However, the adsorption mode of C₂H₄ is strongly dependent on the coordination number of Pd and can switch from η_1 (π), on isolated Pd₄ and Pd₄/ γ -Al₂O₃(110) clusters, to η_2 (di- σ) on infinite Pd surfaces and supported Pd₄/ γ -Al₂O₃(100) clusters due to a strong metal-support interaction. This result may have a great influence on the reactivity in hydrogenation of olefins.

Chapitre 8

Recherches en cours et perspectives

D'après les travaux de la référence [16] des voies de synthèse chimique permettent d'obtenir des catalyseurs avec des nano-agrégats de Pd hyperdispersés de taille d'environ 7 Å. Pour des telles tailles, les particules de Pd sont constituées de 10 à 20 atomes selon de modèles géométriques simples couplés à l'EXAFS. Ces tailles sont compatibles avec une simulation quantique. Elles constituent le point de recouvrement entre les tailles de particules utilisées en catalyse et celles accessibles par le calcul. Les petites particules ayant une plus forte interaction avec la support que les grands agrégats, le contrôle de l'interaction métal-support permet, pour le cas des petites particules, une meilleure calibration des propriétés du catalyseur dans le domaine des fortes dispersions.

Nos travaux s'orientent actuellement sur des propriétés des agrégats Pd₁₃ supportés dans le but d'obtenir un modèle encore plus proche des catalyseurs hétérogènes caractérisés dans la référence [16]. La comparaison de ce modèle avec les résultats obtenus pour l'agrégat Pd₄ supporté fournira à terme des données sur l'effet taille dans ces systèmes. Pour la construction d'un tel modèle il a été nécessaire, dans un premier temps, de déterminer la morphologie de Pd₁₃ en phase gaz. Une fois que ce problème a été résolu, nous avons cherché les sites d'adsorption les plus stables de l'agrégat sur les surfaces de l'alumine. Dans ce qui suit, nous allons montrer l'état actuel de ces travaux de recherche. Grâce aux premiers résultats obtenus sur la morphologie de Pd₁₃ en phase gaz et supporté sur la surface (100).

Les agrégats Pd₁₃ en phase gaz

Il existe peu d'études sur les agrégats de Pd de cette taille. La plus part d'entre eux utilisent des isomères de Pd₁₃ en symétrie icosaédrique ou cubo-octaédrique par analogie aux plus petits agrégats qui ont des structures très symétriques. Il est difficile de savoir lequel de ces deux conformères est le plus stable car les résultats varient beaucoup en fonction des méthodes de calcul [97, 112, 113]. D'après nos calculs (tableau 8.1 et figure 8.1) et une publication où une recherche exhaustive par dynamique moléculaire sur l'espace conformationnel de plusieurs agrégats métalliques à 13 atomes [114] a été menée, il existe une morphologie qui est plus stable que l'icosaèdre ou le cubo-octaèdre. Cette structure consiste en deux couches d'atomes de Pd, l'une contenant 7 atomes disposés en un hexagone avec un atome au centre et, l'autre, 6 atomes disposés dans un arrangement triangulaire. Ceci est en fait un cubo-octaèdre tronqué dont 3 atomes ont été placés sur les faces (100) (figure 8.1a). Nous y ferons référence par le terme *bi-couche*.

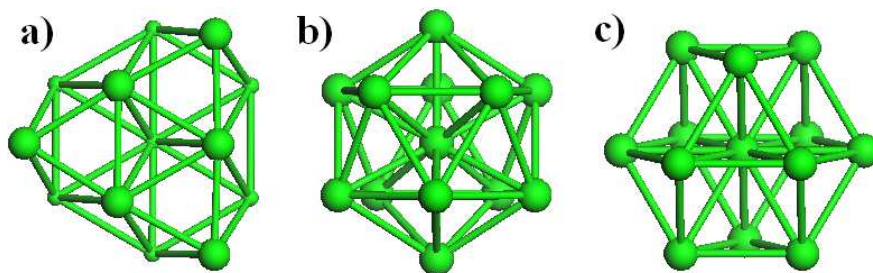


FIG. 8.1 – Structure des agrégats Pd₁₃ : a) bi-couche, b) icosaèdre et c) cubo-octaèdre.

	bi-couche	icosaèdre	cubo-octaèdre
ΔE (eV)	0.00	0.16	0.81
μ_B /atome	0.31	0.61	0.46
N Pd-Pd	36	42	41
d(Pd-Pd) (Å)	2.63-2.76	2.76	2.70

TAB. 8.1 – Énergie relative, moment magnétique, nombre de liaisons Pd-Pd et distance Pd-Pd des agrégats Pd₁₃.

Il y a 42 et 41 paires de distances Pd-Pd à l'intérieure des agrégats icosaèdre et cubo-octaèdre respectivement. La bi-couche en possède seulement 36. Alors que les deux premières structures sont plus compactes, la dernière est la plus stable. D'après l'étude menée sur plusieurs agrégats M₁₃ [114], la structure finale de ces agrégats est le résultat d'un équilibre entre la maximisation de l'interaction électron-noyau et la minimisation de la répulsion biélectronique. Pour les premiers éléments de la série des métaux de transition, la structure en icosaèdre est la plus stable tandis que, pour les derniers éléments de la série, comme le Pd, la structure en bi-couche est favorisée

car elle minimise mieux la répulsion électron-électron. En effet, la couche d du Pd est presque pleine, et donc la répulsion de Pauli joue un rôle important dans la structure de Pd₁₃, la structure en bi-couche étant le meilleur compromis.

Finalement, la détermination de l'état fondamental des agrégats M₁₃ est un problème difficile car ce sont des systèmes avec de hauts moments magnétiques [113], ce qui rend la convergence des cycles SCF une tâche laborieuse. Les résultats que nous avons obtenu pour le moment magnétique de ces agrégats est en accord avec la publication [114].

Les agrégats Pd₁₃ supportés

Nous avons adsorbé les agrégats Pd₁₃ présentés dans la figure 8.1 sur la surface (100). Nous avons échantillonné plusieurs sites d'adsorption autour de sites préférentiels de l'agrégat Pd₄. Les résultats sont exposés dans la figure 8.2 et tableau 8.2. Nous les avons classés selon la structure du départ.

	bi-couche	icosaèdre	cubo-octaèdre*
ΔE (eV)	0.00	0.66	0.36
Eads	-2.69	-2.03	-2.38
μ_B /atome	0.31	0.66	0.46
$\bar{d}(\text{Pd-Al})(\text{\AA})$	2.64	2.39	2.66
$\bar{d}(\text{Pd-O})(\text{\AA})$	2.26	2.20	2.24

TAB. 8.2 – Distances Pd-surface, énergie relative, énergie d'adsorption calculée par rapport à la bi-couche en phase gaz et moment magnétique des agrégats Pd₁₃/γ-Al₂O₃(100). *La structure optimisée n'a plus rien en comun avec un cubo-octaèdre.

La structure de la bi-couche est très peu déformée par l'interaction avec la surface. En revanche, le cubo-octaèdre se transforme en une structure similaire à la bi-couche avec 8 atomes dans le premier plan proche de la surface, et 5 atomes au dessus. Le cubo-ocatédre n'est donc pas une forme stable en interaction avec le support d'alumine. En ce qui concerne l'icosaèdre, une des ses faces s'ouvre en contact avec la surface mais les couches supérieures de l'agrégat sont peu déformées. Un atome de Pd développe une interaction forte avec deux oxygènes et un aluminium, et deux atomes montrent une interaction plus faible avec un oxygène.

Il faut noter que le moment magnétique des agrégats est très peu influencé par l'interaction avec la surface. En revanche, la stabilité relative entre les agrégats est fortement modifiée après adsorption. La bi-couche développe une interface et une adhésion plus marquée et l'écart énergétique entre l'icosaèdre et la bi-couche est accentuée. Le résultat de l'optimisation de géométrie pour l'adsorption du cubo-octaèdre sur la

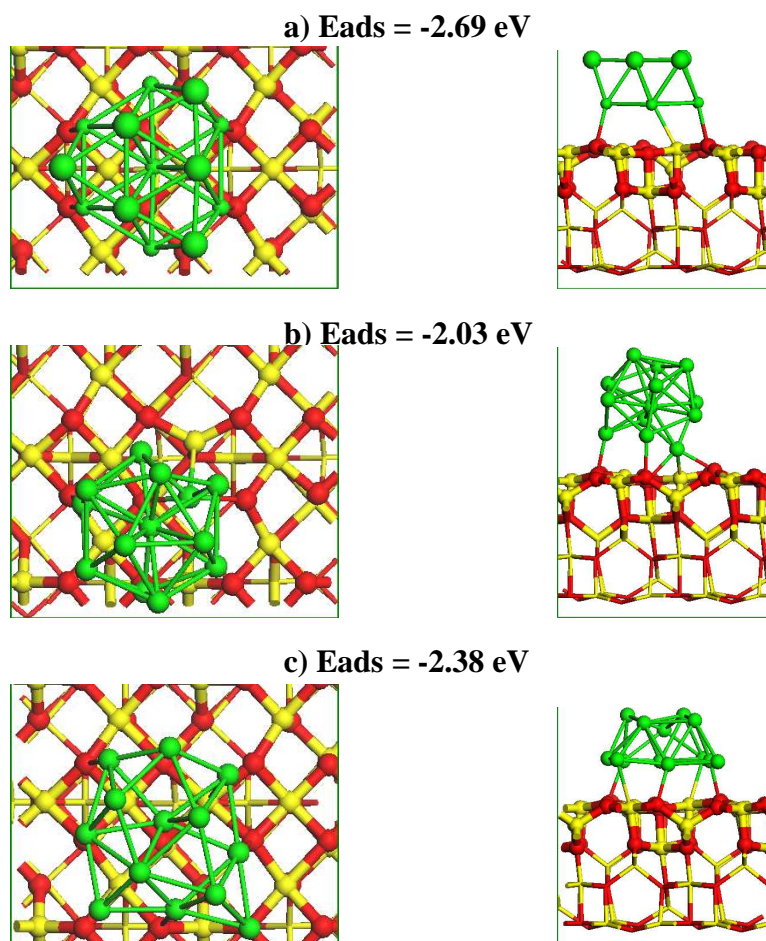


FIG. 8.2 – Vue (2x1) de la structure des agrégats Pd_{13} supportés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$: a) bi-couche, b) icosaèdre et c) cubo-octaèdre. Boules rouges : O, boules jaunes : Al, boules vertes : Pd. Les énergies d'adsorption sont calculées par rapport à la bi-couche.

surface suggère que le cubo-octaèdre supporté est encore plus instable. Ce résultat explique l'énergie d'adsorption calculée pour cet isomère. Elle est plus favorable que celle de l'icosaèdre du fait que la structure initiale se transforme dans un isomère proche de la bi-couche. En revanche, elle est moins favorable que celle de la bi-couche en raison du prix payé par la déformation de la structure de l'agrégat. Cette variation de l'écart énergétique entre les différents conformères est susceptible d'évoluer différemment dans la surface hydratée. Pour ce qui est des distances Pd-surface, elles sont similaires à celles obtenues pour les autres agrégats dans le chapitre précédent.

Perspectives

Ces résultats ont fourni le conformère le plus stable de $\text{Pd}_{13}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$. Cette structure constitue un premier modèle de catalyseur hétérogène Pd/alumine- γ plus proche de l'expérience.

L'adsorption de Pd_{13} sur la surface (110) hydratée sera également abordée. Ces résultats nous permettront de voir l'effet induit par l'hydroxylation des surfaces sur l'écart énergétique entre les différents structures $\text{Pd}_{13}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ possibles. En fin, l'adsorption du CO sur ce système fournira des renseignements supplémentaires sur les propriétés électroniques d'agrégats de Pd_{13} et l'effet de l'hydroxylation sur la réactivité des surfaces de l'alumine. Finalement, les modèles Pd_{13} /alumine pourront servir à des études des processus réactionnels tels que l'hydrogénation des oléfines ou des cycles aromatiques.

Conclusion

Nous avons étudié l'interaction d'une phase métallique de Pd sur un modèle d'alumine- γ . Nos résultats permettent d'établir un lien entre la nature du support et son hydroxylation sur la morphologie, nucléation et réactivité de la phase métallique supportée. En outre, ce travail fournit des pistes pour la construction de modèles réalistes de catalyseurs métalliques supportés.

L'étude de l'interaction d'un atome de Pd sur les surfaces de l'alumine nous a renseigné, dans un premier temps, sur la nature de la liaison métal-surface et sur la manière dont celle-ci se voit affectée par l'hydratation des surfaces. De plus, la construction de surfaces d'énergie potentielle permet d'étudier la diffusion du Pd sur l'alumine. Ceci fournit un nouvel éclairage sur le processus de nucléation de la phase métallique supportée que nous avons complété avec une série de calculs sur des agrégats Pd_n $1 \leq n \leq 5$. Nous avons finalement obtenu une vision sur la cinétique et la thermodynamique de la nucléation et l'influence de l'hydratation et du taux de recouvrement en métal sur celle-ci. Des résultats obtenus il apparaît que le processus de croissance des métaux supportés est indépendant du taux de recouvrement en métal sur la surface hydratée. En revanche, sur les surfaces hydratées, la diffusion des atomes adsorbés est plus difficile ce qui contribue à la dispersion des nano-agrégats supportés. Pour la surface (100) non hydratée, les agrégats se trouvent dans un régime à forte interaction avec le support à très faible taux de recouvrement en métal. Dans ce régime, le processus de nucléation devient donc favorisé sur la surface (110) hydraté. Au fur et mesure que la taille des agrégats augmente, le renforcement des liaisons métal-métal contribue à l'affaiblissement de l'interaction métal-support et à la diminution de la déformation de l'oxyde. De façon analogue, à plus fort taux de recouvrement en métal, des phénomènes de frustration mécanique dans l'oxyde contribuent à affaiblir l'interaction métal-support. L'adsorption de films de Pd en pseudo-épitaxie sur les surfaces étudiées permet une estimation de la morphologie des particules supportées macroscopiques. D'après nos résultats, les particules de Pd ont une morphologie similaire dans les deux surfaces.

Pour étudier les propriétés électroniques et réactives de l'agrégat Pd_4 , l'adsorption

des molécules monoxyde de carbone et d'éthylène ont été choisies. La comparaison entre nos résultats pour Pd₄ isolé et ceux rapportés dans la littérature pour des surfaces de Pd infinies nous a permis d'établir un lien entre la taille de cet agrégat et sa réactivité. En effet, la diminution de la coordination des atomes de Pd contribue au renforcement des interactions de ceux-ci avec un ligand. Cela s'explique par une diminution de la répulsion de Pauli dans les interactions à quatre électrons entre le métal et le ligand et par un renforcement de la rétrodonation dans les orbitales anti-liantes. Dans le cas du CO, cela contribue à une augmentation des énergies d'adsorption alors que, pour l'éthylène, on observe surtout que le mode d'interaction π ou η_1 devient plus favorable que le mode di- σ ou η_2 . Ces tendances se voient fortement modifiées dans le cas de Pd₄ supporté car le système Pd₄/ γ -Al₂O₃ n'est pas une extension de l'agrégat en phase gaz mais un composé chimique complètement différent. L'adsorption de CO sur les agrégats supportés induit un affaiblissement des liaisons Pd-Pd et un renforcement des liaisons Pd-surface et, dans le cas du Pd/₄ γ -Al₂O₃(100), cela peut faire basculer l'agrégat dans le régime de forte interaction métal-surface/forte déformation du système décrit plus haut. Dans le cas de l'éthylène, nous observons la tendance opposée : les liaisons Pd-Pd sont moins perturbées par le ligand et l'interface métal-support affaiblie. Cela suggère que, pour une particule métallique de petite taille, le mode d'interaction d'une phase métallique avec un support et sa morphologie peuvent se voir fortement modifiés en interaction avec une molécule ou en présence d'un gaz. Il est donc nécessaire d'être prudent lors de la caractérisation des nano-agrégats hyperdispersés avec le CO.

En ce qui concerne les tendances thermodynamiques, les énergies d'adsorption du CO et de l'éthylène sur les agrégats supportés sont le résultat d'un compromis entre effets antagonistes : d'un côté, le renforcement de l'interaction métal-ligand et, de l'autre côté, la déformation des surfaces et du ligand. Nous avons observé que les électrons du support, surtout dans le cas de la surface (100), participent à la création des liaisons métal-ligand mais cela se fait au prix d'une forte déformation du substrat métal-oxyde.

Finalement, nous avons amorcé une étude sur les agrégats Pd₁₃ supportés. Ce travail fournira, à terme, un modèle plus réaliste sur les catalyseurs hétérogènes Pd/ γ -Al₂O₃ qui pourra être employé pour une amélioration des connaissances sur l'effet de taille, de la morphologie des particules supportées et pour l'étude des mécanismes réactionnels. L'approche des travaux exposés dans ce rapport pourra être généralisée à d'autres métaux (Ni, Pt, Ir, Cu, etc) et supports d'oxyde (MgO, TiO₂, etc).

Bibliographie

- [1] L. Farkas, P. Gado, et P. E. Werner. *Mater. Res. Bull.*, **12**, 1213, (1977).
- [2] G. G. Christoph, C. E. Corbato, D. A. Hofmann, et R. T. Tettenhorst. *Clays and Clay Miner.*, **27**, 81, (1979).
- [3] P. Euzen, P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, J. L. Le Loarer, J. P. Jolivet, et C. Froidefond. *Handbook of Porous Solids*, volume 3, chapitre 4. Wiley-VCH, Weinheim, (2002).
- [4] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, et H. Toulhoat. *J. Catal.*, **226**, 54, (2004).
- [5] C. Pecharromán, I. Sobrados, J. E. Iglesias, T. Gonzáles-Carreno, et J. Sanz. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6160, (1999).
- [6] M. H. Lee, C. F. Cheng, V. Heine, et J. Klinowski. *Chem. Phys. Lett.*, **265**, 673, (1997).
- [7] B. C. Lippens et J. H. de Boer. *Acta Crystallogr.*, **17**, 1312, (1964).
- [8] X. Krokidis, P. Raybaud, A. E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen, et H. Toulhoat. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5121, (2001).
- [9] M. Digne. *Des hydroxydes d'aluminium aux propriétés chimiques de l'alumine γ et catalyse : une étude théorique ab initio*. Thèse de doctorat, ENS-Lyon et IFP, Lyon, (2003).
- [10] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, et H. Toulhoat. *J. Catal.*, **211**, 1, (2002).
- [11] P. Notier, P. Fourre, A. B. Mohammed Saad, et J. C. Lavalley. *App. Catal.*, **61**, 141, (1990).
- [12] H. Knözinger et P. Ratnasamy. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **17**, 31, (1978).
- [13] G. Busca, V. Lorenzelli, V. Sánchez Escribano, et R. Guidetti. *J. Catal.*, **131**, 167, (1991).
- [14] P. L. J. Gunter et J. W. H. Niemantsverdriet. *Catal. Science Rev. Engineering*, **39**, 77, (1997).
- [15] G. Kresse, M. Schmid, E. Napetschnig, M. Shishkin, L. Köhler, et P. Varga. *Science*, **308**, 1440, (2005).

- [16] M. Benkhaled. *Réactivité des nanoparticules supportées en hydrogénation : rôle de la densité surfacique des particules*. Thèse de doctorat, IFP et Univ. de Poitiers, Poitiers, France, (2004).
- [17] J.-F. Paul et P. Sautet. *J. Phys. Chem.*, **98**, 10906, (1994).
- [18] A. Corma, M. A. Martin, et J. Pérez-Pariente. *Surf. Sci.*, **136**, L31, (1984).
- [19] E. K. Parks, B. H. Weiller, P. S. Bechthold, W. F. Hoffman, G. C. Nieman, L. G. Pobo, et S. J. Riley. *J. Chem. Phys.*, **88**, 1622, (1988).
- [20] A. U. Frenkel, C. W. Hills, et R. G. Nuzzo. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 12599, (2001).
- [21] C. R. Henry, C. Chapon, et C. Goyhenex. *Surf. Sci.*, **272**, 283, (1992).
- [22] P. Chou et A. Vannice. *J. Catal.*, **104**, 17, (1987).
- [23] J. P. Boitiaux, J. Cosyns, et S. Vasudevan. *Appl. Catal.*, **6**, 41, (1983).
- [24] Sh. Shaikhutdinov, M. Heemeier, M. Bäumer, T. Lear, D. Lennon, R. J. Oldman, S. D. Jackson, et H.-J. Freund. *J. Catal.*, **200**, 330, (2001).
- [25] A. M. Argo, J. F. Odzak, F. S. Lai, et B. C. Gates. *Nature*, **415**, 623, (2002).
- [26] J. R. B. Gomes, F. Illas, N. C. Hernández, A. Márquez, et J. F. Sanz. *Phys. Rev. B*, **65**, 125414, (2002).
- [27] J. R. B. Gomes, Z. Lodziana, et F. Illas. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6411, (2003).
- [28] Z. Lodziana et J. K. Nørskov. *Surf. Sci.*, **518**, L577, (2002).
- [29] K. Højrup Hansen, T. Worren, S. Stempel, E. Laegsgaard, M. Bäumer, H. J. Freund, F. Besenbacher, et I. Stensgaard. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4120, (1999).
- [30] A. M. Márquez et J. F. Sanz. *Appl. Surf. Sci.*, **238**, 82, (2003).
- [31] D. R. Jennison et A. Bogicevic. *Surf. Sci.*, **464**, 108, (2000).
- [32] A. Bogicevic et D. R. Jennison. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 4050, (1999).
- [33] A. E Mattsson et D. R. Jennison. *Surf. Sci.*, **520**, L611, (2002).
- [34] M. Heemeier, M. Frank, J. Libuda, K. Wolter, H. Kuhlenbeck, M. Bäumer, et H. J. Freund. *Catal. Lett.*, **68**, 19, (2000).
- [35] J. Libuda, M. Frank, A. Sandell, S. Andersson, P. A. Bruhwiler, M. Bäumer, N. Martensson, et H. J. Freund. *Surf. Sci.*, **384**, 106, (1997).
- [36] S. A. Chambers, T. Droubay, D. R. Jennison, et T. R. Mattsson. *Science*, **297**, 827, (2002).
- [37] C. L. Pieck, C. R. Vera, E. M. Peirotti, et J. C. Yori. *Appl. Catal. A*, **226**, 281, (2002).
- [38] D. Ciuparu et L. Pfefferle. *Appl. Catal.*, **209**, 415, (2001).
- [39] C. R. Henry. *Cryst. Res. Technol.*, **33**, 1119, (1998).
- [40] C. R. Henry. *Prog. Surf. Sci.*, **80**, 92, (2005).

- [41] E. Gillet, M. H. El Yakhloufi, J. P. Disalvo, et F. Ben Abdelouahab. *Surf. Sci.*, **419**, 216, (1999).
- [42] B. Ealet, M. H. El Yakhloufi, E. Gillet, et M. Ricci. *Thin Solid Films*, **250**, 92, (1994).
- [43] N. Cruz Hernández et J. Fernandez Sanz. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 12111, (2001).
- [44] J. F. Sanz et N. C. Hernández. *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 016104, (2005).
- [45] W. Vervisch, C. Mottet, et J. Goniakowski. *Phys. Rev. B*, **65**, 245411, (2002).
- [46] A. Eichler. *Phys. Rev. B*, **68**, 205408, (2003).
- [47] P. Hohenberg et W. Khon. *Phys. Rev. B*, **136**, 864, (1964).
- [48] W. Khon et L. J. Sham. *Phys. Rev. A*, **140**, 1133, (1964).
- [49] J. P. Perdew, J. A. Cevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, et C. Fiolhais. *Phys. Rev. B*, **46**, 6671, (1992).
- [50] J. P. Perdew et Y. Wang. *Phys. Rev. B*, **45**, 13244, (1992).
- [51] N. W. Ashcroft et N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Hold Saunder, Philadelphia, (1976).
- [52] H.J. Monkhorst et J.D. Pack. *Phys. Rev. B.*, **13**, 5188, (1976).
- [53] X. Gonze et F. Finocchi. *Phys. Scr.*, **T109**, 40, (2004).
- [54] P. E. Blöch. *Phys. Rev. B*, **50**, 17953, (1994).
- [55] G. Kresse et J. Furthmüller. *Phys. Rev. B*, **54**, 11169, (1996).
- [56] L. Verlet. *Phys. Rev.*, **159**, 98, (1967).
- [57] S. Nosé. *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, **103**, 1, (1991).
- [58] G. Kresse et J. Furthmüller. *Computat. Mat. Sci.*, **6**, 15, (1996).
- [59] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, et J. D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.*, **64**(4), 1045, (1992).
- [60] C. Wolverton et K. C. Hass. *Phys. Rev. B*, **63**, 24102, (2000).
- [61] G. Paglia, A. L. Rohl, C. E. Buckley, et J. D. Gale. *Phys. Rev. B*, **71**, 224115, (2005).
- [62] M. R. Gallas et G. J. Permarini. *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2917, (1994).
- [63] M. C. Valero, P. Raybaud, et P. Sautet. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 1759, (2006).
- [64] J. M. Mc Hale, A. Aroux, A. J. Perrota, et A. Navrotsky. *Science*, **277**, 288, (1997).
- [65] J. M. Mc Hale, A. Navrotsky, et A. J. Perrota. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 603, (1997).
- [66] G. Ertl, H. Knözinger, et J. Weitkamp. *The Handbook of Heterogeneous Catalysis*, volume 3. Wiley-VCH, Weinheim, (1997).

- [67] D. Guillaume, S. Gautier, F. Alario, et J. M. Devès. *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP*, **54**, 537, (1999).
- [68] C. R. Henry. *Surf. Sci. Rep.*, **31**, 231, (1998).
- [69] C. Arrouvel, M. Breysse, H. Toulhoat, et P. Raybaud. *J. Catal.*, **232**, 161, (2005).
- [70] A. M. Márquez et J. F. Sanz. *Appl. Surf. Sci.*, **238**, 82, (2003).
- [71] J. R. B. Gomes, F. Illas, N. Cruz Hernández, J. F. Sanz, A. Wander, et N. M. Harrison. *J. Chem. Phys.*, **116**, 1684, (2002).
- [72] J. R. B. Gomes, F. Illas, et B. Silvi. *Chem. Phys. Lett.*, **388**, 132, (2004).
- [73] V. Shapovalov et T.N. Truong. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9859, (2000).
- [74] K. C. Hass, W. F. Schneider, A. Curioni, et W. Andreoni. *Science*, **282**, 265, (1998).
- [75] G. Kresse et J. Joubert. *Phys. Rev. B*, **59**, 1758, (1999).
- [76] G. Pacchioni. *Surf. Sci.*, **520**, 3, (2002).
- [77] W. Koch et M. C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, Weinheim, (2000).
- [78] A. E. Mattsson et W. Kohn. *J. Chem. Phys.*, **115**, 3441, (2001).
- [79] W. H. Press, S. A. Teukolsky, et W. T. Vetterling. *Numerical recipes in C. The art of scientific computing*. Cambridge University Press, Cambridge, 2 edition, (1992).
- [80] S. W. Petersen, J. Waser, et H. A Levy. *Acta Crystallogr.*, **6**, 661, (1953).
- [81] K. L. Komarek, M. Ettenbert, et E. Miller. *Met. Trans*, **2**, 1173, (1971).
- [82] K. Schubert, H. Breimer, R. Gohle, H. L. Lukas, H. G. Meissner, et E. Stolz. *Naturwissenschaften*, **45**, 360, (1958).
- [83] P. Hänggi, P. Talkner, et M. Borkovec. *Rev. Mod. Phys.*, **62**, 251, (1990).
- [84] P. A. Redhead. *Vacuum*, **12**, 203, (1962).
- [85] R. C. Baetzold et G. A. Somorjai. *J. Catal.*, **45**, 94, (1976).
- [86] K. Sun, J. Liu, N. Nag, et N. D. Browning. *Catal. Lett.*, **84**, 193, (2002).
- [87] L. Giordano, C. Di Valentin J. Goniakowski, et G. Pacchioni. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 096105, (2004).
- [88] A. Dedieu. *Chem. Rev.*, **100**, 543, (2000).
- [89] D. Dai et K. Balasubramanian. *J. Chem. Phys.*, **103**, 648, (1995).
- [90] C. Xiao, S. Krüger, T. Belling, M. Mayer, et N. Rösch. *Int. J. Quantum Chem*, **74**, 405, (1999).
- [91] P. Pyykkö. *Chem. Rev.*, **88**, 563, (1988).
- [92] G. Valerio et H. Toulhoat. *J. Phys. Chem.*, **100**, 10827, (1996).

- [93] D. R. Lide, editeur. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, FL, 76 edition, (1995).
- [94] F. W. C. Boswell. Proc. Phys. Soc., **A64**, 465, (1951).
- [95] J. Goniakowska et C. Mottet. J. Cryst. Growth, **275**, 29, (2005).
- [96] L. Giordano, C. Di Valentin, J. Goniakowski, et G. Pacchioni. Phys. Rev. Lett., **92**, 096105, (2004).
- [97] I. Efremenko. J. Mol. Catal., **173**, 19, (2001).
- [98] L. Xu, G. Henkelman, C. T. Campbell, et H. Jónsson. Phys. Rev. Lett., **95**, 146103, (2005).
- [99] C. Noguera. *Physics and chemistry at oxide surfaces*. Cambridge University Press, New York, (1996).
- [100] W. L. Winterbottom. Acta Metall., **15**, 303, (1967).
- [101] H. Dropsch et M. Baerns. Appl. Catal. A, **158**, 163, (1997).
- [102] D. Loffreda, D. Simon, et P. Sautet. Surf. Sci., **425**, 68, (1999).
- [103] M. K. Rose, T. Mitsui, J. Dunphy, A. Borg, D. F. Ogletree, M. Salmeron, et P. Sautet. Surf. Sci., **512**, 48, (2002).
- [104] P. Sautet, M. K. Rose, J. C. Dunphy, S. Behler, et M. Salmeron. Surf. Sci., **453**, 25, (2000).
- [105] F. Delbecq et P. Sautet. Phys. Rev. B, **59**, 5142, (1999).
- [106] Q. Ge et M. Neurock. Chem. Phys. Lett., **358**, 377, (2002).
- [107] F. Mittendorfer, C. Thomazeau, P. Raybaud, et H. Toulhoat. J. Phys. Chem. B, **107**, 12287, (2003).
- [108] J.-S. Filhol, D. Simon, et P. Sautet. J. Phys. Chem. B, **2003**, 1604, (107).
- [109] E. Krebs. *Effets d'orientation des surfaces de Palladium sur les propriétés électroniques et sur l'adsorption (CO, acétylène, éthylène, butènes) : modélisation moléculaire ab initio*. Rapport de dea, Univ. P & M Curie, Paris, (2005).
- [110] C. Binet, A. Jadi, et J. C. Lavalley. J. Chim. Phys., **86**, 451, (1989).
- [111] R. Hoffmann. Rev. Mod. Phys., **60**, 601, (1988).
- [112] N. Watari et S. Ohnishi. Phys. Rev. B, **58**, 1665, (1998).
- [113] B. V. Reddy, S. N. Khanna, et B. I. Dunlap. Phys. Rev. Lett., **70**, 3323, (1993).
- [114] C. M. Chang et M. Y. Chou. Phys. Rev. Lett., **93**, 133401, (2004).