

Table des matières

Table des matières	7
Table des figures	11
Liste des tableaux	19
Introduction générale	25
1 Synthèse de nanoparticules	31
1.1 Méthodes de synthèse	31
1.1.1 Méthodes de synthèse chimique ou synthèse colloïdale	31
1.1.2 Méthodes de synthèse physique	34
1.1.3 Méthodes de biosynthèse	35
1.2 Synthèse colloïdale de nanoparticules de ruthénium, rhénium et cobalt	36
1.2.1 Ruthénium	36
1.2.2 Rhénium	37
1.2.3 Cobalt	38
1.3 Conclusion de chapitre	39
2 Méthodes et aspects théoriques	45
2.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	45
2.1.1 Théorèmes fondateurs	45
2.1.2 Potentiel d'échange et de corrélation	47
2.1.3 Ondes planes et ondes planes augmentées	50
2.1.4 Pseudopotentiels ultra-doux (Ultrasoft pseudopotentials : USPP)	53
2.2 Aspect prédictif dans les matériaux et en catalyse	54
2.2.1 Principe de Sabatier	55
2.2.2 Modèle de la bande d	61
2.2.3 Nombre de coordination généralisé	66
2.2.4 Crystal Orbital Hamilton Population (COHP)	69
2.3 Composition de surface : thermodynamique <i>ab initio</i>	71
2.3.1 Théorie de la thermodynamique <i>ab initio</i>	71
2.3.2 Exemples d'utilisation de la thermodynamique <i>ab initio</i>	73
2.4 Autres méthodes et modèles	77

2.5	Stratégies de calcul pour les nanoparticules	77
2.5.1	Modélisation à différentes échelles	77
2.5.2	Détails computationnels	80
2.6	Conclusion de chapitre	84
3	Morphologie des nanoparticules métalliques	89
3.1	Effets de forme et de taille	90
3.1.1	Nanoparticules basées sur les empilements cristallins compacts.	90
3.1.2	Théorème et constructions de Wulff	93
3.1.3	Effets de taille	96
3.2	<i>Polyhedra</i>	99
3.2.1	Utilité et utilisation	99
3.2.2	Construction mathématique des clusters "bottom-up"	102
3.2.3	Construction mathématique des nanoparticules "top-down"	109
3.3	Théorie RDF	113
3.3.1	Diffusion de rayons X aux grands angles	113
3.3.2	Calculs théoriques	114
3.3.3	Quelques cas d'école	116
3.4	Optimisation de géométrie par méthodes Monte Carlo et Monte Carlo inversé	124
3.4.1	Théorie de la méthode Monte Carlo	125
3.4.2	Monte Carlo inversé	129
3.4.3	Exemples avec <i>polyhedra</i>	131
3.5	Morphologie des nanoparticules étudiées	137
3.5.1	Cluster M ₅₅ hcp	137
3.5.2	Cluster M ₅₅ MD	137
3.5.3	Coordination des ligands	138
3.6	Perspectives	139
3.7	Conclusion de chapitre	140
4	Structure électronique de nanoparticules et relations avec leur chimie de surface	145
4.1	Structure électronique et morphologie de petits clusters métalliques	146
4.1.1	Nombres magiques géométriques	146
4.1.2	Nombres magiques électroniques	148
4.1.3	Règles de Wade et Mingos	150
4.2	pDOS/COHP vs orbitales moléculaires	151
4.2.1	Exemple du monoxyde de carbone	151
4.2.2	Exemple d'un complexe moléculaire : Ru ₄ H ₄ (C ₆ H ₆) ₄	152
4.2.3	Clusters métalliques de rhénium et ruthénium	155
4.3	d-band center de clusters métalliques	161
4.3.1	Influence du cœur métallique	161
4.3.2	Relation avec les énergies d'adsorption	162

4.4	Nombre de coordination vs d-band center pour la corrélation avec les énergies d'adsorption	164
4.4.1	Ru ₅₅ MD	164
4.4.2	Re ₅₅ hcp	165
4.4.3	Ru ₅₅ hcp	166
4.5	Perspectives	168
4.6	Conclusion de chapitre	168
5	Coordination de ligands	173
5.1	Adsorption d'une molécule de H ₂ ou CO	173
5.1.1	Influence de la forme du cœur métallique sur l'adsorption de H ₂ et CO	174
5.1.2	Influence du type de métal sur l'adsorption de H ₂ et CO	177
5.1.3	Multicarbonyles	183
5.2	Influence du taux de couverture à 0 K et 0 bar	184
5.2.1	Adsorption de H ₂	184
5.2.2	Adsorption de CO.	186
5.3	Influence des espèces de surface sur la morphologie du cœur	187
5.3.1	Adsorption de H ₂ sur les allotropes de Ru ₅₅	188
5.3.2	Comparaisons entre allotropes hydrogénés	194
5.4	Influence de la composition de surface sur l'adsorption d'autres espèces	198
5.4.1	Adsorption de diphenylphosphine (dppb) sur une nanoparticule hydrogénée	198
5.4.2	Effet de l'hydrogène sur l'adsorption et l'activation d'isopropylamine sur Ru(001) et Ru ₅₅ hcp	201
5.5	Perspectives	209
5.6	Conclusion de chapitre	210
6	Nanoparticules en catalyse - Exemple de la synthèse de Fischer-Tropsch	215
6.1	Co-adsorption de H ₂ et CO à 0 K, 0 bar	216
6.1.1	Structures et énergies d'adsorption	216
6.1.2	Signature électronique de la co-adsorption	219
6.2	Influence de la température et de la pression - Thermodynamique <i>ab initio</i>	221
6.2.1	Adsorption d'hydrogène	221
6.2.2	Adsorption de monoxyde de carbone	223
6.2.3	Co-adsorption H ₂ /CO	225
6.3	Dissociation de CO et croissance de la chaîne carbonée	229
6.3.1	Données bibliographiques	229
6.3.2	Présence de carbures à la surface du catalyseur	232
6.4	Perspectives	237
6.5	Conclusion de chapitre	238
Conclusion générale		243
Bibliographie		247

Index	273
A Tables de coordinations et d'énergie d'adsorption pour les taux de couverture importants	281
A.1 Adsorption de H ₂ ou CO sur des nanoparticules de ruthénium	281
A.1.1 Adsorption de H ₂ sur Ru ₅₅ cubo.	281
A.1.2 Adsorption de H ₂ sur Ru ₅₅ hcp.	282
A.1.3 Adsorption de H ₂ sur Ru ₅₅ MD.	283
A.1.4 Adsorption de H ₂ sur Ru ₅₅ ico.	284
A.1.5 Adsorption de H ₂ sur Ru ₅₇ hcp.	285
A.1.6 Adsorption de CO sur Ru ₅₅ hcp	286
A.2 Adsorption de H ₂ ou CO sur des nanoparticules de rhénium	287
A.2.1 Adsorption de H ₂	287
A.2.2 Adsorption de CO	288
A.3 Co-adsorption de H ₂ et CO	289
A.3.1 Sur Ru ₅₅ hcp	289
A.3.2 Sur Re ₅₅ hcp	290
B Implémentation des outils d'analyse	293
B.1 Présentation des librairies libf904QC	293
B.2 Présentation des programmes de chimie théorique utilisant ces librairies	294
C Utilisation de <i>aithermo</i>	297
C.1 Adsorption d'un seul type de ligand	297
C.2 Co-adsorption de deux ligands	300
D Paramètres RDF et RMC	305
D.1 Optimisation des paramètres des profils RDF	305
D.2 Paramètres pour le Monte Carlo inversé	306

Table des figures

1.1	Illustration des modes de synthèses « bottom-up » et « top-down »	32
1.2	Dispositif expérimental pour une analyse de diffraction d'ions-électrons piégés.	34
1.3	Image TEM et image HRTEM de nanoparticules de ruthénium.	36
1.4	Image TEM de nanoparticules de rhénium.	37
1.5	Image TEM et HREM de nanoparticules de cobalt fcc.	38
1.6	« Synthèse de nanoparticules », résumé graphique.	39
2.1	Principe de fonctionnement du logiciel LOBSTER.	52
2.2	Pseudopotentiels.	53
2.3	Illustration du principe de Sabatier : courbe en volcan.	55
2.4	Illustration de la relation de Br{\o}nsted-Evans-Polanyi.	56
2.5	Activité catalytique expérimentale de différents métaux de transition.	57
2.6	Relation linéaire de type BEP entre énergie d'activation théorique pour la dissociation de N ₂ et énergie d'adsorption dissociative théorique de N ₂	57
2.7	Courbes en volcan.	59
2.8	Activité expérimentale des catalyseurs de type sulfure de métaux de transition en fonction de l'énergie de liaison E _{MS}	60
2.9	Activité des catalyseurs en fonction de l'énergie de liaison.	60
2.10	Densités d'état projetées pour un métal et un ligand lors de l'adsorption de celui-ci. . .	62
2.11	Représentation schématique de l'interaction d'un ligand avec (a) la bande s et (b) avec la bande d d'un métal de transition.	62
2.12	Evolution de la densité d'états projetée d'un système métal-ligand.	62
2.13	Energie d'interaction entre l'oxygène et le palladium en fonction de valeur du d-band center du palladium.	63
2.14	Orbitales d effectives (d _σ , d _π et d _δ).	64
2.15	Cartographies colorées représentant le d-band center par site.	65
2.16	Construction de la cartographie colorée du d-band center par addition des contributions par sites η , μ , μ_3 et μ_4	65
2.17	Coordination maximale dans un empilement fcc.	66
2.18	Comparaison entre valeurs du (a) nombre de coordination cn et (b) nombre de coordination généralisé \overline{CN} sur une surface fcc (111) et sur un octaèdre tronqué M ₂₀₁	67
2.19	Cavité sur fcc (111) par retrait de cinq atomes.	68

2.20	Modélisation des méthodes expérimentales employées pour obtenir des surfaces de Pt(111) défectueuses.	69
2.21	Evolution de l'énergie d'adsorption en fonction du nombre de coordination généralisé et du d-band center.	69
2.22	Exemples d'utilisation de LOBSTER.	71
2.23	Thermodynamique <i>ab initio</i> sur surfaces.	73
2.24	Evolution de l'énergie libre en fonction de la température pour l'adsorption de H sur Ru (001).	74
2.25	Diagramme de phase (T, p_{H_2}) pour l'adsorption de H ₂ sur Pt(111) et Pt(100).	75
2.26	Diagramme de phase (T, p_{H_2}) pour l'adsorption de H ₂ sur Pt ₁₃ / γ -Al ₂ O ₃	76
2.27	Diagramme de phase en fonction de p_{CO} et p_{O_2} pour l'adsorption de CO et O ₂ sur RuO ₂ (110).	76
2.28	Géométrie d'une surface de ruthénium hcp (001) dans la cellule permettant sa réplication périodique.	78
2.29	Etat de transition pour la dissociation de CO sur la surface Ru(10 $\bar{1}$ 5).	78
2.30	Cluster modèle Ru ₅₅ hcp dans sa cellule unitaire pour un calcul VASP.	79
2.31	Evolution de l'énergie en fonction du paramètre de maille <i>a</i> pour le rhénium hcp.	80
2.32	Evolution de l'énergie d'adsorption de CO en fonction du remplissage de la bande d pour différentes surfaces métalliques fcc (111).	81
2.33	« Méthodes et aspects théoriques », résumé graphique.	85
3.1	Empilements cristallins compacts AB et ABC.	90
3.2	Maille élémentaire hcp.	91
3.3	Maille élémentaire fcc.	91
3.4	Icosaèdre et octaèdre.	92
3.5	Octaèdre, octaèdre tronqué, cuboctaèdre	93
3.6	Icosaèdre, icosaèdre tronqué, icosidodécaèdre.	93
3.7	Exemple de γ -plot à 2D.	94
3.8	Illustration de nanoparticules d'or expérimentales.	95
3.9	Construction de Wulff pour des nanoparticules de fer.	96
3.10	Construction de Wulff d'une nanoparticule de ruthénium hcp.	96
3.11	Evolution du rapport surface sur volume d'un cuboctaèdre de ruthénium en fonction de la taille de la nanoparticule.	97
3.12	Activité catalytique de nanoparticules d'or pour l'oxydation de CO.	98
3.13	Evolution qualitative de l'écart énergétique entre bande de valence et bande de conduction quand la taille des nanoparticules diminue.	99
3.14	Tétraèdre et double tétraèdre générés par <i>polyhedra</i>	99
3.15	Décaèdre à base pentagonale, décaèdre d'Ino et décaèdre de Marks générés par <i>polyhedra</i>	100
3.16	Octaèdre régulier, octaèdre tronqué et cuboctaèdre générés par <i>polyhedra</i>	100
3.17	Icosaèdre régulier, icosaèdre tronqué et icosidodécaèdre générés par <i>polyhedra</i>	100
3.18	Empilements cristallins implémentés dans <i>polyhedra</i>	101
3.19	Ellipsoïdes de révolutions générés par <i>polyhedra</i>	101

3.20 Nanoparticule étoilée générée par <i>polyhedra</i>	102
3.21 Structure de couches de l'octaèdre à 44 atomes.	102
3.22 Construction de l'octaèdre minimal par rotation et réflexion.	103
3.23 Indices des atomes générateurs de l'octaèdre à deux couches dans le référentiels de l'octaèdre.	103
3.24 Construction de l'octaèdre à deux couches par rotation et réflexion.	103
3.25 Construction de l'icosaèdre à partir du double tétraèdre.	104
3.26 Tétraèdre irrégulier pour la construction de l'icosaèdre.	104
3.27 Solides de Platon.	105
3.28 Icosaèdre et ses troncatures.	106
3.29 Fullerène C_{60} , enveloppe de l'icosaèdre faiblement tronqué.	107
3.30 Octaèdre et ses troncatures.	107
3.31 Décaèdre à base pentagonale, décaèdre d'Ino et décaèdre de Marks.	108
3.32 Ruthénium hcp avec zones défectueuses fcc.	110
3.33 Nanobâtonnêts de section hexagonale et carrée.	112
3.34 Nanoparticule cœur-coquille.	112
3.35 Profil RDF expérimental d'un morceau de matériau massif LaB_6	114
3.36 Profil RDF théorique brut d'une nanoparticule de ruthénium hcp 2.4 nm.	115
3.37 Profil RDF théorique de Ru_6 octaédrique.	116
3.38 Comparaison de profils RDF théoriques d'une sphère fcc, d'une sphère hcp et d'un icosaèdre.	117
3.39 Distances standard dans un empilement AB ou ABC.	118
3.40 Comparaison de profils RDF théoriques d'un nanobâtonnet hcp, d'un ellipsoïde hcp et d'un plateau hcp.	119
3.41 Géométrie correspondant au dédoublement du deuxième pic du massif 5 à 9.7 Å.	120
3.42 Comparaison de profils RDF théoriques d'une sphère hcp (~2nm) non hydrogénée et hydrogénée.	121
3.43 Profil RDF théorique d'un cluster Ru_{55} hcp avec espèces adsorbées à la surface.	121
3.44 Profil RDF expérimental de nanoparticules de ruthénium hcp stabilisées par 0.5 équivalent de HDA.	122
3.45 Profil RDF théorique d'une nanoparticule sphérique de ruthénium hcp 2.4 nm.	123
3.46 Profil RDF théorique d'une nanoparticule de ruthénium ellipsoïdale hcp.	124
3.47 Représentation schématique de l'algorithme Metropolis à température fixée.	127
3.48 Déformation de la surface d'énergie dans le processus de basin hopping.	128
3.49 Modèle de nanoparticules de ruthénium de 2 nm sur laquelle sont adsorbés des thiols obtenu par Monte Carlo inversé.	129
3.50 Opérateurs de modification de géométrie dans une procédure Monte Carlo.	133
3.51 (a) Nanoparticule Ru_{147} de référence et (b) profil RDF théorique associé.	134
3.52 RMC sur un cuboctaèdre.	135
3.53 Résultats RMC.	135
3.54 RMC sur un icosaèdre.	136
3.55 Modèle M_{55}hcp et sites spéciaux à sa surface.	137

3.56 Modèle M ₅₅ MD et sites spéciaux à sa surface.	138
3.57 « Morphologie des nanoparticules métalliques », résumé graphique.	141
4.1 Spectre de masse de clusters Na _n et structures de couches électroniques puis géométriques régissant la géométrie du cluster.	146
4.2 Polyèdres n=2 (13 atomes), n=3 (55 atomes), n=4 (147 atomes) pour (a) le cuboctaèdre et (b) l'icosaèdre.	147
4.3 Diagramme d'orbitales moléculaires du super-atome Ag ₁₃	148
4.4 Spectre de masse de clusters de sodium et structure électronique associée à Na ₄₀	149
4.5 (a) Cluster Al ₁₃ et (b) sa configuration électronique dans le modèle du super-atome.	150
4.6 Géométrie de Ru ₄ H ₄ (C ₆ H ₆) ₄ optimisée au niveau DFT.	151
4.7 Diagramme d'orbitales moléculaires de valence de CO.	151
4.8 pCOHP et pDOS pour CO, associés aux orbitales moléculaires correspondantes.	152
4.9 Diagramme d'orbitales moléculaires de valence de Ru ₄ H ₄ (C ₆ H ₆) ₄	153
4.10 pDOS/pCOHP pour Ru ₄ H ₄ (C ₆ H ₆) ₄	154
4.11 pDOS/pCOHP pour Ru ₅₅	156
4.12 pDOS/pCOHP pour Re ₅₅	157
4.13 pDOS/pCOHP pour Re ₄₄ Ru ₁₁	158
4.14 pDOS/pCOHP pour Ru ₄₄ Re ₁₁	159
4.15 pDOS/pCOHP pour Ru ₂₈ Re ₂₇	160
4.16 Valeurs du d-band center ε_d , en eV, pour Ru ₅₅ hcp, Re ₅₅ hcp et Co ₅₅ hcp.	161
4.17 Evolution de l'énergie d'adsorption de H et CO en fonction de ε_d sur Ru ₅₅ MD.	162
4.18 Evolution de l'énergie d'adsorption de H et CO en fonction de ε_d sur Ru ₅₅ hcp.	163
4.19 Evolution de l'énergie d'adsorption de H et CO en fonction de ε_d sur Re ₅₅ hcp.	164
4.20 Cartographie du nombre de coordination généralisé pour une nanoparticule M ₅₅ MD et M ₅₅ hcp.	164
4.21 Corrélation entre (a) le d-band center ε_d et (b) le nombre de coordination généralisé et les énergies d'adsorption pour l'adsorption de H et de CO sur Ru ₅₅ MD.	165
4.22 Corrélation entre (a) le d-band center ε_d et (b) le nombre de coordination généralisé et les énergies d'adsorption pour l'adsorption de H et de CO sur Re ₅₅ hcp.	166
4.23 Corrélation entre (a) le d-band center ε_d et (b) le nombre de coordination généralisé et les énergies d'adsorption pour l'adsorption de H et de CO sur Ru ₅₅ hcp.	167
4.24 « Structure électronique de nanoparticules et relations avec leur chimie de surface », résumé graphique.	169
5.1 Sites d'adsorption de l'hydrogène étudiés sur Ru ₅₅ hcp.	175
5.2 Sites d'adsorption de l'hydrogène étudiés sur Ru ₅₅ MD.	175
5.3 Sites d'adsorption de CO étudiés sur Ru ₅₅ MD.	176
5.4 Sites d'adsorption de CO étudiés sur Ru ₅₅ hcp.	177
5.5 Sites d'adsorption de l'hydrogène étudiés sur Re ₅₅ hcp.	178
5.6 Sites d'adsorption de CO étudiés sur Re ₅₅ hcp.	180
5.7 Sites d'adsorption de CO étudiés sur Ru ₅₅ hcp.	181

5.8	Détail de la géométrie du site B_4 .	182
5.9	Géométries et énergies d'adsorption pour les multicarbonyles.	183
5.10	Energies d'adsorption en fonction du taux de couverture (à gauche) et en fonction du d-band center ε_d (à droite), pour l'adsorption d'hydrogène (a) et de CO (b).	185
5.11	DOS projetée et profil COHP (a) $\text{Ru}_{55}\text{H}_{70}$ (1.6 ML), (b) $\text{Ru}_{55}\text{H}_{110}$ (2.5 ML) et (c) $\text{Ru}_{55}\text{CO}_{66}$ (1.5 ML).	186
5.12	Clusters de Ru_{55} : (a) sphère hcp, (b) cuboctaèdre, (c) décaèdre de Marks déformé, (d) icosaèdre.	187
5.13	Diagramme de phase pour Ru_{55} hcp avec et sans hydrogène adsorbé.	189
5.14	Ru_{55}hcp 1.6 ML ₁ . Taux d'hydrogénéation le plus stable sous les conditions thermodynamiques standard.	189
5.15	$\text{Ru}_{55}\text{cubo}$ 1.9 ML ₁ . Taux d'hydrogénéation le plus stable sous les conditions thermodynamiques standard.	190
5.16	Diagramme de phase pour Ru_{55} cuboctaédrique avec et sans hydrogène adsorbé.	191
5.17	Diagramme de phase pour Ru_{55} MD avec et sans hydrogène adsorbé.	192
5.18	Ru_{55}MD 1.5 ML ₁ . Taux d'hydrogénéation le plus stable sous les conditions thermodynamiques standard.	192
5.19	Ru_{55}ico 3.9 ML.	193
5.20	Diagramme de phase pour Ru_{55} icosaédrique avec et sans hydrogène adsorbé.	193
5.21	Ru_{55}ico 1.9 ML ₃ . Taux d'hydrogénéation le plus stable sous les conditions thermodynamiques standard.	194
5.22	Diagramme de phase pour les différentes formes de Ru_{55} avec et sans hydrogène adsorbé.	195
5.23	Morphologie du cluster Ru_{57}hcp .	196
5.24	Distances minimale, en Å, entre deux hydrogènes pour (a) Ru_{55}hcp 1.6 ML ₂ et (b) Ru_{57}hcp 1.6 ML ₃ .	196
5.25	dppb-trans et dppb-gauche.	198
5.26	Modes et énergies d'adsorption du dppb sur Ru_{55}hcp et Ru_{55}hcp 1.6 ML.	199
5.27	pDOS/pCOHP pour le dppb adsorbé sur Ru_{55} et Ru_{55} hydrogéné.	200
5.28	Adsorption de l'isopropylamine sur une surface (a) avant activation C-H (composé 1) et (b) après activation C-H (composé 2).	202
5.29	Echange H/D après activation C-H pour l'isopropylamine.	202
5.30	Géométries des composés obtenus par adsorption de l'isopropylamine.	203
5.31	pCOHP pour l'adsorption de l'isopropylamine sur $\text{Ru}(001)$.	204
5.32	pCOHP pour l'adsorption de l'isopropylamine sur $\text{Ru}_{55}\text{H}_{66}$.	206
5.33	pCOHP pour l'adsorption de l'isopropylamine sur Ru_{13} .	207
5.34	« Coordination de ligands », résumé graphique.	211
6.1	Géométries optimisées par DFT des structures considérées pour la co-adsorption H/CO sur Ru_{55} .	218
6.2	Profils pCOHP pour $\text{Ru}_{55}\text{H}_{11}(\text{CO})_n$.	219
6.3	Spectre IR théorique pour l'élongation de CO en fonction du taux de couverture en H et CO.	221

6.4	Diagramme de phase pour l'adsorption d'hydrogène sur Ru ₅₅	222
6.5	Diagramme de phase pour l'adsorption d'hydrogène sur Re ₅₅	222
6.6	Structure la plus stable sous les conditions thermodynamiques standard pour l'adsorption de H à la surface de Re ₅₅	223
6.7	Diagramme de phase pour l'adsorption de CO sur Ru ₅₅	223
6.8	Structure la plus stable sous les conditions thermodynamiques standard pour l'adsorption de CO à la surface de Ru ₅₅	224
6.9	Diagramme de phase pour l'adsorption de CO sur Re ₅₅	224
6.10	Structure la plus stable sous les conditions thermodynamiques standard pour l'adsorption de CO à la surface de Re ₅₅	225
6.11	Diagramme de phase pour la co-adsorption de H ₂ et CO sur Ru ₅₅	226
6.12	Spectre de chromatographie en phase gazeuse obtenu par réaction du norbornène avec de nanoparticules de ruthénium préalablement mise en équilibre avec un mélange gazeux H ₂ /CO.	227
6.13	Diagramme de phase pour la co-adsorption de H ₂ et CO sur Re ₅₅	228
6.14	Dissociation de CO par voie carbure.	229
6.15	Dissociation de CO par voie formyl.	229
6.16	Dissociation de CO par voie hydroxyméthylidyne.	229
6.17	Barrières et énergies de réaction, en eV, pour la dissociation de CO par voie directe, par voie formyl et par voie hydroxyméthylidyne.	231
6.18	Géométries de l'état initial, de l'état de transition et de l'état final pour la dissociation directe de CO sur un site de coordination sextuple de la surface Ru(1121).	231
6.19	Composé I : géométrie de départ du site d'adsorption de H ₂ sur Ru ₅₅ (CO) ₆₆	232
6.20	Déformation de la surface de Ru ₅₅ sous l'effet de la dissociation de CO.	232
6.21	Géométrie de la configuration de CO dissocié la plus stable.	233
6.22	Mécanisme conduisant à l'intermédiaire Ru ₅₅ (CO) ₆₅ (C)(H ₂ O) et énergies associées.	233
6.23	Diagramme de phase pour la co-adsorption de H ₂ et CO sur Ru ₅₅ hcp en prenant en compte l'intermédiaire Ru ₅₅ (CO) ₆₅ (C)(H ₂ O).	234
6.24	Géométrie du carbure de Ru ₅₅ (CO) ₆₅ (C).	235
6.25	Géométrie de Ru ₅ C(CO) ₁₅ , possédant un carbure μ_5 légèrement surélevé par rapport à la surface.	236
6.26	Spectre ¹³ C RMN du monoxyde de carbone adsorbé sur des nanoparticules Ru@PVP (1 nm).	236
6.27	Géométrie du céténylidène.	237
6.28	Adsorption dissociative de H ₂ à côté du céténylidène.	237
6.29	« Nanoparticules en catalyse - Exemple de la synthèse de Fischer-Tropsch », résumé graphique.	239
C.1	Diagramme de phase (<i>T</i> , <i>p</i>) pour l'adsorption de ligands <i>L</i> à la surface d'une nanoparticule.	298
C.2	Diagramme en fonction de la pression, extrait à température fixée.	299
C.3	Diagramme en fonction de la température, extrait à pression fixée.	299

C.4	Diagramme de phase (T, p) pour l'adsorption d'une espèce à la surface d'une nanoparticule (a) sans contribution vibrationnelle et (b) avec.	300
C.5	Diagramme (p_1, p_2) à température constante (ici 450 K) pour la co-adsorption de ligands L_1 et L_2 à la surface d'une nanoparticule.	301
C.6	Diagramme (T_1, T_2) à pression constante (ici 1 bar) pour la co-adsorption de ligands L_1 et L_2 à la surface d'une nanoparticule.	302
C.7	Diagramme extrait du diagramme (T_1, T_2) pour $T_1 = T_2$ à pression constante (ici 1 bar) pour la co-adsorption de ligands L_1 et L_2 à la surface d'une nanoparticule.	303
C.8	Diagramme (T, p_1) pour la co-adsorption de ligands L_1 et L_2 à la surface d'une nanopar- ticule.	303
D.1	Exemple d'output de <i>polyhedra</i> pour l'optimisation des paramètres du profil RDF.	307

Liste des tableaux

3.1	Evolution de la proportion d'atomes de sommet et d'arête en fonction du nombre total d'atome pour l'exemple de nanoparticules icosaédriques.	98
4.1	Exemples de nombres magiques géométriques pour différentes structures.	147
5.1	Energie d'adsorption dissociative (en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) de H_2 pour différents sites de surface sur Ru_{55}hcp et Re_{55}hcp . Les sites de coordination sont reportés sur les figures 5.1 et 5.5.	177
5.2	Energie d'adsorption de CO (en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour différents sites de surface sur Ru_{55}hcp et Re_{55}hcp . Les sites de coordination sont reportés sur les figures 5.4 et 5.6.	179
5.3	Energie d'adsorption de CO (en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour différents sites de surface sur Co_{55}MD	182
5.4	Energie totale des clusters Ru_{55} et énergie relative par rapport au cluster le plus stable Ru_{55}hcp	188
5.5	Récapitulatif des structures les plus stables pour chaque cluster sous les conditions thermodynamiques standard (300 K, 1 bar).	194
5.6	Energie d'adsorption et écart énergétique (en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour les composés 1 et 2 sur les surfaces et clusters de ruthénium considérés.	203
A.1	Taux d'hydrogénéation, modes de coordination des atomes d'hydrogène et énergie totale et d'adsorption par hydrogène pour $\text{Ru}_{55}\text{cuboH}_n$. E_{DFT} est donnée eV et E_{ads} en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	281
A.2	Taux d'hydrogénéation, modes de coordination des atomes d'hydrogène et énergie totale et d'adsorption par hydrogène pour $\text{Ru}_{55}\text{hcpH}_n$. E_{DFT} est donnée eV et E_{ads} en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	282
A.3	Taux d'hydrogénéation, modes de coordination des atomes d'hydrogène et énergie totale et d'adsorption par hydrogène pour $\text{Ru}_{55}\text{MDH}_n$. E_{DFT} est donnée eV et E_{ads} en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	283
A.4	Taux d'hydrogénéation, modes de coordination des atomes d'hydrogène et énergie totale et d'adsorption par hydrogène pour $\text{Ru}_{55}\text{icoH}_n$. E_{DFT} est donnée eV et E_{ads} en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	284
A.5	Taux d'hydrogénéation, modes de coordination des atomes d'hydrogène et énergie totale et d'adsorption par hydrogène pour $\text{Ru}_{57}\text{hcpH}_n$. E_{DFT} est donnée eV et E_{ads} en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	285
A.6	Taux de couverture, modes de coordination de CO et énergie totale et d'adsorption par CO pour $\text{Ru}_{55}\text{hcp}(\text{CO})_n$. E_{DFT} est donnée eV et E_{ads} en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	286
A.7	Taux d'hydrogénéation, modes de coordination des atomes d'hydrogène et énergie totale et d'adsorption par hydrogène pour $\text{Re}_{55}\text{hcpH}_n$. E_{DFT} est donnée eV et E_{ads} en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	287
A.8	Taux de couverture, modes de coordination des CO et énergies totales et d'adsorption par CO pour $\text{Re}_{55}\text{hcp}(\text{CO})_n$. E_{DFT} est donnée eV et E_{ads} en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	288

A.9 Modes de coordination, énergie totale (en eV) et énergie d'adsorption moyenne (en kcal.mol ⁻¹) pour les différentes structures de co-adsorption H/CO sur Ru ₅₅ .	289
A.10 Modes de coordination, énergie totale (en eV) et énergie d'adsorption moyenne (en kcal.mol ⁻¹) pour les différentes structures de co-adsorption H/CO sur Re ₅₅ .	290

Introduction générale

Introduction générale

Brique prééminente des nanosciences et nanotechnologies, les nanoparticules sont, comme indiqué par ce préfixe « nano » (du grec *νᾶνος*, nain), des entités chimiques de petite taille, entre un et quelques centaines de nanomètres. De par cette taille, elles constituent un support de choix pour la recherche sur la miniaturisation technologique, dont les enjeux ont été établis par Feynman, en 1959, dans son discours fondateur « There is plenty of room at the bottom »^[1]. L'une des questions posées à cette occasion était : « *Why cannot we write the entire 24 volumes of the Encyclopedia Britannica on the head of a pin ?* ». Cette question sous-tend deux grandes difficultés techniques : celle d'écrire à l'échelle nanométrique et celle de pouvoir par la suite lire les informations écrites. Ce faisant, Feynman a posé les bases et enjeux des nanosciences, à savoir la manipulation de la matière à l'échelle atomique dans le but de pouvoir transcrire des informations (*écrire*) et le développement d'outils permettant la visualisation et l'analyse à l'échelle nanométrique (*lire*).

Depuis, la recherche scientifique a permis d'avancer en ce sens avec de plus en plus de précision et de contrôle dans les méthodes de synthèse de nanoparticules et par le développement de protocoles et d'instruments d'analyse de la matière à l'échelle nanométrique de plus en plus performants. En parallèle de ces avancées techniques sur la nature et la manipulation des nanostructures, l'intérêt général porté à celles-ci s'est accru avec la mise en évidence de propriétés physiques et/ou chimiques les singularisant des composés moléculaires ou des matériaux massifs. En particulier, l'utilisation de nanoparticules pour la nanocatalyse s'est imposée comme un axe de recherche majeur, grâce à ses vastes possibilités d'applications industrielles. Cependant, les mécanismes sous-jacents à la nanocatalyse sont encore mal compris et largement débattus tant du point de vue expérimental que du point de vue théorique. Plusieurs raisons à cela peuvent être avancées. Dans un premier temps, si précise que soit la synthèse de ces nanoparticules, il n'est pas possible d'obtenir un échantillon parfaitement mono-disperse en termes de taille et de forme, et le contrôle de la structure obtenue à l'échelle d'un atome, mis en avant par Feynman, n'est pas aujourd'hui réalisable. De plus, outre leur structure exacte, d'autres inconnues quant à la chimie des nanoparticules restent à éclaircir. En particulier, lors de la synthèse chimique de nanoparticules, les structures nouvellement formées sont en contact avec différentes espèces chimiques, dont des stabilisants permettant de façoner la morphologie.

De manière générale, la chimie expérimentale dispose d'outils, tels que les spectroscopies RMN (Résonance Magnétique Nucléaire), IR (Infra-Rouge) ou Raman, permettant d'investiguer la coordination des ligands à la surface de nanoparticules. Cependant la diversité morphologique des nanoparticules et le nombre important d'interactions possibles entre les nanoparticules et les différentes espèces chimiques en présence lors de la synthèse ou d'un processus nanocatalytique,

font que les résultats obtenus *via* ces techniques sont parfois difficiles à interpréter. La modélisation de nanoparticules *in silico* peut aider à cette interprétation, mais il faut pour cela que les modèles soient adéquats et représentent au mieux la réalité expérimentale, tant en termes de taille et de morphologie qu'en termes de composition de surface. En effet, pour que les résultats théoriques puissent être corrélés avec les données expérimentales, il faut que le modèle soit cohérent avec les nanoparticules synthétisées. Un modèle pertinent pour des calculs de chimie théorique se doit donc de prendre en compte ces deux aspects. La question posée ici est donc de pouvoir générer un modèle théorique de nanoparticules reproduisant la morphologie expérimentale et dont les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques pourront être calculées et analysées à partir de concepts théoriques.

Pour cela, le premier chapitre s'intéressera aux méthodes expérimentales de synthèse de nanoparticules, avec une attention particulière portée à la synthèse organométallique en conditions douces de nanoparticules de ruthénium ultra-petites, qui seront le fil conducteur de cette thèse.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sera présentée dans le deuxième chapitre, précédant des concepts théoriques d'analyse des propriétés de nanoparticules (principe de Sabatier, d-band center, nombre de coordination, COHP : Crystal Orbital Hamilton Population) ayant pour finalité la rationalisation, voire la prédiction, des propriétés réactionnelles de celles-ci. La méthode de la thermodynamique *ab initio* et les différentes stratégies de calculs pouvant être appliquées aux nanoparticules concluront ce chapitre.

Le troisième chapitre portera, quant à lui, sur la morphologie des nanoparticules et sur la génération de modèles de nanoparticules expérimentales. Un outil permettant de créer les coordonnées de diverses structures, *polyhedra*, sera présenté. L'optimisation de la géométrie de ces modèles pour se rapprocher au plus près des morphologies expérimentales par la méthode du Monte Carlo inversé basé sur les données expérimentales de diffusion de rayons X aux grands angles sera également présentée.

La structure électronique des nanoparticules sera étudiée dans le chapitre 4 en relation avec la liaison chimique en leur sein, par le biais de la pDOS (densité d'états projetée) et du COHP, pour des nanoparticules monométalliques et des alliages. L'adsorption de ligands à la surface de nanoparticules sera corrélée avec un critère électronique (d-band center) et celui-ci sera comparé avec un critère structural (nombre de coordination généralisé).

Dans le chapitre 5, l'adsorption de ligands, tels que le monoxyde de carbone et le dihydrogène sera étudiée. En particulier, l'effet de l'adsorption de dihydrogène, présent dans le milieu réactionnel lors de la synthèse de nanoparticules, sur la forme du cœur métallique sera étudié par le biais de la thermodynamique *ab initio*. Puis l'adsorption d'autres espèces sur un catalyseur hydrogéné sera comparée, du point de vue stérique et du point de vue électronique, à celle sur une nanoparticule nue, pour mettre en évidence différents aspects de l'influence de l'hydrogène de surface.

Enfin, le dernier chapitre permettra d'étudier les nanoparticules métalliques dans le contexte de la synthèse de Fischer-Tropsch et s'intéressera donc à la co-adsorption de H₂ et CO à leur surface. La co-adsorption sera alors étudiée en termes d'énergie d'adsorption, de structure électronique et de signature spectroscopique. La thermodynamique *ab initio* permettra d'établir des diagrammes de phase de co-adsorption, dans le cas de nanoparticules de ruthénium et de rhénium. Sur la base des résultats ainsi obtenus, des hypothèses de départ concernant le mécanisme des premières étapes de la

réaction de Fischer-Tropsch seront proposées, dans des conditions de morphologie et de composition de surface réalistes.

Synthèse de nanoparticules

Chapitre 1

Synthèse de nanoparticules

Les nanoparticules métalliques sont des objets pouvant être composés de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes. Leur taille est grandement variable, allant d'environ un nanomètre pour les nanoparticules qualifiées d'ultra-petites jusqu'à des nanoparticules de l'ordre du micron pour les plus grandes. Les nanoparticules ont également une gamme de forme étendue. Quelle que soit leur taille, elles peuvent adopter des formes diverses allant de clusters polyédraux basés sur des empilements périodiques ou non périodiques, jusqu'à des formes moins régulières avec des zones amorphes pour certains métaux en passant par des formes sphériques ou cubiques d'un empilement compact donné^[2-5]. Malgré toutes ces possibilités de variations, l'un des buts principaux lors de la synthèse de nanoparticules est d'obtenir un échantillon le plus mono-disperse possible, en termes de taille, de forme et de propriétés physico-chimiques. Pour arriver à cela, il existe plusieurs grands types de synthèses, visant à contrôler la taille et la forme des nanoparticules obtenues par des procédés chimiques, physiques, ou, plus marginalement, par contrôle biologique des conditions de synthèse. Ces différents types de synthèse sont décrits dans une première partie, avant que les processus de synthèse colloïdale de nanoparticules ultra-petites (~ 1 nm) de ruthénium, rhénium et cobalt, qui seront la base des modèles présentés dans les chapitres suivants, ne soient détaillés dans la seconde.

1.1 Méthodes de synthèse

1.1.1 Méthodes de synthèse chimique ou synthèse colloïdale

Il existe une grande variété de méthodes de synthèse chimique, ou colloïdale, reposant sur le processus général qu'est la nucléation par agrégation d'atomes métalliques isolés suivie de la croissance à partir d'autres atomes isolés. Ce type d'approche, appelé "bottom-up" (figure 1.1) recouvre la totalité des synthèses par voie chimique mais ne lui est pas exclusif. Les méthodes colloïdales sont généralement moins coûteuses que les synthèses par voie physique et permettent un contrôle étendu des propriétés des nanoparticules. Elles peuvent être séparées en deux grands types : les méthodes par réduction et les méthodes par décomposition. Ces deux méthodes visent à isoler l'atome métallique porté par un précurseur. Cette première étape de décomposition est suivie d'une étape de nucléation pendant laquelle les atomes ainsi obtenus s'assemblent jusqu'à arriver à une

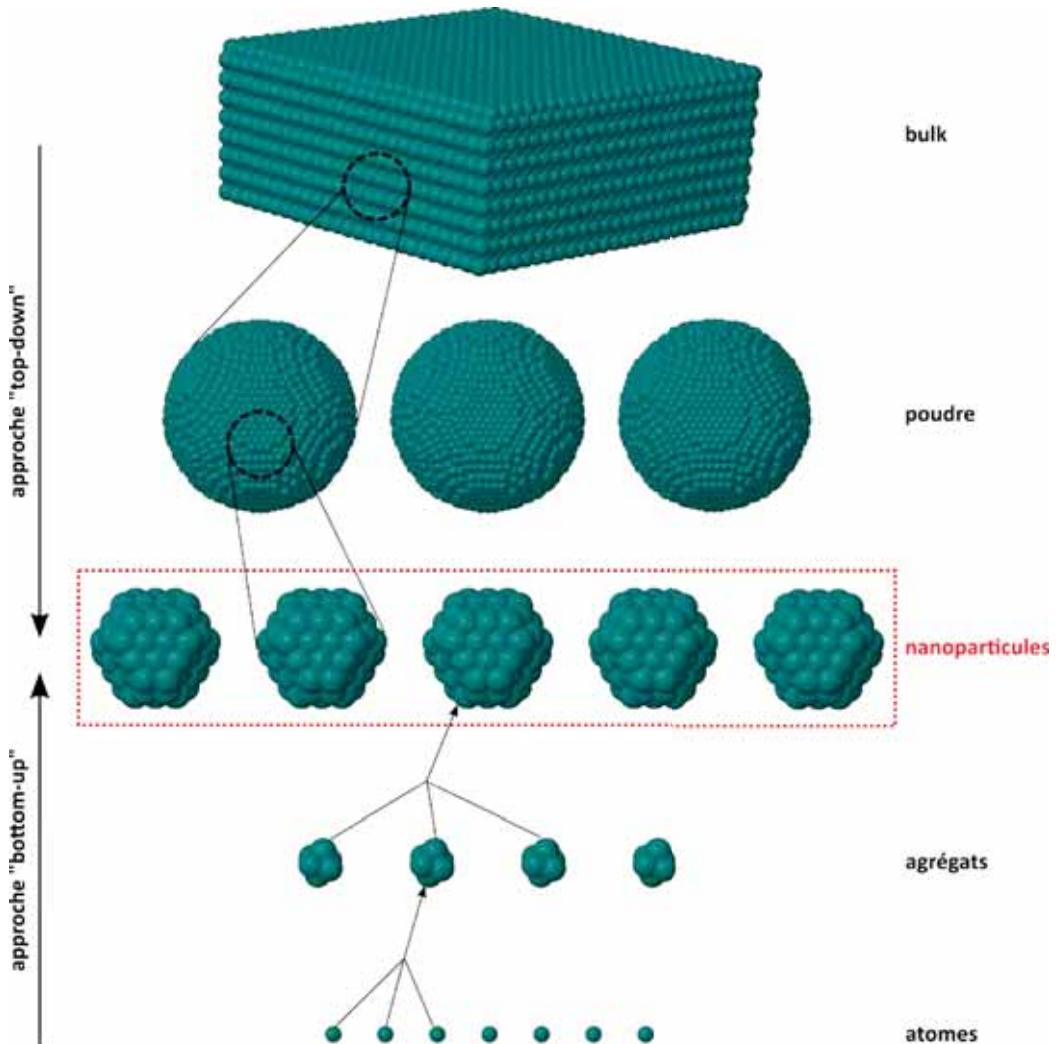


FIGURE 1.1: Illustration des modes de synthèses « bottom-up » et « top-down ».

forme et une taille données, régies par les conditions de synthèse ainsi que l'influence des stabilisants ou du solvant. Les stabilisants sont d'une influence cruciale pour les méthodes de synthèse par voie chimique. En effet, leur rôle principal est d'arrêter la croissance des nanoparticules en bloquant le processus, favorable thermodynamiquement et cinétiquement, qu'est coalescence des agrégats métalliques qui conduirait à la formation d'un matériau cristallin de taille très étendue. La présence de stabilisants permet alors de contenir ce phénomène et d'empêcher l'agrégation au-delà d'une taille donnée. Les stabilisants peuvent exercer un effet stérique, limitant dans l'espace les atomes et agrégats métalliques pouvant former des nanoparticules par coalescence. C'est notamment le cas des matrices poreuses telle que l'alumine^[6], des polymères tel que la polyvinylpyrrolidone (PVP)^[7], ou des micelles^[8]. Les stabilisants peuvent également être des ligands, c'est-à-dire des espèces qui vont se coordonner à la surface des nanoparticules. En conséquence, les ligands ne se contentent pas d'exercer un contrôle stérique sur la croissance des nanoparticules mais appliquent également un contrôle électronique car leur coordination modifie, avec plus ou moins d'impact, la structure électronique de la nanoparticule en formation. En particulier, la force d'interaction entre le ligand et la surface, traduite par l'énergie d'adsorption du ligand, pourra varier d'interaction faible de

type van der Waals à des interactions chimiques fortes pouvant aller jusqu'à l'empoisonnement de la surface. De ce point de vue, le choix du ligand est important car il doit pouvoir stabiliser les nanoparticules sans toutefois les rendre inutilisables par la suite. De plus, l'énergie d'adsorption d'un ligand sur une surface métallique dépend de la facette cristallographique exposée^[9]. De ce fait, l'utilisation de certains ligands favorisera l'adsorption sur une facette donnée participant ainsi au contrôle de la morphologie de la nanoparticule.

Synthèse par réduction. Les premières utilisations de réduction pour synthétiser des nanoparticules remontent au XIX^{ème} siècle, avec notamment la préparation de colloïdes d'or par Faraday en 1857^[10]. Dans ce schéma de synthèse, un sel ou un oxyde métallique, précurseur source d'atomes métalliques, est réduit en phase aqueuse ou organique en présence de surfactants. La réduction du précurseur métallique peut se faire par des alcools^[11], ceux-ci pouvant jouer le rôle de solvant et de réducteur à la fois^[12,13]. Les borohydrures sont des réducteurs puissants et sont donc couramment utilisés pour une réduction efficace de précurseurs métalliques. Il existe de nombreux exemples de synthèses utilisant des borohydrures comme agents réducteurs^[14-16], mais leur inconvénient principal est que la cinétique rapide de la réaction entre borohydrures et précurseurs métalliques rend difficile le contrôle de la taille des nanoparticules synthétisées (variant de 4 à 200 nm). A l'inverse, une base faible comme l'hydrazine^[17] permettra la synthèse de nanoparticules avec un meilleur contrôle : par exemple, autour de 10 nm^[18] ou entre 1.5 et 3.5 nm^[19], mais restera moins répandue, à cause de ses moindres propriétés réductrices. La réduction peut également être électrochimique. Les sels métalliques seront alors réduits à l'anode, libérant les atomes métalliques qui pourront former les agrégats de base des nanoparticules^[20,21]. Ici, outre les stabilisants, la densité de courant utilisée sera un facteur d'ajustement pour le contrôle de la taille des nanoparticules. Cependant ce contrôle est difficile et la dispersion de taille et de forme des nanoparticules obtenues par cette méthode sera souvent grande (entre 1 et 10 nm)^[22-24]. Le principal inconvénient de la synthèse par réduction est l'utilisation de réducteurs puissants, nécessaires pour décomposer le sel métallique, qui peuvent donner naissance à des impuretés dans les nanoparticules synthétisées. La méthode de décomposition de précurseurs organométalliques permet d'éviter, en grande majorité, ce problème.

Synthèse par décomposition. La décomposition de précurseurs dans un solvant permet de séparer l'atome métallique du précurseur de la partie organique sans employer d'agent réducteur. Des températures la plupart du temps inférieures ou égales à 100°C permettent la décomposition du précurseur, ce qui limite tout de même les solvants et ligands stabilisant pouvant être employés. Cependant, cette technique permet un grand contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules. Les agents stabilisants peuvent être des polymères (PVP) ou des ligands se coordonnant à la surface des nanoparticules, comme par exemple des amines (hexadécyamine HDA, oleylamine...) ou des (di)phosphines (1,4-Bis(diphenylphosphino)butane, dppb). La PVP mène à des nanoparticules de petite taille avec une dispersion de taille et de forme réduite (respectivement 6 nm, 2.5 nm ou 2 nm pour la synthèse en présence de méthanol, de dihydrogène ou de monoxyde de carbone)^[25]. On peut également obtenir des nanoparticules ultra-petites (~1 nm), par exemple en utilisant la bétaine comme stabilisant pour le ruthénium^[26,27]. Les ligands amines et phosphines conduisent généralement à des nanoparticules de taille sensiblement supérieure, qui peuvent avoir des formes

variées selon les conditions de synthèse et notamment selon la taille et la concentration du ligand. Par exemple^[28], des nanoparticules de ruthénium de 1.1 nm ont été synthétisées en présence de PVP, alors qu'elles faisaient 1.7 nm pour l'acétate de cellulose. L'utilisation de ligands thiols ou amines donne des nanoparticules plus grandes, autour de 2-3 nm. L'effet de la longueur de la chaîne carbonée des amines et de la concentration de celles-ci sont également mis en évidence : l'hexadécyamine et la dodécyamine, pour des concentrations supérieures à 0.2 équivalents, donnent des formes allongées entre 2 et 3 nm, mais une faible concentration (0.04 eq.) d'hexadécyamine conduira à la synthèse de petites nanoparticules (1 nm), peu cristallines.

1.1.2 Méthodes de synthèse physique

Approches « bottom-up ». Les méthodes par voie physique peuvent elles aussi relever d'une approche "bottom-up" mais certaines consistent en la transformation d'un matériau massif en petite nanoparticules, s'identifiant ainsi à une approche "top-down". Les méthodes physiques de type "bottom-up" sont souvent plus efficaces que les méthodes chimiques du point de vue du contrôle de la taille, mais elles sont plus difficiles à mettre en place et la taille des nanoparticules obtenues est plus grande, allant jusqu'à des tailles de l'ordre du micron, elles sont donc moins utilisées pour la synthèse de nanoparticules. Les nanoparticules obtenues par voies physiques ne sont pas stabilisées par des ligands, étant synthétisées sous vide ou sous atmosphère inerte. Cela permet donc d'obtenir dans nanoparticules sans interaction entre elles, comme pour les synthèses chimiques, et sans interaction avec des espèces de surface, ce qui se rapproche le plus des modèles développés théoriquement. Les méthodes pour obtenir de telles nanoparticules sont basées sur l'évaporation d'atomes métalliques à partir d'un solide massif par trois voies principales : l'évaporation thermique^[29], le bombardement laser^[30] ou le bombardement d'ions d'un gaz inerte^[31]. Les atomes métalliques gazeux ainsi obtenus entrent par la suite en collision et forment des agrégats menant aux nanoparticules. La spectroscopie de masse en temps de vol intégrée au dispositif de synthèse s'impose alors comme l'une des techniques de choix pour l'analyse de ces nanoparticules libres.

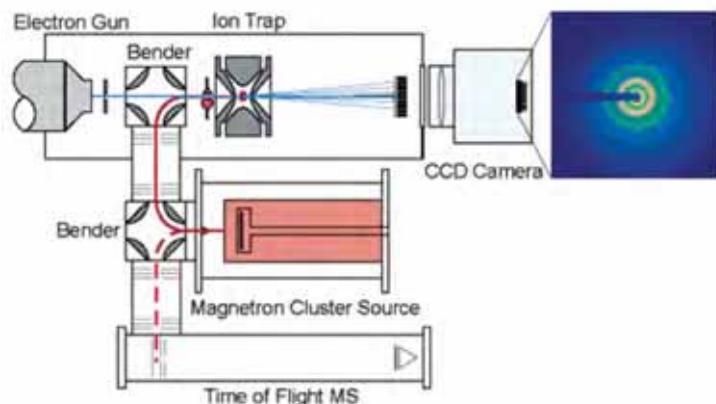


FIGURE 1.2: Dispositif expérimental pour une analyse de diffraction d'ions-électrons piégés (en haut) et de spectroscopie en temps de vol (en bas) à partir de clusters synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron. Image reproduite d'après 32.

Une autre méthode, la synthèse par dépôt de vapeur chimique (CVD), est la méthode physique la

plus utilisée, notamment pour la préparation de nanotubes et repose quant à elle sur l'accumulation d'un précurseur gazeux décomposé sur un substrat. Des clusters métalliques de petite taille (de quelques dizaines d'atomes) peuvent aussi être synthétisés par voie physique, notamment par la pulvérisation cathodique magnétron^[33]. Cette méthode de synthèse de clusters, couplée à des analyses de spectroscopie de masse en temps de vol et à la diffraction d'ions-électrons piégés (TIED : Trapped Ion Electron Diffraction) (figure 1.2) permettent d'assimiler les clusters synthétisés à des clusters modèles optimisés par DFT. Ainsi des clusters ionisés Ag_{55} icosaédriques ont été synthétisés et caractérisés^[32] et la structure compacte de petits clusters anioniques de ruthénium (Ru_{19}^- et Ru_{44}^-) a été mise en évidence^[34].

Approches « top-down ». Plus difficiles à mettre en œuvre, les méthodes "top-down" proposent une autre approche pour obtenir des nanoparticules. Il s'agit ici de réduire la taille d'un matériau massif pour l'amener à la taille nanométrique. La mécanosynthèse et la lithographie sont deux procédés de type "top-down". La première consiste en une réduction mécanique de poudres métalliques pour obtenir des nanoparticules^[35]. Le matériau massif est alors broyé jusqu'à ce que sa taille soit assez réduite. Comme l'on peut s'y attendre, cette méthode conduit à de grandes nanoparticules, de l'ordre du micron, ayant une grande dispersion de taille et de morphologie. La complexité de mise en œuvre ajoutée au manque d'efficacité et au peu de contrôle du résultats en font une méthode peu utilisée. La lithographie quant à elle repose sur la découpe d'un motif de plus en plus réduit dans un matériau massif préalablement déposé sur un substrat. Ici le contrôle de la taille et de la morphologie est plus facile mais la lithographie génère des défauts cristallins causant un manque de régularité dans les structures ainsi synthétisées^[36,37].

1.1.3 Méthodes de biosynthèse

Pour l'instant moins répandue, la synthèse de nanoparticules en milieu aqueux à partir de composés biologiques qui sont utilisés pour réduire les précurseurs métalliques a été introduite pour la première fois en 2002^[38]. Les composés biologiques pouvant servir d'agent réducteur sont variés et peuvent être des extraits de plantes (thé^[39], géranium^[40], aloe vera^[41], citronnelle^[42], etc.) ou d'organismes cellulaires comme des bactéries^[43], des champignons ou des levures^[44]. Le contrôle des nanoparticules obtenues en termes de taille et de composition est très difficile et la synthèse met en jeu des mécanismes encore incompris, expliquant la marginalité de la méthode, mais son originalité et son impact environnemental supposé moindre que les synthèses physico-chimiques appellent à y porter une attention particulière dans le futur.

Cette section sur les méthodes de synthèse biologique est également l'occasion de noter que les nanoparticules ne sont pas une invention humaine et qu'il existe des organismes capables de produire des nanoparticules magnétiques. C'est notamment le cas des bactéries *Magnetospirillum magnetotacticum*^[45], qui produisent de manière intracellulaire des nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4), de gréigite (Fe_3S_4) et de pyrrhotite (Fe_7S_8), d'environ 50 nm de diamètre^[46]. La magnétite permet alors aux bactéries de ressentir le champ magnétique terrestre et de s'orienter par rapport à celui-ci, particularité dont ces bactéries tirent leur nom.

1.2 Synthèse colloïdale de nanoparticules de ruthénium, rhénium et cobalt

Trois métaux sont particulièrement abordés par la suite, le ruthénium ($Z = 44$, $5s^14d^7$), le rhénium ($Z = 75$, $6s^24f^{14}5d^5$) et le cobalt ($Z = 27$, $4s^23d^7$). Si les nanoparticules de ruthénium ont été le principal objet d'étude, des comparaisons avec d'autres constituées de rhénium ou de cobalt ont également été effectuées du point de vue de leurs propriétés structurales, électroniques et/ou thermodynamiques. Les paragraphes suivants présentent les méthodes de synthèse par voie colloïdale employées pour obtenir expérimentalement des nanoparticules de ruthénium, de rhénium et de cobalt, dont la taille est de l'ordre d'un nanomètre, objets qui seront la base des modélisations présentées dans les chapitres suivants.

1.2.1 Ruthénium

Une méthode de synthèse de nanoparticules de ruthénium par décomposition de précurseurs organométalliques a été mise au point dans le groupe de Chaudret et Philippot^[28,47,48] et donne des nanoparticules présentant une faible dispersion en taille, en offrant un contrôle accru des conditions de synthèse. La synthèse et caractérisation de ces nanoparticules fait d'ailleurs l'objet de la thèse de Katrin Pelzer^[47]. Dans celle-ci, la décomposition d'un précurseur organométallique de ruthénium, le Ru(COD)(COT) (COD : 1,5 cyclooctadiène et COT : 1,3,5 cyclooctatriène) sous conditions douces (température ambiante et 3 bar de H₂) a été étudiée en présence de divers ligands stabilisants tels que des alcools, de amines, des thiols, des aminoalcools ou des oxazolines, ou un mélange d'alcool et de THF (THF : tétrahydrofurane). Cependant, la méthode de synthèse donnant les nanoparticules les plus petites, et donc les plus accessibles pour une étude *in silico*, ne met pas en jeu de ligands stabilisants, lesquels sont remplacés par des polymères comme la PVP^[48].

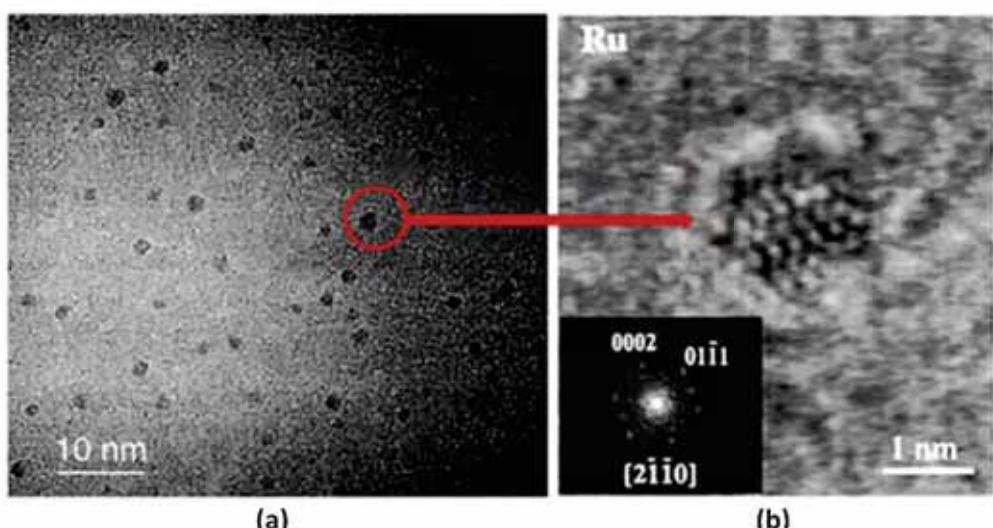


FIGURE 1.3: (a) Image TEM et image HRTEM de nanoparticules de ruthénium synthétisées sous conditions douces en présence de PVP et (b) zoom sur une nanoparticule. Image reproduite d'après 48.

La synthèse de nanoparticules en présence de PVP s'effectue également sous conditions douces,

à partir du Ru(COD)(COT) et il est intéressant de noter que le traitement par l'hydrogène permet d'hydrogénérer les ligands COD et COT du précurseur en cyclooctane, inerte vis à vis du ruthénium, et donc de garantir l'absence de ligands résiduels sur la surface de la nanoparticule formée. Ainsi, les nanoparticules synthétisées par cette méthode ne comporteront sur leur surface que les atomes d'hydrogène provenant du gaz réducteur. La procédure de synthèse correspondante, détaillée dans la référence 28, consiste en l'introduction de 158 mg de Ru(COD)(COT) dans une bouteille Fischer-Porter. Ce précurseur est alors laissé dans le vide pendant 30 minutes avant de recevoir l'ajout de 1g de PVP dans 60mL de THF. Après mélange à température ambiante pendant 30 minutes, la bouteille est mise sous 3 bar de pression de H₂ et laissée à réagir pendant 68h. En résulte un précipité noir, qui est alors séché sous vide avant d'être redissous dans 30mL de méthanol. La solution est par la suite filtrée et on y ajoute 30 mL de pentane menant à un nouveau précipité marron foncé qui sera filtré, rincé au pentane et séché sous vide pour donner une poudre de nanoparticules de ruthénium à 7.61 % de fraction massique. La caractérisation des nanoparticules obtenues par microscopie électronique à haute résolution (HREM : high resolution electron microscopy), microscopie électronique en transmission (TEM : transmission electron microscopy) et diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS : wide-angle X-ray scattering) détermine alors que la taille moyenne est de 1.1 nm et que les nanoparticules ont une structure cristalline avec un empilement hexagonal compact correspondant à celui du ruthénium massif (figure 1.3).

1.2.2 Rhénium

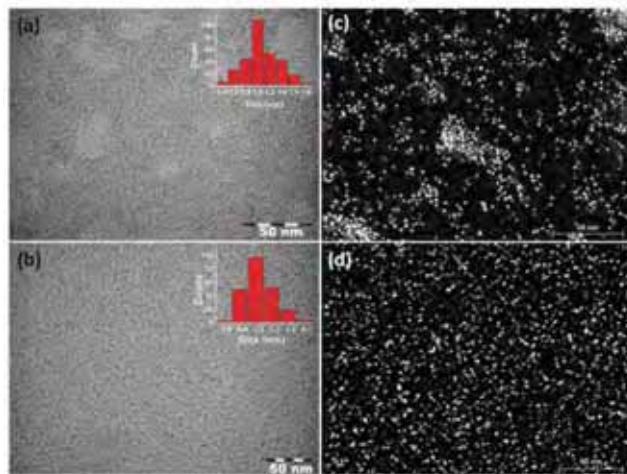


FIGURE 1.4: (a) Image TEM de nanoparticules de rhénium synthétisées en présence de HDA. (c) Image HAADF-STEM des mêmes nanoparticules. (b) Image TEM de nanoparticules de rhénium synthétisées en présence de HDA. (d) Image HAADF-STEM des mêmes nanoparticules. Image reproduite d'après 26.

Une méthode similaire a été utilisée pour obtenir des nanoparticules de rhénium d'une taille entre 1.0-1.2 nm^[26]. Dans le cas de cette synthèse, le précurseur [Re₂(C₃H₅)₄] a été réduit sous pression de dihydrogène (3 bar) à 120°C, en présence de PVP ou de HDA conduisant respectivement à des nanoparticules de 1.2 nm et 1.0 nm (figure 1.4). Ici aussi, des analyses TEM et WAXS ont permis de mettre en évidence une structure cristalline hcp, avec cependant une diminution de l'étendue de

l'ordre cristallin, mettant en évidence une diminution importante de la cristallinité par rapport au matériau massif, ainsi qu'une cristallinité moindre que dans le cas des nanoparticules de ruthénium.

1.2.3 Cobalt

Pour le cobalt, la synthèse de nanoparticules ultra-petites par décomposition d'un précurseur organométallique en conditions douces permet d'obtenir des nanoparticules de type fcc, dont la taille varie de 1.5 nm à moins d'un nanomètre en fonction de la température utilisée^[7]. Le complexe précurseur, $Co(\eta^3 - C_8H_{13})(\eta^4 - C_8H_{12})$, est décomposé dans du THF en présence de PVP sous 3 bar de H_2 à 0, 20 ou 60°C pendant 10h. Les solutions obtenues sont ensuite précipitées par ajout de pentane, formant un précipité noir qui a été isolé pour être analysé après filtration et lavage au pentane. Les images TEM et HREM des nanoparticules ainsi synthétisées (pour une température de 60°C sur la figure 1.5) permettent d'identifier une taille de 1.5 nm et un empilement cristallin fcc pour les températures de 20 et 60°C, alors que la très petite taille (≤ 1 nm) de celles synthétisées à 0°C ne permet pas de leur attribuer un empilement cristallin donné.

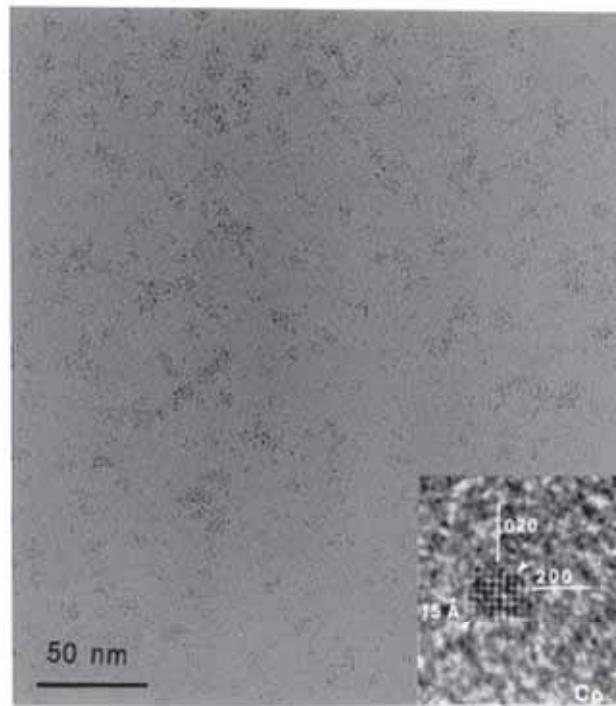


FIGURE 1.5: Image TEM et HREM de nanoparticules de cobalt fcc. Image reproduite d'après 7.

Une autre synthèse utilisant le même précurseur et le même stabilisant, mais une température de 65°C, conduit quant à elle à des nanoparticules de cobalt de 1.5 nm dont la morphologie est assimilée à un motif polytétraédrique^[49].

1.3 Conclusion de chapitre

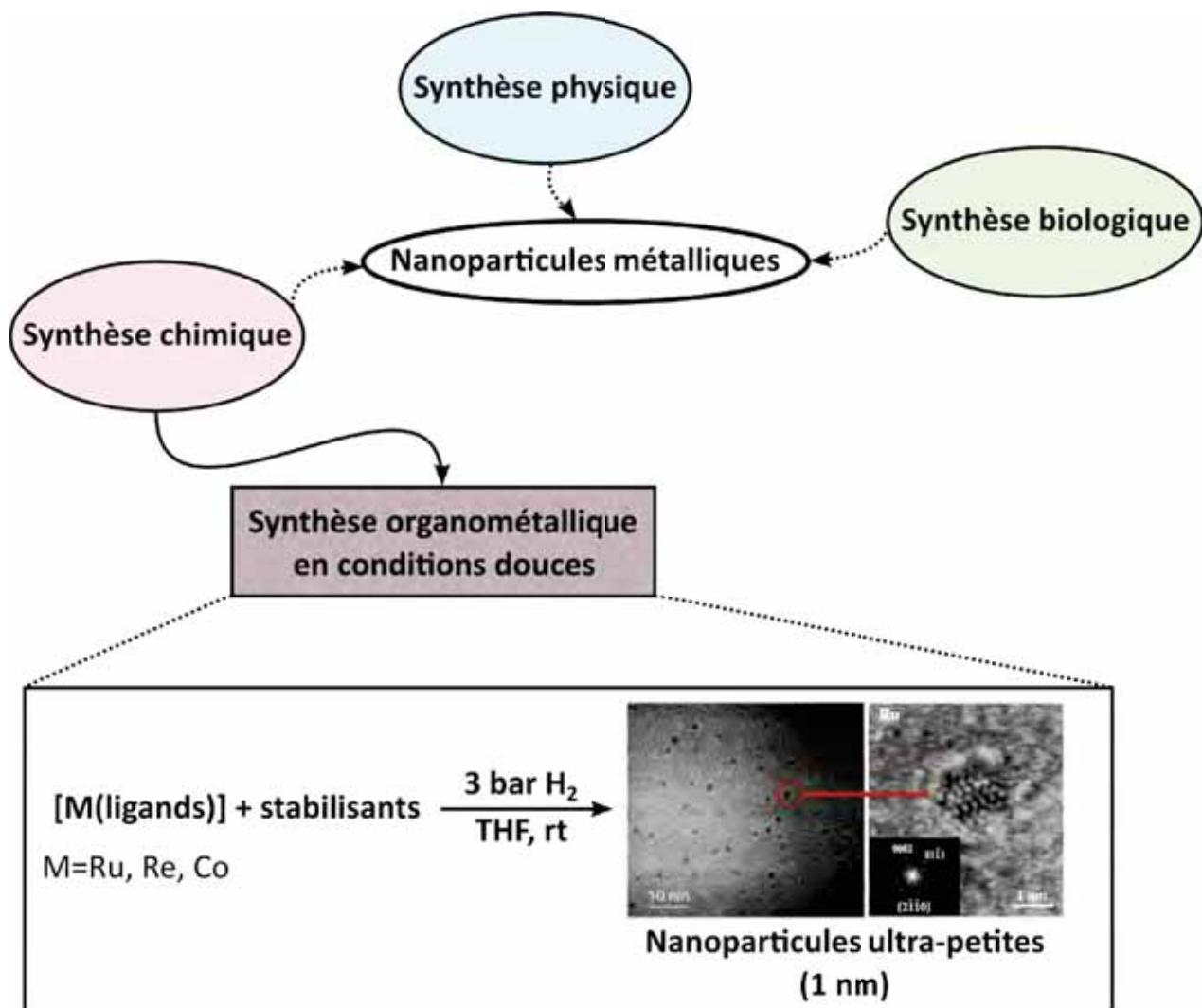


FIGURE 1.6: « Synthèse de nanoparticules », résumé graphique.

Il existe de nombreuses voies de synthèse de nanoparticules différant par leur conception, leur mise en œuvre et leur résultat. Des nanoparticules de forme et de taille très variées peuvent être obtenues, mais le contrôle sur ces deux caractéristiques dépend grandement de la voie choisie et est un point crucial pour le développement de nouvelles méthodes de synthèse de nanoparticules. La voie chimique, et particulièrement la synthèse organométallique en conditions douces, semble être celle qui procure le plus de contrôle sur la morphologie des nanoparticules synthétisées. Cependant, les synthèses par voie chimique impliquent la présence de stabilisants, stériques et/ou électroniques, à la surface des nanoparticules synthétisées ce qui les éloigne des modèles théoriques pouvant être développés pour traduire *in silico* la réalité expérimentale. De ce point de vue, les synthèses par voie physique, notamment celles basées sur le bombardement ou l'évaporation, sont plus proches des modèles théoriques car elles produisent des nanoparticules dépourvues de ligands de surface.

Des nanoparticules ultra-petites ($\sim 1 \text{ nm}$) peuvent être obtenues par décomposition de précurseurs organométalliques sous conditions douces. Cette méthode, brièvement présentée, dans la deuxième

partie de ce chapitre, est appliquée aux cas de nanoparticules de ruthénium, de rhénium et de cobalt, stabilisées par de la PVP, dont les propriétés structurales et électroniques feront l'objet de parties ultérieures. Des images TEM de ces nanoparticules ont été présentées, et d'autres méthodes de caractérisations, telles que la spectroscopie IR, RMN ou la diffusion de rayons X aux grands angles, permettent de connaître des caractéristiques des nanoparticules synthétisées. On peut ainsi déterminer la taille moyenne d'un échantillon de nanoparticules, l'empilement cristallin qui les constitue ou encore détecter la présence de différents ligands à leur surface et discriminer ceux-ci suivant leur mode de coordination grâce à leur signature spectroscopique. Cependant il n'est pas possible d'obtenir les positions atomiques exactes au sein d'une nanoparticule, on ne peut donc pas extraire directement une structure géométrique des données expérimentales comme c'est le cas pour les complexes organométalliques. Cela fait qu'il est nécessaire de développer des approches calculatoires prenant en compte cette spécificité des nanoparticules dans le but de pouvoir modéliser avec le plus de réalisme possible les nanoparticules, leur taille, leur forme et les ligands adsorbés à leur surface, dans les conditions expérimentales.

Méthodes et aspects théoriques

Chapitre 2

Méthodes et aspects théoriques

2.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie E d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité électronique $\rho(\vec{r})$. De ce fait, au lieu de prendre directement en compte une fonction d'onde caractérisée par les $3N$ variables que sont les coordonnées des N atomes du système considéré, la DFT se base sur la densité électronique, fonction des positions atomiques et pouvant être décrite par trois variables lui étant associées. Par cette dimensionnalité réduite, la DFT permet donc de s'intéresser à des systèmes plus nombreux, et surtout plus étendus. Cette idée fut initialement formulée par Thomas^[50] et Fermi^[51] en 1927 et fut ensuite développée en 1964 et 1965 par Hohenberg, Kohn et Sham^[52,53]. Ces théorèmes permettent notamment d'établir que l'application qui associe densité électronique et énergie est bijective. Il faut cependant noter que si la DFT permet une formulation exacte du système électronique, elle nécessite l'établissement de relations fiables entre la densité et l'énergie pour donner des résultats corrects. Ceci est l'un des points clés de la DFT, dans la mesure où la partie multi-corps de la fonctionnelle de l'énergie totale n'est pas connue. De ce fait, il existe de nombreuses fonctionnelles utilisées pour décrire cette partie et calculer des propriétés physiques et chimiques expérimentales.

2.1.1 Théorèmes fondateurs

Hohenberg et Kohn. PREMIER THÉORÈME : POUR TOUT SYSTÈME DE PARTICULES EN INTERACTION AVEC UN POTENTIEL EXTERNE V_{ext} , LE POTENTIEL EXTERNE EST UNIQUEMENT DÉTERMINÉ, À UNE CONSTANTE PRÈS, PAR LA DENSITÉ ρ_0 DE LA PARTICULE DANS SON ÉTAT FONDAMENTAL SI CELUI-CI EST NON DÉGÉNÉRÉ.

De cela découle que toutes les propriétés physiques du système, et, en particulier l'énergie totale de l'état fondamental, sont uniquement déterminées par la densité $\rho(\vec{r})$. C'est cette unicité de la densité qui permet d'obtenir une formulation de l'énergie de l'état fondamental telle que :

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{eN}[\rho_0] \quad (2.1)$$

où T est l'énergie cinétique, E_{ee} la répulsion entre électrons et E_{eN} l'interaction entre électrons et noyaux. Seule la fonctionnelle de cette dernière a une expression connue, les deux autres pouvant

être regroupées sous le terme général F_{HK} . On a alors l'expression suivante :

$$E_0[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r} \quad (2.2)$$

La détermination de la fonctionnelle universelle F_{HK} est alors nécessaire et est permise par le second théorème.

DEUXIÈME THÉORÈME : IL EXISTE UNE FONCTIONNELLE UNIVERSELLE EXPRIMANT L'ÉNERGIE EN FONCTION DE LA DENSITÉ ÉLECTRONIQUE, VALIDE POUR TOUT POTENTIEL EXTERNE. POUR CHAQUE POTENTIEL EXTERNE EN PARTICULIER, L'ÉNERGIE DE L'ÉTAT FONDAMENTAL DU SYSTÈME EST CELLE QUI MINIMISE CETTE FONCTIONNELLE, LA DENSITÉ QUI LUI EST ASSOCIÉE CORRESPOND À LA DENSITÉ EXACTE DE L'ÉTAT FONDAMENTAL.

Cela donne que la fonctionnelle universelle F_{HK} permet d'obtenir l'énergie E_0 de l'état fondamental si et seulement si elle est associée à la densité ρ_0 de l'état fondamental. Ce deuxième théorème sous-tend le principe variationnel dans la mesure où on peut le traduire par :

$$E_0 \leq E[\rho] = F_{HK}[\rho] + E_{eN}[\rho] \quad (2.3)$$

Kohn et Sham. Suivant cette formulation, Kohn et Sham ont ensuite proposé une approche permettant de calculer l'énergie E_0 à partir de ρ_0 , en se basant sur une détermination du terme cinétique $T[\rho_0]$ la plus précise possible. Dans l'hypothèse de champ moyen dans lequel des électrons évoluent indépendamment les uns des autres dans un potentiel effectif V_s , l'Hamiltonien s'exprime de la façon suivante :

$$\hat{H} = - \sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i^N V_s(\vec{r}_i) \quad (2.4)$$

On peut alors connaître l'énergie cinétique exacte, en utilisant des spin-orbitales ϕ_i . On a :

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \left\langle \phi_i \left| -\frac{\nabla_i^2}{2} \right| \phi_i \right\rangle \quad (2.5)$$

où les ϕ_i , orbitales de Kohn-Sham, sont solutions de

$$\hat{f}_i^{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.6)$$

avec

$$\hat{f}_i^{KS} = -\frac{\nabla_i^2}{2} + V_s(\vec{r}_i) \quad (2.7)$$

qui est l'opérateur mono-électronique de Kohn-Sham.

Ceci vaut pour le système modèle sans interaction décrit précédemment, mais permet également de se rapprocher de la connaissance de l'énergie cinétique dans un système réel, en prenant en considération les diverses interactions dans le système. Dans le cas réel on peut donc écrire :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.8)$$

où T_s et J , sont respectivement le terme d'énergie cinétique du système sans interaction et le terme

d'interaction coulombienne entre les électrons et E_{XC} , un terme inconnu, qui représente l'énergie d'échange-corrélation et contient les termes de correction par rapport à l'énergie cinétique réelle et la correction de l'énergie de corrélation.

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (E_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]) \quad (2.9)$$

De ce fait, la partie inconnue se retrouve minimisée, ramenée à la connaissance du terme E_{XC} . On peut alors écrire l'équation 2.2 sous la forme :

$$E[\rho] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + E_{eN}[\rho(\vec{r})] \quad (2.10)$$

$$E[\rho] = \sum_i^N \left\langle \phi_i \left| -\frac{\nabla_i^2}{2} \right| \phi_i \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{ij}} |\phi_j(\vec{r}_2)|^2 + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \quad (2.11)$$

Ce qui, en termes d'équation aux valeurs propres, mène à :

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d(\vec{r}_2) + V_{XC}(\vec{r}_1) + \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.12)$$

où V_{XC} est le potentiel d'échange-corrélation, obtenu par différentiation de l'énergie d'échange-corrélation par rapport à la densité : $V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$.

En posant $V_{eff} = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d(\vec{r}_2) + V_{XC}(\vec{r}_1) + \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}$, l'équation 2.12 peut s'écrire sous la forme de l'équation de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{eff} \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.13)$$

C'est la résolution itérative de cette équation qui permettra d'optimiser la densité électronique et donc de conduire à l'énergie et autres propriétés du système considéré.

2.1.2 Potentiel d'échange et de corrélation

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, le potentiel d'échange-corrélation doit être exprimé de façon approchée car c'est la seule grandeur qui reste inconnue dans la formulation des équations. Dans ce but, plusieurs fonctionnelles d'échange-corrélation ont été proposées pour obtenir des résultats comparables à des références expérimentales. Ces fonctionnelles peuvent être regroupées en trois types principaux.

L'approximation de la densité locale (LDA). La première approche fut introduite par Kohn et Sham résultant de la séparation des termes cinétique et à longue portée du terme d'échange-corrélation. Les hypothèses sous-jacentes sont que les effets d'échange et de corrélation sont dominés par la densité au point \vec{r} et la densité $\rho(\vec{r})$ varie lentement par rapport à \vec{r} . On peut alors approximer l'échange-corrélation par une fonctionnelle locale et on peut identifier l'énergie d'échange-

corrélation au point \mathbf{r} à celle d'un gaz homogène d'électrons de même densité électronique :

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}') \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r}')] d\vec{r}' \quad (2.14)$$

impliquant dès lors la formulation du potentiel d'échange-corrélation sous la forme :

$$V_{XC}(r) = \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{d\epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]}{d\rho(\vec{r})} \quad (2.15)$$

avec $\epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ qui représente l'énergie d'échange-corrélation du gaz d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$. Ce terme peut être séparé en deux contributions, une venant de l'échange, l'autre de la corrélation. On peut alors écrire :

$$\epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_X[\rho(\vec{r})] + \epsilon_C[\rho(\vec{r})] \quad (2.16)$$

ce qui permet d'obtenir une formulation analytique de la contribution d'échange, dérivée du modèle de Fermi et donnée par la formule de l'échange de Dirac :

$$\epsilon_X[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \quad (2.17)$$

De cette manière, seule l'énergie de corrélation ϵ_C reste inconnue. Plusieurs approximations de cette quantité existent, comme celles de Ceperley et Aller^[54] ou de Vosko, Wilk et Nusair (VWN)^[55] ou plus récemment de Ortiz et Ballone^[56] qui permettent de déterminer numériquement la contribution des corrélations par des simulations de type Monte-Carlo sur le gaz homogène d'électrons et qui font partie des fonctionnelles les plus utilisées. Cependant la LDA n'est, par définition, bien adaptée que pour décrire des systèmes pour lesquels le modèle de gaz d'électrons homogène est approprié. Pour des systèmes présentant des inhomogénéités, comme les systèmes moléculaires, d'autres approximations ont été proposées visant à s'approcher d'un modèle de gaz d'électrons sous sa forme réelle, c'est-à-dire non locale et non uniforme.

L'approximation du gradient généralisé (GGA). Une approximation permettant une meilleure description pour ce genre de systèmes présentant une densité électronique inhomogène dans l'espace est celle du gradient généralisé. Pour adapter la fonctionnelle à la description d'une densité variable dans l'espace l'énergie d'échange-corrélation est reformulée de sorte à introduire dans l'expression la densité $\rho(\vec{r})$ ainsi que le gradient de celle-ci $\nabla\rho(\vec{r})$, prenant ainsi en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons. On a alors :

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

où la forme prise par ϵ_{XC} , qui représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme, varie énormément selon la fonctionnelle utilisée. On peut cependant remarquer que dans la plupart des cas les contributions d'échange et de corrélation font l'objet d'un traitement séparé avant d'être combinées. De ce fait, les combinaisons entre fonctionnelles d'échange et de corrélation obtenues par différentes méthodes sont possibles, même si seules quelques combinaisons sont réellement utilisées. La partie échange est

généralement obtenue en corrigeant l'énergie LDA grâce à des données empiriques sur l'énergie exacte des gaz rares (Becke^[57]) ou des considérations physiques (Perdew-Burke-Ernzerhof^[58]). Des données expérimentales peuvent également être utilisées pour optimiser la forme de la partie corrélation. Parmi les exemples de fonctionnelles les plus utilisées, on retrouve les fonctionnelles PW91 (échange Perdew et Wang 1991 ; corrélation Perdew et Wang 1991) BLYP (échange Becke 1988 ; corrélation Lee-Yang-Parr^[59]), BP86 (échange Becke 1988 ; corrélation Perdew 1986^[60]), ou la fonctionnelle PBE (échange Perdew-Burke-Ernzerhof ; corrélation Perdew-Burke-Ernzerhof) qui se distingue des autres car obtenue de façon non-empirique, à partir de considérations physiques. C'est cette dernière qui a été utilisée pour tous les calculs présentés ici. On peut exprimer l'énergie d'échange pour une fonctionnelle GGA comme étant similaire à l'énergie LDA à un facteur d'amélioration près :

$$E_X[\rho(\vec{r})] = \int [\rho(\vec{r})] \epsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] f_x(\zeta) d\vec{r} \quad (2.19)$$

où $f_x(\zeta)$ est le facteur d'amélioration et $\zeta = \frac{|\nabla \rho|^2}{[2(3\pi^2)^{1/3}]^2 \rho^{8/3}}$

Dans le cas de l'approche PBE, la forme du facteur d'amélioration est telle que

$$f_X(\zeta) = 1 + \frac{a\zeta}{1 + b\zeta} \quad (2.20)$$

avec $a = 0.21951$ et $b = 0.2730$.

La fonctionnelle de corrélation s'écrit :

$$E_C^{PBE} = \int \rho(\vec{r}) [\epsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] + H(t)] d\vec{r} \quad (2.21)$$

avec

$$H(t) = \gamma \ln \left\{ 1 + \frac{\beta t^2}{\gamma} \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma(\exp(-\epsilon_C^{LDA}/\gamma) - 1)}$$

$$t = \frac{|\nabla \rho|}{2k_s \rho}$$

avec $k_s = \sqrt{4(3\pi^2 \rho)^{1/3}}$, $\beta = 0.066725$ et $\gamma = 0.031091$.

Cependant, les fonctionnelles GGA restent des fonctionnelles locales, qui échouent notamment à décrire correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Waals, liées à des corrélations de longue portée, ainsi que l'auto-interaction. Afin de résoudre ces problèmes, il est préférable d'utiliser des fonctionnelles de type métà-GGA, considérant des dérivées d'ordre supérieur de la densité, ou hybrides, pour lesquelles une partie de l'échange Hartree-Fock est pris en compte. Les corrections de Van der Waals sont quant à elles prises en compte grâce à des potentiels de dispersion semi-empiriques, par exemple dans la méthode de Grimme^[61] ou de Langreth et Lundqvist^[62].

2.1.3 Ondes planes et ondes planes augmentées

Ondes planes. Les ondes planes permettent une description uniforme de l'espace. De ce fait, les bases d'ondes planes sont particulièrement adaptées à l'étude de systèmes périodiques, tels que les solides car leur construction satisfait au théorème de Bloch qui dit que toute fonction d'onde mono-électronique d'un réseau cristallin peut être exprimée comme le produit d'une onde plane par une fonction de même périodicité que le potentiel périodique. Cela permet donc dans un système cristallin de réduire le nombre infini d'équations mono-électroniques à résoudre à une valeur finie et de répéter cela périodiquement à l'infini. On peut donc écrire la fonction d'onde du système périodique comme :

$$\phi_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i(\vec{k}, \vec{r})) \varphi_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.22)$$

avec \vec{k} un vecteur de l'espace réciproque du cristal et φ une fonction de même périodicité que le potentiel périodique, associée à une bande n_B . La fonction φ peut être décomposée en ondes planes en utilisant une série de Fourier pour $n_B \in \llbracket 1, N_e \rrbracket$:

$$\varphi_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}) \quad (2.23)$$

où \vec{g} est un vecteur du réseau réciproque et \vec{k} un vecteur de la première zone de Brillouin. En injectant cette définition dans l'équation 2.22 on obtient pour la fonction d'onde totale l'expression suivante :

$$\phi_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) \exp \left[i(\vec{g} + \vec{k}) \cdot \vec{r} \right] \quad (2.24)$$

Cependant, le nombre de vecteurs \vec{k} et \vec{g} appartenant respectivement à la première zone de Brillouin et au réseau réciproque est infini. Se posent alors les problèmes d'échantillonnage de la zone de Brillouin et de restriction dans l'espace des énergies de la base d'ondes planes. Plusieurs méthodes d'échantillonnage de la zone de Brillouin existent et parmi les plus utilisées se trouve celle de Monkhorst et Pack^[63] qui permet d'aboutir à une distribution uniforme de points k . Quelque soit le cristal considéré on aura :

$$k_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - 2 + \delta_i}{2N_i} G_i \quad (2.25)$$

C'est cette méthode qui sera utilisée par la suite pour tous les calculs présentés. Le nombre de vecteurs \vec{g} reste ici infini. Pour y remédier, il faut trouver un critère de troncature pour la base de vecteurs du réseau réciproque. On définit ainsi une énergie de coupure E_{cut} qui correspond à un seuil de minimisation de l'erreur sur l'énergie cinétique, telle que $E_{cut} = \frac{1}{2}G_{cut}^2$, G_{cut} étant le rayon de la sphère correspondante dans le réseau réciproque. La valeur de cette énergie de coupure dépendra notamment des pseudopotentiels utilisés dans le calcul. Les principaux avantages des ondes planes sont également leurs principaux inconvénients. Si le pavage uniforme de l'espace permet une description homogène du système, on peut regretter que cela cause un manque de différenciation entre zones où la densité est importante et zones vides, ou bien que le nombre d'ondes

planes nécessaires pour décrire des systèmes localisés augmente rapidement, ou encore que le cas de systèmes non périodiques nécessite de prendre une cellule unitaire assez grande pour ne pas avoir d'interaction avec les répliques voisines, accroissant ainsi de manière artificielle le coût de calcul.

Ondes planes augmentées (PAW) L'approche PAW, couplée à l'utilisation de pseudopotentiels (section 2.1.4), se propose de réduire le nombre de fonctions de base pour décrire la fonction d'onde dans un solide. Initiée par Slater^[64], elle est basée sur deux observations qui donnent qu'à proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'ondes sont fortement variables mais de symétrie sphérique comme ceux d'un atome et qu'entre les atomes ces deux grandeurs sont lissées. Cela amène donc à considérer deux sortes de fonctions de base : des fonctions d'onde atomiques partielles pour les coeurs et un ensemble d'ondes planes dans la région interstitielle. En considérant que la limite entre ces deux régions se situe à une distance R_α d'un noyau, on peut écrire les fonctions d'onde comme suit :

$$\phi_{\vec{k}, \vec{g}}(\vec{r}, \varepsilon) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i(\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{r}) & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m,\alpha} A_{l,m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{g}} \varphi_l^\alpha(r', \varepsilon) Y_l^m(\hat{r}') & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.26)$$

où V est le volume de la cellule, $r' = r - r_\alpha$ avec r_α le centre de la sphère, \hat{r}' est les angles du vecteur r' en coordonnées sphériques, Y_l^m sont des harmoniques sphériques, φ_l^α sont des solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour l'atome α isolé, $A_{l,m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{g}}$ est un paramètre venant des conditions de continuité des fonctions d'onde aux bords des sphères et ε est la valeur propre de l'Hamiltonien associé à $\phi_{\vec{k}, \vec{g}}(\vec{r}, \varepsilon)$. Le coût computationnel engendré par cette description est alors réduit par l'utilisation de pseudopotentiels pour décrire et matérialiser la position des ions.

Ondes planes : la frustration du chimiste. L'utilisation d'une base d'ondes planes dans un calcul théorique présente de nombreux avantages, résidant notamment dans le fait que celles-ci sont orthogonales entre elles, indépendantes des positions atomiques et ne nécessitent pas d'optimisation de la base pour passer d'un type d'atome à un autre. Il est également facile d'améliorer la description par augmentation de l'énergie de coupure et le problème de superposition de fonctions de base ne se pose pas. Cependant certains de ces avantages peuvent aussi être vus comme des inconvénients. Le pavage régulier de l'espace par exemple ne permet pas de différencier la description de certains sites, et un grand nombre de fonctions de bases sont donc utilisées pour décrire des zones vides de tout atome. De plus, les ondes planes manquent d'information locale et utiliser une telle base revient à se priver de concepts fondamentaux en chimie, puisque les outils d'analyse, de rationalisation et même de prédiction que sont, par exemple, la théorie des orbitales moléculaires ou la théorie des orbitales frontières ne sont pas accessibles. De même, les règles de décomptes électroniques, dans les complexes organométalliques (règle des 18 électrons) ou dans les agrégats (règles de Wade-Mingos), se basent sur ces théories et reposent sur l'attribution des électrons à des orbitales localisées, entraînant une incompatibilité avec la nature des bases d'ondes planes.

Cependant, il existe des méthodes permettant de remonter à une information localisée à partir de résultats obtenus en base d'ondes planes. Pour cela, il faut projeter la fonction d'onde sur une base auxiliaire locale adéquate. Une première implémentation de ce type de méthode remonte à 1977

avec la projection de fonctions d'onde sur des orbitales locales^[65]. En 1996, ce sont les états associés à une valeur propre de la fonction d'onde qui étaient projetés sur différentes bases locales^[66,67]. La méthode utilisée ici est celle implémentée dans le programme LOBSTER (Local-Orbital Basis Suite Towards Electronic-Structure Reconstruction^[68-70]) qui permet de remonter à une description qualitative de la liaison par le biais du crystal orbital Hamiltonian population (COHP voir section 2.2.4).

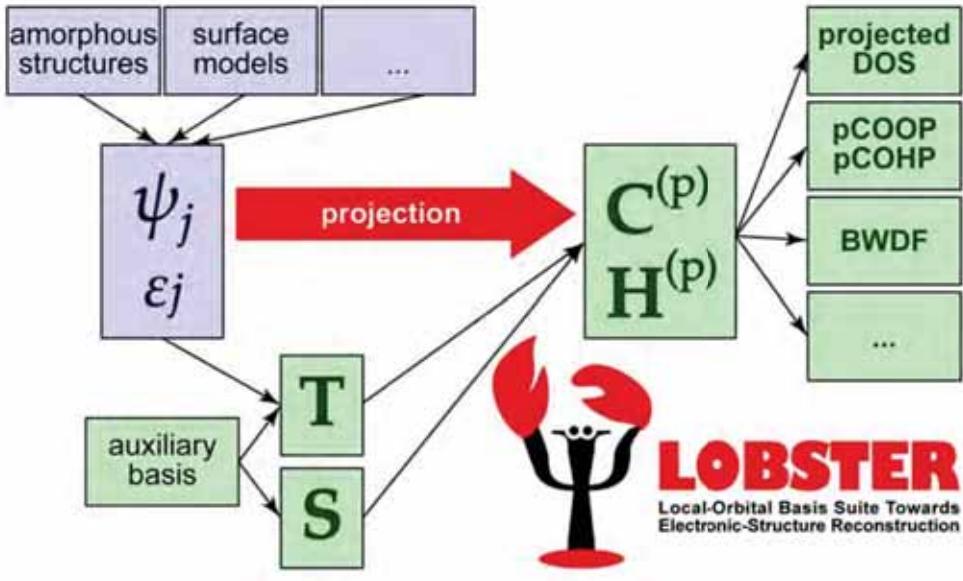


FIGURE 2.1: Principe de fonctionnement du logiciel LOBSTER, avec projection d'ondes planes sur une base locale auxiliaire permettant de remonter aux propriétés électroniques, telles que la pDOS ou le pCOHP, du système. Image reproduite d'après 70.

La figure 2.1 illustre le principe de fonctionnement du programme LOBSTER qui permet d'obtenir des informations sur la densité d'états et le COHP projetés à partir de résultats obtenus dans une base d'onde planes. En pratique, la fonction d'onde ψ_j et les énergies de bande ϵ_j associées, résultant d'un calcul en base d'ondes planes, comme celles que l'on obtient en sortie du logiciel VASP par exemple, sont projetées sur une base auxiliaire, localisée. Les coefficients ($C^{(p)}$) et hamiltonien ($H^{(p)}$) projetés sont extraits à partir des termes cinétique (T) et de recouvrement (S), les propriétés électroniques telles que la densité d'états projetée et le pCOHP étant alors accessibles.

En pratique la base locale auxiliaire sur laquelle se fait la projection est une base de Slater (Slater Type Orbital : STO) et est donc composée d'orbitales atomiques analytiques telles que^[71] :

$$s_{n,l,m}(r) = N r^{n-1} \exp^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.27)$$

où n , l et m sont les nombres quantiques principal, orbitalaire et magnétique, r , θ et φ sont les coordonnées sphériques de l'électron par rapport à l'origine de l'orbitale, N est une constante de normalisation et ζ est l'exposant de Slater, grandeur pouvant être optimisée. Pour la projection d'ondes planes à l'aide de LOBSTER, ces coefficients, et donc la base constituée de la réunion de ces orbitales atomiques, sont optimisés pour réduire la perte de densité électronique au cours de la projection. Cela s'illustre clairement dans le cas d'un calcul sur un cluster de ruthénium de 55

atomes Ru₅₅, avec comme base pour le ruthénium {4p⁶, 5s¹, 4d⁷} soit 14 électrons de valence. Le résultat d'un calcul VASP donne une charge totale de 699, soit une perte de densité électronique de plus de 9% par rapport aux 770 électrons attendus. La projection *via* le logiciel LOBSTER donne quant à elle un résultat de 765 électrons, soit une variation de 0.6%. La projection détaillée par type d'orbitale atomique conduit à une moyenne de 6.94 électrons pour les orbitales 4d, 0.67 électron pour la 5s et 6.31 électrons pour les 4p.

2.1.4 Pseudopotentiels ultra-doux (Ultrasoft pseudopotentials : USPP)

Un autre moyen de diminuer le nombre d'ondes planes dans un calcul est d'utiliser des pseudopotentiels. De manière générale, la méthode des pseudopotentiels se base sur l'hypothèse que la chimie et la physique d'un système sont régies par les électrons de valence, les électrons de cœur pouvant être considérés comme gelés. Ainsi on n'a pas besoin de traiter explicitement ces derniers dans un calcul, ils peuvent être modélisés par un potentiel effectif, résultant de leur existence, dans lequel baignent les électrons de valence. C'est ce potentiel effectif qui est appelé pseudopotentiel et qui vise à reproduire l'interaction entre électrons de cœur et électrons de valence sans inclure le traitement explicite des électrons de cœur dans le calcul. La distance r_C matérialise la limite entre zone de cœur et zone de valence. On constate sur la figure 2.2 que les pseudopotentiels utilisés pour remplacer les vraies fonctions d'ondes sont plus lisses que celles-ci et sont donc plus facilement représentés par un nombre de vecteurs \vec{k} inférieur, les pseudos-potentiels sont plus "doux" que les fonctions qu'ils remplacent.

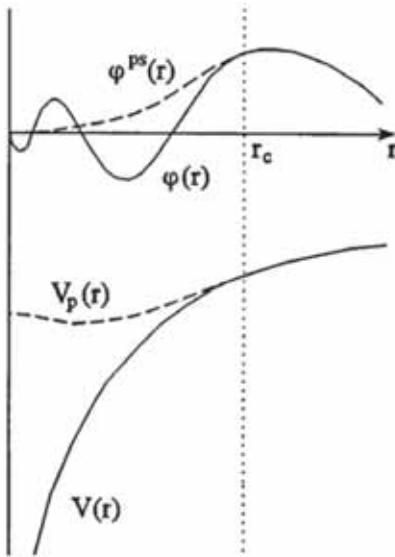


FIGURE 2.2: Remplacement de la fonction d'onde $\varphi(r)$ par une pseudo-fonction d'onde $\varphi^{PS}(r)$ pour $r > r_c$ (en haut) et remplacement du potentiel de cœur $V(r)$ par un pseudo-potentiel $V^{PS}(r)$ pour $r < r_c$.

Plusieurs types de pseudopotentiels ont été proposés, les principaux étant les pseudopotentiels à norme conservée^[72] et les pseudopotentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt^[73]. Les pseudopotentiels à norme conservée reposent sur une conservation de la charge du cœur entre le pseudopotentiel et la vraie fonction d'onde. Ils peuvent être construits de manière non empirique pour tous les

éléments du tableau périodique, mais leur utilisation s'avère très coûteuse pour les métaux de transition et autres éléments possédant des orbitales localisées dont la description nécessite un grand nombre d'ondes planes. Les pseudopotentiels ultra-doux de Vanderbilt, ne conservant pas la norme, sont seulement contraints à reproduire de façon exacte la fonction d'onde au-delà de la zone de cœur, en étant le plus doux possible à l'intérieur de cette zone. Le principal avantage de cette méthode est que le coût de génération des pseudopotentiels est quasiment négligeable par rapport au coût computationnel total, ce qui en fait une méthode de choix pour l'étude de systèmes étendus. L'énergie totale est définie telle que :

$$E = \sum_{occ} \langle \phi_i | T + V^{NL} | \phi_i \rangle + \int V^L(r) \rho(r) d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} d^3r d^3r' + E_{XC}(\rho) + E_{ii} \quad (2.28)$$

avec T l'opérateur d'énergie cinétique, V^L la composante locale du pseudopotentiel, ϕ_i les pseudo-fonctions d'ondes et V^{NL} la composante non locale du pseudopotentiel, de forme :

$$V^{NL} = \sum_{m,n} D_{nm}^0 |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad (2.29)$$

où les fonctions β_n et les coefficients D_{nm}^0 caractérisent le pseudopotentiel. Ils peuvent alors être calculés respectivement tels que :

$$|\beta_n\rangle = \sum_m (B^{-1})_{mn} |\chi_m\rangle \quad (2.30)$$

$$D_{nm} = D_{nm}^0 + \int V(r) Q_{nm}(r) \quad (2.31)$$

où χ_m sont les orbitales construites, $Q_{nm}(r)$ représente les fonctions locales déterminées pendant la génération des pseudopotentiels.

2.2 Aspect prédictif dans les matériaux et en catalyse

Les réactions chimiques catalysées, par des complexes homogènes, hétérogènes ou bien par des nanoparticules, peuvent suivre deux grands mécanismes généraux lors de la réaction de deux espèces. Le mécanisme dit d'Eley-Rideal fait réagir une espèce adsorbée à la surface du catalyseur avec une espèce restée en phase gaz^[74,75]. Les deux espèces en question vont alors se lier chimiquement soit pour former le produit de réaction désorbant rapidement, soit pour former un intermédiaire dans une réaction chimique comportant plusieurs étapes. Le second mécanisme, dit de Langmuir-Hinshelwood, fait quant à lui intervenir deux atomes préalablement adsorbés à la surface du catalyseur^[76]. Dans ce dernier cas la catalyse implique l'adsorption de plusieurs espèces à la surface du catalyseur considéré. Cette phase d'adsorption n'est pas la seule impliquant directement le catalyseur dans la réaction et il est commun d'avoir des phases de diffusion des espèces adsorbées sur la surface, de dissociation d'espèces adsorbées, de réaction des espèces entre elles et enfin de désorption des produits. Chaque étape a un coût énergétique et comporte au moins une barrière d'activation déterminant la vitesse à laquelle cette étape va se produire. L'utilité du catalyseur est d'abaisser cette barrière énergétique

de sorte à favoriser cinétiquement la réaction. Ainsi les barrières d'activations sont liées à l'activité catalytique et il est possible d'utiliser différents concepts théoriques pour extraire des descripteurs permettant de rationaliser et d'espérer prédire les propriétés catalytiques de possibles catalyseurs. Ces descripteurs peuvent donc être utilisés pour modéliser de nouveaux catalyseurs, dont l'activité et la sélectivité sont ajustables en fonction de leur structure électronique. Le principe de Sabatier établit les bases de la catalyse moderne et est la source de nombreux descripteurs de propriétés catalytiques. Il fait l'objet du premier paragraphe de cette partie et sera par la suite mis en relation avec des propriétés plus quantitatives par le biais de courbes en volcan. Enfin, les équations de la densité d'états seront présentées afin d'arriver à d'autres descripteurs électroniques de la liaison chimique, le d-band center et le crystal orbital Hamilton population (COHP).

2.2.1 Principe de Sabatier

Principe de Sabatier. Paul Sabatier, qui reçut le prix Nobel de Chimie en 1912 pour ses travaux sur l'hydrogénéation de l'éthylène, se proposa d'expliquer l'activité d'un catalyseur en énonçant que pour qu'un catalyseur soit efficace, les substrats et les produits doivent adhérer de manière appropriée sur celui-ci^[77]. Dans sa formulation moderne, le principe de Sabatier établit qu'il existe une interaction optimale entre une surface catalytique et une molécule adsorbée qui conduit à un taux de réaction maximal. Si l'interaction est trop faible, il n'y aura pas de réaction à la surface du catalyseur car les réactifs ne pourront pas se lier à celui-ci et si l'interaction est trop forte, les réactifs et/ou produits de la réaction n'arriveront pas à désorber du catalyseur, abaissant également l'activité, d'où l'existence de courbes « en volcan » comme illustré sur la figure 2.3.

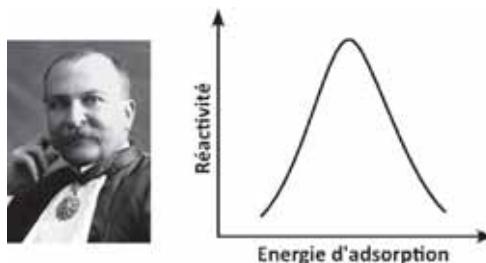


FIGURE 2.3: Illustration du principe de Sabatier : courbe en volcan.

Relation de Brønsted-Evans-Polanyi (BEP). Dès 1928, Brønsted propose d'établir une relation quantitative entre des propriétés cinétiques, comme les énergies d'activation, et des propriétés thermodynamiques, comme les enthalpies de réaction^[78]. Dix ans plus tard, Evans et Polanyi apportent leur contribution^[79] qui permettra d'établir la relation dite de Brønsted-Evans-Polanyi (BEP) sous la forme :

$$E_{act} = \xi + \gamma \Delta H \quad (2.32)$$

où E_{act} est l'énergie d'activation, ΔH est l'enthalpie de réaction et γ et ξ paramétrisent respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite. La relation avec le principe de Sabatier vient ici de l'association entre énergie d'activation et grandeur thermodynamique caractéristique de la réaction considérée. Cependant, l'équation 2.32 ne fait qu'établir une relation linéaire entre

deux quantités et ne comporte pas la notion d'optimum caractérisant le principe de Sabatier. Cela s'illustre sur la figure 2.4 qui représente l'évolution de l'énergie d'activation d'une molécule de CO, déterminée expérimentalement, en fonction de l'énergie de dissociation de celle-ci, calculée au niveau DFT sur différentes surfaces métalliques, dans le cadre de la réaction de méthanisation du monoxyde de carbone ($CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$) qui permet notamment d'enlever les traces de CO de l'hydrogène produit par reformage d'hydrocarbures^[80]. La corrélation entre les deux quantités est conforme à la relation BEP, avec de faibles énergies d'activation quand CO est facilement dissocié, comme dans le cas de la surface de rhénium, et à l'inverse, de fortes barrières énergétiques quand l'énergie de dissociation est élevée, par exemple pour le platine et le palladium. Le tracé est donc linéaire et c'est à partir de ce type de relation BEP que peuvent être obtenus des courbes en volcan associées au principe de Sabatier. Pour cela, il faut s'intéresser à l'activité catalytique.

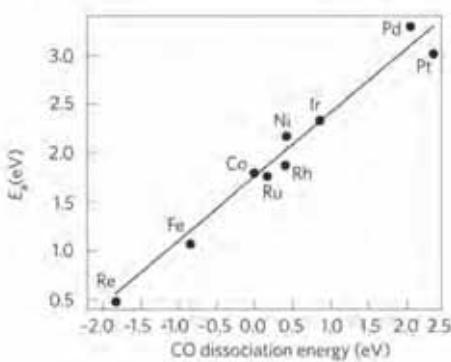


FIGURE 2.4: Illustration de la relation de Brønsted-Evans-Polanyi : énergie d'activation expérimentale en fonction de l'énergie de dissociation théorique de CO pour différents métaux de transition. Figure reproduite d'après 81.

Courbes en volcan. Si la figure 2.3 illustre le principe de Sabatier de façon qualitative, de nombreuses études ont mis en évidence la relation entre activité catalytique et l'interaction entre le réactif et le catalyseur, notamment en termes d'énergie d'adsorption ou d'enthalpie de formation. Ces tracés, appelés courbes en volcan (volcano plot) et mis en évidence par Balandin à la fin des années 1960^[82], satisfont au principe de Sabatier. Les courbes en volcan corrèlent un paramètre cinétique, comme l'activité catalytique, avec un paramètre thermodynamique, comme l'énergie d'adsorption ou de dissociation du réactif. Ils sont formés de deux demi-droites dont l'intersection définit un maximum dans l'activité catalytique pour une valeur donnée de la grandeur thermodynamique considérée, valeur ni trop faible ni trop forte pour ne pas inhiber la réaction.

La figure 2.5 illustre cela dans le cas de l'exemple étudié dans le paragraphe précédent, c'est-à-dire qu'elle reproduit l'activité catalytique expérimentale, à 550 K, de différents métaux de transition pour la méthanisation de CO en fonction de l'énergie de dissociation théorique de cette même molécule^[81]. Pour les fortes énergies d'adsorption (rhénium), le taux de réaction est faible à cause de la difficulté à désorber les espèces, et pour les faibles énergies d'adsorption, les hautes barrières énergétiques limitent la réaction (iridium, palladium, platine). La forme caractéristique de la courbe en volcan est retrouvée ainsi que la tendance déjà énoncée par Sabatier en 1911 qui disait, au sujet de l'hydrogénéation d'alcènes, que "le nickel est le plus actif, et avec le cobalt, le seul capable

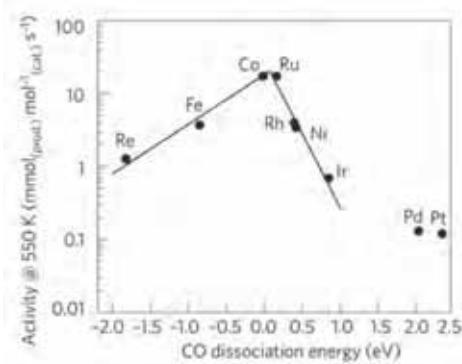


FIGURE 2.5: Activité catalytique expérimentale de différents métaux de transition pour la réaction de méthanisation de CO en fonction de l'énergie de dissociation théorique de CO sur les surfaces métalliques. Figure reproduite d'après 81.

d'effectuer certaines hydrogénations, telles que celle du noyau benzénique ; le cuivre est le moins puissant ; le platine et le fer se rangent à côté du cuivre"^[77]. Ici le problème étudié est différent et, en conséquence, le classement des métaux selon leur activité diffère également, mais l'idée de Sabatier selon laquelle il existerait des métaux plus à même de catalyser une réaction donnée et que le classement de ceux-ci conduirait à la formation d'un optimum est retrouvée. Les études récentes sur les courbes en volcan retrouvent donc le principe qui a été établi près de cent ans plus tôt par Sabatier.

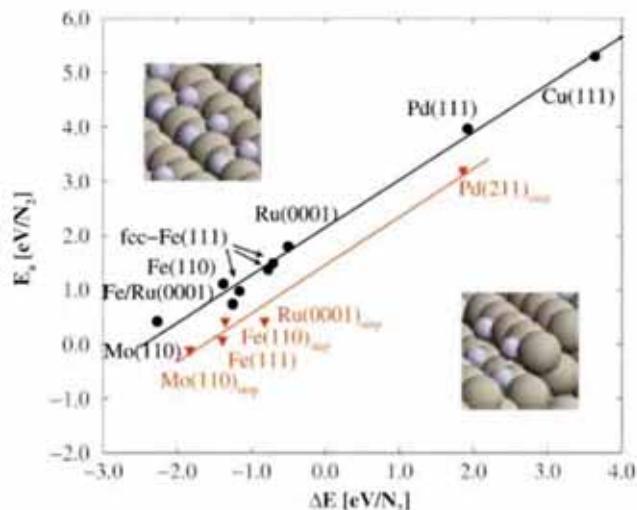


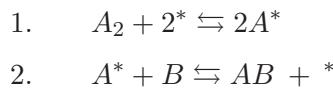
FIGURE 2.6: Relation linéaire de type BEP entre énergie d'activation théorique pour la dissociation de N₂ et énergie d'adsorption dissociative théorique de N₂ pour différentes surfaces, planes (en noir) ou avec des marches (en orange), de métaux de transition. Figure reproduite d'après 83.

Des courbes en volcan entièrement théoriques peuvent également être obtenues, accroissant encore l'impact de ce genre d'études pour la prédiction de propriétés réactives *in silico*. Des modèles de micro-cinétique permettant de calculer une activité catalytique théorique, sous forme de TOF (turn over frequency) théorique, à partir d'énergies d'activation calculées au niveau DFT, ont été développés. Ces activités théoriques sont alors mises en relation avec des énergies de dissociation

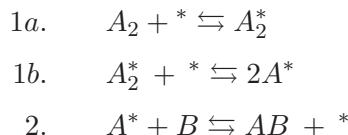
théoriques, comme dans l'exemple précédent, et des courbes en volcan non empiriques peuvent alors être tracées. Dans un premier temps, le calcul d'énergies d'activation permet d'établir des relations de type BEP théoriques, comme illustré sur la figure 2.6 dans le cas de la première étape de la synthèse de l'ammoniac catalysée par une surface métallique ($N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$), à savoir la dissociation de N_2 ^[83]. Dans cet exemple, la linéarité entre énergies d'activation calculées pour la dissociation de N_2 et énergie d'adsorption dissociative de N_2 est quasi-parfaite, tant dans le cas des surfaces planes (en noir) que sur des marches (en orange). La même conclusion peut être tirée des tracés obtenus pour la dissociation de CO, NO et O_2 ^[84,85], ou l'hydrogénéation de l'éthylène^[86].

Différents modèles cinétiques peuvent alors être établis pour calculer le TOF suivant l'étape limitante du modèle de réaction considéré. La référence 84 décrit ainsi quatre modèles micro-cinétiques permettant le calcul de l'activité catalytique si :

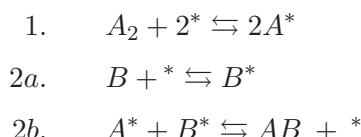
- l'adsorption dissociative est l'étape limitante



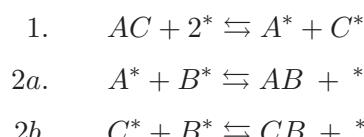
- elle est limitante mais est précédée de la forte adsorption d'un précurseur



- elle est limitante et suivie par une réaction avec des espèces fortement adsorbées



- elle est limitante et suivie par des réactions avec des espèces fortement adsorbées menant à deux produits



Les modèles ainsi établis ne sont pas pour une réaction en particulier, et suivant la nature de celle-ci les conditions d'approches de l'équilibre chimiques seront différentes. Ces différences sont traduites par la valeur de γ sur la figure 2.7 qui montre les courbes en volcan entièrement théoriques obtenues pour le premier modèle cinétique. Ces courbes en volcan sont liées à la nature des métaux considérés et à la variation de l'activité catalytique d'un métal à l'autre. Celle-ci est à mettre en relation avec les propriétés électroniques des surfaces métalliques intervenant dans la catalyse.

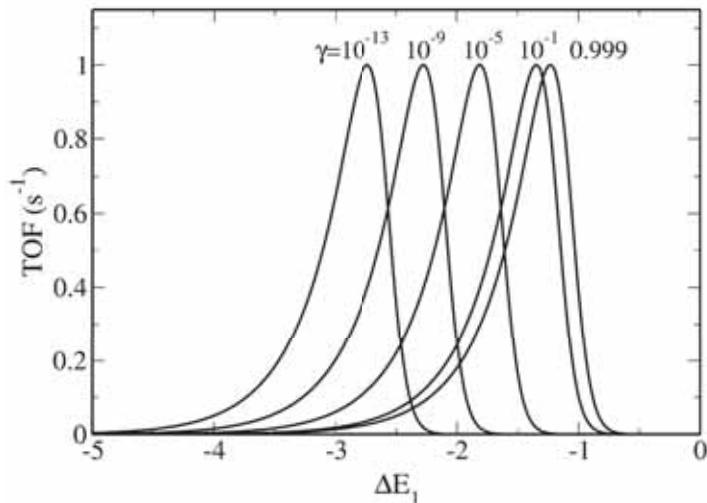


FIGURE 2.7: Courbes en volcan : TOF théorique en fonction de l'énergie de dissociation théorique de A_2 selon les conditions d'approche de l'équilibre (γ) dans le cas où l'adsorption dissociative de A_2 est l'étape limitante. Figure reproduite d'après 84.

Réactivité et énergies de liaisons. Dans la lignée des courbes en volcan et en relation avec le principe de Sabatier, des études ont mis en évidence que l'activité d'un catalyseur peut être corrélée à une énergie de liaison^[87,88]. Pour cela, un descripteur de l'énergie de liaison dans des matériaux massifs M_aX_b a été proposé^[89]. Dans ce modèle, l'énergie de liaison E_{MX} est calculée à partir de l'énergie totale $E_{M_aX_b}$, de l'énergie des atomes M seuls $E_{M_aX_0}$ et de l'énergie des atomes X seuls $E_{M_0X_b}$:

$$E_{MX} = \frac{-E_{M_aX_b} + E_{M_aX_0} + E_{M_0X_b}}{n} \quad (2.33)$$

où n est le nombre de plus proche voisins M d'un atome X. Cette énergie de liaison ainsi calculée est donc caractéristique d'un matériau massif donné. Elle est par la suite utilisée comme indice de réactivité pour une réaction où une liaison de type MX entre un ligand se coordonnant par l'atome X à la surface du catalyseur est impliquée. Notons qu'ici les catalyseurs ne sont pas les matériaux massifs considérés dans le calcul de l'énergie de liaison, mais des surfaces constituées de l'atome métallique considéré.

L'application de ce modèle à l'hydrodésulfurisation du dibenzothiophène, qui produit des hydrocarbures et du sulfure d'hydrogène (H_2S) à partir de dihydrogène et de dibenzothiophène, catalysée par des sulfures de métaux de transition met en évidence une relation de type courbe en volcan, avec une activité maximale pour RuS_2 . La figure 2.8 met en relation l'activité catalytique expérimentale de divers sulfures de métaux de transition avec l'énergie de liaison E_{MS} calculée à partir d'énergies de cohésion expérimentales pour ces mêmes sulfures^[90,91]. L'introduction de ce descripteur d'énergie de liaison dans un modèle cinétique de réactivité est possible par le biais de la relation BEP, en supposant une relation linéaire entre énergie d'adsorption de ligands se coordonnant par l'atome X à la surface du catalyseur et énergie de liaison E_{MX} . A partir de cette relation le taux de réaction peut être exprimé en fonction de l'énergie E_{MX} et, une fois les paramètres et constantes régissant le processus catalytique déterminés, cette relation peut être utilisée pour prédire

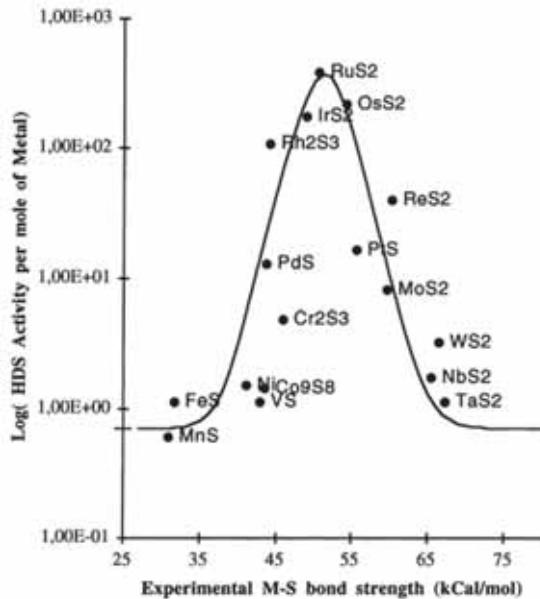


FIGURE 2.8: Activité expérimentale des catalyseurs de type sulfure de métaux de transition en fonction de l'énergie de liaison E_{MS} pour la réaction d'hydrodésulfurisation du dibenzothiophène. Le trait plein représente la modélisation théorique micro-cinétique de l'activité catalytique. Figure reproduite d'après 90.

l'activité catalytique à partir de E_{MX} ^[89]. C'est cette activité théorique calculée par un modèle micro-cinétique qui est reproduite en trait plein sur la figure 2.8, menant à un excellent accord entre données expérimentales et prédiction théorique.

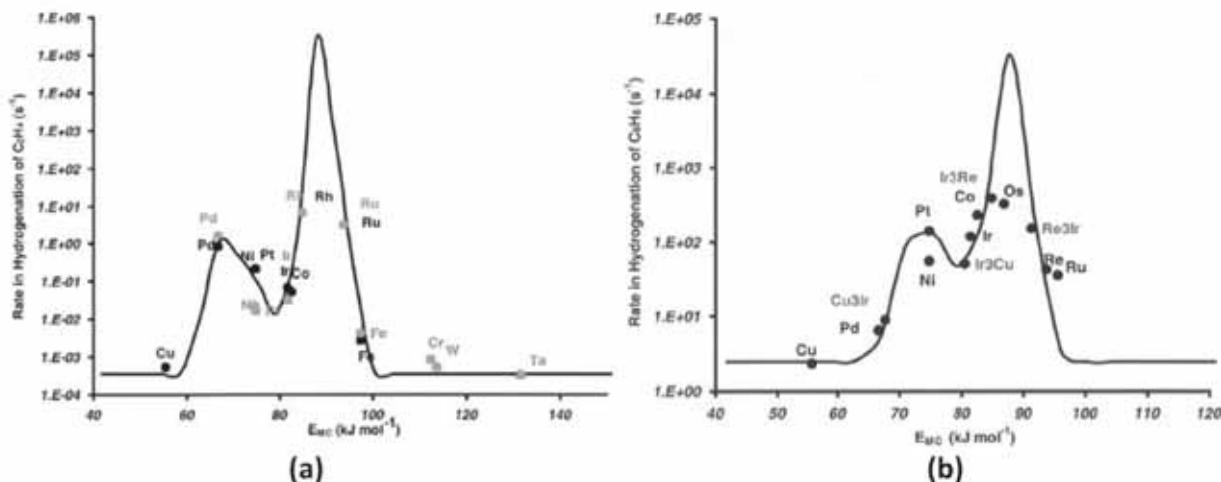


FIGURE 2.9: Activité des catalyseurs en fonction de l'énergie de liaison pour la réaction d'hydrogénéation (a) de l'éthylène et (b) du benzène. Figure reproduite d'après 89.

Ce même descripteur a par exemple été appliqué à la réaction d'hydrogénéation du benzène et de l'éthylène sur des surfaces de métaux de transitions^[89]. L'activité catalytique a été évaluée expérimentalement puis mise en relation avec l'énergie de liaison E_{MC} calculée d'après l'équation 2.33 dans des carbures métalliques dans le réseau cristallin de NaCl. Les tracés obtenus sont reproduits

sur la figure 2.9a pour l'éthylène et 2.9b pour le benzène. De la même façon que précédemment, le trait plein représente la prédiction du modèle théorique. Des tracés en double courbe en volcan sont obtenus dans les deux cas et on retrouve pour l'hydrogénéation du benzène une caractéristique intéressante puisque sont également reproduits des points correspondant à des alliages, Cu₃Ir, Ir₃Cu, Ir₃Re, Re₃Ir, dont les propriétés catalytiques, intermédiaires entre celles des atomes qui les composent sont correctement prédites par le descripteur d'énergie de liaison.

2.2.2 Modèle de la bande d

Densité d'états (DOS). La densité d'états est une grandeur qui caractérise le nombre d'états électroniques existants dans un intervalle d'énergie donné. De ce fait, la densité d'états permet de connaître la distribution des états dans un système complexe, comme un diagramme d'orbitales moléculaires le permet dans un système moléculaire. De plus la connaissance de la DOS d'un système permettra de déterminer l'occupation de ces états, ouvrant la voie à de possibles calculs de propriétés du système, comme des propriétés électroniques ou optiques^[92]. La DOS $\rho(\varepsilon)$ est calculée comme la somme des états électroniques dans un intervalle énergétique fini (équation 2.34), où $|\psi_n\rangle$ est un état et ε_n la valeur de l'énergie qui lui est associée.

$$\rho(\varepsilon) = \sum_n \langle \psi_n | \psi_n \rangle \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) \quad (2.34)$$

En considérant une base orthonormale complète d'orbitales atomiques, cela revient à écrire que

$$\rho(\varepsilon) = \sum_i \rho_i(\varepsilon) \quad (2.35)$$

avec $\rho_i(\varepsilon)$ qui est la densité d'états projetée sur l'orbitale atomique ϕ_i , telle que :

$$\rho_i(\varepsilon) = \sum_i |\langle \phi_i | \psi_n \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) \quad (2.36)$$

La densité d'états projetée contient donc l'information sur les différentes contributions des différentes orbitales atomiques de la base utilisée à la densité d'états, permettant ainsi de remonter à une information plus précise sur la nature des états électroniques et de mieux pouvoir interpréter les données de DOS obtenues par le calcul.

d-band center. La relation entre réactivité et structure électronique des métaux de transitions s'avère alors prééminente pour la rationalisation des phénomènes de catalyse et la prédiction de possibles propriétés catalytiques. Les travaux de Hammer et Nørskov^[93–95] sur la structure électronique des surfaces de métaux de transition permettent, grâce à des calculs DFT, d'établir un modèle basé sur l'occupation de la bande d de ceux-ci. En effet, comme illustré sur la figure 2.10, la structure électronique d'un métal de transition est caractérisée par une large bande s à moitié remplie et une bande d plus étroite, dont le remplissage dépend du métal considéré.

Une molécule, ou atome, s'adsorbant sur un système métallique possède quant à elle une structure électronique discrète, qui peut être modélisée par un niveau énergétique. Ainsi, l'interaction entre la

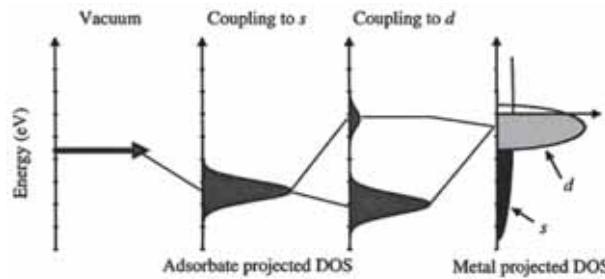


FIGURE 2.10: Densités d'état projetées pour un métal et un ligand lors de l'adsorption de celui-ci. Figure reproduite d'après 96.

bande s du métal et le ligand mènera à un abaissement et un élargissement de la densité d'états du ligand (figure 2.11a), alors que l'interaction avec des états plus concentrés énergétiquement, la bande d, sera assimilable à une interaction entre deux états discrets résultant en une interaction liante et une interaction antiliante (figure 2.11b). Les deux interactions couplées donnent naissance à une densité d'états pour le système adsorbé telle que représentée sur la figure 2.10, avec un pic large et intense dans le domaine énergétique de la bande s constitué de l'interaction entre bande s et ligand et de la contribution de l'interaction liante entre ligand et bande d, et un autre pic, moins intense et moins large, dans le domaine énergétique de la bande d, correspondant à l'interaction antiliante entre la bande d et le ligand.

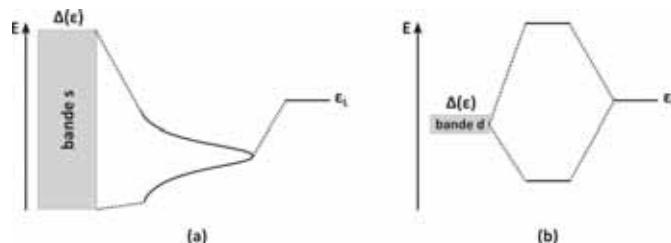


FIGURE 2.11: Représentation schématique de l'interaction d'un ligand avec (a) la bande s et (b) avec la bande d d'un métal de transition.

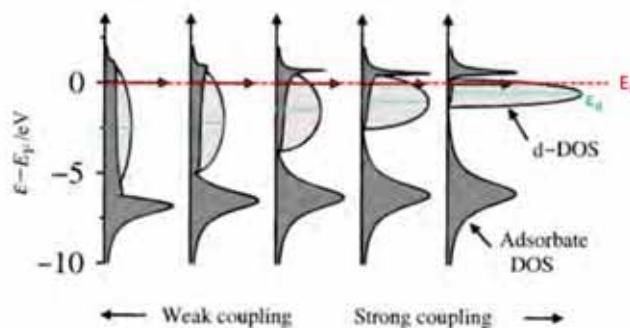


FIGURE 2.12: Evolution de la densité d'états projetée d'un système métal-ligand adsorbé selon la force de l'adsorption. Figure adaptée d'après 97.

Il a été montré que la position du centre de masse de la bande d, appelé d-band center (ε_d) joue un rôle clé dans la détermination de la force de l'adsorption. Plus ε_d est proche du niveau

de Fermi ε_F , plus l'interaction entre le ligand et la surface métallique est forte. Pour démontrer cela, la densité d'états résultant de l'interaction entre un ligand avec un seul niveau énergétique et un système métallique a été calculée dans le groupe de Nørskov^[97] lorsque l'énergie associée au d-band center augmente. Le remplissage de la bande d est gardé constant dans les différents calculs ce qui cause l'affinement de la bande d lorsque ε_d se rapproche du niveau de Fermi. La figure 2.12 reproduit les résultats auxquels conduit ce modèle théorique et l'on constate que lorsque ε_d augmente des états antiliants apparaissent pour le système adsorbé au-dessus de la bande d et donc au-dessus du niveau de Fermi, alors que la densité d'états juste sous le niveau de Fermi diminue. Les états créés au-dessus du niveau de Fermi sont alors non peuplés ce qui renforce l'interaction métal ligand dans la mesure où celle-ci est maintenant concentrée dans des états liants, plus bas en énergie. Dans le cas de l'interaction entre l'oxygène et une surface de palladium, la relation obtenue entre énergie d'interaction et ε_d , qui varie en fonction du site considéré sur la surface (211) étudiée, est quasiment linéaire (figure 2.13). Cette linéarité fait écho à celle obtenue par la relation BEP et inscrit ainsi le d-band center dans les modèles rendant envisageable la prédiction de propriétés catalytiques de matériaux.

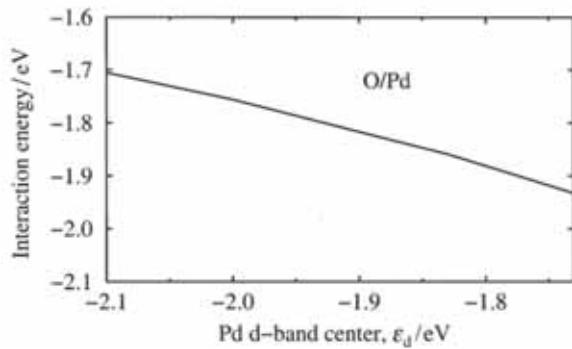


FIGURE 2.13: Energie d'interaction entre l'oxygène et le palladium en fonction de valeur du d-band center du palladium. Figure reproduite d'après 97.

Se pose maintenant le problème de la détermination du centre de la bande d. La définition originale en fait l'intégrale normée de la densité d'états projetée sur les orbitales d, pondérée par l'énergie pour un site donné :

$$\varepsilon_d = \frac{\sum_m \int_{E_{min}}^{E_{max}} \varepsilon \rho_{dm}(\alpha, \varepsilon) d\varepsilon}{\sum_m \rho_{dm}(\alpha, \varepsilon) d\varepsilon}$$

où m désigne l'une des orbitales d et $\rho_{dm}(\alpha, \varepsilon)$ est la densité d'états projetée sur l'atome α . E_{min} est défini comme étant le bas de la bande d occupée, et il a été suggéré par certains auteurs de choisir E_{max} comme étant le niveau de Fermi, de sorte à obtenir une limite inférieure à la valeur du d-band center^[98,99]. Ce modèle permet d'obtenir de bonnes corrélations entre énergies d'adsorption et ε_d pour des nanoparticules mono-métalliques^[94,95,99–104] ou pour des alliages, comme des nanoparticules bimétalliques (Pd/Cu), dans le contexte de la réduction de l'oxygène, dans le but de prédire leurs propriétés catalytiques et de pouvoir ainsi les ajuster^[105,106], ou encore des structures cœur-coquille^[107]. D'autres exemples sont moins concluants^[108], comme dans le cas de l'adsorption de O, O₂, OH, OOH, H₂O et H₂O₂ sur des nanoparticules de platine, cas pour lequel la corrélation entre énergies d'adsorption et d-band center est moins bonne que celle entre énergies

d'adsorption et nombre de coordination généralisé^[109]. Cet exemple sera développé dans la section 2.2.3, consacrée à ce modèle.

Extension du modèle - Décomposition des interactions. Une autre limite peut venir de la morphologie du catalyseur considéré. Il a par exemple été montré que les particularités structurales des nanoparticules peuvent remettre en cause le choix de moyenner la valeur du d-band center sur les cinq orbitales d. Ainsi, une extension du modèle du d-band center à un d-band center projeté sur les contributions σ , π et δ a été proposée^[99]. Les orbitales d sont alors séparées selon leur orientation et les possibilités directionnelles d'interaction avec les ligands qu'elles présentent pour permettre d'affiner le modèle du d-band center en proposant une description plus précise de l'interaction électronique lors de l'adsorption d'espèces sur la surface du catalyseur. Ces orbitales effectives sont représentées sur la figure 2.14 et sont donc les orbitales d_σ (d_{z^2}), d_π (d_{xz} , d_{yz}) et d_δ (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$).

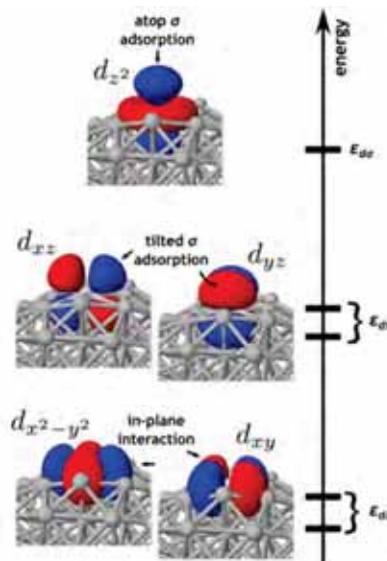


FIGURE 2.14: Orbitales d effectives (d_σ , d_π et d_δ) et directions d'interaction correspondantes. Figure reproduite d'après 99.

La figure 2.15 représente le d-band center calculé par site pour un icosaèdre de ruthénium de 147 atomes. Sur ce type de représentation, la couleur indique la position du d-band center par rapport à celui de la surface Ru (001), en blanc. Si le ε_d est inférieur à celui de la surface, le site sera rouge et s'il est supérieur il sera en bleu. Plus la couleur est intense, plus l'écart par rapport à la valeur de la surface est grand. Ainsi, un site rouge indiquera un site d'adsorption forte et un site bleu un site d'adsorption faible. La décomposition du d-band center en trois contributions σ , π , δ permet d'établir les trois représentations de la figure 2.15a et le d-band center total, somme de ces trois contributions, donne la cartographie de la figure 2.15b. L'intérêt d'avoir accès à une telle décomposition réside dans le fait que l'information supplémentaire apportée permet d'expliquer certains phénomènes d'adsorption à la surface, notamment d'expliquer pourquoi la coordination verticale sur les sommets ou arêtes de l'icosaèdre, n'est pas favorisée : le d-band center σ sur ces sites là est quasi identique à celui de la surface, au contraire des d-band center π et δ , dont la couleur

rouge intense montre qu'une forte adsorption pourra résulter de l'interaction orientée latéralement entre un ligand σ et les orbitales d_{π} et d_{δ} .

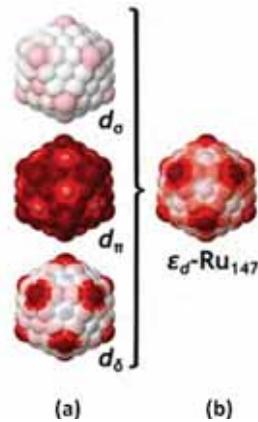


FIGURE 2.15: Cartographies colorées représentant le d-band center par site (a) projeté sur les orbitales d_{σ} , d_{π} et d_{δ} et (b) total sur l'icosaèdre Ru_{147} . Figure adaptée d'après 99.

Les cartographies colorées telles que celle de la figure 2.15 décrivent également un modèle plus complexe que le d-band center atomique, puisqu'elles résultent en réalité de la combinaison de d-band center calculés pour les coordinations η , μ , μ_3 et μ_4 , donnant ainsi un d-band center par site, plus à même de décrire la coordination de ligands à la surface de la nanoparticule puisque prenant en compte une plus grande gamme d'interactions que le d-band center atomique. En pratique, le d-band center par site est obtenu en moyennant la valeur du d-band center des atomes le composant et la cartographie colorée finale est obtenue en superposant celles correspondant respectivement aux contributions η , μ , μ_3 et μ_4 (figure 2.16).

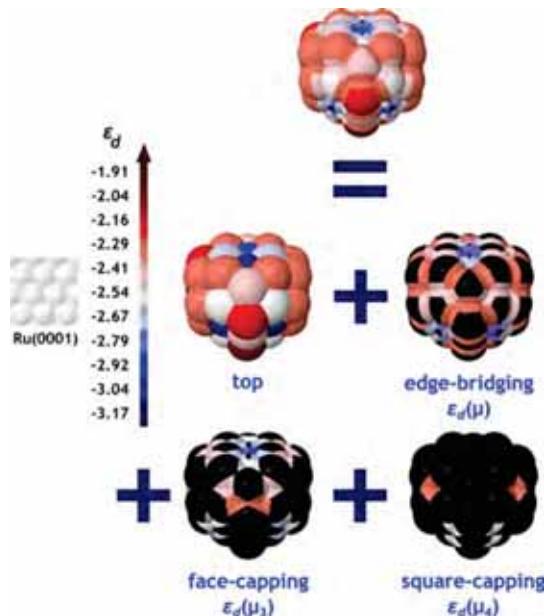


FIGURE 2.16: Construction de la cartographie colorée du d-band center par addition des contributions par sites η , μ , μ_3 et μ_4 , dans le cas de Ru_{55}MD . Figure reproduite d'après 99.

2.2.3 Nombre de coordination généralisé

Nombre de coordination et nombre de coordination généralisé. Le principal intérêt du nombre de coordination et, par extension, du nombre de coordination généralisé est qu'il est un descripteur structural et ne nécessite pas de connaître la densité d'états pour être calculé, contrairement aux descripteurs de structure électronique, tel que le ceux énoncés dans les parties précédentes. Le nombre de coordination cn d'un atome est simplement le nombre de plus proches voisins qu'il possède. A titre d'exemple, le nombre de coordination d'un atome dans un matériau massif fcc sera ainsi de douze (figure 2.17), nombre maximal de coordination possible pour un empilement compact, et des atomes de la surface compacte (111) correspondante n'en auront que neuf.

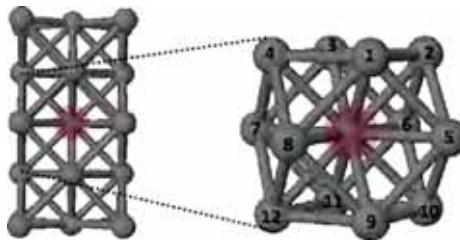


FIGURE 2.17: Coordination maximale dans un empilement fcc.

Il est possible de prendre en compte un environnement plus large autour de l'atome considéré, en incluant dans le calcul les atomes voisins, et plus précisément le nombre de coordination de ces atomes. On peut alors définir le nombre de coordination généralisé (équation 2.37) d'un atome i , entouré par n voisins. Ainsi, la contribution de chaque voisin est pondérée par son propre nombre de coordination, le tout étant normé par le nombre de coordination maximal cn_{max} du bulk correspondant^[109,110].

$$\overline{CN}(i) = \sum_{j=1}^n \frac{cn(j)}{cn_{max}} \quad (2.37)$$

La figure 2.18 illustre la différence entre nombre de coordination et nombre de coordination généralisé dans le cas de la surface compacte fcc (111) et pour un octaèdre tronqué de 201 atomes. La référence, en blanc, est prise comme étant la valeur soit du nombre de coordination, soit du nombre de coordination généralisé, associé à la surface (111). En conséquence, les atomes colorés en rouge seront moins coordonnés que la surface et ceux en bleu le seront plus. Ici, les atomes bleus ne sont pas visibles car les seuls qui ont un nombre de coordination, généralisé ou pas, supérieur à celui de la surface sont au cœur de la nanoparticule, masqués par les autres. Comme illustré sur la figure 3.5, l'octaèdre tronqué possède des facettes carrées (001) et des facettes hexagonales (111). Cela se retrouve sur la représentation colorée du nombre de coordination, puisque les facettes hexagonales sont blanches, identiques à la surface (111), alors que les facettes carrées sont teintées de rouge correspondant à $cn = 8$. La faible coordination des arêtes et sommets est également reproduite avec des valeurs de cn respectivement égales à 7 et 6. Le résultat obtenu pour le nombre de coordination généralisé est sensiblement différent, puisque les facettes (111) ne sont plus monochromes car la prise en compte des atomes voisins permet de différencier l'atome au centre de la facette, qui reste en

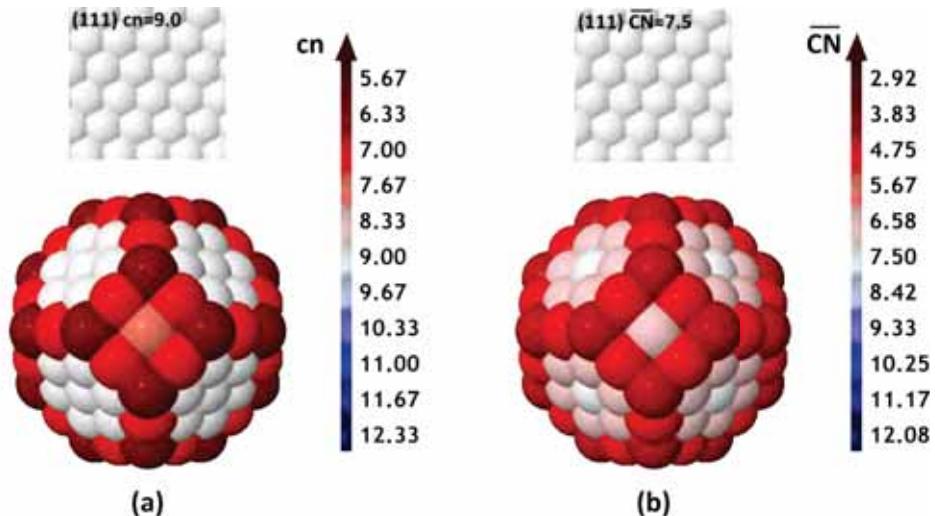


FIGURE 2.18: Comparaison entre valeurs du (a) nombre de coordination cn et (b) nombre de coordination généralisé \bar{CN} sur une surface fcc (111) et sur un octaèdre tronqué M_{201} .

blanc, de ceux qui l'entourent. Ainsi, on peut constater que si la différence ne réside qu'en la valeur donnée pour le cas de la surface, l'utilisation du nombre de coordination généralisé permet de mettre en évidence des différences quantitatives sur des sites particuliers, tels que les sommets, de l'octaèdre tronqué. De plus, l'index \bar{CN} souligne une gradation de valeur sur les facettes de l'octaèdre, avec des nombres de coordination généralisés de plus en plus faibles lorsque l'on se rapproche de l'arête, distinction impossible à avoir avec le nombre de coordination traditionnel. De par cela, le nombre de coordination généralisé s'inscrit comme un descripteur structural permettant également d'avoir une information sur la disponibilité du nuage électronique des atomes pour former des liaisons avec d'éventuels ligands. Cependant, descripteur structural signifie qu'il ne dépend que de la géométrie de la nanoparticule et en particulier du site considéré. Dès lors, il n'est pas possible de distinguer entre différents métaux pour une même morphologie, et la cartographie présentée sur la figure 2.18 restera la même quelque soit le métal considéré, le nombre de coordination généralisé ne permet donc pas d'avoir une information sur l'influence de la nature du métal, au contraire de descripteurs électroniques comme le d-band center.

Applications. C'est en 1925 que l'hypothèse de la relation entre sites de surface faiblement coordonnés et activité catalytique a été introduite^[111]. C'est dans cet esprit que le modèle du nombre de coordination généralisé a été appliqué à des problèmes de réactivité sur des surfaces et nanoparticules métalliques, dans le but de prédire la géométrie optimale des sites actifs. Il a notamment été montré que pour la réduction de l'oxygène ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$) catalysée par du platine, les sites préférentiels doivent avoir un nombre de coordination généralisé de 8.3 (figure 2.19a). En effet, le tracé de l'énergie théorique de cette réaction en fonction du nombre de coordination généralisé pour différents cas tests sur des structures de platine met en évidence qu'il est possible d'avoir des sites conduisant à une meilleure activité catalytique que celle obtenue sur Pt(111), lorsque le nombre de coordination généralisé augmente. Dans ce cas, les sites peu coordonnés font montre d'une trop forte énergie d'adsorption qui inhibe la réaction. Les sites dont le nombre de

coordination généralisé s'approche le plus de la valeur optimale de 8.3 sont des sites défectueux de la surface fcc (111) pour lesquels une cavité a été creusée en retirant six (figure 2.19b) ou cinq (figure 2.19c) atomes de la surface, ce sont des structures concaves, nécessaire pour atteindre un \overline{CN} plus grand que celui de la surface (111) (8.00 et 8.17 contre 7.50)^[110]. Cette modélisation théorique de sites supposés comme plus actifs en catalyse a par la suite été utilisée comme base pour la réalisation expérimentale de catalyseurs optimaux. Trois voies ont été envisagées (figure 2.20) : un désalliage, où des atomes de cuivre ont été enlevés de la surface d'un alliage Cu/Pt(111) par électrochimie^[112] ; un échange entre ions platine et une couche de cuivre a été réalisé par déplacement galvanique^[113] ; un oxyde de platine a été formé sous la surface Pt(111) avant d'être réduit électrochimiquement causant la désorption d'atomes de platine de surface^[114,115]. Ces structures défectueuses ont alors fait preuve d'une activité catalytique pour la réduction de l'oxygène jusqu'à trois fois plus forte que la surface Pt(111).

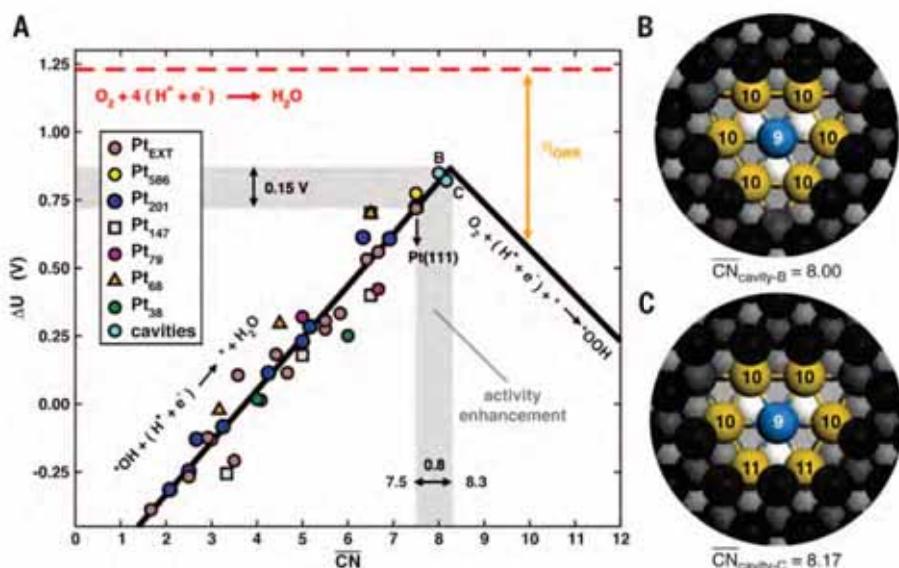


FIGURE 2.19: (a) Potentiels théoriques pour les étapes $*OH + H^+ + e^- \rightarrow *$ + H_2O et $O_2 + H^+ + e^- + *$ $\rightarrow *OOH$ en fonction du nombre de coordination généralisé des sites considérés. (b) Cavité sur fcc (111) par retrait de six atomes. (c) Cavité sur fcc (111) par retrait de cinq atomes. Figure reproduite d'après 110.

Le même groupe a également mis en évidence une corrélation entre énergies d'adsorption de O, O_2 , OH, OOH, H_2O et H_2O_2 sur des nanoparticules de platine de type octaèdre tronqué, modélisées par les surfaces étendues correspondant aux facettes exposées, à savoir les surfaces fcc (111) et (100), et par des surfaces particulières, telles que la (553) pour modéliser les sommets et arêtes^[109]. Il est montré que le nombre de coordination généralisé donne une meilleure corrélation que le nombre de coordination, comme attendu de par la prise en compte d'un environnement géométrique plus large. La corrélation entre énergie d'adsorption de ces espèces sur Pt₂₀₁ et sur les surfaces de platine, reproduite sur la figure 2.21a, mène à des coefficients de régression linéaire supérieurs à 0.85, meilleurs que ceux obtenus par corrélation avec le d-band center dans ce cas là (figure 2.21b).

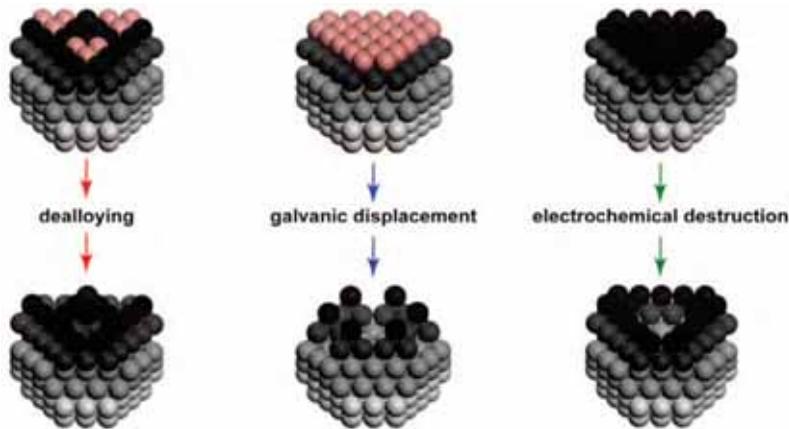


FIGURE 2.20: Modélisation des méthodes expérimentales employées pour obtenir des surfaces de Pt(111) défectueuses avec des cavités dont le nombre de coordination généralisé s'approche de la valeur optimale de 8.3. Figure reproduite d'après 110.

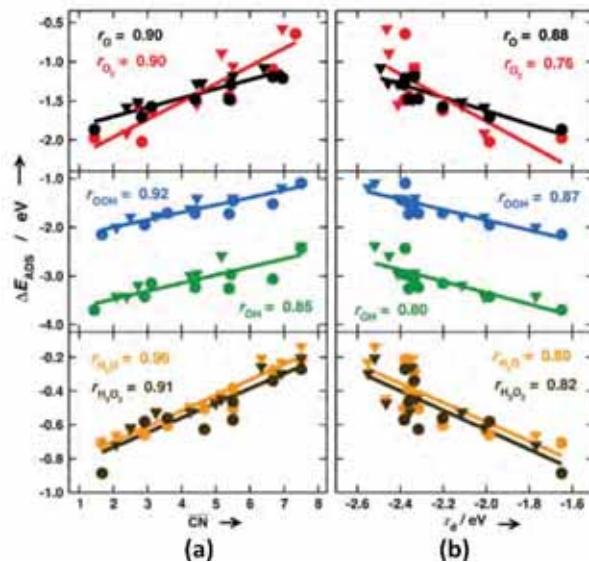


FIGURE 2.21: Evolution de l'énergie d'adsorption de O, O₂, OOH, OH, H₂O et H₂O₂ sur Pt₂₀₁ (triangles) et sur des surfaces de platine (cercles) en fonction du (a) nombre de coordination généralisé et (b) d-band center. Figure reproduite d'après 109.

2.2.4 Crystal Orbital Hamilton Population (COHP)

Théorie et équations. Plusieurs manières d'extraire l'information sur la liaison chimique ont été proposées. Mulliken a le premier permis d'assigner les électrons dans une liaison chimique en considérant que pour une orbitale moléculaire ϕ , l'interaction est caractérisée par l'intégrale de recouvrement $S_{\mu\nu}$ et que l'on peut en déduire une estimation de l'ordre de liaison sous forme de population de recouvrement $c_{\mu}^* c_{\nu} S_{\mu\nu}$ (où φ_{μ} et φ_{ν} sont les orbitales atomiques qui interagissent pour donner ϕ)^[116]. Huggbanks et Hoffman ont permis d'utiliser l'approche de Mulliken dans des systèmes étendus en introduisant la notion de densité d'états dans le calcul de la liaison chimique^[117,118]. Pour cela, la population de recouvrement de Mulliken est calculée sur des domaines énergétiques

donnés de la structure de bande du système considéré, menant à une densité d'états pondérée par la population de recouvrement. Ainsi, les interactions entre orbitales sont calculées comme étant le produit de la matrice de recouvrement et de l'élément de la matrice de densité d'états correspondant. Ce critère est appelé crystal orbital overlap population (COOP) et peut être calculé à partir de l'équation 2.38. L'intégration de celui-ci jusqu'au niveau de Fermi conduit à retrouver la population de Mulliken.

$$COOP_{\mu\nu}(\varepsilon) = \sum_{n,k} c_{\mu}^{*} c_{\nu} S_{\mu\nu} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(k)) \quad (2.38)$$

c_{μ}^{*} et c_{ν} sont les coefficients des orbitales μ et ν et $S_{\mu\nu}$ est l'intégrale de recouvrement entre celles-ci. Définit comme tel, le COOP permet de connaître la nature de la liaison : s'il est positif l'interaction est liante, s'il est nul, l'interaction est non liante et s'il est négatif elle est antiliante. Cependant cette méthode reste basée sur une analyse de population de Mulliken et reste donc très dépendante en la base utilisée.

Pour pallier la dépendance en la base d'orbitales atomiques choisie, Dronskowski et Blöchl ont proposé d'adapter cette méthode en implémentant une pondération de la DOS par l'élément de la matrice Hamiltonienne $H_{\mu\nu}$ au lieu de la pondération par la population de recouvrement^[68,119]. Le critère électronique ainsi calculé est appelé crystal orbital Hamilton population (COHP) et vise à fournir une description qualitative de l'interaction chimique. Le COHP (équation 2.39) permet de redéfinir la structure de bande sous forme de contribution de paires d'orbitales atomiques. En ce sens, il décrit le matériau en fonction de l'interaction entre orbitales atomiques de type donné, et donc en fonction de la contribution de paires d'atomes liées à la structure de bandes, ce qui permet d'avoir une représentation qualitative de la liaison chimique dans la structure considérée. On a :

$$COHP_{\mu\nu}(\varepsilon) = \sum_{n,k} c_{\mu}^{*} c_{\nu} H_{\mu\nu} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(k)) \quad (2.39)$$

où c_{μ}^{*} et c_{ν} sont les coefficients des orbitales μ et ν et $H_{\mu\nu}$ est l'élément de la matrice Hamiltonienne correspondant à l'interaction entre ces orbitales. La valeur de l'intégrale du COHP jusqu'au niveau de Fermi ε_F , notée IpCOHP, donne une évaluation quantitative de la force de la liaison, mais n'est pas égale à une énergie de liaison, souvent notée BDE (bond dissociation energy). Les IpCOHP de différents systèmes peuvent cependant être comparés quantitativement dans le but d'évaluer la force de l'interaction.

$$IpCOHP(\varepsilon_F) = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} COHP(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.40)$$

Exemples dans la littérature. Le code utilisé ici pour calculer le COHP des systèmes étudiés est le code LOBSTER, déjà évoqué pour la projection des ondes planes dans la section 2.1.3. Il a été utilisé avec succès dans divers exemples d'applications chimiques, comme par exemple pour décrire et analyser la liaison chimique au sein d'oxydes métalliques, expliquant la diminution de la force de l'interaction métal-oxygène pour des métaux tels que le platine, l'iridium ou le palladium pour lesquels le nombre élevé d'électrons implique le remplissage d'états M-O antiliants en plus des états M-O liants déjà saturés pour les métaux possédant moins d'électrons d^[120]. L'index COHP

a aussi participé à la mise en évidence de carbone en conformation plan-carré sur des surfaces de cobalt et de nickel^[121]. Il a également été utilisé pour l'explication de propriétés magnétiques, comme l'origine du ferromagnétisme dans le fer α ^[122] ou dans les mono-couches de ruthénium^[70]. Dans ces cas, la possibilité de décomposer la projection de la densité d'états et de COHP sur les états α et β des électrons a permis de mettre en évidence la différence de population entre ces états, conduisant au ferromagnétisme. Des études structurales, comme celle du mouvement d'un atome dans un composé à changement de phase, GeTe, ont également été appuyées par l'utilisation de LOBSTER^[70]. Le calcul du profil COHP pour un état de transition de mouvement d'un atome de germanium a pu mettre en évidence la prédominance des états antiliants sous le niveau de Fermi, liée au passage d'un atome de germanium au travers d'une facette d'un octaèdre (figure 2.22a) et traduisant l'existence d'une barrière énergétique pour la transition (figures 2.22b et 2.22c).

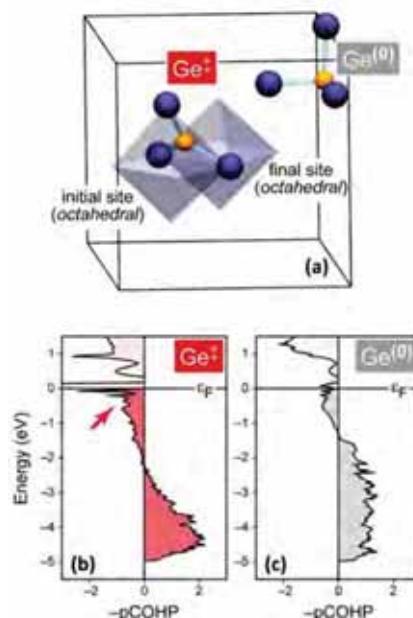


FIGURE 2.22: Exemples d'utilisation de LOBSTER : (a) Mouvement d'un atome de germanium dans un cristal GeTe d'un site octaédrique, en géométrie $\text{Ge}^{(0)}$ à un autre, *via* un état de transition Ge^{\ddagger} . (b) Profil COHP de l'état de transition Ge^{\ddagger} et (c) profil COHP de l'état initial $\text{Ge}^{(0)}$. Figure reproduite d'après 70.

2.3 Composition de surface : thermodynamique *ab initio*

2.3.1 Théorie de la thermodynamique *ab initio*

Les optimisations de géométries et les déterminations d'énergie au niveau DFT permettent de connaître l'état fondamental des systèmes considérés mais ces résultats sont pour une température $T = 0$ K et une pression $p = 0$ bar. Or l'utilisation de nanoparticules pour des applications physico-chimiques se fait dans un vaste domaine de conditions expérimentales, allant de pressions de l'ordre de l'ultra-vide pour $p = 10^{-20}$ bar (UHV : ultra high vacuum) jusqu'à des conditions standard pour laquelle la pression sera de quelques bars. De même, les températures lorsque les

nanoparticules sont utilisées en catalyse peuvent aller au-delà de 500 K. De manière plus générale, aucun système pouvant être calculé par DFT ne sera réellement mis en application à $T = 0$ K et $p = 0$ bar. Cependant, il est possible de remonter à des grandeurs thermodynamiques à partir des énergies obtenues par DFT. En particulier, on peut calculer l'énergie libre de Gibbs à partir de ces énergies. Considérons l'exemple d'une nanoparticule métallique MNP dont on veut comparer la stabilité thermodynamique relative à celle de cette même nanoparticule avec un nombre n_i différent de ligands L_i adsorbés à sa surface. La connaissance de l'énergie libre de Gibbs par unité d'aire $\Delta_a G_{NP}(T, p)$ repose alors sur le calcul de l'énergie libre de Gibbs de la réaction d'adsorption des ligands à la surface de la nanoparticule : $MNP + \sum_i n_i L_i = \sum_i n_i L_i^*$. On a alors :

$$\Delta_a G_{NP}(T, p) = \frac{\mu(\sum_i n_i L_i^*, T, p) - \mu(MNP, T, p) - \sum_i n_i \mu_i(T, p)}{A_{NP}} \quad (2.41)$$

Dans cette expression de $\Delta_a G_{NP}(T, p)$ l'influence de la température et de la pression sur l'adsorption des ligands à la surface de la nanoparticule est introduite par l'utilisation des potentiels chimiques. On suppose alors que, pour les phases condensées, $\mu(\sum_i n_i L_i^*) - \mu(MNP)$ peut être approximée par la différence entre l'énergie électronique calculée, incluant (équation 2.42) ou non (équation 2.43) les variations thermiques des énergies internes, ainsi que les termes pV et les contributions de l'entropie. L'équation 2.41 devient alors :

$$\Delta_a G = \left[\Delta G^\circ - \sum_i n_i \mu_i(T, p) \right] / (A_{NP}) \quad (2.42)$$

$$\Delta_a G = \left[\Delta E - \sum_i n_i \mu_i(T, p) \right] / (A_{NP}) \quad (2.43)$$

Il suffit alors de calculer le potentiel chimique et l'activité des ligands L_i . Ceux-ci doivent être considérés comme venant d'un réservoir extérieur en équilibre avec les nanoparticules. On a alors :

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\ominus(T, p^\circ) + kT \ln \left(\frac{a_i}{a^\circ} \right) \quad (2.44)$$

Plus particulièrement, dans le cas de ligands venant d'une phase gaz, la dépendance en pression est introduite pour chaque ligand par le biais de la loi des gaz parfaits. L'équation 2.44 devient alors :

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\ominus(T, p^\circ) + kT \ln \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right) \quad (2.45)$$

Le terme $\mu_i^\ominus(T, p^\circ)$, le potentiel chimique standard, peut être obtenu de deux façons différentes. Il peut être calculé à partir de données empiriques listées dans des tables thermodynamiques^[123]. Les grandeurs H_T° et S_T° pour un grand nombre de composés moléculaires y sont référencées et permettent de remonter à $\mu_i^\ominus(T, p^\circ) = H_i^\circ(T) - TS_i^\circ(T)$. Il peut aussi être déterminé théoriquement à partir des énergies DFT des ligands obtenues à 0 K et des grandeurs H_T° et S_T° obtenues par thermalisation dans un calcul DFT. L'expression du potentiel chimique standard est alors^[124] :

$$\mu_i^\ominus(T, p^\circ) = E^{\text{DFT}}(L_i) + H_{i,\text{therm}}^\circ(T) - TS_i^\circ(T) = G_T^\circ(L) \quad (2.46)$$

La prise en compte des contributions vibrationnelles donne alors la formule suivante pour l'énergie libre de Gibbs :

$$\Delta_a G = \frac{\Delta E - \sum_i (n_i \mu_i(T, p) + F_{n_i L_i^*}^{\text{vib}})}{A_{\text{NP}}} \quad (2.47)$$

où $F_{n_i L_i^*}^{\text{vib}} = E_{n_i L_i^*}^{\text{vib}} - TS_{n_i L_i^*}^{\text{vib}}$

Cette approche a été appliquée avec succès pour expliquer ou prédire les propriétés thermodynamiques des matériaux, particulièrement dans le cas de propriétés de surfaces à l'interface gaz-solide^[125-130]. Cependant, que ces résultats concernent des interfaces surfaces-gaz ou nanoparticules-gaz, ils ne concernaient que l'adsorption d'un seul type de ligands à la fois. Ces équations ont donc été implémentées dans un code, *aithermo*, qui permet d'obtenir la variation de l'énergie de Gibbs en fonction de la température et de la pression pour l'adsorption d'une espèce ou la co-adsorption de deux.

2.3.2 Exemples d'utilisation de la thermodynamique *ab initio*.

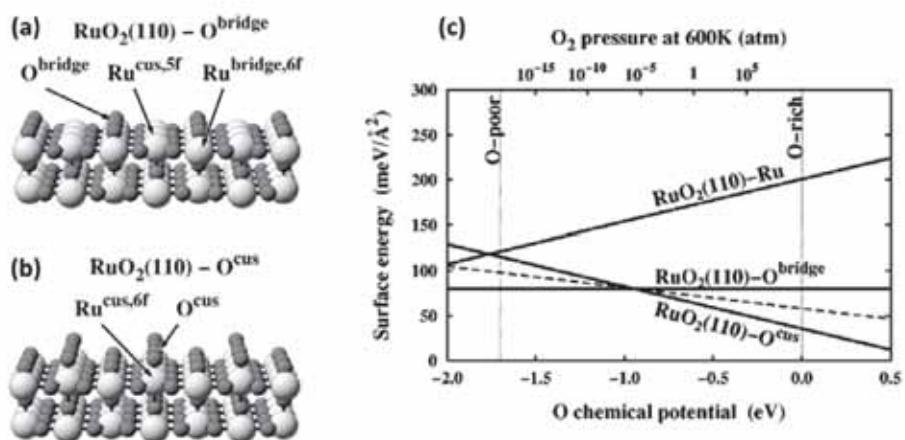


FIGURE 2.23: (a) Conformation stoechiométrique de RuO₂ et (b) conformation obtenue par ajout d'oxygènes terminaux. (c) Evolution de l'énergie libre de surface à 600 K en fonction de la pression et du potentiel chimique de O. Figure adaptée d'après 126.

Surfaces. Un des premiers exemples d'utilisation de cette méthodologie concerne la détermination de la structure optimale de la surface RuO₂(110) en fonction de la pression d'oxygène^[126]. Il s'agit donc ici d'une interface surface-gaz pour laquelle l'utilisation de la thermodynamique *ab initio* a permis de mettre en évidence que la composition stoechiométrique traditionnelle de RuO₂ (figure 2.23a) n'était favorisée que pour des faibles pressions d'oxygène ou des hautes températures et que la surface la plus stable sous des pressions standard comportait des oxygènes terminaux supplémentaires (figure 2.23b). Ceci se traduit sur le tracé de l'énergie de surface en fonction du potentiel chimique de l'oxygène par le croisement des lignes correspondant à ces deux configurations pour un potentiel chimique de 1 eV, soit 10⁻⁵ atm (figure 2.23c).

L'adsorption d'atomes d'hydrogène sur la surface de ruthénium (001) a aussi été réalisée par le biais de la thermodynamique *ab initio*^[127]. En plus de montrer la préférence systématique pour l'adsorption en position μ_3 -fcc pour les taux de couvertures inférieurs à 1 ML, les diagrammes

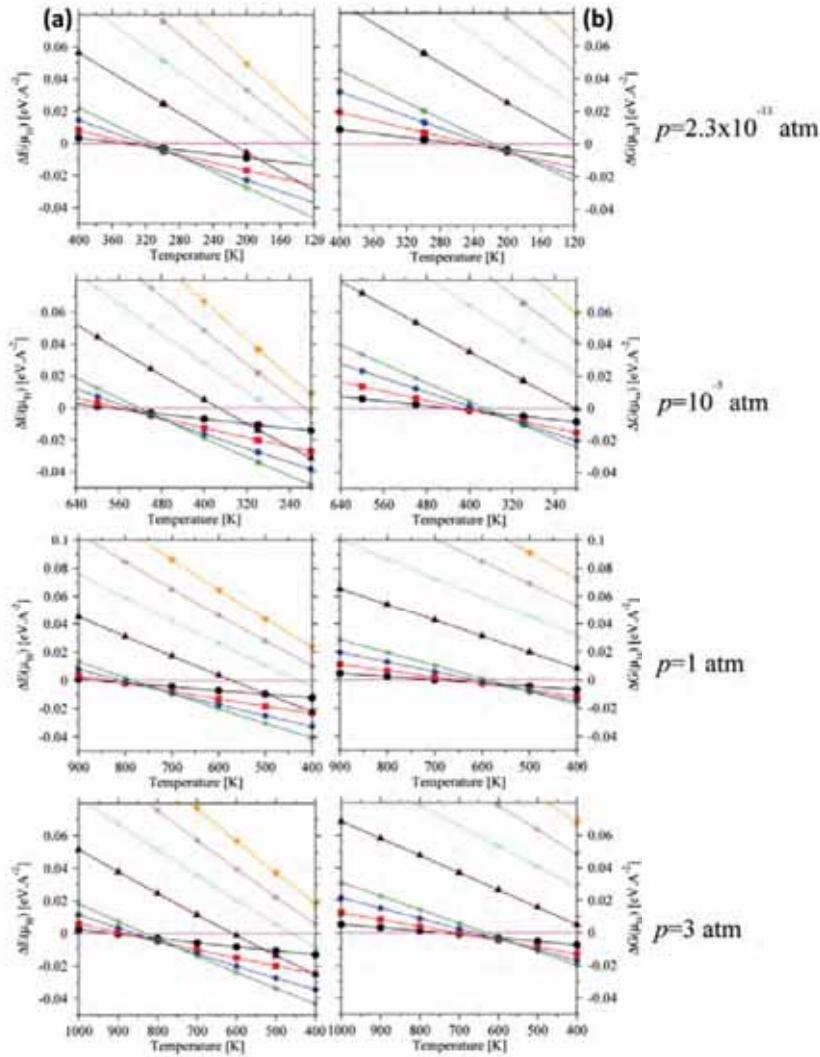


FIGURE 2.24: Evolution de l'énergie libre en fonction de la température pour l'adsorption de H sur Ru (001) à différentes pressions d'intérêt expérimental (a) sans prendre en compte les contribution vibrationnelles, (b) en les prenant en compte. La droite noire correspond à un taux de 0.25 ML ; la rouge 0.50 ML ; la bleue 0.75 ML, la verte 1.00 ML, la violette 1.25 ML, la turquoise 1.50 ML, la rose 1.75 ML et la orange 2.00 ML. Figure reproduite d'après 127.

obtenus par thermodynamique *ab initio* ont alors permis de mettre en évidence qu'aucun taux d'adsorption supérieur à 1 ML n'était stable sur la surface Ru (001) quelles que soient les conditions de températures ou de pression. Cela se traduit sur les diagrammes reproduits figure 2.24 par le décalage des lignes violette, turquoise, rose et orange, associées aux taux supérieurs à 1 ML, vers les hautes valeurs d'énergie libre. De plus, cet article pointe la nécessité de prendre en compte les contributions vibrationnelles des ligands puisque le décalage des températures de transitions entre taux de couverture quand celles-ci ne sont pas prises en compte (figure 2.24a) et quand elles le sont (figure 2.24b) peut être supérieur à 200 K.

S'ils traduisent l'évolution de la stabilité des compositions de surfaces, ces tracés, comme ceux de l'exemple précédent, ne constituent pas des diagrammes de phase. En revanche, les diagrammes thermodynamiques obtenus pour l'adsorption d'hydrogène sur des surfaces de platine (111) (figure

2.25a) et (100) (figure 2.25b) reproduisent bien l'évolution du taux de couverture en fonction de la pression de H_2 et de la température^[131]. Ainsi, il est montré que la surface (100) a une plus grande capacité d'adsorption, avec un maximum de 1.75 ML contre 1.00 ML pour la surface (111). Dans les conditions standard de température et de pression, les valeurs optimales sont alors de 1.00 ML pour Pt(111) et 1.25 ML pour Pt(100).

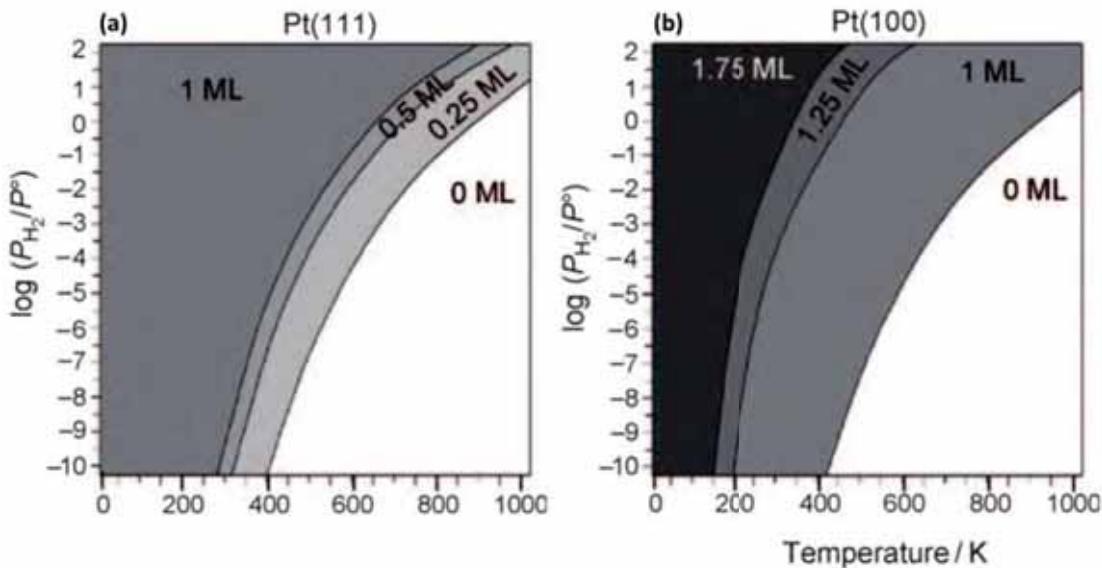


FIGURE 2.25: Diagramme de phase (T, p_{H_2}) pour l'adsorption de H_2 sur (a) Pt(111) et (b) Pt(100). Figure adaptée d'après 131.

Nanoparticules. Cette même publication fait également état de la transition de phase entre cluster biplanaire et cluster cuboctaédrique pour un cluster de Pt_{13} supporté par une surface γ - Al_2O_3 lorsque le taux d'hydrogénéation est supérieur à 18 hydrogènes par cluster, permettant ainsi une reconstruction de la morphologie cuboctaédrique dans des conditions adaptées définies par la zone verte sur la figure 2.26. D'autres diagrammes de phase ont été obtenus sur des nanoparticules de ruthénium hcp dans le contexte de la première étape de la réaction de Fischer-Tropsch à savoir l'adsorption de l'hydrogène ou du monoxyde de carbone. Ces diagrammes, ne rendant compte de l'adsorption que d'un seul type de ligands à la fois, mettent en évidence un taux de couverture optimal sous les conditions thermodynamiques standard de 1.60 ML pour CO et 1.50 ML pour H^[130]. Ces diagrammes seront comparés dans la section 6.2 avec ceux calculés pour une nanoparticule de ruthénium moins régulière.

Co-adsorption de deux espèces. Le seul exemple connu de diagramme de phase rendant compte de la co-adsorption, autre que ceux qui seront proposés pour la co-adsorption de H et CO sur des nanoparticules de ruthénium et de rhénium dans la section 6.2.3, est obtenu pour la surface $RuO_2(110)$ en équilibre avec deux réservoirs distincts de O_2 et de CO^[132,133]. La figure 2.27 reproduit le diagramme obtenu en fonction de la pression de CO et de la pression de O pour deux températures différentes, 300 K et 600 K, matérialisées par des échelles différentes, respectivement en noir et en gris. Ainsi ce diagramme met en évidence une zone (en orange) où seul O s'adsorbera et trois domaines pour lesquels O et CO seront adsorbés dans différentes configurations.

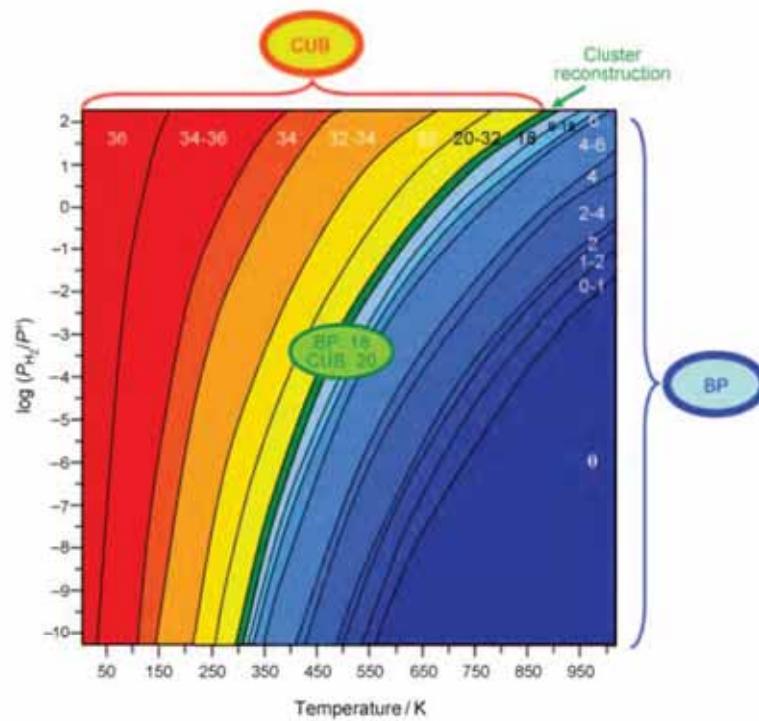


FIGURE 2.26: Diagramme de phase (T, p_{H_2}) pour l’adsorption de H_2 sur $Pt_{13}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La zone en vert montre la reconstruction du cluster cuboctaédrique au-delà des 18 atomes d’hydrogène adsorbés. Figure reproduite d’après 131.

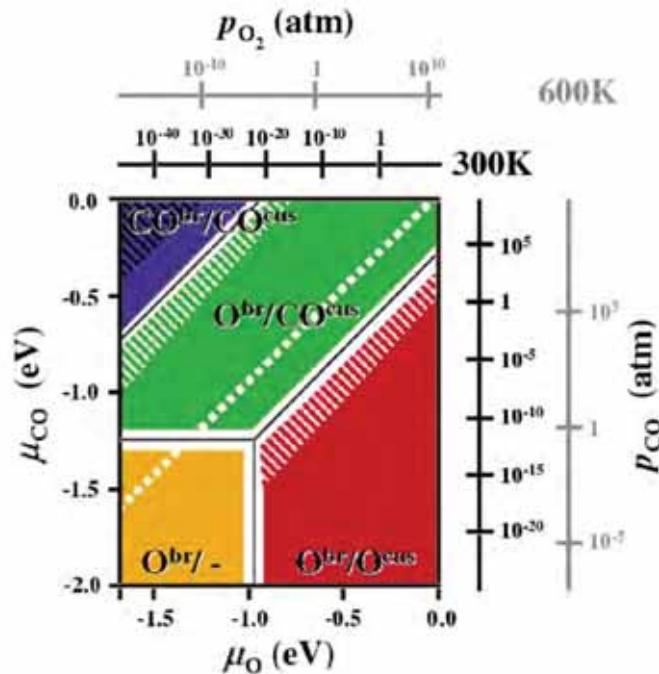


FIGURE 2.27: Diagramme de phase en fonction de p_{CO} et p_{O_2} pour l’adsorption de CO et O_2 sur $\text{RuO}_2(110)$ à 300 K et 600 K. Figure reproduite d’après 132.

2.4 Autres méthodes et modèles

D'autres méthodes et modèles théoriques seront présentés contextualisés dans leur domaine d'application dans les parties suivantes. Il s'agit de :

- Théorème et constructions de Wulff, appliqués à la détermination théorique de la morphologie des nanoparticules (section 3.1.2).
- Diffusion de rayons X aux grands angles et calcul de profils RDF théoriques pour la détermination d'empilements cristallins (sections 3.3.1 et 3.3.2).
- Méthode Monte Carlo et basin hopping, appliqués à la génération de structures de cœurs métalliques (section 3.4.1).
- Méthode Monte Carlo inversé pour l'optimisation de géométrie grâce à la relation entre diffusion de rayons X et morphologie (section 3.4.2).

2.5 Stratégies de calcul pour les nanoparticules

2.5.1 Modélisation à différentes échelles

Du point de vue calculatoire, deux méthodes de représentation des nanoparticules coexistent. D'une part, les nanoparticules peuvent être vues comme des assemblages de surfaces infinies ou des entités. De cela découlent deux modes de calculs utilisables et utilisés pour les nanoparticules.

Surfaces. Les phénomènes chimiques étudiés sur les nanoparticules ayant principalement lieu à la surface de celles-ci, il est possible de modéliser une nanoparticule par un ensemble de surfaces infinies reproduisant les facettes cristallines que possède la dite nanoparticule. Une surface infinie peut être modélisée par un empilement de plans, compacts ou non, selon la nature de la surface considérée. Par exemple, une surface de ruthénium hcp (001) sera constituée d'un empilement de plans compacts, étendus dans deux directions de sorte à définir une surface dans la troisième, alors qu'une surface de molybdène bcc (110), tout en reprenant les mêmes caractéristiques d'extension directionnelle, aura un empilement différent. La réduction à deux directions de l'extension spatiale impose de pouvoir modéliser une réplication infinie dans deux directions, restreignant la troisième à une dimension finie. Pour cela, les conditions périodiques sont mises à profit et un empilement constitué de couches d'un atome par plan est utilisé. Ainsi la réplication d'un nombre minimal d'atomes dans les directions infinies est garantie alors que la structure de couches permet une flexibilité dans la dimension finie sans alourdir excessivement le coût computationnel. Il faut cependant déterminer le nombre minimal de couches à considérer pour pouvoir modéliser à la fois un cœur rigide et une surface flexible. Suivant un procédé établi précédemment^[134], il a été calculé que pour chaque surface étudiée un modèle à six couches dont trois gelées répondait à ces critères. La figure 2.28 reproduit alors les géométries et cellules utilisées pour générer une surface de ruthénium hcp (001) (a) et une surface de molybdène bcc (110) (b).

Ce type de surface, de par sa régularité, peut modéliser correctement des facettes planes de nanoparticules assez grandes pour être considérées comme infinies et assez cristallines pour être considérées comme sans défaut. Cependant, sans même prendre en compte le problème de dimension, il est difficile de pouvoir considérer les nanoparticules expérimentales comme constituées de facettes

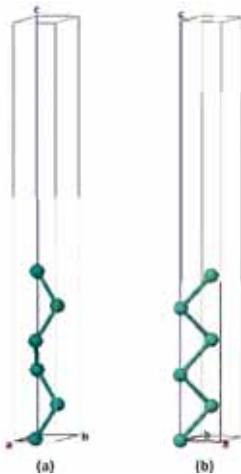


FIGURE 2.28: (a) Géométrie d'une surface de ruthénium hcp (001) dans la cellule permettant sa réplication périodique. (b) Même chose pour une surface de molybdène bcc (110).

parfaites, et de nombreux sites de nanoparticules, notamment proches des arêtes, peuvent être assimilés à des marches. C'est notamment le cas des sites B_5 , dont l'importance dans la réactivité des nanoparticules a été mise en évidence^[135]. Ces sites ont été modélisés par introduction de marches sur la surface hcp (001). D'autres exemples de surfaces défectueuses se retrouvent dans la littérature, avec à chaque fois l'introduction de défauts tels que les marches ou l'utilisation de surfaces aux indices exotiques pour les modéliser. Par exemple, un motif de type double marche sur la surface hcp (001) de ruthénium a été reproduit par modélisation de la surface Ru(10 $\bar{1}$ 5) pour étudier la dissociation de CO^[136]. Le défaut est alors répliqué périodiquement, comme illustré sur la figure 2.29a. La surface Ru(10 $\bar{1}$ 9) a quant à elle été utilisée pour modéliser une marche simple (figure 2.29b)^[137]. Toujours pour l'étude de la dissociation de CO sur des surfaces de ruthénium, la surface Ru(1121) a également été étudiée car elle présente des sites de coordination sextuple, permettant d'abaisser la barrière de dissociation de CO^[138].

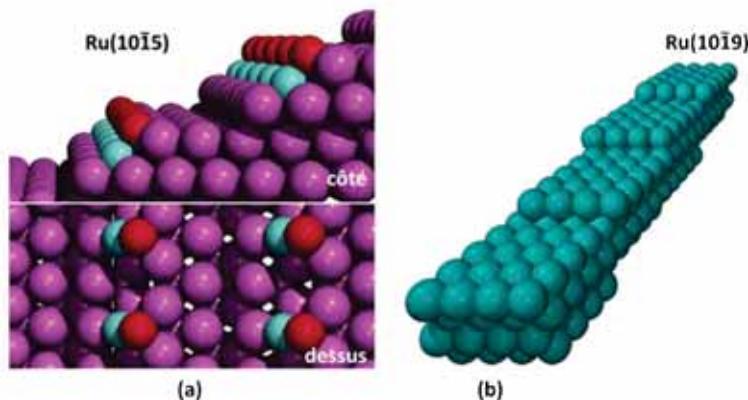


FIGURE 2.29: (a) Etat de transition pour la dissociation de CO sur la surface Ru(10 $\bar{1}$ 5), vu de côté et de dessus. (b) Surface Ru(10 $\bar{1}$ 9). Figure adaptée d'après 136 et 137.

On peut cependant regretter que cette méthode ne permette pas de modéliser des nanoparticules peu cristallines ou ne permette pas d'effectuer des calculs prenant en compte des phénomènes se

déroulant sur une arête ou un sommet en impliquant plusieurs facettes que reproduisent les surfaces infinies. Au-delà de la modélisation des facettes d'une nanoparticule, ces calculs de surface sont également utilisés comme références auxquelles comparer les résultats obtenus sur des clusters.

Clusters. Les calculs de clusters permettent de considérer un modèle de nanoparticule à part entière pour représenter la réalité expérimentale. Les problèmes liés à l'utilisation de surfaces infinies sont donc évités et il est possible de reproduire une grande gamme de caractéristiques de nanoparticules expérimentales sur un seul modèle. En effet, dans ce cas l'intégralité de la nanoparticule est modélisée, ce qui comprend les facettes, comme précédemment, mais également les jonctions entre facettes et des défauts structuraux, tels que des marches, des lacunes ou des atomes supplémentaires peuvent être modélisés de façon ponctuelle sur un site précis de la nanoparticule sans entraîner de reproduction périodique de l'altération. En contrepartie, cette méthode devient vite coûteuse lorsque la taille du cluster considéré augmente puisque la périodicité du système n'est pas exploitée. La cellule utilisée pour ce genre de cluster, dont la figure 2.30 reproduit l'exemple dans le cas de Ru_{55}hcp , comporte du vide dans les trois directions, pour éviter les interactions entre images successives du cluster. L'utilisation d'ondes planes pour pavier ces zones inoccupées de l'espace rend alors le calcul coûteux.

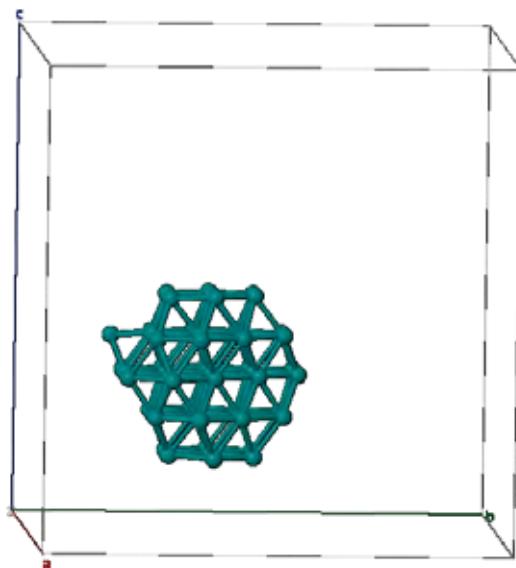


FIGURE 2.30: Cluster modèle Ru_{55}hcp dans sa cellule unitaire pour un calcul VASP.

Pour toutes les nanoparticules considérées ici, le modèle de cluster a été utilisé, avec la volonté de s'approcher au plus près de la réalité expérimentale en termes de morphologie et de taille. Cependant l'utilisation de modèles de clusters est coûteuse du point de vue computationnel, il faut donc trouver un compromis entre taille de cluster considérée et ressources nécessaires pour étudier la chimie de ce dernier. De ce fait, les comparaisons données avec l'expérience le sont pour de petites nanoparticules ($\sim 1 \text{ nm}$), car les modèles les plus communément utilisés ici, et présentés dans la section 3.5, sont de cette dimension. A titre d'exemple, le coût d'une optimisation de géométrie pour ces clusters de 55 atomes est de 106 heures par pas d'optimisation, en supposant un calcul mono-cœur et une relation linéaire entre nombre de coeurs utilisés et coût de calcul.

Bulk. Le calcul du matériau massif, ou bulk, n'est pas à proprement parler une manière de modéliser les nanoparticules, mais il est nécessaire pour déterminer de façon théorique les paramètres de maille des empilements cristallins. En effet, à géométrie fixée, l'optimisation des paramètres de maille par minimisation de l'énergie du matériau massif dans la configuration associée à ces paramètres permet de déterminer quelle sera la valeur à considérer pour créer par la suite les cellules dans lesquelles seront optimisées les surfaces. En conséquence, cela permet de déterminer la distance interatomique théorique, qui sera alors une brique élémentaire pour la construction de toutes les structures dérivées de ce matériau massif. La figure 2.31a, montre l'évolution de l'énergie en fonction du paramètre de maille a dans le cas du rhénium, qui cristallise selon l'empilement hcp et la cellule correspondante est reproduite sur la figure 2.31b.

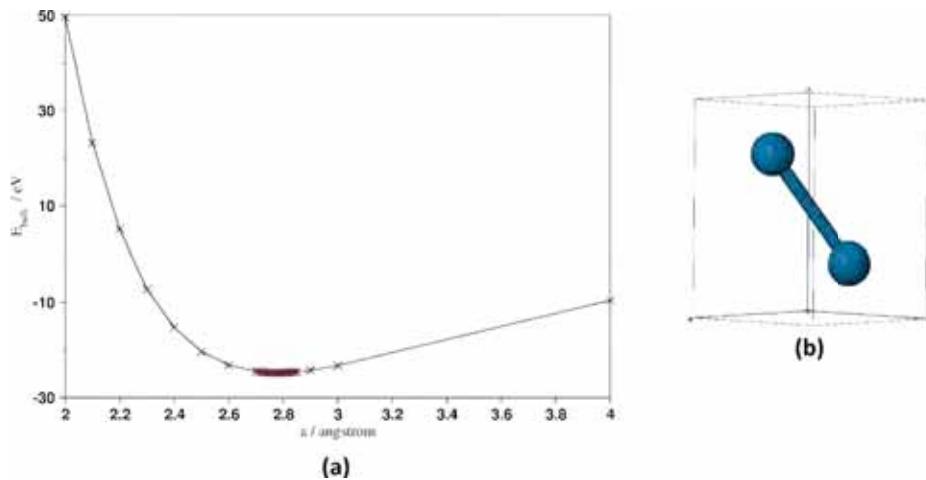


FIGURE 2.31: (a) Evolution de l'énergie en fonction du paramètre de maille a pour le rhénium hcp et (b) cellule associée.

2.5.2 Détails computationnels

Choix de la fonctionnelle PBE. De nombreuses fonctionnelles décrivant l'échange et la corrélation au niveau DFT existent (section 2.1.2), en particulier, il existe de nombreuses versions des fonctionnelles GGA ou hybrides. Des tests de précision de certaines fonctionnelles ont été reportés dans la littérature, notamment pour la description structurale, *via* les paramètres de maille, et électronique, *via* le d-band center, de surfaces métalliques de ruthénium, rhodium, palladium, argent, osmium, iridium et platine^[98,139]. L'adsorption de CO sur ces mêmes surfaces a également été étudiée pour discriminer entre fonctionnelles dans la mesure où certaines fonctionnelles GGA, nommément la PBE et PW91, échouent à décrire correctement le site d'adsorption préférentiel expérimentalement trouvé sur les surfaces Cu, Rh et Pt (111)^[140]. Ainsi une comparaison entre les fonctionnelles GGA PBE^[141] et BLYP^[142,143] et hybrides HSE06^[144–146], PBEh^[147,148] et B3LYP^[142,149] a permis de mettre à jour des tendances générales permettant de comparer les résultats obtenus à l'aide des deux types d'approximations. Il a par exemple été montré que, pour une surface fcc (111), le d-band center ε_d calculé au niveau PBE est systématiquement supérieur à celui calculé au niveau HSE, avec par exemple, dans le cas du ruthénium $\varepsilon_d^{PBE} = -2.59$ eV et $\varepsilon_d^{HSE} = -3.17$ eV. La figure 2.32 montre les différences obtenues entre PBE et HSE pour l'adsorption de CO sur différentes surfaces (111),

en fonction du remplissage de la bande d. On constate que la différence d'énergie entre les résultats auxquels conduisent les deux fonctionnelles est faible, avec un maximum d'environ 0.2 eV, soit 4.6 kcal.mol⁻¹ pour les adsorptions en top. D'un autre côté, les fonctionnelles B3LYP et BLYP s'avèrent incapable de décrire correctement les métaux avec des erreurs sur les énergies d'atomisation calculées allant jusqu'à 50 % de la valeur expérimentale^[150]. Globalement, la description de l'adsorption de CO sur les surfaces métalliques par une fonctionnelle hybride HSE n'est pas suffisamment améliorée pour justifier l'utilisation de celle-ci face à une fonctionnelle PBE au coût computationnel moindre.

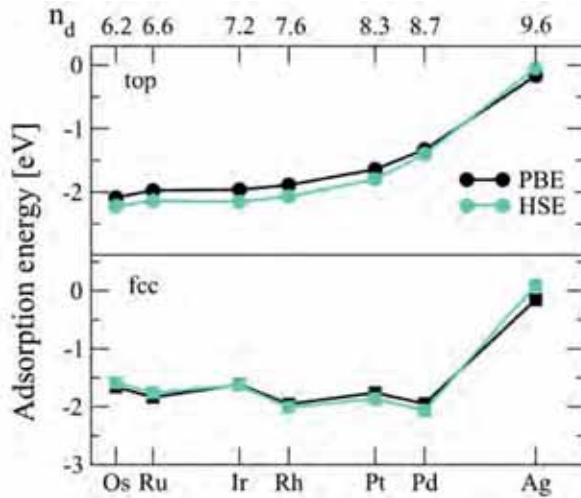


FIGURE 2.32: Evolution de l'énergie d'adsorption de CO en fonction du remplissage de la bande d pour différentes surfaces métalliques fcc (111). Figure reproduite d'après 98.

Optimisations de géométries. Toutes les optimisations de géométries de nanoparticules ont été réalisées au niveau DFT à l'aide du programme VASP (Vienna *ab initio* simulation package)^[151,152], en utilisant la fonctionnelle PBE^[58]. Tous ces calculs ont été réalisés en spin polarisé, bien que la valeur du moment magnétique total tende systématiquement vers zéro dans le cas des nanoparticules de ruthénium couvertes de ligands. Les nanoparticules ont été placées au centre d'une supercellule d'au moins $27 \times 27.5 \times 28$ Å, taille qui assure la présence d'au moins 16 Å de vide entre deux images successives de la nanoparticule nue ou même couverte de ligands. Cette cellule a été pavée d'ondes planes augmentées implémentées dans VASP^[153,154] avec une énergie de coupure pour les ondes planes de 500 eV. Comme l'optimisation de géométrie ne porte que sur une nanoparticule isolée, un seul point k, le point Γ , a été utilisé pour le pavage de l'espace réciproque^[63]. Un élargissement de l'occupation électronique sous forme de gaussienne de paramètre $\sigma = 0.02$ eV a été utilisé et les énergies totales calculées ont donc été extrapolées pour $\sigma = 0$ eV. Les géométries ont été optimisées jusqu'à atteindre une valeur moyenne de moins de 0.02 eV.Å⁻¹ pour les forces résiduelles dans toutes les directions.

Les optimisations de surface étendues, servant notamment de référence pour les calculs de d-band center, ont également été réalisées avec VASP au niveau DFT/PBE. Pour chaque surface considérée, le nombre de couches nécessaires pour modéliser correctement une surface infinie a été déterminé et un modèle à six couches dont trois gelées a été adopté. Dans ce cas, un échantillonnage de points k de type $11 \times 11 \times 1$ a été utilisé pour une cellule 1x1x1. L'optimisation des paramètres de maille par

optimisation de la géométrie du matériau massif a également été réalisée avec VASP avec $16 \times 16 \times 16$ points k, de sorte à assurer la convergence de l'optimisation.

A partir des énergies totales obtenues au niveau DFT, l'énergie d'adsorption pour l'adsorption de n_i ligands de type X_i a été calculée comme :

$$E_{ads} = E_{MX_n} - E_M - \sum n_i E_{X_i} \quad (2.48)$$

où E_{MX_n} est l'énergie de la nanoparticule couverte des différents types de ligands, E_M est l'énergie de la nanoparticule nue et E_X l'énergie du ligand X. Les énergies d'adsorption moyennes par ligand sont obtenues par la suite en divisant par le nombre total de ligands $n = \sum_i n_i$.

Modes normaux de vibration. Les modes normaux de vibrations ont été calculés à l'aide des scripts "dynamical matrix" développés dans le groupe d'Henkelman^[155].

Paramètres thermodynamiques. Les paramètres thermodynamiques nécessaires au calcul des potentiels chimiques des ligands utilisés dans la génération des diagrammes de phases ont été déterminés à l'aide du logiciel Gaussian03^[156] au niveau DFT/PBE avec une base de type 6-31G**^[157,158]. Des valeurs déterminées expérimentalement peuvent également être extraites des tables JANAF^[123].

Orbitales moléculaires. Les orbitales moléculaires présentées dans le chapitre 4 pour CO et Ru₄H₄(C₆H₆)₄ ont été calculées avec le logiciel Gaussian03^[156] au niveau DFT/PBE avec une base de type 6-31G**^[157,158].

2.6 Conclusion de chapitre

Ce chapitre méthodologique s'est intéressé aux aspects théoriques nécessaires à l'étude de nanoparticules *in silico*, en relation avec le contexte expérimental. Plusieurs méthodes et modèles théoriques y ont été présentés et tous ceux-ci seront utilisés dans la suite pour effectuer des calculs de propriétés structurales, électroniques ou thermodynamiques sur diverses nanoparticules. Une première section a présenté la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que les concepts et outils théoriques permettant de réaliser des calculs de chimie théorique au niveau DFT sur des nanoparticules. En particulier, les potentiels d'échange et de corrélation de l'approximation PBE, utilisée dans la suite, ont été détaillés. Le fonctionnement et l'intérêt des bases d'ondes planes ont été expliqués et la possibilité de projeter les résultats obtenus en base d'ondes planes sur des bases localisées afin de récupérer l'information chimique a été soulignée. Les pseudopotentiels ultra-doux et leur utilisation pour minimiser le coût d'un calcul de chimie théorique ont également été détaillés.

Des modèles théoriques basés sur la connaissance structurale (nombre de coordination généralisé) et/ou électronique (d-band center et d-band center étendu) ont été présentés dans le but d'étudier leur capacité prédictive de la description de l'énergie d'adsorption de ligands à la surface de catalyseur dans le cadre général du principe de Sabatier. Dans ce contexte, la relation de Brønsted-Evans-Polanyi et les courbes en volcan de Balandin ont été abordés, toujours dans le but d'envisager l'aspect prédictif pouvant être apporté par la chimie théorique. La densité d'états projetée et le COHP ont été explicités afin de pouvoir servir d'outils d'analyse de la liaison chimique dans les nanoparticules et entre nanoparticules et ligands à leur surface. Le modèle de la thermodynamique *ab initio*, permettant notamment d'établir des diagrammes de phase d'adsorption d'espèces à la surface de catalyseurs, a été présenté en lien avec les applications qui en ont été faites dans la littérature.

Enfin, différentes stratégies de modélisation, et donc de calcul, de nanoparticules ont été présentées, soulignant les avantages et inconvénients, ainsi que les données nécessaires à la réalisation de calcul de surfaces, de clusters ou de matériau massifs. En conséquence, les détails computationnels des calculs effectués par la suite ont été explicités.

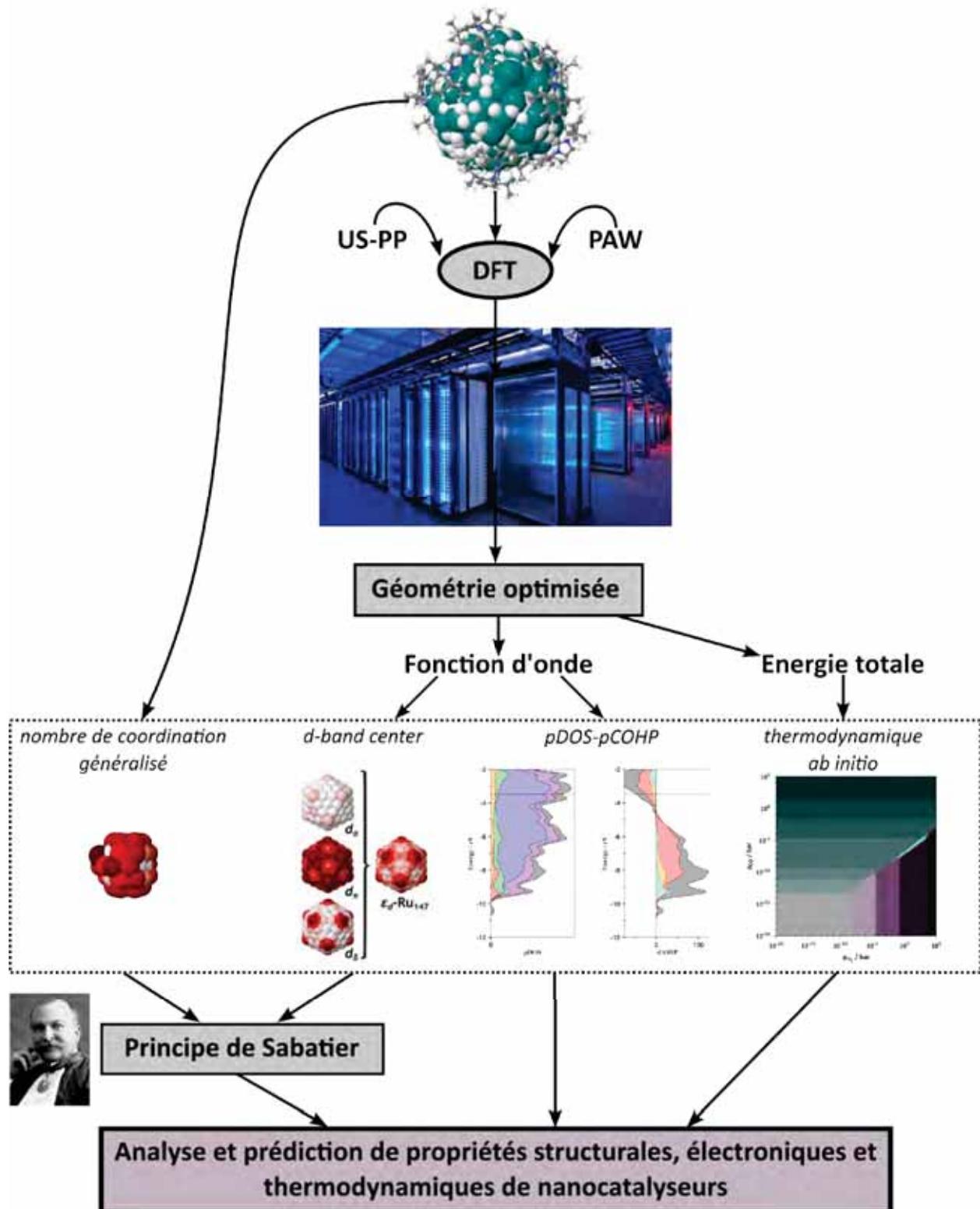


FIGURE 2.33: « Méthodes et aspects théoriques », résumé graphique.

Morphologie des nanoparticules métalliques

Chapitre 3

Morphologie des nanoparticules métalliques

Les nanoparticules synthétisées expérimentalement peuvent avoir des morphologies différentes, en termes d'empilement cristallin, de forme et de taille. Ces trois paramètres influent notamment sur les propriétés catalytiques des nanoparticules. On peut noter l'exemple de l'hydrogénéation du pyrrole catalysée par des nanoparticules de platine entre 0.8 et 5.0 nm : l'ouverture du cycle apparaît alors plus facile sur les grandes nanoparticules que sur celles de dimension plus réduite^[159]. La forme joue également un rôle : pour cette même réaction les nanocubes de platine facilitent également l'ouverture du cycle de manière plus conséquente que d'autre nanopolyèdres^[160]. Dans le cas d'applications à des dispositifs magnétiques, il est important de contrôler la morphologie des nanoparticules afin d'avoir des axes de magnétisation bien définis de sorte à pouvoir stocker ou traiter de l'information^[161]. Comme vu dans le premier chapitre, la taille et la forme des nanoparticules peuvent être modifiées en fonction du type et des conditions de synthèse utilisés, mais il est difficile de connaître le mécanisme de croissance des nanoparticules au niveau atomique, ainsi que la relation entre conditions expérimentales et morphologie obtenue, tant les processus thermodynamiques et cinétiques les régissant sont complexes. En parallèle, le coût computationnel de la détermination de la structure optimale d'une nanoparticule dans son environnement est trop élevé pour être accessible. De ce fait, il est important de connaître la morphologie des nanoparticules expérimentales, afin de pouvoir les modéliser *in silico* pour servir de base à des optimisations de structures théoriques, à des calculs de propriétés physico-chimiques ou à des études de réactivité.

Ce chapitre présente un programme d'aide à la génération de modèles de nanoparticules, *polyhedra*, qui permet d'obtenir diverses morphologies pouvant être celles de nanoparticules expérimentales. Pour cela, une première partie porte sur les empilements cristallins et sur les polyèdres pouvant en être directement extraits et présente également les constructions de Wulff permettant d'obtenir des modèles thermodynamiques de nanoparticules à partir de la connaissance des énergies de surface. Le détail de l'outil de génération de morphologies implémenté dans *polyhedra* est présenté par la suite, avant que la méthode de Monte Carlo inversé, processus d'optimisation de géométrie basé sur la comparaison entre profil RDF d'une nanoparticule de référence et du modèle considéré, ne soit détaillée. Enfin la dernière partie présente la morphologie générale de deux clusters métalliques de 55 atomes M₅₅hcp et M₅₅MD, respectivement issus d'un empilement hcp et d'un décaèdre de

Marks, fréquemment employés par la suite.

3.1 Effets de forme et de taille

3.1.1 Nanoparticules basées sur les empilements cristallins compacts.

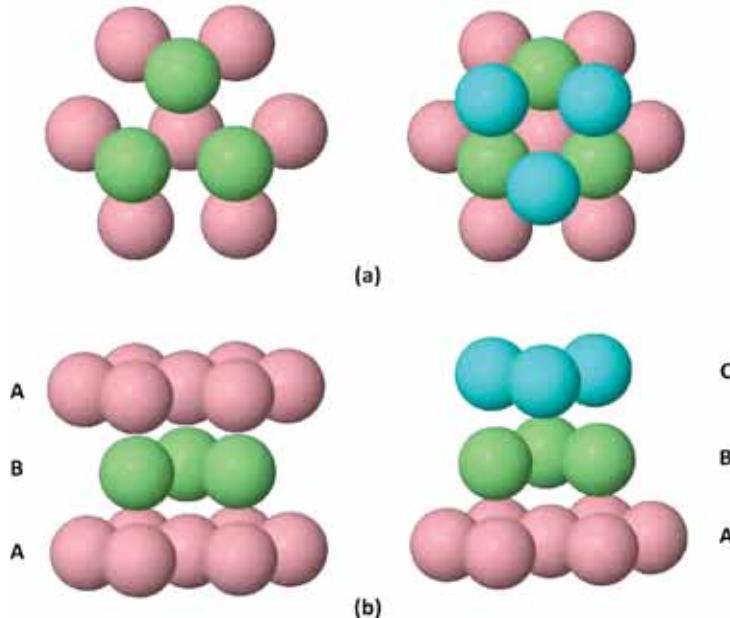


FIGURE 3.1: Empilements cristallins compacts AB et ABC (a) vus de haut et (b) vus de côté. La première couche (A) est représentée en rose, la deuxième (B) en vert et la troisième (C) en bleu.

Empilements cristallins compacts. Les nanoparticules peuvent être obtenues par une approche "top-down" ou "bottom-up" (figure 1.1). Mais au-delà de la méthode de synthèse, c'est le concept même de ce qu'est une nanoparticule qui peut être appréhendé selon ces deux visions. Les nanoparticules peuvent être vues comme des petits morceaux d'un matériau massif initial ou comme de larges empilements d'atomes isolés, respectivement selon l'approche "top-down" ou "bottom-up" décrites précédemment. Le socle commun de ces deux visions des nanoparticules est qu'elles résultent d'empilements d'atomes selon un motif périodique. Il existe deux types d'empilement compact. Pour les déterminer, il faut tout d'abord faire l'hypothèse qui consiste à considérer les atomes comme des sphères dures indéformables de rayon R . Si l'on forme une première couche, notée A, avec des atomes disposés de façon contiguë, la seule façon de placer une deuxième couche au-dessus de la première tout en minimisant la perte d'espace est de placer les atomes dans les creux formés par l'agglomération de trois sphères dans la couche A. Cette deuxième couche est notée B. Enfin, il existe deux possibilités pour disposer une troisième couche : soit les atomes sont placés dans les mêmes positions que ceux de la couche A, menant ainsi à un empilement compact de type AB, soit les atomes sont placés dans les sites interstitiels non alignés avec la couche A créant ainsi une couche appelée C et l'empilement compact ABC. Ces deux empilements sont illustrés sur la figure 3.1. On parle respectivement d'empilement hexagonal compact (hcp) et cubiques à faces centrées (fcc pour face-centered cubic).

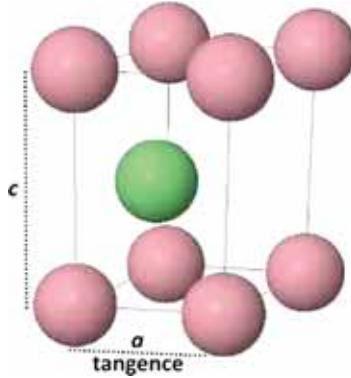


FIGURE 3.2: Maille élémentaire hcp, avec les paramètres de maille a et c , la condition de tangence et les plans A et B représentés respectivement en rose et en vert.

La maille élémentaire de l'empilement hcp est un prisme à base losange, les atomes étant en contact le long des arêtes des bases. On peut alors déduire la relation entre le paramètre de maille a et le rayon atomique R , ainsi qu'entre les paramètres a et c . On a $a = 2R$ et $\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \simeq 1.63$. Comme illustré sur la figure 3.2, l'empilement compact AB se retrouve selon c . Ce n'est pas le cas de l'empilement fcc (figure 3.3) pour lequel les plans ABC sont disposés le long de la diagonale du cube qui constitue la maille élémentaire de l'empilement fcc. Les atomes sont tangents le long de la diagonale des faces de ce cube, ce qui permet d'établir la relation $a = 2\sqrt{2}R$ entre paramètre de maille et rayon atomique. On peut noter que pour ces deux empilements, la compacité, c'est-à-dire le rapport du volume occupé par les atomes et du volume total, est d'environ 74%. Pour le cube, le volume de la maille est égal à $V_{maille} = a^3$ et le volume des quatre atomes présents dans la maille $V_{atomes} = 4 * \frac{4}{3}\pi R^3$. La compacité est alors égale à $c_{fcc} = \frac{4 * \frac{4}{3}\pi R^3}{16\sqrt{2}R^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0.74$. De même, pour l'empilement hcp, on a $V_{maille} = a^3\sqrt{2}$ et $V_{atomes} = 2 * \frac{4}{3}\pi R^3$ d'où $c_{hcp} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0.74$.

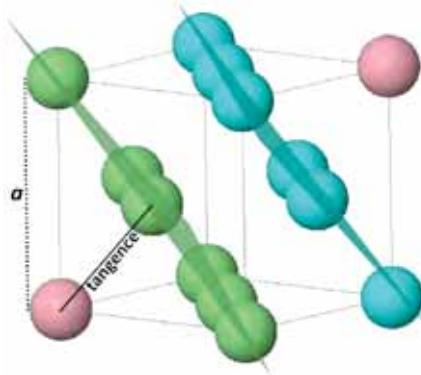


FIGURE 3.3: Maille élémentaire fcc, avec le paramètre de maille a , la condition de tangence et les plans A, B et C représentés respectivement en rose, en vert et en bleu.

Ces deux mailles présentent également des sites interstitiels de type octaédrique (Oh) et tétraédrique (Td) (fcc : 4 Oh, 8 Td et hcp : 2 Oh, 4 Td) pouvant devenir hôtes d'atomes peu volumineux s'adsorbant sous la surface. Pour qu'un atome de rayon r puisse s'insérer dans un site octaédrique d'un réseau d'atomes de rayon R , il faut que $r \leq (\sqrt{2} - 1)R \approx 0.414R$. Pour un site tétraédrique, cette condition d'habitabilité s'abaisse à $r \leq (\sqrt{\frac{3}{2}} - 1)R \approx 0.225R$. Dans le cas d'un matériau massif

de ruthénium, le rayon métallique est $R_{Ru} = 1.38 \text{ \AA}$ ^[162]. Le rayon maximal d'un atome pouvant s'insérer dans un site tétraédrique sera donc de 0.31 \AA et il sera de 0.57 \AA pour un site octaédrique. Le rayon d'un atome d'hydrogène étant de 0.53 \AA , il est donc impossible d'avoir une insertion dans un site tétraédrique et celle-ci restera très difficile dans le cas d'un site octaédrique, d'un point de vue purement géométrique, sans prendre en compte d'éventuels effets électroniques pouvant favoriser ou, au contraire renforcer la difficulté de cette insertion.

Polyèdres basés sur les empilements cristallins. Outre les formes obtenues à partir du matériau massif, les nanoparticules peuvent avoir des morphologies semblables à des polyèdres remplis dont les atomes forment un empilement, compact ou non. C'est notamment le cas de clusters basés sur un empilement fcc, comme l'icosaèdre, l'octaèdre et leurs dérivés par troncature que sont l'icosaèdre tronqué, l'icosidodécaèdre, l'octaèdre tronqué et le cuboctaèdre. Ces six clusters sont construits sur un modèle d'empilement fcc, comme montré sur la figure 3.4. On retrouve dans les exemples de l'icosaèdre et de l'octaèdre les plans ABC dont l'orientation dans le cluster diffère pour donner les différentes morphologies, mais les contraintes géométriques imposées par la morphologie font que la compacité n'est pas conservée (la compacité de l'icosaèdre dépend de sa taille et tend vers une valeur maximale de 0.69^[163]). Cette assimilation de la morphologie à un empilement de plans ABC n'est pas représentée dans le cas des quatre polyèdres tronqués, mais il est évident qu'une troncature se contente de supprimer des atomes et n'influe pas sur la nature de l'empilement initial. La structure générale de l'empilement ABC est donc conservée dans ces cas.

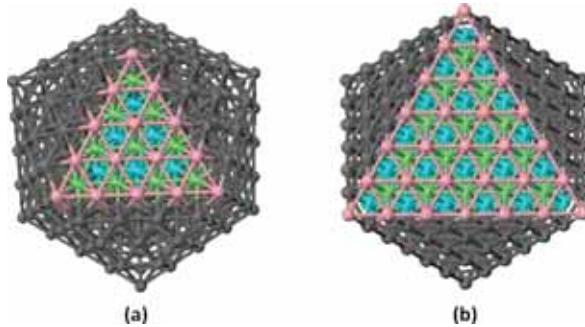


FIGURE 3.4: (a) Icosaèdre et (b) octaèdre avec les plans compacts qui les constituent. Comme précédemment, le plan A est représenté en rose, le B en vert et le C en bleu.

Cependant, la troncature influe sur la nature des plans cristallins qui constituent les facettes de la nanoparticule. L'exemple de l'octaèdre et de ses troncatures est représenté sur la figure 3.5a. L'octaèdre a des facettes (111) correspondant à la direction compacte de l'empilement fcc. La troncature pour obtenir l'octaèdre tronqué (figure 3.5b) puis le cuboctaèdre (figure 3.5c) se fait selon la direction (100), faisant ainsi apparaître les plans cristallographiques correspondant à la surface de la nanoparticule, facettes dont la surface dépend de l'importance de la coupe. La distance de coupe aura également une influence sur la forme des facettes (111) rémanentes et l'on observe que celles-ci seront hexagonales pour l'octaèdre tronqué contre triangulaires pour le cuboctaèdre. On retrouve un effet de troncature similaire pour l'icosaèdre (figure 3.6a). En effet, celui-ci présente également des facettes (111) qui, une fois l'icosaèdre tronqué, mènent à des facettes (100), dont la forme pentagonale est à mettre en relation avec la symétrie d'ordre 5 de l'icosaèdre. Les facettes (111)

seront alors hexagonales pour l'icosaèdre tronqué (figure 3.6b) et triangulaire pour l'icosidodécaèdre (figure 3.6c).

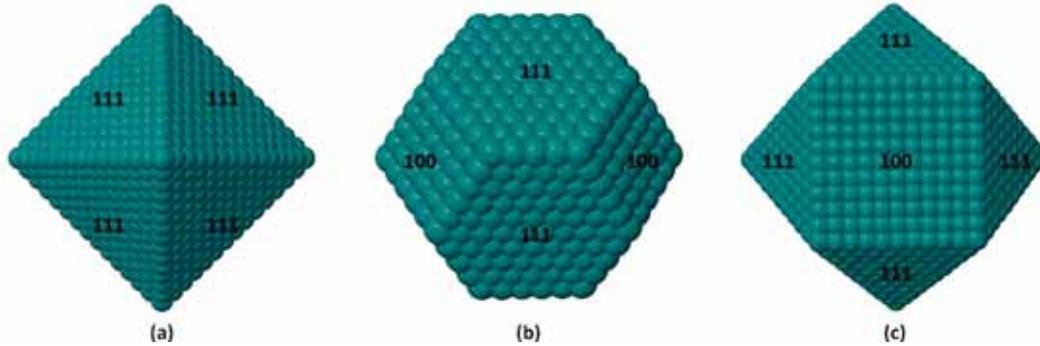


FIGURE 3.5: (a) Octaèdre, (b) octaèdre tronqué, (c) cuboctaèdre et les plans cristallographiques qui constituent leurs facettes.

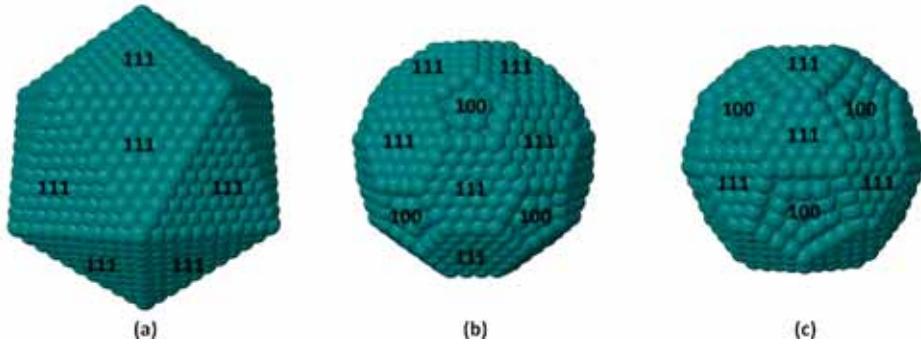


FIGURE 3.6: (a) Icosaèdre, (b) icosaèdre tronqué, (c) icosidodécaèdre et les plans cristallographiques qui constituent leurs facettes.

3.1.2 Théorème et constructions de Wulff

Théorie. La détermination de la structure optimale d'une nanoparticule peut se faire par le biais d'une construction de Wulff.

THÉORÈME DE WULFF : POUR UN CRISTAL À L'ÉQUILIBRE, IL EXISTE UN POINT À L'INTÉRIEUR TEL QUE LA DISTANCE NORMALE h_i À LA FACETTE i SOIT PROPORTIONNELLE À L'ÉNERGIE DE SURFACE γ_i .

Wulff a donc introduit l'idée que, en l'absence de contraintes extérieures, la morphologie d'équilibre d'un cristal est fonction des énergies de surface des différentes facettes qui le constituent^[164]. L'énergie de surface, notée γ , est l'énergie nécessaire pour créer une interface dans une phase condensée. En particulier, dans le cas d'un cristal massif, c'est l'énergie qu'il faut fournir pour couper le cristal en deux. La séparation du cristal en deux parties crée alors deux surfaces, qui correspondront à des plans cristallographiques différents selon l'orientation de la coupure. Les plans cristallographiques n'ayant pas les mêmes propriétés ne seraient-ce qu'en termes d'agencement des atomes et donc en termes de cohésion des atomes constituant le plan, l'énergie de surface n'est pas

la même selon la surface cristalline considérée. L'énergie de surface γ , donnée par unité de surface créée, diffère donc suivant les plans cristallographiques.

Pour un matériau massif, on peut représenter l'énergie de surface sous forme de courbe polaire. Soit \vec{n} le vecteur normal à la surface, l'énergie de surface est alors fonction de ce vecteur et on peut tracer le contour défini par la fonction $\gamma(\vec{n})$ en fonction de la coordonnée θ . Ce tracé sera alors le γ -plot associé au cristal, c'est-à-dire l'ensemble des points M tel que $OM = \gamma(\vec{n})\vec{n}$. Un exemple de γ -plot est donné sur la figure 3.7a. Il s'agit de l'exemple le plus simple ne considérant que les surfaces cristallines (10), (01), (-10) et (0-1). On constate ici que l'énergie de surface est différente selon les facettes considérées dans la mesure où la distance du γ -plot au centre n'est pas la même dans toutes les directions du tracé.

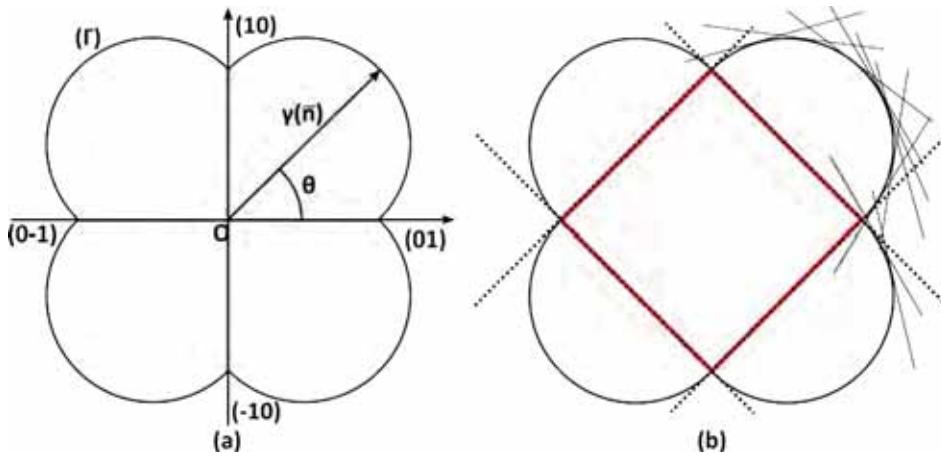


FIGURE 3.7: (a) Exemple de γ -plot à 2D. (b) Plans tangents à ce γ -plot dont l'enveloppe interne, en pointillés, définit la forme du cristal associé, en rouge.

On peut ensuite déterminer la géométrie d'équilibre du cristal par une construction géométrique de Wulff. Il s'agit alors de déterminer graphiquement quelles facettes seront présentes en minimisant l'énergie de Gibbs, fonction de l'énergie de surface et de l'aire de la surface (O_j) :

$$\Delta G_i = \sum_j \gamma_j O_j \quad (3.1)$$

La forme d'équilibre du cristal, minimisant l'énergie de Gibbs, sera alors donnée par l'enveloppe interne des plans orthogonaux aux vecteurs normaux \vec{n} . Ceci est illustré sur la figure 3.7b : il suffit de tracer les segments reliant le centre à chacun des points du γ -plot, de tracer le plan perpendiculaire à ce segment puis de prendre l'enveloppe interne de la famille de plan ainsi obtenue. La courbe obtenue par cette construction géométrique est appelée anti-podaire du γ -plot. Par souci de clarté, cet exemple est donné en deux dimensions, pour une nanoparticule réelle il faudrait bien évidemment considérer une structure 3D obtenue à partir d'un γ -plot en coordonnées sphériques. Il est intéressant de noter que la minimisation de l'énergie de Gibbs, et donc la détermination de la structure peut se faire de mathématiquement à 2D mais qu'il n'existe pas de solution analytique à 3D^[165]. La construction géométrique de Wulff s'impose donc comme un moyen simple de circonvenir à ce problème.

Théoriquement, on peut calculer les énergies de surface à partir de calculs, par exemple au

niveau DFT, en définissant que l'énergie de surface pour un plan cristallographique donné γ_{hkl} est :

$$\gamma_{hkl} = \frac{1}{2A_{hkl}}(E_{hkl} - NE_{bulk}) \quad (3.2)$$

où A_{hkl} est l'aire de la surface considérée, E_{hkl} l'énergie de cette surface, N le nombre d'atomes la constituant et E_{bulk} l'énergie d'un atome dans le matériau massif. Ainsi, on peut obtenir des modèles DFT de construction de Wulff.

Exemples d'utilisation. Les nanoparticules obtenues synthétiquement peuvent souvent être identifiées à des constructions de Wulff. Cela a notamment été montré dans une étude conjointe théorie/expérience portant sur des nanoparticules d'or^[166] observées par HRTEM (high resolution transmission electron microscopy). Comme illustré sur la figure 3.8, ces nanoparticules ont pu être apparentées à des modèles obtenus par construction de Wulff.

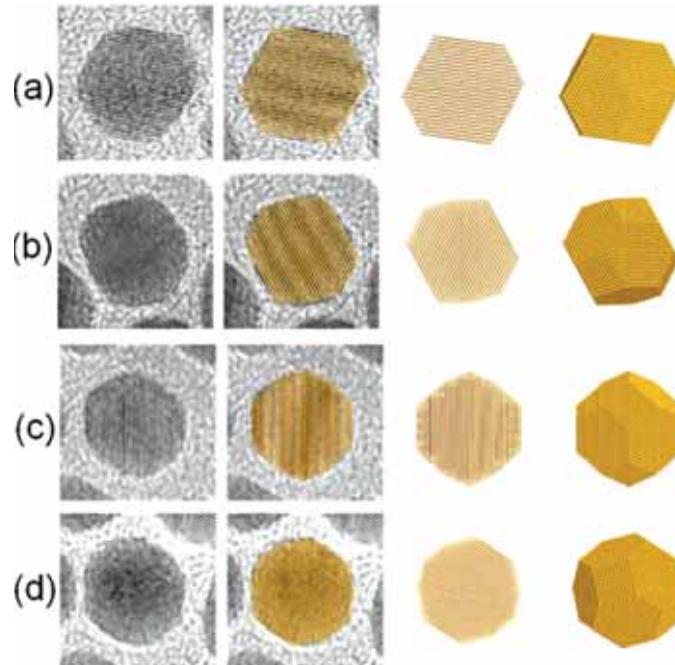


FIGURE 3.8: Illustration de nanoparticules d'or expérimentales (images HRTEM) associées à la construction de Wulff correspondante. Figure reproduite d'après 166.

Il a également été théoriquement montré que les constructions de Wulff pouvaient être utilisées pour expliquer les effets de l'adsorption de ligands à la surface de nanoparticules de fer sur la morphologie de ces nanoparticules, et cette morphologie était différente selon la nature des ligands adsorbés mais aussi en fonction des conditions thermodynamiques considérées^[167]. Les géométries prédites par construction de Wulff pour une nanoparticule de fer nue, en équilibre avec HCl ou en équilibre avec CH₃COOH sont reproduites respectivement sur les figures 3.9a, 3.9b et 3.9c. Il faut cependant noter qu'aucune de ces constructions prenant en compte les ligands ne mène à la géométrie cubique obtenue expérimentalement (figure 3.9d), permettant de mettre en lumière le fait que les constructions de Wulff sont régies par la thermodynamique et qu'elles ne peuvent pas

reproduire une nanoparticule synthétisée expérimentalement dans le cas où la croissance serait gouvernée par la cinétique.

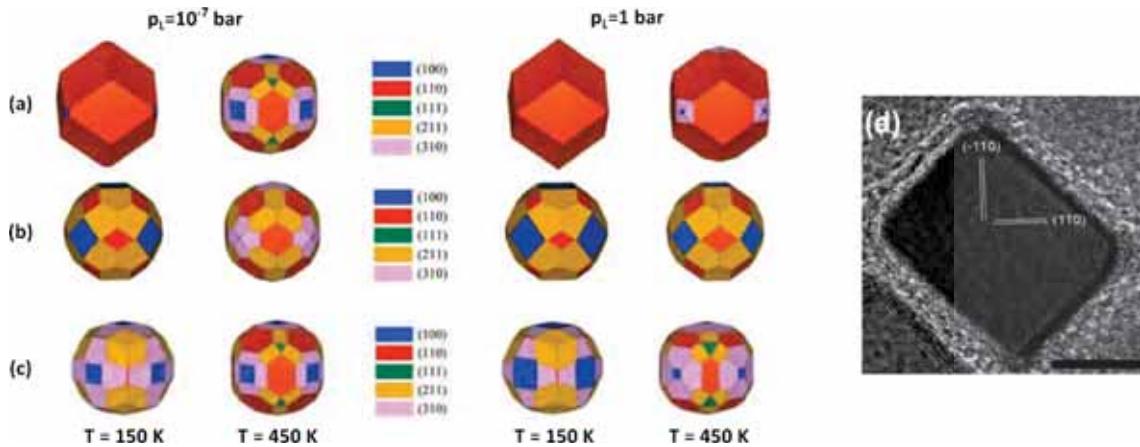


FIGURE 3.9: Construction de Wulff pour des nanoparticules de fer en équilibre avec une pression p_L de ligand L à une température T . (a) L= H_2 , (b) L= HCl , (c) L= CH_3COOH . (d) Nanoparticule de fer cubique obtenue expérimentalement. Figure adaptée d'après 167 et 168.

Un autre exemple est la construction de Wulff obtenue pour une nanoparticule de ruthénium. Elle est représentée sur la figure 3.10 et met en évidence la diversité des facettes exposées. La morphologie obtenue est une bipyramide hexagonale tronquée, polyèdre pouvant être obtenu par construction dans un empilement hcp.

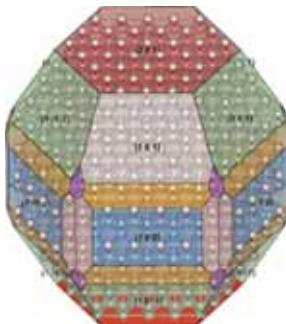


FIGURE 3.10: Construction de Wulff d'une nanoparticule de ruthénium hcp. Les différentes facettes sont mises en évidence par des couleurs différentes.

Si les nanoparticules n'adoptent pas toujours les morphologies prévues par construction de Wulff, c'est que les conditions de synthèse, et notamment la présence de ligands, ajoutent des contraintes lors de la formation des nanoparticules. Des contraintes cinétiques peuvent s'ajouter rendant le modèle thermodynamique des constructions de Wulff non pertinent. Les constructions de Wulff sont donc un moyen d'obtenir un modèle de départ pour des calculs théoriques sur des nanoparticules, mais la possibilité de générer d'autres modèles, non prévus par le théorème de Wulff reste nécessaire.

3.1.3 Effets de taille

Propriétés catalytiques. Outre la forme des nanoparticules, leur taille est également déterminante car elle influe sur leurs propriétés catalytiques. De nombreuses études ont montré que la taille

réduite des nanoparticules a un effet direct sur ces propriétés^[169-173]. Il est aisément de comprendre en quoi une diminution de la taille des nanoparticules peut augmenter la réactivité qui leur est liée. Que l'on considère un matériau de grande dimension ou bien des nanoparticules, l'adsorption d'espèces participant à la réaction se fait à la surface du catalyseur. Si on prend comme référence un catalyseur cubique d'arête 1 μm , le volume occupé sera de 1 μm^3 pour une surface exposée de 6 μm^2 . Si l'on considère maintenant ce même volume de catalyseur, cette fois composé de cubes de 1 nm d'arête, la volume occupé par chaque cube sera de 1 nm^3 pour une surface exposée de 6 nm^2 . Or pour un même volume qu'un cube de 1 μm d'arête, on peut construire 10⁹ cubes de 1 nm d'arête. La surface totale exposée par l'ensemble des petits cubes sera donc de $6 \times 10^9 \text{ nm}^2$, soit $6 \times 10^3 \mu\text{m}^2$. Pour un même nombre d'atomes et un même volume, la surface exposée est donc 1000 fois plus grande quand l'arête du catalyseur passe de 1 μm à 1 nm, ce qui augmente les possibilités spatiales d'adsorption d'espèces sur les nanoparticules par rapport à des matériaux plus massifs. Ainsi, la diminution de la taille des nanoparticules entraîne l'augmentation de la proportion d'atomes de surface, et donc du rapport surface sur volume, qui joue un rôle prééminent dans les interactions entre catalyseur considéré et ligands environnants. La figure 3.11 reproduit le tracé du ratio entre surface exposée et volume d'une nanoparticule en fonction de la taille de celle-ci, pour l'exemple de cuboctaèdres de ruthénium. On constate que ce rapport diminue rapidement, mettant en évidence le fait que les petites nanoparticules présentent une surface active disponible proportionnellement plus grande que celles aux dimensions plus étendues.

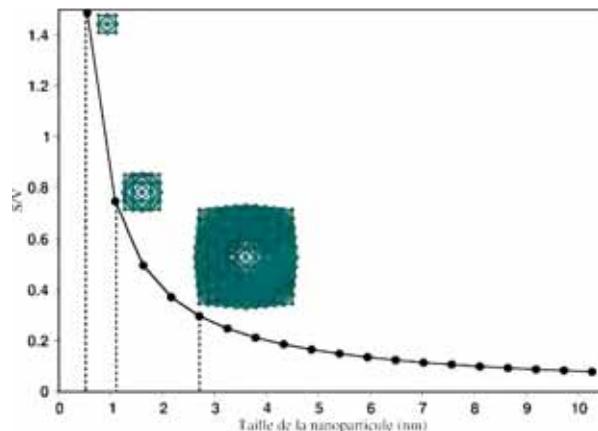


FIGURE 3.11: Evolution du rapport surface sur volume d'un cuboctaèdre de ruthénium en fonction de la taille de la nanoparticule.

Cela est observé expérimentalement, et il a par exemple été montré que les nanoparticules d'or de 3 nm de diamètre sont de bons catalyseurs pour l'oxydation de monoxyde de carbone, alors que cette activité catalytique s'éteint quand le diamètre de la nanoparticule dépasse 10 nm^[174]. Cela est illustré sur la figure 3.12, sur laquelle l'augmentation de l'activité catalytique pour l'oxydation de CO augmente très fortement en dessous de 4 nm, alors qu'elle est nulle au-delà de 8 nm, et ce quelque soit le support considéré^[175].

Mais la taille des nanoparticules n'influe pas qu'en raison de l'augmentation de la surface exposée. En effet, de par leur nature, les nanoparticules ont une taille finie et sont donc délimitées spatialement par des arêtes et des sommets. Or, au sein même d'une gamme de matériaux nanométriques, la

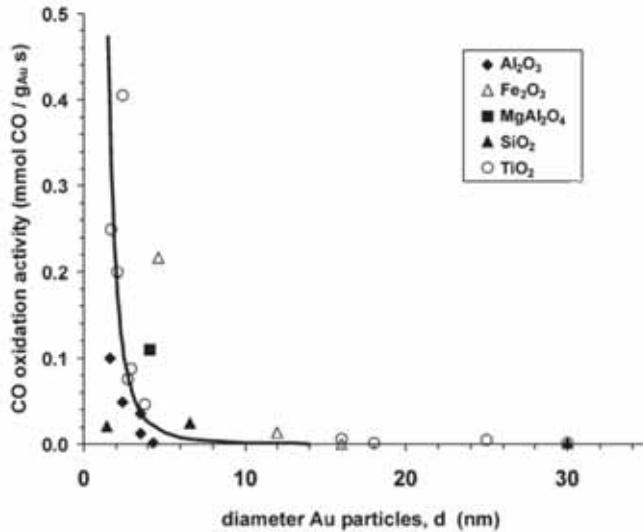


FIGURE 3.12: Activité catalytique de nanoparticules d’or, sur différents supports, pour l’oxydation de CO en fonction du diamètre de ces nanoparticules. Figure reproduite d’après 175^[175].

proportion d’atomes constituant les arêtes et les sommets de la nanoparticule augmente lorsque la taille de celle-ci diminue. Le tableau 3.1 donne le nombre total d’atomes pour des icosaèdres de taille croissante ainsi que la proportion d’atomes de sommets et d’arêtes associés. Ces arêtes et sommets, constitués d’atomes sous-coordonnés par rapport à ceux d’une surface compacte, sont accessibles stériquement et électroniquement et peuvent donc être des sites d’adsorption privilégiés pour les ligands sur une nanoparticule. Selon la nature du métal et la morphologie du catalyseur, et d’après le principe de Sabatier, ces sites peuvent donner lieu à une adsorption favorisant la réaction chimique, ou au contraire trop importante, causant un empoisonnement du catalyseur. De ce fait, l’augmentation du nombre de sommets et d’arêtes peut être un élément augmentant les propriétés catalytiques pour certaines nanoparticules et certaines réactions, l’abaissant au contraire pour d’autres systèmes. Qu’elle soit positive ou négative, cette influence de la proportion de sommets et arêtes par rapport aux atomes de surface et au volume total de la nanoparticule existe, et impacte l’activité catalytique des nanoparticules.

N_{atomes}	$N_{sommets}$	Proportion	$N_{arêtes}$	Proportion
13	12	92 %	0	0 %
55	12	22 %	30	55 %
147	12	8 %	60	41 %
309	12	4 %	90	29 %
561	12	2 %	120	21 %

TABLE 3.1: Evolution de la proportion d’atomes de sommet et d’arête en fonction du nombre total d’atome pour l’exemple de nanoparticules icosaédriques.

Propriétés électroniques. Les propriétés catalytiques ne sont pas les seules à être influencées par la taille des nanoparticules. Les propriétés électroniques et leurs conséquences optiques le sont également et l’exemple le plus connu est celui des puits quantiques CdSe^[176]. Quand leur taille

diminue, l'écart énergétique entre niveaux occupés et niveaux vacants augmente. Cela impose une désexcitation par fluorescence plus énergétique, associée à l'émission lumineuse d'une longueur d'onde plus petite. Au final, la lumière émise change de couleur, du rouge vers le violet, lorsque la taille des nanoparticules de l'échantillon considéré diminue (figure 3.13)^[177,178].

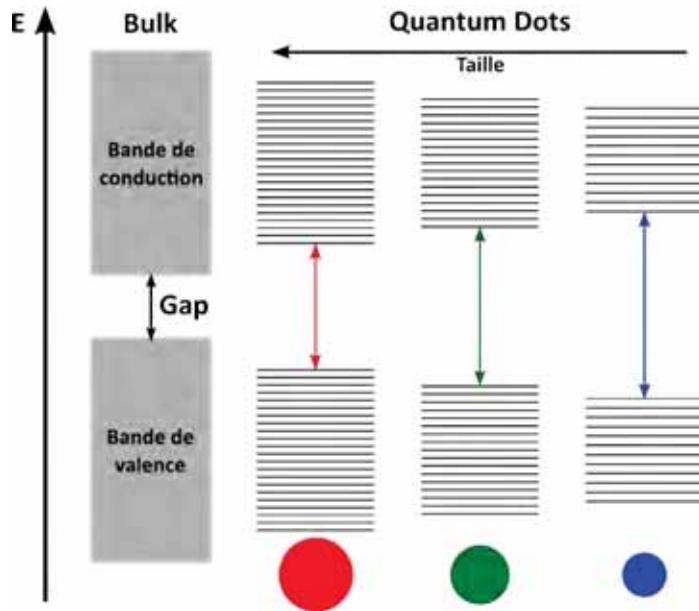


FIGURE 3.13: Evolution qualitative de l'écart énergétique entre bande de valence et bande de conduction quand la taille des nanoparticules diminue et influence sur la couleur de la lumière émise.

3.2 Polyhedra

3.2.1 Utilité et utilisation

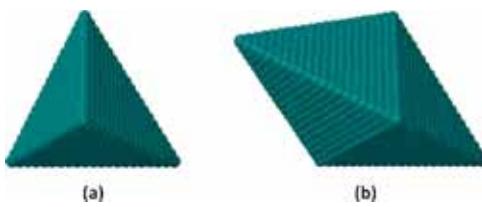


FIGURE 3.14: Exemples de (a) tétraèdre et (b) de double tétraèdre générés par *Polyhedra*.

Polyhedra est un programme écrit en Fortran 90 dont le but principal est de générer des nanoparticules modèles pouvant servir de géométrie initiale pour des calculs de chimie théorique. La mission première de ce programme est donc de faciliter la modélisation de nanoparticules en fournissant de façon automatique les coordonnées cartésiennes d'une large gamme de nanoparticules à la morphologie et la taille souhaitées. Pour générer ces structures, *Polyhedra* se base sur les deux approches expérimentales d'obtention de nanoparticules, les approches "top-down" et "bottom-up" (figure 1.1). L'approche "bottom-up" est notamment utilisée pour construire des clusters modèles, de haute symétrie, tels que des clusters tétraédriques, simples ou doubles (figure 3.14). Des clusters

de la famille des décaèdres peuvent également être générés (figure 3.15) en particulier le décaèdre à base pentagonale, le décaèdre d'Ino et le décaèdre de Marks. Enfin, des clusters octaédriques ainsi que des structures obtenues par troncature à partir de ceux-ci, tels que l'octaèdre tronqué ou le cuboctaèdre sont aussi disponibles (figure 3.16). De la même façon, des géométries résultant de la troncature de l'icosaèdre sont implémentées. Il est ainsi possible de générer les coordonnées de l'icosaèdre tronqué et de l'icosidodécaèdre (figure 3.17).

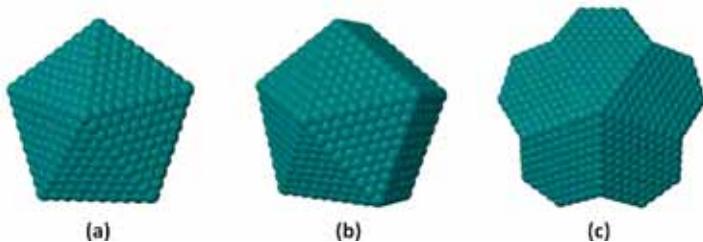


FIGURE 3.15: Exemples (a) de décaèdre à base pentagonale, (b) de décaèdre d'Ino et (c) de décaèdre de Marks générés par *polyhedra*.

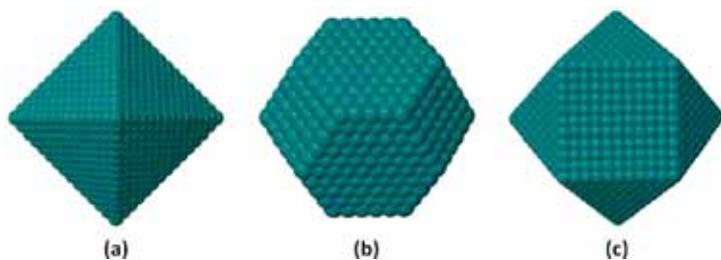


FIGURE 3.16: Exemples (a) d'octaèdre régulier, (b) d'octaèdre tronqué et (c) de cuboctaèdre générés par *polyhedra*.

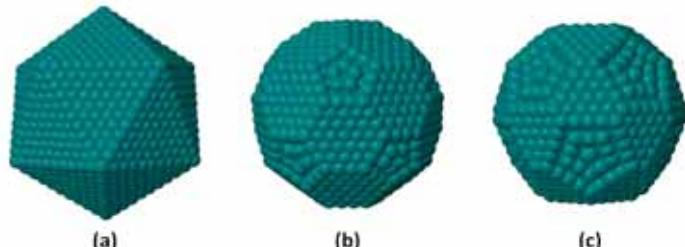


FIGURE 3.17: Exemples (a) d'icosaèdre régulier, (b) d'icosaèdre tronqué et (c) d'icosidodécaèdre générés par *polyhedra*.

L'approche "top-down" est représentée par la possibilité de générer des nanoparticules en coupant dans des matériaux massifs formés à partir de mailles élémentaires d'empilement cristallins. Les empilements cubique simple (cs), cubique centré (bcc : "body-centered cubic"), cubique à faces centrées (fcc), hexagonal compact (hcp) et β -manganèse (aussi appelé cobalt ε ^[179]) sont implémentés dans *polyhedra*. A partir de ces mailles, on reconstitue le matériau massif en répliquant celles-ci dans les trois directions. Différentes coupes peuvent alors être appliquées au matériau massif (figure 3.18) : on peut avoir des plans de coupes, définis par la distance de coupe et leurs indices de Miller qui peuvent donner une grande variété de structures selon le nombre, la distance et les indices de

plans choisis ou des coupes par des ellipsoïdes définis par leurs trois rayons. On obtient alors des ellipsoïdes de révolution pouvant être allongés (prolate) ou aplatis (oblate) selon les valeurs de rayon choisies. En particulier on peut obtenir des nanoparticules sphériques en choisissant trois rayons égaux (figure 3.19).

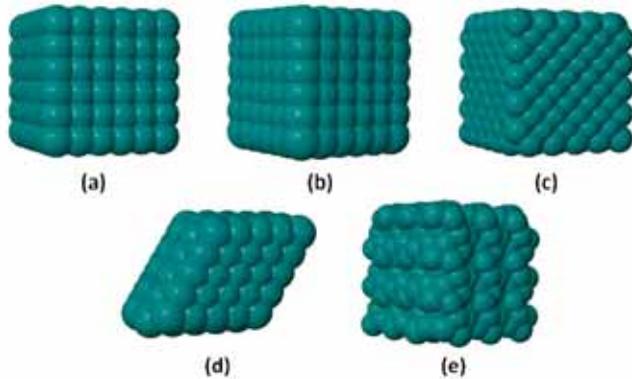


FIGURE 3.18: Empilements cristallins implémentés dans *polyhedra* : (a) cubique simple ; (b) cubique centré ; (c) cubique à faces centrées ; (d) hexagonal compact ; (e) β -manganèse.

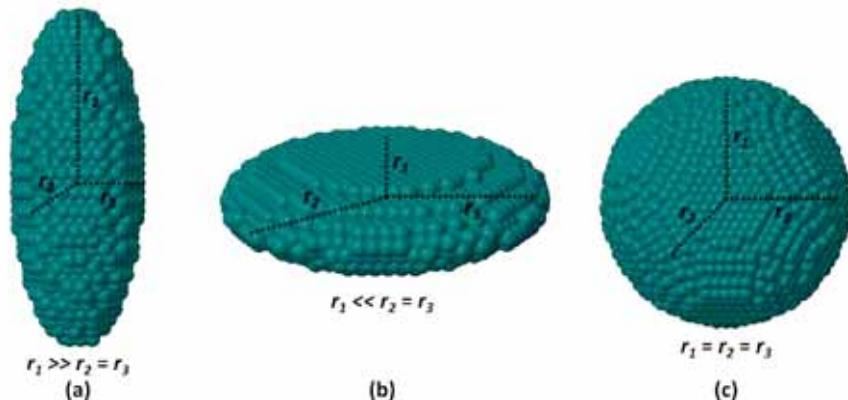


FIGURE 3.19: Exemples d'ellipsoïdes de révolutions générés par *polyhedra* : (a) ellipsoïde prolate ; (b) ellipsoïde oblate ; (c) cas particulier de la sphère.

Outre un matériau massif, on peut également obtenir des nanoparticules de forme étoilée par réplication de la maille élémentaire (figure 3.20). Pour cela la croissance, au lieu d'être isotrope, se fait dans des directions spécifiques qui sont les directions préférentielles de croissance. On a alors croissance de la nanoparticules sous forme de branches à partir du centre, branches dont la longueur et l'épaisseur sont définies par l'utilisateur.

Enfin des structures présentant une altération de l'ordre cristallin peuvent également être générées. Ce type de structure repose sur la possible combinaison entre empilements cristallins hcp et fcc. En effet, comme présenté précédemment, l'empilement compact dans le cas du hcp se trouve selon la direction (001) et selon la direction (111) pour l'empilement fcc. Il est alors envisageable d'avoir une correspondance entre ces deux empilements et des zones défectives de type fcc peuvent



FIGURE 3.20: Nanoparticule étoilée générée par *polyhedra*.

se retrouver dans des matériaux hcp (et réciproquement). Une telle structure peut être obtenue *via* *polyhedra* en introduisant aléatoirement des morceaux fcc dans une structure hcp.

3.2.2 Construction mathématique des clusters "bottom-up"

Dans l'approche théorique "bottom-up" les géométries des clusters sont obtenues en ajoutant plusieurs couches autour d'un cluster minimal de la forme souhaitée jusqu'à obtenir la taille voulue par l'utilisateur.

Octaèdres. Si l'on considère l'exemple de l'octaèdre, cela revient donc à construire des octaèdres imbriqués comme des poupées russes, allant de l'octaèdre minimal à six atomes jusqu'à la taille spécifiée par l'utilisateur. Un exemple d'octaèdre à 44 atomes (deux couches) avec l'octaèdre à six atomes à l'intérieur est représenté sur la figure 3.21.

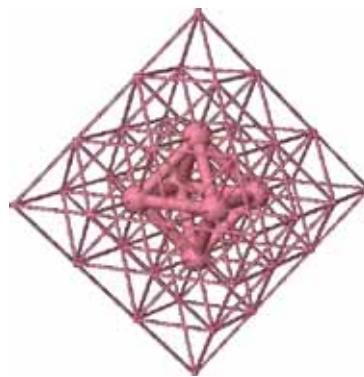


FIGURE 3.21: Structure de couches de l'octaèdre à 44 atomes.

La construction de cette structure se fait alors par des rotations et des réflexions d'un motif triangulaire initial. Pour l'octaèdre minimal on a un triangle équilatéral qui est répété par rotation de 90° autour de l'axe vertical pour donner une pyramide à base carrée, qui sera elle-même dupliquée par réflexion par le plan contenant la base de la pyramide pour amener à l'octaèdre (figure 3.22). On peut exprimer les coordonnées de ces atomes dans le référentiel de l'octaèdre, dont l'origine est placée au centre de l'octaèdre et dont les axes passent par les trois atomes génératrices de la structure. Les coordonnées du triangle initial sont alors :

$$\{0, 0, 1\}; \{0, 1, 0\}; \{1, 0, 0\}$$

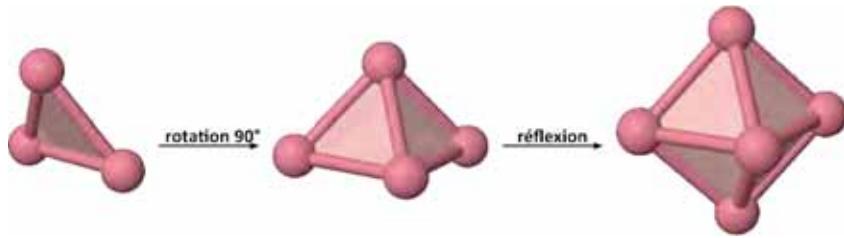


FIGURE 3.22: Construction de l'octaèdre minimal par rotation et réflexion.

Il est alors facile dans ce référentiel de définir une deuxième couche, agrandissant le triangle initial. Tous les atomes de la première couche ont des coordonnées dont la somme donne un. Il en va de même pour la deuxième couche : tous les atomes ont des coordonnées dont la somme donne trois : de la forme $\{3, 0, 0\}$ pour les sommets, $\{2, 1, 0\}$ pour les arêtes et $\{1, 1, 1\}$ pour le centre du triangle. Cela est représenté sur la figure 3.23, et peut être généralisé pour un octaèdre à n couches. Pour chaque couche la partie externe de la facette triangulaire imbriquée contiendra $\frac{(n+1)(n+2)}{2}$ atomes et la somme des coordonnées de chaque atome sera égale à $2n - 1$. On peut de cette façon construire les atomes générateurs de l'octaèdre à n couches dont la forme finale sera obtenue par rotation de 90° autour de l'axe z puis réflexion par le plan (xOy) , comme pour l'octaèdre minimal. Ce processus est illustré sur la figure 3.24 pour l'octaèdre à deux couches.

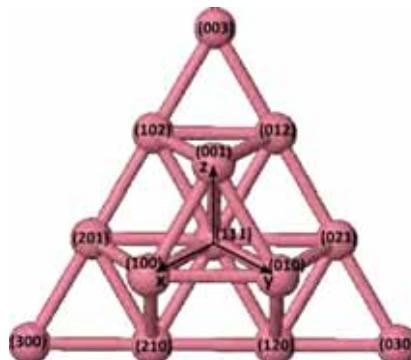


FIGURE 3.23: Indices des atomes générateurs de l'octaèdre à deux couches dans le référentiel de l'octaèdre.

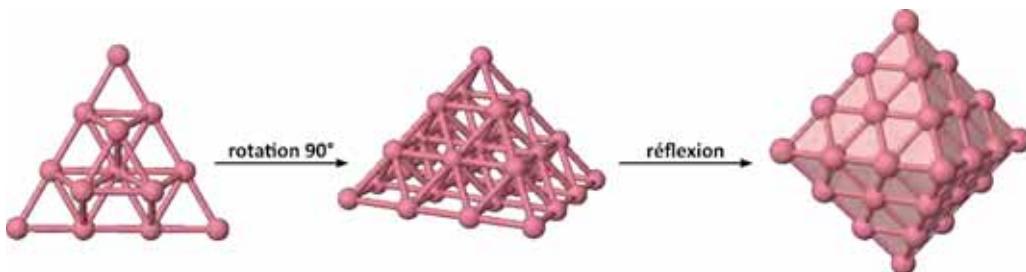


FIGURE 3.24: Construction de l'octaèdre à deux couches par rotation et réflexion.

A partir du tétraèdre. Ce principe de construction sous forme de poupées russes est le même pour le tétraèdre. En plaçant l'origine du référentiel au centre du tétraèdre et les axes passant par

trois des quatre atomes du tétraèdre minimal, ceux-ci auront pour coordonnées :

$$\{0, 0, 1\}; \{0, 1, 0\}; \{1, 0, 0\}; \{1, 1, 1\}$$

Une fois le tétraèdre à n couches construit, il est possible d'obtenir un double tétraèdre par réflexion par rapport au plan d'une des faces. Ce double tétraèdre est l'élément permettant de construire l'icosaèdre. A partir des coordonnées (x, y, z) du double tétraèdre (figure 3.25a), on peut avoir celles de la partie supérieure de l'icosaèdre (figure 3.25b) par rotation d'ordre 5, les coordonnées (x', y', z') de la partie supérieure de l'icosaèdre sont alors telles que :

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \frac{2\pi}{5} & \sin \frac{2\pi}{5} \\ 0 & -\sin \frac{2\pi}{5} & \cos \frac{2\pi}{5} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

L'icosaèdre complet (figure 3.25c) est alors obtenu par rotation impropre de la partie supérieure et a pour coordonnées (x'', y'', z'') :

$$\begin{bmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \frac{\pi}{5} & \sin \frac{\pi}{5} \\ 0 & -\sin \frac{\pi}{5} & \cos \frac{\pi}{5} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix}$$

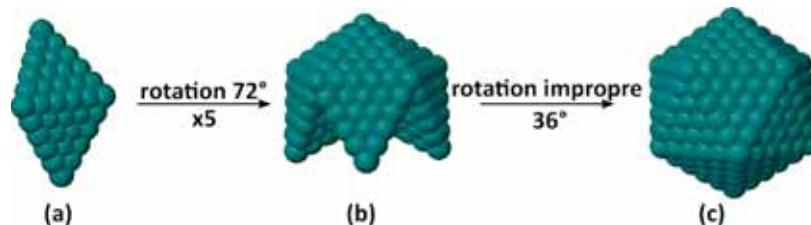


FIGURE 3.25: Construction de l'icosaèdre à partir du double tétraèdre : (a) double tétraèdre ; (b) partie supérieure de l'icosaèdre ; (c) icosaèdre.

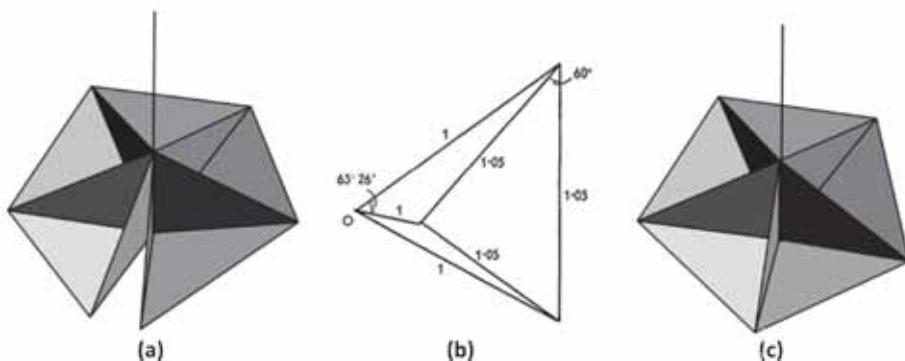


FIGURE 3.26: Tétraèdre irrégulier pour la construction de l'icosaèdre : (a) Rotation d'ordre 5 du tétraèdre régulier laissant un vide entre les derniers tétraèdres. (b) Tétraèdre distordu avec trois arêtes 5% plus longues que les autres. (c) Structure fermée obtenue par rotation d'ordre 5 de ce tétraèdre. Figure adaptée d'après 180 et 181 .

En réalité, l'unité de base répétée vingt fois pour construire l'icosaèdre n'est pas un tétraèdre régulier. En effet, si l'on cherche à répliquer un tétraèdre régulier par une rotation d'ordre 5 la jointure des arêtes de surface laissera un espace vide entre les tétraèdres, résultant en une structure ouverte (figure 3.26a)^[180,182,183]. Pour circonvenir ce problème, un tétraèdre distordu pour lequel les arêtes externes, celles qui sont visibles et forment les facettes de l'icosaèdre, sont 5 % plus longues que les arêtes internes (figure 3.26b) est utilisé, une géométrie à base pentagonale régulière est alors obtenue (figure 3.26c)^[180]. Celle-ci se retrouve dans l'icosaèdre et dans le décaèdre.

Solides de Platon et d'Archimède. Le tétraèdre, l'octaèdre et l'icosaèdre sont trois des cinq solides de Platon, c'est-à-dire que ce sont des polyèdres convexes, dont toutes les faces sont constituées du même polygone régulier, se rejoignant en sommets identiques, soit composés par la jointure du même nombre d'arêtes identiques (figure 3.27). Les deux autres sont le cube et le dodécaèdre. Le tétraèdre, l'octaèdre et l'icosaèdre sont formés de triangles équilatéraux, respectivement quatre, huit et vingt. Le cube, ou hexaèdre régulier, est lui composé de six faces carrées et le dodécaèdre se caractérise par des faces pentagonales régulières, au nombre de douze. Ceci en fait des structures extrêmement régulières et symétriques, ce qui amena Platon, dans un de ses *Dialogues*, le *Timée*^[184], à associer leur symétrie à la perfection que représenteraient les cinq éléments qu'étaient le feu (tétraèdre), l'air (octaèdre), l'eau (l'icosaèdre), la terre (le cube) et l'éther (le dodécaèdre). D'autres polyèdres, semi-réguliers quant à eux, peuvent être obtenus à partir des solides de Platon.

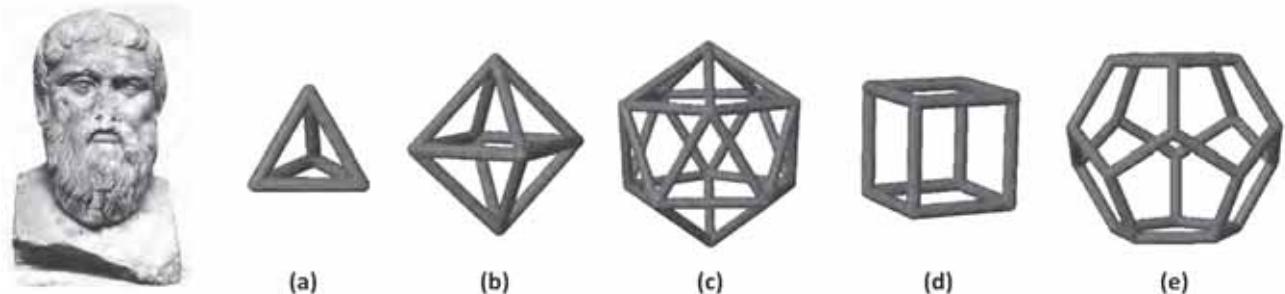


FIGURE 3.27: Platon (©musée du Louvre) et ses cinq solides : (a) tétraèdre ; (b) octaèdre ; (c) icosaèdre ; (d) cube ; (e) dodécaèdre.

En particulier, l'octaèdre et l'icosaèdre peuvent tous deux donner naissance à d'autres polyèdres, par troncature le long de leurs arêtes. *Polyhedra* permet notamment d'effectuer des troncatures par des plans d'orientation choisie par l'utilisateur, ce qui sera développé dans la partie suivante, mais aussi par des plans définis par la morphologie du cluster à couper. En effet, pour effectuer une troncature selon les arêtes d'un polyèdre, on dispose d'une procédure automatique d'identification des sommets du polyèdre, reposant sur l'identification du nombre de premiers voisins d'un atome grâce à la connaissance des distances interatomiques. Une fois le centre O et les sommets S_i , $i \in \llbracket 1, n \rrbracket$, de la structure connus, on peut déterminer un vecteur $\overrightarrow{OS_i}$ pour chaque sommet, qui permettra de déterminer une équation du plan qui lui est orthogonal, plan qui sera donc perpendiculaire à la direction centre/sommet et qui sera donc en conséquence le plan de coupe selon les arêtes souhaité. L'équation du plan de coupe est alors :

$$ax + by + cz - d = 0 \quad (3.4)$$

avec (a, b, c) les coordonnées du vecteur $\overrightarrow{OS_i}$, (x, y, z) les coordonnées d'un point du plan et d la distance du centre au plan. La troncature du polyèdre se fait alors en ne conservant que les atomes dont la distance au centre est inférieure à la distance du centre au plan, c'est-à-dire les atomes dont les coordonnées vérifient l'inégalité :

$$ax + by + cz < d \quad (3.5)$$

Le choix de la distance de coupure d est cruciale quant à l'obtention d'une nouvelle morphologie. Prenons l'exemple de l'icosaèdre. Soit A la mesure de l'arête, si l'on pose $d = A/2$, on effectue une troncature forte de l'icosaèdre et l'on obtient un icosidodécaèdre (figure 3.28b) qui est un polyèdre semi-régulier composé de vingt triangles équilatéraux de dimensions réduites par rapport à ceux de l'icosaèdre et de douze faces pentagonales, chacun de ces deux polygones n'ayant aucune arête commune avec un polygone de même type. Les trente sommets de l'icosidodécaèdre sont donc formés par la réunion de deux sommets de triangles et deux sommets de pentagones. Si l'on pose $d = A/3$, on effectue une troncature faible, et l'on obtient l'icosaèdre tronqué (figure 3.28c), également polyèdre semi-régulier, qui est lui composé de vingt faces hexagonales et douze faces pentagonales. Chaque pentagone est entouré de cinq hexagones. Outre son utilisation comme modèle de nanoparticules "pleines", l'enveloppe de cette structure correspond notamment à la morphologie du fullerène C_{60} , qui est donc un icosaèdre faiblement tronqué (figure 3.29).

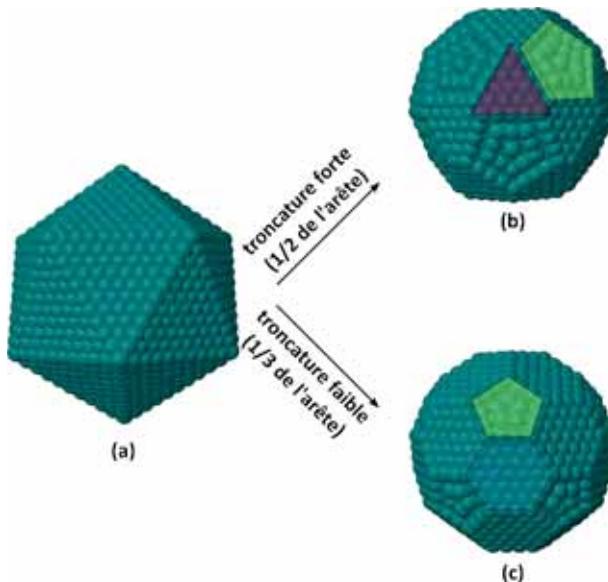


FIGURE 3.28: (a) Icosaèdre et ses troncatures : (b) icosidodécaèdre et (c) icosaèdre tronqué.

Pour l'octaèdre, cette distinction entre troncature forte, à la moitié de l'arête, et troncature faible, au tiers de l'arête existe également. Par troncature forte, on obtient le cuboctaèdre, formé de huit faces triangulaires et six faces carrées (figure 3.30b) ne partageant des arêtes qu'avec des faces de type différent. Il est intéressant de noter l'analogie existante avec l'icosidodécaèdre, dans la mesure où dans les deux cas le nombre initial de facettes triangulaires est conservé et que se forme un nombre de facettes égal au nombre de sommets du polyèdre initial (douze pour l'icosaèdre et six pour l'octaèdre), facettes dont la forme est régie par l'ordre des axes de rotation passant par

FIGURE 3.29: Fullerène C_{60} , enveloppe de l'icosaèdre faiblement tronqué.

deux sommets opposés dans le polyèdre initial (C_5 donne des pentagones pour l'icosidodécaèdre et C_4 donne des carrés pour le cuboctaèdre), la symétrie du polyèdre initial est alors conservée par la troncature. Ceci est également vrai pour une troncature faible, au tiers de l'arête : l'octaèdre tronqué (figure 3.30c) présente huit faces hexagonales et six faces carrées, chaque carré étant bordé par quatre hexagones. L'icosaèdre tronqué, l'icosidodécaèdre, l'octaèdre tronqué et le cuboctaèdre font partie des solides d'Archimède, solides semi-réguliers qui ont pour caractéristique d'avoir des sommets uniformes et d'avoir des faces constituées par au moins deux types de polygones réguliers, là où les solides de Platon n'en admettent qu'un. L'icosidodécaèdre et le cuboctaèdre ont pour particularité d'avoir en plus de cela des arêtes régulières, ce qui en fait des solides quasi-réguliers.

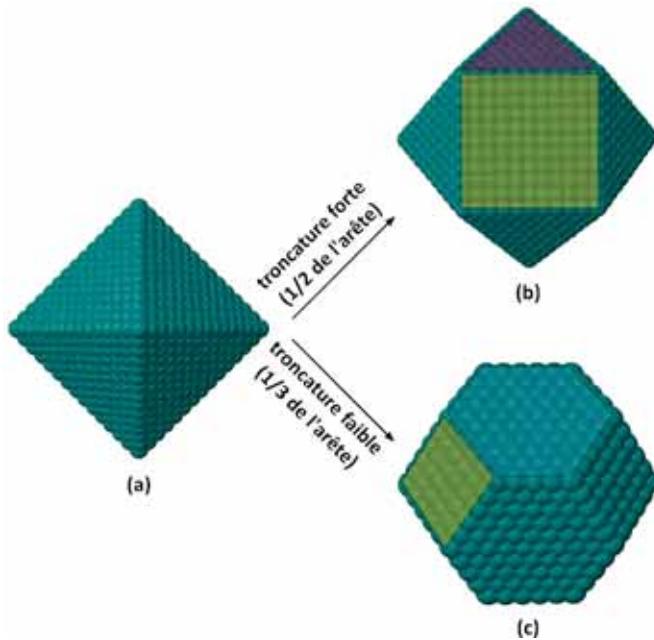


FIGURE 3.30: (a) Octaèdre et ses troncatures : (b) cuboctaèdre et (c) octaèdre tronqué.

Décaèdres. Le décaèdre se retrouve en trois déclinaisons différentes. Le premier est le décaèdre à base pentagonale, qui se compose de dix faces triangulaires se rencontrant par quatre aux sommets de la base pentagonale et par cinq aux sommets des deux pyramides, ce n'est donc pas un polyèdre régulier. Il est obtenu par rotation d'ordre 5 d'un tétraèdre distordu initial, similaire à celui nécessaire pour construire l'icosaèdre, et ses coordonnées sont donc données par l'équation 3.3. Deux coupes

différentes de ce décaèdre sont implémentées dans *polyhedra*. La première consiste en la troncature par des plans parallèles aux arêtes du décaèdre de sorte que la base pentagonale présente des facettes rectangulaires sur les côtés. La structure obtenue est appelée décaèdre d'Ino, elle conserve les dix faces triangulaires et cinq faces rectangulaires sont créées. La distance des plans de coupe au centre du décaèdre est définie par l'utilisateur en termes de nombre de couches à couper. Dans l'exemple illustré sur la figure 3.31, on passe ainsi d'un décaèdre à sept couches (figures 3.31a et 3.31a') à un décaèdre d'Ino (figures 3.31b et 3.31b') à cinq couches par troncature de deux couches le long des arêtes. On peut également tronquer les sommets de la base pour obtenir un décaèdre de Marks (figures 3.31c et 3.31c'). Sur cette figure, la troncature a été faite pour une seule couche, et l'on retrouve le décaèdre d'Ino auquel on a enlevé les sommets de la base pentagonale. Là aussi, la profondeur de la troncature est définie par l'utilisateur en termes de nombre de couches et l'on peut se contenter d'éliminer la rangée de sommets, comme précédemment, ou de creuser plus profondément la structure pour obtenir une morphologie avec des démarcations plus marquées, comme dans l'exemple de la figure 3.15c.

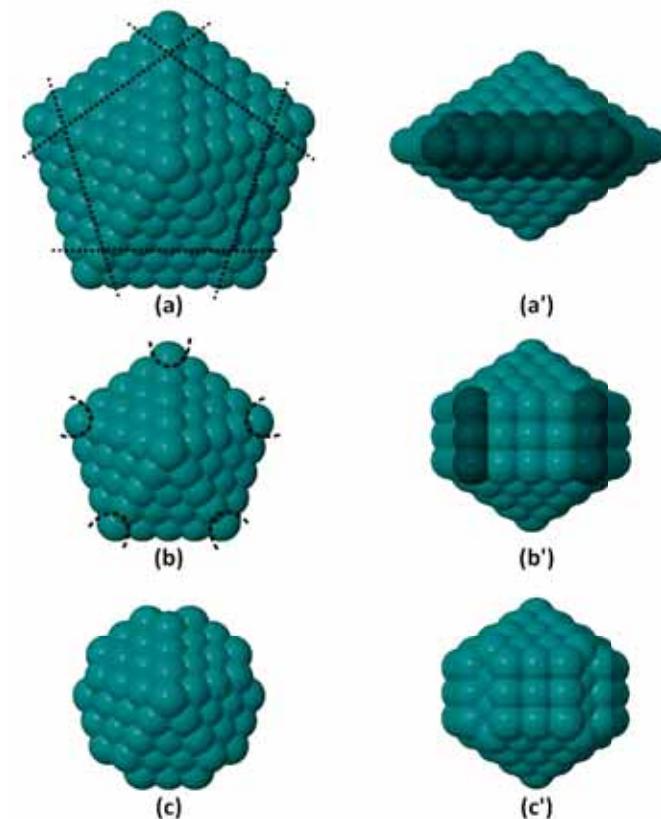


FIGURE 3.31: (a) et (a') Décaèdre à base pentagonale, (b) et (b') décaèdre d'Ino et (c) et (c') décaèdre de Marks. Les coupes pour obtenir le décaèdre suivant sont représentées en pointillés dans la colonne de gauche et les atomes enlevés entre chaque étape sont mis en évidence pour une face dans la colonne de gauche.

3.2.3 Construction mathématique des nanoparticules "top-down"

Mailles cristallines. Ici, le but est tout d'abord de reconstituer un matériau massif, avant de le facetter pour obtenir des nanoparticules de tailles et morphologies voulues. Cela repose sur la possibilité de générer un empilement cristallin donné, à grande échelle. Pour cela, des mailles associées à divers empilements cristallins ont été implémentées. Elles sont représentées sur la figure 3.18 et le détail de leur construction fait l'objet de cette partie.

- Dans les cas cubique simple, cubique centré et cubique à faces centrées, le système cristallin est, comme indiqué par le nom, cubique. Les paramètres de mailles sont donc tels que $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Pour le cas du cubique simple, les coordonnées des atomes constituant la maille seront donc, en coordonnées directes :

$$\{0, 0, 0\}; \{0, 1, 0\}; \{0, 0, 1\}; \{1, 0, 0\}; \{1, 1, 0\}, \{1, 0, 1\}; \{0, 1, 1\}; \{1, 1, 1\}$$

- Pour le cubique centré, l'atome au centre du cube est ajouté :

$$\{0, 0, 0\}; \{0, 1, 0\}; \{0, 0, 1\}; \{1, 0, 0\}; \{1, 1, 0\}, \{1, 0, 1\}; \{0, 1, 1\}; \{1, 1, 1\}; \left\{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\}$$

- Et pour le fcc celui-ci est remplacé par les centres des faces du cube :

$$\begin{aligned} &\{0, 0, 0\}; \{0, 1, 0\}; \{0, 0, 1\}; \{1, 0, 0\}; \{1, 1, 0\}, \{1, 0, 1\}; \{0, 1, 1\}; \{1, 1, 1\}; \\ &\left\{0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\}; \left\{1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\}; \left\{\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right\}; \left\{\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}\right\}; \left\{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right\}; \left\{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1\right\} \end{aligned}$$

- Pour l'empilement hcp, le système cristallin est hexagonal, on a $a = b \neq c$ avec $c = 2a\sqrt{\frac{2}{3}}$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$. Les coordonnées des atomes sont alors :

$$\{0, 0, 0\}; \{0, 1, 0\}; \{0, 0, 1\}; \{1, 0, 0\}; \{1, 1, 0\}, \{1, 0, 1\}; \{0, 1, 1\}; \{1, 1, 1\}; \left\{\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right\}$$

- La maille β -manganèse, bien que relevant d'un système cubique, est plus complexe car elle repose sur un axe hélicoïdal d'ordre 4. Elle peut cependant être construite à partir de deux atomes différents, dont les coordonnées sont :

$$\{0.0636, 0.0636, 0.0636\}; \{0.125; 0.2022; 0.4522\}$$

Une fois ces mailles générées, *polyhedra* réplique ces cellules dans les trois directions, selon un nombre défini par l'utilisateur. On peut ainsi obtenir un matériau massif de taille modulable, avec une longueur, hauteur et épaisseur fixées. Pour cela, de nouveaux atomes sont ajoutés au système en construisant les coordonnées directes d'images des atomes initiaux par translation d'ordre n selon la direction considérée. En pratique, en considérant que l'on demande n réplications dans une direction x , cela revient à générer les atomes ayant pour coordonnées directes

$$\begin{bmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_0 + i \\ y_0 \\ z_0 \end{bmatrix}$$

avec $i \in \llbracket 1; n \rrbracket$. Cette procédure est ensuite répétée sur l'ensemble des atomes ainsi créés dans les autres dimensions, résultant en un matériau massif.

Les empilements hcp et fcc peuvent aussi être combinés dans une même structure de par la compatibilité de leur direction (001) et (111) respective. En effet, comme détaillé dans la partie 3.1.1 ceux-ci sont composés des différentes couches AB et ABC selon des directions différentes. De ce fait, des erreurs d'empilement peuvent se glisser dans un cristal, qui ne sera donc plus mono-cristallin mais présentera des morceaux caractéristiques de l'empilement hcp et d'autres de l'empilement fcc. Pour modéliser cela, il suffit d'intercaler une couche C dans un empilement AB. *Polyhedra* dispose d'une procédure qui permet de faire cela aléatoirement dans un matériau de taille donnée. L'utilisateur peut spécifier la probabilité de défaut p_{defect} qu'il souhaite et pour chaque empilement AB généré, un nombre $p \in [0; 1]$ est tiré aléatoirement par le programme : si $p > p_{defect}$ le motif AB continue, si $p < p_{defect}$ un motif ABC est ajouté entre deux motifs AB. Chaque processus de génération de structure est alors différent, comme l'on peut le voir sur les figures 3.32a et 3.32b dans le cas d'empilements de plusieurs couches de ruthénium : pour ces deux empilements de quinze motifs (AB ou ABC), le taux de défaut spécifié est identique ($p_{defect} = 0.2$) pourtant les empilements obtenus sont différents, dans la mesure où le premier ne dispose que de deux motifs fcc (en gris) alors que le second en a trois, et que ceux-ci ne sont pas positionnés à la même hauteur dans l'empilement. Cela donne une hauteur très légèrement dissemblable, un motif fcc étant composé de trois couches contre deux pour un motif hcp, l'empilement (a) mesure donc 6.8 nm contre 7.0 pour le (b). L'empilement (c), contenant également quinze motifs, a quant à lui été obtenu pour $p_{defect} = 0.8$. On retrouve le motif fcc en plus grande proportion que pour les autres car on en recense dix. Il est de ce fait plus haut que les empilements précédents et mesure 8.5 nm.

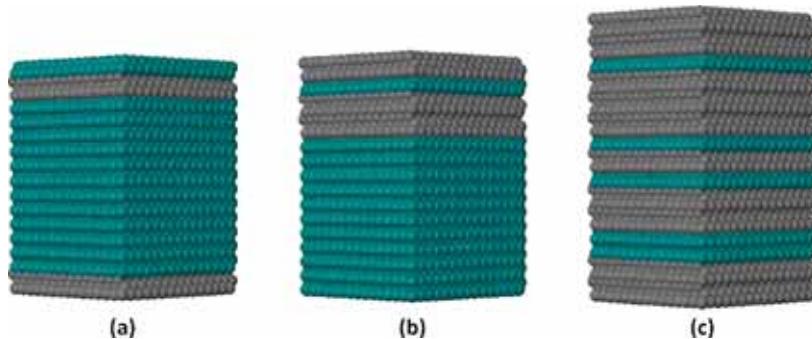


FIGURE 3.32: Ruthénium hcp avec zones défectueuses fcc, représentées en gris, insérées aléatoirement : (a) $p_{defect} = 0.2$; (b) $p_{defect} = 0.2$; (c) $p_{defect} = 0.8$.

Coupe par un ellipsoïde. Tous ces empilements, théoriquement répliqués à l'infini, en pratique jusqu'à une taille finie spécifiée par l'utilisateur, permettent de modéliser un matériau massif. Celui-ci peut alors être coupé de sorte à donner à la nanoparticule la morphologie voulue. Deux grands types de coupes sont implémentés dans *Polyhedra*. Le premier est la coupe par un ellipsoïde. Il s'agit alors de déterminer le volume défini par un ellipsoïde et de ne conserver que les atomes du bulk contenus dans ce volume. Cela revient à supprimer les atomes dont les coordonnées (x, y, z) vérifient

l'inégalité suivante :

$$\frac{x^2}{r_1^2} + \frac{y^2}{r_2^2} + \frac{z^2}{r_3^2} > 1 \quad (3.6)$$

où r_1 , r_2 et r_3 sont les rayons de l'ellipse, données définies par l'utilisateur. Est alors obtenu un ellipsoïde de révolution aux dimensions ajustables, dont la morphologie sphérique n'est qu'un cas particulier, pour lequel $r_1 = r_2 = r_3 = r$ où r est le rayon de la sphère. L'équation 3.6 devient alors :

$$x^2 + y^2 + z^2 > r^2 \quad (3.7)$$

Coupe par un ensemble de plans. La coupe du bulk peut aussi être effectuée selon des plans définis par leurs indices de Miller et par leur distance d au centre du bulk, spécifiés par l'utilisateur. Dans ce cas, *polyhedra* détermine un vecteur $[a, b, c]$ normal au plan demandé et ne conserve que les atomes situés entre le centre et ce plan. Cela revient à supprimer les atomes dont les coordonnées (x, y, z) vérifient :

$$ax + by + cz > d \quad (3.8)$$

Le choix des plans de coupe et de la distance de ceux-ci influe fortement sur la morphologie de la nanoparticule obtenue. On peut par exemple obtenir des cubes, ou pavés, mais aussi et surtout des nanobâtonnets de sections différentes, comme les nanobâtonnets de section hexagonale ou carrée représentés sur la figure 3.33. Les plans de coupes utilisés dans ces exemples sont :

$$\begin{aligned} \{100\} & \quad d = 1 \text{ nm} \\ \{-100\} & \quad d = 1 \text{ nm} \\ \{010\} & \quad d = 1 \text{ nm} \\ \{0-10\} & \quad d = 1 \text{ nm} \end{aligned}$$

pour le nanobâtonnet à section carrée, et

$$\begin{aligned} \{100\} & \quad d = 1 \text{ nm} \\ \{-100\} & \quad d = 1 \text{ nm} \\ \left\{1\sqrt{30}\right\} & \quad d = 1 \text{ nm} \\ \left\{1 - \sqrt{30}\right\} & \quad d = 1 \text{ nm} \\ \left\{-1\sqrt{30}\right\} & \quad d = 1 \text{ nm} \\ \left\{-1 - \sqrt{30}\right\} & \quad d = 1 \text{ nm} \end{aligned}$$

pour celui à section hexagonale.

Toutes ces procédures de coupe sont applicables à n'importe quel jeu de coordonnées cartésiennes généré par *polyhedra* mais également à des coordonnées provenant de programmes ou résultats externes. Si l'on dispose de coordonnées cartésiennes d'un matériau massif *via* des données expérimentales on peut modéliser des sphères, ou autre une morphologie, grâce à *polyhedra*.

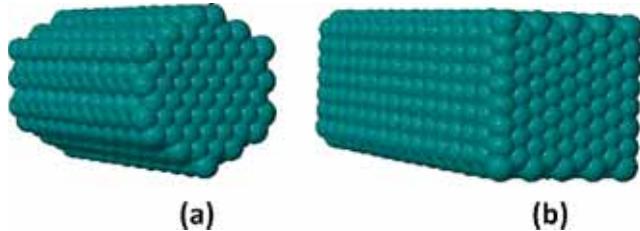


FIGURE 3.33: Nanobatonnets de section (a) hexagonale et (b) carrée.

Un autre type de structure pouvant être obtenu à partir de mailles de réseaux cristallins est la structure étoilée (figure 3.20). La procédure visant à l'obtention de telles morphologies repose sur la croissance préférentielle de l'empilement dans certaines directions. Le cœur de la structure est obtenu en multipliant la maille de sorte à obtenir la taille spécifiée par l'utilisateur, puis ce cœur est répliqué simultanément dans les directions de croissance. Cela diffère de la façon d'obtenir le matériau massif dans la mesure où seule la cellule initiale est répliquée dans les trois directions et non pas l'ensemble des atomes obtenus par réplications successives.

Toutes ces nanoparticules, ainsi que celles dont la construction a été détaillée dans la partie précédente peuvent être constituées d'un seul type d'atome ou de deux types d'atomes, sous forme d'une structure cœur-coquille. L'utilisateur peut spécifier un rayon de cœur r_c qui définira le volume sphérique interne occupé par les atomes d'un premier type, alors que le reste des atomes, formant donc une surface plus ou moins épaisse selon le rayon de cœur choisi, sera d'un autre type (figure 3.34). Le principe de construction est le même que pour une coupe sphérique, sauf qu'au lieu de supprimer les atomes hors de la sphère ainsi définie, leur type est modifié. En pratique on modifie donc le symbole atomique des atomes (x, y, z) tels que :

$$x^2 + y^2 + z^2 > r_c^2 \quad (3.9)$$

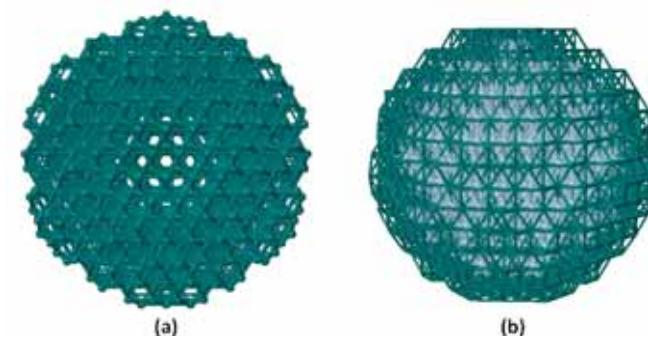


FIGURE 3.34: (a) Nanoparticule sphérique (3 nm) de Ru; (b) Nanoparticule sphérique (3nm) cœur-coquille Re-Ru : cœur de Re (2.5 nm).

Tous les modèles obtenus *via polyhedra* peuvent alors être directement utilisés en tant que structure initiale dans un calcul de chimie quantique, mais on peut également essayer d'affiner quelque peu la géométrie obtenue, par comparaison avec des structures expérimentales.

3.3 Théorie RDF

3.3.1 Diffusion de rayons X aux grands angles

Contrairement aux systèmes moléculaires, les positions atomiques exactes ne peuvent être obtenues dans le cas de nanoparticules. En particulier, les nanoparticules de petite taille (≤ 5 nm) ont un ordre cristallin réduit et, de par leur taille, ne présentent pas d'ordre cristallin à longue distance. Dans ces conditions, les signaux obtenus par diffraction de rayons X présentent des pics élargis et peu intenses par rapport au bruit expérimental, car les écarts des positions atomiques par rapport à la structure moyenne se traduisent en effet par une faible diffusion du signal qui est donc difficilement interprétable. Il n'est donc pas possible d'extraire de ces données un jeu de coordonnées cartésiennes permettant de générer une nanoparticule de référence conforme à la réalité expérimentale. Si le design de nanoparticules en fonction de leur forme, taille et empilement cristallin permet d'obtenir des modèles théoriques ayant les caractéristiques générales de nanoparticules synthétisées, la reproduction de détails de la surface ou du cœur de nanoparticules ne peut être accomplie de façon systématique par un algorithme général et doit comporter une part d'empirisme. La technique de diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS : wide angle X-ray scattering) permet d'obtenir les paramètres structuraux expérimentaux, même dans le cas de petites nanoparticules. L'intensité de diffusion $I(Q)$ (équation 3.10) est mesurée expérimentalement dans l'espace réciproque et se définit telle que :

$$I(Q) = \sum_i \sum_j f_i(Q) f_j(Q) \exp(i \vec{Q} \cdot \vec{r}_{ij}) \quad (3.10)$$

où Q est le module du vecteur de diffusion tel que $Q = 4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda}$ avec 2θ qui est l'angle de diffusion et λ la longueur d'onde de la radiation utilisée, f_i est le facteur de diffusion associé à l'atome i . Pour qu'elle corresponde au signal d'une nanoparticule, elle doit être corrigée de sorte à éliminer les biais introduits par le montage expérimental dans le signal résultant. Ces corrections concernent la contribution de l'air, des ligands stabilisant les nanoparticules, du contenant de l'échantillon, mais il est également nécessaire de considérer les phénomènes d'absorption et de polarisation du rayonnement utilisé dans l'expérience. L'intensité ainsi corrigée peut alors être séparée en trois termes correspondant à des contributions structurales de nature différente, $I_{corr}(Q) = I_{inter}(Q) + I_{intra}(Q) + I_{indep}(Q)$. I_{inter} , l'intensité intermoléculaire, correspond à la diffusion générée par des électrons appartenant à deux nanoparticules différentes, I_{intra} , l'intensité intramoléculaire, provient de la diffusion par des électrons appartenant à une même nanoparticule mais deux atomes différents et I_{indep} , l'intensité indépendante, est celle créée par la diffusion d'électrons sur un même atome. Dans la plupart des cas, les nanoparticules peuvent être considérées comme isolées et le terme intermoléculaire négligé. On note alors $i(Q)$ l'intensité réduite corrigée qui est $i(Q) = I(Q) - I_{indep}(Q)$. Le passage de cette intensité réduite $i(Q)$ de l'espace réciproque à l'espace réel se fait par le biais d'une transformée de Fourier et conduit à la fonction de distribution radiale (RDF : radial distribution function) caractéristique de l'échantillon étudié. Le RDF obtenu est alors tel que défini dans l'équation 3.11 :

$$RDF_{exp}(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty Q (i(Q) - 1) \sin(Qr) dr \quad (3.11)$$

où $\rho(r)$ est la densité de paire, ρ_0 la densité atomique moyenne. La figure 3.35 montre l'exemple d'un profil RDF expérimental obtenu pour un matériau massif de type LaB_6 , qui sera par la suite utilisée pour calibrer les paramètres de « l'appareil théorique » décrit dans la section suivante.

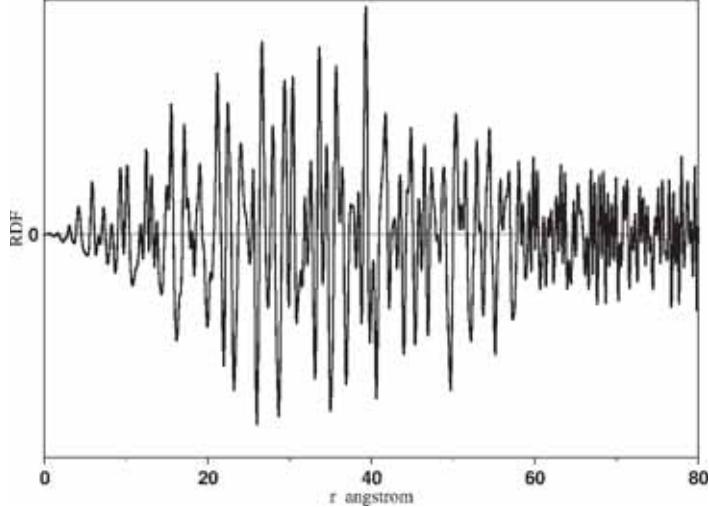


FIGURE 3.35: Profil RDF expérimental d'un morceau de matériau massif LaB_6 . Les intensités sont données en unités arbitraires.

3.3.2 Calculs théoriques

Fonction RDF. Cette grandeur peut être calculée théoriquement à partir d'un modèle 3D à l'aide de la relation^[185] :

$$RDF_{calc}(r) = \frac{1}{r} \sum_i \sum_j \left[\frac{b_i b_j}{\langle b \rangle^2} \delta(r - r_{ij}) \right] - 4\pi r^2 \rho_0 f_{BL}(r) \quad (3.12)$$

où b_i est le pouvoir de diffusion de l'atome i , $\langle b \rangle$ le pouvoir de diffusion moyen de l'échantillon, $f_{BL}(r)$ une fonction gaussienne représentant la ligne de base, r_{ij} la distance entre les atomes i et j .

RDF_{calc} peut donc également s'écrire sous la forme de la somme de deux fonctions de r , l'une caractéristique des données structurales du modèle ($f_r(r)$ dans l'équation 3.13), l'autre ayant trait à la ligne de base ($f_{BL}(r)$ dans l'équation 3.13). La ligne de base est alors une fonction gaussienne de paramètres σ_{BL} et A_{BL} . La figure 3.36 montre un exemple de profil RDF avant correction et la ligne de base correspondante.

$$RDF_{calc}(r) = f_r(r) + f_{BL}(r) \quad (3.13)$$

L'expression de $\delta(r - r_{ij})$ est alors telle que :

$$\delta(r - r_{ij}) = \frac{1}{\sigma(r_{ij})\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{r - r_{ij}}{\sigma(r_{ij})} \right)^2 \right] \left[1 + \left(\frac{r - r_{ij}}{r_{ij}} \right) \right] \quad (3.14)$$

et l'expression de $\sigma(r_{ij})$ dépend de si l'on considère que la résolution des pics σ dépend de r_{ij} ou pas. Si l'on fixe la résolution sur la gamme de distances considérées, $\sigma(r_{ij})$ devient une constante σ_0 . Dans le cas où on prend en compte la dépendance empirique de la résolution en fonction de r , on

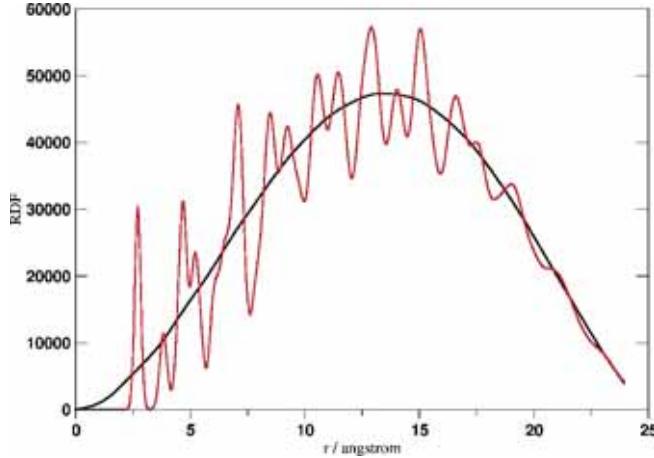


FIGURE 3.36: Profil RDF théorique brut d'une nanoparticule de ruthénium hcp 2.4 nm (en rouge) et ligne de base avec paramètres ajustés $\sigma_{BL} = 1.0$, $A_{BL} = 0.045$ (en noir). Les intensités sont données en unités arbitraires.

considère une moyenne sur plusieurs modèles qui contiennent toutes les déformations dues à un effet thermique possible. On a alors :

$$\sigma(r_{ij}) = \sqrt{\sigma_0^2 - \frac{\delta}{r_{ij}^2} - \frac{\gamma}{r_{ij}} + \alpha^2 r_{ij}^2} \quad (3.15)$$

Cette expression de la résolution dépendante de r_{ij} introduit des paramètres qui s'ajoutent à ceux de la définition initiale de l'équation 3.12, à savoir la largeur des pics non corrigée σ_0 et le poids et l'amplitude de la ligne de base. Ces paramètres sont ceux notés δ , γ et α dans l'équation 3.15, et correspondent au mouvement concerté des noyaux pour les deux premiers alors que le dernier terme, fonction de α , reproduit l'élargissement instrumental des pics du RDF. Le paramètre σ_0 ainsi que ceux de la ligne de base permettent d'avoir théoriquement un profil RDF oscillant autour de zéro et doivent donc être optimisés pour avoir des profils théoriques représentatifs de la mesure expérimentale. Les paramètres liés aux mouvement des noyaux et le paramètre instrumental ne sont pas nécessaires lorsqu'il s'agit de comparer entre eux plusieurs profils calculés théoriquement, mais doivent être optimisés lorsque l'on souhaite reproduire théoriquement un profil expérimental. L'optimisation théorique de ces paramètres peut se faire par comparaison avec un profil expérimental correspondant au modèle en ajustant les paramètres de sorte à minimiser l'écart entre profil théorique et profil expérimental par la méthode du gradient conjugué. Ceci est détaillé dans l'annexe D, et les valeurs types sont de l'ordre de : $\sigma_0 = 0.2$, $\sigma_{BL} = 1.0$, $A_{BL} = 0.045$, $\delta = 0.02$, $\gamma = 0.06$ et $\alpha = 0.025$.

Calibration générale des paramètres. Une calibration des paramètres δ , γ et α grâce à cette procédure d'optimisation à partir du profil expérimental obtenu pour LaB_6 (figure 3.35) a été entreprise, dans le but de modéliser un « appareil théorique » ayant les mêmes caractéristiques que l'appareil de mesure expérimental duquel est issu ce spectre qui aurait donc pu être transposé à d'autres systèmes sans ré-optimisation de ces trois paramètres. Cependant, la taille étendue de ce système rend le calcul du profil théorique très coûteux, car le nombre d'interactions à prendre en compte est excessivement grand. Malgré la parallélisation du programme qui permet d'alléger le

coût computationnel, cette limite a rendu impossible l'optimisation de ces paramètres pour ce cas là. Ils ont donc du être optimisés pour chaque cas, de dimension moindre, considéré.

3.3.3 Quelques cas d'école

Ru₆. Le RDF d'une nanoparticule n'est autre qu'un histogramme de distribution des distances interatomiques. En ce sens, cela permet de remonter à la structure des nanoparticules puisque le tracé obtenu donne la densité de paires d'atomes séparés par une distance donnée dans la nanoparticule.

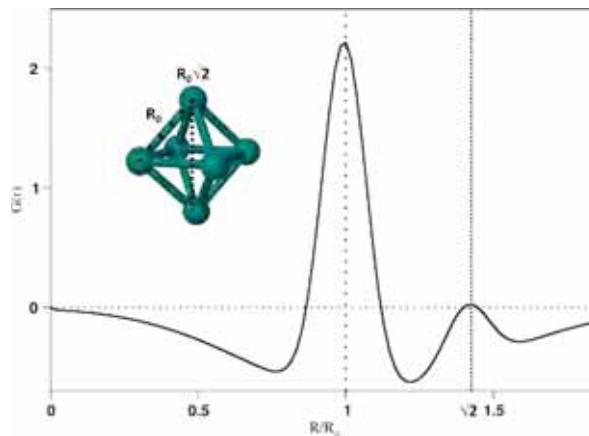


FIGURE 3.37: Profil RDF théorique de Ru₆ octaédrique. Les ... correspondent à une distance $R=R_0$ et les ··· à une distance $R=R_0\sqrt{2}$. Les intensités sont données en unités arbitraires.

La figure 3.37 reproduit le profil RDF théorique obtenu pour l'exemple d'une structure octaédrique, composée donc de six atomes répartis aux sommets d'un octaèdre régulier. L'octaèdre possède douze arêtes de longueur égale à la distance interatomique R_0 reliant deux à deux les atomes plus proches voisins. Les atomes seconds voisins sont situés aux extrémités des trois diagonales de l'octaèdre. Il y a donc deux jeux de distances entre atomes différents : douze paires d'atomes séparés d'une distance R_0 et trois paires d'atomes séparés d'une distance $R_0\sqrt{2}$. Le profil RDF permet de retrouver cette structure, dans la mesure où il possède deux pics d'intensité relative 4 : 1, le plus intense étant pour une distance $R = R_0$ tandis que le second apparaît pour une distance égale à $R = R_0\sqrt{2}$. Il est bien plus simple d'associer directement les pics obtenus dans cet exemple minimaliste aux distances correspondantes dans la nanoparticule que pour les profils RDF expérimentaux ou théoriques sur des nanoparticules de taille réaliste, même lorsque celles-ci sont de petite taille ($\sim 1-2\text{nm}$).

Effets d'empilement cristallin. Si le RDF de ces nanoparticules est moins direct en termes d'interprétation, il contient tout de même toutes les informations structurales nécessaires pour comprendre la structure de la nanoparticule et la reproduire. Les exemples suivants mettent en évidence des caractéristiques de nanoparticules pouvant être distinguées à l'aide de profils RDF théoriques. La figure 3.38 représente les profils RDF théoriques obtenus pour trois nanoparticules de taille équivalente ($\sim 2\text{ nm}$) mais ayant des formes et des empilements cristallins différents : une sphère fcc, une sphère hcp et un icosaèdre.

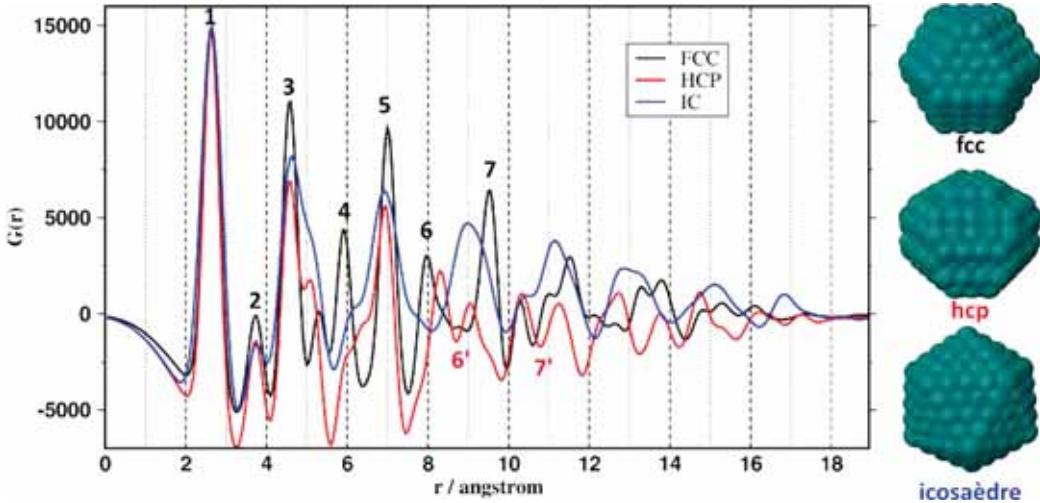


FIGURE 3.38: Comparaison de profils RDF théoriques d'une sphère fcc, d'une sphère hcp et d'un icosaèdre. Les intensités sont données en unités arbitraires. ($\sigma_0 = 0.2$, $\sigma_{BL} = 1.0$, $A_{BL} = 0.045$, $\delta = 0.02$, $\gamma = 0.06$, $\alpha = 0.025$).

De manière générale, les profils RDF théoriques sont calculés pour des structures 3D obtenues par construction et éventuellement optimisées par la suite, par exemple au niveau DFT. Ici la géométrie des nanoparticules a été générée à l'aide de *polyhedra* et n'a pas été relaxée. Les trois profils sont similaires pour les très petites distances, et le premier pic, à 2.70 Å est identique pour la sphère fcc, la sphère hcp et l'icosaèdre, puisque l'on a délibérément choisi la même distance interatomique dans les trois cas. Cela est attendu car ce pic correspond à la distance interatomique R pour le ruthénium massif, atome choisi pour cet exemple. Cette distance se retrouve donc entre tous les premiers voisins dans les trois nanoparticules. Le deuxième pic, à 3.81 Å, bien moins intense, se situe à une distance $R\sqrt{2}$ et correspond à des paires d'atomes situés sur les diagonales d'une facette carrée de la maille et apparaît donc logiquement sur les trois profils RDF considérés. Le pic numéro 3 n'a quant à lui pas la même origine pour les trois empilements et cette différence apparaît sur les profils RDF. Ce pic constitue donc un premier critère discriminant entre les structures. En effet, pour l'empilement fcc celui-ci correspond à trois distances interatomiques de 4.7 Å, associées aux premiers voisins AC d'un empilement compact ABCABC, aux seconds voisins AB et aux seconds voisins AA dans une même couche (figure 3.39).

Ces deux dernières distances se retrouvent donc également sur le profil de la structure hcp, mais elles sont couplées avec le pic correspondant à une autre distance caractéristique du réseau hcp, le paramètre $c = 2\sqrt{\frac{2}{3}}R$, à 4.4 Å. Enfin un autre pic apparaît dans ce massif numéroté 3 pour le hcp, à 5.17 Å correspondant aux premiers voisins AA inter-couches dans l'empilement compact de type ABABAB du réseau cristallin hcp. Dans le cas de l'icosaèdre, le pic numéro 3 est situé à 4.6 Å et présente un épaulement. Il correspond à des distances interatomiques dans une gamme allant de 4.6 Å à 5.4 Å entre des seconds voisins inter-couches de l'icosaèdre. Le pic $2R$ à 5.4 Å n'apparaît nettement que pour la sphère fcc, mais contribue à l'épaulement du profil de l'icosaèdre et n'est pas visible distinctement sur le profil de la sphère hcp car son intensité est masquée par celle du massif numéroté 3. Il est à noter que même dans le cas du fcc, ce pic est relativement peu intense en comparaison aux pics précédents. Ceci montre la difficulté d'attribution exacte des pics dans le

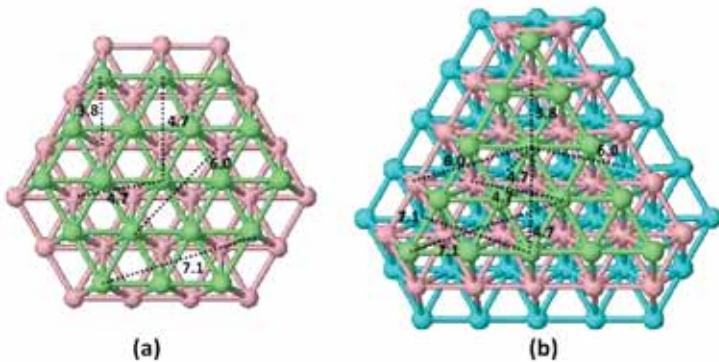


FIGURE 3.39: Distances standard dans un empilement (a) AB ou (b) ABC pour une distance interatomique de 2.7 Å. La couche A est représentée en vert, la B en rose et la C en bleu.

cas de particules composées de plus que quelques atomes, ne serait-ce qu'à partir du troisième pic. Cependant la comparaison de ces profils RDF permet également de mettre en évidence le fait que des nanoparticules de forme et réseau cristallin différents auront des profils RDF distincts, signature de leur structure. Le pic numéro 4, à 6.0 Å, n'est présent que pour l'empilement fcc. Il correspond à la distance entre deux atomes A et C seconds voisins dans un empilement ABCABC et à la distance entre deux atomes A et B troisièmes voisins en ABABAB ou ABCABC. Son intensité est alors plus importante en fcc qu'en hcp et c'est ce qui fait que ce pic apparaît nettement pour l'empilement fcc et n'est visible que sous forme d'épaulement du pic numéro 5 pour l'empilement hcp. L'absence ou la présence d'un pic à 6.0 Å pourra donc indiquer respectivement un empilement hcp ou fcc. Le pic numéro 5, met en évidence la jonction entre facettes (100) et (111) dans les sphères hcp et fcc puisqu'il correspond à la distance entre un atome situé sur l'arête entre ces deux facettes et un atome correspondant sur la facette (100). Il est également associé à deux atomes A d'une même couche, ce qui explique son intensité importante dans tous les cas. Un autre élément discriminant majeur entre l'empilement hcp et l'empilement fcc est la présence des massifs de deux pics 6' et 7' pour l'empilement hcp alors que l'empilement fcc présente les pics 6 et 7. Le pic 6, à 8.0 Å est en effet caractéristique de l'empilement fcc dans la mesure où il correspond à la distance entre deux atomes A non superposés de couches différentes, séparés par les couches B et C, enchaînement qui ne se retrouve pas dans l'empilement hcp. A la place, le profil RDF de la sphère hcp est constitué du massif 6', composé de deux pics à 8.4 et 9.0 Å. Il n'est pas possible d'attribuer ces pics à une distance précise car une collection de distances interatomiques se situe dans cette gamme et les variations entre distances sont minimes. Cependant il est possible d'expliquer pourquoi ces pics apparaissent sur le profil RDF du hcp et pas du fcc. Le pic à 8.4 Å est principalement dû aux distances entre atomes A quatrièmes voisins de deux couches consécutives, séparées par une couche B et ne peut donc apparaître sur le profil du fcc. De même, le pic à 9.0 Å est en partie dû aux distances entre atomes de la couche A et atomes de la deuxième couche B suivante, et est donc signature d'un empilement ABAB, n'apparaissant ainsi pas sur le profil RDF du fcc. La différenciation entre les pics 7 et 7' des profils fcc et hcp s'explique de la même façon. Le dernier pic très intense du profil fcc (pic 7) à 9.7 Å correspond à des distances entre couches A séparées par les couches B et C, alors que les pics du massif 7' correspondent à des pics entre atomes plus ou moins éloignés de couches A

non consécutives (ABABA). Le RDF de l'icosaèdre, quant à lui, fera montre de régularité avec des pics de plus en plus élargis et de moins en moins définis tous les 2 Å dus aux distances inter-couches dans l'icosaèdre.

Effet de forme. Au-delà de la distinction entre réseaux cristallins, la comparaison de profils RDF peut également permettre de distinguer entre des formes différentes pour un même réseau. Tout d'abord quant à la taille : le profil RDF d'un échantillon s'étend sur la longueur du domaine cristallin. L'amortissement de ses oscillations indique l'atteinte de la longueur de cohérence qui correspond à l'étendu du domaine cristallin. Si les nanoparticules considérées sont parfaitement cristallines, la longueur de cohérence correspondra à la taille de ces nanoparticules, pour des nanoparticules moins cristallines ou des composés amorphes, il s'agira d'une limite inférieure à leur taille. L'exemple de la figure 3.40a montre ces différences de longueur de cohérence pour trois modèles théoriques de réseau cristallins hcp : un nanobâtonnet, un ellipsoïde et un plateau représentés sur la figure 3.40c.

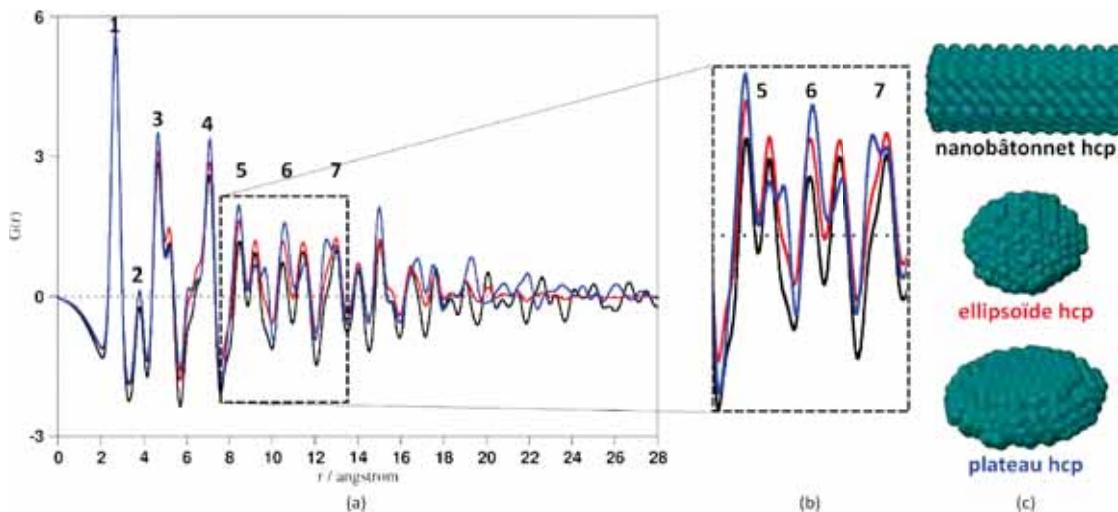


FIGURE 3.40: (a) Comparaison de profils RDF théoriques d'un nanobâtonnet hcp, d'un ellipsoïde hcp et d'un plateau hcp. (b) Zoom sur la zone 8-14 Å. (c) Modèles considérés. Les intensités sont données en unités arbitraires. ($\sigma_0 = 0.2$, $\sigma_{BL} = 1.0$, $A_{BL} = 0.045$, $\delta = 0.02$, $\gamma = 0.06$, $\alpha = 0.025$)

Si pour le nanobâtonnet et le plateau les oscillations ne sont pas amorties car leur longueur dépasse les 28 Å représentés sur le graphique, la longueur de cohérence de l'ellipsoïde peut être lue sur son profil RDF. Pour l'ellipsoïde, les oscillations sont quasi-inexistantes au-delà de 21 Å, ce qui correspond à la taille du modèle utilisé. Le plateau, dans sa dimension la plus longue, mesure 40 Å, et l'on constate que les oscillations ne sont pas totalement atténuées sur le profil contrairement à l'ellipsoïde. Elles sont cependant faibles car une seule dimension du plateau est concernée. Pour le nanobâtonnet, il faudrait aller plus loin que 45 Å pour observer un amortissement significatif des oscillations. Bien évidemment, ces nanoparticules étant des modèles théoriques, le problème de distinction entre signal amorti hors longueur de cohérence et bruit expérimental résiduel ne se pose pas, et il est donc plus facile de déterminer la taille de ces structures à partir du profil RDF théorique. La longueur de cohérence n'est pas la seule caractéristique des profils RDF discriminant la forme des nanoparticules. La forme et position des pics permet de distinguer un nanobâtonnet d'un ellipsoïde et d'un plateau, mais ces différences sont moins visibles que pour le cas de réseaux cristallins différents.

Les trois profils RDF représentés sur la figure 3.40a ont globalement la même forme, celle d'une structure hcp, et on retrouve les principaux pics décrits dans l'exemple précédent, à savoir le pic principal à 2.7 Å, les deux pics (pic 3) couplés à 4.6-5.1 Å, le pic 4 avec un épaulement à gauche à 7.0 Å et les massifs de deux pics larges 5 et 6 entre 8 et 14 Å. Cependant, si on zoomé sur cette dernière zone (figure 3.40b), on peut voir que les trois nanoparticules n'ont pas la même signature car les intensités relatives des pics sont différentes, et, dans le cas du plateau le deuxième pic du premier massif est dédoublé. Si on s'intéresse plus particulièrement à ce massif 5, le dédoublement du deuxième pic dans le cas du plateau est caractéristique de cette géométrie car il correspond à des distances interatomiques dans une seule couche, avoir une structure étendue dans deux directions permettra donc de maximiser le nombre de distances de ce type.

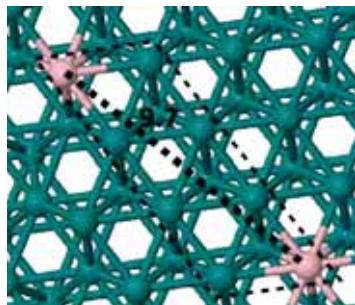


FIGURE 3.41: Géométrie correspondant au dédoublement du deuxième pic du massif 5 à 9.7 Å. Les atomes représentés en rose sont un exemple de ceux contribuant à l'existence du pic dédoublé sur le profil RDF du plateau.

Plus particulièrement, dans cet exemple précis, le pic dédoublé vient de distances interatomiques de 9.7 Å dans une cellule constituée de quatre mailles élémentaires hcp (4x1), telles que représentées sur la figure 3.41. Le plateau présente proportionnellement plus de distances de ce type que le nanorod et l'ellipsoïde, ce qui explique l'intensité relative de ce deuxième pic et l'émergence d'un dédoublement.

Effet d'adsorption d'espèces sur la surface. Un profil RDF théorique peut aussi montrer des différences de structures fines comme la modification géométrique entraînée par l'adsorption d'atomes d'hydrogène à la surface d'une nanoparticule. Si l'on considère une nanoparticule sphérique hcp de ruthénium composée de 110 atomes et son équivalent hydrogéné (147 H), toutes deux optimisées au niveau DFT, on obtient les profils RDF représentés sur la figure 3.42. La forme des profils RDF est identique, démontrant la conservation de la cristallinité lors de l'adsorption d'hydrogène, mais celui de la nanoparticule hydrogénée présente un décalage vers les distances plus grandes, décalage qui s'amplifie quand la distance considérée augmente. Cela met en évidence l'allongement des liaisons Ru-Ru dans la nanoparticule dû à l'adsorption d'hydrogène sur la surface, et l'accumulation mathématique de cet allongement accroît le décalage entre distances dans la nanoparticule nue et dans la nanoparticule hydrogénée. Cependant, ces différences sont fines et ne sont pas nécessairement visibles ou significatives sur un profil RDF expérimental.

Sur un profil théorique, les différences sont encore plus visibles pour des nanoparticules plus petites : le nombre total de distances étant plus faible, de petites modifications ont alors un effet

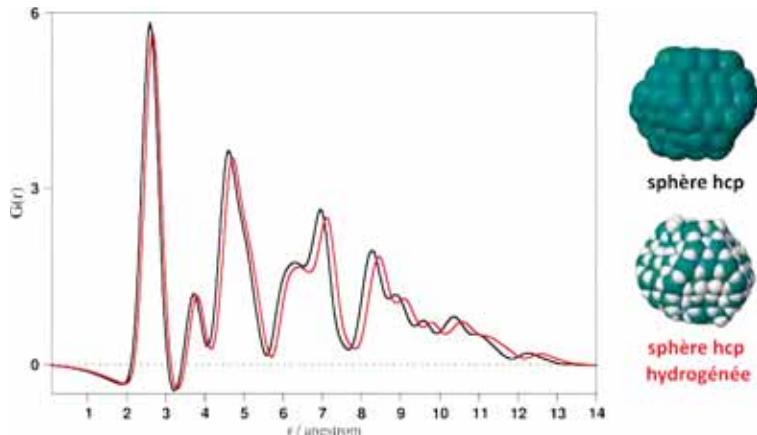


FIGURE 3.42: Comparaison de profils RDF théoriques d'une sphère hcp (~ 2 nm) non hydrogénée et hydrogénée. Les intensités sont données en unités arbitraires. ($\sigma_0 = 0.2$, $\sigma_{BL} = 1.0$, $A_{BL} = 0.045$, $\delta = 0.02$, $\gamma = 0.06$, $\alpha = 0.025$)

plus important sur le profil RDF. La figure 3.43 est le tracé du RDF dans le cas d'un cluster Ru_{55} nu et pour ce même cluster sur lequel on a adsorbé respectivement 1.6 H, 2.5 H, 1.7 CO et 0.5 H/1.25 CO. On retrouve le motif hcp avec l'enchaînement des pics à 2.7 Å, 4.6 Å et du pic avec un épaulement à 7 Å. Les pics au-delà de 10 Å ne sont pas reproduits car le diamètre de Ru_{55} est de 1 nm, il n'y a donc aucune paire d'atomes séparée par une distance supérieure à 10 Å.

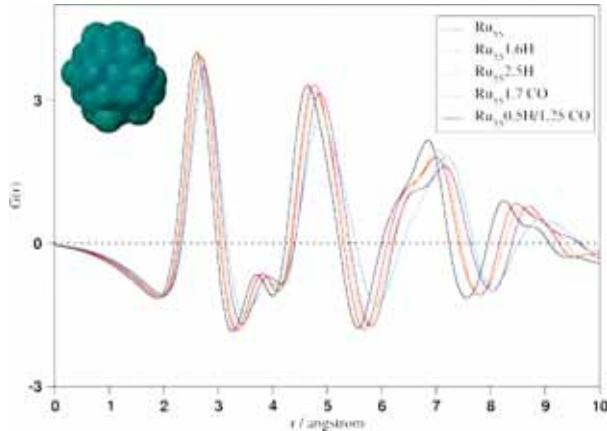


FIGURE 3.43: Profil RDF théorique d'un cluster Ru_{55} hcp avec espèces adsorbées à la surface. Les intensités sont données en unités arbitraires. ($\sigma_0 = 0.2$, $\sigma_{BL} = 1.0$, $A_{BL} = 0.045$, $\delta = 0.02$, $\gamma = 0.06$, $\alpha = 0.025$)

Ici aussi, l'adsorption d'espèce à la surface du cluster conduit à des modifications géométriques assez sensibles pour être reproduites sur le profil RDF. On constate que pour un même type d'atomes adsorbés, plus le taux de couverture est élevé, plus la déformation est grande car le décalage engendré par 2.5H est plus fort que celui par 1.6H. L'adsorption de monoxyde de carbone conduit à une modification plus importante que celle d'hydrogène : la déformation engendrée par l'adsorption de CO à tendance à lisser le profil et à créer des décalages plus importants. Cela s'explique par la nature du ligand CO par rapport à l'hydrogène : le ligand CO est σ donneur et π accepteur. De ce fait, l'adsorption d'une quantité importante de CO pourra modifier la structure électronique du cœur

métallique, modification due aux effets de donation et rétro-donation vers les CO, ce qui influera sur la force des interactions entre atomes de ruthénium, allant jusqu'à modifier la cristallinité de la structure. Cette perte de cristallinité n'est fortement visible que parce qu'il s'agit ici d'une très petite nanoparticule et elle serait d'autant moins significative que le domaine cristallin de la nanoparticule serait étendu. Comme attendu, la co-adsorption H/CO tend à donner des effets intermédiaires.

Comparaison entre profils expérimentaux et calculés. Les profils RDF présentés jusqu'à maintenant étant des profils théoriques, il n'était pas nécessaire de s'intéresser à l'optimisation des paramètres du RDF dans le but de reproduire des données expérimentales. Si l'on souhaite maintenant reproduire théoriquement un profil correspondant à une nanoparticule synthétisée, il faut optimiser les paramètres du RDF, σ_0 , σ_{BL} , A_{BL} puis δ , γ , α . De nombreux exemples de profils RDF expérimentaux de nanoparticules de ruthénium hcp stabilisées par différents ligands (alcools, alcools/THF, thiols, alcanes, PVP, dppb, HDA) ont été réalisés^[186]. Ces profils expérimentaux montrent que les ligands utilisés influent sur le profil RDF : les premiers pics, correspondant aux courtes distances restent sensiblement similaires, mais les longues distances sont modifiées. Les alcools et thiols, tendent particulièrement à lisser les massifs de pics au-delà de 8 Å. Les ligands amines quant à eux permettent d'observer ces pics, plus ou moins définis selon l'amine considérée et la quantité utilisée.

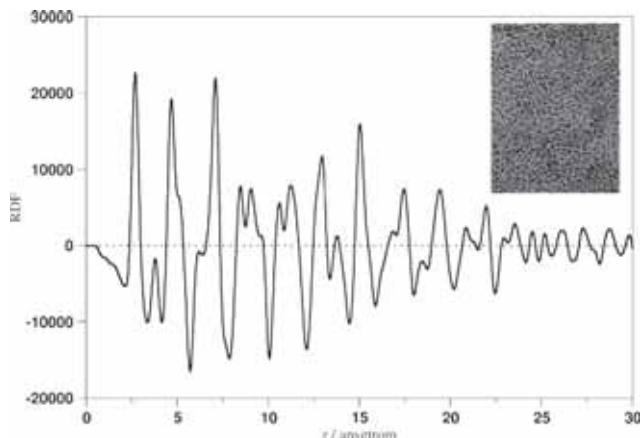


FIGURE 3.44: Profil RDF expérimental de nanoparticules de ruthénium hcp stabilisées par 0.5 équivalent de HDA et image TEM de l'échantillon de nanoparticules ayant donné ce profil. Figure adaptée de la thèse de Katrin Pelzer 186. Les intensités sont données en unités arbitraires.

Des nanoparticules de ruthénium stabilisées par 0.5 équivalent d'hexadécyamine (HDA) ont le profil RDF donné sur la figure 3.44. La longueur de cohérence indique une taille de 2.4 nm pour ces nanoparticules. Un profil comparable est également trouvé pour des nanoparticules stabilisées par du (R)-2-aminobutanol^[187], cas pour lequel la longueur de cohérence mesurée sur le RDF est plus faible que la taille mesurée par TEM (2.2 vs 2.5 nm), montrant un manque de cristallinité à longue distance pour ces nanoparticules. Une modélisation théorique de ces nanoparticules a été proposée par Pierre Lecante sous forme de sphère de ruthénium hcp mesurant respectivement 2.4 ou 1.6 nm^[187,188]. Cependant, plusieurs modèles peuvent être envisagés pour reproduire ce profil expérimental et l'optimisation des paramètres du RDF théoriques permet de se rapprocher des

données expérimentales. Pour ces modèles, les paramètres σ_0 , σ_{BL} , A_{BL} , δ , γ , α ont été optimisés selon la procédure décrite dans l'annexe D.1. On obtient un premier profil théorique, après que l'intensité des pics ainsi que les paramètres de la ligne de base aient été optimisés et avant ajustement des autres paramètres ($\sigma_0 = 0.2$, $\sigma_{BL} = 1.0$, $A_{BL} = 0.04577$, $\delta = 0.02$, $\gamma = 0.06$, $\alpha = 0.025$), dont la comparaison avec le profil expérimental est donnée sur la figure 3.45a.

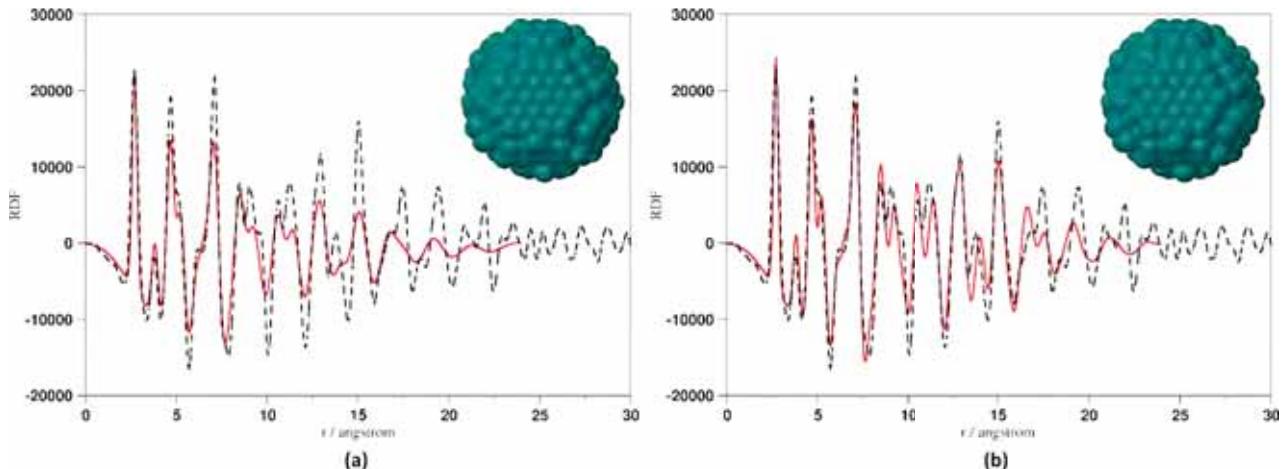


FIGURE 3.45: Profil RDF théorique d'une nanoparticule sphérique de ruthénium hcp 2.4 nm (en rouge) (a) avant optimisation des paramètres et (b) après optimisation des paramètres. Le profil expérimental est donné en pointillés noirs et la géométrie de la nanoparticule est donnée. Les intensités sont données en unités arbitraires.

Ce premier profil présente les caractéristiques attendues pour une nanoparticule hcp et correspond au profil expérimental en ce qui concerne la position des pics, la distance interatomique entre plus proches voisins du modèle 3D ayant été adaptée pour reproduire la distance expérimentale. Le modèle présente donc le même jeu de distances interatomiques que les nanoparticules expérimentales. Cependant, la forme et les intensités des pics théoriques ne sont pas conformes à celles des pics expérimentaux. Par exemple dans chacun des deux massifs de deux pics autour de 10 Å les pics expérimentaux ont des intensités comparables alors que sur le profil théorique le premier pic est plus intense. L'enchaînement pic positif/pic négatif juste avant 15 Å semble gommé. Même dans les premiers pics l'épaulement à 5 Å est trop peu intense et celui à 6.2 Å est peu marqué. De manière générale, le profil théorique perd en intensité et en définition plus vite que le profil expérimental. Après la procédure d'optimisation, les paramètres sont ajustés ($\sigma_0 = 0.199$, $\sigma_{BL} = 1.0$, $A_{BL} = 0.045$, $\delta = 0.015$, $\gamma = 0.058$, $\alpha = 0.015$). Le profil alors obtenu (figure 3.45b) est sensiblement différent de celui avant optimisation. Les paramètres ayant subi la modification la plus importante sont δ et α respectivement associés au mouvement corrélé des noyaux et à l'élargissement des pics à longue distance. On constate en effet que les pics pour des distances interatomiques supérieures à 15 Å sont moins larges et donc plus intenses qu'avant optimisation et correspondent mieux au profil expérimental, même si l'accord pour les longues distances n'est toujours pas parfait. On peut cependant remarquer que l'ajustement des paramètres permet de pallier les divergences entre profils indiquées précédemment. Le pic à 5 Å est maintenant d'une intensité comparable à l'expérience et l'épaulement à 6.2 Å plus marqué. L'intensité relative des deux pics dans chacun des massifs à 10 Å est comparable, même si l'on peut regretter que le premier pic théorique reste plus intense que le

second alors que l'inverse est observé expérimentalement. Enfin l'alternance pic positif/pic négatif juste avant 15 Å est maintenant visible. La comparaison du profil RDF expérimental avec les deux profils RDF théoriques avant et après optimisation montre donc que l'ajustement des paramètres du RDF théorique permet d'affiner ce profil et est nécessaire pour reproduire au mieux l'expérience.

Cependant, un autre modèle présente un profil RDF similaire après optimisation des paramètres. Si on considère un ellipsoïde de dimensions 2.4/2.4/5.0 nm, le profil RDF après optimisation des paramètres ($\sigma_0 = 0.200$, $\sigma_{BL} = 1.0$, $A_{BL} = 0.054$, $\delta = 0.020$, $\gamma = 0.060$, $\alpha = 0.025$) est celui donné sur la figure 3.46. Les distances au-delà de 15 Å ne mènent pas à une bonne reproduction du profil expérimental, mais les intensités relatives des pics à 10 Å sont cette fois respectées. Ceci est intéressant dans la mesure où une sphère ne semble pas pouvoir remplir ce critère alors que la variation des intensités relatives des pics dans cette zone était une des caractéristiques permettant de distinguer les profils théoriques des sphères et des ellipsoïdes. Les images TEM des nanoparticules expérimentales ici modélisées confirment l'hypothèse de nanoparticules quelque peu allongées^[47]. L'optimisation et l'analyse de profils RDF théoriques permet donc de retrouver cette caractéristique expérimentale.

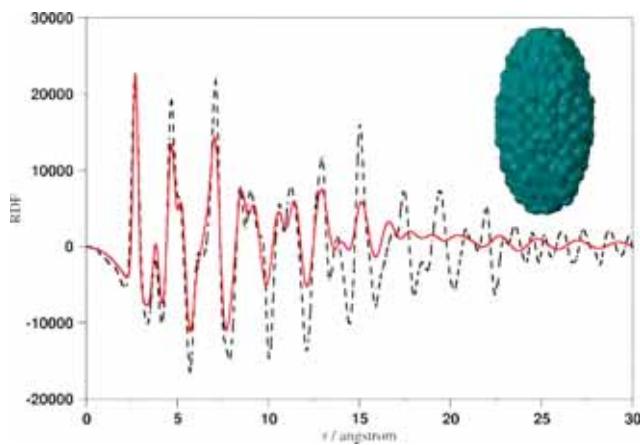


FIGURE 3.46: Profil RDF théorique d'une nanoparticule de ruthénium ellipsoïdale hcp après optimisation des paramètres (en rouge). Le profil expérimental est donné en pointillés noirs. Les intensités sont données en unités arbitraires. Nanoparticule hcp ellipsoïdale de dimensions 2.4/2.4/5.0 nm servant de modèle pour les profils RDF théoriques.

3.4 Optimisation de géométrie par méthodes Monte Carlo et Monte Carlo inversé

Les géométries générées par *polyhedra* sont des modèles théoriques obtenus par construction purement mathématique. Cependant, il est possible d'ajouter une sensibilité expérimentale à ces modèles, justement grâce à l'utilisation de profils RDF. Le profil RDF théorique du modèle généré est calculé puis la géométrie de la nanoparticule est modifiée, selon différents opérateurs, pour reproduire au mieux le profil expérimental. Cela correspond donc à un processus de type Monte Carlo inversé (Reverse Monte Carlo, RMC), méthode dans laquelle un modèle théorique 3D est extrait de données expérimentales par ajustement de ses coordonnées, *via* un processus Monte Carlo (MC), à

ces données. Cette approche a été proposée par Kaplow en 1968^[189], puis popularisée par McGreevy et Pusztai en 1988^[190] et a depuis souvent été utilisée pour la détermination de structures^[191–198]. Elle permet de réaliser une optimisation globale du cœur métallique d'une nanoparticule sans passer par le calcul de son énergie mais en minimisant l'écart entre profil RDF expérimental et profil RDF théorique. Le Monte Carlo inversé se base sur un processus Monte Carlo et ces deux méthodes seront décrites dans la section suivante avant d'être appliquées à des exemples de nanoparticules générées avec *polyhedra*.

3.4.1 Théorie de la méthode Monte Carlo

Origines. Les méthodes Monte Carlo recouvrent toutes les méthodes mathématiques se basant sur la théorie des probabilités, l'échantillonnage aléatoire et le hasard pour donner des résultats. En pratique, dans une méthode MC, une expérience comportant un événement aléatoire est créée et est répétée jusqu'à l'obtention d'un résultat approché. C'est donc une méthode conceptuellement simple et surtout applicable à une large gamme de problèmes d'horizons scientifiques variés. En contrepartie, le nombre d'expériences N nécessaires à l'obtention d'un résultat est grand, la convergence suit une loi en $\frac{1}{\sqrt{N}}$. La première illustration d'une telle expérience remonte à 1733, quand Georges-Louis Leclerc de Buffon publia l'expérience connue sous le nom d'aiguille de Buffon^[199]. Il s'agit de lancer un grand nombre de fois une aiguille de longueur L sur un plancher dont les lattes ont une largeur d . La probabilité P pour que l'aiguille atterrisse sur deux lattes est alors :

$$P = \frac{2L}{\pi d} \quad (3.16)$$

En 1812, Pierre-Simon de Laplace ré-utilisa cette expérience dans le but de déterminer une approximation expérimentale de π ^[200]. En considérant que le nombre k d'aiguilles chevauchant deux lattes divisé par le nombre total d'aiguilles lancées n tend vers P lorsque n tend vers l'infini, on a

$$P = \frac{k}{n} = \frac{2L}{\pi d} \quad (3.17)$$

donc

$$\pi = \frac{2nL}{dk} \quad (3.18)$$

Pour avoir cela, il faut que $n \rightarrow \infty$, c'est-à-dire qu'il faut un nombre de configurations très important. Il en va de même si l'on souhaite explorer une surface d'énergie potentielle pour réaliser une optimisation globale de géométrie. Pour minimiser ce nombre, une probabilité d'acceptation de la géométrie de type probabilité boltzmannienne est associée à chaque configuration, régissant son acceptation ou son rejet. Cette base de méthode Monte Carlo fut adaptée dans sa forme moderne en 1949 par Nicholas Metropolis^[201] dans un algorithme auquel il donnera son nom^[202]. En physique statistique, la probabilité de trouver un système dans un micro-état d'énergie E_i , à température T , volume V et pression p constants est donnée par :

$$p_i = \frac{\exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right)}{Q}$$

où k_B est la constante de Boltzmann et Q , la fonction de partition de l'ensemble canonique, telle que :

$$Q = \sum_i \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right)$$

Metropolis se base donc sur la physique statistique en reprenant ce concept, sauf qu'au lieu de considérer toutes les configurations, pondérées par $\exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right)$, les configurations sont équitablement pondérées mais ne sont acceptées qu'avec une probabilité égale à $\exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right)$. Ceci introduit un biais dans la méthode Monte Carlo, qui conduit à un échantillonnage non uniforme de l'espace à explorer, concentrant les configurations acceptées en des zones d'intérêt prééminent pour la physique du problème posé. Bien que l'on s'intéresse ici à la détermination de structures géométriques, il est à noter que le principe de Monte Carlo associé à l'algorithme de Metropolis s'applique dans un grand nombre de domaines et est par exemple tout à fait indiqué pour déterminer des valeurs moyennes de grandeurs thermodynamiques.

Algorithme de Metropolis appliqué à l'exploration de l'espace des configurations géométriques. Le point de départ est une configuration arbitraire, telle qu'une géométrie modèle dans l'exemple de clusters métalliques, associée à une fonction coût qui sera l'énergie totale E pour une nanoparticule. Une modification est alors apportée à la configuration initiale, comme un mouvement aléatoire des atomes dans le cluster, cette modification altérant la valeur de la fonction coût. Dans l'exemple de la géométrie de nanoparticules on a donc une géométrie initiale g_1 qui a pour énergie totale E_1 subissant une modification m_1 menant à la géométrie g_2 associée à l'énergie E_2 , soit une différence $\Delta E = E_2 - E_1$. Les énergies totales E_1 et E_2 étant négatives, si la transition de g_1 à g_2 se traduit par une stabilisation énergétique, on aura $\Delta E < 0$ et la géométrie g_2 est acceptée comme point de départ pour nouvelle étape de modification. Il en est de même pour le cas où $\Delta E = 0$. Si l'énergie de g_2 est supérieure à celle de g_1 , la structure n'est pas automatiquement refusée, l'acceptation suit un critère Metropolis dont la probabilité est :

$$P = \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad (3.19)$$

En pratique, un nombre $i \in [0; 1]$ est tiré au hasard et si $i \leq P$, la nouvelle géométrie est acceptée comme nouveau point de départ. Sinon, dans le cas $i > P$, la géométrie g_2 est rejetée et le point de départ g_1 est conservé pour une nouvelle modification m_2 . Ce processus est illustré de façon schématique par la figure 3.47. Ceci a l'avantage de permettre à un système de pouvoir sortir d'un minimum local, dans la mesure où une configuration ayant une énergie supérieure pourra être acceptée permettant ainsi d'accéder à géométries plus hautes en énergie pouvant contribuer à outrepasser la barrière énergétique séparant des minima locaux (ou minimum local et minimum global) entre eux, tout en minimisant l'importance des structures ayant peu d'intérêt dans le cadre du problème considéré. L'ensemble des géométries acceptées par l'algorithme de Metropolis forment une chaîne de Markov, qui tend vers l'ensemble des configurations d'équilibre de l'espace étudié, soit ici les géométries associées aux minima énergétiques de la surface d'énergie potentielle.

L'implémentation la plus classique et la plus communément appliquée de la méthode Monte Carlo est le recuit simulé, basé sur l'algorithme de Metropolis, pour lequel la température est

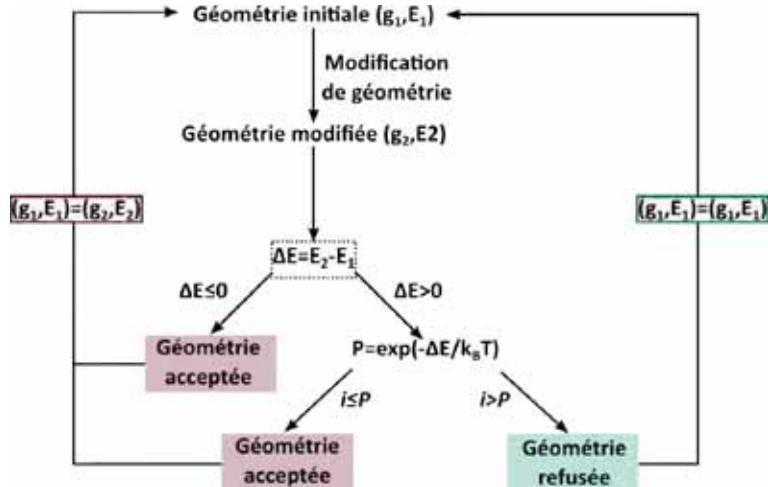


FIGURE 3.47: Représentation schématique de l'algorithme Metropolis à température fixée.

abaissée progressivement, conduisant à une optimisation globale de géométrie mais dont le résultat n'est le plus souvent qu'une approximation de la géométrie optimale.

Basin hopping. Une évolution de cette méthode est basée sur le concept de déformation de l'hypersurface d'énergie potentielle (Potential Energy Surface, PES) à explorer, où l'on modifie arbitrairement la forme de la fonction d'énergie potentielle. Ces transformations peuvent notamment aplatis la surface, réduisant ainsi le nombre de minima locaux et pouvant faciliter l'optimisation globale de la structure^[203–205]. Cependant ces méthodes peuvent également modifier le minimum global et faire disparaître des bassins correspondant à des isomères de structure importants. Le basin hopping quant à lui ne rencontre pas ces problèmes. C'est une méthode de déformation de l'hypersurface qui transforme celle-ci en fonction discontinue dont la forme s'apparente à des marches d'escalier. En effet, le basin hopping suit la procédure décrite précédemment mais comporte une étape supplémentaire : une fois la géométrie modifiée g_2 obtenue, une relaxation locale de géométrie est réalisée jusqu'à obtention de l'énergie minimale correspondant au bassin d'attraction associé à g_2 , on a donc :

$$E_2 = \min\{E_2\} \quad (3.20)$$

Cette énergie peut-être calculée de différentes façons, soit par DFT, ou alors à l'aide de potentiels modèles comme les potentiels Lennard-Jones (équation 3.21)^[206–208], les plus classiquement utilisés, Sutton-Chen (équation 3.22)^[209–211], particulièrement adaptés aux atomes métalliques, de Gupta (équation 3.23)^[212–214], etc.

Ces potentiels sont tels que :

$$E_{LJ} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N 4\epsilon_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.21)$$

où r_{ij} est la distance entre les atomes i et j , α et β les espèces atomiques de la paire considérée et ϵ et σ les paramètres d'énergie et de distance associés ;

$$E_{SC} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \varepsilon_{\alpha\beta} \left(\frac{a_{\alpha\beta}}{r_{ij}} \right)^{n_{\alpha\beta}} - c_i^\alpha \sqrt{\rho_i} \right) \quad (3.22)$$

avec

$$\rho_i = \sum_{j \neq i}^N \varepsilon_{\alpha\beta}^2 \left(\frac{a_{\alpha\beta}}{r_{ij}} \right)^{m_{\alpha\beta}}$$

et

$$E_G = A \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \exp \left[-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] - \xi \sum_i^N \sqrt{ \sum_{j \neq i} \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right]} \quad (3.23)$$

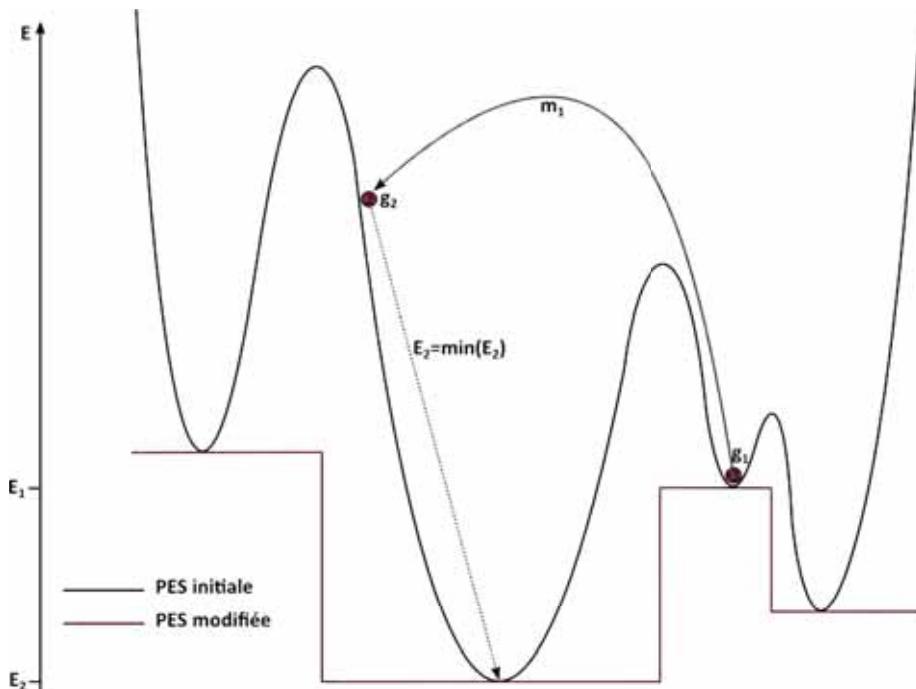


FIGURE 3.48: Déformation de la surface d'énergie dans le processus de basin hopping.

De ce fait, et comme illustré sur la figure 3.48, chaque point d'une surface incurvée sera retrouvera associé au point le plus bas du bassin d'attraction auquel il correspond, formant une zone angulaire en forme de marche et les maxima entre chaque bassins deviendront les discontinuités entre marches. En pratique, une déformation géométrique amenant à un point énergétiquement élevé sur la PES a plus de chance d'être acceptée que pour un Monte Carlo classique puisque celle-ci subira une optimisation locale jusqu'à être ramenée au point énergétiquement le plus bas du bassin dans lequel il se situe. Les barrières entre bassins sont alors gommées rendant la transition entre bassins plus facile.

On peut ici noter que même si, *a priori*, le RMC ne repose pas sur le calcul de l'énergie de la nanoparticule à optimiser, il est en pratique utile de pouvoir faire une optimisation de géométrie locale basée sur l'énergie. De ce fait, ces potentiels ont été implémentés, et appliqués dans le cas du potentiel Sutton-Chen dans le contexte du Monte Carlo inversé comme proposé par le groupe de

Henkelman^[198].

La méthode basin hopping a notamment permis à Wales et Doye de retrouver tous les minima globaux connus pour des clusters de types Lennard-Jones comportant jusqu'à 110 atomes et d'en identifier des nouveaux^[206,207]. En particulier, le cluster LJ₃₈, pour lequel le minimum global est un octaèdre tronqué a pu être identifié grâce au basin hopping, alors que la forme de la PES, dominée par de larges bassins correspondant à des minima locaux icosaédriques ne permettait pas de sortir de ceux-ci dans le cas d'une méthode MC classique. Le basin hopping, en élargissant la zone correspondant à l'octaèdre tronqué, a permis de trouver ce minimum global^[215].

3.4.2 Monte Carlo inversé

En Monte Carlo inversé, la procédure est la même sauf que la fonction que l'on cherche à minimiser n'est pas l'énergie associée à la géométrie. Il s'agit de minimiser l'écart entre une grandeur, ayant trait à la géométrie de la nanoparticule, calculée théoriquement et sa contrepartie expérimentale afin d'obtenir un modèle au plus proche de la réalité expérimentale. En pratique la fonction de distribution radiale s'avère être une excellente candidate pour ce genre de méthode puisque, comme expliqué dans la section 3.3, elle est caractéristique de la morphologie de la nanoparticule et peut être déterminée expérimentalement ainsi que calculée théoriquement. Initialement proposé pour des structures désordonnées^[189,190], le Monte Carlo inversé a été largement utilisé pour la détermination de structures expérimentales, telles que des nanoparticules métalliques^[198,216], ou de polymères^[191].

Des études combinées Monte Carlo inversé/rayons X sur des nanoparticules ont déjà été présentées, notamment dans le cas de nanoparticules d'or^[197] ou de platine^[198] de respectivement 1.6 et 1.7 nm, permettant de remonter à des structures peu cristallines pour les nanoparticules d'or en interaction avec un dendrimère et à des distorsions locales de la surface des nanoparticules pour le platine. Une étude de type Monte Carlo inversé sur des nanoparticules de ruthénium de 2 ou 4 nm de diamètre sur lesquelles sont adsorbés des thiols met également en évidence une perte de cristallinité due à la présence de ces thiols^[217]. Le modèle obtenu pour la nanoparticule de 2 nm est représenté sur la figure 3.49 et pointe la nécessité de considérer un modèle désordonné pour ce type de nanoparticules. Il a également été montré *via* RMC que les nanoparticules présentant un cœur cristallin hcp avec seulement un faible désordre s'avéraient être plus actives en catalyse pour la réaction de Fischer-Tropsch que celles présentant un désordre plus important^[193].



FIGURE 3.49: Modèle de nanoparticules de ruthénium de 2 nm sur laquelle sont adsorbés des thiols obtenu par Monte Carlo inversé. Figure reproduite d'après 217.

En pratique, les étapes d'une procédure Monte Carlo classique sont répétées et l'on y ajoute la contribution expérimentale par le biais du RDF expérimental RDF_{exp} :

1. Une géométrie g_1 est générée et son RDF RDF_1 est calculé.
2. La géométrie g_1 est altérée par une modification géométrique pour donner g_2 dont le RDF RDF_2 est calculé.
3. L'écart χ_i entre RDF_i et RDF_{exp} est calculé tel que :

$$\chi_i = \frac{(RDF_{exp} - RDF_i)^2}{RDF_{exp}}$$

4. La différence entre les écarts aux données expérimentales de deux points consécutifs est calculée : $\Delta\chi = \chi_i - \chi_{i+1}$ et est traitée comme la différence d'énergie ΔE d'une procédure Monte Carlo classique :
 - Si $\Delta\chi \leq 0$, la nouvelle géométrie est acceptée,
 - Si $\Delta\chi > 0$, la nouvelle géométrie est acceptée à la condition qu'un nombre aléatoire $i \in [0; 1]$ soit inférieur ou égal à P avec $P = \exp\left(\frac{-\Delta\chi}{k_B T}\right)$. Sinon, g_1 est conservée pour une nouvelle modification.
5. Les étapes sont répétées jusqu'à convergence de χ .

Il peut être nécessaire d'ajouter une contrainte dans ce processus d'optimisation pour conserver la physique du problème. En effet, la seule minimisation de χ n'empêche pas d'obtenir des structures pour lesquelles, par exemple, des atomes ont évaporé de la surface métallique. Plusieurs manières de remédier à cela existent, par exemple en fixant un critère de coordination des atomes à respecter pendant l'optimisation^[192]. Une autre manière est d'introduire des potentiels empiriques qui permettent de prendre en compte l'énergie totale des structures considérées. On a ainsi une pondération de la fonction à optimiser par un potentiel associé au problème à traiter. Ainsi, la fonction à minimiser n'est plus χ_i mais

$$F = \omega_E E_X + \omega_\chi \chi_i \quad (3.24)$$

où E_X est le potentiel de pondération, pouvant être de type Lennard-Jones, Sutton-Chen etc suivant la nature du système considéré. Les coefficients ω sont les coefficients de pondération associés aux différentes contributions. Cette fonction F peut être modifiée de sorte à prendre en compte d'autres contraintes permettant d'obtenir un meilleur résultat et la forme $F = \omega_E E_X + \omega_\chi \chi_i + \omega_I \sum_{q=1}^3 [I_q - I_q(\text{ref})]^2$, pour laquelle une pondération par les moments d'inertie des géométries est intégrée, est également implémentée dans *polyhedra*. Dans ce cas là, le programme détermine préalablement les moments d'inertie de la nanoparticule, comme étant les trois valeurs propres I_n du tenseur d'inertie :

$$I_{qs} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (q_i - q_G)(s_i - s_G) \quad (3.25)$$

où q, s sont les directions de l'espace x, y, z et G est le centre de masse de la nanoparticule. Pour un ellipsoïde, il y a une relation entre les diamètres a, b et c et les moments d'inertie, telle que

$a = 2\sqrt{5I_1}$, $b = 2\sqrt{5I_2}$ et $c = 2\sqrt{5I_3}$. Le but est alors de conserver la forme générale de la nanoparticule, les moments d'inertie étant caractéristiques d'une géométrie donnée^[218].

3.4.3 Exemples avec *polyhedra*

Opérateurs de modification de géométrie. Les modifications de géométries mentionnées dans la partie précédente pour altérer la morphologie initiale de la nanoparticule considérée peuvent être multiples. Les opérateurs implémentés dans *polyhedra* proviennent pour certains de la référence 219, d'autres, comme l'opérateur de coordination ou l'opérateur d'échange de couches atomiques, sont ajoutés afin de créer d'autres possibilités de mouvement des atomes dans une nanoparticule. Tous sont détaillés par la suite et reproduits sur la figure 3.50. La distinction est faite entre opérateurs locaux, qui permettent une exploration approfondie d'une zone donnée de la PES en entraînant des modifications de morphologie modérées, et des opérateurs non locaux qui eux permettent de passer d'un bassin à un autre grâce à des changements structuraux plus importants. La liste et description de ceux-ci suit.

1. L'opérateur de déplacement cartésien atomique (figure 3.50a) est le plus simple, il déplace les coordonnées d'un jeu d'atomes d'une valeur aléatoire dans une direction aléatoire. Cela correspond à une transformation de type $r'_i = r_i + \Delta r_i$. En posant $\alpha \in [-1 : 1]$, un nombre tiré aléatoirement, et d_{ij} un paramètre traduisant l'effet de la distance entre l'atome i et l'atome j , le déplacement Δr_i est :

$$\Delta r_i = d_{ij} (\alpha_x x + \alpha_y y + \alpha_z z)$$

2. Second opérateur local, l'opérateur de déplacement du centre géométrique (figure 3.50b) est un opérateur angulaire et diffère du précédent par sa volonté de prendre en compte la distance de l'atome considéré au centre de la structure, dans le but de pouvoir reproduire la plus grande possibilité de déplacement des atomes de surface par rapport à ceux du cœur. De ce fait, l'expression de Δr_i est modifiée et introduit une dépendance en la distance au centre géométrique. En posant α_{min} et α_{max} les bornes inférieures et supérieures de la norme du déplacement, R_{max} le rayon de la nanoparticule, R_i la distance de l'atome i au centre géométrique, w un facteur de pondération et $\hat{e}_i(\theta_i, \phi_i)$ un vecteur de direction de déplacement aléatoire, Δr_i devient :

$$\Delta r_i = \left[(\alpha_{max} - \alpha_{min}) - \left(\frac{R_i}{R_{max}} \right)^w + \alpha_{min} \right] d_{ij} \hat{e}_i(\theta_i, \phi_i)$$

3. L'opérateur de torsion (figure 3.50c) sépare la structure en deux *via* un plan défini aléatoirement et effectue une rotation, d'angle également aléatoire, d'une des deux sous-structures ainsi définies selon un axe orthogonal à ce plan.
4. L'opérateur angulaire (figure 3.50d)^[206], permet de déplacer un atome au hasard sur une sphère de rayon R_i , centrée sur l'atome lui-même. Cela permet donc un grand déplacement de l'atome, d'autant plus grand que celui-ci sera éloigné du centre de la structure.

5. L'opérateur angulaire de surface (figure 3.50e) reprend le même procédé mais ne s'applique qu'aux atomes de surface, permettant de ne pas déstructurer le cœur de la nanoparticule.
6. L'opérateur angulaire généralisé (figure 3.50f) n'est autre que l'opérateur angulaire appliqué à 7.5 % des atomes constituant la structure, assurant ainsi une grande variation géométrique.
7. L'opérateur surface-cœur (figure 3.50g) permet de faire passer un atome depuis la surface de la structure considérée vers le cœur de celle-ci, comblant d'éventuelles lacunes subsurfaciques.
8. L'opérateur de coordination (figure 3.50h) permet de distinguer entre atomes dont le nombre de coordination est standard et ceux sous-coordonnés, déplaçant ces derniers pour en augmenter la coordination et ainsi augmenter la compacité de la nanoparticule.
9. L'opérateur d'échange de couches atomiques (figure 3.50i) permet d'inverser deux couches d'atomes selon une direction donnée. Ainsi, la génération d'altérations d'empilement est possible au sein de la nanoparticule.

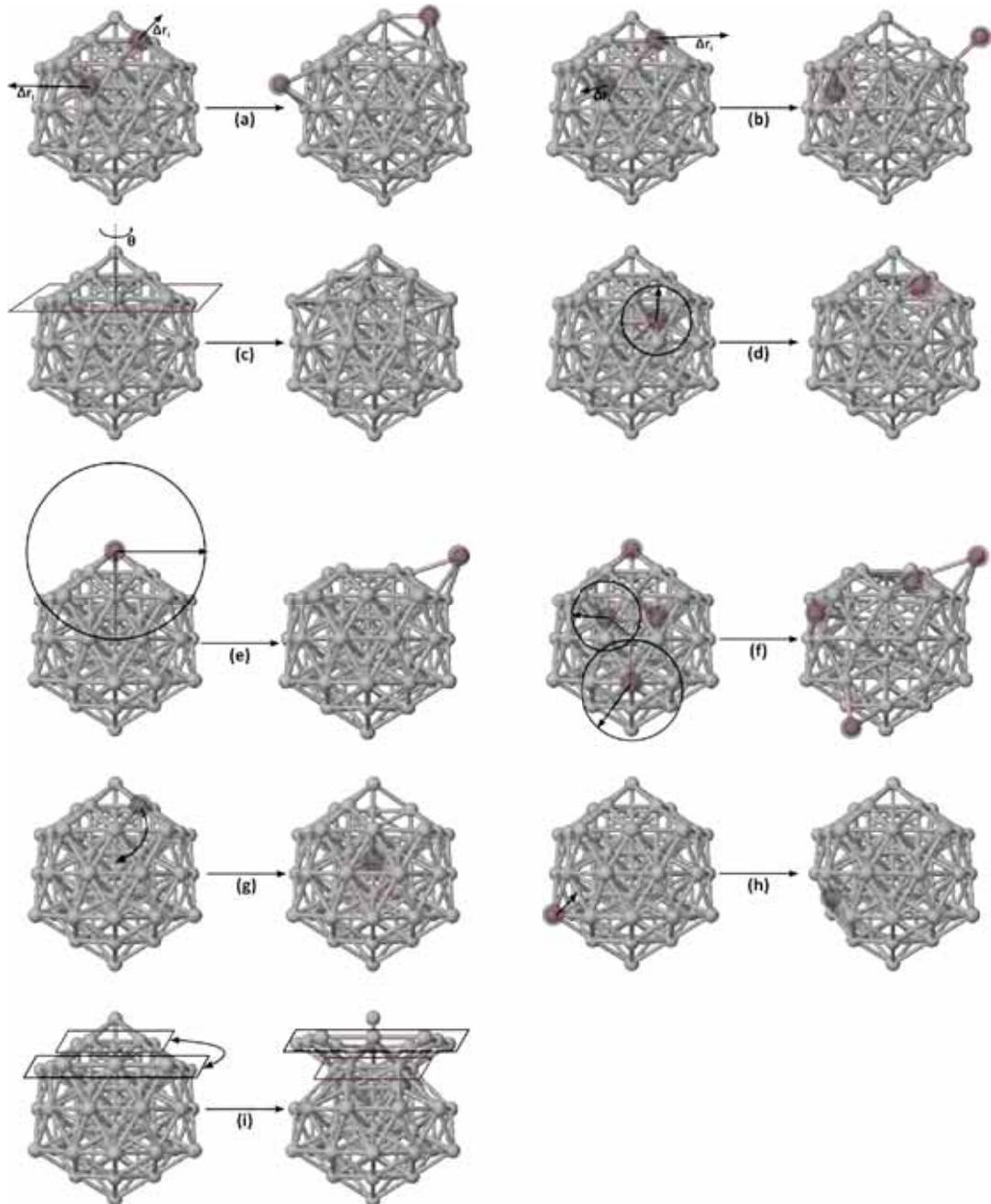


FIGURE 3.50: Opérateurs de modification de géométrie dans une procédure Monte Carlo.

Monte Carlo inversé sur Ru₁₄₇. Un profil RDF théorique d'une nanoparticule de ruthénium sphérique de type hcp a été généré à l'aide de *polyhedra*. La méthode de Monte Carlo inversé a alors été appliquée sur différents clusters réguliers de 147 atomes dans le but de retrouver la morphologie de la nanoparticule sphérique par minimisation de l'écart des profils RDF des deux structures. Il s'agit ici d'un cas idéal, dépourvu de bruit expérimental pouvant compliquer la procédure RMC et pour lequel les réglages des appareils, expérimental et théorique, sont identiques. Tous les opérateurs de modification de géométrie du paragraphe précédent ont été pris en compte et pouvaient être utilisés aléatoirement pour générer la modification de géométrie de la nanoparticule. Plusieurs optimisations ont été faites à partir d'un même cluster initial, pour une même température de 1000 K, et un nombre de pas RMC total de 10000. Aucune de ces optimisations ne donne la morphologie exacte de la nanoparticule de référence, représentée sur la figure 3.51a, mais une transition de géométrie vers un empilement compact hcp plus sphérique que le cluster initial est observée, et le profil RDF de la structure calculée présente un excellent accord avec celui de la référence, représenté figure 3.51b.

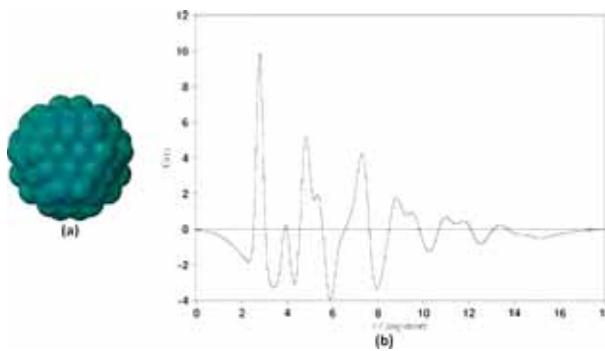


FIGURE 3.51: (a) Nanoparticule Ru₁₄₇ de référence et (b) profil RDF théorique associé.

En prenant comme point initial un cuboctaèdre Ru₁₄₇, il est possible de reproduire le profil RDF de la nanoparticule sphérique grâce à la procédure d'optimisation de type Monte Carlo inversé. La figure 3.52 reprend les étapes clés de cette optimisation, dans le cas qui mène à la structure de plus basse énergie. Le profil RDF du cuboctaèdre initial (figure 3.52a) est, naturellement, différent de celui de la sphère hcp de référence et présente les caractéristiques d'une nanoparticule fcc, mises en évidence dans la section 3.3.3. Les différents opérateurs de modification de géométrie sont appliqués et près de la moitié des modifications de géométrie acceptées par l'algorithme proviennent des opérateurs locaux, ne déplaçant qu'un seul atome, c'est-à-dire que l'altération de la structure se fait par de petits mouvements d'atomes progressifs plutôt que par un rapide bouleversement de l'empilement. La figure 3.52b met cela en évidence en reproduisant une structure intermédiaire, obtenue pour le pas 18, pour laquelle un seul atome a été déplacé par rapport à la structure du pas 17, conduisant à une stabilisation énergétique de 27.4 kcal.mol⁻¹. Les opérateurs impliquant une modification de structure plus conséquente, comme l'opérateur de torsion, sont moins fréquemment acceptés, mais participent tout de même au processus d'optimisation. La structure reproduite sur la figure 3.52c provient notamment de cet opérateur, et a contribué à stabiliser énergétiquement la structure de 0.3 kcal.mol⁻¹ (pas 3902). Enfin, la morphologie correspondant au plus petit écart par rapport au profil RDF de référence est obtenue pour le pas 9663, après le mouvement d'un atome de

surface vers le cœur de la nanoparticule. Les paramètres de son profil RDF sont alors optimisés et la comparaison avec le profil RDF de la nanoparticule Ru_{147} sphérique est reproduite sur la figure 3.52d.

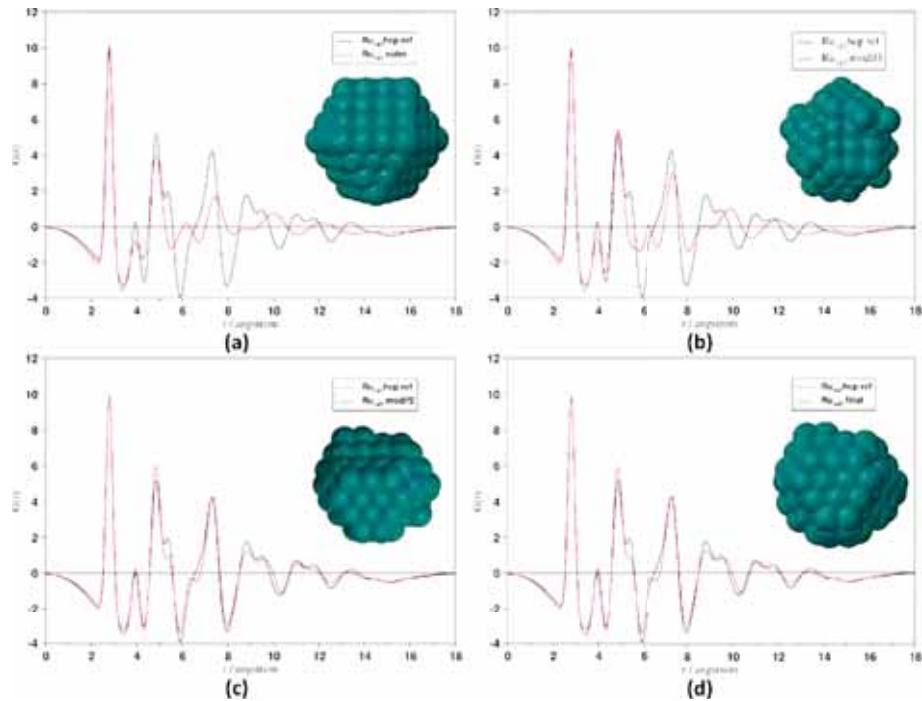


FIGURE 3.52: (a) Cuboctaèdre initial et profil RDF associé. (b) Exemple d'une modification de structure menant à une géométrie plus basse en énergie que la précédente par mouvement d'un seul atome et profil RDF associé. (c) Exemple d'une modification de structure menant à une géométrie plus basse en énergie que la précédente par torsion de la nanoparticule et profil RDF associé. (d) Géométrie la plus basse en énergie trouvée dans le procédure RMC et profil RDF associé, après optimisation des paramètres de celui-ci.

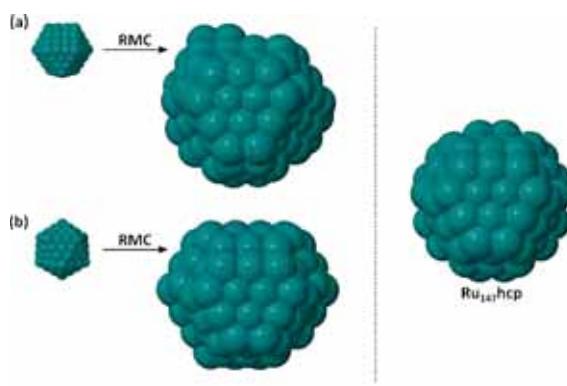


FIGURE 3.53: (a) Géométries initiale et finale du RMC sur $\text{Ru}_{147}\text{cubo}$ et (b) Géométries initiale et finale du RMC sur $\text{Ru}_{147}\text{ico}$. La géométrie référence $\text{Ru}_{147}\text{hcp}$ est donnée à droite.

On constate alors que l'optimiseur RMC a pu générer une morphologie dont le profil RDF se rapproche énormément de la sphère hcp, perdant les caractéristiques de l'empilement fcc, comme par exemple le pic à 6 \AA pour reproduire ceux distinguant la cristallinité hcp comme l'épaulement

à 5.3 Å ou le massif à 9 Å. D'un point de vue purement morphologique, la nanoparticule obtenue et la nanoparticule de référence ne sont pas identiques, mais l'on peut constater que la forme cuboctaédrique a totalement disparu et qu'une structure quasi-sphérique pour laquelle l'empilement hcp est respecté du point de vue des distances interatomiques et de la compacité a été générée (figure 3.53a).

Malgré la grande stabilité de l'icosaèdre pour des clusters métalliques de cette taille^[206], il est possible, grâce à la méthode RMC, de sortir du bassin qui lui est associé pour retrouver la nanoparticule sphérique hcp. En effet, si le profil RDF trouvé initialement pour l'icosaèdre, reproduit sur la figure 3.54a, diffère de celui de la référence $\text{Ru}_{147}\text{hcp}$, en retrouvant notamment l'enchaînement de pics larges correspondant aux distances inter-couches de l'icosaèdre mis en évidence par la figure 3.38, le profil obtenu pour la structure résultant de la procédure d'optimisation RMC est, à quelques très faibles variations d'intensité près, superposable à celui de la référence (figure 3.54c). La structure représentée sur la figure 3.54b, obtenue au pas 401 de l'optimisation RMC, pour laquelle la morphologie garde des caractéristiques icosaédriques, comme les facettes triangulaires, bien que la déformation de la structure soit déjà avancée. Dans ce cas, le profil RDF est intermédiaire, et, si les pics sont affinés par rapport à la situation initiale et que leur position tend vers celle de la sphère hcp, le profil n'est pas encore superposable à celui de la référence. C'est le cas pour la morphologie finale, qui tant à la vue de son profil RDF que par comparaison de sa géométrie avec la géométrie de référence (figure 3.53b), correspond en tout point à une sphère hcp.

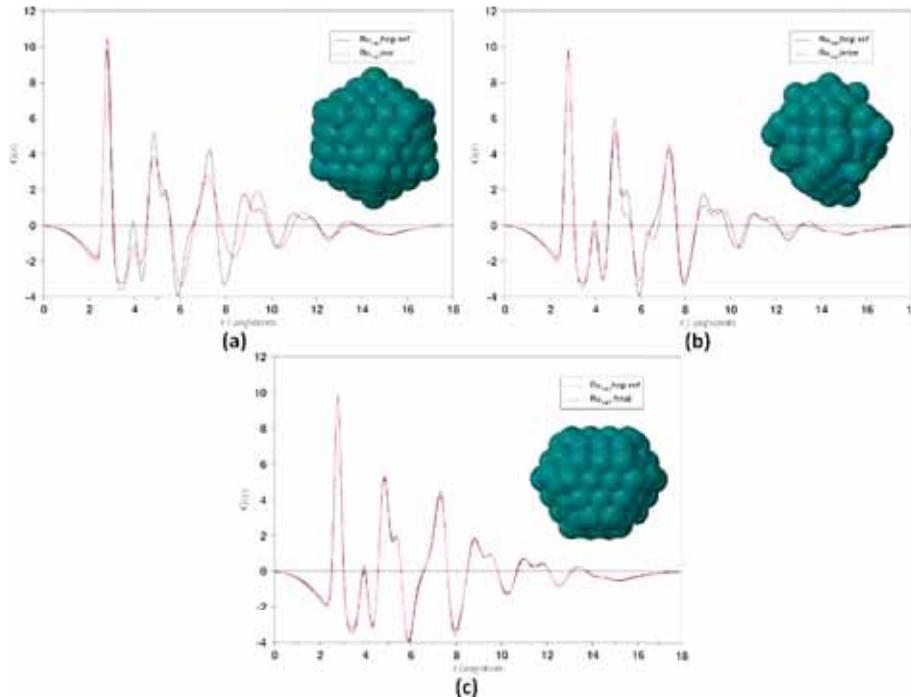


FIGURE 3.54: (a) Icosaèdre initial et profil RDF associé. (b) Exemple d'une modification de structure menant à une géométrie plus basse en énergie que la précédente et profil RDF associé (pas 401). (c) Géométrie la plus basse en énergie trouvée dans le procédure RMC et profil RDF associé, après optimisation des paramètres de celui-ci.

3.5 Morphologie des nanoparticules étudiées

Différents types de clusters ont été considérés, dans les parties suivantes. Certains ont des géométries de clusters décrits précédemment, comme des icosaèdres ou cuboctaèdres. Cependant, deux clusters n'ayant pas une morphologie standard ont également été étudiés. Il s'agit de cluster métalliques de 55 atomes (approximativement 1 nm de diamètre), de morphologie sphérique basée sur un empilement hcp pour l'un et sur un décaèdre de Marks pour l'autre, respectivement notés $M_{55}\text{hcp}$ et $M_{55}\text{MD}$, M étant le métal considéré.

3.5.1 Cluster $M_{55}\text{hcp}$

En ce qui concerne $M_{55}\text{hcp}$, la forme est principalement sphérique mais la surface du cluster est telle qu'elle reproduit les irrégularités de surface, probables dans un échantillonnage de petites nanoparticules expérimentales. Le modèle, représenté sur la figure 3.55, est obtenu par coupe d'une structure hcp par deux plans de type (100) et (101), et des sites B_4 et B_5 sont introduits par ajout d'un sommet. Une surface légèrement ondulée est modélisé par la suppression d'une rangée d'atomes entre deux facettes (101).

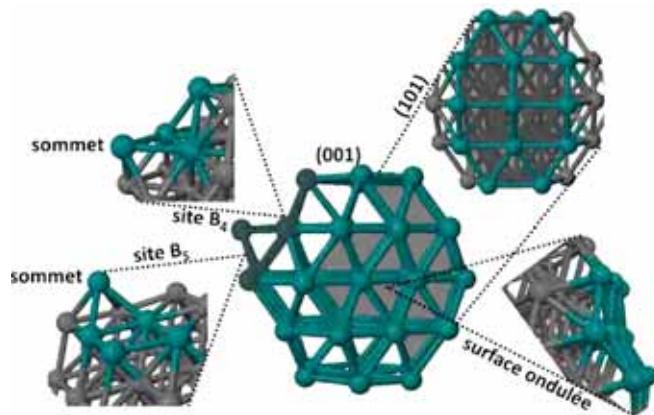


FIGURE 3.55: Modèle $M_{55}\text{hcp}$ (ici Ru_{55}hcp) et sites spéciaux à sa surface.

3.5.2 Cluster $M_{55}\text{MD}$

Le cluster $M_{55}\text{MD}$ est quant à lui basé sur la structure générale d'un décaèdre de Marks, adapté d'un cluster de Cd_{55} étudié par Doye^[220]. L'analogie avec la géométrie de Marks est due à l'existence d'une rupture dans l'extension du cluster, similaire à la rangée d'atome enlevée nécessaire pour obtenir un tel décaèdre. Cette zone est notée « creux MD » sur la figure 3.56 représentant ce type de clusters pour l'exemple de Co_{55} . Outre cette zone, le cluster $M_{55}\text{MD}$ présente plusieurs surfaces plates, dont deux de types (001), formant entre elles des arêtes, donnant ainsi naissance à des atomes sortant quelque peu de la structure, comme l'illustre le cas du sommet. Il existe également un site de surface particulier de type B_4 , surplombant une lacune octaédrique subsurfacique qui engendre une sous-coordination au niveau des atomes de surface du site B_4 .

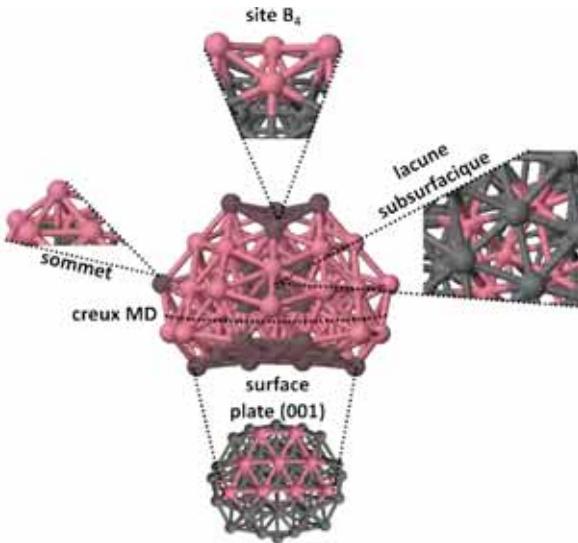


FIGURE 3.56: Modèle $M_{55}MD$ (ici $Co_{55}MD$) et sites spéciaux à sa surface.

3.5.3 Coordination des ligands

Pour coordonner des ligands à la surface de ces clusters, un autre programme développé localement a été utilisé. Il s'agit du programme *dressNPs* qui se base sur un processus de recuit simulé Monte Carlo, pour répartir de manière uniforme les ligands à la surface des nanoparticules en fonction des sites d'adsorption disponibles. La géométrie du cœur métallique et celle des ligands, préalablement optimisées, par exemple au niveau DFT, sont gelées pendant la procédure, seules leur distance et orientation relatives sont modifiées. L'algorithme de *dressNPs* commence par une étude de la surface des nanoparticules permettant d'identifier les atomes de surface ainsi que la géométrie des sites d'adsorption disponibles (sommets, arêtes, sites μ_3 , etc.). Il revient alors à l'utilisateur de spécifier le type de ligands à greffer sur la surface ainsi que la distance moyenne métal-ligand et leur mode de coordination, dans les proportions désirées. La répulsion stérique entre ligands est alors minimisée par l'algorithme du recuit simulé pour obtenir la distribution optimale. Il est également possible de forcer la ségrégation entre ligands de différentes espèces par augmentation de la répulsion entre celles-ci. On peut ainsi facilement greffer de nombreuses espèces à la surface de nanoparticules, avec des taux de couverture et des modes de coordination variables, donnant ainsi une source automatique de géométries initiales pour des optimisations de géométries au niveau DFT. Cette procédure a été appliquée pour générer toutes les structures ayant un fort taux de couverture présentées dans la suite.

La dénomination des modes d'adsorption des ligands sur les clusters considérés se doit également d'être précisée. En effet, ces clusters possèdent une certaine irrégularité, et l'existence de ces sites particuliers fait que la coordination des ligands n'intervient pas toujours de manière parfaitement symétrique. Ainsi, plusieurs sites d'adsorption ont été considérés et leur description nécessite de poser certaines conditions préalables. On considère des sites apicaux (η) où le ligand est adsorbé au-dessus d'un seul atome de surface, des sites pontants (μ) pour lesquels le ligand s'adsorbe sur deux atomes de surface, des sites triplement coordonnés (μ_3) où le ligand surplombe une facette

triangulaire et des sites quadruplement coordonnés (μ_4) où le ligand est simultanément lié à quatre atomes métalliques. Dans le cas du ligand CO, les modes de coordinations pour lesquels le carbone et l'oxygène sont tous les deux coordonnés à des atomes métalliques sont notés (η, η^2) ou (η, μ_4) suivant la coordination respective de O et C. Pour définir le caractère pontant μ_n et l'hapticité η^m les atomes des ligands ont été considérés comme coordonnés à un atome métallique quand la distance métal-atome était inférieure à 2.1 Å pour H, 2.5 Å pour C, 2.3 Å pour O, 2.3 Å pour N et 2.5 Å pour P.

3.6 Perspectives

Certains points, mineurs ou d'importance majeure par rapport aux éléments présentés dans ce chapitre n'ont pas été développés pendant ces trois ans. Voici donc des propositions de pistes d'exploration pour poursuivre l'étude de la morphologie des nanoparticules :

- Implémentation de nouvelles structures géométriques dans *polyhedra* : fils hélicoïdaux polytétraédriques, nanoparticules SMT (Shellwise Mackay Transformation) pour lesquelles la morphologie externe (par exemple un icosaèdre) diffère de la morphologie interne (par exemple un cuboctaèdre)^[221,222].
- Implémentation de conditions périodiques dans le processus de Monte Carlo inversé pour pouvoir l'appliquer à des structures telles que des nanofils.
- Prise en compte de la diversité structurale expérimentale dans le Monte Carlo inversé.
- Diversification des formats de sortie des géométries créées par *polyhedra*.

3.7 Conclusion de chapitre

Ce chapitre porte sur la morphologie des nanoparticules métalliques et en particulier sur comment les modéliser pour générer une structure de départ pour un calcul de chimie théorique. Des considérations générales sur les empilements cristallins et les formes de nanoparticules qui en découlent ouvrent ce chapitre avant que ne soient présentés le théorème et les constructions de Wulff, permettant de modéliser des morphologies de nanoparticules à partir de considérations thermodynamiques basées sur les énergies de surface. Des effets de taille dans les nanoparticules sont illustrés. Un outil de génération de géométries de nanoparticules variées, *polyhedra*, est présenté et la construction mathématique de plusieurs clusters est détaillée. La spectroscopie WAXS, qui permet d'obtenir des profils RDF expérimentaux comparables à des profils calculés théoriquement, est présentée et appliquée à quelques exemples de nanoparticules de ruthénium permettant de mettre en évidence la capacité des profils RDF à distinguer entre empilements cristallins différents et entre formes différentes d'un même empilement cristallin. Les profils RDF sont ainsi signature de la morphologie des nanoparticules. L'effet de l'adsorption de ligands sur le profil RDF obtenu est également étudié et il est mis en évidence que des ligands fortement coordonnés et pouvant avoir une forte influence sur la structure électronique de la nanoparticule, comme le monoxyde de carbone, auront tendance à lisser le profil RDF de la nanoparticule en introduisant un désordre à moyenne distance.

L'utilisation de profils RDF comme donnée expérimentale de référence dans le cadre d'une procédure de Monte Carlo inversé est par la suite proposée, après une brève explication de la méthode Monte Carlo et des algorithmes de base qui lui sont associés, comme l'algorithme de Metropolis. L'implémentation du Monte Carlo inversé dans *polyhedra* est explicitée, avec l'algorithme utilisé et les opérateurs de modification de géométrie disponibles. L'application de la méthode RMC au cas d'un cluster de ruthénium de 147 permet de remonter à la structure sphérique hcp de référence à partir d'un cuboctaèdre et d'un icosaèdre de manière quasi-parfaite, malgré la grande stabilité de ces structures. Il faut cependant garder à l'esprit que ce modèle est ici limité, car dépourvu de bruit expérimental. De plus la taille de cluster considérée est relativement faible, le processus RMC serait plus coûteux pour une nanoparticule aux dimensions plus étendues. En revanche, le fait d'avoir une procédure de type Monte Carlo inversé directement implémentée dans notre programme de génération de géométrie présente l'avantage d'être adaptable à n'importe quelle morphologie de départ qui pourrait être ajoutée dans *polyhedra*. De plus le contrôle sur la procédure RMC permet d'ajouter des opérateurs de géométrie spécifiques au cas de nanoparticules métalliques, selon leur morphologie. Par exemple, l'implémentation de la morphologie de fils hélicoïdaux polytétraédriques sera accompagnée de celle d'opérateurs de modification de géométrie spécifiques, tels que la rotation d'un motif tétraédrique par rapport à l'axe du fil. Ceci représente un intérêt non négligeable par rapport à l'utilisation de routines d'optimisation développées par ailleurs.

De deux clusters types, $M_{55}hcp$ et $M_{55}MD$, fréquemment utilisés par la suite sont présentés ainsi que le programme *dressNPs*, qui permet le greffage automatique de grandes quantités de ligands à la surface de nanoparticules. Celui-ci sera systématiquement employé par la suite pour créer les géométries initiales de nanoparticules couvertes de ligands à partir d'un cœur métallique préalablement optimisé. La nomenclature des types de coordination considérés ici conclut ce chapitre.

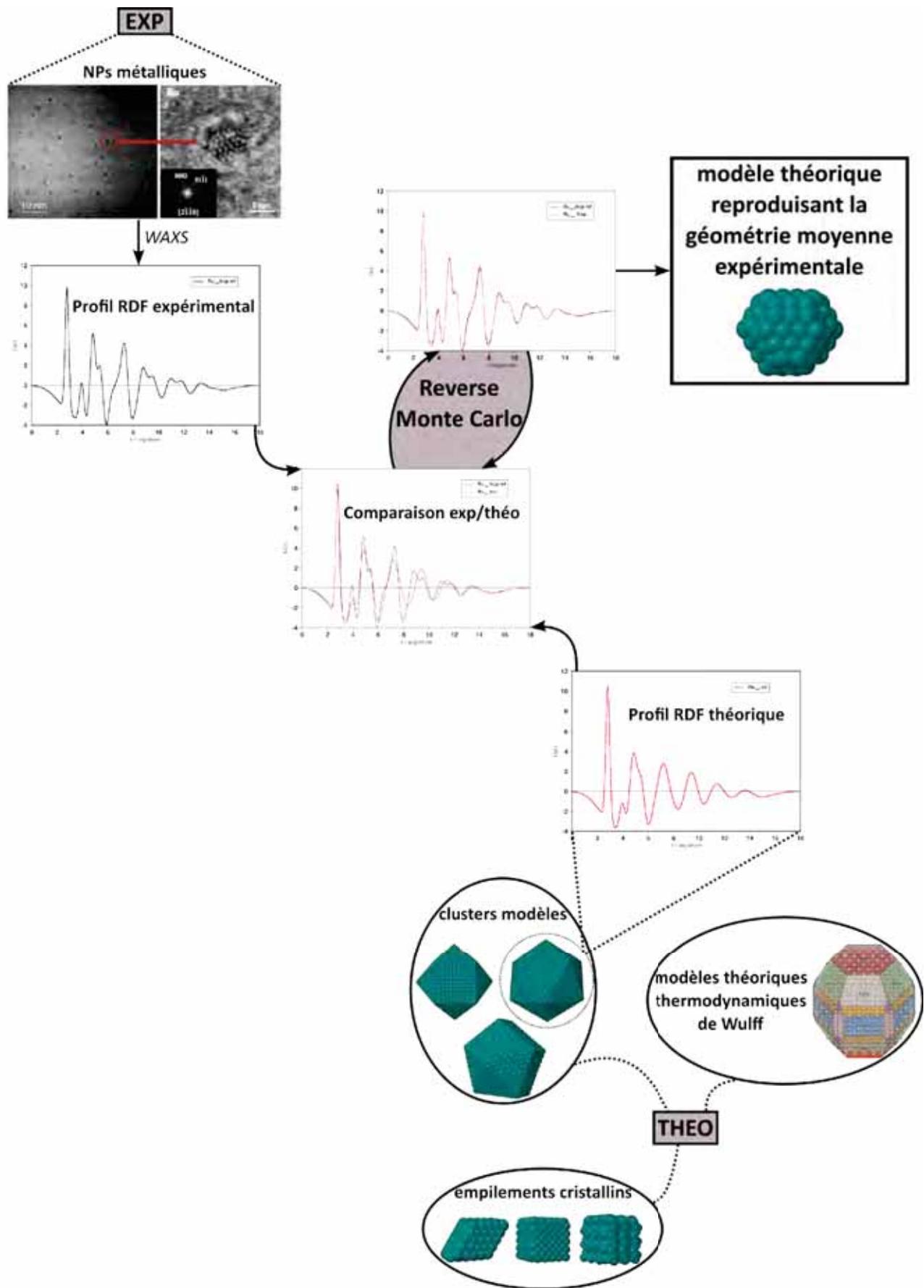


FIGURE 3.57: « Morphologie des nanoparticules métalliques », résumé graphique.

Structure électronique de nanoparticules et relations avec leur chimie de surface

Chapitre 4

Structure électronique de nanoparticules et relations avec leur chimie de surface

La structure électronique des clusters et nanoparticules est de première importance quant à la compréhension de leurs propriétés catalytiques, dans la mesure où elle participe à la régulation de la force d'adsorption des espèces à la surface des catalyseurs. En effet, comme établi par le principe qualitatif de Sabatier, une interaction optimale entre catalyseur et espèce adsorbée est nécessaire pour favoriser la réaction chimique^[77]. Cette interaction est en partie régie par les propriétés électroniques et des outils comme la relation de Brønsted-Evans-Polanyi et les courbes en volcan permettent d'établir un lien quantitatif entre taux de réaction et énergie d'adsorption des espèces lorsque le métal constituant le catalyseur varie le long du tableau périodique (section 2.2.1). Ainsi l'analyse des propriétés électroniques des catalyseurs revêt une importance particulière.

Dans ce chapitre, les clusters métalliques sont considérés dans un premier temps. Des configurations géométriques particulières, associées à des nombres dits magiques géométriques ou électroniques permettent d'expliquer la stabilité de certaines morphologies et l'existence de propriétés chimiques particulières. Dans un deuxième temps, un autre modèle est considéré, celui de l'index COHP permettant d'analyser la nature de la liaison chimique au sein de nanoparticules métalliques (section 2.2.4). Son application au cas du monoxyde de carbone puis sa validation par comparaison avec les orbitales moléculaires, connues^[223], d'un cluster moléculaire $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4$, permettra d'établir un contexte théorique autorisant l'extrapolation de l'utilisation de la pDOS et du COHP à l'analyse de nanoparticules mono ou bi-métalliques. Cette validation préalable est nécessaire puisque ce modèle pDOS/pCOHP n'a été utilisé que dans le cas de systèmes solides étendus et que l'on souhaite ici l'appliquer à des nanoparticules organométalliques. Dans l'optique de la de prédition de tendances d'énergies d'adsorption à la surface de catalyseurs, le modèle du d-band center sera appliqué à des clusters métalliques, en relation avec les énergies d'adsorption du dihydrogène et du monoxyde de carbone à leur surface. Enfin, ce modèle sera confronté à celui, moins coûteux, du nombre de coordination généralisé, tenant uniquement compte de paramètres structuraux^[109,110].

4.1 Structure électronique et morphologie de petits clusters métalliques

Les clusters métalliques peuvent être définis en fonction de leur structure électronique ou de leur structure géométrique. Celles-ci sont liées, mais une structure étant favorable géométriquement ne le sera pas nécessairement électroniquement et réciproquement. Il a été observé expérimentalement qu'il existe des couches électroniques et des couches géométriques pour les composés de type cluster et que le remplissage de ces couches apporte une stabilité particulière au cluster^[224]. En particulier, dans le cas de composés $(Na)_n$, une transition entre géométries gouvernées par le remplissage des couches électroniques et géométries gouvernées par le remplissage des couches géométriques a été mise en évidence pour des clusters ayant plus de 1500 atomes (figure 4.1). La structure en couches géométriques n'étant pas sans rappeler les polyèdres pouvant décrire la morphologie des nanoparticules organométalliques, on peut s'intéresser à l'utilisation de ces modèles de couches sur celles-ci.

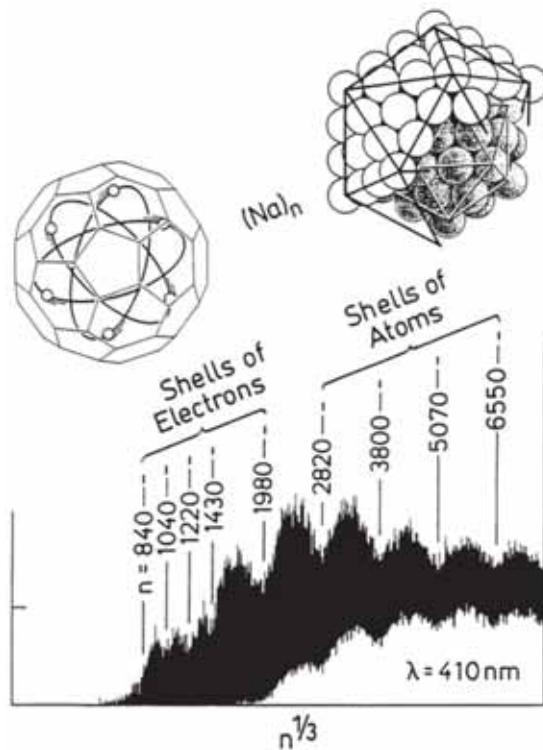


FIGURE 4.1: Spectre de masse de clusters Na_n et structures de couches électroniques puis géométriques régissant la géométrie du cluster. Figure reproduite d'après 224.

4.1.1 Nombres magiques géométriques

Pour les clusters métalliques, on identifie souvent une structure de couches géométriques^[225]. Ils sont bâtis sur des structures de clusters imbriqués qui permettent de passer à un cluster de taille supérieure par ajout d'une couche d'atomes à un cluster plus petit. On retrouve ainsi une structure de type poupees russes où un cluster de taille n contient les clusters $n - i$, $i \in \llbracket 1; n - 1 \rrbracket$.

La figure 4.2 montre l'exemple de clusters cuboctaédriques (a) et icosaédriques (b) pour $n = 2, 3, 4$, chaque cluster étant inclus dans le suivant. Le cluster $n = 1$, composé pour ces deux nanoclusters de l'atome central seul, n'est pas représenté. Comme attendu pour des clusters, cette structure en poupées russes mène à un nombre d'atomes fixé pour un cluster de taille et de morphologie données.

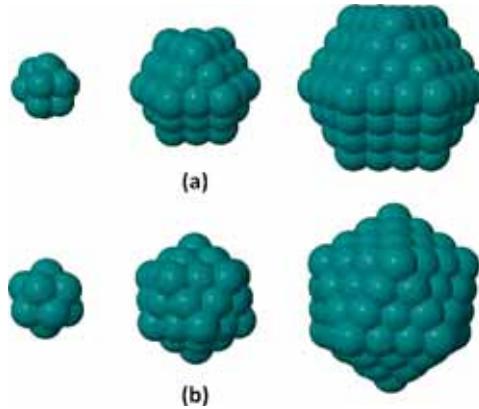


FIGURE 4.2: Polyèdres $n=2$ (13 atomes), $n=3$ (55 atomes), $n=4$ (147 atomes) pour (a) le cuboctaèdre et (b) l'icosaèdre.

C'est sur ce point que les clusters diffèrent des nanoparticules, car s'il est possible de dire qu'un cluster icosaédrique à deux couches sera constitué de 55 atomes, on ne peut, dans la majorité des cas, donner exactement le nombre d'atomes d'une nanoparticule, par exemple sphérique de 1.3 nm, car de petites variations du nombre d'atomes ne changeront pas la forme générale sphérique, ni le diamètre de celle-ci. La précision au niveau du nombre d'atomes pour les nanoclusters permet de leur attribuer une formule moléculaire de type M_x . Cette formule peut être déterminée par spectrométrie de masse à ionisation par électronébulisation (ESI-MS) et il existe de nombreuses preuves expérimentales mettant en évidence ces structures de cluster et le nombre d'atomes fixé qui leur est associé^[226,227].

Morphologie	Nombre d'atomes pour la couche n	Valeurs de n_{at} pour $n = 2, 3, 4, 5$
Tétraèdre	$1/6n^3 + 1/2n^2 + 1/3n$	2, 10, 20, 35
Icosaèdre	$10/3n^3 - 5n^2 + 11/3n - 1$	13, 55 147, 309
Décaèdre	$5/6n^3 + 1/6n$	7, 23, 54, 105
Décaèdre d'Ino	$10/3n^3 - 5n^2 + 11/3n - 1$	13, 55 147, 309
Octaèdre	$2/3n^3 + 1/3n$	6, 19, 44, 85
Octaèdre tronqué	$16n^3 - 33n^2 + 24n - 6$	38, 201, 586, 1289
Cuboctaèdre	$10/3n^3 - 5n^2 + 11/3n - 1$	13, 55 147, 309
Hexaèdre rhombique	n^3	8, 27, 64, 125
Dodécaèdre rhombique	$4n^3 - 6n^2 + 4n - 1$	15, 65, 175, 369

TABLE 4.1: Exemples de nombres magiques géométriques pour différentes structures. D'après les formules de 228.

La stabilité de ces clusters dépend du remplissage de couches électroniques et de couches géométriques. Il a été montré expérimentalement et théoriquement que les clusters moléculaires existent préférentiellement avec un nombre d'atomes donné. Ces nombres sont les "nombres magiques"

et correspondent à des morphologies particulièrement stables pour le cluster, car permettant d'obtenir un polyèdre fermé. Par exemple, la stabilité de ces structures à couches géométriques fermées a été observée sur des clusters icosaédriques^[228] et en particulier, la structure de couches permettant de passer d'un icosaèdre fermé à l'autre a été mise en évidence sur des clusters d'aluminium^[228,229]. De par la morphologie de ces clusters, il existe des relations mathématiques entre le nombre d'atomes n_{at} et le nombre de couches n . Celles-ci sont listées pour quelques formes de cluster dans le tableau 4.1 et on retrouve notamment les valeurs connues de nombres magiques pour l'icosaèdre ou le cuboctaèdre de 13, 55, 147, 309, etc.

4.1.2 Nombres magiques électroniques

Au remplissage de ces couches géométriques s'ajoute la problématique du remplissage des couches électroniques. L'étude de la structure électronique de petits clusters d'or a mené à la conception d'un modèle analogue à celui d'un atome pour rationaliser le remplissage des couches électroniques des clusters^[230,231]. On considère alors le cluster comme un super-atome ayant ses propres orbitales de type s, p, d, f, g, semblables aux orbitales atomiques, à ceci près que la structure en sous-couches diffère de celle des atomes. Des calculs d'orbitales moléculaires sur des clusters métalliques, par exemple au niveau DFT, permettent de retrouver ces orbitales atomiques de super-atome.

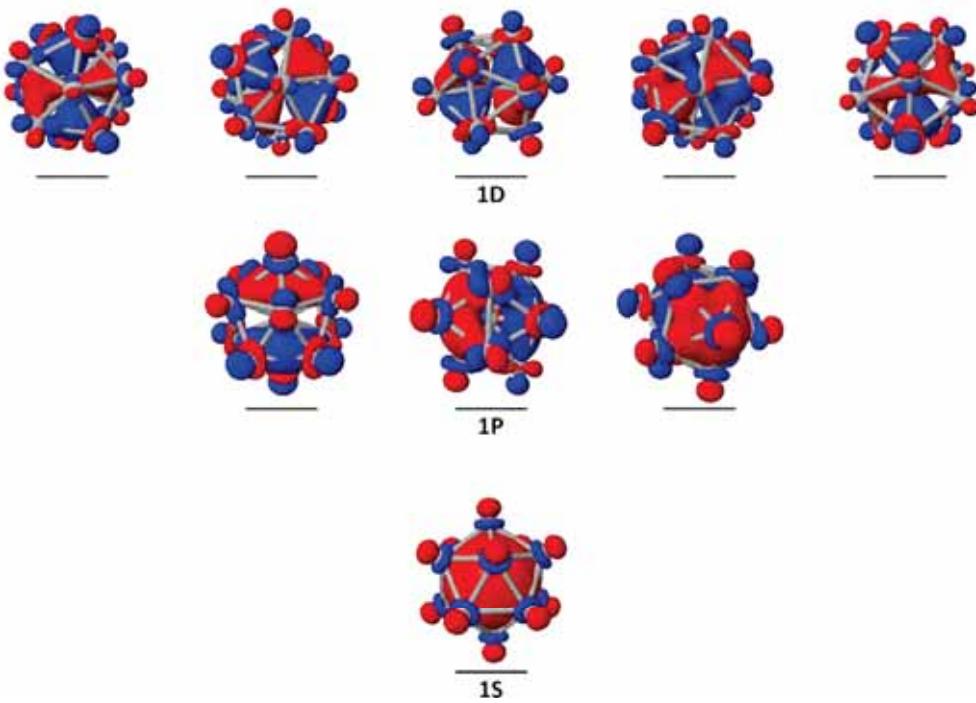


FIGURE 4.3: Diagramme d'orbitales moléculaires du super-atome Ag_{13} .

La figure 4.3 illustre ceci en montrant les orbitales $1S$, $1P$, $1D$ d'un cluster Ag_{13} . A partir de ces orbitales, on peut, suivant le principe d'Aufbau, donner une configuration électronique du cluster comme une configuration électronique d'un atome polyélectronique : $1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2 1F^{14} 2P^6 1G^{18}$ ^[226,232,233]. Plus particulièrement, les nombres magiques n_e d'électrons de valence du cluster, qui permettent le

remplissage des couches électroniques effectives du super-atome, sont alors tels que^[234] :

$1S^2$	$n_e = 2$
$1S^2 1P^6$	$n_e = 8$
$1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2$	$n_e = 20$
$1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2 1F^{14} 2P^6$	$n_e = 40$
$1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2 1F^{14} 2P^6 1G^{18}$	$n_e = 58$
$1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2 1F^{14} 2P^6 1G^{18} 2D^{10}$	$n_e = 68$
$1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2 1F^{14} 2P^6 1G^{18} 2D^{10} 1H^{22}$	$n_e = 90$
$1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2 1F^{14} 2P^6 1G^{18} 2D^{10} 1H^{22} 3S^2$	$n_e = 92$
$1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2 1F^{14} 2P^6 1G^{18} 2D^{10} 1H^{22} 3S^2 2F^{14}$	$n_e = 106$

Cette structure de couches électroniques de super-atome a particulièrement été étudiée dans le cas de clusters alcalins, les clusters Na_n étant un cas modèle. La figure 4.4a reproduit le spectre d'abondance des cluster Na_n en fonction de n et met en évidence le lien avec la configuration électronique de l'atome Na_n . On retrouve ici que la grande proportion de cluster Na_{40} est liée à la stabilité conférée par la configuration électronique $1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2 1F^{14} 2P^6$ correspondant à une couche pleine associée (figure 4.4b). De même les très abondants clusters Na_{20} seront associés à $1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2$.

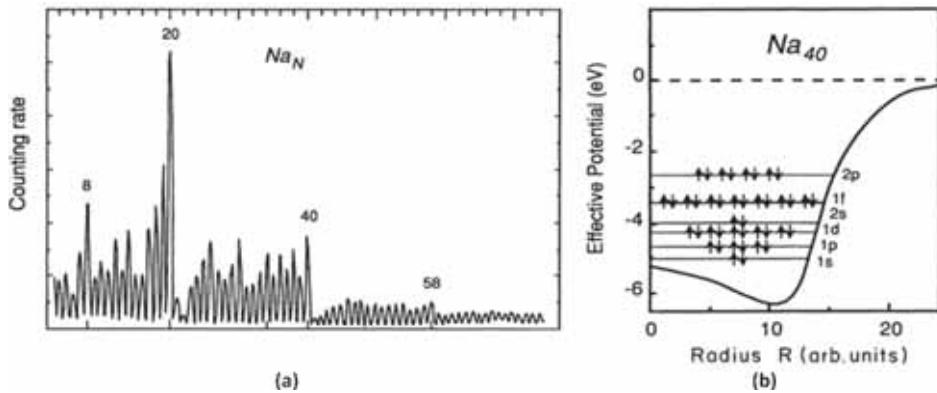


FIGURE 4.4: (a) Spectre de masse de clusters de sodium et (b) structure électronique associée à Na_{40} . Images reproduites d'après 226 et 227.

De plus, des études sur les clusters icosaédriques Al_{13} (figure 4.5a), correspondant à un nombre magique géométrique de l'icosaèdre, ont permis de mettre en évidence que cette structure électronique de super-atome était liée à un comportement de super-atome. Comme représenté sur la figure 4.5b, la configuration électronique de Al_{13} est $1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2 1F^{14} 2P^5$. Il a été montré que le cluster Al_{13} avait une affinité électronique de 3.6 eV, valeur élevée caractéristique des halogènes ($ns^2 np^5$), similaire à celle du chlore. D'un autre côté, Al_{13}^- et ses 40 électrons ($1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2 1F^{14} 2P^6$) sera peu réactif, comme un gaz rare, et notamment résistant à l'oxydation par O_2 ^[235-239]. Ce modèle est aussi utilisé pour les nanoclusters de métaux de transitions^[231,240,241]. Dans le cas du ruthénium, la configuration électronique $[\text{Kr}]5s^1 4d^7$ donne que le super-atome Ru_{13} possède 104 électrons de valence. On peut

alors écrire sa structure électronique comme : $1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2 1F^{14} 2P^6 1G^{18} 2D^{10} 3S^2 1H^{22} 2F^{12}$.

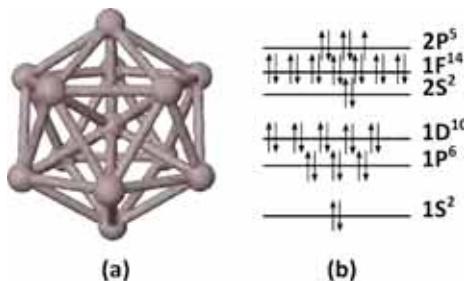


FIGURE 4.5: (a) Cluster Al₁₃ et (b) sa configuration électronique dans le modèle du super-atome.

4.1.3 Règles de Wade et Mingos

Outre ces nombres magiques, d'autres règles de décompte électronique permettent de faire un lien entre structure électronique et géométrie pour les petits clusters. Les règles de Wade-Mingos, initialement proposées pour déterminer la morphologie des composés de type borane, permettent de prévoir la structure d'un cluster à partir du décompte des électrons participant à la liaison métallique du cluster^[242-245]. Ces électrons forment alors des paires d'électrons dites de squelette, et permettent le maintien de la géométrie. En particulier, une géométrie de type *clos*o à n sommets sera stabilisée si le nombre de paires d'électrons de squelette est égal à $n + 1$, une géométrie de type *nido* le sera pour $n + 2$ et il faudra $n + 3$ paires d'électrons de squelettes pour favoriser une géométrie *arachno* à n sommets. La définition de ces trois types de géométries est liée à celle des deltaèdres, à savoir un polyèdre dont toutes les faces sont des triangles équilatéraux. Un composé de type *clos*o est un deltaèdre (bipyramide trigonale, octaèdre, bipyramide pentagonale, dodécaèdre déformé, etc.) auquel il faut enlever un puis deux sommets pour obtenir un composé de type *nido* puis de type *arachno*.

Pour des clusters de métaux de transitions, ces règles deviennent $7n + 1$ pour le *clos*o, $7n + 2$ pour le *nido* et $7n + 3$ pour l'*arachno*^[246]. L'exemple de Ru₄H₄(C₆H₆)₄ est utilisé dans la section suivante pour la comparaison d'orbitales moléculaires avec le COHP. C'est un cluster métallique, ce qui permet de lui appliquer les règles de Wade et Mingos. Pour ce composé, on compte huit électrons de valence venant de chaque atome de ruthénium, quatre venant des atomes d'hydrogène et six électrons pour chaque groupement phényle, ce qui donne au total 60 électrons, soit 30 paires d'électrons de squelette. On est donc dans le cas $7n + 2$, avec $n = 4$ et la forme tétraédrique du cœur métallique du cluster correspond bien à une géométrie *nido*, à savoir une bipyramide trigonale (*clos*o) à laquelle un sommet a été retiré (figure 4.6). Ces règles ont été étendues à des clusters multi-couches de taille plus grande que ces clusters moléculaires (de 10 à 50 atomes)^[247], mais ne s'appliquent pas aux clusters de type M₅₅hcp ou M₅₅MD (section 3.5) considérés ici. En effet, ceux-ci ne présentent pas d'écart énergétique HOMO-LUMO, critère ayant été mis en évidence comme nécessaire pour que les règles de décompte électronique puissent s'appliquer^[248].

FIGURE 4.6: Géométrie de $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ optimisée au niveau DFT.

4.2 pDOS/COHP vs orbitales moléculaires

4.2.1 Exemple du monoxyde de carbone

Une illustration de l'utilité de la pDOS et du COHP, qu'il convient de considérer ensemble, est donnée par la suite. Cet exemple concerne le cas du monoxyde de carbone, molécule dont on peut facilement obtenir le diagramme des orbitales de valence, représenté sur la figure 4.7. On retrouve sur ce diagramme la structure électronique connue de CO, avec les orbitales 3σ , 4σ , 1π et 5σ occupées, l'orbitale moléculaire 5σ étant la HOMO. La LUMO, constituée par les deux orbitales $2\pi^*$, est elle aussi importante car c'est elle et la HOMO qui seront prééminentes lors de la coordination de CO avec des espèces métalliques, d'après le modèle de Blyholder^[249]. En effet, quand CO se coordonne sur un métal, la donation σ par l'orbitale moléculaire 5σ vers les orbitales d vacantes du métal est la première interaction électronique permettant cette coordination. S'ajoute à cette interaction une rétro-donation du métal, de ses orbitales d occupées vers les $2\pi^*$ de CO.

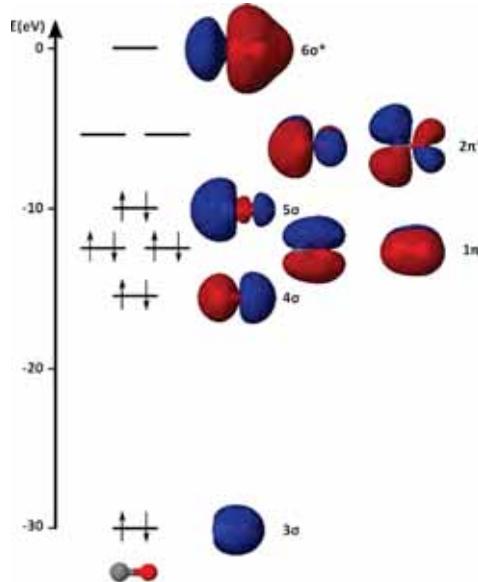


FIGURE 4.7: Diagramme d'orbitales moléculaires de valence de CO.

Si on trace la densité d'états projetée de CO dans la base de valence du carbone et de l'oxygène $\{2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z\}$ ainsi que le critère COHP, on obtient les graphes représentés sur la figure 4.8. La pDOS est alors la traduction en termes de structure de bandes du diagramme d'orbitales moléculaires,

et on retrouve, aux énergies correspondantes, les états associés aux orbitales calculées précédemment. En effet, à -30 eV un pic correspondant à un état de type σ est visible, pouvant être associé à l'orbitale 3σ . De la même façon, les états σ à -14 eV, à -9 eV et à 0 eV correspondent aux orbitales moléculaires 4σ , 5σ et $6\sigma^*$. Enfin, les états π à -11 et -2.5 eV sont ceux dus aux orbitales 1π et $2\pi^*$. Le niveau de Fermi, situé au niveau de l'état 5σ , montre la séparation entre états occupés et états vacants, reproduisant ainsi la séparation HOMO/LUMO vue précédemment. En outre, l'intégration de la pDOS montre un rapport 2 : 1 entre les intensités des pics σ et des pics π , mettant en évidence la double dégénérescence des états de type π , restituant ainsi la totalité de l'information obtenue sur le diagramme d'orbitales moléculaires. Le COHP quant à lui donne une indication sur la nature de la liaison chimique associée à ces états énergétiques. On constate qu'à -30 eV le COHP associé à l'état 3σ est fortement liant, le seul autre état fortement liant est l'état 1π , les états au-delà du niveau de Fermi étant quant à eux fortement antiliants et les états 4σ et 5σ étant non liants. Le COHP permet ainsi de compléter l'information obtenue par la pDOS en donnant la nature de la liaison chimique et permettant ici de remonter à la structure de la molécule CO : une triple liaison CO composée de deux liaisons π et d'une liaison σ et deux doublets non liants σ portés respectivement par chacun des atomes, le doublet le plus haut énergétiquement étant celui porté par le carbone, qui sera impliqué dans la coordination σ de CO.

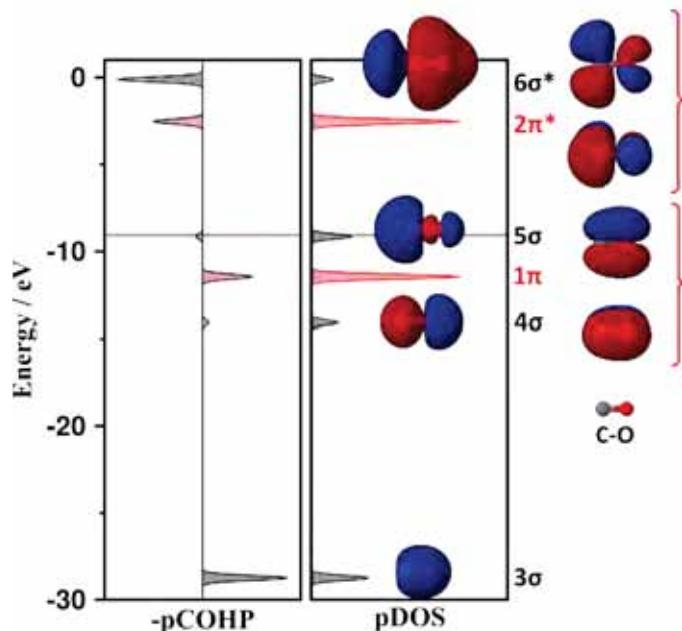


FIGURE 4.8: pCOHP et pDOS pour CO, associés aux orbitales moléculaires correspondantes. Le tracé noir correspond à la projection sur les orbitales atomiques de type σ $\{2s, 2p_z\}$ et le tracé rouge à celle sur les orbitales atomiques de type π $\{2p_x, 2p_y\}$. Les orbitales moléculaires de CO associées aux pics sont également représentées. Le niveau de Fermi est tracé en marron.

4.2.2 Exemple d'un complexe moléculaire : $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4$

Dans le cas de systèmes plus complexes, comme $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4$, l'utilisation de la pDOS et du COHP permet également de retrouver l'information sur la liaison chimique dans le cluster et permet

une interprétation qualitative de celle-ci plus aisée que par le biais d'un diagramme d'orbitales moléculaires. $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ se compose d'un cluster tétraédrique de ruthénium avec quatre atomes d'hydrogène adsorbés sur les facettes triangulaires et sur chaque atome de ruthénium, un benzène est adsorbé en configuration η^6 (figure 4.6). Son diagramme d'orbitales moléculaires de valence (figure 4.9) peut être décomposé en plusieurs parties : dans la partie inférieure, jusqu'à environ -7 eV, les orbitales sont liantes et sont principalement résultantes de l'interaction entre atomes de carbone, entre atomes de carbone et atomes d'hydrogène portés par les benzènes, entre atomes de carbone et atomes d'hydrogène portés par les facettes du cluster Ru_4 et, dans une moindre mesure, par l'interaction entre atomes de ruthénium et d'hydrogène adsorbés sur le cluster et par l'interaction entre les atomes de ruthénium et ceux de carbone. Puis viennent les orbitales de squelette de Ru_4 , représentées en bleu sur la figure 4.9. Ces orbitales, caractéristiques des agrégats, sont des orbitales moléculaires liantes entre atomes métalliques qui permettent la cohésion du cluster de ruthénium. Enfin, entre -4 et -3 eV se trouvent des orbitales antiliantes entre atomes de ruthénium et la HOMO, à -3 eV, est une orbitale globalement non liante Ru-Ru et antiliante Ru-C.

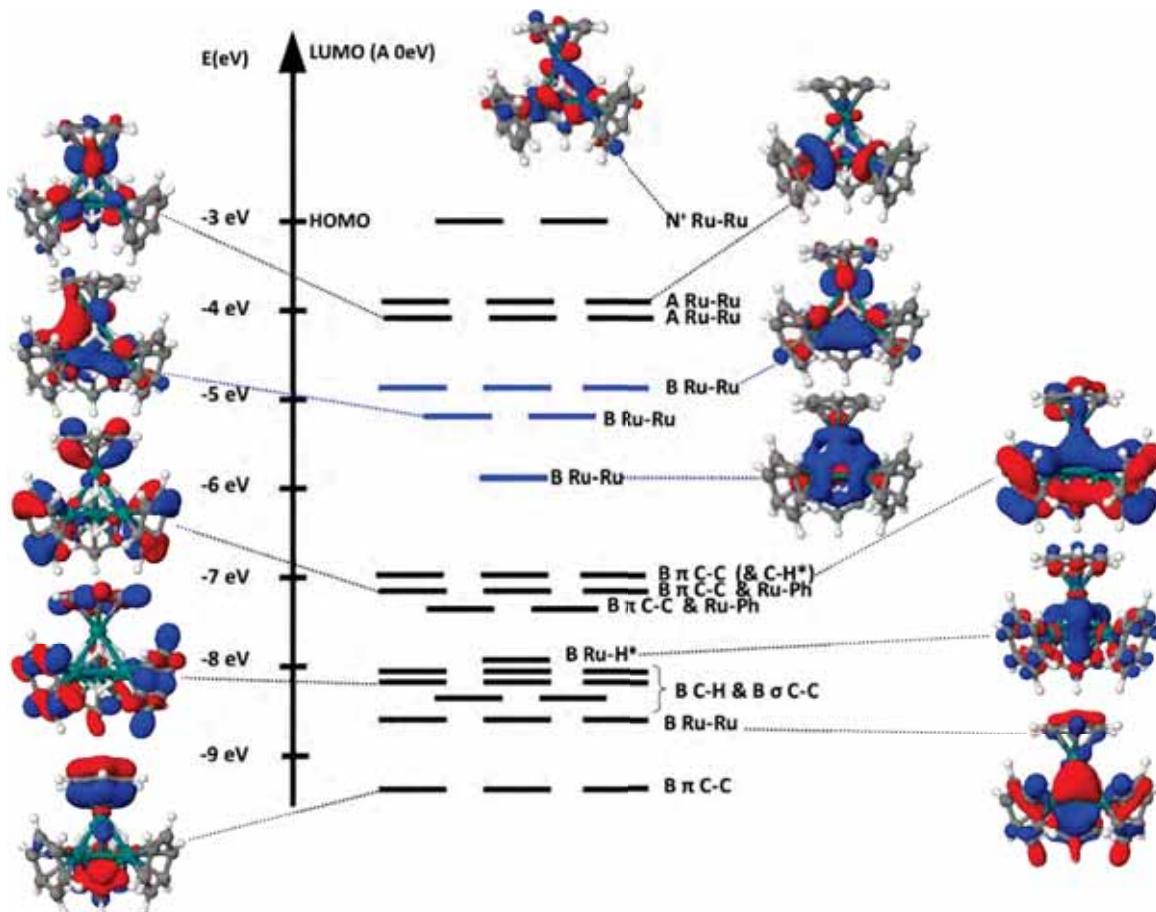


FIGURE 4.9: Diagramme d'orbitales moléculaires de valence de $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4$. Le caractère liant (B : bonding), antiliant (A) ou légèrement antiliant (N^-) est indiqué ainsi que la nature de la liaison. Les orbitales de squelette de Ru_4 sont indiquées en bleu.

La pDOS de ce composé est calculée dans la base d'orbitales atomiques de valence utilisée dans le calcul d'optimisation de géométrie, à savoir $\{1s\}$ pour l'hydrogène, $\{2s, 2p\}$ pour le carbone et

$\{4p, 5s, 4d, 5p\}$ pour le ruthénium. La figure 4.10a reproduit cette pDOS sous forme de contribution totale des orbitales atomiques pour chaque type d'atomes et la figure 4.10b détaille les contributions des orbitales atomiques $\{4p, 5s, 4d, 5p\}$ pour le ruthénium. Dans la zone -25 eV à -11 eV, non reproduite sur la figure, la DOS n'est quasiment localisée que sur le carbone et l'hydrogène. Cette gamme d'énergie n'est pas reproduite sur le diagramme d'orbitales moléculaires qui précède, mais la visualisation des orbitales qu'elle contient confirme qu'elles correspondent à des orbitales liantes de type C-C ou C-H, la minime contribution du ruthénium amenant à l'existence d'interactions liantes Ru-C, minoritaires en comparaison aux deux autres types d'interactions. C'est à partir de -11 eV et jusqu'à -7 eV que la contribution du ruthénium va apparaître, sans toutefois égaler celle du carbone ou de l'hydrogène. On peut cependant noter que la proportion de la DOS totale générée par la pDOS du carbone, qui était de quasiment 100% jusqu'à maintenant, diminue.

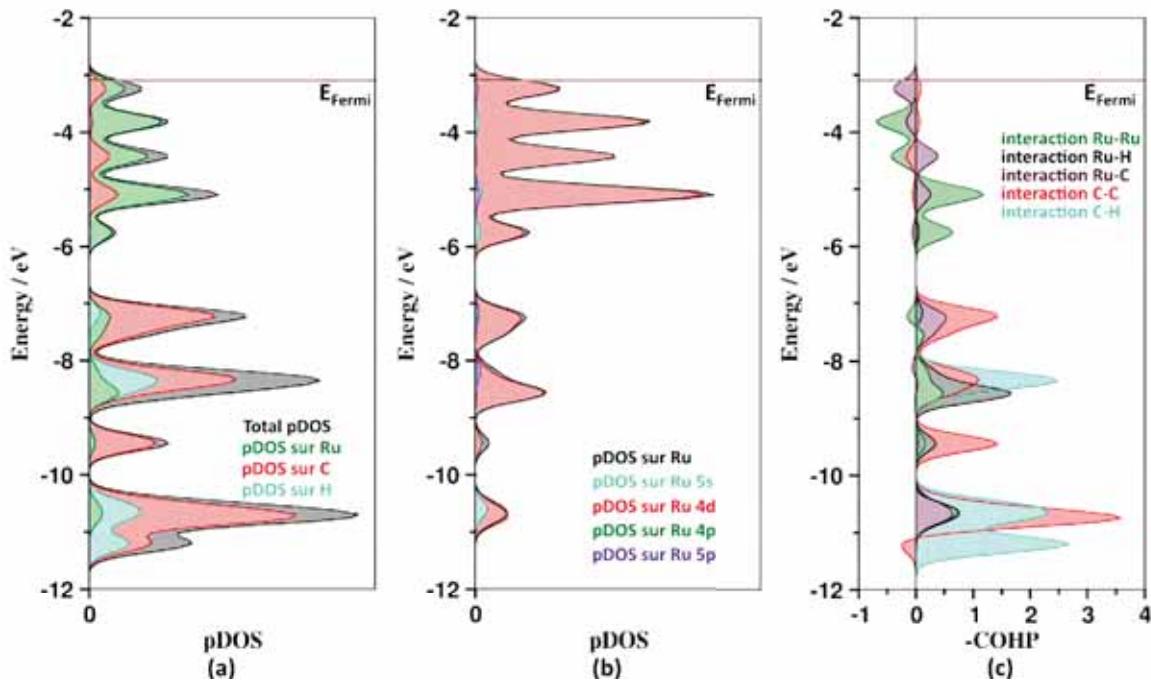


FIGURE 4.10: (a) Densité d'états de $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ projetée sur Ru, C et H. (b) Détail de la densité d'états projetée sur les orbitales atomiques de valence du Ru. (c) COHP de $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4$, moyenné par type d'interaction, dans la zone de valence.

Cela correspond dans le diagramme d'orbitales moléculaires à la partie inférieure dans laquelle on retrouvait majoritairement des interactions entre C et H, mais également entre Ru et H et Ru et C, bien que ces deux dernières soient plus difficiles à attribuer. Entre -6 eV et le niveau de Fermi, la tendance s'inverse et la contribution du Ru à la DOS devient la plus importante, avec une contribution de C qui reste tout de même significative. Ceci correspond aux orbitales identifiées comme étant les orbitales de squelette de Ru_4 , donc des interactions Ru-Ru, et, plus marginalement, des interactions Ru-C. Comme dans le cas de CO, la pDOS permet de retrouver les informations données par le diagramme d'orbitales moléculaires, mais de façon plus visuelle car la représentation des orbitales moléculaires dans le cas de $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ est parfois moins lisible que la pDOS. En effet, si les orbitales de squelette sont facilement identifiables sur le diagramme d'orbitales

moléculaires, il est plus difficiles d'assigner le caractère liant/non liant/antiliant des autres orbitales, à cause du caractère arbitraire introduit par la taille des orbitales dans la représentation graphique.

Si l'on s'intéresse uniquement aux atomes de ruthénium, la décomposition de leur contribution à la DOS totale dans la base d'orbitales atomiques de valence permet d'avoir plus d'informations sur la nature des états considérés. Tout d'abord, la contribution des orbitales 4p est nulle dans la gamme d'énergie de valence du composé, confirmant que ces orbitales n'entrent pas en jeu dans la liaison chimique. Les orbitales 5p ne participent pas non plus à l'existence d'états en dessous du niveau de Fermi mais seront majoritaires en ce qui concerne les états virtuels. Ces états comporteront également une contribution non négligeable des orbitales 4d. En ce qui concerne les états impliqués dans la cohésion de $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4$, ceux autour de -10 eV seront partagés entre orbitales 5s et 4d. Plus haut en énergie, au niveau des orbitales de squelette, seules les orbitales 4d donnent naissance à des états électroniques pouvant être occupés.

Les informations données par la pDOS se retrouvent également sur le profil COHP associé, représenté sur la figure 4.10c dans la zone de valence. Les énergies en dessous de -11 eV concernent des interactions liantes C-C, C-H et Ru-C. Ces interactions se retrouvent jusqu'à environ -7 eV mais d'autres s'ajoutent entre -11 et -7 eV. C'est en effet dans cette zone là que toutes les interactions Ru-H se situent ainsi que les premières interactions Ru-Ru. La zone entre -6 et -4.5 eV est liée à l'interaction Ru-Ru liante, maintenant le cluster Ru_4 , tandis qu'entre -4.5 eV et le niveau de Fermi les interactions sont légèrement antiliantes de type Ru-Ru ou non liantes Ru-C. On trouve également que les premiers états au-dessus du niveau de Fermi seront antiliants Ru-C. En ce qui concerne les états occupés au niveau de Fermi, le profil COHP donne qu'ils sont antiliants Ru-C, non liants Ru-Ru et très faiblement liants C-C. L'analogie avec les orbitales moléculaires est ici plus délicate car, si les orbitales HOMO-2 à HOMO-7 sont clairement antiliantes Ru-Ru, ce que l'on retrouve sur le profil COHP de par la présence d'états antiliants à -4 eV, il est plus difficile d'assigner un caractère définitif aux orbitales HOMO et HOMO-1, qui peuvent être considérées comme globalement non liantes pour l'interaction Ru-Ru du fait de la compensation de contributions liantes et antiliantes entre atomes de ruthénium. De ce fait, les informations sur la nature des interactions dans le système $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ sont plus facilement interprétables sur le tracé COHP que visuellement sur les orbitales moléculaires calculées. Si le COHP et la pDOS sont utiles pour comprendre certains aspects électroniques d'un système comprenant seulement quatre atomes métalliques, ils s'avéreront cruciaux pour l'étude de nanoparticules composées de dizaines d'atomes métalliques. Le bon accord entre les orbitales moléculaires et la pDOS/pCOHP du système test $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ permettent d'extrapoler cette méthode aux nanoparticules métalliques.

4.2.3 Clusters métalliques de rhénium et ruthénium

Ru₅₅ et Re₅₅. Pour des clusters métalliques plus grands, la détermination de la pDOS et du profil COHP permet également de mettre en évidence les propriétés électroniques du cluster. Les figures 4.11 et 4.12 montrent les profils obtenus dans le cas de nanoparticules de 55 atomes de ruthénium et de rhénium respectivement. Dans le cas du ruthénium, la DOS est projetée sur les orbitales atomiques 4p, 4d, 5s, 5p alors que pour le rhénium il s'agit des orbitales 5p, 5d, 6s, 6p. La densité d'états obtenue sur les orbitales (n-1)p n'apparaît pas sur les pDOS tracées car, comme

attendu, les pics correspondant à la projection sur ces orbitales sont bien plus profonds en énergie, à respectivement -46.2 eV pour le ruthénium et -45.5 eV pour le rhénium. Sont également reportées sur les figures les densités d'états correspondant à la projection sur les orbitales (n-1)d de surface et (n-1)d de cœur. Cela se retrouve sur les profils COHP avec dans chaque cas l'interaction métal-métal totale représentée en noir et le détail de celle-ci en considérant les interactions entre atomes de surface (en rouge), entre atomes de cœur (en turquoise) et entre atomes de surface et de cœur (en orange). Cette possibilité de séparer les interactions selon la position des atomes dans la géométrie considérée permet de distinguer entre la surface, directement impliquée dans la réactivité du cluster, et le cœur, qui n'est généralement pas en contact direct avec des espèces externes à celui-ci. La nature de la liaison à la surface du cluster, mais aussi entre surface et cœur, peut ainsi être étudiée, ainsi que l'évolution de celle-ci quand la surface est modifiée, par exemple par adsorption de ligands.

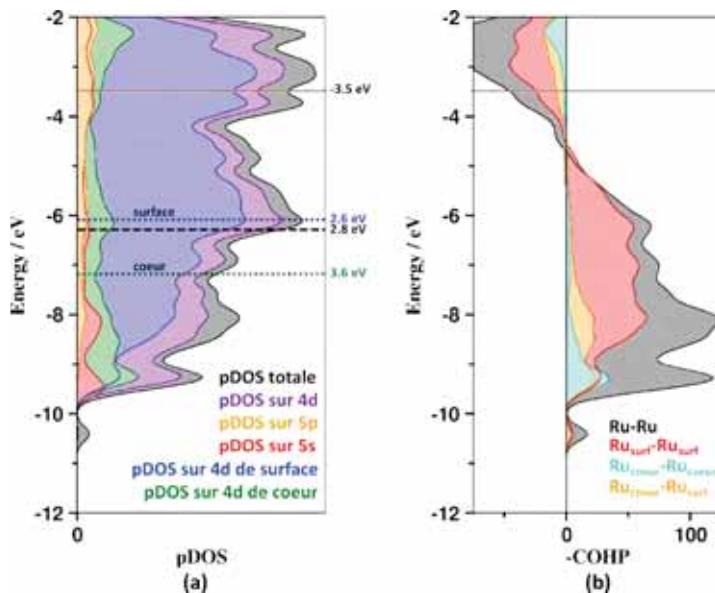


FIGURE 4.11: (a) Densité d'états de Ru₅₅ projetée sur les orbitales 4p, 5s, 4d, 5p. (b) COHP de Ru₅₅ moyen par type d'interaction. Le niveau de Fermi est représenté en marron. La valeur du d-band center par rapport au niveau de Fermi pour les atomes de cœur est représentée en vert, celle pour les atomes de surface en bleu et le d-band center total en noir.

Cependant, une première approche n'étudiant que le cluster métallique nu permet de s'intéresser à la variation des propriétés électroniques de celui-ci en fonction du métal considéré. Dans le cas de Ru₅₅ (figure 4.11) comme dans celui de Re₅₅ (figure 4.12), la pDOS totale provient majoritairement de celle projetée sur les orbitales (n-1)d. Cette dernière provient elle-même en grande partie des orbitales (n-1)d de surface, dont le nombre excède celui d'orbitales (n-1)d de cœur (220 contre 55), expliquant la différence d'intensité entre les deux projections. La projection sur les orbitales ns est quant à elle beaucoup moins intense que celle sur les orbitales (n-1)d et s'étend sur toute la largeur de la bande d avec toutefois un regain limité d'intensité dans le bas de celle-ci, avec deux pics centrés à -9 eV pour Ru₅₅ et à -10 eV pour Re₅₅. La différence principale des profils pDOS des deux clusters métalliques vient de la projection sur les orbitales np, à savoir 5p pour Ru et 6p pour Re.

Pour le ruthénium, la bande associée à 5p est encore moins intense que celle émanant des orbitales 5s, et ce dans toute la zone d'énergie de valence. A l'inverse, pour le rhénium, la bande 6p devient de plus en plus intense, jusqu'à devenir à -4.5 eV (soit en dessous du niveau de Fermi représenté en marron) la deuxième bande la plus intense après les 5d. Or, dans l'atome seul, ces orbitales 6p sont virtuelles. Ceci montre bien que dans les cas du rhénium, les orbitales 6p participent à la formation d'interactions liantes, principalement entre atomes de surface, et jouent donc un rôle dans la cohésion du cluster. Ainsi, si le profil COHP de Ru_{55} présente des états antiliants occupés sous le niveau de Fermi à partir de -5 eV, dans la lignée de résultats obtenus sur de petits clusters organométalliques^[223], celui de Re_{55} reste liant jusqu'au-delà du niveau de Fermi. Pour le rhénium, au-delà de -4.5 eV les interactions autres qu'entre atomes de surface sont non liantes et ne deviennent antiliantes qu'au-dessus du niveau de Fermi. Ce sont donc les interactions entre atomes de surface qui restent liantes dans cette zone. Le cas est différent pour le ruthénium où toutes les interactions deviennent antiliantes à -5 eV.

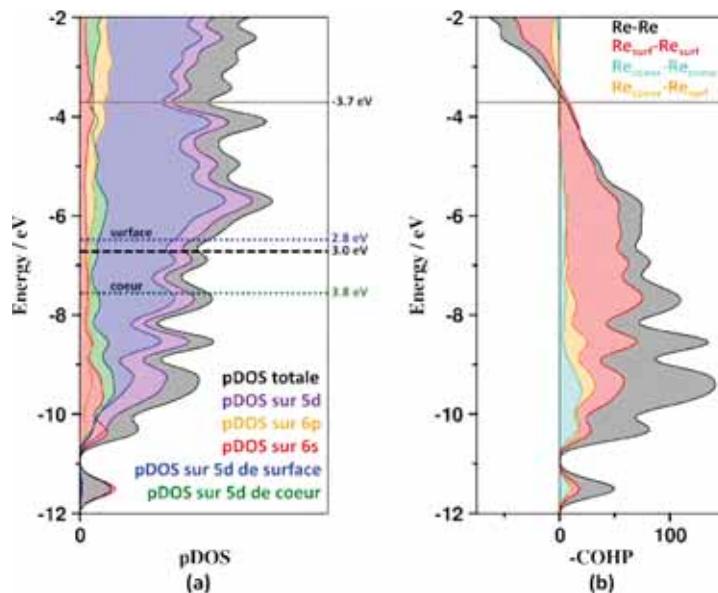


FIGURE 4.12: (a) Densité d'états de Re_{55} projetée sur les orbitales 5p, 6s, 5d, 6p. (b) COHP de Re_{55} moyené par type d'interaction. Le niveau de Fermi est représenté en marron. La valeur du d-band center par rapport au niveau de Fermi pour les atomes de cœur est représentée en vert, celle pour les atomes de surface en bleu et le d-band center total en noir.

Cela se traduit notamment par une plus grande énergie de cohésion du cluster Re_{55} par rapport au cluster Ru_{55} , avec des valeurs respectives de $-139.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $-119.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (inférieures aux énergies de cohésion pour les matériaux massifs correspondants, qui sont de $-155.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le ruthénium et $-185.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le rhénium^[250]). Cette tendance se retrouve également au niveau du IpCOHP calculé, qui, sans être une énergie de liaison ou de cohésion, donne une indication de la force d'interaction. Pour le cluster de ruthénium, le IpCOHP est calculé à $46.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ alors qu'il est de $65.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour Re_{55} , confirmant une interaction plus forte dans le cas du cluster de rhénium. La disponibilité d'états liants en surface du cluster Re_{55} pouvant accueillir de nouveaux électrons sans déstabiliser le cluster en peuplant des états antiliants permet d'envisager la possibilité d'adsorption d'espèces en plus grande quantité à la surface de celui-ci.

Alliage et structures cœur-coquille. Les structures cœur-coquille sont caractérisées par la ségrégation des espèces métalliques les constituant, sous forme d'un cluster interne formé d'un seul métal englobé par une enveloppe externe d'un autre métal. Contrairement aux alliages, pour lesquels les phases métalliques sont mélangées, les deux métaux sont très séparés spatialement et la possibilité de discriminer les interactions étudiées en fonction de la position des atomes se révèle ici naturelle. Trois structures constituées d'un mélange de ruthénium et de rhénium ont été étudiées : il s'agit de deux clusters cœur-coquille $\text{Re}_{44}\text{Ru}_{11}$ (figure 4.13d : cœur ruthénium, coquille rhénium) et $\text{Ru}_{44}\text{Re}_{11}$ (figure 4.14d : cœur rhénium, coquille ruthénium), ainsi que d'un alliage composé de 50% de rhénium et 50% de ruthénium Ru_{28}Re (figure 4.15g). La figure 4.13a représente la pDOS calculée sur les atomes de ruthénium dans $\text{Re}_{44}\text{Ru}_{11}$ (en noir) et sa décomposition en fonction de la contribution des orbitales 4d (en violet), 5p (en orange) et 5s (en rouge). La figure 4.13b représente celle calculée sur les atomes de rhénium, cette fois décomposée en contributions des orbitales 5d, 6p, 6s. La ligne pointillée représente la pDOS totale du cluster. La même représentation est utilisée pour la DOS des clusters $\text{Ru}_{44}\text{Re}_{11}$ (figures 4.14a et 4.14b) et $\text{Ru}_{28}\text{Re}_{27}$ (figures 4.15a et 4.15b). En ce qui concerne le COHP, celui des clusters cœur-coquille est tracé sur les figures 4.13c et 4.14c et se décompose en interactions Ru-Ru, Re-Re qui sont alternativement les interactions cœur-cœur et surface-surface, et en interactions Ru-Re qui sont les interactions cœur-surface. Pour l'alliage, la décomposition des interactions est plus complexe dans la mesure où il n'y a pas de ségrégation des espèces métalliques. La figure 4.15c représente alors les interactions totales Ru-Ru, Re-Re et Ru-Re, et chacune de celles-ci est décomposée en cœur-cœur, surface-surface et cœur-surface sur les tracés 4.15d, 4.15e et 4.15f.

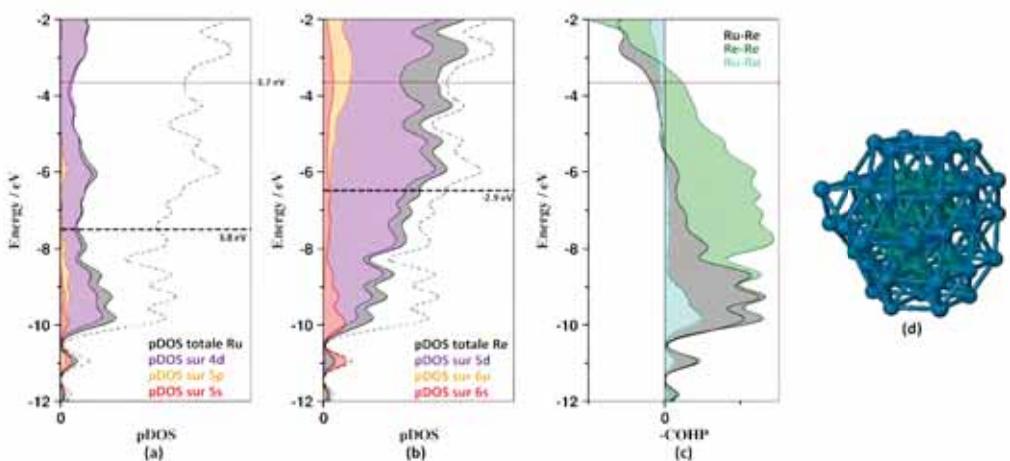


FIGURE 4.13: (a) Densité d'états de $\text{Re}_{44}\text{Ru}_{11}$ projetée sur les orbitales 4p, 5s, 4d, 5p de Ru et (b) 5p, 6s, 5d, 6p de Re. (c) COHP de $\text{Re}_{44}\text{Ru}_{11}$ moyené par type d'interaction. La ligne en pointillés représente la pDOS totale. (d) Géométrie optimisée par DFT de $\text{Re}_{44}\text{Ru}_{11}$ cœur-coquille. Le niveau de Fermi est représenté en marron et la valeur du d-band center par rapport au niveau de Fermi associé à chaque métal en pointillé noir.

Comme attendu, la DOS de $\text{Re}_{44}\text{Ru}_{11}$ (figures 4.13a et 4.13b) provient majoritairement de celle projetée sur les 44 atomes de rhénium de surface, en effet, les profils présentés n'étant pas pondérés par le nombre d'atomes par type, il est naturel que le type d'atome présent en plus grande quantité influe le plus sur la forme de la DOS. Le détail de la DOS sur les atomes du ruthénium et sur les

atomes de rhénium est similaire à celui obtenu sur le cluster mono-métallique, à savoir dominé par les états de type (n-1)d, avec une proportion relativement importante d'états 6p pour les atomes de rhénium. Les interactions Re-Re, de surface, sont ici aussi clairement liantes, même au-dessus du niveau de Fermi. Les interactions de cœur entre atomes de ruthénium sont liantes autour de -9 eV puis décroissent en intensité pour devenir légèrement liantes et même antiliantes au-dessus de -5 eV. Il en va de même pour les interactions cœur-surface Ru-Re qui deviennent antiliantes au-dessus de -5.5 eV. Le profil est sensiblement différent dans le cas de Ru₄₄Re₁₁ (figure 4.14). Ici les atomes de ruthénium sont plus nombreux et la pDOS totale hérite donc des caractéristiques de celle projetée sur les atomes de ruthénium. Seuls les états à -12 eV sont totalement localisés sur le rhénium, le ruthénium ne présentant pas de DOS dans cette zone. Le profil COHP ressemble lui aussi à celui du ruthénium, même si les interactions entre atomes de rhénium de cœur, en sous-nombre, gardent encore leur caractère non liant au-dessus du niveau de Fermi.

La disponibilité d'états liants au-dessus du niveau de Fermi dans le cas de Re₄₄Ru₁₁ permet de penser qu'il serait facile d'adsorber des ligands organiques à sa surface. Mais cela peut aussi laisser à penser qu'il serait possible d'augmenter le nombre d'atomes de rhénium de surface, en modifiant celle-ci par ajout de nouveaux atomes métalliques. Dans une moindre mesure, la présence d'états quasiment non liants pour les interactions Re-Re de cœur dans le cas Ru₄₄Re₁₁ permet d'envisager une structure pour laquelle le nombre d'atomes de rhénium de cœur serait plus grand, avec, par exemple, des atomes surnuméraires qui pourraient affleurer à la surface, même si cette modification géométrique serait probablement moins facilement réalisable que celle proposée dans le cas de Re₄₄Ru₁₁. Dans les deux cas, la méthode pDOS/pCOHP servirait alors d'outil pour déterminer la stoechiométrie optimale de structures cœur-coquille à partir de leur structure électronique. On peut, par exemple, supposer qu'un composé à 85 % de rhénium et 25 % de ruthénium (contre les 80 % Re et 20 % Ru de Re₄₄Ru) serait stable.

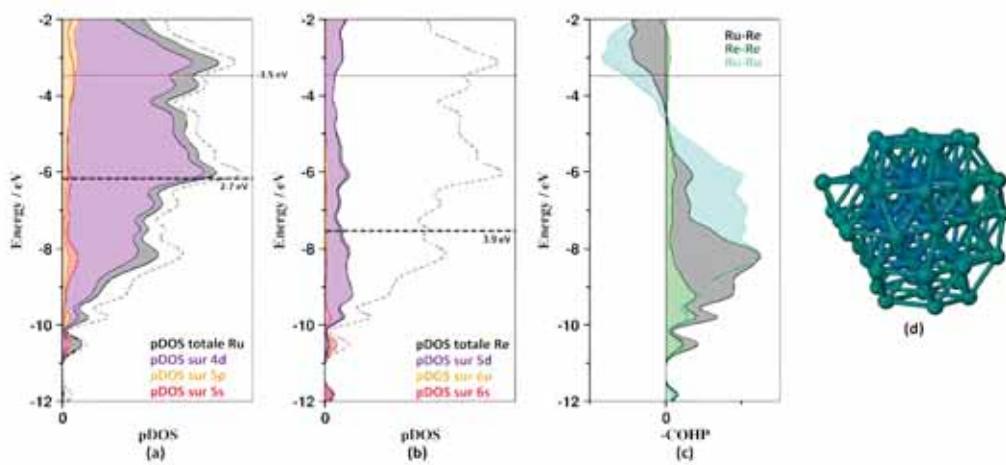


FIGURE 4.14: (a) Densité d'états de Ru₄₄Re₁₁ projetée sur les orbitales 4p, 5s, 4d, 5p de Ru et 5p, 6s, 5d, 6p de Re. La ligne en pointillés représente la pDOS totale. (b) pDOS totale de Ru₄₄Re₁₁. (c) COHP de Ru₄₄Re₁₁ moyenné par type d'interaction. (d) Géométrie optimisée par DFT de Ru₄₄Re₁₁ cœur-coquille. Le niveau de Fermi est représenté en marron et la valeur du d-band center par rapport au niveau de Fermi associé à chaque métal en pointillé noir.

Cela s'étend au cas de l'alliage pour lequel la DOS totale vient à parts égales de celle projetée

sur le rhénium ou sur le ruthénium (figures 4.15a et 4.15b) qui gardent les mêmes caractéristiques que pour le cluster mono-métallique associé. Le profil COHP global des interactions Ru-Re, Re-Re et Ru-Ru (figure 4.15c) permet d'établir que les interactions les plus fortes sont entre les atomes de rhénium et de ruthénium et non pas au sein d'une même espèce métallique. Il y a 46 interactions Ru-Ru, 46 Re-Re et 123 Ru-Re. Les interactions Ru-Ru et Re-Re sont semblables à celles rencontrées précédemment, c'est-à-dire antiliantes sous le niveau de Fermi pour le ruthénium et liantes même au-delà de celui-ci pour le rhénium. Les liaisons Ru-Re sont un intermédiaire entre les deux, dans la mesure où elles deviennent antiliantes avant le niveau de Fermi, mais à une énergie plus élevée que les Ru-Ru (-4.2 eV contre -5 eV). Le détail de ces interactions en fonction du positionnement de l'atome au cœur ou en surface du cluster confirme ces tendances pour tous les types d'interactions à considérer. Le calcul de l'énergie de mélange^[251-253] E_{mix} (équation 4.1) couplée à l'analyse de la structure électronique permettrait alors d'étudier la stoechiométrie des alliages pour déterminer celle qui serait idéale.

$$E_{mix} = \left(E^{AB} - \frac{E^A N^A}{N} - \frac{E^B N^B}{N} \right) / N \quad (4.1)$$

où E^{AB} est l'énergie de l'alliage, E^A (E^B) l'énergie de la nanoparticule ayant la même morphologie que l'alliage mais étant seulement constitué d'atomes A (B), N le nombre total d'atomes et N_A (N_B) le nombre d'atomes A (B) dans l'alliage. Ici on a $E_{mix} = -1.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$, dans l'ordre de grandeur trouvé pour d'autres alliages métalliques, par exemple de type $\text{Au}_{1-x}\text{Cu}_x$ pour lesquels une énergie de mélange optimale de $-1.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ est obtenue pour un rapport Au/Cu de 0.63^[251].

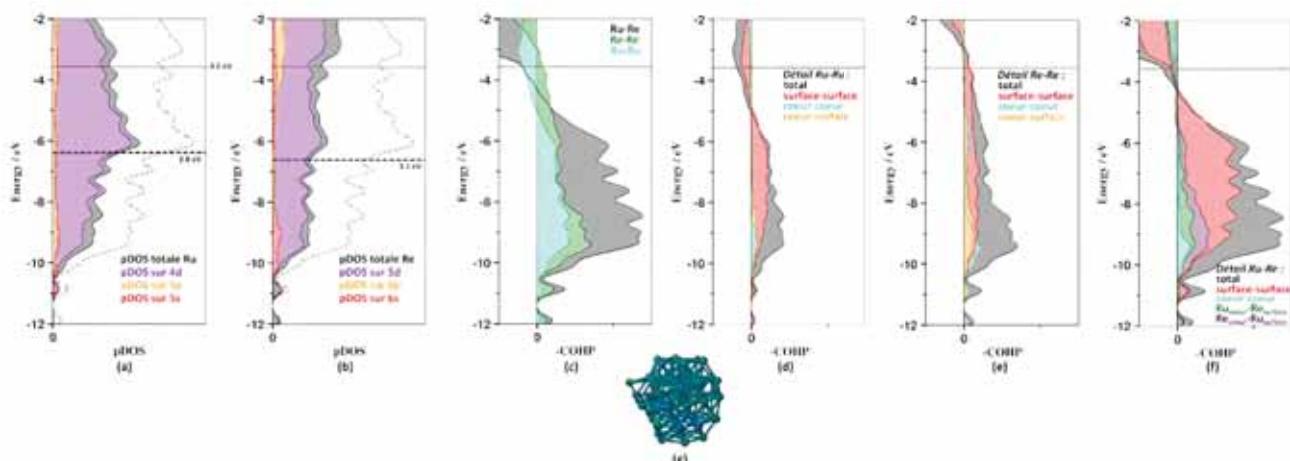


FIGURE 4.15: (a) Densité d'états de $\text{Ru}_{28}\text{Re}_{27}$ projetée sur les orbitales 4p, 5s, 4d, 5p de Ru et (b) 5p, 6s, 5d, 6p de Re. La ligne en pointillés représente la pDOS totale. (c) COHP de $\text{Ru}_{28}\text{Re}_{27}$ moyené par type d'interaction et détails de ces interactions pour (d) Ru-Ru ; (e) Re-Re et (f) Ru-Re. (g) Géométrie optimisée par DFT de $\text{Ru}_{28}\text{Re}_{27}$. Le niveau de Fermi est représenté en marron et la valeur du d-band center par rapport au niveau de Fermi associé à chaque métal en pointillé noir.

4.3 d-band center de clusters métalliques

4.3.1 Influence du cœur métallique

Comme expliqué dans la section 2.2.2, le d-band center dépend de la densité d'états, projetée sur chaque atome. De ce fait, la valeur du d-band center dépendra non seulement de la morphologie du système étudié, mais également de la nature du métal considéré. La figure 4.16 représente des cartographies colorées reproduisant les valeurs de d-band center obtenues pour les différents sites de surface de nanoparticules hcp de 55 atomes Ru₅₅ (a), Re₅₅ (b), Co₅₅ (c). Elles ont été calculées à l'aide du d-band center par site introduit par la référence 99 et prennent donc en compte les possibilités de coordination de type η , μ , μ_3 et μ_4 . Pour chaque métal, la référence, en blanc, a été posée comme la valeur de d-band center obtenue pour la surface compacte hcp (001), à savoir $\varepsilon_d = -2.54$ eV pour le ruthénium, $\varepsilon_d = -2.20$ eV pour le rhénium et $\varepsilon_d = -1.88$ eV pour le cobalt. On rappelle que, pour ce type de représentation, cela implique qu'un site en rouge aura une valeur de ε_d plus grande que la surface et sera donc plus à même d'adsorber fortement d'éventuels ligands alors qu'un site bleu aura un d-band center plus faible, supposant des énergies d'adsorption moins importantes. Cette tendance est d'autant plus affirmée que l'intensité de la couleur est forte.

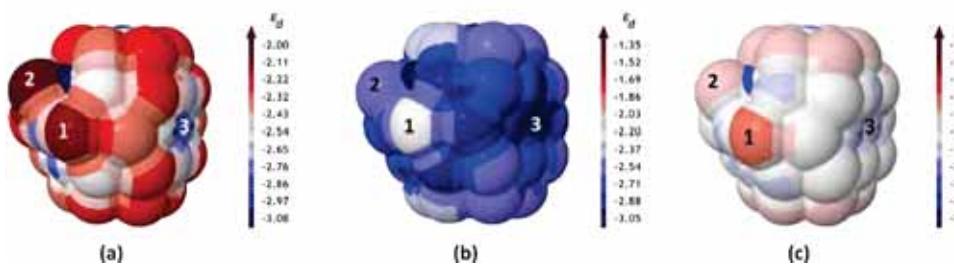


FIGURE 4.16: Valeurs du d-band center ε_d , en eV, pour (a) Ru₅₅hcp, (b) Re₅₅hcp et (c) Co₅₅hcp. Dans chaque cas, la référence, en blanc, correspond au ε_d calculé pour la surface hcp (001).

Les trois nanoparticules considérées, bien que morphologiquement identiques, aux relaxations de distances interatomiques près, n'ont pas du tout la même cartographie de d-band center. En effet, celle de la nanoparticule de ruthénium est majoritairement rouge, avec des sites particulièrement intenses, alors que celle du rhénium est entièrement bleue, avec également des sites intenses, qui diffèrent de ceux mis en valeur pour le ruthénium. La cartographie du cobalt est, quant à elle, caractérisée par des tons pastels, avec des valeurs de ε_d présentant peu de variation par rapport à celle de la surface (001). Cela permet de mettre en évidence des modifications locales dans la structure électronique de la nanoparticule, sans modification géométrique, en fonction de la nature du métal. En particulier, le site de coordination η , noté 1, est celui pour lequel la valeur de ε_d est la plus grande pour le rhénium ($\varepsilon_d(1) = -2.20$ eV) et le cobalt ($\varepsilon_d(1) = -1.66$ eV). Dans le cas du ruthénium, bien que $\varepsilon_d(1) = -2.11$ eV reste parmi les sites les plus intenses, la valeur de d-band center la plus élevée correspond à celle du site 2, $\varepsilon_d(2) = -2.00$ eV. Cependant, ce site 1 qui est donc le, ou parmi les, site(s) ayant un d-band center des plus élevés ne présente pas le même écart par rapport à la surface (001) pour chaque métal. Pour le ruthénium, le site 1 est très intense et présente donc une forte différence en termes de d-band center par rapport à la surface (0.43 eV).

Ce n'est absolument pas le cas pour le rhénium, comme le montre la coloration blanche du site 1, puisque son d-band center est égal à celui de la surface. Pour le cobalt, il y a une différence, mais elle est moindre que dans le cas du ruthénium (0.22 eV). Ainsi, si ce site est un site pour lequel la valeur du d-band center est des plus élevées, la nature du métal influe sur la variation de celui-ci par rapport à la surface, modérant les différences selon le métal considéré. Le site 2 est un autre exemple d'influence de la nature du métal. Si pour le ruthénium c'est le site pour lequel ε_d est le plus grand (-2.00 eV), ce n'est pas le cas pour le cobalt (-1.77 eV) et ce site a même une valeur de d-band center inférieure à celle de la surface (-2.54 eV) dans le cas du rhénium. Cependant, cet index met également en évidence une similitude dans la structure électronique de cette nanoparticule pour les trois métaux, le site 3, qui, tant pour le ruthénium que le rhénium et le cobalt est coloré de bleu, avec deux points de bleu intense, mettant en évidence une zone de ε_d faible.

4.3.2 Relation avec les énergies d'adsorption

L'utilisation du d-band center, dans sa forme initiale^[94,95,100] ou avec ses extensions^[99], comme index prédictif des énergies d'adsorption est répandue. Le paragraphe suivant reprend l'exemple de la référence 99 pour mettre en relation les énergies d'adsorption de H et CO sur Ru₅₅MD et ceux qui lui succèdent appliquent le même modèle pour l'adsorption de H et CO à la surface de Ru₅₅hcp et Re₅₅hcp.

Ru₅₅MD. La comparaison entre énergies d'adsorption de l'hydrogène ou du monoxyde de carbone et les valeurs de ε_d dans le cas de Ru₅₅MD est donnée sur la figure 4.17. Les énergies d'adsorption de H (en noir) et de CO (en violet) y sont reportées en fonction de la valeur calculée du d-band center et les droites obtenues par régressions linéaires associées aux deux jeux de données sont tracées. La valeur du coefficient de régression r , qui traduit la qualité de celle-ci, est également indiquée.

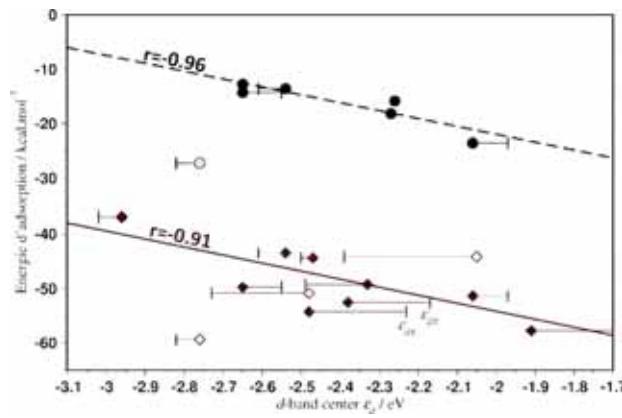


FIGURE 4.17: Evolution de l'énergie d'adsorption de H (en noir) et CO (en violet) en fonction de ε_d sur Ru₅₅MD. Le tracé des droites obtenues par régression linéaire ainsi que le coefficient de régression r sont indiqués dans chaque cas. Les points grisés sont exclus de la régression.

Pour l'hydrogène, $r = -0.96$ et pour CO $r = -0.91$ mettant en évidence une très bonne corrélation entre énergies d'adsorption et d-band center dans le cas étudié ici. Il faut cependant préciser que cette corrélation a été obtenue en excluant les points correspondants à des états de

transitions et en décomposant les interactions pour ne garder que la contribution π du d-band center (indiquée par $\varepsilon_{d\pi}$ sur le tracé) dans les cas où celles-ci était prééminente dans la coordination.

Ru₅₅hcp. Ce même tracé pour le cas de ligands adsorbés à la surface de Ru₅₅hcp est beaucoup moins concluant. En effet, ici les coefficients de régression ne sont que de -0.84 pour l'hydrogène et -0.55 pour le monoxyde de carbone, valeur acceptable pour H, mais insatisfaisante pour CO, et ce, même en excluant les points grisés, qui correspondent soit à des états de transition soit à des minima locaux associés à des géométries pour lesquelles un autre mode d'adsorption sur le même site est plus stable. On peut cependant noter qu'ici les pentes des droites obtenues sont faibles, conséquence d'une variation d'énergie d'adsorption faible sur l'ensemble des sites considérés, et ce tant pour l'hydrogène que pour le monoxyde de carbone. En effet, la variation d'énergie d'adsorption pour CO est d'une dizaine de kcal.mol⁻¹ et elle est de quelques kcal.mol⁻¹ pour l'hydrogène. Le modèle du d-band center par site n'est alors peut-être pas assez sensible pour décrire des variations d'énergies d'adsorption aussi restreintes. De plus, dans le cas de Ru₅₅MD, une analyse poussée sur la séparation des contributions des orbitales d_σ , d_π , d_δ au d-band center total a été réalisée, permettant d'attribuer à chaque structure une valeur de d-band center correspondant aux orbitales réellement impliquées dans la donation/rétro-donation constituant la liaison M-CO, et non pas une valeur de d-band center moyen. Cette analyse, plus précise mais plus coûteuse, que celle basée sur un d-band center brut, contribue à améliorer la corrélation entre énergies d'adsorption et ε_d et permettrait probablement ici aussi d'obtenir une meilleure corrélation dans le cas du CO.

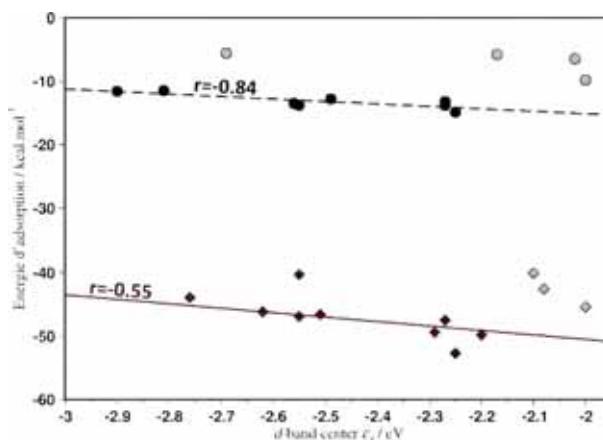


FIGURE 4.18: Evolution de l'énergie d'adsorption de H (en noir) et CO (en violet) en fonction de ε_d sur Ru₅₅hcp. Le tracé des droites obtenues par régression linéaire ainsi que le coefficient de régression r sont indiqués dans chaque cas. Les points grisés sont exclus de la régression.

Re₅₅hcp. Ce problème ne se pose pas pour l'adsorption de H et CO sur Re₅₅hcp et l'aspect visuel des tracés obtenus sur la figure 4.19 dénote d'une plus grande gamme d'énergies d'adsorption, donnant une pente plus importante aux lignes de régression. De plus, en appliquant les critères d'exclusion mentionnés précédemment, les coefficients obtenus sont de -0.95 (pour H) et -0.91 (pour CO), traduisant une corrélation entre énergies d'adsorption et ε_d aussi bonne que dans le cas de Ru₅₅MD.

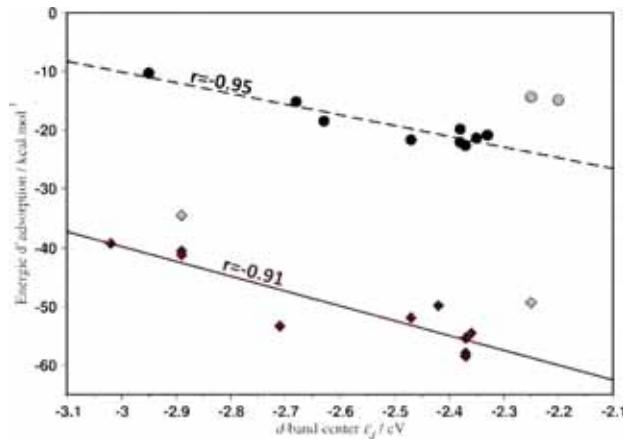


FIGURE 4.19: Evolution de l'énergie d'adsorption de H (en noir) et CO (en violet) en fonction de ε_d sur Re₅₅hcp. Le tracé des droites obtenues par régression linéaire ainsi que le coefficient de régression r sont indiqués dans chaque cas. Les points grisés sont exclus de la régression.

Cela confirme qu'il y a une relation directe entre énergies d'adsorption et d-band center, dans la limite où les variations d'énergies d'adsorption sont assez importantes pour pouvoir établir une corrélation de qualité entre ces deux grandeurs. Il est donc théoriquement possible d'extrapoler à partir d'une valeur connue d'énergie d'adsorption et de valeurs connues de ε_d afin d'obtenir une prédiction raisonnable de l'énergie d'adsorption attendue sur un site en fonction de son d-band center.

4.4 Nombre de coordination vs d-band center pour la corrélation avec les énergies d'adsorption

4.4.1 Ru₅₅MD

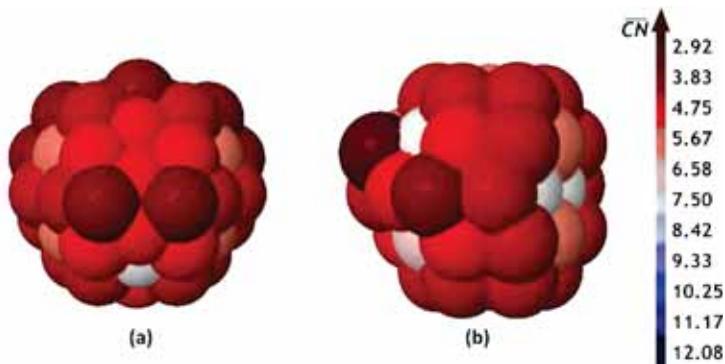


FIGURE 4.20: Cartographie du nombre de coordination généralisé pour une nanoparticule (a) M₅₅MD, ici de ruthénium et (b) M₅₅hcp, ici de rhénium.

Un calcul de nombre de coordination généralisé a été effectué sur Ru₅₅MD (figure 4.20a). La référence choisie est identique à celle d'une surface hcp (001), $\overline{CN} = 7.50$ bien que cette nanoparticule soit moins compacte qu'un empilement fcc ou hcp. Comme attendu, les atomes de surfaces, seuls

visibles sur cette représentation sont au moins aussi peu coordonnés que ceux de la surface (001), se traduisant par une cartographie rouge avec de rares atomes blancs. La nanoparticule Ru₅₅MD a notamment été étudiée pour l'adsorption d'hydrogène et de monoxyde de carbone^[99]. L'analyse détaillée des modes et énergies d'adsorption associés sera explicitée dans la section 5.1, mais une première corrélation avec le d-band center et le nombre de coordination généralisé peut être faite. Celles-ci sont représentées sur la figure 4.21a pour le d-band center et 4.21b pour le nombre de coordination généralisé.

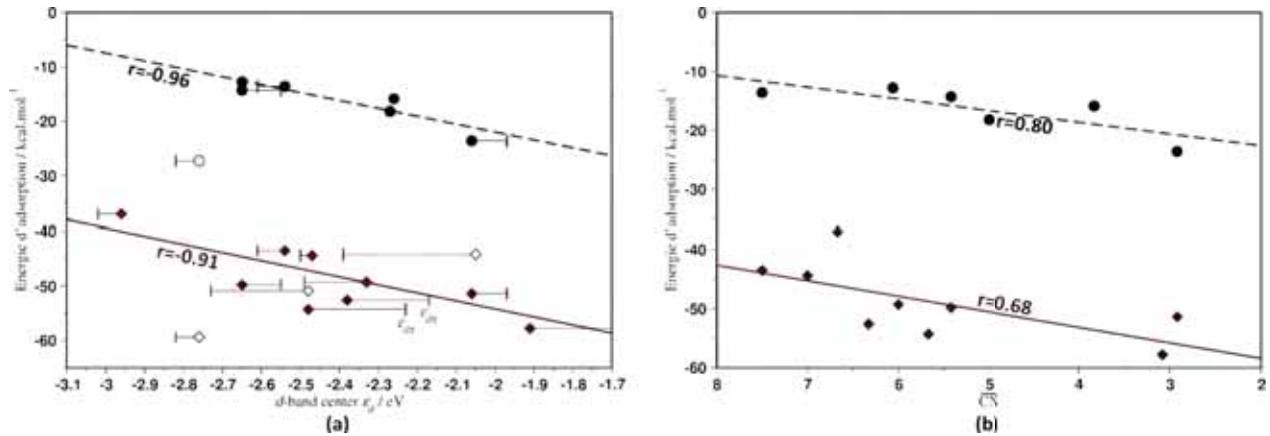


FIGURE 4.21: Corrélation entre (a) le d-band center ε_d et (b) le nombre de coordination généralisé et les énergies d'adsorption pour l'adsorption de H (en noir) et de CO (en violet) sur Ru₅₅MD. Le tracé en trait plein correspond à la meilleure corrélation linéaire obtenue et le coefficient de régression r associé est donné. Les points grisés sont exclus de la régression.

Les énergies d'adsorption de l'hydrogène obtenues sur les différents sites de la nanoparticule sont représentées en noir et sont respectivement associées à la valeur de ε_d ou de \overline{CN} du site d'adsorption correspondant. Pour le d-band center, le coefficient de régression linéaire est excellent avec une valeur de $r = -0.96$. En revanche, la corrélation avec les valeurs du nombre de coordination généralisé est moins bonne, avec seulement $r = 0.80$. Il en va de même pour l'adsorption de CO (en violet). Pour le d-band center, le coefficient de régression est de -0.91 en considérant les marges d'erreurs. Si la valeur de -0.91 dénote d'une bonne corrélation entre énergies d'adsorption et ε_d , il est nécessaire de prendre en compte ces marges d'erreur pour l'obtenir, la valeur brute étant de -0.79, valeur moins satisfaisante. Elle reste cependant meilleure que celle obtenue pour le nombre de coordination généralisé, pour lequel $r = 0.68$ seulement. On peut par ailleurs noter que l'énergie d'adsorption de CO la plus faible, à -36 kcal.mol⁻¹, est associée à la valeur de ε_d la plus faible ($\varepsilon_d = -2.96$ eV) alors que ce n'est pas le cas du nombre de coordination correspondant, avec une valeur de 7.60, mettant en évidence une inversion dans l'ordre croissant de l'index utilisé en passant du d-band center au nombre de coordination généralisé. Il est clair, dans cet exemple là, que la meilleure corrélation est obtenue pour le modèle du d-band center.

4.4.2 Re₅₅hcp

Pour le Re₅₅hcp, la cartographie du nombre de coordination généralisé obtenue est reproduite sur la figure 4.20b. La référence est la même que précédemment, c'est-à-dire $\overline{CN} = 7.50$ pour la

surface hcp (001). Ici encore, tous les sites de surface sont soit moins, soit autant coordonnés que les atomes de cette surface, d'où des sites dans les différents tons de rouge, mais il y a plus d'atomes ayant un \overline{CN} égal à ceux de hcp (001) que pour Ru_{55}MD , causant l'émergence de plus de sites blancs, à mettre en relation avec la plus grande compacité de ce cluster par rapport à celui de type MD. Le tracé de l'énergie d'adsorption de H et CO en fonction de la valeur de ε_d , identique à celui de la figure 4.19, est reproduit sur la figure 4.22a pour être comparé à celui en fonction du nombre de coordination généralisé (figure 4.22b). La corrélation entre énergies d'adsorption et d-band center est excellente, avec $r = -0.95$ pour l'hydrogène et $r = -0.91$ pour le monoxyde de carbone. En revanche, le nombre de coordination généralisé, s'il mène à une corrélation correcte pour l'adsorption de l'hydrogène avec un coefficient de régression de 0.90, échoue à décrire correctement l'adsorption de CO sur ce système, avec une coefficient de régression linéaire égal à -0.76, en excluant les mêmes points que ceux qui n'ont pas été considérés dans la régression pour le d-band center (voir section 4.3.2).

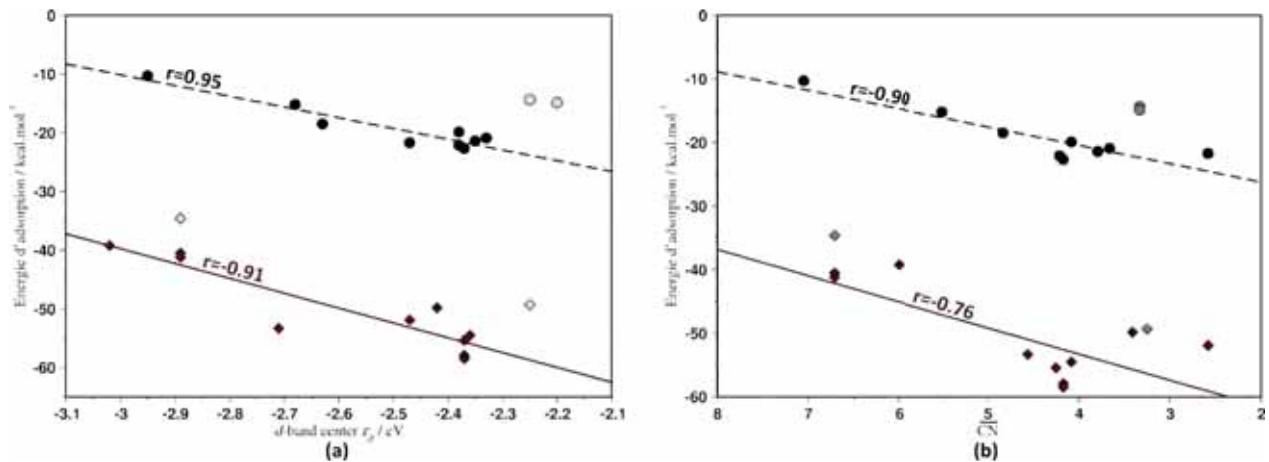


FIGURE 4.22: Corrélation entre (a) le d-band center ε_d et (b) le nombre de coordination généralisé et les énergies d'adsorption pour l'adsorption de H (en noir) et CO (en violet) sur Re_{55}hcp . Le tracé en trait plein correspond à la meilleure corrélation linéaire obtenue et le coefficient de régression r associé est donné. Les points grisés sont exclus de la régression.

4.4.3 Ru_{55}hcp

La cartographie du nombre de coordination généralisé étant la même pour une morphologie donnée quel que soit le métal considéré, celle obtenue pour Ru_{55}hcp est identique à celle donnée sur la figure 4.20b. La comparaison entre d-band center et nombre de coordination est donnée par la figure 4.23. La corrélation avec l'énergie d'adsorption de l'hydrogène est moins bonne que précédemment avec un coefficient de régression de -0.84 pour ε_d et 0.75 pour \overline{CN} . Pour l'adsorption de CO, la corrélation est mauvaise dans les deux cas, avec respectivement $r = 0.55$ et $r = 0.52$. On peut dire ici que le nombre de coordination et le d-band center moyen sur l'ensemble les orbitales d'échouent tous deux à décrire correctement l'adsorption de CO sur Ru_{55}hcp . Une explication peut être l'absence de prise en compte de la directionnalité de l'adsorption de CO dans le nombre de coordination et dans le d-band center brut, problème auquel la décomposition du d-band center en

$\varepsilon_{d\sigma}$, $\varepsilon_{d\pi}$ et $\varepsilon_{d\delta}$ pourrait remédier.

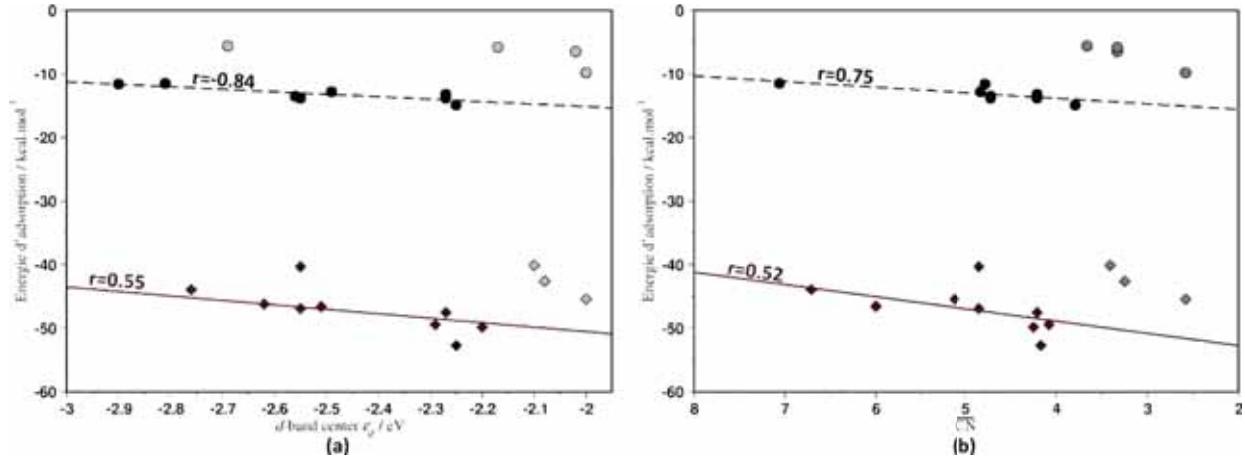


FIGURE 4.23: Corrélation entre (a) le d-band center ε_d et (b) le nombre de coordination généralisé et les énergies d'adsorption pour l'adsorption de H (en noir) et de CO (en violet) sur Ru₅₅hcp. Le tracé en trait plein correspond à la meilleure corrélation linéaire obtenue et le coefficient de régression r associé est donné. Les points grisés sont exclus de la régression.

Le nombre de coordination généralisé est un index qui donne de bons résultats pour des structures régulières comme des surfaces, ou même des nanoparticules ne présentant pas de défauts surfaciques, et c'est surtout un outil intuitif, ne nécessitant pas de ressources computationnelles pour établir des tendances d'énergies d'adsorption. Cependant, il est plus difficile d'obtenir une corrélation pour des nanoparticules moins homogènes, telles que celles étudiées ici, rendant nécessaire l'utilisation de descripteurs électroniques tels que le d-band center pour améliorer la corrélation entre index étudié et énergie d'adsorption. De plus, le d-band center permet de différencier entre interactions σ , π et δ entre orbitales d du métal et orbitales du ligand, discrimination qui s'avère nécessaire pour obtenir une bonne corrélation avec l'énergie d'adsorption dans le cas de l'adsorption de CO sur les nanoparticules de ruthénium, ce qui n'est pas le cas du nombre de coordination généralisé.

4.5 Perspectives

La liste ci-après reprend les questions, techniques ou scientifiques, soulevées par l'utilisation des méthodes présentées dans ce chapitre et à prendre en compte pour de futures études :

- Utilisation systématique du pDOS/pCOHP pour l'analyse de la liaison chimique pour des nanoparticules.
- Etude des propriétés électroniques des alliages en lien avec leur stœchiométrie *via* pDOS/pCOHP et énergies de mélange.
- Décomposition du d-band center en interactions σ , π et δ pour améliorer la corrélation entre d-band center et énergie d'adsorption.
- Automatisation de l'extraction des informations issues de LOBSTER.

4.6 Conclusion de chapitre

La structure électronique des clusters métalliques est l'objet de ce chapitre. Dans un premier temps à petite échelle, avec l'évocation des nombres magiques électroniques et morphologiques, qui permettent d'expliquer la grande stabilité de clusters composés d'un certain nombre d'atomes ainsi que certaines de leurs propriétés particulières. La deuxième section explicite le lien entre pDOS/COHP et orbitales moléculaires sur l'exemple d'une molécule, CO, puis sur un petit complexe métallique, mettant en évidence l'utilité de la méthode pDOS/COHP pour interpréter la liaison chimique dans des composés de type cluster. Ainsi, elle est appliquée à des exemples de clusters monométalliques de ruthénium et de rhénium, ainsi qu'à un alliage et à des structures cœur-coquille, dans le but de sonder l'évolution de la force et de la nature de la liaison chimique en fonction du métal considéré ou de la proportion relative de chaque métal dans le cas des nanoparticules bimétalliques. La plus grande différence entre ruthénium et rhénium est que ce dernier présente des états liants disponibles au-dessus du niveau de Fermi, contrairement au cluster de ruthénium pour lequel les états en dessous du niveau de Fermi sont déjà antiliants. Cela se traduit par une énergie de cohésion plus forte pour le cluster de rhénium et laisse présager des propriétés d'adsorption différentes entre les deux métaux.

Le descripteur électronique qu'est le d-band center est par la suite appliqué à trois clusters morphologiquement identiques (Ru₅₅hcp, Re₅₅hcp, Co₅₅hcp), mettant en évidence une signature électronique différente pour les trois métaux, malgré une géométrie semblable. Les cartographies colorées du d-band center sur ces trois nanoparticules peuvent être utilisées comme index de prédiction des sites d'adsorption préférentiels. La corrélation entre d-band center et énergie d'adsorption de l'hydrogène et du monoxyde de carbone sur Ru₅₅MD, Ru₅₅hcp et Re₅₅hcp est présentée par la suite, mettant en évidence une excellente corrélation pour le cas du rhénium, alors qu'il est nécessaire de considérer le modèle du d-band center étendu pour améliorer la corrélation dans le cas des clusters de ruthénium.

Ces modèles sont alors comparés avec celui du nombre de coordination généralisé. Celui-ci permet une bonne description de premier ordre, dans la mesure où il est peu coûteux à calculer et mène, dans certains cas, à des corrélations correctes avec l'énergie d'adsorption, mais dans les cas étudiés ici, le d-band center, même dans sa version locale, conduit à de meilleures corrélations.

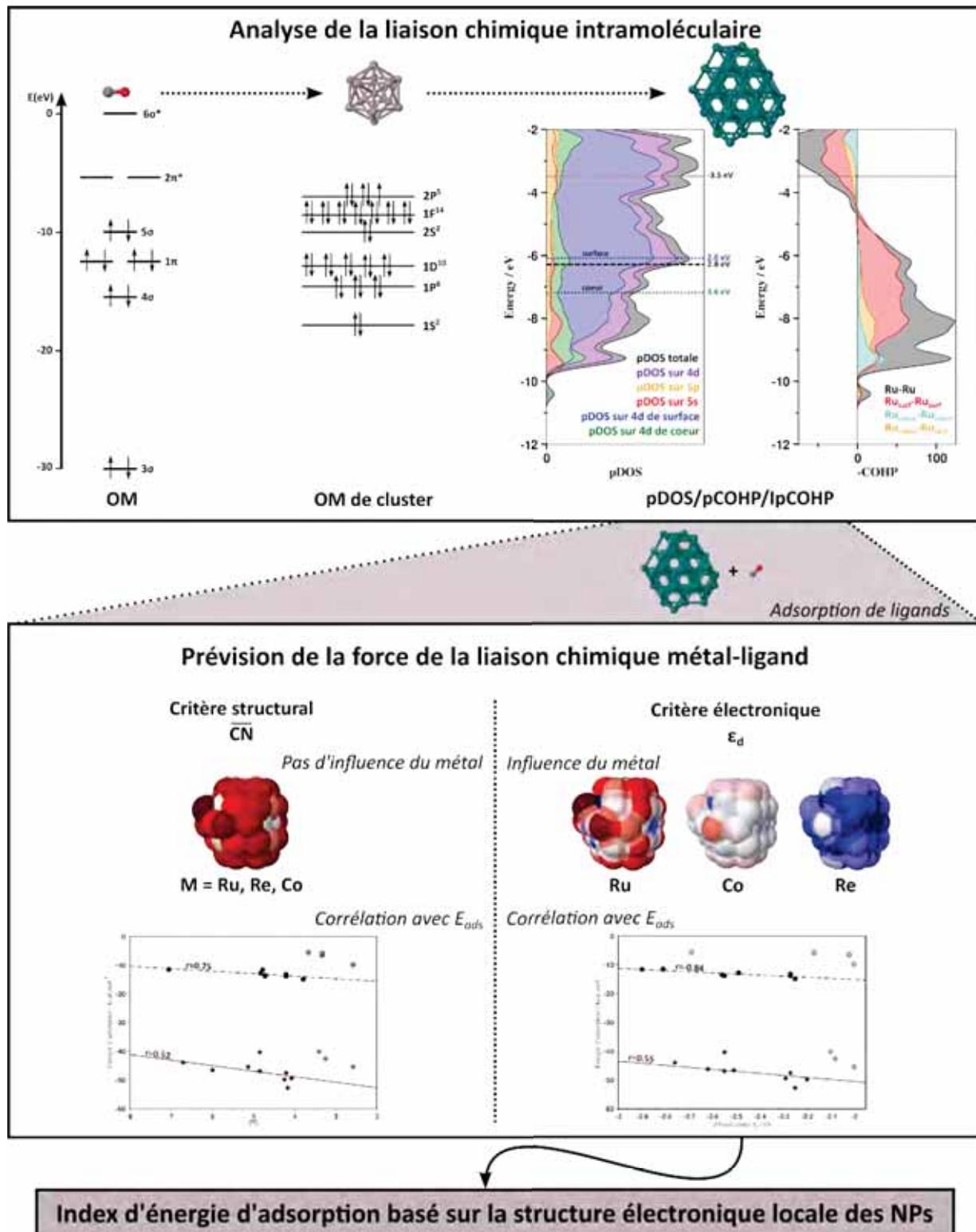


FIGURE 4.24: « Structure électronique de nanoparticules et relations avec leur chimie de surface », résumé graphique.

Coordination de ligands

Chapitre 5

Coordination de ligands

Une nanoparticule nue n'aura pas nécessairement les mêmes caractéristiques que cette même nanoparticule une fois couverte de divers ligands. De prime abord, l'adsorption d'espèces à la surface d'un catalyseur a pour effet de générer un encombrement stérique qui gênera l'approche et/ou l'adsorption d'autres espèces, causant la saturation de la surface exposée pour un taux de ligands adsorbés variable selon le métal et la morphologie considérée. De plus, dans le cas d'un système fini comme l'est une nanoparticule, le nombre d'électrons disponibles à partager avec les espèces s'adsorbant à la surface n'est pas infini et un grand nombre de ligands adsorbés implique une distribution électronique différente par rapport à la nanoparticule nue, influant ainsi sur la force et le mode d'adsorption. De plus, on sait que suivant les conditions de synthèse et les stabilisants utilisés, la morphologie des nanoparticules peut être différente (chapitre 1). Même si ces mécanismes ne sont pas bien compris, cela montre que les espèces de surface peuvent avoir un effet sur la morphologie du cœur métallique.

Les chapitres précédents s'intéressaient à l'étude du cœur métallique des nanoparticules, du point de vue de la morphologie (chapitre 3) ou des propriétés électroniques (chapitre 4). Celui-ci va porter sur l'adsorption de ligands à la surface de ce cœur métallique. Dans un premier temps, l'adsorption d'un seul ligand, nommément H₂ ou CO, est utilisée comme sonde pour mettre en évidence les sites préférentiels d'adsorption sur les différents clusters considérés. Cela permet aussi d'étudier l'influence de la forme et de la nature du cœur métallique sur l'adsorption du ligand. L'influence du taux de couverture pour chaque type de ligand est également mise en évidence. Dans une deuxième partie, l'influence de l'adsorption d'hydrogène sur la forme du cœur métallique d'une nanoparticule de ruthénium est étudiée en fonction de la pression et de la température auxquelles serait faite la synthèse de celle-ci. Une dernière section est consacrée à l'évolution de l'énergie d'adsorption de deux ligands différents, la 1,4-Bis(diphenylphosphino)butane (dppb) et l'isopropylamine, en fonction du taux d'hydrogénéation d'un catalyseur de ruthénium.

5.1 Adsorption d'une molécule de H₂ ou CO

La synthèse de nanoparticules par voie organométallique sous conditions douces se fait généralement sous pression de H₂ (3 bar) (section 1.2). Les atomes métalliques constituant la nanoparticule sont donc en présence d'atomes d'hydrogène et il est donc intéressant d'étudier, du point de vue

théorique, l'adsorption de dihydrogène à la surface de nanoparticules. Ainsi l'étude de l'adsorption dissociative de dihydrogène à la surface se révèle importante pour pouvoir décrire la composition de surface de la nanoparticule lors de la synthèse par voie organométallique, puis mise sous pression de H₂ et CO (1 : 1 bar) dans le contexte de la synthèse de Fischer-Tropsch (chapitre 6). De même, pour cette dernière étape, il convient d'étudier l'adsorption de CO à la surface de la nanoparticule. Ainsi, l'adsorption d'un seul hydrogène ou d'une seule molécule de CO à la surface de différentes nanoparticules est étudiée dans cette partie, afin de mettre en évidence l'influence de la morphologie de la nanoparticule ainsi que de la nature du métal sur celle-ci. L'adsorption de ces ligands est également utilisée pour sonder la force de l'adsorption à la surface de la nanoparticule et ainsi rechercher des sites d'adsorption préférentiels. Pour cela, les énergies et modes d'adsorption de H₂ et CO sur différents sites de la surface de différentes nanoparticules (Ru₅₅hcp, Re₅₅hcp, Co₅₅MD ainsi que Ru₅₅MD, Ru₅₅IC et Ru₁₄₇IC issues de la référence 99) sont recensés pour être comparés.

5.1.1 Influence de la forme du cœur métallique sur l'adsorption de H₂ et CO

Les nanoparticules peuvent avoir des morphologies variées et celles-ci influent sur leurs propriétés électroniques et donc sur la chimie dont elles peuvent faire l'objet. Ainsi, dans le cas de l'adsorption de H₂ et CO à la surface de petits clusters métalliques, la morphologie du cluster peut avoir une influence sur la force de l'adsorption des ligands et donc plus généralement sur les propriétés catalytiques de ce type de cluster. Les deux clusters présentés dans la section 3.5 ont été étudiés dans le cas du ruthénium pour l'adsorption de H₂ et CO. Les résultats présentés ici sur le cluster Ru₅₅MD proviendront de la référence 99 dont une partie porte sur la mise en évidence de la relation entre énergie d'adsorption de H₂ et CO à la surface de Ru₅₅MD et propriétés électroniques de ce cluster. Les résultats de cette même publication pour Ru₅₅IC et Ru₁₄₇IC seront également considérés pour mettre en évidence les effets de la forme du cœur métallique sur l'adsorption de H₂ et CO. Les clusters Ru₅₅hcp et Ru₅₅MD sont identiques aux modèles présentés dans la section 3.5 et les deux clusters icosaédriques sont des icosaèdres réguliers à respectivement trois et quatre couches, tels que décrits dans la section 3.1.1.

Adsorption dissociative de H₂. Pour le cluster Ru₅₅hcp, les énergies d'adsorption (équation 2.48) obtenues pour les différents isomères considérés sont listées dans le tableau 5.1 et les isomères sont représentés sur la figure 5.1. Une analyse détaillée des différents isomères sera proposée dans la section suivante, mais on peut cependant noter que les énergies d'adsorption varient entre -5.6 et -14.9 kcal.mol⁻¹ et que les coordinations les plus stables sont de type μ et μ_3 .

La figure 5.2 est une représentation graphique de l'énergie d'adsorption par hydrogène par site considéré sur le cluster Ru₅₅MD, adaptée d'après 99. Les zones blanches correspondent à des sites pour lesquels l'énergie d'adsorption est similaire à l'énergie calculée^[127] pour l'adsorption d'un atome d'hydrogène sur un site fcc de la surface de ruthénium (001) (-13.6 kcal.mol⁻¹), les zones bleu clair à ceux de l'ordre de grandeur des sites hcp et pontants sur cette même surface (-11.9 et -10.1 kcal.mol⁻¹) et les zones bleu foncé aux sites de coordination η (-3.3 kcal.mol⁻¹). Ainsi, plus un site tend vers le bleu foncé plus l'énergie d'adsorption associée sera faible et réciproquement plus un site sera coloré de rouge intense, plus il sera un site d'adsorption favorable. Les énergies

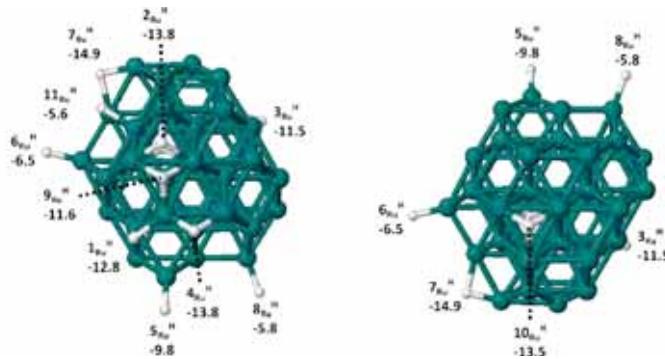


FIGURE 5.1: Sites d'adsorption de l'hydrogène étudiés sur Ru₅₅hcp, et énergie d'adsorption associée, en kcal.mol⁻¹. Chaque structure a été optimisée indépendamment.

d'adsorption varient dans ce cas entre -4.0 et -27.3 kcal.mol⁻¹, gamme significativement plus étendue que pour Ru₅₅hcp. Sur les facettes (001) les énergies d'adsorption pour les sites η , μ et μ_3 sont similaires à celles calculées sur la surface (001) et du même ordre de grandeur que celles obtenues sur Ru₅₅hcp. Cependant, plusieurs sites d'adsorption très forte, deux fois plus forte que sur la surface (001), apparaissent. Il s'agit du site en rouge foncé, proche de la lacune subsurfacique ainsi que des sommets mis en évidence sur la figure 3.56. Dans ces zones, l'énergie d'adsorption d'un atome d'hydrogène est de -27.3 et -23.6 kcal.mol⁻¹ respectivement. En comparaison, l'énergie d'adsorption la plus importante sur Ru₅₅hcp est de -14.9 kcal.mol⁻¹, ce qui, représenté sur une cartographie colorée semblable à celle de la figure 5.2, correspondrait à une zone à peine rosée, et à des tons de bleu et blanc pour le reste du cluster.

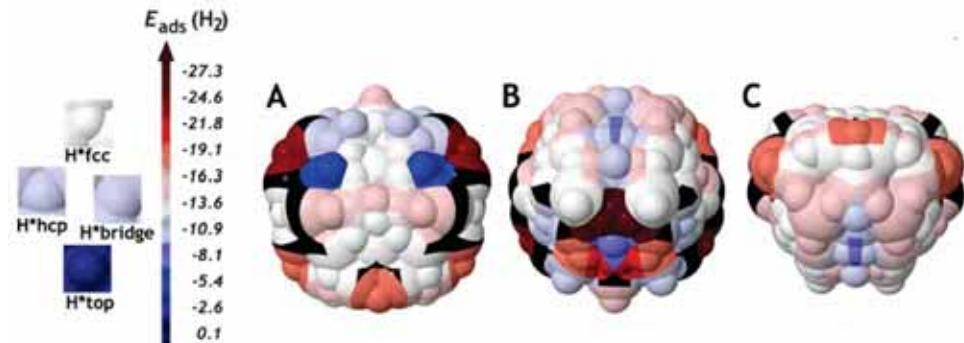


FIGURE 5.2: Sites d'adsorption de l'hydrogène sur Ru₅₅MD et énergie d'adsorption associée, en kcal.mol⁻¹. A, B et C sont différentes vues du cluster Ru₅₅MD. Figure adaptée d'après 99.

On constate alors l'effet de la forme du cœur métallique sur l'énergie d'adsorption dans la mesure où la présence de cette zone défectueuse dans le cluster Ru₅₅MD engendre la présence de zones où la force de l'adsorption d'hydrogène est doublée par rapport à ce que l'on peut observer sur la surface (001) ou sur le cluster Ru₅₅hcp. Cette propriété, due à la morphologie particulière du cluster Ru₅₅MD, est expliquée comme étant lié à une plasticité importante du site à cause de la lacune subsurfacique, qui permet un déplacement de 1.1 Å de l'atome de ruthénium sur lequel l'atome d'hydrogène s'adsorbe, entraînant une réorganisation électronique et une capacité d'adsorption accrue.

Adsorption de CO. Ce site, noté site **b'** sur la figure 5.3, s'impose comme site d'adsorption préférentielle pour tous les ligands étudiés dans l'article 99 (H, PH₃, CH₃ et CO) et en particulier pour H et CO dans le cas présent. En effet, l'adsorption de monoxyde de carbone sur le cluster Ru₅₅MD est associée à des énergies d'adsorption allant de -37.0 kcal.mol⁻¹ pour les moins stables jusqu'à -59.0 kcal.mol⁻¹ pour le site **b'**, voisin de la lacune. La figure 5.3 reproduit les énergies d'adsorption par site pour les différents ligands considérés, notamment H et CO pour les clusters Ru₅₅MD, Ru₅₅IC et Ru₁₄₇IC en fonction de la valeur du d-band center ε_d .

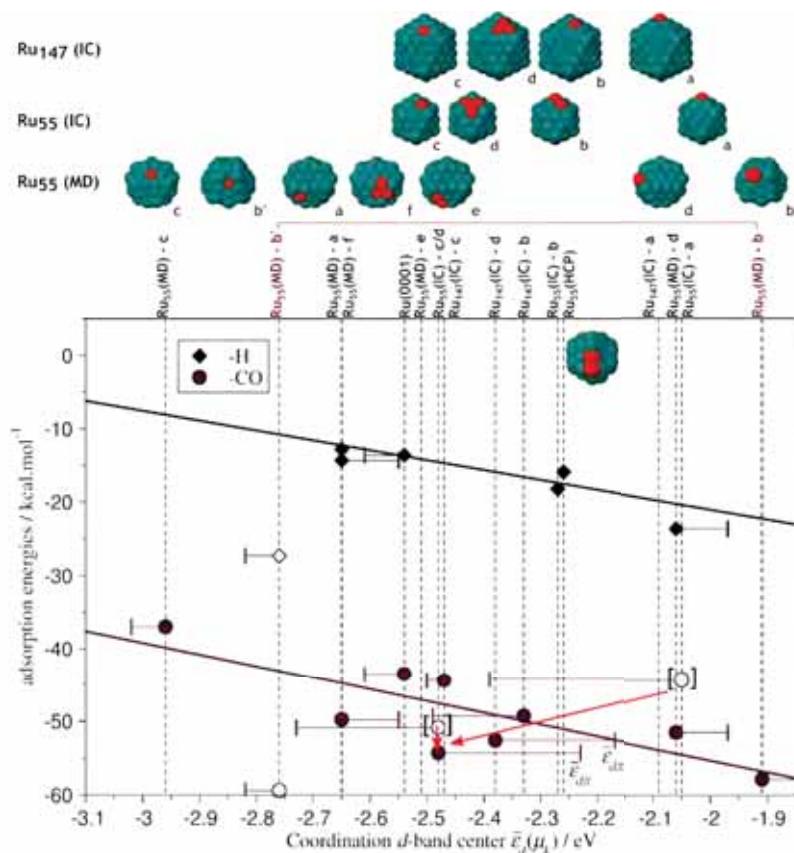


FIGURE 5.3: Sites d'adsorption de CO sur Ru₅₅MD, et énergie d'adsorption associée, en kcal.mol⁻¹. Figure adaptée d'après 99.

Les sites étudiés et les énergies d'adsorption pour le cluster Ru₅₅hcp sont donnés sur la figure 5.4 et dans le tableau 5.2. Sur ce cluster, l'énergie d'adsorption varie entre -40.3 et -52.7 kcal.mol⁻¹, soit une gamme moins étendue que pour Ru₅₅MD, mais aussi une gamme ne descendant pas aussi bas dans l'échelle des énergies d'adsorption. Ici encore, la zone défectueuse du cluster Ru₅₅MD s'avère être un site spécial permettant une adsorption forte du ligand. Les deux valeurs calculées sur les icosaèdres montrent une adsorption plus forte sur le plus petit des deux avec une énergie d'adsorption autour de -44 kcal.mol⁻¹ pour Ru₁₄₇IC et -54 kcal.mol⁻¹ pour Ru₅₅IC, respectivement. Ces valeurs sont ainsi dans la moyenne basse et dans la moyenne haute des énergies d'adsorption sur Ru₅₅hcp, et moins fortement stabilisés que les sites préférentiels de Ru₅₅MD.

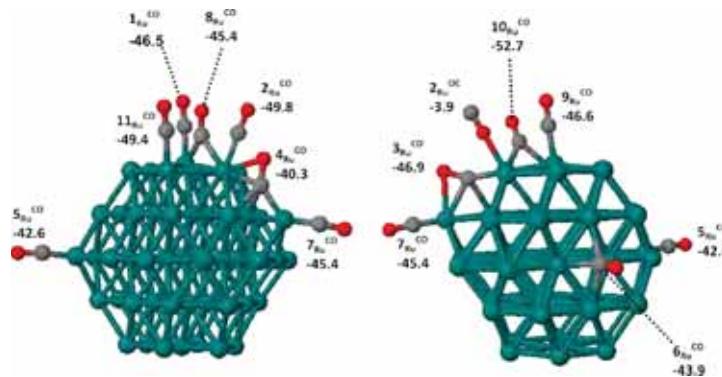


FIGURE 5.4: Sites d'adsorption de CO étudiés sur Ru₅₅hcp, et énergie d'adsorption associée, en kcal.mol⁻¹. Chaque structure a été optimisée indépendamment.

5.1.2 Influence du type de métal sur l'adsorption de H₂ et CO

Les nanoparticules de ruthénium et de rhénium synthétisées expérimentalement sont principalement des nanoparticules hcp^[26,28]. On veut donc s'intéresser à l'adsorption de dihydrogène ou monoxyde de carbone à la surface de deux clusters M₅₅hcp avec M = Re ou M = Ru dans le but de tester la force de l'adsorption à différents sites de surface.

Adsorption dissociative de H₂ : Ru₅₅hcp vs Re₅₅hcp. Les géométries de différents isomères résultant de l'adsorption de H₂ sont représentées sur la figure 5.1 pour le cluster de ruthénium et sur la figure 5.5 pour celui de rhénium, et les énergies d'adsorption correspondantes sont recensées dans le tableau 5.1. Dans le cas du ruthénium, plusieurs études ont mis en évidence que la coordination préférentielle de l'hydrogène sur la surface compacte (001) se faisait par une adsorption de type μ_3 sur un site de type fcc^[127,254,255].

Coordination	Isomère	E _{ads} sur Ru ₅₅	E _{ads} sur Re ₅₅
η	5 ^H	-9.8	-21.7
η	6 ^H	-6.5	-14.4
η	8 ^H	-5.8	-14.9
μ	7 ^H	-14.9	-21.4
μ	4 ^H	-13.8	-22.1
μ	1 ^H	-12.8	-18.5
μ	11 ^H	-5.6	-15.2
Ru μ_3 / Re μ	2 ^H	-13.8	-20.9
Ru μ_3 / Re μ	10 ^H	-13.5	-19.9
μ_3	3 ^H	-11.5	-10.3
Ru μ_3 / Re μ	9 ^H	-11.6	-22.7

TABLE 5.1: Energie d'adsorption dissociative (en kcal.mol⁻¹) de H₂ pour différents sites de surface sur Ru₅₅hcp et Re₅₅hcp. Les sites de coordination sont reportés sur les figures 5.1 et 5.5.

Comme montré sur la figure 3.55, les clusters M₅₅hcp considérés ont une petite surface de type (001) sur laquelle l'atome d'hydrogène peut être coordonné. Cela correspond à l'isomère 2^H_{Ru} présenté sur la figure 5.1 et listé dans le tableau 5.1. L'énergie d'adsorption obtenue pour cet isomère est de -13.8 kcal.mol⁻¹, du même ordre de grandeur que pour un hydrogène adsorbé sur une surface

(001)^[134,256,257]. Dans le cas du cluster Re₅₅hcp, cette coordination μ_3 -fcc ne semble pas favorisée dans la mesure où une optimisation de géométrie au niveau DFT ayant comme point de départ la structure 2_{Re}^H mène à l'isomère 2_{Re}^H (figure 5.5) pour lequel l'hydrogène n'est plus adsorbé sur le site fcc mais est coordonné en μ sur l'arête bordant la surface (001). De manière générale, seule une des optimisations de géométrie ayant pour point de départ un hydrogène coordonné en μ_3 sur Re₅₅hcp donnera un isomère conservant la coordination μ_3 (3_{Re}^H), les autres passant en coordination μ (2_{Re}^H, 10_{Re}^H, 9_{Re}^H). Il s'agit là d'une première différence sur l'adsorption de ligand hydrogène à la surface de cluster M₅₅hcp induite par la nature du métal : si le cluster de ruthénium permet d'avoir des hydrogène en μ_3 , le cluster de rhénium ne semble pas favoriser cette coordination.

Outre ce site fcc, d'autres configurations d'adsorption ont été considérées, présentant des coordinations η , μ et μ_3 . Les énergies d'adsorption pour Ru₅₅hcp varient entre -5.6 et -14.9 kcal.mol⁻¹ avec une préférence nette pour les coordinations μ et μ_3 . Elles sont similaires ou plus faibles que l'énergie d'adsorption calculée sur la surface (001), -13.6 kcal.mol⁻¹. Sur Re₅₅hcp, l'adsorption d'hydrogène est plus forte, se traduisant par des énergies d'adsorption plus grandes en valeur absolue que sur Ru₅₅hcp. Celles-ci varient entre -10.3 et -22.7 kcal.mol⁻¹, *i.e.* entre 7 et 11 kcal.mol⁻¹ plus stable que sur Ru₅₅hcp à l'exception de 3_{Re}^H, seul isomère avec une coordination μ_3 , 1.2 kcal.mol⁻¹ moins stable que son équivalent 3_{Ru}^H. Ainsi émerge une autre tendance induite par l'influence de la nature du cœur métallique : l'adsorption sur le rhénium est plus forte que sur le ruthénium. Comme dit précédemment, la coordination préférentielle est de type μ , avec de fortes énergies d'adsorption, autour de -20 kcal.mol⁻¹. On obtient également des adsorptions de type η , avec des énergies autour de -14.5 kcal.mol⁻¹ ou même plus stable pour le cas de 5_{Re}^H à -21.7 kcal.mol⁻¹, valeur comparable à celles trouvées pour les coordinations μ . Le seul isomère μ_3 obtenu est associé à une énergie d'adsorption de -10.3 kcal.mol⁻¹, significativement plus élevée que les isomères μ . Des expérimentations de désorption thermoprogrammée (thermal programmed desorption TPD) sur des surfaces de rhénium (001) montrent des énergie de désorption de 20 kcal. mol⁻¹^[258], du même ordre de grandeur que l'énergie d'adsorption calculée pour les coordinations μ .

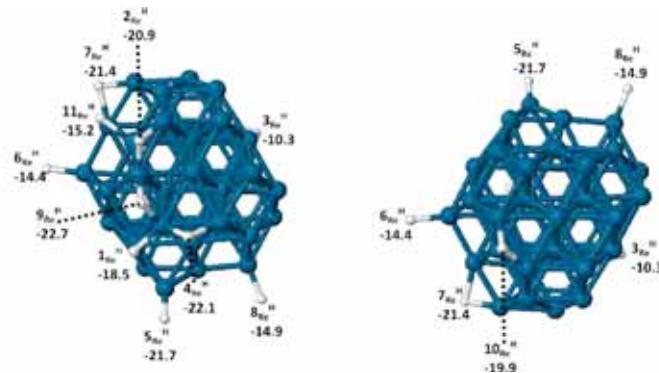


FIGURE 5.5: Sites d'adsorption de l'hydrogène étudiés sur Re₅₅hcp, et énergie d'adsorption associée, en kcal.mol⁻¹. Chaque structure a été optimisée indépendamment.

La comparaison des clusters Ru₅₅hcp et Re₅₅hcp montre que le métal influe sur l'adsorption d'hydrogène à la surface de la nanoparticule, en termes de force d'adsorption, car les atomes d'hydrogène sont plus fortement coordonnés sur le rhénium que sur le ruthénium. Le changement

de métal a aussi un impact quant à la coordination préférentielle, car, si la coordination de type μ est stabilisante dans les deux cas, la coordination μ_3 sera également favorisée pour le ruthénium mais pas pour le rhénium où la coordination η sera préférée. Cependant, ces résultats ne considèrent qu'un seul hydrogène adsorbé à la surface du cluster et il est plus qu'envisageable que la prise en compte de nombreux atomes à la surface pourra entraîner une modification de ces tendances par ajout de contraintes stériques et de répulsions entre atomes d'hydrogène pouvant par exemple favoriser les coordinations η , occupant moins d'espace.

Adsorption de CO : Ru₅₅hcp vs Re₅₅hcp. De même, l'adsorption de CO est plus forte sur le rhénium que sur le ruthénium. Il a été montré que sur une surface Ru(001) l'énergie d'adsorption de CO varie de -42 à -38 kcal.mol⁻¹ quand le taux de couverture passe d'approximativement 0 ML à 0.33 ML^[259,260]. Expérimentalement, la spectroscopie IR a montré que pour des taux allant jusqu'à 0.33 ML, les CO sont préférentiellement terminaux^[261]. De plus, CO a été utilisé en tant que sonde pour identifier les sites de surface disponibles sur des nanoparticules RuNPs@PVP de 1.7 nm et RuNPs/dppb de 2.0 nm^[4]. Ainsi, une caractérisation par spectroscopie IR et par RMN du solide a permis de mettre en évidence l'absence d'hydrogène à la surface des nanoparticules après exposition de celles-ci à 0.5 bar de CO. Le spectre RMN ¹³C montre un signal fort autour de 250 ppm, associé à des ligands CO en coordination μ ainsi qu'un signal plus faible autour de 190 ppm qui peut correspondre à des CO coordonnés sur le même atome de ruthénium : des multicarbonyles^[262] (section 5.1.3).

Coordination	Isomère	E _{ads} sur Ru ₅₅	E _{ads} sur Re ₅₅
η	2 ^{CO}	-49.8	-55.4
η	11 ^{CO}	-49.4	-54.5
η	1 ^{CO}	-46.5	-39.2
η	7 ^{CO}	-45.4	-51.9
η	5 ^{CO}	-42.6	-49.3
η	9 ^{CO}	-46.6	voir 10 ^{CO}
η	2 ^{OC}	-3.9	-8.2
Ru μ / Re (η, η^2)	10 ^{CO}	-52.7	-58.5
μ	8 ^{CO}	-45.4	voir 2 ^{CO}
Ru μ_4 / Re (η, μ_4)	6 ^{CO}	-43.9	-40.5
	6' ^{CO}		-41.2
(η, η^2)	3 ^{CO}	-46.9	-49.8
(η, η^2)	4 ^{CO}	-40.3	-53.3

TABLE 5.2: Energie d'adsorption de CO (en kcal.mol⁻¹) pour différents sites de surface sur Ru₅₅hcp et Re₅₅hcp. Les sites de coordination sont reportés sur les figures 5.4 et 5.6.

Les énergies d'adsorption pour les différents isomères sont listées dans le tableau 5.2 et ceux-ci sont représentés sur la figure 5.4 pour le ruthénium et figure 5.6 pour le rhénium. Là aussi, différents modes de coordination sont étudiés sur les différents sites mis en évidence sur le cluster M₅₅hcp. En particulier, un des isomères, 2^{OC}, diffère des autres car le monoxyde de carbone n'est pas coordonné par le carbone mais par l'oxygène, en configuration η . Cela mène à une énergie d'adsorption faible pour les deux métaux, mais on peut toutefois noter que l'adsorption sur le rhénium est plus de deux

fois plus forte que sur le ruthénium, mettant ainsi en évidence une capacité plus grande du rhénium à former des liaisons M-O par rapport au ruthénium. En effet, le rhénium étant connu pour être oxophile^[263,264], les interactions Re-O seront plus stabilisantes que pour le cas du ruthénium. Pour les autres isomères, la coordination se fait *via* l'atome de carbone, en configuration η , μ , μ_3 ou μ_4 avec parfois une double coordination C/O dans le cas de configurations (η, η^2) ou (η, μ_4) pour lesquelles l'oxygène vient former une liaison additionnelle d'hapticité 1 avec un atome métallique.

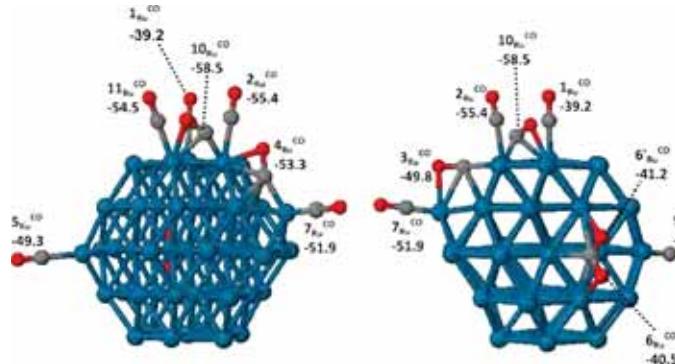


FIGURE 5.6: Sites d'adsorption de CO étudiés sur Re₅₅hcp, et énergie d'adsorption associée, en kcal.mol⁻¹. Chaque structure a été optimisée indépendamment. Les équivalents de 8_{Ru}^{CO} et 9_{Ru}^{CO} ne sont pas représentés car ils sont respectivement confondus avec 2_{Ru}^{CO} et 10_{Ru}^{CO}. Les structures 6_{Re}^{CO} et 6'_{Re}^{CO} correspondent à la même structure 6_{Ru}^{CO}.

Sur ces clusters M₅₅hcp, la gamme d'énergie d'adsorption de CO est plus grande sur le rhénium que sur le ruthénium et elle comporte également des énergies d'adsorption plus fortes. En effet les énergies d'adsorption sont comprises entre -39.2 et -58.5 kcal.mol⁻¹ pour le rhénium et entre -40.3 et -52.7 kcal.mol⁻¹ pour le ruthénium. Aucun site ne présente la même force d'adsorption que celle calculée près de la lacune subsurfacique du cluster Ru₅₅MD (-59.0 kcal.mol⁻¹)^[99]. Pour les deux M₅₅hcp, les configurations η sont parmi les plus stables avec une valeur moyenne d'énergies d'adsorption avoisinant les -45.0 kcal.mol⁻¹ pour le ruthénium et -50.0 kcal.mol⁻¹ pour le rhénium. Aucune coordination de type μ_3 n'est obtenue même en prenant des points de départ géométriques pour lesquels le CO est coordonné ainsi. Des coordinations μ_3 ont été calculées sur la surface (001) d'un cluster de ruthénium hcp symétrique pour une énergie d'adsorption de -40 kcal.mol⁻¹^[130], montrant la possibilité d'avoir une telle coordination, mais avec une énergie d'adsorption plus faible et donc un isomère moins stable que ceux étudiés ici. Il n'y a pas non plus de coordination de type μ sur le rhénium, les géométries optimisées en partant d'un tel isomère étant à l'arrivée de type η ou (η, η^2) (isomères 2_{Re}^{CO} et 10_{Re}^{CO}).

En revanche, les CO coordonnés en μ sur le ruthénium mènent à des configurations parmi les plus stables. En particulier, 8_{Ru}^{CO} et 10_{Ru}^{CO} ont pour énergie d'adsorption -45.4 et -52.7 kcal.mol⁻¹, valeurs dans la moyenne basse des énergies calculées. Cet isomère 10_M^{CO} est le plus stable pour les deux métaux (-52.7 kcal.mol⁻¹ pour le ruthénium et -58.5 kcal.mol⁻¹ pour le rhénium). Il est situé sur une des arêtes bordant la facette (001) et un des deux atomes métalliques constituant ce site est un des sommets du site B₄. Les isomères 10_M^{CO} diffèrent par la possibilité de coordonner l'oxygène à un atome métallique : c'est une coordination μ ne concernant que le carbone pour le ruthénium (figure 5.4) alors le monoxyde de carbone est penché sur la surface pour pouvoir coordonner le carbone et

l'oxygène à la fois, dans une configuration (η, η^2) pour le rhénium (figure 5.6). On retrouve ainsi la capacité du rhénium à former des liaisons Re-O stabilisantes. De manière générale, les isomères du rhénium formant une liaison Re-O additionnelle (10_{Re}^{CO} , 3_{Re}^{CO} , 4_{Re}^{CO}) seront plus stable que leur contrepartie sur le cluster de ruthénium, à l'exception de 6_{Re}^{CO} et 6_{Re}^{CO} , pour lesquels le carbone est coordonné en μ_4 , qui sera moins stable. Outre le site préférentiel 10_M^{CO} , les autres coordinations les plus stables se situent au voisinage du site B₄ à proximité du sommet. Les coordinations η (2_M^{CO}), μ (10_M^{CO}) et (η, η^2) (3_{Ru}^{CO} et 4_{Re}^{CO}) impliquent au moins un des atomes de ce site.

Au final, les coordinations les plus stables sont de type η et (η, η^2) pour le rhénium et η et μ pour le ruthénium, montrant ainsi que la nature du cœur métallique, en plus de moduler les énergies d'adsorption (plus fortes pour le rhénium), influence la coordination en favorisant les interactions M-O pour le rhénium. Les tendances de coordination préférentielle devraient être conservées pour le ruthénium en considérant plus de monoxyde de carbone adsorbé à la surface puisque des analyses en spectroscopie infra-rouge (IR) sur des surfaces de ruthénium (001)^[261] et RMN^[262] sur des nanoparticules de ruthénium hcp de 1.7 nm (RuNPs@PVP) ou 2.0 nm (RuNPs/dppb) montrent des adsorptions en configurations η et μ pour des taux de couverture à partir de 0.33 ML. Pour le rhénium, on peut penser que l'adsorption d'un fort taux de CO déstabilisera les configurations (η, η^2) , plus encombrantes stériquement que des coordinations η ou μ .

Adsorption de CO : Ru₅₅MD vs Co₅₅MD. En plus de clusters hcp, un cluster de type Co₅₅MD a été étudié pour être comparé avec Ru₅₅MD dans le cas de l'adsorption de CO. Les différents sites d'adsorption considérés sont représentés sur la figure 5.7 et les énergies d'adsorption associées sont détaillées dans le tableau 5.3. Pour Co₅₅MD, la gamme d'énergie d'adsorption est comprise entre -35.3 et -46.2 kcal.mol⁻¹. C'est moins que pour Ru₅₅MD, cas pour lequel elle était de -37.0 à -59.0 kcal.mol⁻¹.

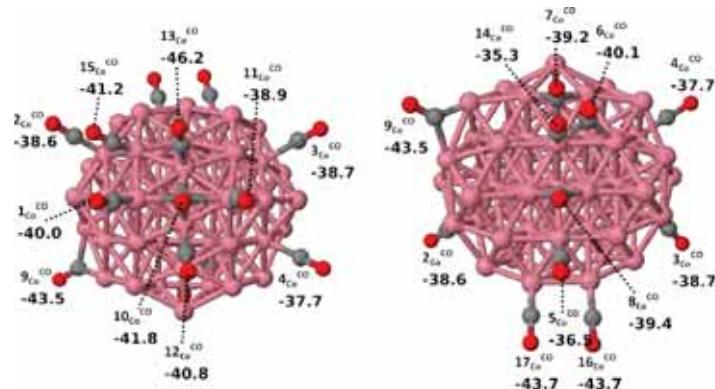


FIGURE 5.7: Sites d'adsorption de CO étudiés sur Co₅₅MD, et énergie d'adsorption associée, en kcal.mol⁻¹. Chaque structure a été optimisée indépendamment.

Pour les deux métaux, il n'y a pas de mode d'adsorption qui se dégage nettement comme étant le plus stable, et, en fonction du site d'adsorption, des coordinations η , μ et μ_3 peuvent avoir des énergies d'adsorption similaires (c'est par exemple le cas de 17_{Co}^{CO} et 9_{Co}^{CO} , à -43.7 et -43.5 kcal.mol⁻¹). Pour le cobalt, l'isomère le plus stable est 13_{Co}^{CO} (-46.2 kcal.mol⁻¹), où CO est coordonné en η , sur l'un des sommets du site B₄. Son symétrique par rapport à ce site, l'isomère 12_{Co}^{CO} n'a quant à lui

qu'une énergie d'adsorption de $-40.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$. C'est pourtant ce dernier qui est l'équivalent du site b' mis en évidence comme particulièrement stable pour tous les ligands dans le cas de Ru₅₅MD.

Coordination	Isomère	E_{ads} sur Co ₅₅
η	1 ^{CO}	-40.0
η	2 ^{CO}	-38.6
η	3 ^{CO}	-38.7
η	4 ^{CO}	-37.7
η	5 ^{CO}	-36.5
η	11 ^{CO}	-38.9
η	12 ^{CO}	-40.8
η	13 ^{CO}	-46.2
η	14 ^{CO}	-35.3
η	15 ^{CO}	-41.2
η	16 ^{CO}	-43.7
η	17 ^{CO}	-43.7
μ	8 ^{CO}	-39.4
μ	9 ^{CO}	-43.5
μ_3	6 ^{CO}	-40.1
μ_3	7 ^{CO}	-39.2
μ_4	10 ^{CO}	-41.8

TABLE 5.3: Energie d'adsorption de CO (en kcal.mol⁻¹) pour différents sites de surface sur Co₅₅MD.

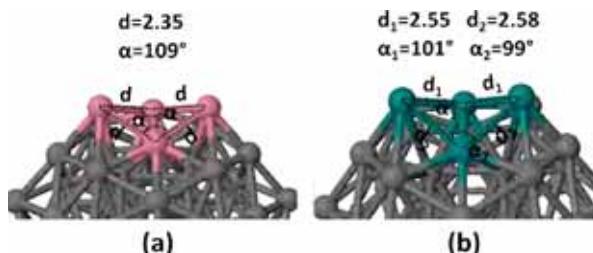


FIGURE 5.8: Détail de la géométrie du site B₄ pour (a) Co₅₅MD et (b) Ru₅₅MD. Les distances sont données en Å.

La comparaison des clusters M₅₅MD nus met en évidence des différences structurales au niveau de cette zone. Tout d'abord, le site B₄ sur le cluster de cobalt est symétrique, comme illustré sur la figure 5.8a, la distance interatomique Co-Co étant plus faible que celle Ru-Ru (2.51 Å contre 2.71 Å) les distances entre les atomes du site B₄ sont plus faibles pour le cluster de cobalt (2.35 Å) que pour celui de ruthénium (figure 5.8b, 2.58 Å et 2.55 Å). De plus, cette zone est plus ouverte dans le cas du cobalt, avec des angles de 109° contre 99° et 101° pour le ruthénium. De ce fait le site B₄ sur Co₅₅MD est moins marqué, plus plat, remplitant quelque peu le volume subsurfacique laissé vide par la lacune. De plus, dans le cas du cobalt, le déplacement de l'atome métallique sous l'effet de l'adsorption de CO n'est que de 0.3 Å, soit une déformation minime, n'entraînant pas de restructuration prééminente tant au niveau morphologique qu'au niveau électronique. Le fait de passer du ruthénium au cobalt modifie la géométrie de la zone défectueuse, semblant réduire sa plasticité, et désactivant ainsi les propriétés d'adsorption accrue engendrées par la lacune. La nature du métal influe donc sur l'adsorption d'espèces, et, pour une même morphologie, certains métaux

permettront l'émergence de sites spéciaux aux propriétés d'adsorption extra-ordinaires comme le site b' sur Ru₅₅MD alors que d'autres, comme le cobalt n'auront pas cette capacité.

5.1.3 Multicarbonyles

Les sommets sont évidemment des sites sous-coordonnés, et ce indépendamment du métal considéré. Le sommet du site B₄/B₅ sur la nanoparticule M₅₅hcp en est un exemple (figure 3.55). Il a été observé expérimentalement, dans le cas de nanoparticules de ruthénium, qu'il est possible que de tels sites permettent l'adsorption de plusieurs ligands sur le même atome métallique, donnant une coordination de type multicarbonyle^[262]. Dans le cas idéal, le motif multicarbonyle est composé de trois CO terminaux, coordonnés sur le même atome, qui n'est pas nécessairement un sommet, mais qui doit tout de même disposer d'une grande disponibilité stérique et électronique.

Dans le but de reproduire ce motif, l'isomère du Ru₅₅hcp 2_{Ru}^{CO}, qui correspond à l'adsorption d'un CO terminal sur un sommet du cluster, a été pris comme point de départ. Pour étudier la possibilité d'avoir des multicarbonyles sur Ru₅₅hcp, un puis deux ligands supplémentaires ont été adsorbés sur ce même atome, conduisant aux structures 2_{Ru}^{2CO} et 2_{Ru}^{3CO}, représentées sur la figure 5.9.

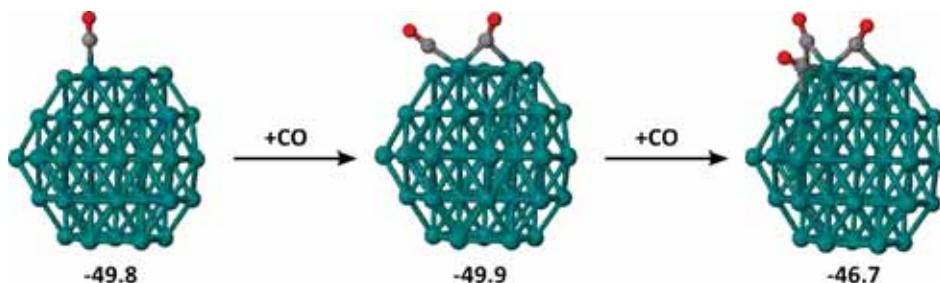


FIGURE 5.9: Géométries et énergies d'adsorption moyennes (en kcal.mol⁻¹) pour 2_{Ru}^{CO}, 2_{Ru}^{2CO} et 2_{Ru}^{3CO}.

2_{Ru}^{2CO} possède un CO adsorbé en configuration η et le second est en configuration μ . Cependant la position du ligand η est nettement modifiée par rapport à 2_{Ru}^{CO} et celui-ci est incliné vers l'arête de la nanoparticule. Cette inclinaison s'accentue par ajout d'un troisième carbonyle et la structure 2_{Ru}^{3CO} ne comporte plus que des μ -CO. Dans les deux cas, les μ -CO diffèrent de ceux obtenus pour l'adsorption d'un seul CO car ils ne sont pas perpendiculaires à l'arête sur laquelle ils sont adsorbés. En effet, outre les interactions surface-ligand qui existent quand un seul CO est adsorbé il faut également prendre en compte les interactions répulsives inter-ligands qui écartent les CO pointants de leur géométrie habituelle. En termes de force d'adsorption, l'addition d'un second CO ne modifie pas l'énergie d'adsorption moyenne par CO, celle-ci passant de -49.8 à -49.9 kcal.mol⁻¹. La différence est plus sensible pour l'adsorption d'un troisième ligand, et l'énergie d'adsorption moyenne passe à -46.7 kcal.mol⁻¹. La même chose peut être dite des fréquences de vibrations associées aux CO adsorbés : initialement, la fréquence d'elongation de CO se situe à 1898 cm⁻¹. L'ajonction du second CO décale quelque peu celle-ci vers les petites fréquences et elle se retrouve à 1883 cm⁻¹ avec apparition d'un second mode d'elongation à 1785 cm⁻¹. Enfin, pour 2_{Ru}^{3CO}, les trois modes de vibration de CO sont obtenus à 1875, 1795, et 1777 cm⁻¹.

On ne retrouve donc pas la coordination multicarbonyle idéalisée avec ses trois CO terminaux, mais ce motif composé de trois CO adsorbés en μ déformé sur un même atome se retrouvera par la

suite sur les structures comportant un taux de CO adsorbé important. C'est ce genre de coordination qui sera par la suite nommé multicarbonyle.

5.2 Influence du taux de couverture à 0 K et 0 bar

L'adsorption d'une plus grande quantité d'un seul type de ligand influe sur les propriétés, notamment électroniques et d'adsorption, de la nanoparticule considérée. Cette partie s'intéresse à l'évolution de ces propriétés dans le cas de l'adsorption de H₂ ou de CO en quantité allant de 0.02 ML à 2.5 ML pour H₂ et de 0.02 à 1.7 ML pour CO à la surface de Ru₅₅hcp. La liste des différentes structures étudiées, avec le détail des coordinations de ligands et l'énergie d'adsorption par ligand est donnée dans le tableau A.2 pour l'hydrogène et dans le tableau A.6 pour le monoxyde de carbone.

5.2.1 Adsorption de H₂.

Si l'on se place dans les conditions de synthèse des nanoparticules par voie organométallique, on peut considérer la nanoparticule comme étant en équilibre avec un réservoir de dihydrogène. La pression p_{H_2} et la température T de ce réservoir affectent la coordination de H₂ à la surface de la nanoparticule et peuvent mener à stabiliser des taux de couverture différents^[265]. Dans la limite $p_{H_2} = 0 \text{ bar}$ et $T = 0 \text{ K}$, l'adsorption d'une grande quantité d'hydrogène à la surface a déjà une influence sur les énergies d'adsorption calculées par DFT. Celle-ci peut être mise en relation avec les propriétés électroniques du cœur métallique.

Pour les deux taux les plus bas, on retrouve la tendance établie pour l'adsorption d'un seul H sur Ru₅₅hcp, à savoir que seules des coordination μ ou μ_3 sont obtenues après optimisation. Mais quand le taux de couverture augmente, des atomes d'hydrogène terminaux, de coordination η , apparaissent. La quantité d'hydrogène à la surface augmentant (2.5 ML), il devient également possible d'observer des molécules de H₂ non dissociées, en conséquence d'une rétro-donation de plus en plus faible du cœur métallique vers l'orbitale moléculaire σ^* de H₂.

L'énergie d'adsorption par atome d'hydrogène en fonction du taux de couverture est reportée sur la figure 5.10a. La relation entre les deux n'est pas linéaire, mais il apparaît tout de même clair que l'énergie d'adsorption par atome d'hydrogène diminue lorsque le taux de couverture augmente. De ce fait, elle est maximale lorsque le taux d'hydrogénéation de la surface est faible, quelques atomes d'hydrogène au maximum, mais l'adsorption de nouveaux atomes reste exothermique et laisse donc présager de l'adsorption d'espèces en plus grande quantité.

Cela se traduit également du point de vue de la structure électronique de Ru₅₅hcp : la figure 5.10b reproduit l'évolution de l'énergie d'adsorption par hydrogène en fonction du d-band center moyen des atomes de surface. Dans ce cas, l'énergie d'adsorption par hydrogène est d'autant plus faible que la valeur du d-band center l'est également, sans que la relation entre les deux ne soit linéaire. En réalité, l'énergie d'adsorption décroît plus vite que la valeur du d-band center, mettant ainsi en évidence qu'au-delà de l'influence des propriétés électroniques, la force de l'adsorption doit également à la gêne stérique que les atomes d'hydrogène adsorbés exercent sur l'adsorption de nouveaux atomes. Le taux de couverture déterminé expérimentalement étant compris entre 1.3 ML

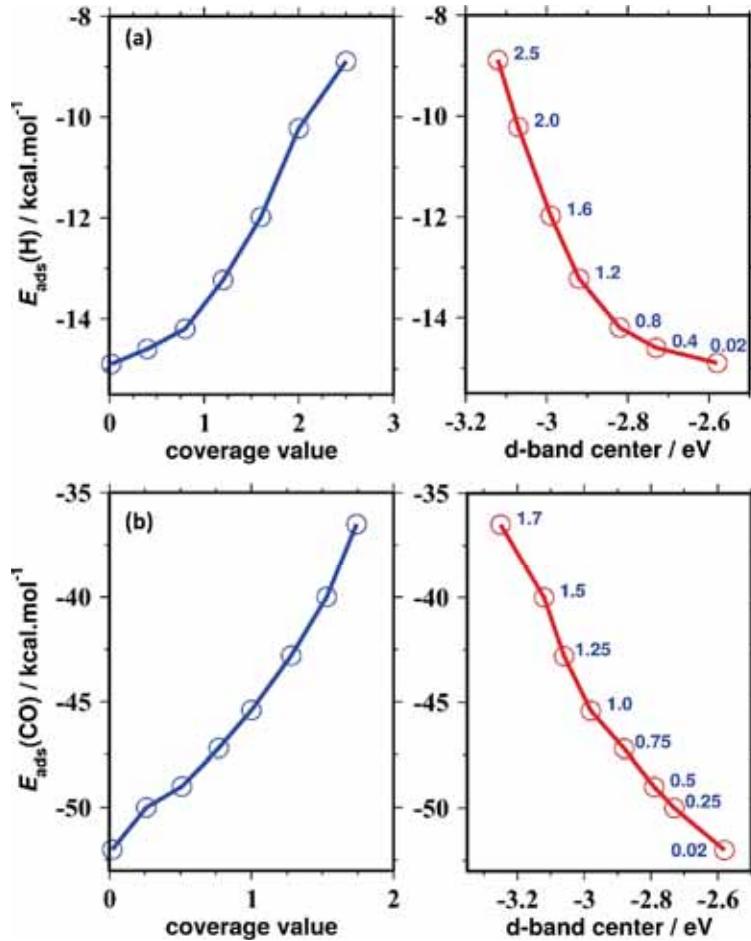


FIGURE 5.10: Energies d'adsorption en fonction du taux de couverture (à gauche) et en fonction du d-band center ϵ_d (à droite), pour l'adsorption d'hydrogène (a) et de CO (b).

et 2.0 ML^[130,266], ces seuls effets, dans la limite des basses pressions et températures, ne suffisent pas à décrire correctement le taux de couverture, et on s'intéressera à l'effet de la température et de la pression dans la partie 6.2.

Dans l'optique de mettre en relation propriétés d'adsorption et propriétés électroniques, il convient maintenant de s'intéresser à l'influence des atomes d'hydrogène de surface sur la structure électronique de la nanoparticule. Les profils pDOS et pCOHP de Ru₅₅H₇₀ (1.6 ML) et Ru₅₅H₁₀₀ (2.5 ML) sont tracés sur la figure 5.11a et 5.11b. Pour les deux, les interactions liantes entre la surface de la nanoparticule et les ligands adsorbés causent un élargissement de la bande d qui amène à une stabilisation du d-band center d'environ 0.4-0.5 eV par rapport à celui de Ru₅₅ (figure 4.11). Comme pour Ru₅₅, les états les plus proches du niveau de Fermi sont antiliants, causant un affaiblissement de la liaison Ru-Ru dans le cœur métallique, et pCOHP(Ru-H) est toujours positif en dessous du niveau de Fermi. La distinction principale entre Ru₅₅H₇₀ et Ru₅₅H₁₁₀ vient de l'apparition d'états entre -13 et -12 eV, représentés en vert sur la figure 5.11b, correspondant à une interaction entre atomes d'hydrogène proches. Ils sont en réalité associés à la coordination sur la surface métallique des molécules de dihydrogène non dissociées évoquées précédemment.

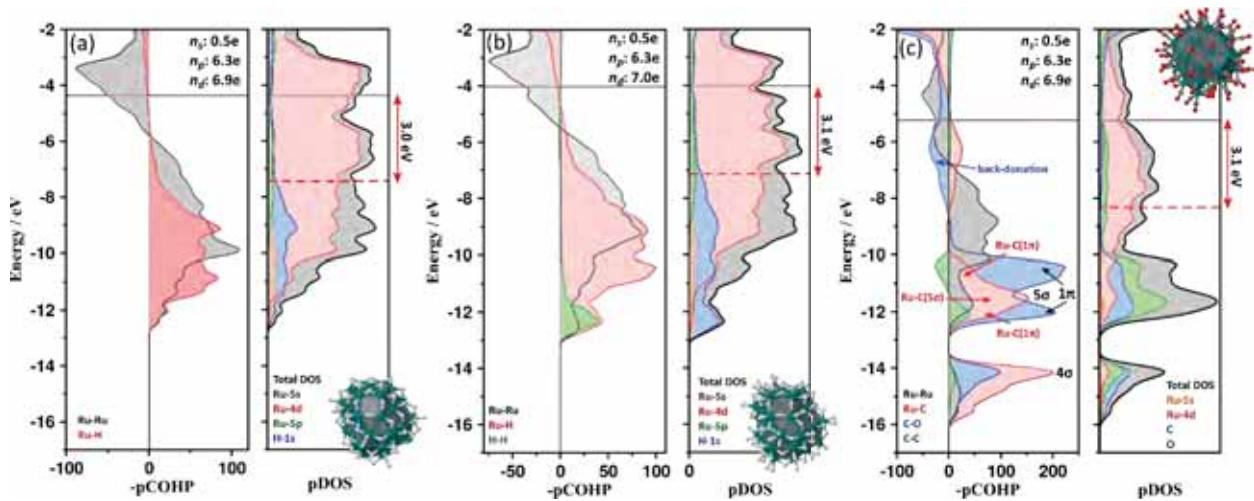


FIGURE 5.11: DOS projetée et profil COHP (a) $\text{Ru}_{55}\text{H}_{70}$ (1.6 ML), (b) $\text{Ru}_{55}\text{H}_{110}$ (2.5 ML) et (c) $\text{Ru}_{55}\text{CO}_{66}$ (1.5 ML).

5.2.2 Adsorption de CO.

Pour les structures optimisées en DFT et recensées dans le tableau A.6, l'énergie d'adsorption par CO est tracée sur la figure 5.10b en fonction du taux de couverture. Comme dans le cas de l'hydrogène, plus celui-ci augmente, plus l'énergie d'adsorption est faible, le processus restant exothermique pour tous les taux de couverture considérés. Cependant, la principale différence avec l'adsorption de H_2 vient de la valeur de l'énergie d'adsorption. CO est beaucoup plus fortement lié à la surface de la nanoparticule que ne l'est l'hydrogène avec des valeurs de $-50 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour les taux de couverture faible jusqu'à $-36 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour 1.7 ML. Le constat est le même pour l'évolution de l'énergie d'adsorption en fonction de la valeur du d-band center : plus le d-band center est faible, plus l'énergie l'est et celle-ci diminue plus vite que le d-band center à cause des effets stériques engendrés par les CO adsorbés.

En conséquence, l'énergie d'adsorption moyenne calculée pour $\text{Ru}_{55}\text{CO}_{11}$ (0.25 ML) n'est que légèrement inférieure à celle calculée pour un seul CO adsorbé, la gêne stérique pour l'adsorption de onze CO étant très réduite et le d-band center de la nanoparticule similaire dans les deux cas (-2.73 eV contre -2.58 eV). De ce fait, il apparaît difficile d'envisager une co-adsorption équitable entre H_2 et CO à la surface de Ru_{55} dans la mesure où le monoxyde de carbone s'adsorbe jusqu'à quatre fois plus fortement que l'hydrogène pour les taux de couverture les plus faibles et que cette tendance est conservée par augmentation du taux, dans la limite $p_{\text{H}_2} = 0 \text{ bar}$ et $T = 0 \text{ K}$.

Les profils pDOS et pCOHP de $\text{Ru}_{55}\text{CO}_{66}$ (1.5 ML) sont tracés sur la figure 5.11c. La signature électronique de l'adsorption d'une grande quantité de CO à la surface de Ru_{55} est très différente de celle laissée par l'adsorption d'hydrogène. Les orbitales moléculaires 4σ et 5σ de CO interagissent avec la surface, et on observe une forte rétro-donation depuis le cœur métallique vers la $2\pi^*$ en plus de l'interaction entre l'orbitale 1π de CO et les états de type d_{π} de Ru_{55} . Le motif caractéristique des multcarbonyles est également observé sur le profil pCOHP, avec une large bande 4σ et deux bandes larges 1π et 5σ . La bande entre -13 eV et -10 eV peut en effet être assignée aux orbitales 1π car l'orbitale 5σ étant principalement non liante, elle ne peut pas engendrer une interaction

liante C-O dans cette zone. Le dédoublement de la courbe correspondant aux 1π est alors dû aux interactions entre les atomes de carbone et ceux d'oxygène de CO voisins, liés au même atome de ruthénium, c'est-à-dire des motifs multicarbonyles.

5.3 Influence des espèces de surface sur la morphologie du cœur

Les espèces de surface peuvent avoir une influence sur la morphologie du cœur métallique. Cela peut concerner des variations fines de structure comme évoqué dans la section 3.3.3, ou changer la morphologie des facettes exhibées par une nanoparticule gardant le même empilement cristallin, comme dans l'exemple des nanoparticules de fer dont la morphologie change selon les conditions thermodynamiques et les ligands adsorbés à la surface^[167]. Dans ces exemples, la structure initiale du cœur métallique est modifiée, soit par un allongement des distances inter-métalliques, soit par la modification des énergies de surface par influence de l'adsorption des ligands, ce qui conduit à une construction de Wulff différente selon les ligands considérés (figure 3.9). Cependant, l'essence même de la structure métallique est conservée et l'empilement cristallin initial reste inchangé. Cela n'est pas forcément toujours le cas, et la comparaison de la stabilité thermodynamique de structures ayant un cœur métallique de différente nature met en évidence que la présence de ligands peut avoir des effets plus importants sur la morphologie de la nanoparticule.

La section précédente s'intéressait à l'adsorption individuelle d'un seul ligand à la surface de nanoparticule et à l'influence du taux de couverture à 0 K et 0 bar. On va maintenant s'intéresser aux effets sur le cœur métallique de la nanoparticule de l'adsorption d'une grande quantité de ligand H₂, dans des conditions de température et de pression similaires à celles utilisées lors de la synthèse de nanoparticules. L'exemple choisi est celui de Ru₅₅, dont quatre formes allotropiques sont représentées sur la figure 5.12 et consistent en une sphère hcp (Ru₅₅ hcp), un cuboctaèdre (~ sphère fcc) (Ru₅₅ cubo), un décaèdre de Marks déformé (Ru₅₅MD) et un icosaèdre (Ru₅₅ ico).

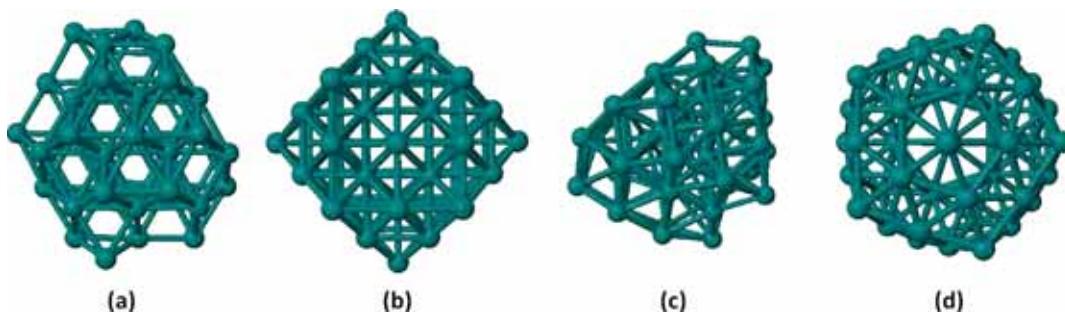


FIGURE 5.12: Clusters de Ru₅₅ : (a) sphère hcp, (b) cuboctaèdre, (c) décaèdre de Marks déformé, (d) icosaèdre.

Ces clusters ont été optimisés au niveau DFT et leur énergie respective est donnée dans le tableau 5.4. On constate ainsi qu'à 0 K et 0 bar la morphologie la plus stable est la sphère hcp, ce qui est en accord avec les structures déterminées expérimentalement pour les nanoparticules de ruthénium synthétisées par décomposition d'un précurseur organométallique en conditions douces^[28,47,48]. Le cluster icosaédrique est le deuxième plus stable, ayant une énergie 10.7 kcal.mol⁻¹ plus élevée que

la sphère hcp. Le MD et le cuboctaèdre sont quant à eux beaucoup moins stables, respectivement 39.2 kcal.mol⁻¹ et 62.0 kcal.mol⁻¹ plus haut en énergie que la sphère hcp.

Ru ₅₅	E(eV)	ΔE kcal.mol ⁻¹
hcp	-424.37	0.0
cubo	-421.68	+ 62.0
MD	-422.67	+ 39.2
ico	-423.91	+ 10.7

TABLE 5.4: Energie totale des clusters Ru₅₅ et énergie relative par rapport au cluster le plus stable Ru₅₅hcp.

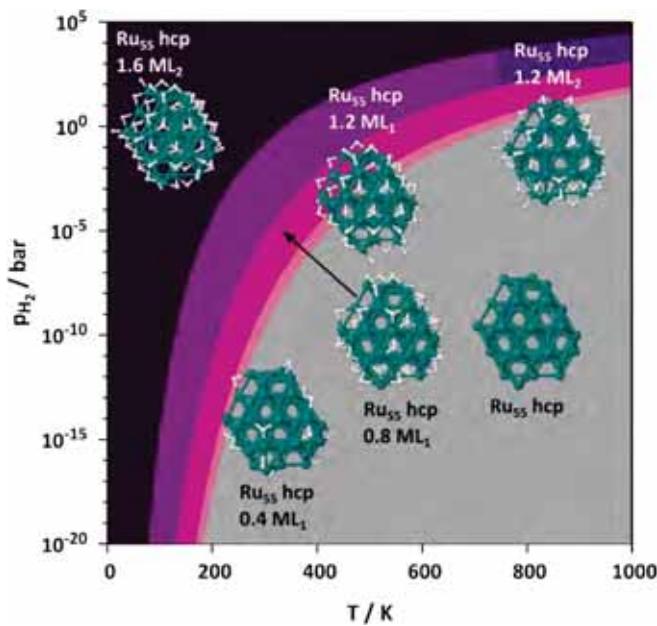
5.3.1 Adsorption de H₂ sur les allotropes de Ru₅₅

On veut maintenant observer l'influence de l'adsorption de H₂ sur ces différentes nanoparticules. Pour cela on considère les différents coeurs métalliques en équilibre avec une source gazeuse de H₂ à pression variable. Dans cette section on se place dans l'hypothèse d'un maintien de la morphologie du cœur métallique lorsque la température et la pression augmentent. Ceci se traduit, en termes de calculs, par l'optimisation de plusieurs structures ayant des taux d'hydrogénéation différents pour chaque cluster. C'est à ces structures que va maintenant être appliqué le principe de la thermodynamique *ab initio*.

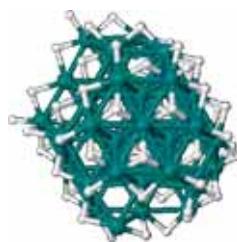
Ru₅₅hcp. La morphologie sphérique basée sur un empilement hcp est la forme la plus communément observée expérimentalement pour les nanoparticules de ruthénium^[28,47,48]. Dans le cas du cluster Ru₅₅hcp, des taux de couverture allant de 0.4 ML à 2.0 ML ont été optimisés, avec pour chaque taux plusieurs configurations possibles pour l'adsorption d'atomes d'hydrogène. Afin de différencier les différents isomères, la *x*-ième configuration d'un taux de couverture donné, par exemple 1.0 ML, sera notée 1.0 ML_{*x*}. L'adsorption d'atomes d'hydrogène sous la surface de la nanoparticule a été considérée dans chaque cas. Ces cas sont listés dans le tableau A.2 qui recense les différents taux d'hydrogénéation, avec le nombre et les types de coordinations des différents atomes d'hydrogène, l'énergie totale de la structure ainsi que l'énergie d'adsorption par atome d'hydrogène. On constate que si l'adsorption d'hydrogène sous la surface devient de plus en plus facile à mesure que le taux de couverture augmente, elle n'arrive tout de même pas à devenir la plus favorable à 0 K et 0 bar, bien que le fait de moyenner sur l'ensemble des atomes d'hydrogène adsorbés conduit à une énergie d'adsorption par hydrogène globalement exothermique.

Si l'on traite maintenant ces différents clusters optimisés à l'aide de la méthode de thermodynamique *ab initio*, il est possible d'obtenir le diagramme de phase (T, p_{H₂}) représenté sur la figure 5.13. Expérimentalement, la titration d'hydrures de surface sur des nanoparticules sphériques (~ 1.5 nm) de Ru hcp stabilisées par de la PVP montrent que celles-ci auraient un taux de couverture d'au moins 1.3 ML^[266] et d'autres expérimentations sur des RuNPs (~ 10.6 nm) supportées sur silice, qui permet de minimiser le nombre de ligands stabilisants à la surface des nanoparticules synthétisées, estiment que l'on peut avoir jusqu'à 2.0 ML^[130].

Le diagramme calculé théoriquement est constitué de six domaines, allant des domaines de stabilité de la nanoparticule nue jusqu'à l'adsorption de 1.6 ML pour les températures les plus faibles.


 FIGURE 5.13: Diagramme de phase pour Ru_{55} hcp avec et sans hydrogène adsorbé.

Il a été montré que les surfaces de $\text{Ru}(001)$ ne pouvaient pas accueillir plus de 1.0 ML d'hydrogène^[127], on retrouve donc ici la possibilité qu'ont les nanoparticules, grâce à leur morphologie particulière, d'adsorber plus de ligands par unité de surface que la surface compacte $\text{Ru}(001)$. Ainsi, d'un point de vue théorique, on trouve que pour des conditions thermodynamiques standard ($T = 298.15\text{ K}$, $p = 1\text{ bar}$) le taux d'hydrogénéation le plus stable est de 1.6 ML₂ (figure 5.13), en accord avec les observations expérimentales. Ce diagramme fait montre d'une particularité : dans le cas de 1.2 ML, il y a une transition à haute température entre deux configurations différentes pour ce même taux d'hydrogénéation. Trois atomes d'hydrogène coordonnés en μ_3 passent en configuration μ quand la température dépasse 760 K. Ceci est hors de l'ordre de grandeur de température utilisé expérimentalement mais met en évidence que les diagrammes de phase sont capables de discriminer de petites modifications de coordination à la surface des nanoparticules, dans les limites de la précision de la méthode. Dans des conditions de vide moyen ($\sim 10^{-7}\text{ bar}$), peu d'atomes d'hydrogène sont attendus à la surface de la nanoparticule à température ambiante.


 FIGURE 5.14: Ru_{55}hcp 1.6 ML₁. Taux d'hydrogénéation le plus stable sous les conditions thermodynamiques standard.

En effet, à cette pression, les transitions entre différents domaines apparaissent à 168 K pour 1.6 ML₂ vers 1.2 ML₁, à 275 K pour 1.2 ML₁ vers 0.8 ML₁, à 337 K pour 0.8 ML₁ vers 0.4 ML₁ et il

n'y a plus d'hydrogènes adsorbés au-dessus de 368 K. Pour une pression de 1 bar, la situation est différente. La nanoparticule nue ne sera la plus stable qu'au-dessus de 755 K, il y aura 0.4 ML₁ entre 755 K et 705 K, 0.8 ML₁ entre 705 K et 542 K, 1.2 ML₁ entre 542 K et 347 K et 1.6 ML₂ quand la température passera en dessous de 347 K.

Ru₅₅cubo. Dans le cas du cuboctaèdre, des taux de couverture entre 0.4 ML et 3.4 ML ont été optimisés. Dans ce cas, il est important de constater que pour les taux au-dessus de 2.5 ML (2.9 ML et 3.4 ML) de nombreux atomes d'hydrogène sont adsorbés dans des sites octaédriques subsurfaciques. Le tableau A.1 regroupe les descriptions structurales et énergétiques de ces clusters. En regardant l'énergie d'adsorption par hydrogène, on constate que le taux d'hydrogénéation de 1.3 ML₃ s'impose de manière disruptive dans l'évolution logique de ces énergies d'adsorption. En effet, l'énergie d'adsorption moyenne pour les taux 1.3 ML₁ et 1.3 ML₂ est de -13.13 kcal.mol⁻¹ et de -14.00 kcal.mol⁻¹, dans la lignée des énergies obtenues pour les taux immédiatement supérieurs (1.9 ML₁ : -12.84 kcal.mol⁻¹) et inférieurs (1.0 ML : -13.36 kcal.mol⁻¹), alors que les -8.32 kcal.mol⁻¹ de 1.3 ML₃ démontrent une coordination bien moins forte des ligands. La différence entre les trois taux de 1.3 ML est les modes de coordination des atomes d'hydrogène sur la surface de la nanoparticule. Ainsi, on peut constater que l'adsorption d'atomes d'hydrogène uniquement en μ_3 , pour 1.3 ML₃, n'est ici pas la plus stable et qu'une adsorption uniquement en μ (1.3 ML₂) et par extension avec une grande proportion de μ (1.3 ML₁) conduira à une configuration de surface plus favorable. Cette variation d'énergie d'adsorption est d'une ampleur relativement importante, mais deux autres variations moins visibles existent également, il s'agit des taux 1.3 ML₂ et 1.9 ML₁ qui tranchent avec la décroissance des énergies en étant sensiblement plus stables que leurs homologues. En effet 1.9 ML₁ est 1.32 kcal.mol⁻¹ plus stable que 1.9 ML₂, et surtout, 1.3 ML₂ est non seulement 0.87 kcal.mol⁻¹ plus stable que 1.3 ML₁ mais également 0.64 kcal.mol⁻¹ plus stable que 1.0 ML, taux inférieur pour lequel on attendrait une énergie d'adsorption par hydrogène plus élevée. Les écarts donnés ici sont faibles, mais il faut garder à l'esprit qu'ils concernent des énergies d'adsorption moyennes, par atome d'hydrogène.

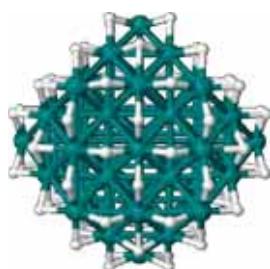


FIGURE 5.15: Ru₅₅cubo 1.9 ML₁. Taux d'hydrogénéation le plus stable sous les conditions thermodynamiques standard.

La stabilité accrue à 0 K et 0 bar de ces configurations n'est pas outrepassée par l'influence de paramètres thermodynamiques, et se traduit sur le diagramme de phase par l'obtention de seulement quatre domaines, correspondant au cuboctaèdre nu, avec 0.4 ML, dont l'énergie d'adsorption par atome d'hydrogène à 0 K et 0 bar est la plus élevée (-14.92 kcal.mol⁻¹), avec 1.3 ML₂ ou 1.9 ML₁. Ces trois structures, outre leurs proportions importantes d'atomes d'hydrogène adsorbés en μ , sont

également très symétriques dans la répartition de surface comme l'on peut le voir sur les figures 5.15 et 5.16. Dans les conditions thermodynamiques standard, le plus stable est le cuboctaèdre avec 1.9 ML (figure 5.16), montrant sa capacité à accueillir un nombre d'atomes d'hydrogène supérieur à la surface (001) et à la Ru₅₅hcp.

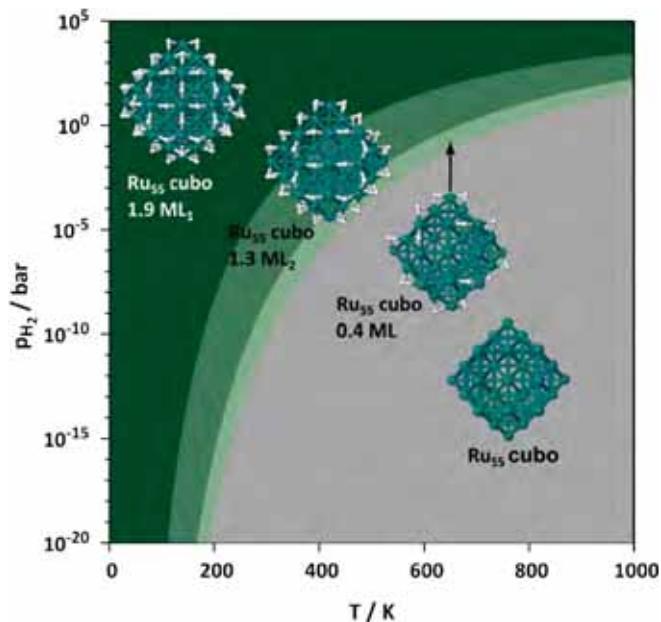


FIGURE 5.16: Diagramme de phase pour Ru₅₅ cuboctaédrique avec et sans hydrogène adsorbé.

Ru₅₅MD. Pour le décaèdre de Marks déformé, les taux d'hydrogénéation considérés vont de 0.5 ML à 2.0 ML, avec pour les taux de 1.8 ML₁ et 2.0 ML₁ un hydrogène dans un site octaédrique sous la surface. Les données pour toutes les structures étudiées sont listées dans le tableau A.3. Ici les énergies d'adsorption diminuent sans interruption quand le taux de couverture augmente et contrairement au Ru₅₅hcp et au Ru₅₅cubo, on constate que pour un même taux, la configuration avec le plus grand nombre d'atomes d'hydrogène en position μ_3 sera la plus stable. De plus, pour les taux 1.8 ML et 2.0 ML on constate que la coordination d'un atome d'hydrogène sous la surface n'est pas favorable car, même si leur énergie d'adsorption moyenne est de respectivement -10.15 kcal.mol⁻¹ et -9.84 kcal.mol⁻¹, les mêmes taux sans intrusion sous la surface seront plus stables de 0.12 et 0.20 kcal.mol⁻¹ par atome adsorbé, soit 10.3 et 18.0 kcal.mol⁻¹ au total.

On peut retrouver cette caractéristique sur le diagramme de phase correspondant (figure 5.17). En effet, pour de très basses températures (inférieures à 100 K pour les pressions inférieures ou égales à 1 bar) Ru₅₅MD est le plus stable sous la forme qui contient 2.0 ML sans atome d'hydrogène sous la surface. En revanche, quand la température augmente on passe dans des domaines de stabilité de taux d'hydrogénéation moindres, de 1.5 ML jusqu'à 0.5 ML avant d'atteindre la nanoparticule nue au-dessus de 800 K pour une pression de 1 bar. Pour toutes ces formes, la configuration avec la plus grande proportion de μ_3 est favorisée. Comme dans les deux cas précédents, il faudra une haute température pour faire totalement désorber tous les atomes d'hydrogène de la surface de la nanoparticule, mettant en évidence la stabilité des phases hydrogénées par rapport à la nanoparticule

nue. Ici, dans les conditions thermodynamiques standard, la phase la plus stable sera Ru₅₅MD avec 1.5 ML (figure 5.18), taux similaire à celui trouvé pour Ru₅₅hcp et inférieur au cuboctaèdre.

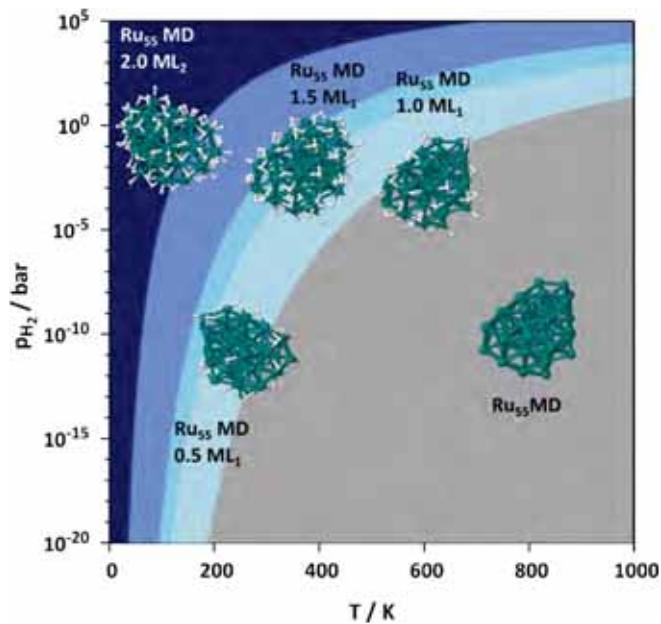


FIGURE 5.17: Diagramme de phase pour Ru₅₅ MD avec et sans hydrogène adsorbé.

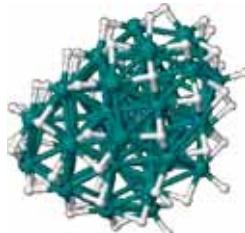
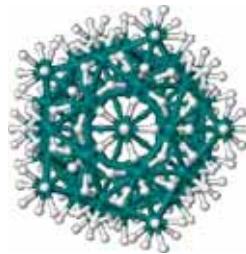


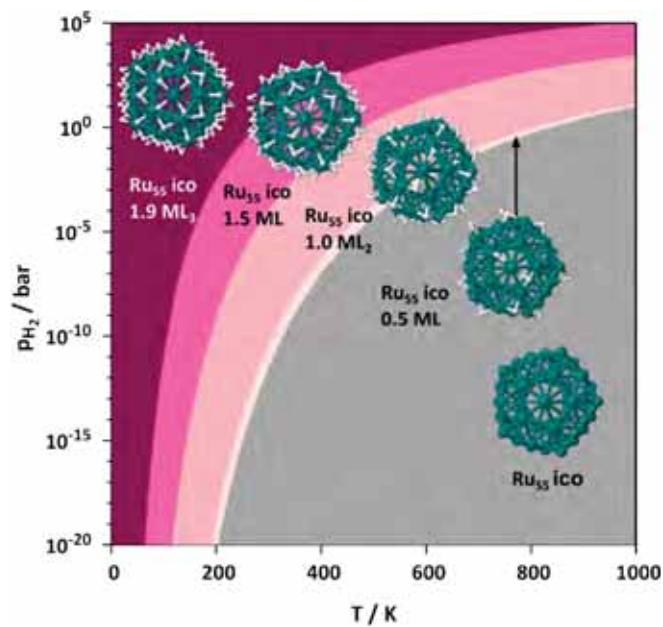
FIGURE 5.18: Ru₅₅MD 1.5 ML₁. Taux d'hydrogénéation le plus stable sous les conditions thermodynamiques standard.

Ru₅₅ico. Enfin, pour le cœur icosaédrique, les structures optimisées ont un taux d'hydrogénéation allant de 0.5 ML à 3.9 ML. Les détails des structures et énergies se trouvent dans le tableau A.4. Pour le taux de 1.9 ML, les trois configurations étudiées donnent des indications sur les configurations préférentielles adoptées par les atomes d'hydrogène à la surface à 0 K et 0 bar. Pour 1.9 ML₁, il sont tous en μ_3 , recouvrant toutes les facettes triangulaires de l'icosaèdre. Son énergie d'adsorption par hydrogène est bien moins importante que pour les deux autres configurations, avec un écart de 1.58 kcal.mol⁻¹ par ligand adsorbé pour 1.9 ML₂ et de 2.22 kcal.mol⁻¹ pour 1.9 ML₃.

On retrouve ici, comme pour le cuboctaèdre et l'empilement hcp, que la configuration comportant exclusivement des atomes sur les sites μ_3 n'est pas la plus stable quand on considère l'adsorption de plusieurs atomes d'hydrogène. Deux critères différencient 1.9 ML₂ et 1.9 ML₃ : il s'agit de la proportion plus élevée d'hydrogène μ pour 1.9 ML₃ et la présence de dihydrogène moléculaire adsorbé à la surface pour 1.9 ML₂. La nanoparticule n'étant pas complètement saturée stériquement à 1.9 ML,

FIGURE 5.19: Ru_{55}ico 3.9 ML.

on peut penser que la présence de H_2 non dissocié à sa surface n'est pas nécessairement stabilisante et que cet effet s'ajoute à celui des hydrogènes μ_3 pour donner une énergie d'adsorption par hydrogène plus faible de $0.64 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour 1.9 ML₂. Cet affaiblissement de l'énergie d'adsorption quand le taux de μ_3 augmente est aussi visible pour 1.0 ML, où 1.0 ML₂ est plus stable de $0.47 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Deux taux au-dessus de 1.9 ML ont une énergie d'adsorption par hydrogène particulièrement faible, l'un à cause du grand nombre d'atomes d'hydrogène sous la surface ($-5.06 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour 2.4 ML₁ qui a vingt atomes d'hydrogène dans des sites octaédriques), l'autre parce que le nombre d'atomes d'hydrogène adsorbés est très important et que tous les sites η et μ sont occupés ($-4.68 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour 3.9 ML quand la nanoparticule est complètement saturée (figure 5.19). En parallèle, 2.4 ML₂ et 3.0 ML ont, comme attendu, des énergies d'adsorption plus faibles que les taux moindres, mais ne présentent pas de variation importante, à l'inverse des deux configurations citées précédemment.

FIGURE 5.20: Diagramme de phase pour Ru_{55} icosaédrique avec et sans hydrogène adsorbé.

Quatre taux d'hydrogénéation apparaissent sur le diagramme de phase en plus de la nanoparticule nue (figure 5.20) : 1.9 ML₃ pour les température les plus basses, puis 1.5 ML, 1.0 ML₂, un domaine étroit pour 0.5 ML et enfin la nanoparticule nue. A une pression de 1 bar il faut là aussi atteindre des températures élevées (plus de 800 K) pour avoir la nanoparticule nue. La phase la plus stable sous les conditions standard est à la limite entre 1.9 ML₃ et 1.5 ML (figure 5.21), dans le même

ordre de grandeur que celles trouvées précédemment.

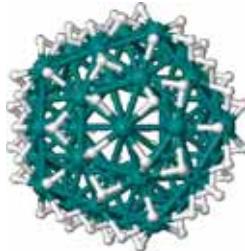


FIGURE 5.21: Ru_{55}ico 1.9 ML_3 . Taux d’hydrogénéation le plus stable sous les conditions thermodynamiques standard.

5.3.2 Comparaisons entre allotropes hydrogénés

Diagramme de phase. La section précédente rendait compte des stabilités relatives en fonction de la température et de la pression d’hydrogène pour chaque cœur métallique indépendamment des autres. Le tableau 5.5 rend compte des taux d’hydrogénéation dominants sous les conditions thermodynamiques standard pour chaque cluster.

Ru_{55} 300 K, 1 bar	
hcp	1.6 ML_2
cubo	1.9 ML_1
DM	1.5 ML_1
ico	1.9 ML_3

TABLE 5.5: Récapitulatif des structures les plus stables pour chaque cluster sous les conditions thermodynamiques standard (300 K, 1 bar).

On veut maintenant utiliser les diagrammes de phases pour comparer ces différentes phases hydrogénées, sans distinction de cœur métallique. On peut alors tracer un diagramme de phase en considérant comme référence Ru_{55}hcp , le cluster nu le plus stable, pour tous les clusters nus et pour chaque cluster hydrogéné la référence choisie est le cluster nu correspondant. Ainsi, on obtient un diagramme de phase rendant compte non seulement de la stabilité relative pour un cœur métallique donné mais aussi de la stabilité relative des différents allotropes, hydrogénés ou non. Ce diagramme est représenté sur la figure 5.22. Il est divisé en six domaines de stabilité, l’un d’entre eux étant très restreint. Ainsi apparaissent sur ce diagramme trois coeurs métalliques différents : l’icosaèdre, le cuboctaèdre et le cœur hcp. Si la structure hcp est la plus stable pour la nanoparticule nue, dès lors qu’il y a adsorption d’hydrogène ce sont les autres qui sont favorisées : d’abord l’icosaèdre pour des taux inférieurs à 1.3 ML puis une alternance entre le cuboctaèdre et l’icosaèdre. On observe d’ailleurs une transition du cuboctaèdre 1.3 ML vers l’icosaèdre 1.5 ML sur un même arc de cercle, autour de 400 K pour des pressions supérieures à 1 bar. Enfin, la forme hydrogénée ayant le plus grand domaine de stabilité est un cuboctaèdre avec 1.9 ML d’hydrogène, $\text{Ru}_{55}\text{cubo}$ 1.9 ML_1 , domaine contenant notamment les conditions thermodynamiques standard et les conditions de synthèse organométallique. On trouve donc ici que quelles que soient les conditions de température et de pression, si celles-ci permettent l’adsorption d’hydrogène, la forme la plus stable ne sera pas la

sphère hcp mais l'icosaèdre ou le cuboctaèdre suivant les conditions thermodynamiques, leur taux de couverture variant également. Réciproquement, si les conditions ne permettent pas l'adsorption d'hydrogène, la forme la plus stable sera la sphère hcp. La préférence pour un empilement hcp dans le cas d'un cluster Ru_{55}^- , non hydrogéné, a été mise en évidence dans une étude conjointe théorie/expérience qui a montré que pour différents clusters de métaux de transition M_{55}^- seuls le ruthénium et le rhénium adoptaient la structure du bulk^[267]. Cette préférence pour le cuboctaèdre dans les conditions standard de température et de pression traduit un renversement de stabilité du cœur métallique spectaculaire induit par l'adsorption d'hydrogène, puisque le cluster cuboctaédrique nu est 62 kcal.mol⁻¹ moins stable que celui de morphologie hcp.

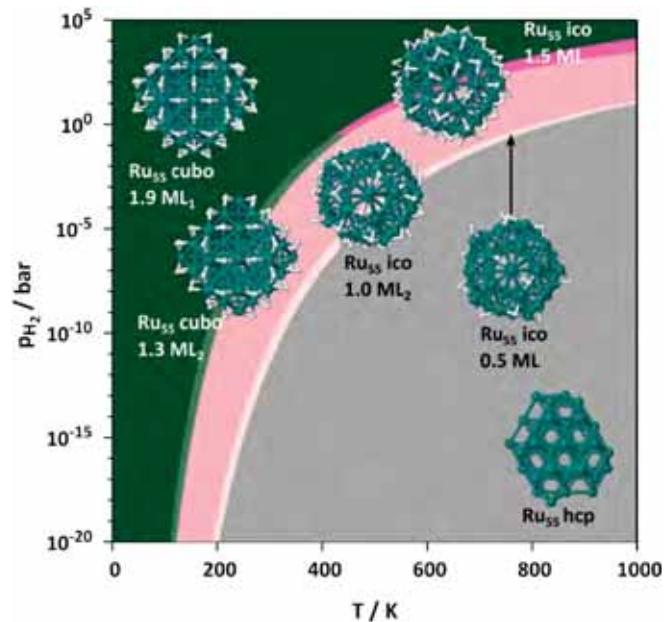


FIGURE 5.22: Diagramme de phase pour les différentes formes de Ru_{55} avec et sans hydrogène adsorbé.

Discussion. Les nanoparticules synthétisées expérimentalement étant principalement hcp, une autre structure basée sur un empilement hcp a également été étudiée, pour exclure la possibilité que les cuboctaèdres et les icosaèdres hydrogénés soient plus stable que la sphère hcp à cause de la géométrie de celle-ci. En effet, le cluster Ru_{55}hcp présenté sur la figure 5.12a comporte des irrégularités de surface, dont le détail est donné dans la partie 3.5. Celles-ci conduisent à une répartition des atomes d'hydrogène à la surface contrainte et notamment à des répulsions latérales entre atomes pouvant déstabiliser la structure. Pour évaluer l'effet de ces interactions répulsives, un cluster Ru_{57}hcp (figure 5.23), symétrique, a été étudié^[130]. L'ajout de deux atomes supplémentaires par rapport aux autres clusters de type Ru_{55} se justifie par la nécessité d'avoir ces atomes pour obtenir une structure de type hcp présentant une symétrie importante et pas de défaut de surface. Ainsi, le cluster Ru_{57}hcp peut être recouvert en minimisant les répulsions stériques entre atomes d'hydrogène sur toute la surface du cluster et il n'y a pas de site sur celle-ci contraignant les atomes adsorbés à se rapprocher plus que ce que nécessite l'obtention d'un taux de couverture élevé. De plus, la surface exposée pour le cluster Ru_{57}hcp est plus importante que celle de Ru_{55}hcp (261 \AA^2

contre 237 \AA^2). On obtient ainsi une distribution d'hydrogène à la surface du cluster non biaisée par des spécificités de sa morphologie.

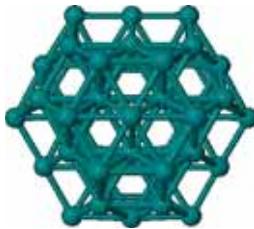


FIGURE 5.23: Morphologie du cluster Ru₅₇hcp.

La figure 5.24 illustre ceci en mettant en évidence la distance la plus courte entre deux atomes d'hydrogène sur Ru₅₅hcp 1.6 ML₂ et sur Ru₅₇hcp 1.6 ML₃. Sur le plus petit des deux clusters, la distance minimale entre deux atomes d'hydrogène est de 1.64 Å (figure 5.24a), alors qu'elle atteint 1.99 Å (figure 5.24b) sur l'autre, soit une distance 21 % plus grande. Ru₅₇hcp a été optimisé nu et couvert d'atomes d'hydrogène pour des taux entre 1.6 et 1.9 ML, taux s'approchant de la composition de surface optimale déterminée expérimentalement et théoriquement, sous les conditions thermodynamiques standard pour une nanoparticule hcp. Un taux de 2.5 ML, avec des molécules de dihydrogène non dissociées sur la surface a également été considéré. Si les énergies d'adsorption par atome d'hydrogène pour ces structures sont plus basses que celles calculées sur le cluster Ru₅₅hcp en considérant le même taux, elles restent moins stables que les structures correspondant à un même taux d'hydrogénéation sur une morphologie icosaédrique ou cuboctaédrique à 0 K et 0 bar. De même, la prise en compte de conditions thermodynamiques ne permet pas d'outrepasser l'ordre établi par les calculs au niveau DFT. Ainsi, le diagramme présenté sur la figure 5.22 est identique que l'on considère le cluster Ru₅₇hcp ou non.



FIGURE 5.24: Distances minimale, en Å, entre deux hydrogènes pour (a) Ru₅₅hcp 1.6 ML₂ et (b) Ru₅₇hcp 1.6 ML₃ (b).

Cela ne veut cependant pas dire qu'une nanoparticule Ru₅₅ hcp deviendra icosaédrique ou cuboctaédrique si elle est exposée à une pression d'hydrogène. En effet, ces diagrammes de phase ne tiennent compte que de données purement thermodynamiques, relatant la stabilité relative d'une structure par rapport à une autre, mais ne rendant aucunement compte du coût cinétique d'inter-conversion entre deux structures. De plus, cet exemple ne considère que l'adsorption d'atomes d'hydrogène et ne prend pas en compte la présence de ligands stabilisants, cruciaux lors de la synthèse de nanoparticules, et pouvant contribuer à définir la forme de la nanoparticule synthétisée. En particulier, la cinétique de croissance du cœur métallique n'est pas prise en compte dans

ces diagrammes qui sont, par définition, thermodynamiques. Ceci est une explication possible de pourquoi il est possible d'obtenir théoriquement le cuboctaèdre hydrogéné comme étant le plus stable alors que la quasi-totalité des nanoparticules de ruthénium synthétisées sont de type hcp. Des travaux expérimentaux visant à déterminer la morphologie de nanoparticules ultra-petites de ruthénium de deux ans d'âge sont en cours, pour voir si un mûrissement des nanoparticules peut conduire à un changement de morphologie imposé par la thermodynamique.

5.4 Influence de la composition de surface sur l'adsorption d'autres espèces

En partant d'une nanoparticule Ru_{55}hcp portant 1.6 ML d'hydrogène à sa surface, *i.e.* le taux optimal pour ce cluster déterminé dans la section précédente, on s'intéresse maintenant à l'adsorption d'autres ligands.

5.4.1 Adsorption de diphénylphosphine (dppb) sur une nanoparticule hydrogénée

Isomères du dppb. Le dppb est l'un des ligands traditionnellement employés dans la synthèse de nanoparticules de ruthénium^[268]. Il a notamment été montré que sur des nanoparticules de diamètre allant de 1.9 à 3.1 nm, ces stabilisants, ou leurs dérivés phosphorés, restaient coordonnés à la surface lors de l'hydrogénéation de CO (*via* la réaction de Fischer-Tropsch, détaillée dans le chapitre 6) et augmentaient la réactivité et la sélectivité vers la formation d'hydrocarbures de type $\text{C}_2\text{-}\text{C}_4$ ^[262]. Il existe deux isomères du dppb, appelés trans (figure 5.25a) et gauche (figure 5.25b). L'isomère trans est le plus bas en énergie, avec -365.01 eV contre -364.67 eV pour le gauche, soit 7.8 kcal. mol^{-1} d'écart entre les deux au niveau DFT/PBE. Malgré une préférence pour l'isomère gauche, les deux restent donc assez proches en énergie. Les deux formes peuvent, en fonction des sites de coordination considérés, faire preuve d'une adsorption compétitive. La principale différence morphologique entre le trans-dppb et le gauche-dppb vient de la configuration de la chaîne carbonée entre les deux atomes de phosphore. Dans le cas du trans, celle-ci est allongée et les deux phosphores sont donc éloignés au maximum ($d_{P-P} = 5.8 \text{ \AA}$). Pour le gauche, la chaîne est repliée ce qui rapproche les atomes de phosphore ($d_{P-P} = 3.6 \text{ \AA}$) et permet notamment d'envisager la coordination de ces deux sites sur le même atome métallique. Cette morphologie repliée a également pour effet de rapprocher les groupements phényles et d'induire un positionnement dans deux plans parallèles, comme représenté sur la figure 5.25b, de sorte à minimiser leur répulsion mutuelle.

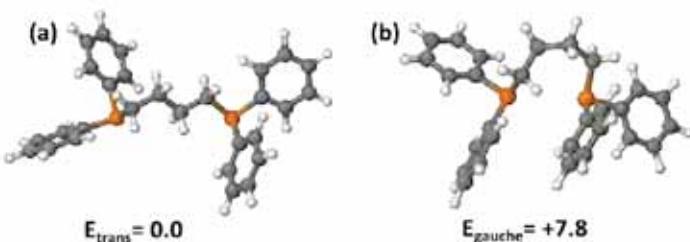


FIGURE 5.25: (a) dppb-trans et (b) dppb-gauche. Les énergies relatives sont données en kcal. mol^{-1} .

Adsorption sur $\text{Ru}_{55}\text{hcpH}_n$. L'adsorption de ces deux ligands sur Ru_{55}hcp non hydrogéné est largement exothermique, avec des valeurs d'énergies d'adsorption allant de -74.5 à -124.6 kcal. mol^{-1} . Les figures 5.26a et 5.26c reproduisent le site d'adsorption sur Ru_{55}hcp considéré pour l'isomère gauche et l'isomère trans du dppb, ainsi que les énergies d'adsorption associées. L'écart entre les valeurs obtenues est toutefois à mesurer, puisque dans le cas du trans-dppb, le ligand n'est

coordonné que par les atomes de phosphore, donnant une énergie moyenne estimée de 35 kcal.mol^{-1} par liaison Ru-P, alors que pour le gauche-dppb la coordination est plus complexe. En effet, pour cet isomère les deux atomes de phosphore sont adsorbés sur le même atome de ruthénium. Cette coordination est renforcée par des liaisons π entre deux des groupements phényles et la surface de la nanoparticule métallique, ce qui contribue à augmenter l'énergie d'adsorption par ajout de la contribution de huit interactions Ru-C, visibles sur la figure 5.26a. L'ajout de 1.6 ML d'hydrogène sur la surface a d'ailleurs pour effet d'empêcher la formation de ces interactions π , causant une forte diminution de l'énergie d'adsorption, qui est abaissée à $-51.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$. On ne peut, dans ce cas, différencier clairement entre la diminution directement causée par l'ajout d'hydrogène et celle causée par la disparition des interactions Ru-C. Cependant, comme c'est le fait de couvrir la surface d'hydrogène qui empêche la coordination des groupements phényles, car la surface n'est plus aussi accessible et déficiente en électrons que pour la nanoparticule nue, on peut attribuer la diminution globale de l'énergie d'adsorption à la présence d'atomes d'hydrogène. Pour l'isomère gauche, l'énergie d'adsorption (équation 2.48) passe donc de $-124.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ sur la nanoparticule nue à $-51.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ sur la nanoparticule hydrogénée, soit une diminution de près de 73 kcal.mol^{-1} (figure 5.26b). L'énergie par liaison Ru-P peut alors être estimée à 26 kcal.mol^{-1} . Pour l'isomère trans, la diminution de l'énergie d'adsorption quand l'on considère une nanoparticule hydrogénée est moins drastique puisqu'elle ne baisse que de $3.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$. En effet, l'énergie d'adsorption du trans-dppb sur Ru_{55}hcp 1.6 ML H est de $-71.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (figure 5.26d). Sur la nanoparticule nue, l'isomère préférentiel est donc le gauche alors que sur la nanoparticule hydrogénée c'est l'isomère trans qui conduit à l'énergie d'adsorption la plus basse.

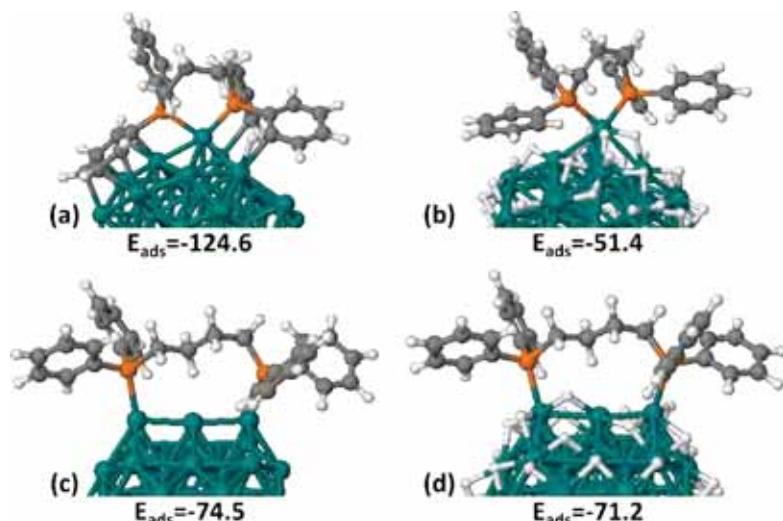


FIGURE 5.26: Modes et énergies d'adsorption de l'isomère gauche du dppb sur (a) Ru_{55}hcp et (b) Ru_{55}hcp 1.6 ML. Modes et énergies d'adsorption de l'isomère trans du dppb sur (c) Ru_{55}hcp et (d) Ru_{55}hcp 1.6 ML. Les énergies sont données en kcal.mol^{-1} .

Des raisons d'ordre morphologique et électronique peuvent être avancées pour expliquer la différence observée. Dans un premier temps, d'un point de vue purement morphologique, la modification du site d'adsorption par ajout d'hydrogène dans le cas du trans est bien moindre que dans le cas du gauche. En effet, un seul hydrogène est directement adsorbé sur l'arête sur laquelle

est coordonné le trans-dppb, et aucune interaction nanoparticule-dppb n'est bloquée par l'ajout d'hydrogène, alors que dans le cas du composé gauche, on passe d'une coordination impliquant les atomes de phosphore et les groupements phényles à deux interactions Ru-P seulement. Pour le composé trans, la coordination se fait dans les deux cas *via* des interactions Ru-P et les longueurs de liaison Ru-P restent identiques (2.35 et 2.36 Å). Ces deux éléments pointent dans la direction d'énergies d'adsorption comparables entre les deux structures dans le cas du trans.

Du point de vue électronique, deux propriétés singulières se détachent dans le cas de l'adsorption du trans-dppb. La figure 5.27a reproduit la densité d'états projetée sur les atomes de ruthénium, dans la base d'orbitales atomiques {4p, 5s, 4d, 5p}, l'hydrogène ({1s}), le carbone ({2s, 2p}) et le phosphore ({3s, 3p}) ; les interactions Ru-Ru, C-C et Ru-P sont représentées sur la figure 5.27b sous forme de profil COHP pour l'adsorption sur la nanoparticule nue. Les mêmes résultats obtenus dans le cas de l'adsorption sur la nanoparticule hydrogénée sont tracés sur les figures 5.27c et 5.27d. Le profil COHP comporte alors les interactions Ru-H (en bleu), inexistantes dans le premier cas. Les pDOS sont assez similaires dans les deux cas, bien que l'on remarque un décalage vers les basses énergies des premiers états du ruthénium dans le cas hydrogéné (-12 eV contre -10 eV), partiellement dû à l'émergence d'états hybrides ruthénium-hydrogène adsorbé à cette énergie. Le profil COHP de la figure 5.27d traduit cela en mettant en évidence des interactions Ru-H à partir de -12 eV, auxquelles s'ajoutent des interactions entre atomes de ruthénium. Comme attendu dans ce cas où la morphologie diffère peu selon que l'on considère des atomes d'hydrogène ou non, la DOS projetée sur les atomes de carbone ainsi que les interactions C-C ne sont que marginalement affectées.

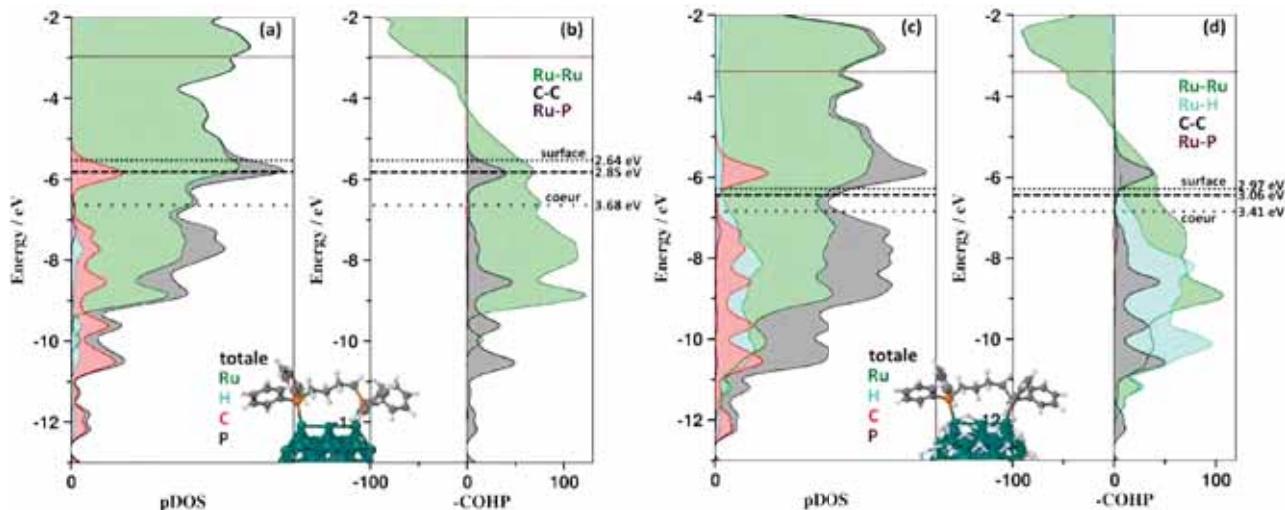


FIGURE 5.27: (a) pDOS totale et projetée sur les atomes de ruthénium, d'hydrogène, de carbone et de phosphore pour l'adsorption du trans-dppb sur Ru₅₅hcp et (b) COHP projeté sur les interactions Ru-Ru, C-C et Ru-P. (c) pDOS totale et projetée sur les atomes de ruthénium, d'hydrogène, de carbone et de phosphore pour l'adsorption du trans-dppb sur Ru₅₅hcp hydrogéné et (d) COHP projeté sur les interactions Ru-Ru, Ru-H, C-C et Ru-P. Les lignes pointillées représentent la valeur du d-band center total, des atomes de surface ou des atomes de cœur par rapport au niveau de Fermi, matérialisé en marron.

La bande associée aux états localisés sur le phosphore se resserre et est centrée autour de -7.3 eV dans le cas hydrogéné alors qu'elle était dédoublée autour de -7.0 eV pour la nanoparticule

nue. La valeur du d-band center total, par rapport au niveau de Fermi, pour la nanoparticule non hydrogénée avec un trans-dppb est $\varepsilon_d = -2.85$ eV, pour la nanoparticule hydrogénée, elle est de $\varepsilon_d = -3.06$ eV. Ces valeurs sont plutôt proches traduisant un comportement global d'adsorption similaire. En ce qui concerne les atomes de surface seuls, l'écart augmente quelque peu, à 0.33 eV avec $\varepsilon_{d,surf} = -2.64$ eV pour la nanoparticule non hydrogénée et $\varepsilon_{d,surf} = -2.97$ eV pour l'autre. Cette variation traduit une augmentation de la mobilisation de la densité électronique de surface quand des atomes d'hydrogène sont adsorbés et est donc attendue lorsque des espèces surnuméraires sont adsorbées. Cependant la variation de ε_d reste assez faible, et tend donc à confirmer une force d'adsorption similaire sur les deux nanoparticules, bien que sensiblement moins forte sur le cluster hydrogéné, car le d-band center se veut un index de celle-ci. A l'inverse, la valeur du d-band center des atomes de cœur passe de $\varepsilon_{d,coeur} = -3.68$ eV à $\varepsilon_{d,coeur} = -3.41$ eV, soit une variation inverse à celle des atomes de surface et quasiment égale en intensité. Cette diminution est également logique et rappelle celle obtenue sur ce même cluster, cette fois comportant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone à sa surface, $\text{Ru}_{55}\text{H}_{11}(\text{CO})_n$, pour lequel les différences entre valeurs de d-band center de cœur et de surface se réduisaient, l'ordre $\varepsilon_{d,surf} < \varepsilon_d < \varepsilon_{d,coeur}$ allant jusqu'à s'inverser pour donner $\varepsilon_{d,coeur} < \varepsilon_d < \varepsilon_{d,surf}$ lorsque $n \geq 55$ ^[269]. Le désengagement partiel de la densité électronique de surface des liaisons $\text{Ru}_{surf}\text{-Ru}_{coeur}$ au profit des liaisons Ru-H explique la plus grande disponibilité de densité électronique des atomes de cœur et donc l'augmentation de la valeur de ε_d . Cependant, la variation est ici faible, ne marquant pas de modification importante de la structure électronique causée par l'adsorption d'hydrogène.

De ce fait, l'effet de l'adsorption d'hydrogène sur Ru_{55} -dppb est principalement stérique et a pour effet principal de modifier l'isomère préférentiel adsorbé en empêchant l'établissement d'interactions π entre la surface métallique et les groupements phényles de l'isomère gauche. La densité d'états projetée et les profils pDOS montrent une variation de structure électronique minime lors de l'adsorption d'hydrogène dans le cas de l'isomère trans, c'est-à-dire quand celle-ci n'est pas couplée à une modification géométrique importante.

5.4.2 Effet de l'hydrogène sur l'adsorption et l'activation d'isopropylamine sur $\text{Ru}(001)$ et Ru_{55}hcp

Les parties précédentes mettent en évidence le fait que la composition de surface influe sur la morphologie du cœur métallique et que l'adsorption d'espèces à la surface de celui-ci a des conséquences sur l'adsorption d'autres ligands. Cette partie a pour but de démontrer que la prise en compte d'une morphologie et d'une composition de surface correctes dans le choix du modèle théorique d'un catalyseur revêt une grande importance. En effet, si ces critères ne sont pas réunis, la description du processus catalytique peut être complètement erronée, comme c'est le cas pour la réaction d'échange H/D dans l'isopropylamine, catalysée par des nanoparticules de ruthénium.

Il a été montré expérimentalement que des nanoparticules de ruthénium ultra-petites (1.1 nm) stabilisées par de la PVP sont de bons catalyseurs de l'activation de liaisons C-H portées par des carbones sp^3 voisins de groupements amines^[270]. Une réaction nécessitant une telle activation est la réaction d'échange isotopique $\text{R-H} \longrightarrow \text{R-D}$. Un modèle simple d'un tel système est l'isopropylamine, pour qui le carbone C_α porte deux groupements méthyles. La figure 5.28a représente schématiquement

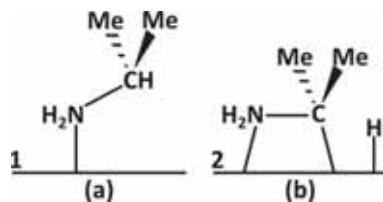


FIGURE 5.28: Adsorption de l’isopropylamine sur une surface (a) avant activation C-H (composé **1**) et (b) après activation C-H (composé **2**).

l’adsorption de ce composé, noté composé **1**, sur une surface de ruthénium et la figure 5.28b montre le composé résultant de l’activation C-H sur cette surface (composé **2**). La réaction d’échange est athermique, ce qui implique que pour qu’elle puisse se dérouler, il faut que le produit résultant de l’activation C-H (composé **2**) soit moins stable que l’amine non activée (composé **1**), afin que la recombinaison C-D après échange puisse avoir lieu. Cependant, l’activation C-H ne doit pas être trop endothermique, de sorte à ne pas inhiber la réaction. Il faut donc avoir un juste milieu entre énergies relatives des composés **1** et **2**. La figure 5.29 présente un profil réactionnel fictif, pour lequel les énergies relatives des composés **1** et **2** permettent l’échange H/D, dans l’exemple d’un mécanisme de type addition oxydante passant par un intermédiaire dimétallacycle. Un modèle correct de catalyseur se doit d’être capable de reproduire ces caractéristiques.

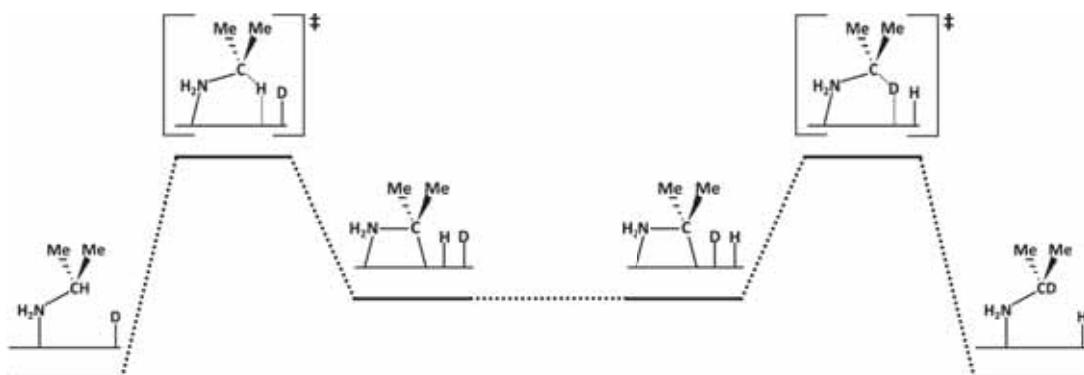


FIGURE 5.29: Echange H/D après activation C-H pour l’isopropylamine.

Pour être un bon modèle, une structure théorique doit donc avoir une énergie d’adsorption pour le composé **2** légèrement moins importante que celle pour le composé **1**. L’étude de l’adsorption de l’isopropylamine, sous la forme **1** et sous la forme **2** sur divers supports constitués de ruthénium révèle des différences d’énergies d’adsorption qui ne satisfont pas toutes à ces critères et dont certaines nécessitent une analyse de la structure électronique pour être comprises. Six nanostructures de ruthénium hcp sont considérées : une surface Ru(001), une surface Ru(001) avec 1.6 ML d’hydrogène adsorbé, un icosaèdre Ru₁₃ et son équivalent hydrogéné Ru₁₃H₁₉, et un cluster Ru₅₅ qui devient, une fois hydrogéné Ru₅₅H₆₆, soit 1.5 ML. Pour ce dernier, deux sites d’adsorption sont étudiés, le premier proche de la facette ondulée et l’autre proche du sommet (figure 3.55). Cela donne quatorze composés, dont les géométries sont représentées sur la figure 5.30 et les énergies d’adsorption correspondantes listées dans le tableau 5.6.

composé	Ru(001)	Ru(001)+ 1.6 H	Ru ₅₅ sommet	Ru ₅₅ H ₆₆ sommet	Ru ₅₅ H ₆₆ facette	Ru ₁₃	Ru ₁₃ H ₁₉
1	-22.0	-6.8	-26.6	-31.1	-19.7	-21.9	-20.1
2	-62.8	22.1	-36.1	-24.7	-6.5	-28.9	-4.6
$\Delta E_{1 \rightarrow 2}$	-40.8	+28.9	-9.5	+6.4	+13.2	-7	+15.5

TABLE 5.6: Energie d'adsorption et écart énergétique (en $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) pour les composés **1** et **2** sur les surfaces et clusters de ruthénium considérés.

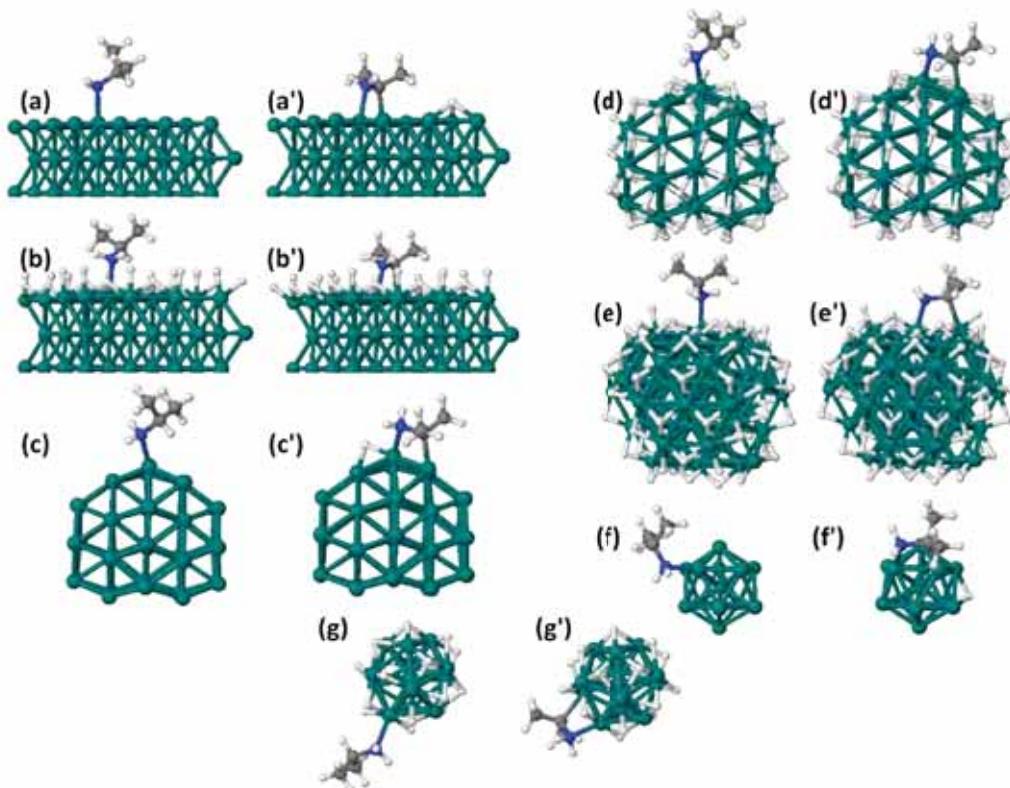


FIGURE 5.30: Géométries des composés obtenus par adsorption de l'isopropylamine (composé **1**) sur (a) Ru(001) ; (b) Ru(001)+1.6 H ; (c) le sommet de Ru₅₅ ; (d) le sommet de Ru₅₅H₆₆ ; (e) la facette ondulée de Ru₅₅H₆₆ ; (f) Ru₁₃ et (g) Ru₁₃H₁₉. Les figures (x') représentent les produits de l'activation C-H (composé **2**) pour ces mêmes sites d'adsorption.

Adsorption de l'isopropylamine. A première vue, il n'y a pas de tendance générale concernant les énergies d'adsorption. L'énergie d'adsorption de l'isopropylamine sur les structures non hydrogénées (Ru(001) et Ru₁₃) est comparable, avec une valeur $E_{ads} \approx -22 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Elle reste du même ordre de grandeur si l'on considère les clusters hydrogénés, avec des valeurs variant entre -19.7 et -31.1 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Seule l'adsorption sur la surface (001) hydrogénée mène à une énergie moins stabilisante, avec -6.8 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette valeur dénote parmi les autres, mais peut s'expliquer par le grand nombre d'atomes d'hydrogène déjà présents sur la surface. En effet, il a été montré que sur une surface (001) le taux maximal d'hydrogène pouvant être attendu est de 1.0 ML^[127]. La surface étant déjà contrainte d'accueillir 1.6 ML d'hydrogène, l'adsorption de l'isopropylamine est rendue d'autant plus difficile.

Surface Ru(001) et surfaces Ru(001) hydrogénées. Sur la surface nue, le composé **2**, après activation C-H, présente une énergie d'adsorption près de trois fois plus forte que celle obtenue pour le composé **1**. A l'inverse, sur la surface (001) hydrogénée 1.6 H, l'activation de l'isopropylamine est très défavorable puisqu'elle est endothermique de 22 kcal.mol⁻¹. Ici, la différence entre les valeurs obtenues pour ces deux surfaces dépasse les 85 kcal.mol⁻¹ et traduit la différence entre une activation C-H exothermique, conduisant à un produit très stable sur la surface nue, et une activation C-H endothermique, pouvant inhiber la réaction sur la surface hydrogénée. Dans les deux cas, la réaction d'échange H/D est impossible puisque sur la surface nue le composé **2** est trop stable pour pouvoir donner une recombinaison C-D après activation C-H et que cette dernière ne peut s'effectuer sur la surface hydrogénée, faute d'un produit d'activation C-H accessible énergétiquement. Le modèle de surface, hydrogénée ou non, n'est donc pas une bonne modélisation du catalyseur pour cette réaction.

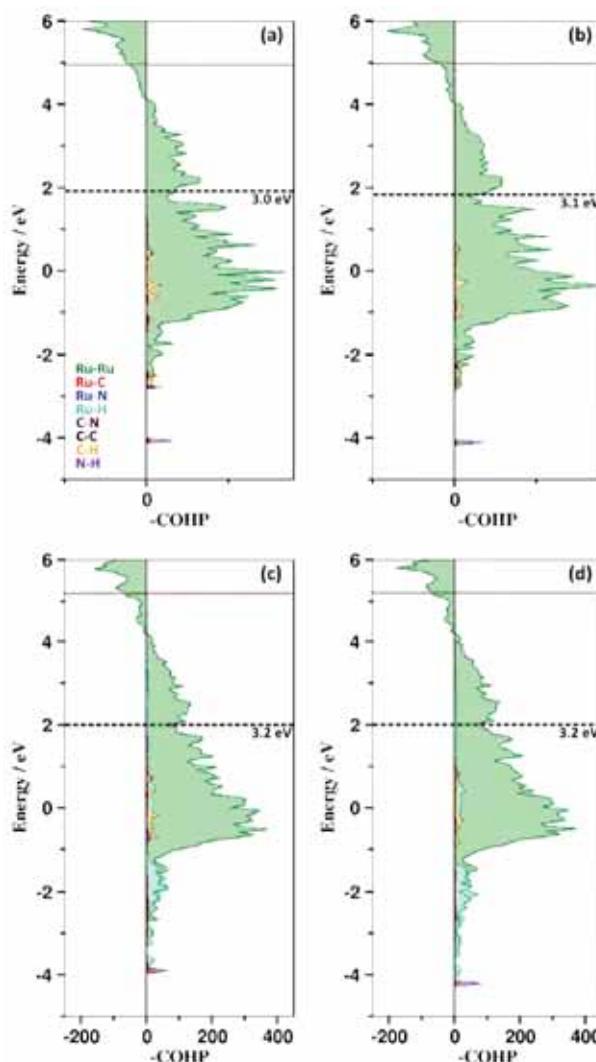


FIGURE 5.31: Profils COHP pour (a) le composé **1** adsorbé sur Ru(001) ; (b) le composé **2** adsorbé sur Ru(001) ; (c) le composé **1** adsorbé sur Ru(001)+1.6 H et (d) le composé **2** adsorbé sur Ru(001)+1.6 H. Le niveau de Fermi est tracé en marron et la ligne pointillée représente la valeur du d-band center par rapport au niveau de Fermi.

L'effet de la présence d'hydrogène sur l'adsorption d'une autre espèce est ici indéniable et peut s'envisager d'un aspect stérique et électronique. Du point de vue électronique, deux nouvelles interactions sont créées, la Ru-C, non visible sur le profil COHP de l'isopropylamine adsorbée sur la surface nue représenté sur la figure 5.31b et la Ru-H, venant de l'adsorption du H- μ_3 généré par l'activation C-H, à -1.5 eV sur ce même profil.

Ces mêmes interactions sont créées dans le cas de la surface hydrogénée (figures 5.31c et 5.31d), mais sont masquées sur le profil COHP car leur intensité est trop faible. Cependant, l'effet de ces interactions n'est pas le même que pour la surface nue. La présence d'un fort taux d'hydrogène à la surface rend celle-ci peu disponible stériquement et électroniquement. Déjà, la seule interaction Ru-N passe de -22.0 kcal.mol⁻¹ à -6.8 kcal.mol⁻¹ et l'ajout des interactions Ru-C et Ru-H conduit à une énergie d'adsorption endothermique, dans la lignée des résultats obtenus pour l'adsorption d'atomes d'hydrogène surnuméraires sur une surface Ru(001) déjà couverte par 1.0 ML^[127]. Cette disponibilité électronique réduite dans le cas de la surface hydrogénée est également mise en évidence par les valeurs de d-band center des surfaces Ru(001) et Ru(001)+1.6 H, respectivement de -2.48 eV et -2.70 eV. L'écart entre ces deux valeurs reste cependant modéré, pointant alors vers un effet conjugué des encombrements stérique et électronique causés par l'adsorption d'hydrogène.

Clusters Ru₅₅ et Ru₅₅H₆₆. Concernant le cluster Ru₅₅H₆₆, les énergies d'adsorption obtenues pour chaque composé sur chacun des deux sites restent du même ordre de grandeur et mettent en évidence une préférence pour une adsorption proche du sommet plutôt que sur une facette, comme c'est souvent le cas pour les sites sous-coordonnés que sont les sommets. De ce fait, les profils COHP calculés pour les structures adsorbées (figure 5.32) sont très similaires. La valeur de l'énergie de Fermi ainsi que celle du d-band center restent constantes à -4.20 eV et $\varepsilon_d = -3.1$ eV, et l'on peut distinguer une bande rouge, très peu intense, correspondant à l'unique interaction Ru-C à -6.8 eV sur les figures 5.32b et 5.32d, mettant ainsi en évidence la coordination du carbone sur la surface de la nanoparticule et donc l'activation de la liaison C-H. Le profil correspondant à l'interaction C-H est d'ailleurs quelque peu modifié entre les composés **1** (5.32a et 5.32c) et les composés **2** (5.32b et 5.32d), puisqu'il y a une légère diminution de l'intensité à -9 eV dans les deux cas, diminution qui creuse le profil à cette énergie et pouvant être associé à la perte d'une interaction C-H au profit d'une interaction Ru-H en conséquence de l'activation de la liaison C-H.

Du point de vue énergétique, la situation est plus mesurée que dans le cas des surfaces puisque la différence d'énergie d'adsorption entre le composé **1** et le composé **2**, ΔE_{ads} , est de +13.2 kcal.mol⁻¹ pour l'adsorption sur la facette et de +6.4 kcal.mol⁻¹ près du sommet. La réaction d'activation C-H puis d'échange H/D est donc thermodynamiquement possible et la nanoparticule s'impose donc comme étant un meilleur modèle du catalyseur de cette réaction qu'une surface infinie, hydrogénée ou non. De plus, l'énergie des états de transition (figure 5.29) a été calculée au niveau DFT à 23.5 kcal.mol⁻¹ sur ces clusters hydrogénés, valeur en accord avec la température (55°C) à laquelle a lieu la réaction d'un point de vue expérimental^[270]. En comparaison, l'énergie d'adsorption du composé **1** sur le cluster Ru₅₅ non hydrogéné est de -26 kcal.mol⁻¹ et celle-ci s'abaisse à -36.1 kcal.mol⁻¹ dans le cas de l'isopropylamine dissociée. Comme dans le cas des surfaces, le composé **2** est plus stable que le composé **1**, empêchant le déroulement de la réaction sur ce modèle.

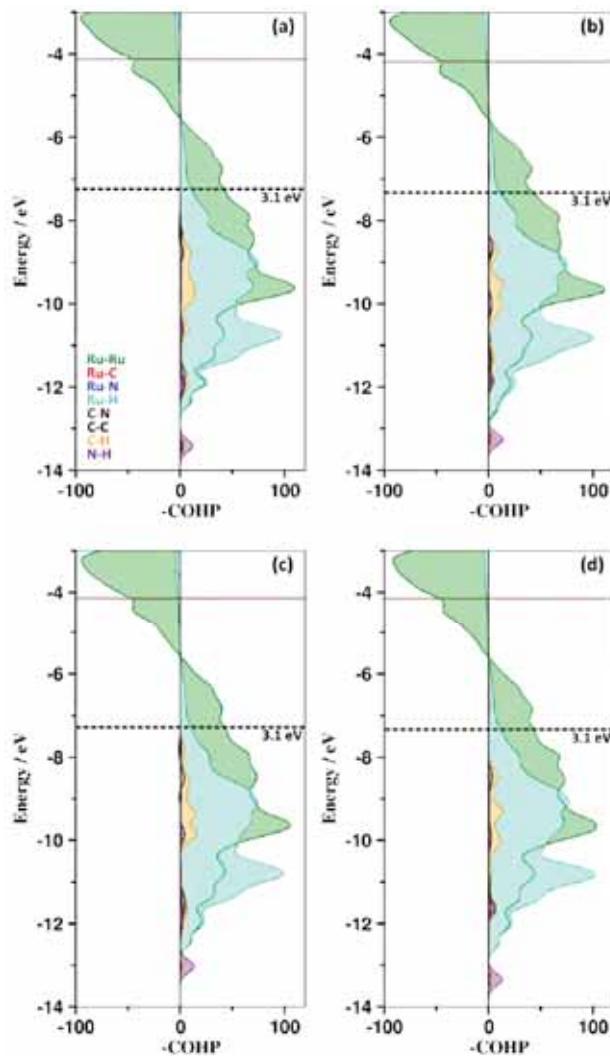


FIGURE 5.32: Profils COHP pour (a) le composé **1** adsorbé sur le sommet de $\text{Ru}_{55}\text{H}_{66}$; (b) le composé **2** adsorbé sur le sommet de $\text{Ru}_{55}\text{H}_{66}$; (c) le composé **1** adsorbé sur la facette de $\text{Ru}_{55}\text{H}_{66}$ et (d) le composé **2** adsorbé sur la facette de $\text{Ru}_{55}\text{H}_{66}$. Le niveau de Fermi est tracé en marron et la ligne pointillée représente la valeur du d-band center par rapport au niveau de Fermi.

Clusters Ru_{13} et $\text{Ru}_{13}\text{H}_{19}$. Sur le profil COHP du cluster Ru_{13} , la bande associée à la liaison Ru-H nouvellement formée est clairement visible (en turquoise sur la figure 5.33b) car il s'agit de la seule liaison Ru-H existante. De même l'échelle plus réduite grâce à un nombre d'atome moins important permet de visualiser les interactions Ru-C (en rouge) sur les composés après activation C-H, c'est-à-dire sur les figures 5.33b et 5.33d.

En termes d'énergie d'adsorption, la coordination puis l'activation de l'isopropylamine sur le cluster Ru_{13} est favorable, avec des énergies de -21.9 et $-28.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ respectivement. Comme pour la surface $\text{Ru}(001)$, le composé **2** est plus stable mais la différence énergétique est bien moins importante. Cependant, cette situation n'est pas favorable pour l'échange H/D. On peut constater sur les profils COHP que les interactions créées lors de la dissociation de l'isopropylamine sont liantes et que les interactions C-N antiliantes préexistantes disparaissent. Cette stabilisation par remplacement d'interactions antiliantes peut expliquer la légère exothermie de l'activation C-H.

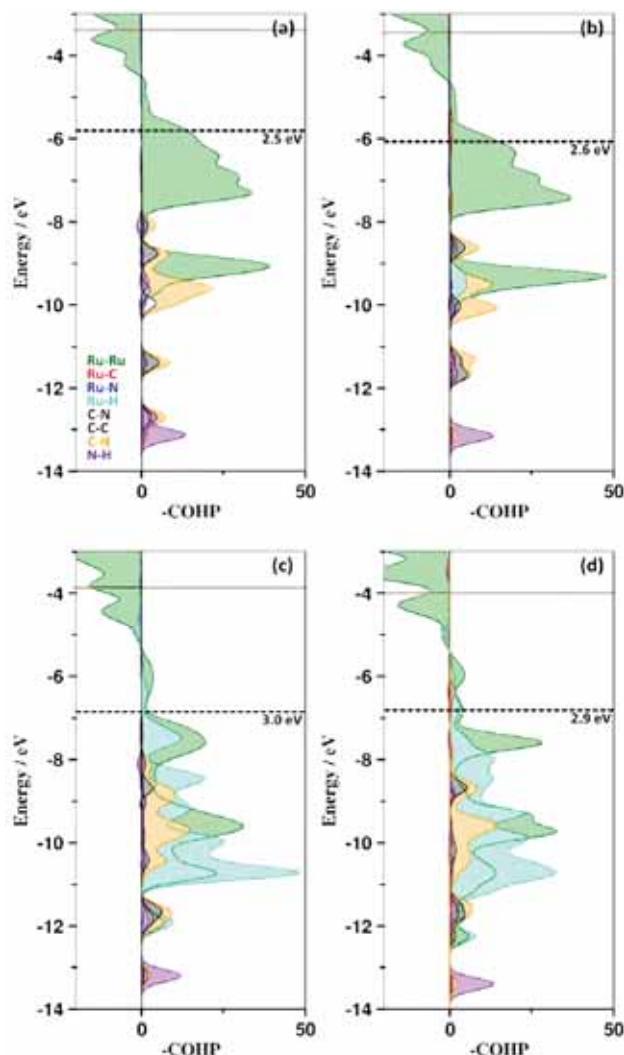


FIGURE 5.33: Profils COHP pour (a) le composé **1** adsorbé sur Ru₁₃ ; (b) le composé **2** adsorbé sur Ru₁₃ ; (c) le composé **1** adsorbé sur Ru₁₃H₁₉ et (d) le composé **2** adsorbé sur Ru₁₃H₁₉. Le niveau de Fermi est tracé en marron et la ligne pointillée représente la valeur du d-band center par rapport au niveau de Fermi.

La même chose se retrouve sur le cluster hydrogéné Ru₁₃H₁₉, alors qu'ici la dissociation n'est pas stabilisante puisqu'elle est 15.5 kcal.mol⁻¹ plus haute en énergie que l'adsorption de l'isopropylamine. Ceci peut s'expliquer par la présence d'une grande quantité d'atomes d'hydrogène à la surface, puisque la surface du cluster est moins accessible stériquement et surtout électroniquement pour accommoder d'autres espèces. Ce dernier point se traduit notamment par l'augmentation de la différence énergétique entre le niveau de Fermi et le d-band center par rapport à Ru₁₃ dans le cas du cluster hydrogéné, ε_d passant de -2.5 eV à -3.0 eV pour le composé **1** et de -2.6 eV à -2.9 eV dans le cas du composé **2**. De même sur le cluster Ru₁₃ nu le d-band center est $\varepsilon_d = -2.27$ eV alors qu'il passe à $\varepsilon_d = -3.04$ eV pour Ru₁₃H₁₉. Ici aussi, la présence d'atomes d'hydrogène sur la surface permet d'avoir une meilleure corrélation entre énergies d'adsorption calculées et énergies nécessaires pour le déroulement de la réaction d'échange H/D.

Conséquences sur le choix du modèle de catalyseur. La tendance générale pouvant être extraite des énergies d'adsorption est donc que sur les modèles non hydrogénés, le composé **2** est plus stable que le composé **1**, alors que l'inverse est vrai pour les modèles hydrogénés. Si l'on fait le bilan des liaisons rompues et formées lors de l'activation de la liaison C-H, on a : (i) formation d'une liaison Ru-C ; (ii) formation d'une liaison Ru-H ; (iii) rupture d'une liaison C-H. Les énergies de liaison (BDE), pour ces liaisons sont connues, à la fois expérimentalement et théoriquement, pour le cas d'une surface Ru(001)^[139]. Ainsi l'énergie d'une liaison Ru-C (pour le carbone d'un groupement méthyle) est estimée à 39.4 kcal.mol⁻¹, celle d'une Ru-H est de 64.7 kcal.mol⁻¹ et celle d'une liaison C-H dans le méthane a une valeur de 109 kcal.mol⁻¹. La rupture d'une liaison C-H concomitante à la formation d'une liaison Ru-C et d'une liaison Ru-H devrait donc résulter en une déstabilisation de 4.9 kcal.mol⁻¹. Cette valeur est, bien sûr, à modérer, dans la mesure où elle est obtenue grâce à des valeurs calculées sur une surface Ru(001) et sur des systèmes modèles, comme le méthane, et n'est donc pas directement comparable à celles obtenues sur les systèmes considérés ici. Cependant, elle donne un ordre de grandeur et confirme que le composé **2** devrait être moins stable que le composé **1**. Cette déstabilisation est l'une des conditions énergétiques permettant au mécanisme d'échange H/D de se dérouler.

De ce point de vue, les systèmes non hydrogénés échouent à reproduire ce comportement, puisque les écarts énergétiques, listés dans le tableau 5.6, montrent une stabilisation du composé **2**, de 40.8 kcal.mol⁻¹ pour la surface Ru(001), de 9.5 kcal.mol⁻¹ pour Ru₅₅ et de 7 kcal.mol⁻¹ pour Ru₁₃. En revanche, tous les composés hydrogénés amènent à une déstabilisation du composé **2**, dans des proportions variables. En effet, celle-ci est très importante (+28.9 kcal.mol⁻¹) dans le cas de la surface hydrogénée, et cela peut être mis en relation avec le fort encombrement stérique des 1.6 ML d'hydrogène adsorbés. En revanche l'adsorption du composé **2** sur un sommet du cluster Ru₅₅H₆₆ mène à une déstabilisation de 6.4 kcal.mol⁻¹ valeur similaire à celle attendue.

Même si les valeurs de $\Delta E_{1 \rightarrow 2}$ négatives sur les clusters non hydrogénés restent intrigantes, celle de -40.8 kcal.mol⁻¹ sur la surface Ru(001) l'est encore plus, car très loin de l'ordre de grandeur de la valeur attendue. Si l'on pouvait penser que l'énergie du composé **1** aurait pu être surestimée à cause d'une pré-activation de la liaison C-H, il n'en est rien, car la distance C-H mesurée reste à 1.1 Å et celle Ru-H est de 2.8 Å. Cela est confirmé par les valeurs du IpCOHP, qui pour l'interaction C-H, correspond à celle trouvée dans un groupement CH₃ (174 kcal.mol⁻¹), alors qu'elle est faible pour l'interaction Ru-H (5.5 kcal.mol⁻¹ contre 46.6 kcal.mol⁻¹ pour l'interaction Ru-H sur la surface après activation C-H). La surface de ruthénium nue est par nature déficiente en électrons, et la création de nouvelles interactions contribue à la stabilisation de celle-ci, pouvant en partie expliquer une valeur d'adsorption aussi forte que -62.8 kcal.mol⁻¹, mais il est hautement probable qu'un ou plusieurs autres phénomènes entrent en jeu. Malheureusement, ceux-ci nous éludent encore.

Cependant, même sans prendre en compte les résultats sur la surface Ru(001), il apparaît que le modèle de surface, hydrogénée ou non, n'est pas adapté pour décrire la réaction d'échange H/D puisque le composé **2** est cette fois trop haut en énergie pour donner une réaction facile.

Pour le cas des modèles de clusters nus, le fait que le composé **1** soit moins stable que le composé **2** entraîne l'impossibilité de la réaction du fait que la stabilité thermodynamique du composé **2** empêchera la recombinaison H/D. Seuls les clusters hydrogénés présentent les caractéristiques énergétiques qui correspondent au bon déroulement de la réaction, mettant en évidence la nécessité

de considérer un modèle de catalyseur ayant les bonnes propriétés morphologiques, *i.e.* un cluster, et de surface, *i.e.* hydrogéné. De plus, des effets d'adaptation spatiale des atomes d'hydrogène de surface sont attendus sur les clusters et peuvent contribuer à faciliter la réaction^[270].

5.5 Perspectives

A la suite des résultats présentés ici, il serait intéressant d'explorer certaines problématiques qui n'ont pas pu l'être au cours de ce travail :

- Effets cinétiques lors du changement de phase du cœur métallique sous l'influence de l'adsorption de H₂.
- Dynamique moléculaire pour l'étude du changement de phase du cœur métallique sous l'influence de l'adsorption de H₂.
- Effet de l'adsorption d'autres ligands (CO) ou de la co-adsorption sur la morphologie du cœur métallique.
- Comparaison avec des profils RDF expérimentaux réalisés pendant la réaction et non pas *a posteriori* pour la détermination de la morphologie expérimentale.
- Application des diagrammes de phase aux problèmes d'adsorption d'espèces, comme le dppb ou l'isopropylamine, sur des nanoparticules hydrogénées.
- Adsorption de plus grandes quantités de ligands sur des nanoparticules hydrogénées.
- Décomposition du d-band center en interactions σ , π et δ pour la compréhension de la signature électronique de la co-adsorption.
- Ligands ou modifications de surface pouvant induire la présence de H₂ moléculaire à la surface des nanoparticules.
- Activation de l'isopropylamine sur Ru(001).

5.6 Conclusion de chapitre

L’adsorption de H_2 et CO , réactifs de la synthèse de Fischer-Tropsch a été étudiée pour des clusters de ruthénium, de rhénium et cobalt. L’adsorption d’un seul ligand, H ou CO , a tout d’abord été utilisée comme sonde de sites préférentiels d’adsorption ainsi que pour mettre en évidence l’influence de la nature du cœur métallique sur les propriétés d’adsorption de la nanoparticule. En ressort notamment la plus forte adsorption sur le cluster de rhénium par rapport à un cluster identique de ruthénium ainsi que la perte de site d’adsorption accrue, liée à une lacune subsurfacique, dans le cas de $Co_{55}MD$ par rapport à $Ru_{55}MD$.

Les diagrammes de phase, dont les fondements ont été présentés dans la section 2.3, ont été utilisés dans la deuxième partie de ce chapitre pour étudier l’effet de l’adsorption d’atomes d’hydrogène à la surface de divers clusters de ruthénium. Dans un premier temps, différents taux de couverture sont considérés sur un cluster sphérique hcp, sur un cluster cuboctaédrique, sur un cluster décaédrique et sur un cluster icosaédrique de ruthénium de 55 atomes. Dans chaque cas un taux supérieur à 1.0 ML, valeur optimale pour une surface de ruthénium hcp, est obtenu dans les conditions standard de température et de pression ($T = 300\text{ K}$, $p = 1\text{ bar}$). Pour le cluster hcp, la composition de surface la plus stable est celle comportant 1.6 H par atome de ruthénium de surface. Pour le cuboctaèdre c’est 1.9 H, 1.5 H pour le décaèdre et 1.9 H pour l’icosaèdre. La comparaison des différents coeurs métalliques, nus ou hydrogénés, met en évidence que la structure nue la plus stable est la hcp, alors que celle-ci ne sera pas préférée dès qu’il y aura adsorption d’hydrogène. Dans ces conditions, un cluster icosaédrique puis cuboctaédrique, quand la pression augmente et/ou la température diminue, sera préféré, avec des taux de couverture allant de 0.5 ML à 1.9 ML selon les conditions thermodynamiques.

L’adsorption d’hydrogène a également une influence, stérique ou électronique, sur l’adsorption d’autres espèces à la surface du cœur métallique. Dans le cas de l’adsorption de dppb, elle est principalement stérique et a notamment pour effet d’inverser l’adsorption préférentielle de l’isomère gauche sur la nanoparticule nue pour favoriser l’isomère trans sur la nanoparticule hydrogénée en empêchant l’établissement de liaisons π entre la nanoparticule et les groupements phényles du dppb.

Le cas de l’adsorption et de l’activation de l’isopropylamine permet de mettre en évidence l’intérêt et l’importance d’étudier la morphologie et la composition de surface dans le but de générer un modèle de catalyseur approprié. En effet, pour l’isopropylamine, une combinaison d’effets stériques et électroniques cause une forte différence d’énergies d’adsorption entre la surface $Ru(001)$ nue et $Ru(001)$ hydrogénée. Ces effets, bien que moins spectaculaires, se retrouvent sur le cluster de ruthénium Ru_{13} . Les variations d’énergies d’adsorption relatives sur les différents composés étudiés mettent en évidence que seuls les modèles de clusters hydrogénés permettent une description correcte du processus catalytique, les modèles de surface ne permettant pas d’expliquer une réaction pourtant observée expérimentalement.

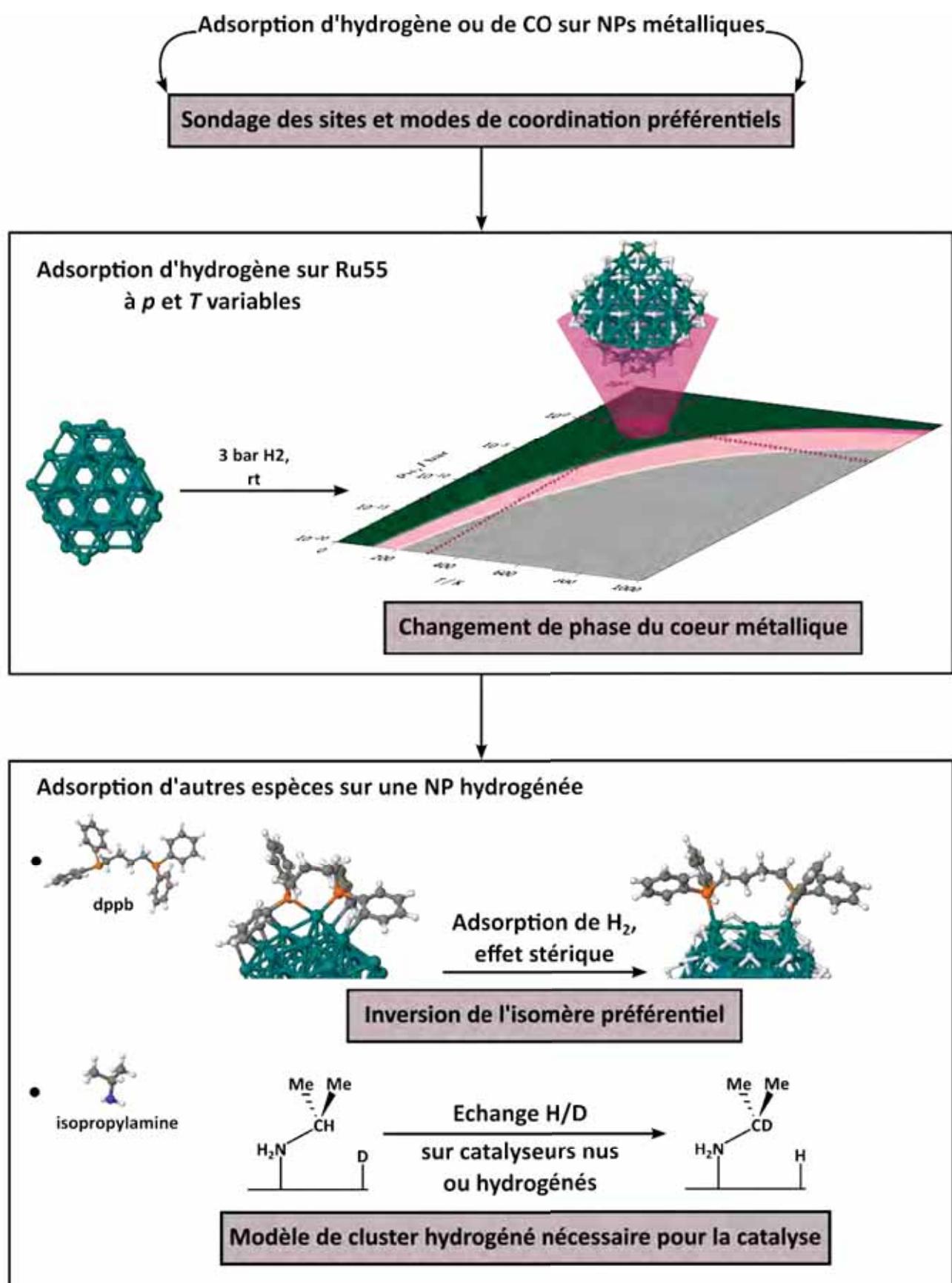


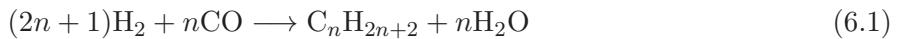
FIGURE 5.34: « Coordination de ligands », résumé graphique.

Nanoparticules en catalyse - Exemple de la synthèse de Fischer-Tropsch

Chapitre 6

Nanoparticules en catalyse - Exemple de la synthèse de Fischer-Tropsch

La synthèse de Fischer-Tropsch (FTS) est un processus catalytique qui permet de convertir un mélange gazeux de monoxyde de carbone et dihydrogène en hydrocarbures, principalement linéaires, et en eau (équation 6.1)^[271]. Elle représente une voie de production d'hydrocarbures plus verte que les chemins de production conventionnels^[272], mais les mécanismes la régissant ne sont pas clairement élucidés.



Trois processus principaux forment les différentes étapes de la FTS. Dans un premier temps, une étape d'initiation voit se dérouler la coordination de CO et H₂ à la surface du catalyseur ainsi que la formation du début de la chaîne carbonée. Puis l'étape de propagation permet l'allongement de la chaîne carbonée par le biais de différentes réactions d'hydrogénéation et de couplage carbone-carbone. Enfin la désorption des hydrocarbures et d'eau marque l'étape de terminaison^[272]. Chacune des étapes influe sur la sélectivité de la réaction vers des hydrocarbures à longue chaîne, comme démontré par des études théoriques et expérimentales^[94,216,273,274]. En particulier, la première étape, nommément la dissociation de CO, revêt une importance toute particulière puisque son mécanisme est encore débattu. Deux grands types de mécanismes sont généralement proposés : une dissociation directe, le mécanisme par voie carbure, dans lequel CO se dissocie en C et O à la surface du catalyseur, lesquels sont alors hydrogénés en CH₂ et H₂O^[271,275–282], et une dissociation indirecte, assistée par l'hydrogène^[280–286]. Pour ce dernier cas, plusieurs possibilités ont été avancées, comme le mécanisme d'insertion de CO, proposé par Pichler et Schulz^[287] ainsi que par Henrici-Olivé et Olivé^[288], ou le mécanisme de type énol, proposé par Storch^[289] dans lequel un atome d'hydrogène se lie au monoxyde de carbone non activé formant un intermédiaire de type formyl (HCO) ou hydroxyméthylidyne (COH) favorisant la dissociation. Parmi les catalyseurs utilisés, les surfaces de ruthénium ont été étudiées, tant du point de vue expérimental que théorique, concernant aussi bien l'adsorption et la dissociation de CO^[98,136,137,139,193,273,283,286] ou de H₂^[254,290] que la co-adsorption H₂/CO^[256,291]. Ces surfaces sont à la fois l'objet d'études pour leurs propres propriétés catalytiques mais peuvent également servir de modèles pour les facettes étendues de nanoparticules (section

2.5.1). Des nanoparticules de ruthénium allant de diamètres de 1.3 nm à 3.1 nm ont été étudiées expérimentalement en tant que catalyseur de la FTS en phase gaz, démontrant l'importance de la taille du catalyseur et du choix des stabilisants^[262]. Dans cette étude, les nanoparticules synthétisées en présence de dppb font preuve d'une plus grande activité catalytique que celle stabilisée par de la PVP avec un accroissement de l'activité pour les nanoparticules de 3.1 nm. D'autres nanoparticules de ruthénium (1.2 nm à 5.2 nm) ont fait montre d'une sélectivité accrue envers les produits oxygénés, cette fois en phase aqueuse^[216].

Dans ce chapitre, la co-adsorption de H₂ et CO est étudiée non pas sur des surfaces, mais sur des clusters de ruthénium et de rhénium constitués de 55 atomes. Suite au sondage des sites et modes préférentiels de coordination réalisé dans le chapitre précédent (section 5.1.2), la première partie s'intéresse à la co-adsorption de H₂ et CO au niveau DFT sur des nanoparticules de ruthénium et à son influence sur les énergies d'adsorption et sur les propriétés électronique du cluster. Puis, l'effet de la température et de la pression est pris en compte pour l'adsorption et la co-adsorption de H₂ et CO sur des nanoparticules de ruthénium et de rhénium, avec le calcul de diagramme de phase pour ces systèmes, permettant de mettre en évidence les compositions de surface les plus stables dans des conditions réalistes de température et de pression pour la synthèse de Fischer-Tropsch. Les résultats obtenus amènent alors à reconsidérer les différentes voies de dissociation de CO en fonction du taux de couverture des nanoparticules adapté aux conditions expérimentales, et une partie décrivant des résultats préliminaires sur des intermédiaires de réaction possibles conclut ce chapitre.

6.1 Co-adsorption de H₂ et CO à 0 K, 0 bar

6.1.1 Structures et énergies d'adsorption

L'adsorption de CO sur une surface Ru(001) couverte d'hydrogène est un processus ayant une barrière d'activation très faible de 6 kcal.mol⁻¹, d'après des calculs DFT^[291]. Expérimentalement, cette même étude montre qu'il est possible que cette adsorption se fasse sans barrière, sur des sites défectueux rendus accessibles par le mouvement d'atomes d'hydrogène adsorbés sur la surface. Il a également été montré par des calculs DFT que les interactions latérales entre H et CO co-adsorbés sur une surface sont répulsives et que ces deux espèces préfèrent s'adsorber sur des zones distinctes. Cependant, l'énergie d'adsorption de CO est peu influencée par la co-adsorption sauf quand la surface est déjà saturée par 1.0 ML d'hydrogène^[256]. Dans ce cas l'énergie d'adsorption décroît fortement pour ne plus atteindre que -12 kcal.mol⁻¹ dans le cas le plus favorable qu'est un CO η entouré de quatre atomes d'hydrogène μ_3 (hcp), au lieu des -43 kcal.mol⁻¹ obtenus pour l'adsorption d'un seul CO ou d'un seul CO (η) et un seul H (μ_3 fcc). Sur une nanoparticule Ru₅₅ avec 1.6 ML H adsorbé, composition de surface la plus stable déterminée dans la section 5.3.1, l'adsorption d'un CO supplémentaire est exothermique de -41.8 kcal.mol⁻¹, soit 10.9 kcal.mol⁻¹ plus stable que la valeur maximale de -52.7 kcal.mol⁻¹ obtenue pour l'adsorption d'un seul CO sur le même site de cette nanoparticule, cette fois non hydrogénée (section 5.1.1).

Géométries. Différentes combinaisons de coordination de H et CO ont été considérées pour les différents taux de couverture. Celles-ci sont représentées sur la figure 6.1 et les différentes coordina-

tions ainsi que l'énergie d'adsorption moyenne sont listées dans le tableau A.9. La composition de surface varie de 0.02 ML à 1.23 ML d'hydrogène ajouté à 0.02 ML à 1.5 ML de monoxyde de carbone. Différentes géométries initiales ont été optimisées pour chaque composition avec seulement des η -CO ou μ -CO ou μ_3 -CO, ou bien une combinaison de ces trois coordinations dans des proportions variables. Les atomes d'hydrogène ont, quant à eux, principalement été coordonnés en μ ou μ_3 , en accord avec les résultats trouvés pour un faible taux de couverture (section 5.1.2), avec parfois quelques hydrogènes η . Quelle que soit la géométrie initiale, l'optimisation mène majoritairement à des coordinations μ ou μ_3 , pour les atomes d'hydrogène, avec quelques η quand le nombre de ligands augmente alors que CO est principalement coordonné en η et μ avec un faible de nombre de μ_3 et une préférence générale pour μ . Comme précédemment pour l'adsorption de CO seulement, des sites multicarbonylés apparaissent sur des sommets ou arêtes de la nanoparticule quand le taux de couverture augmente. Similairement au cas de la nanoparticule nue, de rares CO sont coordonnés en (η, η^2) au niveau du site B₄. L'asymétrie de cette nanoparticule entraîne qu'au cours d'une optimisation de géométrie, il n'est pas rare que des CO coordonnés en μ passent en μ_3 . Par exemple, une géométrie initiale 0.50 ML H : 0.50 ML CO où tous les CO sont en μ conduit à une structure où plus de la moitié de CO est passée en η ou μ_3 . Cependant, pour le même nombre d'atomes d'hydrogène, l'augmentation du nombre de CO est corrélée à celle du nombre de η -CO avec toujours une préférence pour les μ -CO dans la mesure où même pour un très fort taux de couverture en CO, 0.25 ML H : 1.50 ML CO (*i.e.* Ru₅₅H₁₁(CO)₆₆), le nombre de CO coordonnés en μ excède celui de coordonnés en η . Il en va de même en augmentant la quantité d'hydrogène adsorbée. A l'inverse, la quantité de μ_3 -CO est relativement constante et faible, ce qui correspond à une diminution de la proportion de μ_3 -CO quand le nombre de ligands de surface augmente. Généralement, les géométries optimisées les plus stables pour chaque taux sont caractérisées par une grande proportion de μ -CO, une proportion plus faible de η -CO et quelques μ_3 -CO.

Energies d'adsorption. Les nanoparticules synthétisées par voie organométallique sont couvertes de 1.3 à 2.0 ML d'hydrogène^[130,266], puis, dans le contexte de Fischer-Tropsch, exposées à un mélange de H₂/CO. Le choix a donc été fait de s'intéresser plus particulièrement à l'adsorption de ligands hydrogène et de ligands CO à la surface d'une nanoparticule couverte de 1.6 ML d'hydrogène. D'après les résultats présentés dans la section 5.2, l'énergie d'adsorption par hydrogène pour 1.6 ML d'hydrogène sur Ru₅₅ est de -9.3 kcal.mol⁻¹. En comparaison l'énergie d'adsorption d'un CO sur Ru₅₅H₇₀ (1.6 ML) est de -22.0 kcal.mol⁻¹, énergie bien plus forte que celle de H. De plus, l'énergie d'adsorption par CO pour 1.5 ML CO est de -40 kcal.mol⁻¹ sur la nanoparticule nue, pointant un possible empoisonnement de la surface par le monoxyde de carbone. Expérimentalement, l'addition de CO sur des nanoparticules Ru@PVP hydrogénées a été étudiée^[4]. Cette étude a montré que bien que les nanoparticules soient hydrogénées initialement, la titration de l'hydrogène par hydrogénéation catalytique du styrène révélait qu'aucun hydrogène adsorbé ne pouvait être détecté après exposition au monoxyde de carbone à température ambiante. La RMN ¹³C mettait quant à elle en évidence la coordination de CO, premièrement en μ puis en η . D'après les calculs DFT, l'adsorption de onze CO sur une nanoparticule saturée en hydrogène (Ru₅₅H₇₀(CO)₁₁, 1.60 ML H : 0.25 ML CO) est très favorable thermodynamiquement avec une énergie d'adsorption moyenne de -41 kcal.mol⁻¹ par CO. Egalement, si l'on considère le remplacement d'atomes d'hydrogène de surface par de nouveaux

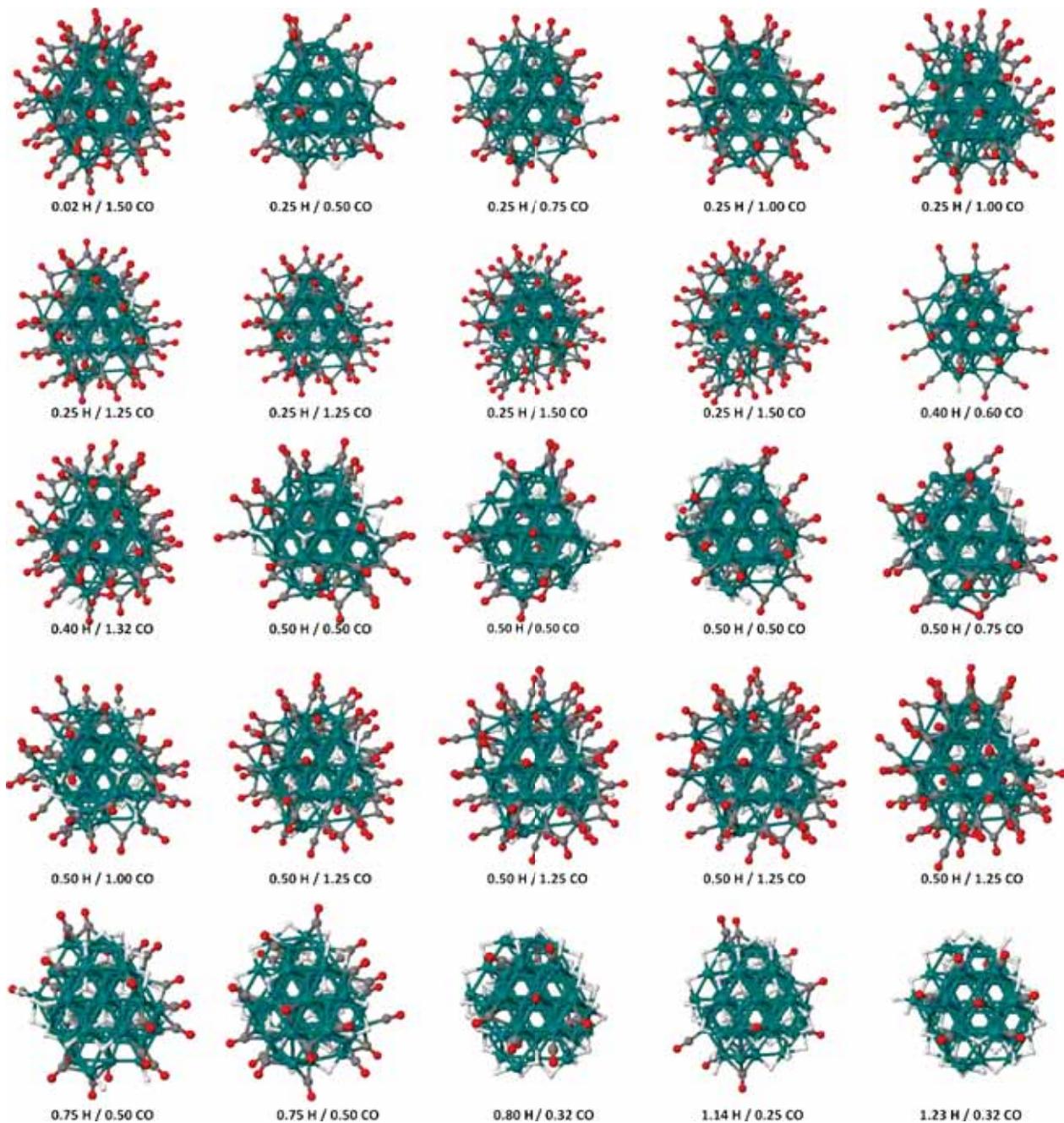


FIGURE 6.1: Géométries optimisées par DFT des structures considérées pour la co-adsorption H/CO sur Ru₅₅.

groupements CO, on constate que celui-ci est favorable thermodynamiquement. Par exemple, la réaction d'échange de ligands $Ru_{55}H_{70}(CO)_{11} + 32CO \rightarrow Ru_{55}H_{22}(CO)_{43} + 24H_2$, correspondant à la désorption de 24 molécules de H₂ et à l'adsorption de 32 molécules de monoxyde de carbone est exothermique de 18 kcal.mol⁻¹. De même, si l'on continue à remplacer les atomes d'hydrogène par des CO jusqu'à désorption complète de l'hydrogène, $Ru_{55}H_{22}(CO)_{43} + 22CO \rightarrow Ru_{55}(CO)_{65} + 11H_2$, le processus sera cette fois exothermique de 20 kcal.mol⁻¹. Cela montre que sans une forte pression de H₂ par rapport à celle de CO, il sera difficile d'attendre de l'hydrogène adsorbé à la surface de Ru₅₅. L'influence de (T, p_{CO}, p_{H₂}) sur la possible co-adsorption de H₂ et CO sera l'objet de la

partie 6.2, dans laquelle seront présentés les diagrammes de phase de l'équilibre de co-adsorption.

6.1.2 Signature électronique de la co-adsorption

La co-adsorption de H₂ et CO à la surface de Ru₅₅ se traduit également par une modification des propriétés électroniques de celle-ci. Pour mettre cela en évidence, les profils pCOHP de nanoparticules Ru₅₅H₁₁(CO)_n ($n = 22, 33, 43, 55, 66$) vont être analysés, ainsi que la variation des fréquences des modes normaux de vibrations associés aux CO pour ces cas là et pour d'autres où la quantité d'hydrogène est plus grande.

COHP. Les profils pCOHP et les valeurs du d-band center pour $\text{Ru}_{55}\text{H}_{11}(\text{CO})_n$ sont représentés sur la figure 6.2. Ces cinq profils ont une structure générale similaire, avec un niveau de Fermi à environ -5 eV. Ils se décomposent en une interaction liante Ru-Ru (en noir) au-dessous d'environ -6 eV, qui se transforme en une interaction antiliante au-delà, de deux bandes d'interaction Ru-C (en rouge), à -11 et -14.5 eV correspondant respectivement à la donation de l'orbitale $4\sigma_{CO}$ et $5\sigma_{CO}$ vers le métal et une large bande Ru-H (en vert) centrée à -11 eV correspondant à l'interaction Ru-H. La faible intensité de celle-ci est à mettre en relation avec le faible nombre d'interactions Ru-H (seulement onze H adsorbés) par rapport aux interactions Ru-C (de 22 à 66 CO). Le profil pCOHP pour l'interaction C-O (en bleu) diffère quant à lui selon le nombre de CO adsorbés : la bande correspondant à la $1\pi_{CO}$ est progressivement dédoublée quand le taux de couverture augmente, en conséquence de la rétro-donation vers la $2\pi_{CO}^*$ qui génère une large bande correspondant à l'interaction antiliante du métal et de la $2\pi_{CO}^*$ en dessous du niveau de Fermi, dont l'intensité est proportionnelle au nombre de CO adsorbés.

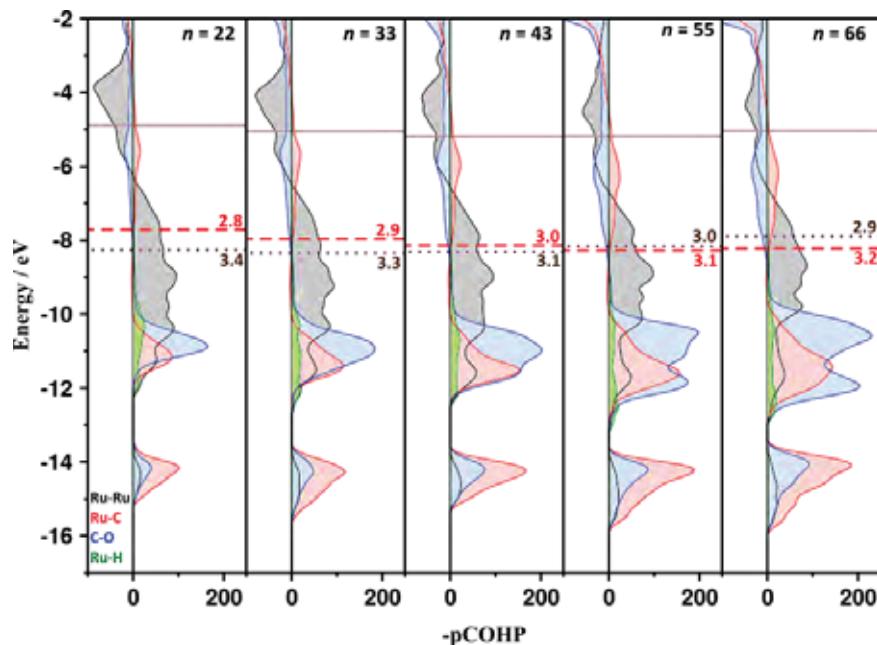


FIGURE 6.2: Profils pCOHP pour $\text{Ru}_{55}\text{H}_{11}(\text{CO})_n$ et d-band center par rapport au niveau de Fermi des atomes de surface (en rouge) et des atomes de cœur (en marron).

Un autre critère électronique influencé par le nombre de CO adsorbé est le d-band center. Sur la figure 6.2 sont représentés pour chaque cas le d-band center des atomes de cœur $\varepsilon_{d,c}$ (en marron) et celui des atomes de surface $\varepsilon_{d,s}$ (en rouge) par rapport au niveau de Fermi. Pour la nanoparticule nue, ceux-ci ont pour valeur $\varepsilon_{d,s} = -2.6$ eV et $\varepsilon_{d,c} = -3.6$ eV. L'adsorption de 11 H et 22 CO, conduisant à $\text{Ru}_{55}\text{H}_{11}(\text{CO})_{22}$, se fait par une interaction liante entre la surface métallique et les ligands H et CO, ce qui implique une stabilisation de $\varepsilon_{d,s}$. A l'inverse, $\varepsilon_{d,c}$ est déstabilisé, ce qui peut s'interpréter comme étant lié à une implication d'une plus grande fraction des électrons d de la surface dans la liaison avec les ligands et donc par une diminution de la liaison cœur-surface. Les atomes de cœur étant moins liés à ceux de la surface, leur d-band center se rapproche alors du niveau de Fermi. Cette tendance se conserve lorsque le nombre de CO adsorbé augmente, allant même jusqu'à un croisement des valeurs $\varepsilon_{d,s}$ et $\varepsilon_{d,c}$ pour 43 CO adsorbés. Les électrons d de la surface sont de plus en plus mobilisés pour établir les liaisons avec les ligands et sont de ce fait moins disponibles pour les liaisons cœur-surface qui permettent la stabilisation de $\varepsilon_{d,c}$ pour des taux de couverture plus faibles. Cet affaiblissement des interactions cœur-surface et par extension surface-surface permet d'envisager la possibilité de migration d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène sous la surface. En effet, pour la surface Ru(001) l'adsorption de 0.25 ML d'hydrogène permet d'abaisser la barrière de migration d'un hydrogène d'un site fcc vers le site octaédrique subsurfacique correspondant de 25 kcal.mol^{-1} à 18 kcal.mol^{-1} , la réaction étant endothermique dans les deux cas (22 kcal.mol^{-1} contre 7 kcal.mol^{-1} sur la surface hydrogénée)^[290]. Dans le cas de la nanoparticule hydrogénée, la barrière descend à 11 kcal.mol^{-1} et la réaction reste endothermique mais de moins de 4 kcal.mol^{-1} , confirmant la tendance montrée par les valeurs du d-band center.

Spectres Infra-Rouge. Les fréquences de vibration pour $\text{Ru}_{55}\text{H}_n(\text{CO})_m$ ($n = 0, 11, 22, 33$ et $m = 22, 33, 66$) ont été calculées et sont reproduites sur la figure 6.3. L'index IpCOHP, donnant une estimation de la force de la liaison (en kcal.mol^{-1}) est également reporté pour chaque cas (en rouge). La comparaison avec le spectre expérimental de nanoparticules de Ru@PVP saturées de CO à température ambiante^[4] permet de comprendre les valeurs obtenues pour les cas $n = 0$. Initialement, le spectre expérimental ne possède qu'un seul signal à 1945 cm^{-1} , assigné à des CO μ . Après 12h ce signal se transforme en une bande large centrée à 1970 cm^{-1} résultant de plusieurs pics pouvant être attribués à des CO η ou μ .

Considérant que la DFT standard ne peut pas être utilisée pour calculer les intensités associées à ces pics et que la fonctionnelle PBE tend à donner une forte rétro-donation qui affaiblit la liaison CO, le spectre obtenu théoriquement, bien que décalé vers les fréquences faibles, s'accorde plutôt bien avec le spectre expérimental. On retrouve notamment l'ordre des fréquences et les zones associées à chaque type de coordination. Dans le cas $m = 66$, cette zone s'étend de 1700 cm^{-1} à 2000 cm^{-1} , la partie haute étant liée à la présence de η -CO, la partie basse aux quelques μ_3 -CO le vide entre les deux étant comblé par les μ -CO. Les deux fréquences en dessous de 1600 cm^{-1} correspondent quant à elle au cas peu probable expérimentalement de CO pré-dissociés adsorbés sur le site B_4 , et la fréquence à 2176 cm^{-1} est due à un mode très délocalisé impliquant des ligands situés sur des sommets ou arêtes de la nanoparticule. Toujours pour $n = 0$, passer de $m = 22$ à $m = 66$ décale les modes de vibrations vers des fréquences plus hautes, en accord avec les observations expérimentales sur des nanoparticules de ruthénium^[4,130] ainsi qu'avec la connaissance générale de la spectroscopie

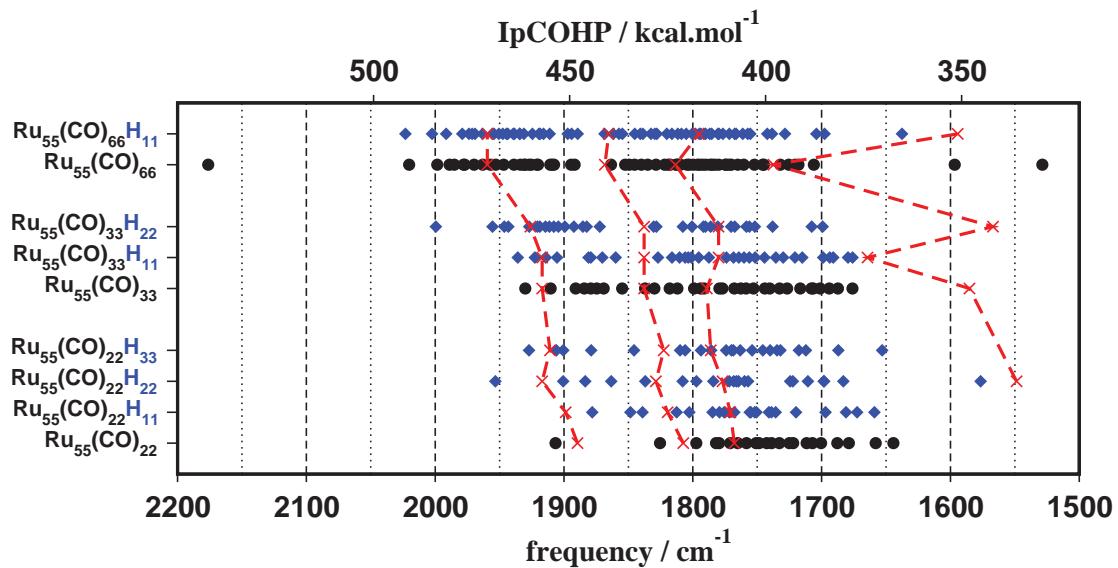


FIGURE 6.3: Spectre IR théorique pour l'élongation de CO en fonction du taux de couverture en H et CO. L'index IpCOHP pour chaque cas est reporté en rouge en fonction du type de coordination de CO (de gauche à droite : η -CO, μ -CO, μ_3 -CO , (η, η^2) -CO).

IR sur les surfaces^[292]. L'index IpCOHP suit la même tendance avec une valeur de 418, 430 et 449 kcal.mol⁻¹ pour $\text{Ru}_{55}(\text{CO})_{22}$, $\text{Ru}_{55}(\text{CO})_{33}$ et $\text{Ru}_{55}(\text{CO})_{66}$. Si l'on considère maintenant les homologues hydrogénés de ces structures, on constate qu'il est nécessaire d'avoir une quantité importante d'hydrogène pour que le spectre calculé soit décalé vers les hautes fréquences, de 50 à 100 cm⁻¹. En effet, pour $n = 11$, il n'y a pas de différence notable entre le spectre de $\text{Ru}_{55}\text{H}_0(\text{CO})_m$ et celui de $\text{Ru}_{55}\text{H}_{11}(\text{CO})_m$, le décalage apparaît à partir de $n = 22$. Ceci est ici aussi corrélé avec les valeurs de IpCOHP qui sont, pour $\text{Ru}_{55}\text{H}_n(\text{CO})_{22}$ 418, 423, 421 et 428 kcal.mol⁻¹ pour $n = 0, 11, 22, 33$, pour $\text{Ru}_{55}\text{H}_n(\text{CO})_{33}$ 430, 430 et 441 kcal.mol⁻¹ pour $n = 0, 11, 22$ et pour $\text{Ru}_{55}\text{H}_n(\text{CO})_{66}$ 449 et 450 kcal.mol⁻¹ pour $n = 0, 11$.

6.2 Influence de la température et de la pression - Thermodynamique *ab initio*

6.2.1 Adsorption d'hydrogène

Ru₅₅H_n. La figure 6.4a montre le diagramme de phase (T, p_{H_2}) résultant de l'adsorption d'hydrogène sur Ru₅₅ (identique à celui de la section 5.3.1) et le tracé de $\Delta_a G(T)$ pour $p_{H_2} = 1$ bar et $p_{H_2} = 10^{-7}$ bar, pressions caractéristiques de la synthèse de nanoparticules par voie organométallique et par voie physique, est représenté sur les figures 6.4b et 6.4c. Les conclusions ici sont les mêmes que celles de la section 5.3.1 : la nanoparticule peut accommoder plus d'hydrogène que la surface (001) et le taux de couverture le plus stable dans les conditions thermodynamiques standard est de 1.6 ML.

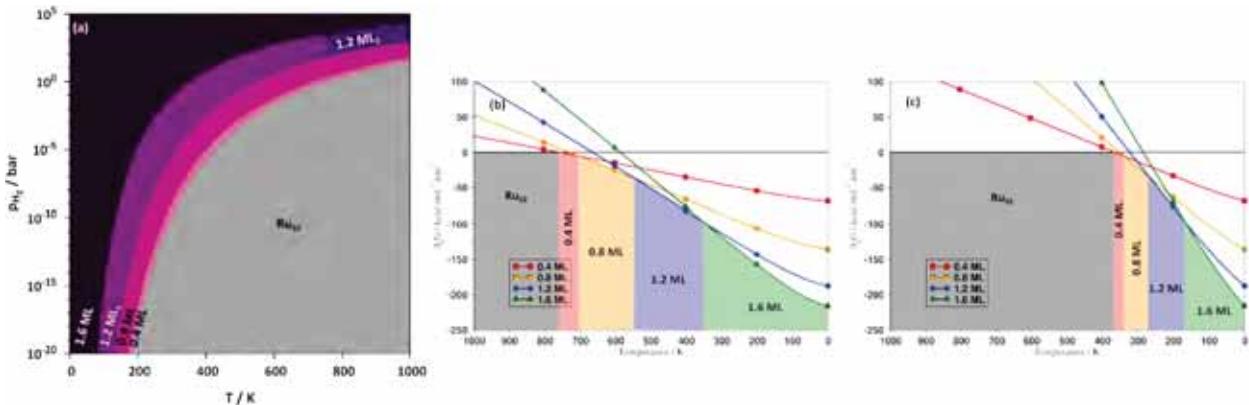


FIGURE 6.4: (a) Diagramme de phase pour l'adsorption d'hydrogène sur Ru₅₅; variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la température pour (b) $p_{H_2} = 1$ bar et (c) $p_{H_2} = 10^{-7}$ bar.

Re₅₅H_n. Ces mêmes diagrammes obtenus dans le cas du rhénium sont représentés sur la figure 6.5. Les géométries Re₅₅H_n optimisées sont listées dans le tableau A.7. Comme pour le cluster de ruthénium, plusieurs géométries pour chaque taux de couverture ont été optimisées et des atomes d'hydrogène subsurfaciques ont été introduits pour tester leur stabilité. Les taux étudiés vont de 0.4 ML à 2.2 ML, ce dernier incluant des hydrogènes subsurfaciques.

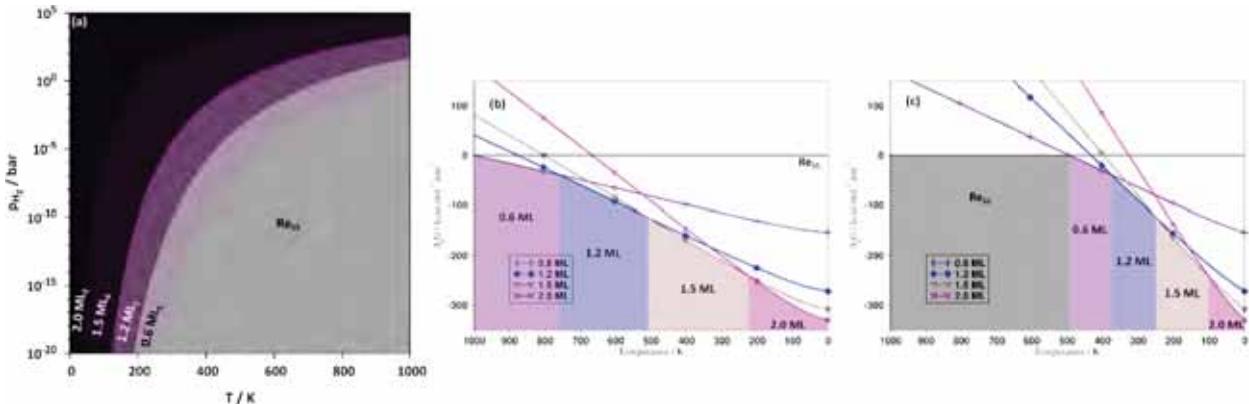


FIGURE 6.5: (a) Diagramme de phase pour l'adsorption d'hydrogène sur Re₅₅; variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la température pour (b) $p_{H_2} = 1$ bar et (c) $p_{H_2} = 10^{-7}$ bar.

Le diagramme de phase de la figure 6.5a met en évidence la capacité du rhénium à adsorber une plus grande quantité d'hydrogène puisque, contrairement au ruthénium, il existe un domaine de température et de pression pour lequel la nanoparticule peut accueillir jusqu'à 2.0 ML. C'est le cas pour les faibles températures et/ou les hautes pressions. Cela traduit également l'adsorption plus forte de l'hydrogène sur un cluster de rhénium que sur un cluster de ruthénium, tendance déjà visible pour l'adsorption d'un seul hydrogène, avec ici une adsorption entre 3.5 et 4.5 kcal.mol⁻¹ plus forte que sur Ru₅₅ selon le taux de couverture. Cette différence est cependant moins forte que pour l'adsorption d'un seul hydrogène, pour laquelle celle-ci évoluait entre 7 et 10 kcal.mol⁻¹ (section 5.1.2). Le tracé de $\Delta_a G(T)$ pour $p_{H_2} = 1$ bar et $p_{H_2} = 10^{-7}$ bar (figures 6.5b et 6.5c) montre également la capacité de Re₅₅ à accueillir plus d'hydrogène dans la mesure où la température maximale pour laquelle la nanoparticule accepte des hydrogènes de surface est plus élevée pour ces

deux pressions. A $p_{H_2} = 10^{-1}$ bar, la nanoparticule ne sera plus couverte d'hydrogène pour des températures supérieures à 495 K. Pour des températures inférieures, elle sera couverte de 0.6 ML entre 495 K et 375 K, de 1.2 ML entre 375 K et 249 K, de 1.5 ML entre 249 K et 102 K et de 2.0 ML en dessous de 102 K. A $p_{H_2} = 1$ bar, il n'y a pas de gamme de température pour laquelle la nanoparticule nue est plus stable. Le taux de couverture favorisé à haute température est 0.6 ML et il faut passer sous 840 K pour pouvoir adsorber 1.2 ML, sous 509 K pour avoir 1.5 ML et enfin sous 224 K pour atteindre 2.0 ML. En conséquence, le taux de couverture le plus stable sous les conditions thermodynamiques standard est 1.5 ML (figure 6.6), soit un taux similaire à celui obtenu sur le ruthénium.

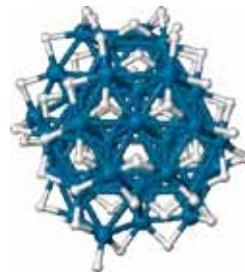


FIGURE 6.6: Structure la plus stable sous les conditions thermodynamiques standard pour l'adsorption de H à la surface de Re_{55} .

6.2.2 Adsorption de monoxyde de carbone

Ru₅₅(CO)_n. Le diagramme de phase (T, p_{CO}) pour l'adsorption de monoxyde de carbone à la surface de Ru₅₅ est reproduit sur la figure 6.7a et le tracé de $\Delta_a G(T)$ pour $p_{CO} = 1$ bar et $p_{CO} = 10^{-7}$ bar sur les figures 6.7b et 6.7c. La diminution du nombre de CO adsorbés lorsque la température augmente est moins forte que dans le cas de l'hydrogène, ce qui est en accord avec une plus forte adsorption de CO par rapport à celle de H. De ce fait, on ne s'attend pas à obtenir la nanoparticule nue dans la gamme de température [0; 1000 K] sous une pression de 1 bar.

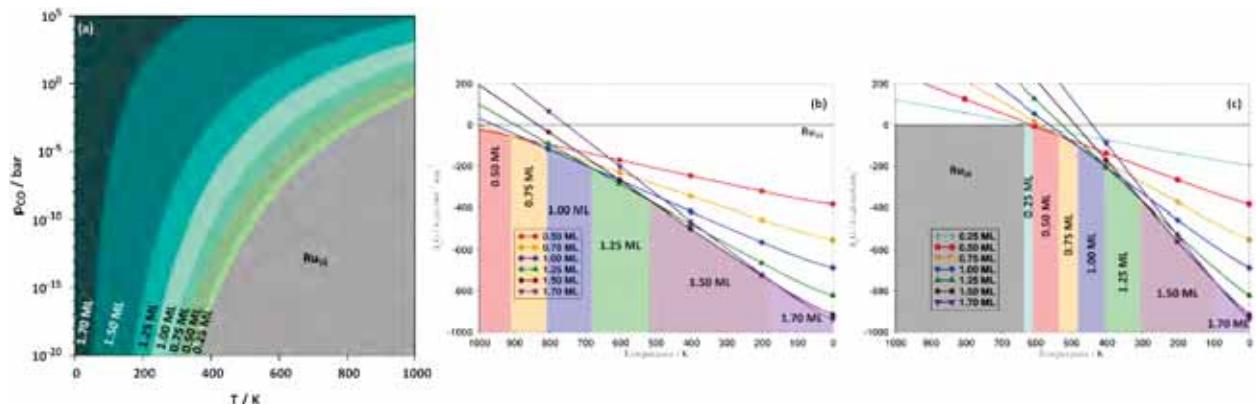


FIGURE 6.7: (a) Diagramme de phase pour l'adsorption de monoxyde de carbone sur Ru₅₅ ; variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la température pour (b) $p_{CO} = 1$ bar et (c) $p_{CO} = 10^{-7}$ bar.

A $p_{CO} = 10^{-7}$ bar, la structure la plus stable correspond à celle comportant 1.75 CO par atome de surface de 0 K à 96 K; 1.5 entre 96 K et 305 K; 1.25 entre 305 K et 405 K; 1.0 entre 405 K et 480 K, 0.75 entre 480 K et 534 K; 0.5 entre 534 K et 607 K; 0.25 entre 607 K et 632 K, et la nanoparticule nue est la plus stable pour des températures plus hautes. A $p_{CO} = 1$ bar, la stabilité des structures couvertes de CO est encore plus importante dans la mesure où il n'y a pas de température pour laquelle la nanoparticule nue est la plus stable. Entre 1000 K et 918 K, le taux de couverture le plus stable est 0.5 ML; entre 918 K et 825 K il s'agit de 0.75 ML; puis 1.0 ML entre 825 K et 682 K; entre 682 K et 513 K c'est 1.25 ML; entre 513 K et 164 K 1.50 ML et en dessous 164 K 1.75 ML est le plus stable. En conséquence sous les conditions thermodynamiques standard le taux de couverture le plus stable est 1.50 ML (figure 6.8). Dans cette configuration, les CO sont principalement adsorbés en μ ou η (34 μ et 25 η). De rares μ_3 CO et un (η, η^2) -CO sont également présents, à cause des irrégularités de la surface de la nanoparticule. Des multicarbonyles sont observés sur des sommets et des arêtes, comme attendu expérimentalement^[262].

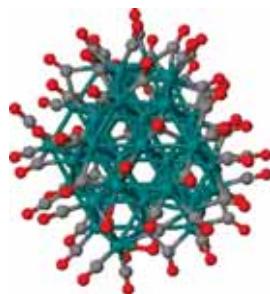


FIGURE 6.8: Structure la plus stable sous les conditions thermodynamiques standard pour l'adsorption de CO à la surface de Ru₅₅.

Re₅₅(CO)_n. Un diagramme de phase similaire est obtenu pour Re₅₅ (figure 6.9a). Cependant celui-ci laisse plus de place aux forts taux de couverture, et, notamment, le domaine de stabilité de 1.70 ML est plus étendu que pour Ru₅₅.

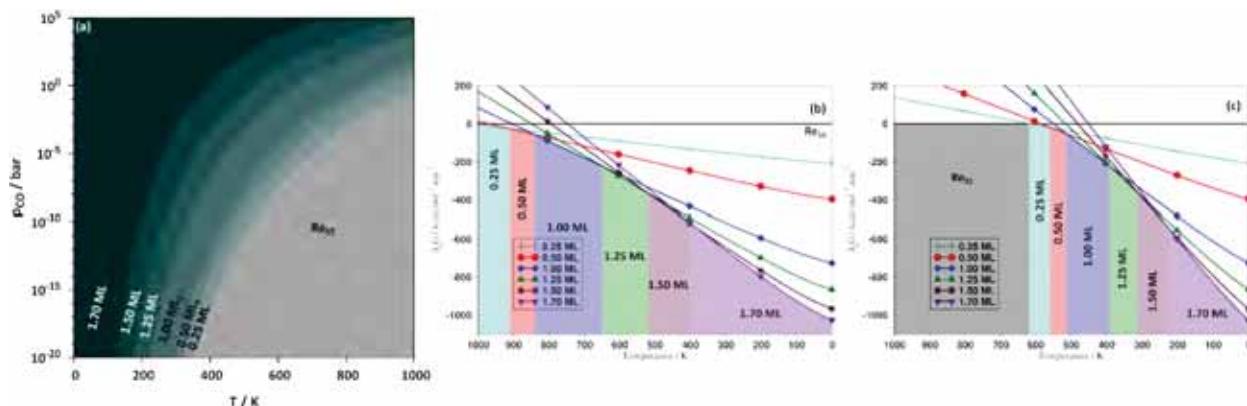


FIGURE 6.9: (a) Diagramme de phase pour l'adsorption de monoxyde de carbone sur Re₅₅; variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la température pour (b) $p_{CO} = 1$ bar et (c) $p_{CO} = 10^{-7}$ bar.

De manière générale, les températures de transition entre les différents taux de couverture à une pression donnée sont plus élevées et l'on a, à $p_{CO} = 1$ bar (figure 6.9b) un domaine de stabilité pour 1.70 ML allant de 0 à 402 K, de 402 K à 520 K pour 1.50 ML, de 520 K à 669 K pour 1.25 ML, de 669 à 840 K pour 1.00 ML, de 840 K à 909 K pour 0.5 ML et au-dessus de 909 K pour 0.25 ML. Ce dernier taux de couverture n'apparaît pas parmi les plus stables dans le cas du ruthénium. Le tableau A.8 liste les énergies d'adsorption par CO ainsi que les modes de coordination de CO pour $Re_{55}(CO)_n$ et on peut constater que la structure à 0.25 ML comporte majoritairement des CO adsorbés en (η, η^2) , mode d'adsorption déjà trouvé comme étant stabilisant pour l'adsorption d'un seul CO, expliquant ici la stabilité de cette géométrie. Il est également à noter que ces coordinations n'ont pas été arbitrairement introduites, la géométrie initiale de cette structure avant optimisation de géométrie ne comportant que des CO pontants, qui sont passés en configuration (η, η^2) lors de l'optimisation. Ce taux de couverture est aussi parmi les plus stables pour $p_{CO} = 10^{-7}$ bar (figure 6.9c), entre 618 K et 556 K. Suivent 0.50 ML, entre 556 K et 513 K, 1.00 ML entre 513 K et 388 K, 1.25 ML entre 388 K et 313 K, 1.50 ML entre 313 K et 229 K et 1.70 ML en dessous de 229 K. La nanoparticule nue est la plus stable au-dessus de 618 K. Cela fait que sous les conditions thermodynamiques standard, la structure la plus stable sera 1.70 ML (figure 6.10).

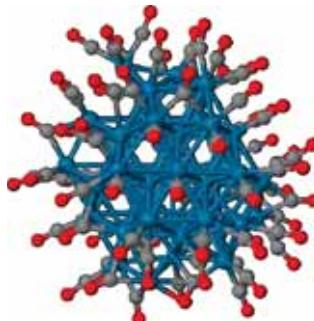


FIGURE 6.10: Structure la plus stable sous les conditions thermodynamiques standard pour l'adsorption de CO à la surface de Re_{55} .

6.2.3 Co-adsorption H_2/CO

Pendant la réaction de Fischer-Tropsch, le catalyseur est exposé à un mélange gazeux de H_2 et CO. Les diagrammes précédents montrent l'adsorption d'un seul type de ligand à la surface de la nanoparticule. On s'intéresse maintenant à l'effet de la température et de la pression respective de chaque gaz sur la co-adsorption de ces deux espèces. Les diagrammes obtenus sont alors des diagrammes 3D, $\Delta G(T, p_{H_2}, p_{CO})$. En fixant la température à une valeur commune aux deux ligands, situation qui correspond à la réalité expérimentale puisque le mélange de gaz est, par définition dans une même enceinte, on obtient des diagrammes 2D $\Delta G(p_{H_2}, p_{CO})$ à température fixée.

Cas du ruthénium. La figure 6.11 montre deux diagrammes de phase (p_{H_2}, p_{CO}) , calculés pour $T = 300$ K et $T = 450$ K. Le diagramme calculé à 300 K est divisé en trois grands domaines. Dans le plus grand, constitué de zones horizontales, seul CO est adsorbé à la surface de la nanoparticule. Le second domaine, constitué de zones verticales, correspond à l'adsorption de H seul. Enfin, le petit

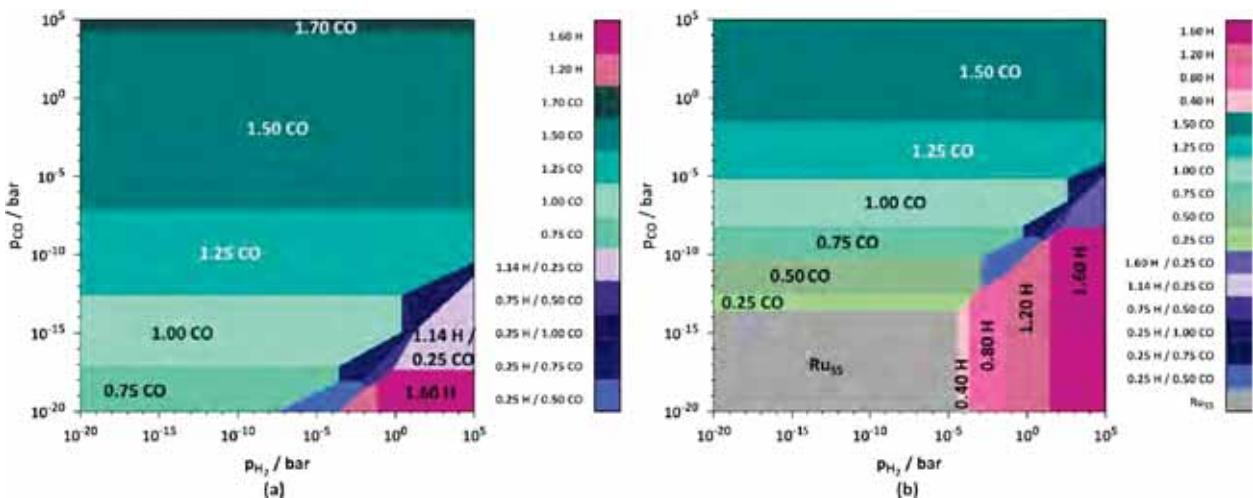


FIGURE 6.11: Diagramme de phase pour la co-adsorption de H_2 et CO à (a) 300 K et (b) 450 K sur Ru_{55} .

domaine oblique correspond à la co-adsorption de H et CO. Le domaine de stabilité de CO s'étend de pressions de l'ordre de l'ultra-vide pour H et CO jusqu'aux pressions les plus élevées considérées.

Pour pouvoir observer des atomes d'hydrogène adsorbés, p_{CO} doit être maintenue en dessous de 10^{-17} bar et p_{H_2} au-dessus de 10^{-3} bar. Enfin, le domaine de co-adsorption est restreint à des pressions p_{CO} inférieures à 10^{-11} bar, valeur bien plus basses que les 1 bar de CO usuellement employés dans une synthèse Fischer-Tropsch. Pour $(p_{\text{H}_2}, p_{\text{CO}}) = (1 \text{ bar}, 1 \text{ bar})$, le taux de couverture le plus stable est 1.5 ML CO, sans aucun hydrogène à la surface. L'augmentation de la température à 450 K décale ces domaines, mais ne change pas le taux de couverture optimal obtenu pour les conditions standard de pression. En dessous de $(p_{\text{H}_2}, p_{\text{CO}}) = (\sim 10^{-5} \text{ bar}, \sim 10^{-14} \text{ bar})$ CO et H ne s'adsorbent pas à la surface de Ru_{55} , la nanoparticule nue est alors la plus stable. En augmentant seulement p_{CO} , des structures avec uniquement CO adsorbé sont obtenues et réciproquement, l'augmentation de p_{H_2} seule conduit à l'adsorption d'hydrogène uniquement. Le domaine de co-adsorption, déjà étroit à 300 K, est nettement réduit à 450 K, mais est cependant plus proche des conditions expérimentales standard : il va de pressions telles que $(p_{\text{H}_2}, p_{\text{CO}}) = (10^{-3} \text{ bar}, 10^{-12} \text{ bar})$ à $(p_{\text{H}_2}, p_{\text{CO}}) = (10^5 \text{ bar}, 10^{-4} \text{ bar})$. Cependant, celui-ci n'est pas atteint dans les conditions FTS, et la structure la plus stable à $(p_{\text{H}_2}, p_{\text{CO}}) = (1 \text{ bar}, 1 \text{ bar})$ sera encore 1.5 ML CO. Cette valeur confirme l'analyse qualitative à 0K et 0 Pa, pour laquelle les différences entre énergies d'adsorption de H et CO laissaient penser à une difficile adsorption des atomes d'hydrogène, quand placés en concurrence avec des molécules de monoxyde de carbone, dont la force d'adsorption est plus importante.

D'un autre côté, ce résultat est particulièrement intrigant puisqu'il est *a priori* en contradiction avec la capacité des nanoparticules de ruthénium à catalyser la réaction de Fischer-Tropsch. Ceci a mené à envisager de réaliser de nouvelles expériences de quantification des espèces de surface dans les conditions FTS. En particulier, la titration des atomes d'hydrogène de surface par conversion de norbornène en norbornane^[262] a été réalisée au sein de l'équipe NCO du LPNCO, par Luis Miguel Martínez Prieto. Des nanoparticules de ruthénium (1.3 nm) stabilisées par de la PVP ont été mises sous pression de 3 bar d'un mélange molaire 1 : 1 de H_2 et CO, puis chauffées à 80°C ou 150°C pendant 24 h. Ces deux températures permettent de tester la composition de surface dans

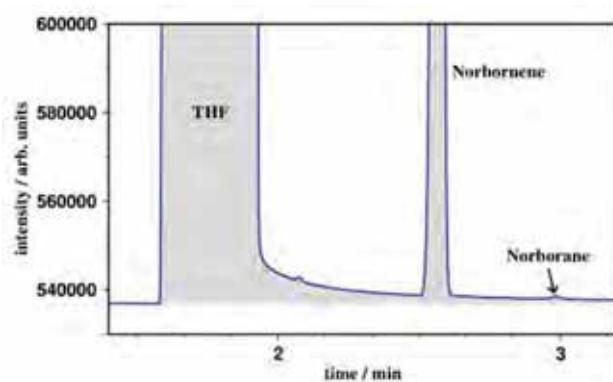


FIGURE 6.12: Spectre de chromatographie en phase gazeuse obtenu par réaction du norbornène avec de nanoparticules de ruthénium préalablement mise en équilibre avec un mélange gazeux H₂/CO.

des conditions pour lesquelles il n'y a pas encore de réaction (80°C) et pour lesquelles la synthèse de Fischer-Tropsch est réalisable (150°C)^[262]. La réaction avec le norbornène est alors réalisée en solution, dans du THF pendant 24 h. A l'issue de ce délai, le norbornane formé est quantifié par chromatographie en phase gazeuse^[266]. Le spectre résultant pour l'échantillon chauffé à 150°C est reproduit sur la figure 6.12 démontrant la présence de norbornane en quantité infime. Cela tend à prouver qu'expérimentalement il n'y a pas (ou extrêmement peu) d'hydrogène coordonné sur la surface dans les conditions FTS, en accord avec le résultat déterminé à l'aide des diagrammes de phase théoriques.

Cas du rhénium. Pour le rhénium, les diagrammes sont reproduits pour la co-adsorption sur Re₅₅ sur la figure 6.13. La description des structures optimisées pour lesquelles H et CO sont co-adsorbés est donnée dans le tableau A.10. Comme pour l'adsorption d'un seul type de ligand, le taux d'adsorption maximal est plus élevé que sur la nanoparticule de ruthénium.

En effet, à 300 K, le domaine le plus étendu correspond à un taux de couverture de 1.70 CO et le plus haut taux d'hydrogène possible est de 2.00 H, contre respectivement 1.50 CO et 1.60 H. Cette tendance se retrouve également sur le diagramme obtenu à 450 K, pour lequel ces deux taux sont également parmi les plus stables. Il est également à noter que pour les deux températures considérées l'adsorption d'hydrogène à la surface de Re₅₅ est possible à partir de pressions en hydrogène moins élevées que pour Ru₅₅. A 300 K, 1.25 H sont adsorbés à partir de $p_{H_2} = 10^{-10}$ bar, sous réserve de garder la pression de CO très faible, sous les 10^{-19} bar, alors que sur la nanoparticule de ruthénium il fallait atteindre au moins $p_{H_2} = 10^{-4}$ bar. Il en va de même à 450 K, où des atomes d'hydrogène en surface peuvent être obtenus dès $p_{H_2} = 10^{-8}$ bar contre $p_{H_2} = 5.10^{-4}$ bar. La plus forte adsorption de l'hydrogène sur le rhénium que sur le ruthénium, mise en évidence dans la section 5.1.2, peut être tenue comme responsable de cette tendance, qui se traduit également par la persistance de l'adsorption d'hydrogène pour des pressions de CO plus fortes que pour le ruthénium. En contrepartie, les domaines de coexistence de H et CO à la surface de la nanoparticule (en turquoise sur la figure 6.13) sont grandement réduits, au point de n'être plus qu'anecdotiques à 450 K. De plus, ils ne sont pas accessibles sous les conditions de pression standard, avec une pression p_{CO} maximale de 10^{-7} bar à 300 K et de 5.10^{-4} bar à 450 K. Dans le cas du rhénium, la

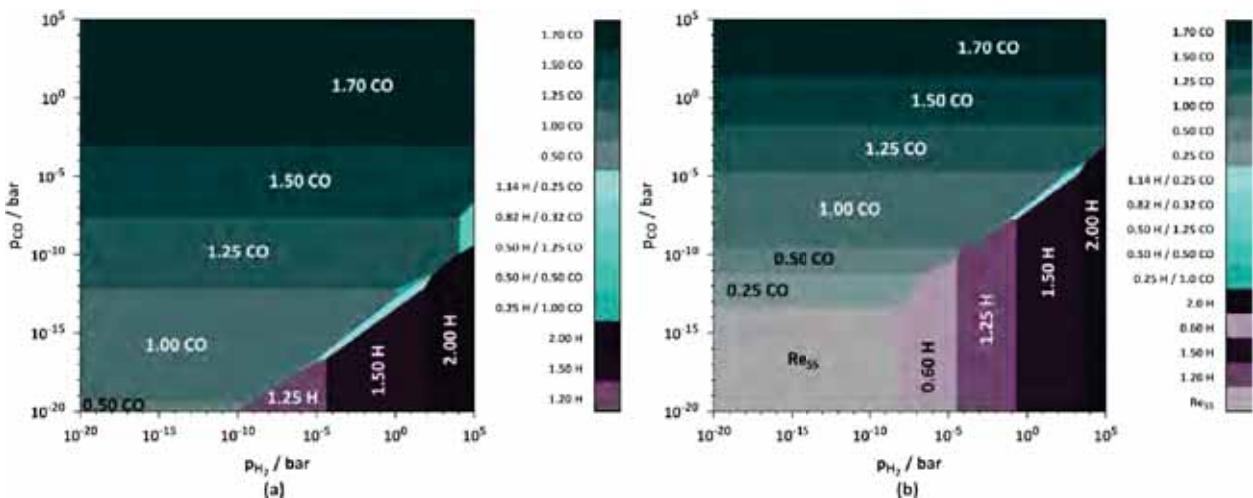


FIGURE 6.13: Diagramme de phase pour la co-adsorption de H_2 et CO à (a) 300 K et (b) 450 K sur Re_{55} .

structure la plus stable à $(p_{\text{H}_2}, p_{\text{CO}}) = (1 \text{ bar}, 1 \text{ bar})$ ne comportera que du CO adsorbé pour les deux températures considérées, avec respectivement 1.70 CO à 300 K et 1.50 CO 450 K.

Dans ce cas, la comparaison avec l’expérience est plus problématique. En effet, des nanoparticules de rhénium placées en présence de H_2 seulement ont permis l’hydrogénéation du norbornène, mais seulement après chauffage, laissant penser à une forte coordination des hydrures de surface^[293,294]. Cela est en accord avec les énergies d’adsorption de l’hydrogène plus fortes dans le cas de Re_{55} que pour Ru_{55} ($-15.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ vs $-11.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ par hydrogène adsorbé pour un taux de 1.6 ML, tableaux A.2 et A.7), mais est probablement l’une des raisons entrant en jeu dans le désaccord théorie/expérience obtenu pour la co-adsorption H_2/CO dans le cas du rhénium. En effet, sous pression de CO, et à température ambiante, les nanoparticules de rhénium ultra-petites n’adsorbent que peu de CO, tendance interprétée comme étant liée à la difficulté de déplacer les atomes d’hydrogène fortement coordonnés. En chauffant à 370 K, cette adsorption est plus facile, pouvant pointer vers une plus grande disponibilité de la surface par déplacement des atomes d’hydrogène pré-adsorbés^[293,294]. Cependant, la présence d’hydrogène adsorbé dans ces conditions n’a pas directement été observée, et il serait intéressant de pouvoir effectuer l’hydrogénéation du norbornène dans les conditions FTS, comme dans le cas du ruthénium, pour pouvoir éclaircir ces incertitudes.

Outre cela, plusieurs pistes restent à explorer, du point de vue théorique, pour pouvoir comprendre cet écart entre résultats théoriques et expérimentaux. Dans un premier temps, la présence d’atomes d’hydrogène sous la surface de la nanoparticule peut être une explication à la difficulté de les désorber. Cependant, ceci a été pris en compte dans les modèles considérés et ne conduit pas à des isomères compétitifs. Un modèle pour lequel les atomes d’hydrogène ne sont pas sous, mais intégrés dans la surface métallique pourrait être une solution. De plus, bien que le cœur soit clairement hcp, les analyses WAXS révèlent que les nanoparticules de rhénium ultra-petites sont peu cristallines (section 1.2.2). De ce point de vue, le modèle Re_{55}hcp considéré est peut-être encore trop cristallin, manquant de défauts de surface possiblement responsables de la stabilisation d’isomères sur lesquels H et CO sont co-adsorbés.

La surestimation de l'énergie d'adsorption de CO par la méthode de calcul pourrait expliquer une trop grande préférence pour l'adsorption de CO. Cependant, le diagramme de co-adsorption H_2/CO a été calculé en diminuant l'énergie d'adsorption d'environ 7 kcal.mol^{-1} par CO adsorbé, mais les conclusions sont les mêmes que sur le diagramme initial. Le domaine de co-adsorption est décalé vers des pressions de CO plus importantes, mais seul CO adsorbé à la surface est attendu dans les conditions FTS. Obtenir la co-adsorption de H et CO comme composition de surface la plus stable à 370 K et $(p_{H_2}, p_{CO}) = (1 \text{ bar}, 1 \text{ bar})$ nécessite de diminuer l'énergie d'adsorption par CO de près de 14 kcal.mol^{-1} , ce qui implique une erreur conséquente sur les énergies d'adsorption.

Enfin, les effets dynamiques à la surface de la nanoparticule, non pris en compte dans le modèle de la thermodynamique *ab initio* peuvent également jouer un rôle dans le désaccord théorie/expérience. Dans ce cas, la prise en compte des barrières d'adsorption et de diffusion dans un modèle cinétique pourrait permettre d'expliquer les tendances différentes.

6.3 Dissociation de CO et croissance de la chaîne carbonée

Comme mentionné au début de ce chapitre, la réaction de Fischer-Tropsch (équation 6.1) vise à produire des hydrocarbures par réaction du dihydrogène et du monoxyde de carbone. Un des points clés de cette réaction est donc la dissociation du monoxyde de carbone afin de donner une espèce carbonée participant à l'amorçage puis à la croissance de la chaîne carbonée. Plusieurs mécanismes peuvent être envisagés pour cette dissociation, dont les plus communs sont la voie carbure, pour laquelle la dissociation se fait de manière directe (figure 6.14), et les voies formyl (figure 6.15) et hydroxyméthylidyne (figure 6.16), qui passent respectivement par un intermédiaire HCO et COH , où la dissociation de CO est donc assistée par un hydrogène.



FIGURE 6.14: Représentation schématique de la dissociation de CO par voie carbure.

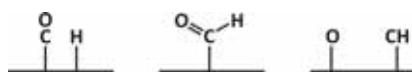


FIGURE 6.15: Représentation schématique de la dissociation de CO par voie formyl.

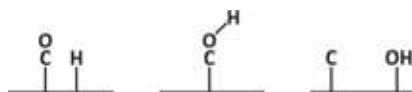


FIGURE 6.16: Représentation schématique de la dissociation de CO par voie hydroxyméthylidyne.

6.3.1 Données bibliographiques

Expérimentalement, il a été montré que la dissociation de CO sur une surface de ruthénium Ru(001) n'est pas facile et nécessite un bombardement électronique^[295]. En effet, contrairement à la

dissociation directe sur une surface avec des marches Ru(1110) qui peut s'effectuer par thermalisation au-delà de 580 K, ce processus ne semble pas possible sur une surface Ru(001)^[296]. De plus, l'exposition de Ru(001) couverte de CO à du H₂ gazeux a conduit à la détection d'intermédiaires hydrogénés^[297,298]. De ce fait, suivant le type de surface étudiée, les mécanismes avec assistance par l'hydrogène pourront être préférés à la dissociation directe de CO. Les barrières de dissociation directe de CO ont été calculées au niveau DFT/PW91 sur des surfaces de ruthénium (001) planes ou avec des marches (alors nommée surface Ru(10 $\bar{1}$ 5)), pour des taux de couverture en CO de 0.25 ML ou 0.11 ML^[136]. Sur la surface plane, la barrière de dissociation directe de CO en passant par l'état de transition le plus favorable, pour lequel un CO adsorbé en configuration μ_3 -hcp donne un C et un O tous les deux μ_3 -hcp, est de 54.3 kcal.mol⁻¹ pour un taux de 0.25 ML et cette valeur s'abaisse de 3 kcal.mol⁻¹ lorsque le taux de couverture diminue à 0.11 ML. Il faut noter ici que dans les deux cas, la thermodynamique de la dissociation est défavorable puisque pour une taux de 0.25 ML le monoxyde de carbone dissocié est 23.7 kcal.mol⁻¹ moins stable que le CO moléculaire et que même pour un taux de 0.11 ML, la réaction reste endothermique de 10.3 kcal.mol⁻¹. Cependant, dans ce dernier cas, considérer une migration des espèces C et O sur la surface après dissociation permet d'abaisser le coût thermodynamique de la réaction avec un bilan très légèrement endothermique (+0.8 kcal.mol⁻¹)

Sur les marches, l'état de transition le plus bas en énergie est trouvé quand CO est adsorbé en bas de la marche et que l'atome d'oxygène migre au-dessus de celle-ci, avec une barrière de seulement 21 kcal.mol⁻¹. C'est cet état de transition qui a été reproduit précédemment, sur la figure 2.29a, en tant qu'exemple de surface avec des marches. Cependant, cette voie reste thermodynamiquement défavorable, avec un bilan énergétique endothermique de 13.8 kcal.mol⁻¹ pour la dissociation directe, abaissé à +4.3 kcal.mol⁻¹ en prenant en compte la migration des atomes C et O après dissociation. Dans cette même étude, il a été montré que la dissociation par voie formyl, passant par un intermédiaire CHO, pouvait être favorable cinétiquement sur la surface plane, avec une barrière globale de 34.2 kcal.mol⁻¹, soit 20 de moins que pour la dissociation directe. Cependant, la formation de cet intermédiaire est coûteuse thermodynamiquement, puisqu'il est 25.3 kcal.mol⁻¹ moins stable que H et CO simplement co-adsorbés.

Une autre étude de la dissociation de CO sur une surface Ru(001), au niveau DFT/PBE, tend quant à elle à montrer que la voie formyl sera la plus favorable^[299]. Dans ce cas, la barrière de dissociation directe de CO sur la surface plane a été estimée à 49.2 kcal.mol⁻¹, valeur comparable à celle trouvée avec la fonctionnelle PW91. En revanche la barrière pour la formation d'un intermédiaire formyl a été calculée à 26.3 kcal.mol⁻¹ et elle s'élevait à 23.8 kcal.mol⁻¹ pour celle d'un hydroxyméthylidyne, soit des valeurs beaucoup plus facile à outrepasser que celle obtenue pour une dissociation directe. La dissociation de CO suite à la formation de ces intermédiaires est alors beaucoup plus facile dans la voie formyl, avec une barrière de seulement 18.2 kcal.mol⁻¹ contre 55.6 kcal.mol⁻¹ pour la voie hydroxyméthylidyne. Du point de vue thermodynamique, l'activation de la liaison CO dans l'intermédiaire HCO est la seule étant exothermique, de -24.9 kcal.mol⁻¹ en prenant HCO comme référence, mais seulement de -0.9 kcal.mol⁻¹ par rapport à la co-adsorption de H et CO (figure 6.17).

Sur une surface Ru(1121), présentant un site particulier de coordination sextuple (figure 6.18), la dissociation de CO se fait préférentiellement par voie directe car ce site particulier permet d'abaisser

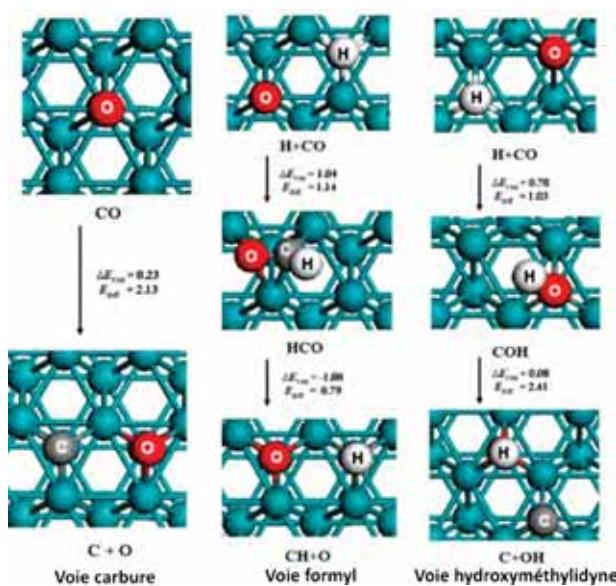


FIGURE 6.17: Barrières et énergies de réaction, en eV, pour (de gauche à droite) la dissociation de CO par voie directe, par voie formyl et par voie hydroxyméthylidyne. Figure adaptée d'après 299.

la barrière de réaction à $15.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$, rendant cette voie plus favorable que les mécanismes avec assistance par hydrogène^[138]. Il faut cependant noter que l'adsorption de CO dans un tel site cause une pré-activation de la liaison qui contribue à abaisser la barrière de dissociation calculée. Cette fois, le bilan thermodynamique est favorable, bien que la stabilisation reste modeste avec $-5.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ de différence entre CO adsorbé et CO dissocié.

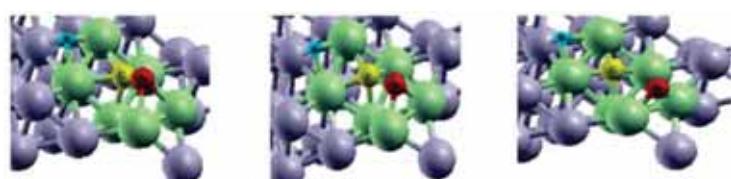


FIGURE 6.18: De gauche à droite, géométries de l'état initial, de l'état de transition et de l'état final pour la dissociation directe de CO sur un site de coordination sextuple de la surface Ru(1121). Figure reproduite d'après 138.

De cela ressort que sur une surface plane, la dissociation directe de CO est difficile, tant du point de vue cinétique que du point de vue thermodynamique. Les barrières énergétiques pour les voies assistées par l'hydrogène sont nettement plus accessibles, mais globalement pas ou peu favorables thermodynamiquement. Cependant des sites spéciaux, comme un site de coordination sextuple permettent d'abaisser les barrières et de favoriser la thermodynamique, notamment dans le cas de la dissociation directe. On peut donc supposer que pour la dissociation de CO, considérer un modèle « simple » de CO se dissociant, directement ou avec assistance par l'hydrogène, sur une surface plane n'est pas le meilleur choix. Il convient de s'intéresser à des sites et conditions particuliers qui permettent l'émergence d'intermédiaires stables, favorisant la réaction.

6.3.2 Présence de carbures à la surface du catalyseur

En partant de la composition de surface optimale dans les conditions de Fischer-Tropsch déterminée à l'aide de la thermodynamique *ab initio* dans la partie précédente, à savoir $\text{Ru}_{55}(\text{CO})_{66}$, plusieurs intermédiaires de réaction ont été envisagés du point de vue thermodynamique. Comme la structure thermodynamiquement la plus stable sous les conditions de la synthèse de Fischer-Tropsch ne présente pas d'atome d'hydrogène à la surface du catalyseur dans le cas de petites nanoparticules de ruthénium, la question du déroulement de la réaction de Fischer-Tropsch se pose. En particulier, il semble nécessaire de trouver une force thermodynamique pouvant tirer la réaction vers l'adsorption d'hydrogène ou la formation d'intermédiaires hydrogénés. L'adsorption d'une molécule de H_2 sur $\text{Ru}_{55}(\text{CO})_{66}$ (composé **I**) a un coût énergétique de $2.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (figure 6.19). C'est cette structure, $\text{Ru}_{55}(\text{CO})_{66}\text{H}_2$ qui servira de point de départ au calcul de structures pour lesquelles un CO est dissocié, que cette dissociation se fasse avec l'assistance de l'hydrogène ou non. Les énergies de réaction données par la suite le sont pour la réaction $\text{Ru}_{55}(\text{CO})_{66} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{produits}$.

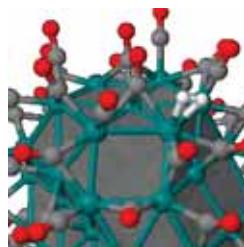
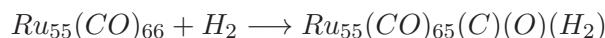


FIGURE 6.19: Composé **I** : géométrie de départ du site d'adsorption de H_2 sur $\text{Ru}_{55}(\text{CO})_{66}$. Le CO pontant situé sous H_2 sera celui qui sera dissocié par la suite.

Voie directe. Par voie directe, la réaction est alors telle que :



Cette réaction mène ainsi à la formation d'un carbure (C) à la surface de Ru_{55} . Plusieurs possibilités de dissociation de CO ont été considérées en partant d'un CO pontant voisin de la molécule de H_2 adsorbée (figure 6.19). Comme l'on peut le voir, de nombreux sites de type η , μ , μ_3 ou même μ_4 et μ_5 sont disponibles autour de ce site d'adsorption.

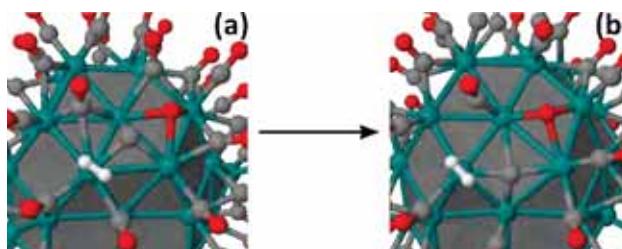


FIGURE 6.20: Déformation de la surface de Ru_{55} sous l'effet de la dissociation de CO : (a) géométrie initiale et (b) géométrie optimisée.

Les points de départ des calculs effectués présentaient le carbone en configuration μ_5 ou μ_3 et l'oxygène en μ_3 ou μ . Les optimisations de géométries mettent en évidence une préférence μ_3 pour l'hydrogène alors que le carbure μ_5 est la forme adoptée préférentiellement par le carbone. En

particulier, en partant d'une coordination μ_3 , le carbone a la capacité de déformer la surface pour tendre vers la formation d'un site μ_5 (figure 6.20). Cependant, toutes les structures considérées mettent en évidence une dissociation directe endothermique d'au moins 24 kcal.mol^{-1} . La géométrie la plus stable, pour laquelle l'énergie d'adsorption est donc de $+24 \text{ kcal.mol}^{-1}$, présente un carbure dans le site μ_5 et l'oxygène adsorbé dans un site μ_3 voisin (figure 6.20), mais l'énergie de la réaction ne permet pas, *a priori*, de l'envisager comme intermédiaire tirant le processus dans le sens la dissociation de CO.

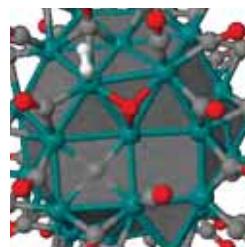


FIGURE 6.21: Géométrie de la configuration de CO dissocié la plus stable ($+24 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

Assistance par l'hydrogène. La voie avec assistance par l'hydrogène a également été considérée. Toujours à partir de $\text{Ru}_{55}(\text{CO})_{66} + \text{H}_2$, la formation d'un intermédiaire COH, de type hydroxyméthylidyne est exothermique de $-3.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (intermédiaire **II**, figure 6.22).

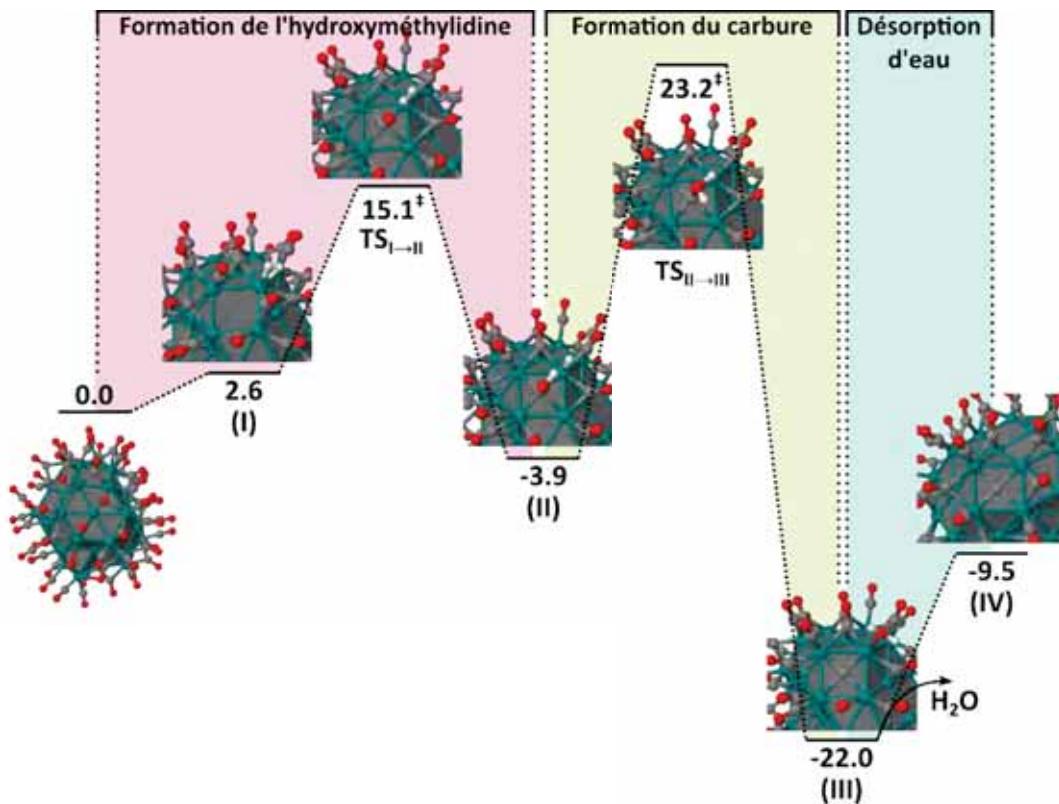


FIGURE 6.22: Mécanisme conduisant à l'intermédiaire $\text{Ru}_{55}(\text{CO})_{65}(\text{C})(\text{H}_2\text{O})$ et énergies associées.

L'état de transition pour la formation du composé COH ($\text{TS}_{I \rightarrow II}$) a une énergie de $15.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$. La géométrie associée à cet état de transition met en évidence que le groupement CO est passé en position μ_4 , le carbone étant à environ 0.7 \AA au dessus de la surface de la nanoparticule. CO

s'est aussi incliné, en direction de la molécule de H_2 , réduisant l'angle ruthénium-carbone-oxygène à 162° . En contrepartie, la distance interatomique de H_2 s'est allongée, passant de 0.82 \AA à 0.94 \AA . La distance CO s'est déjà allongée, passant d'une valeur de 1.19 \AA pour le composé **I** à 1.28 \AA dans l'état de transition. On arrive ainsi à l'intermédiaire **II**, pour lequel la molécule de H_2 s'est dissociée pour donner un hydrure de surface de coordination η et un hydroxyméthylidyne, au sein duquel la liaison CO mesure 1.36 \AA et le carbone est adsorbé en μ_4 . La figure 6.22 reproduit cette partie de chemin réactionnel mettant en évidence la possibilité de former cet intermédiaire $\text{Ru}_{55}(\text{CO})_{65}(\text{COH})(\text{H})$.

Partant de cet intermédiaire, la formation d'eau est alors possible, avec un état de transition ($\text{TS}_{II \rightarrow III}$) à $23.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$, soit une barrière de $27.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et conduisant à un produit $\text{Ru}_{55}(\text{CO})_{65}(\text{C})(\text{H}_2\text{O})$ plus stable de 22 kcal.mol^{-1} par rapport à la structure de départ (figure 6.22). Dans l'état de transition $\text{TS}_{II \rightarrow III}$, l'atome d'hydrogène restant s'est également coordonné sur l'oxygène du groupement CO tout en maintenant une interaction avec l'atome de ruthénium sur lequel il était préalablement coordonné. Pour cela, la distance Ru-H passe de 1.60 \AA à 1.88 \AA , permettant d'établir une liaison O-H de 1.29 \AA . Il faut aussi noter que dans cet état de transition, la liaison CO s'est considérablement allongée, atteignant une valeur de 1.53 \AA . De cette élongation découle la dissociation de la liaison CO, qui associée à la migration du groupement H_2O , amène à l'intermédiaire **III**, pour lequel le carbone s'est inséré dans la surface pour donner un carbure μ_5 ayant une molécule d'eau adsorbée en position vicinale. L'énergie d'adsorption de l'intermédiaire **III** est de $-22 \text{ kcal.mol}^{-1}$ par rapport à la voie d'entrée.

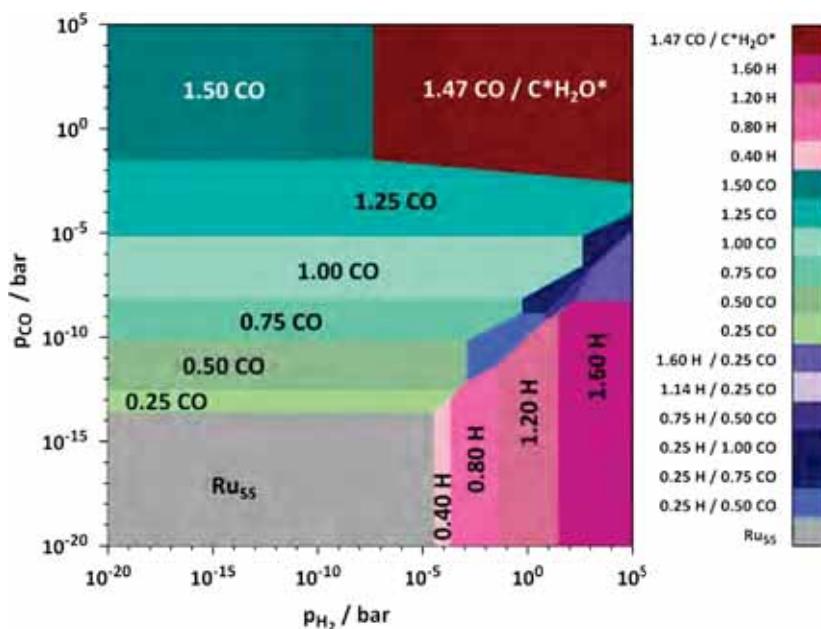


FIGURE 6.23: Diagramme de phase, à 450 K , pour la co-adsorption de H_2 et CO sur Ru_{55}hcp en prenant en compte l'intermédiaire $\text{Ru}_{55}(\text{CO})_{65}(\text{C})(\text{H}_2\text{O})$, en rouge.

Du point de vue thermodynamique, cet intermédiaire avec de l'eau adsorbée à la surface de la nanoparticule de ruthénium est donc très stable, et cela se retrouve également en prenant en compte une température et une pression réaliste, c'est-à-dire par le biais de diagramme de thermodynamique *ab initio*. La figure 6.23, reproduit le diagramme de phase établi à 450 K pour la co-adsorption de H_2 et CO sur Ru_{55}hcp au paragraphe 6.2.3, en prenant cette fois en compte l'intermédiaire

$\text{Ru}_{55}(\text{CO})_{65}(\text{C})(\text{H}_2\text{O})$, dont le domaine de stabilité, représenté en rouge, se substitue au domaine de stabilité de 1.5 ML CO dans la zone de pression ($p_{\text{H}_2}, p_{\text{CO}} \geq (10^{-7} \text{ bar}, 10^{-2} \text{ bar})$). Apparaît ainsi la compétitivité de cet intermédiaire avec la simple adsorption de monoxyde de carbone dans les conditions de réaction FTS. Des études expérimentales^[300] et théoriques, notamment de micro-cinétique^[301], ont mis en évidence que l'eau, ajoutée ou formée pendant la réaction, pouvait avoir un effet sur le mécanisme, la sélectivité et le rendement de la synthèse de Fischer-Tropsch, permettant d'obtenir des hydrocarbures à longue chaîne en plus grande quantité. La stabilité de l'intermédiaire **III** laisse donc envisager des mécanismes impliquant directement l'eau pour une composition de surface initiale ne comportant que des CO. Le développement de ces mécanismes serait une voie intéressante pour poursuivre l'étude de la réaction de Fischer-Tropsch.

La désorption d'eau est, quant à elle, endothermique par rapport à ce dernier intermédiaire ($+12.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$) mais le produit $\text{Ru}_{55}(\text{CO})_{65}(\text{C})$ obtenu (intermédiaire **IV**, figure 6.24) reste exothermique de près de $-9.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ par rapport à la voie d'entrée. Ceci traduit une différence notable par rapport à la même réaction sur la nanoparticule nue, puisque la réaction $\text{Ru}_{55}\text{CO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ru}_{55}(\text{C})(\text{H}_2\text{O})$ est quasiment athermique (-1 kcal.mol^{-1}) et la réaction $\text{Ru}_{55}\text{CO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ru}_{55}(\text{C}) + \text{H}_2\text{O}$ est quant à elle endothermique de 11 kcal.mol^{-1} . Les énergies d'adsorption de l'eau sur $\text{Ru}_{55}(\text{CO})_{66}$ et sur Ru_{55} étant similaires (-17 et $-12 \text{ kcal.mol}^{-1}$), cette différence peut être attribuée à la formation favorable du carbure μ_5 sur la nanoparticule carbonylée. Cette formation est facilitée par la présence d'un grand nombre de molécules de CO, qui entraînent une plus grande disponibilité électronique des atomes de cœur, traduite par une valeur du d-band center des atomes de cœur plus proche du niveau de Fermi (-2.9 eV pour $\text{Ru}_{55}(\text{CO})_{66}$ contre -3.6 eV pour Ru_{55}). Cela implique une diminution de la force de liaison Ru-Ru permettant l'insertion de ce carbone dans la surface de la nanoparticule.

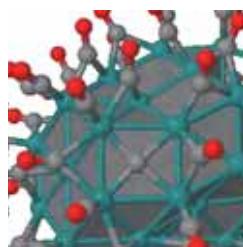


FIGURE 6.24: Géométrie du carbure de $\text{Ru}_{55}(\text{CO})_{65}(\text{C})$ ($-9.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

La géométrie du site d'accueil du carbure à la surface de la nanoparticule de ruthénium n'est pas sans rappeler celle caractérisée expérimentalement pour le cas d'un cluster pyramidal $\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$ (figure 6.25) pour lequel un carbure μ_5 a pu être identifié^[302]. Dans le cas de la nanoparticule, contrairement au cas Ru_5 , l'atome de carbone est parfaitement intégré dans la surface, grâce à la plus grande disponibilité électronique du cœur de la nanoparticule induite par le taux de couverture.

La formation de cet intermédiaire carbure, accompagnée par la désorption d'eau produite semble donc pouvoir être un élément conduisant à la facilitation de la dissociation de CO. En outre, la présence de carbures à la surface de nanoparticules de ruthénium d'un nanomètre de diamètre stabilisées par de la PVP a été postulée en 1992^[303], grâce à la RMN du ^{13}C , dont le signal à 286 ppm (figure 6.26) pourrait correspondre à des carbures de surface. Ceci tend à être reproduit et confirmé par des expériences en cours.

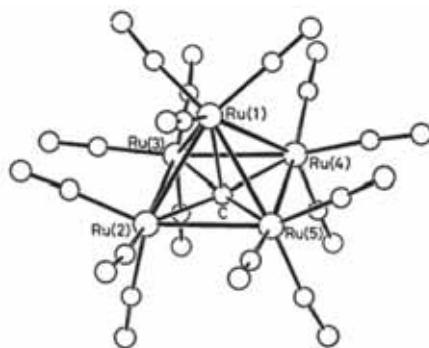


FIGURE 6.25: Géométrie de $\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$, possédant un carbure μ_5 légèrement surélevé par rapport à la surface. Figure reproduite d'après 302.

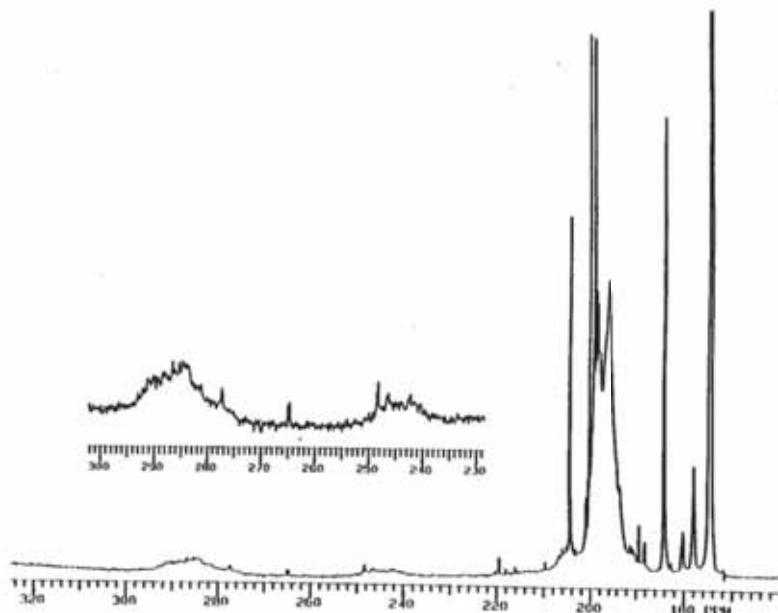


FIGURE 6.26: Spectre ^{13}C RMN du monoxyde de carbone adsorbé sur des nanoparticules Ru@PVP (1 nm). Le pic à 286 nm, qui fait l'objet du zoom, peut correspondre à des carbures de surface. Figure reproduite d'après 303.

Croissance de la chaîne carbonée à partir d'un carbure. De plus, il existe diverses façons de stabiliser ce carbure. En particulier, l'adsorption d'une nouvelle molécule de monoxyde de carbone est possible et participe à la stabilisation du carbure. Si elle est adsorbée à la surface de la nanoparticule, la réaction est exothermique de $-39.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ et laisse le carbure intact à la surface du catalyseur. Cependant, une autre possibilité d'adsorption de CO permet d'initier la croissance de la chaîne carbonée. Dans ce cas, le nouveau CO est adsorbé sur le carbure préalablement formé (figure 6.27), donnant un composé de type CCO, appelé céténlylidène^[304]. L'énergie de la réaction $\text{Ru}_{55}(\text{CO})_{66} + \text{H}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{Ru}_{55}(\text{CO})_{65}(\text{CCO}) + \text{H}_2\text{O}$ est alors de $-27.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Bien que moins favorable que l'adsorption d'un CO directement sur la surface, cet intermédiaire présente l'intérêt de démontrer la possibilité de création de liaison C-C à la surface du catalyseur à partir d'un carbure formé en présence d'une seule molécule d'hydrogène. Enfin, cet intermédiaire

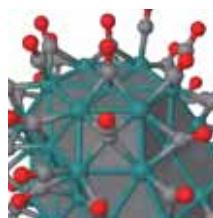


FIGURE 6.27: Géométrie du céténylidène. $Ru_{55}(CO)_{65}(CCO)$ (-27.5 kcal.mol⁻¹).

céténylidène présente une autre caractéristique pouvant s'avérer primordiale dans le cadre de la synthèse de Fischer-Tropsch qui est qu'il est possible d'adsorber des atomes d'hydrogène à son voisinage en ayant une stabilisation du système. En effet, comme expliqué précédemment, l'adsorption de H₂ à la surface de Ru₅₅(CO)₆₆ a un coût énergétique de +2.6 kcal.mol⁻¹. Sur Ru₅₅(CO)₆₅(CCO), ce coût est réduit à 1.3 kcal.mol⁻¹ pour l'adsorption de dihydrogène non dissocié et la réaction est quasiment athermique (-0.6 kcal.mol⁻¹) si l'adsorption de H₂ est dissociative (figure 6.28). La présence d'un groupement de type céténylidène peut donc faciliter l'adsorption de H₂ à la surface de Ru₅₅(CO)₆₆ et représente donc une piste à explorer dans le but d'avoir coexistence de CO et H₂.

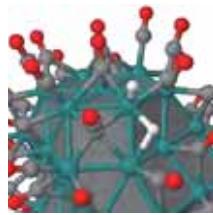


FIGURE 6.28: Adsorption dissociative de H₂ à côté du céténylidène.

6.4 Perspectives

Les résultats obtenus sur la composition de surface des catalyseurs sous les conditions de la synthèse de Fischer-Tropsch ainsi que l'étude préliminaire de possibles mécanismes de dissociation soulèvent plusieurs problématiques, qu'il serait intéressant de traiter dans des études futures :

- Tests de modèles moins cristallins pour la nanoparticule de rhénium, avec surface mélangée métal/hydrogène.
- Dissociation, directe et assistée, de CO sur le modèle Re₅₅ et comparaison avec les résultats obtenus sur le ruthénium.
- Calcul de barrières de réaction pour les intermédiaires potentiels identifiés.
- Recherche d'autres intermédiaires de type formyl ou hydroxyméthylidyne.
- Rôle de l'eau dans le mécanisme de la synthèse de Fischer-Tropsch.
- Confirmation expérimentale de la présence de carbures sur les nanoparticules de ruthénium.
- Etude de la formation de CH₂ partir du carbure dans l'optique de tester un mécanisme de couplage entre groupements CH₂ comme observé sur des nanoparticules de fer.

6.5 Conclusion de chapitre

Grâce à des calculs DFT sur des structures $\text{Ru}_{55}\text{hcpH}_n(\text{CO})_m$, une signature électronique de la co-adsorption a pu être mise en évidence avec, en particulier la diminution de la valeur du d-band center des atomes de surface, alors que celui des atomes de cœur augmente lorsque le nombre m de CO adsorbés augmente. L'adsorption d'un seul type de ligand puis la co-adsorption de deux types ligands est alors étudiée en prenant en compte les effets thermodynamiques engendrés par l'augmentation de la pression et de la température. Ainsi, dans un premier temps, des diagrammes de phase sont établis pour l'adsorption d'hydrogène et l'adsorption de CO dans les cas des clusters Ru_{55}hcp et Re_{55}hcp . Les taux de couverture les plus stables sont similaires dans les deux cas avec respectivement 1.6 H pour le ruthénium, 1.5 H pour le rhénium et 1.5 CO pour le ruthénium et 1.7 CO pour le rhénium dans les conditions standard de température et de pression. La co-adsorption H/CO est considérée par la suite. Le résultat obtenu est plus intrigant dans la mesure où il remet en cause la possibilité d'avoir simultanément de l'hydrogène et du monoxyde de carbone à la surface du catalyseur dans le cadre de la synthèse de Fischer-Tropsch, puisque les compositions de surface les plus stables obtenues dans ces conditions sont 1.5 CO pour les deux métaux. Cela conduit, dans le cas des nanoparticules de ruthénium, à envisager des possibilités d'intermédiaires dans le mécanisme de réaction entre H_2 et CO permettant la formation d'hydrocarbures, malgré une thermodynamique initialement défavorable à la co-adsorption. Des pistes de mécanismes et d'intermédiaires pour les premières étapes de la réaction de Fischer-Tropsch sont ainsi présentées dans la dernière partie. La dissociation directe de CO à la surface du catalyseur n'est pas favorable dans le cas étudié. L'assistance par l'hydrogène dans la voie de dissociation de type hydroxyméthylidyne permet de former un carbure μ_5 à la surface de Ru_{55} en passant par un intermédiaire COH et après désorption d'eau. Cette réaction est exothermique ($-22 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et la présence de carbures à la surface de tels catalyseurs peut donc être considérée. L'adsorption d'une molécule de CO sur le carbure ainsi formé permet l'allongement de la chaîne carbonée ainsi que l'adsorption dissociative d'atomes d'hydrogène surnuméraires pouvant ainsi réagir avec les molécules de monoxyde de carbone présentes à la surface. La formation d'un carbure puis d'un céténylidène, thermodynamiquement stables, peut donc être un moteur de la réaction de Fischer-Tropsch permettant de tirer la réaction vers la dissociation de CO malgré l'absence initiale de co-adsorption de H_2 et CO. Bien sûr, cette étude reste à poursuivre pour trouver des chemins réactionnels favorables thermodynamiquement et cinétiquement, et d'autres voies, avec par exemple un intermédiaire de type formyl doivent être explorées pour avoir une meilleure vue d'ensemble du processus réactionnel.

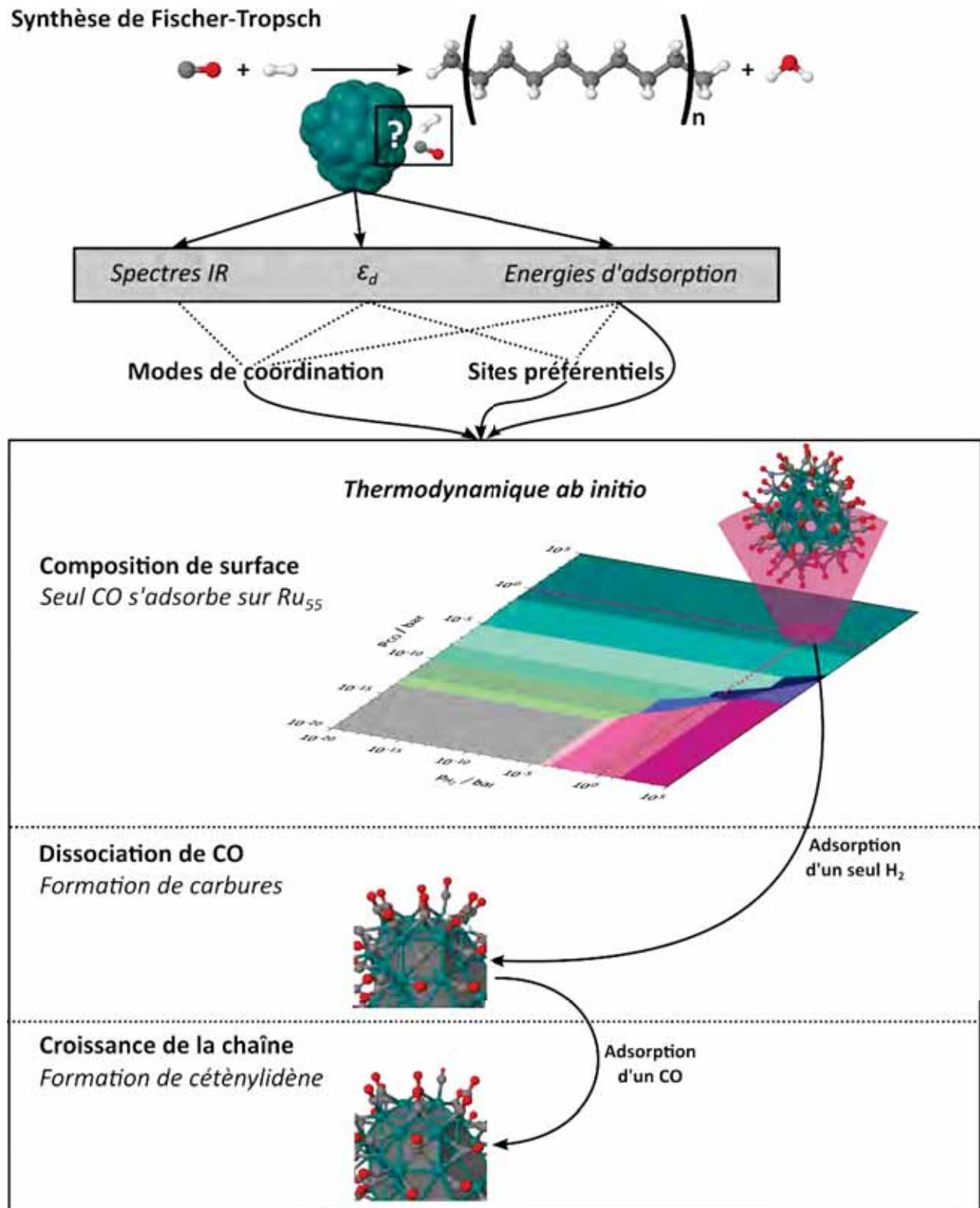


FIGURE 6.29: « Nanoparticules en catalyse - Exemple de la synthèse de Fischer-Tropsch », résumé graphique.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le domaine de la nanocatalyse, il est parfois difficile de mettre en relation données expérimentales et résultats théoriques, tant la complexité des systèmes étudiés rend difficile l'interprétation des résultats expérimentaux ainsi que la modélisation des systèmes au niveau théorique. De plus, de par leur taille, il est coûteux de modéliser des nanoparticules et il est donc nécessaire de faire des approximations visant à réduire les temps de calcul. Cependant, les méthodes de synthèse par décomposition d'un précurseur organométallique permettent de synthétiser des nanoparticules ultra-petites (~ 1 nm) (chapitre 1) qui peuvent être modélisées par des clusters métalliques de 55 atomes (M_{55}) dont le coût computationnel reste accessible. Des calculs au niveau DFT peuvent être réalisés sur ces systèmes afin d'obtenir, directement ou à l'aide d'outils théoriques comme le d-band center, la pDOS, le pCOHP ou la thermodynamique *ab initio*, leur propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques. En relation avec le principe de Sabatier, celles-ci peuvent être utilisées dans le but de prédire les capacités catalytiques de nanoparticules (chapitre 2). Mais pour pouvoir réaliser ces études, il faut avant tout pouvoir générer un bon modèle de nanoparticules, et ce point ne s'avère pas aussi simple que dans le cas de composés moléculaires pour lesquels les positions atomiques exactes sont connues. Dans le cas des nanoparticules, les coordonnées des atomes ne sont pas accessibles expérimentalement, et il est nécessaire de se baser sur la connaissance des empilements cristallins et des structures polyédrales couplée à l'analyse de données structurales expérimentales, telles que les images HRTEM ou les mesures WAXS, pour pouvoir modéliser une géométrie s'approchant au plus près de celles obtenues *via* synthèse chimique. A partir de cela, un processus de Monte Carlo inversé, basé sur la comparaison entre profil RDF expérimental et profil RDF d'un modèle théorique, peut être mis en place afin d'affiner ce modèle (chapitre 3). L'absence de structure électronique discrète, à l'inverse du cas de composés moléculaires, représente une autre difficulté analytique, liée à la nature des nanoparticules. L'extension de l'utilisation de la pDOS/pCOHP à ces systèmes permet alors d'étudier la liaison chimique en leur sein et de mettre en évidence la différence de structure électronique en fonction du métal. D'autres critères électroniques, comme le d-band center, peuvent être utilisés, notamment pour rationaliser, voire prédire, l'énergie d'adsorption à la surface d'une nanoparticule (chapitre 4). Celle-ci est également influencée par la composition de surface de la nanoparticule. Ainsi, la présence d'hydrogène, reproduisant les conditions expérimentales de synthèse, aura des effets, non seulement sur la stabilité du cœur métallique, mais aussi sur les aspects stériques et électroniques de l'adsorption d'autres espèces (chapitre 5). En particulier, l'adsorption de monoxyde de carbone sur une nanoparticule en présence de dihydrogène, permet d'étudier les catalyseurs dans des conditions réalistes pour la réaction de Fischer-Tropsch (chapitre 6). L'utilisation de la thermodynamique *ab initio* sur l'exemple de la

co-adsorption montre que, dans les conditions expérimentales dans lesquelles à lieu la synthèse de Fischer-Tropsch, seul CO s'adsorbe à la surface, ce qui conduit à envisager des intermédiaires de la réaction de Fischer-Tropsch thermodynamiquement stables permettant de tirer la réaction vers la dissociation de CO.

Ainsi, les méthodes et résultats présentés ici visent à rapprocher la nanocatalyse expérimentale et théorique, dans le but de faciliter le dialogue théorie/expérience dans ce domaine où les difficultés tant théoriques qu'expérimentales rendent cruciale une coopération pour l'analyse des phénomènes. Le fait de pouvoir effectuer des calculs théoriques sur des catalyseurs ayant la morphologie et la composition de surface obtenues dans les conditions expérimentales de réaction est un début. Les outils numériques développés ici ont pour but de rationaliser et faciliter la prise en compte de ces facteurs dans la modélisation de catalyseurs organométalliques, et ont été conçus de sorte à être modulaires et transférables pour pouvoir s'adapter à d'autres problèmes de nanocatalyse.

Outre les perspectives spécifiques soulevées par chaque chapitre et de manière plus générale, il pourrait être intéressant d'ajouter un point de vue cinétique à ces aspects structuraux, électroniques et thermodynamiques. Cela peut se faire en calculant les barrières d'activation des réactions chimiques considérées, comme pour les étapes possibles pour la dissociation de CO dans le chapitre 6. En plus de l'information donnée par les valeurs de ces énergies d'activation en elles-mêmes, leur intégration au sein d'un algorithme de type Monte Carlo cinétique (KMC : Kinetic Monte Carlo) permettrait de pouvoir simuler l'évolution du système catalyseur-ligands adsorbés en prenant non seulement en compte les adsorptions préférentielles de ceux-ci, selon la pression et la température, mais également les différents processus chimiques se déroulant lors de la catalyse. Cela sous-entend de pouvoir disposer d'un algorithme de Monte Carlo cinétique adapté à la nanocatalyse par de petites nanoparticules métalliques et donc de le transposer sur une grille à trois dimensions, dynamique, pour prendre en compte les modifications, de surface ou internes, de la nanoparticule lors de l'adsorption de ligands et des éventuelles réactions chimiques entre ligands. Un tel outil, nécessiterait un investissement de développement informatique considérable ainsi qu'une étude exhaustive des processus chimiques possibles, mais s'intégrerait comme une suite logique à ceux développés ici, permettant d'avoir un point de vue élargi et dynamique sur le phénomène de nanocatalyse par une nanoparticule dont la morphologie et la composition de surface optimale, dans des conditions de réaction données, auraient préalablement été déterminées.

Bibliographie

- [1] Richard P. FEYNMAN : There's plenty of room at the bottom. 1959.
- [2] Dabin YU, et Vivian Wing-Wah YAM : Controlled synthesis of monodisperse silver nanocubes in water. *Journal of the American Chemical Society*, 126(41):13200–13201, 2004. PMID : 15479055.
- [3] Kohei KUSADA, Hirokazu KOBAYASHI, Tomokazu YAMAMOTO, Syo MATSUMURA, Naoya SUMI, Katsutoshi SATO, Katsutoshi NAGAOKA, Yoshiki KUBOTA et Hiroshi KITAGAWA : Discovery of face-centered-cubic ruthenium nanoparticles : Facile size-controlled synthesis using the chemical reduction method. *J. Am. Chem. Soc.*, 135(15):5493–5496, 2013. PMID : 23557199.
- [4] Fernando NOVIO, Karine PHILIPPOT et Bruno CHAUDRET : Location and dynamics of CO coordination on Ru nanoparticles : A solid state NMR study. *Catalysis Letters*, 140(1-2):1–7, 2010.
- [5] A. RODRIGUEZ, C. AMIENS, B. CHAUDRET, M.-J. CASANOYE, P. LECANTE et J.-S. BRADLEY : Synthesis and isolation of cuboctahedral and icosahedral platinum nanoparticles. ligand-dependent structures. *Chem. Mater.*, 8(8):1978–1986, AUG 1996.
- [6] S. RAM : Self-confined dimension of thermodynamic stability in Co-nanoparticles in fcc and bcc allotropes with a thin amorphous Al₂O₃ surface layer. *Acta Materialia*, 49(12):2297 – 2307, 2001.
- [7] Julio OSUNA, Dominique de CARO, Catherine AMIENS, Bruno CHAUDRET, Etienne SNOECK, Marc RESPAUD, Jean-Marc BROTO et André FERT : Synthesis, characterization, and magnetic properties of cobalt nanoparticles from an organometallic precursor. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(35):14571–14574, 1996.
- [8] M. P. PILENI : Nanosized particles made in colloidal assemblies. *Langmuir*, 13(13):3266–3276, 1997.
- [9] Xiaogang PENG, Liberato MANNA, Weidong YANG, Juanita WICKHAM, Erik SCHER, Andreas KADAVANICH et A. P. ALIVISATOS : Shape control of cdse nanocrystals. *Nature*, 404(1):59–61, 1999.
- [10] Michael FARADAY : The bakerian lecture : Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 147:145–181, 1857.

- [11] Hiroshi YOKOI et Teruyuki KANTOH : Thermal decomposition of the iron(III) hydroxide and magnetite composites of poly(vinyl alcohol). preparation of magnetite and metallic iron particles. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 66(5):1536–1541, 1993.
- [12] Y. SUN et Y. XIA : Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process. *Advanced Materials*, 14(11):833–837, 2002.
- [13] Franklin KIM, Stephen CONNOR, Hyunjoon SONG, Tevye KUYKENDALL et Peidong YANG : Platonic gold nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(28):3673–3677, 2004.
- [14] C. PETIT et M.P. PILENI : Nanosize cobalt boride particles : Control of the size and properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 166(1-2):82–90, 1997.
- [15] Lan ZHANG et Arumugam MANTHIRAM : Generation of magnetic metal particles in zeolite by borohydride reduction at ambient temperature. *J. Mater. Chem.*, 6:999–1004, 1996.
- [16] K. BRIDGER, J. WATTS, M. TADROS, Gang XIAO, S. H. LIOU et C. L. CHIEN : Magnetic characteristics of ultrafine Fe particles reduced from uniform iron oxide particles. *Journal of Applied Physics*, 61(8):3323–3325, 1987.
- [17] Zhi Gang WU, M. MUÑOZ et O. MONTERO : The synthesis of nickel nanoparticles by hydrazine reduction. *Advanced Powder Technology*, 21(2):165 – 168, 2010.
- [18] Kawasaki HIDEYA, Nishimura KOUHEI et Arakawa RYUICHI : Influence of the counterions of cetyltrimethylammonium salts on the surfactant adsorption onto gold surfaces and the formation of gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(6):2683–2690, 2007.
- [19] M. N. KALASAD, M. K. RABINAL et B. G. MULIMANI : Ambient synthesis and characterization of high-quality CdSe quantum dots by an aqueous route. *Langmuir*, 25(21):12729–12735, 2009. PMID : 19711933.
- [20] J. A. BECKER, R. SCHÄFER, R. FESTAG, W. RULAND, J. H. WENDORFF, J. PEBLER, S. A. QUAISER, W. HELBIG et M. T. REETZ : Electrochemical growth of superparamagnetic cobalt clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 103(7):2520–2527, 1995.
- [21] Manfred T. REETZ et Wolfgang HELBIG : Size-selective synthesis of nanostructured transition metal clusters. *Journal of the American Chemical Society*, 116(16):7401–7402, 1994.
- [22] Lina G. ABDELMOTI et Francis P. ZAMBORINI : Potential-controlled electrochemical seed-mediated growth of gold nanorods directly on electrode surfaces. *Langmuir*, 26(16):13511–13521, 2010. PMID : 20695598.
- [23] L. RODRÍGUEZ-SÁNCHEZ, M. C. BLANCO et M. A. LÓPEZ-QUINTELA : Electrochemical synthesis of silver nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(41):9683–9688, 2000.

- [24] Bingsheng YIN, Houyi MA, Shuyun WANG et Shenhao CHEN : Electrochemical synthesis of silver nanoparticles under protection of poly(n-vinylpyrrolidone). *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(34):8898–8904, 2003.
- [25] J. S. BRADLEY, E. W. HILL, S. BEHAL, C. KLEIN, A. DUTEIL et B. CHAUDRET : Preparation and characterization of organosols of monodispersed nanoscale palladium. particle size effects in the binding geometry of adsorbed carbon monoxide. *Chemistry of Materials*, 4(6):1234–1239, 1992.
- [26] Tugce AYVALI, Pierre LECANTE, Pier-Francesco FAZZINI, Angelique GILLET, Karine PHILIPPOT et Bruno CHAUDRET : Facile synthesis of ultra-small rhenium nanoparticles. *Chem. Commun.*, 50:10809–10811, 2014.
- [27] L. M. MARTINEZ-PRIETO, C. URBANEJA, P. PALMA, J. CAMPORA, K. PHILIPPOT et B. CHAUDRET : A betaine adduct of n-heterocyclic carbene and carbodiimide, an efficient ligand to produce ultra-small ruthenium nanoparticles. *Chem. Commun.*, 51:4647–4650, 2015.
- [28] Cheng PAN, Katrin PELZER, Karine PHILIPPOT, Bruno CHAUDRET, Fabrice DASSENOY, Pierre LECANTE et Marie-José CASANOYE : Ligand-stabilized ruthenium nanoparticles : Synthesis, organization, and dynamics. *Journal of the American Chemical Society*, 123(31):7584–7593, 2001. PMID : 11480979.
- [29] You-wei DU, Jian WU, Huai-xian LU, Tiang-xiang WANG, Z.-Q. QIU, H. TANG et J. C. WALKER : Magnetic properties of fine iron particles. *Journal of Applied Physics*, 61(8):3314–3316, 1987.
- [30] V. DUPUIS, J. P. PEREZ, J. TUAILLON, V. PAILLARD, P. MÉLINON, A. PEREZ, B. BARBARA, L. THOMAS, S. FAYEULLE et J. M. GAY : Magnetic properties of nanostructured thin films of transition metal obtained by low energy cluster beam deposition. *Journal of Applied Physics*, 76(10):6676–6678, 1994.
- [31] Carl F. KERNIZAN, Kenneth J. KLABUNDE, Christopher M. SORENSEN et George C. HADJIPANAYIS : Magnetic properties of nanometer-scale iron particles generated by iron atom clustering in cold pentane. *Chemistry of Materials*, 2(1):70–74, 1990.
- [32] Detlef SCHOOSS, Martine N. BLOM, Joel H. PARKS, Bernd v. ISSENDORFF, Hellmut HABEL-LAND et Manfred M. KAPPES : The structures of Ag_{55}^+ and Ag_{55}^- : Trapped ion electron diffraction and density functional theory. *Nano Letters*, 5(10):1972–1977, 2005. PMID : 16218720.
- [33] S. PRATONTEP, S. J. CARROLL, C. XIROUCHAKI, M. STREUN et R. E. PALMER : Size-selected cluster beam source based on radio frequency magnetron plasma sputtering and gas condensation. *Review of Scientific Instruments*, 76(4), 2005.
- [34] Eugen WALDT, Reinhart AHLRICH, Manfred M. KAPPES et Detlef SCHOOSS : Structures of medium-sized ruthenium clusters : The octahedral motif. *ChemPhysChem*, 15(5):862–865, 2014.

- [35] Raphaël JANOT et Daniel GUÉRARD : One-step synthesis of maghemite nanometric powders by ball-milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 333(1-2):302–307, 2002.
- [36] Hong SHEN, Bolin CHENG, Guowei LU, Tingyin NING, Dongyi GUAN, Yueliang ZHOU et Zhenghao CHEN : Enhancement of optical nonlinearity in periodic gold nanoparticle arrays. *Nanotechnology*, 17(16):4274, 2006.
- [37] Ryan BUCKMASTER, Takashi HANADA, Yoshiyuki KAWAZOE, Meoung-whan CHO, Takafumi YAO, Nobuaki URUSHIHARA et Akira YAMAMOTO : Novel method for site-controlled surface nanodot fabrication by ion beam synthesis. *Nano Letters*, 5(4):771–776, 2005. PMID : 15826126.
- [38] J. L. GARDEA-TORRESDEY, J.M. PARSONS, E. GOMEZ, J. PERALTA-VIDEA, H. E. TROIANI, P. SANTIAGO et M. JOSE YACAMAN : Formation and growth of Au nanoparticles inside live Alfalfa plants. *Nano Letters*, 2(4):397–401, 2002.
- [39] Satish K. NUNE, Nripen CHANDA, Ravi SHUKLA, Kavita KATTI, Rajesh R. KULKARNI, Subramanian THILAKAVATHY, Swapna MEKAPOTHULA, Raghuraman KANNAN et Kattesh V. KATTI : Green nanotechnology from tea : phytochemicals in tea as building blocks for production of biocompatible gold nanoparticles. *J. Mater. Chem.*, 19:2912–2920, 2009.
- [40] S. Shiv SHANKAR, Absar AHMAD et Murali SASTRY : Geranium leaf assisted biosynthesis of silver nanoparticles. *Biotechnology Progress*, 19(6):1627–1631, 2003.
- [41] S. Prathap CHANDRAN, Minakshi CHAUDHARY, Renu PASRICHA, Absar AHMAD et Murali SASTRY : Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using aloevera plant extract. *Biotechnology Progress*, 22(2):577–583, 2006.
- [42] Shiv S. SHANKAR, Akhilesh RAI, Absar AHMAD et Murali SASTRY : Controlling the optical properties of lemongrass extract synthesized gold nanotriangles and potential application in infrared-absorbing optical coatings. *Chemistry of Materials*, 17(3):566–572, 2005.
- [43] Tanja KLAUS-JOERGER, Ralph JOERGER, Eva OLSSON et Claes-Göran GRANQVIST : Bacteria as workers in the living factory : metal-accumulating bacteria and their potential for materials science. *Trends in Biotechnology*, 19(1):15 – 20, 2001.
- [44] Absar AHMAD, Satyajyoti SENAPATI, M. Islam KHAN, Rajiv KUMAR et Murali SASTRY : Extracellular biosynthesis of monodisperse gold nanoparticles by a novel extremophilic actinomycete, thermomonospora sp. *Langmuir*, 19(8):3550–3553, 2003.
- [45] R BLAKEMORE : Magnetotactic bacteria. *Science*, 190(4212):377–379, 1975.
- [46] Albert P. PHILIPSE et Diana MAAS : Magnetic colloids from magnetotactic bacteria : Chain formation and colloidal stability. *Langmuir*, 18(25):9977–9984, 2002.
- [47] K. PELZER : *Ruthenium nanoparticles : synthesis, characterisation and organisation in alumina membranes and mesoporous materials ; applications in catalysis*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, October 2003.

- [48] K PHILIPPOT et B CHAUDRET : Organometallic approach to the synthesis and surface reactivity of noble metal nanoparticles. *C. R. Chim.*, 6(8-10):1019–1034, AUG-OCT 2003.
- [49] F. DASSENOY, M-J. CASANOYE, P. LECANTE, M. VERELST, E. SNOECK, A. MOSSET, T. OULD ELY, C. AMIENS et B. CHAUDRET : Experimental evidence of structural evolution in ultrafine cobalt particles stabilized in different polymers—from a polytetrahedral arrangement to the hexagonal structure. *The Journal of Chemical Physics*, 112(18):8137–8145, 2000.
- [50] L. H. THOMAS : The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23:542–548, 1 1927.
- [51] E. FERMI : *Z. Phys. D At. Mol. Clust.*, 48:73–79, 1 1928.
- [52] P. HOHENBERG et W. KOHN : Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [53] W. KOHN et L. J. SHAM : Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [54] D. M. CEPERLEY et B. J. ALDER : Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, Aug 1980.
- [55] S. H. VOSKO, L. WILK et M. NUSAIR : Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8):1200–1211, 1980.
- [56] G. ORTIZ et P. BALLONE : Correlation energy, structure factor, radial distribution function, and momentum distribution of the spin-polarized uniform electron gas. *Phys. Rev. B*, 50:1391–1405, Jul 1994.
- [57] A. D. BECKE : Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38:3098–3100, Sep 1988.
- [58] John P. PERDEW, Kieron BURKE et Matthias ERNZERHOF : Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [59] Chengteh LEE, Weitao YANG et Robert G. PARR : Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37:785–789, Jan 1988.
- [60] John P. PERDEW : Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 33:8822–8824, Jun 1986.
- [61] Stefan GRIMME : Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, 27(15):1787–1799, 2006.
- [62] Kyuho LEE, Éamonn D. MURRAY, Lingzhu KONG, Bengt I. LUNDQVIST et David C. LANGRETH : Higher-accuracy van der Waals density functional. *Phys. Rev. B*, 82:081101, Aug 2010.

- [63] H. J. MONKHORST et J. D. PACK : Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13(12):5188–5192, 1976.
- [64] J. C. SLATER : Wave functions in a periodic potential. *Phys. Rev.*, 51:846–851, May 1937.
- [65] D. J. CHADI : Localized-orbital description of wave functions and energy bands in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 16:3572–3578, Oct 1977.
- [66] Daniel SÁNCHEZ-PORTAL, Emilio ARTACHO et José M SOLER : Projection of plane-wave calculations into atomic orbitals. *Solid State Communications*, 95(10):685 – 690, 1995.
- [67] Daniel SÁNCHEZ-PORTAL, Emilio ARTACHO et José M SOLER : Analysis of atomic orbital basis sets from the projection of plane-wave results. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 8(21):3859, 1996.
- [68] Richard DRONSKOWSKI et Peter E. BLÖCHL : Crystal Orbital Hamilton Populations (COHP) : Energy-resolved visualization of chemical bonding in solids based on density-functional calculations. *J. Phys. Chem.*, 97(33):8617–8624, 1993.
- [69] Stefan MAINTZ, Volker L. DERINGER, Andrei L. TCHOUGRÉEFF et Richard DRONSKOWSKI : Analytic projection from plane-wave and PAW wavefunctions and application to chemical-bonding analysis in solids. *Journal of Computational Chemistry*, 34(29):2557–2567, 2013.
- [70] Stefan MAINTZ, Volker L. DERINGER, Andrei L. TCHOUGRÉEFF et Richard DRONSKOWSKI : LOBSTER : A tool to extract chemical bonding from plane-wave based DFT. *Journal of Computational Chemistry*, 37(11):1030–1035, 2016.
- [71] J. C. SLATER : Atomic shielding constants. *Phys. Rev.*, 36:57–64, Jul 1930.
- [72] D. R. HAMANN, M. SCHLÜTER et C. CHIANG : Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1494–1497, Nov 1979.
- [73] David VANDERBILT : Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41:7892–7895, Apr 1990.
- [74] D.D. ELEY et E.K. RIDEAL : Parahydrogen conversion on tungsten. *Nature*, 146:401–401, Sep 1940.
- [75] D. D. ELEY et E. K. RIDEAL : The catalysis of the parahydrogen conversion by tungsten. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 178(975):429–451, 1941.
- [76] Irving LANGMUIR : Part II.-"Heterogeneous reactions". Chemical reactions on surfaces. *Trans. Faraday Soc.*, 17:607–620, 1922.
- [77] Paul SABATIER : Hydrogénations et déshydrogénations par catalyse. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 44(3):1984–2001, 1911.
- [78] J. N. BRÖNSTED : Acid and basic catalysis. *Chem. Rev.*, 5(3):231–338, 1928.

- [79] M. G. EVANS et M. POLANYI : Inertia and driving force of chemical reactions. *Trans. Faraday Soc.*, 34:11–24, 1938.
- [80] Paul SABATIER et B. B. SENDERENS : New synthesis of methane. *Compt. rend.*, 134:514–516, 1902.
- [81] Martin P. ANDERSSON, Thomas BLIGAARD, Arkady KUSTOV, Kasper E. LARSEN, Jeffrey GREELEY, Tue JOHANNESSEN, Claus H. CHRISTENSEN et Jens K. NØRSKOV : Toward computational screening in heterogeneous catalysis : Pareto-optimal methanation catalysts. *J. Catal.*, 239(2):501–506, 2006.
- [82] A.A. BALANDIN : Modern state of the multiplet theory of heterogeneous catalysis. volume 19 de *Advances in Catalysis*, pages 1–210. Academic Press, 1969.
- [83] A. A LOGADOTTIR, T.H. ROD, J.K. NØRSKOV, B. HAMMER, S. DAHL et C.J.H. JACOBSEN : The Brønstedr-Evans-Polanyi relation and the volcano plot for ammonia synthesis over transition metal catalysts. *Journal of Catalysis*, 197(2):229 – 231, 2001.
- [84] T. BLIGAARD, J.K. NØRSKOV, S. DAHL, J. MATTHIESEN, C.H. CHRISTENSEN et J. SEHESTED : The Brønsted-Evans-Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis. *J. Catal.*, 224(1):206 – 217, 2004.
- [85] J.K. NØRSKOV, T. BLIGAARD, A. LOGADOTTIR, S. BAHN, L.B. HANSEN, M. BOLLINGER, H. BENGAARD, B. HAMMER, Z. SLJIVANCANIN, M. MAVRIKAKIS, Y. XU, S. DAHL et C.J.H. JACOBSEN : Universality in heterogeneous catalysis. *Journal of Catalysis*, 209(2):275 – 278, 2002.
- [86] Venkataraman PALLASSANA et Matthew NEUROCK : Electronic factors governing ethylene hydrogenation and dehydrogenation activity of pseudomorphic $Pd_{ML}/Re(0001)$, $Pd_{ML}/Ru(0001)$, $Pd(111)$, and $Pd_{ML}/Au(111)$ surfaces. *Journal of Catalysis*, 191(2):301 – 317, 2000.
- [87] P RAYBAUD, G KRESSE, J HAFNER et H TOULHOAT : Ab initio density functional studies of transition-metal sulphides : I. Crystal structure and cohesive properties. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 9(50):11085, 1997.
- [88] P RAYBAUD, J HAFNER, G KRESSE et H TOULHOAT : Ab initio density functional studies of transition-metal sulphides : II. Electronic structure. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 9(50):11107, 1997.
- [89] Hervé TOULHOAT et Pascal RAYBAUD : Kinetic interpretation of catalytic activity patterns based on theoretical chemical descriptors. *J. Catal.*, 216(1-2):63–72, 2003.
- [90] Hervé TOULHOAT, Pascal RAYBAUD, Slavik KASZTELAN, Georg KRESSE et Jurgen HAFNER : Transition metals to sulfur binding energies relationship to catalytic activities in HDS : back to Sabatier with first principle calculations. *Catal. Today*, 50(3-4):629–636, 1999.
- [91] T.A. PECORARO et R.R. CHIANELLI : Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. *Journal of Catalysis*, 67(2):430 – 445, 1981.

- [92] Roald HOFFMANN : *Solids And Surfaces. A Chemist's View of Bonding in Extended Structures.* Wiley-VCH, Weinheim, 1988.
- [93] B. HAMMER et J. K. NØRSKOV : Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. *Surf. Sci.*, 343(3):211–220, 1995.
- [94] B. HAMMER, Y. MORIKAWA et J. K. NØRSKOV : CO chemisorption at metal surfaces and overlayers. *Phys. Rev. Lett.*, 76:2141–2144, Mar 1996.
- [95] B. HAMMER, O.H. NIELSEN et J.K. NØRSKOV : Structure sensitivity in adsorption : CO interaction with stepped and reconstructed Pt surfaces. *Catal. Lett.*, 46:31–35, 1997. 10.1023/A :1019073208575.
- [96] A. NILSSON, L. G. M. PETTERSSON, B. HAMMER, T. BLIGAARD, C. H. CHRISTENSEN et J. K. NØRSKOV : The electronic structure effect in heterogeneous catalysis. *Catal. Lett.*, 100:111–114, 2005.
- [97] B. HAMMER et J.K. NØRSKOV : Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts. In Bruce C. GATES et Helmut KNOZINGER, éditeurs : *Impact of Surface Science on Catalysis*, volume 45 de *Adv. Catal.*, pages 71–129. Academic Press, 2000.
- [98] A STROPPA et G KRESSE : The shortcomings of semi-local and hybrid functionals : What we can learn from surface science studies. 10(6):063020, 2008.
- [99] Iker del ROSAL, Maxime MERCY, Iann C. GERBER et Romuald POTEAU : Ligand-field theory-based analysis of the adsorption properties of ruthenium nanoparticles. *ACS Nano*, 7(11):9823–9835, 2013.
- [100] B HAMMER : Reactivity of a stepped surface NO dissociation on Pd(211). *Faraday Discuss.*, 110:323–333, 1998.
- [101] Hung-Wen LEE et Chun-Ming CHANG : Size effect of Pd clusters on hydrogen adsorption. *J. Phys. : Condens. Matter*, 23(4):045503–1–5, FEB 2 2011.
- [102] Xin LIU, Ke Xin YAO, Changgong MENG et Yu HAN : Graphene substrate-mediated catalytic performance enhancement of Ru nanoparticles : a first-principles study. *Dalton Trans.*, 41:1289–1296, 2012.
- [103] Anton VISIKOVSKIY, Hisashi MATSUMOTO, Kei MITSUHARA, Toshitaka NAKADA, Tomoki AKITA et Yoshiaki KIDO : Electronic *d*-band properties of gold nanoclusters grown on amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 83:165428, Apr 2011.
- [104] Eishiro TOYODA, Ryosuke JINNOUCHI, Tatsuya HATANAKA, Yu MORIMOTO, Kei MITSUHARA, Anton VISIKOVSKIY et Yoshiaki KIDO : The *d*-band structure of Pt nanoclusters correlated with the catalytic activity for an oxygen reduction reaction. *J. Phys. Chem. C*, 115(43):21236–21240, 2011.

- [105] Liang ZHANG et Graeme HENKELMAN : Tuning the oxygen reduction activity of Pd shell nanoparticles with random alloy cores. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(39):20860–20865, 2012.
- [106] Wenjie TANG, Liang ZHANG et Graeme HENKELMAN : Catalytic activity of Pd/Cu random alloy nanoparticles for oxygen reduction. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(11):1328–1331, 2011. PMID : 26295430.
- [107] Wenjie TANG et Graeme HENKELMAN : Charge redistribution in core-shell nanoparticles to promote oxygen reduction. *J. Chem. Phys.*, 130(19):19450, MAY 21 2009.
- [108] Hongliang XIN et Suljo LINIC : Communications : Exceptions to the *d*-band model of chemisorption on metal surfaces : The dominant role of repulsion between adsorbate states and metal *d*-states. *J. Chem. Phys.*, 132(22):221101, 2010.
- [109] Federico CALLE-VALLEJO, José I. MARTÍNEZ, Juan M. GARCÍA-LASTRA, Philippe SAUTET et David LOFFREDA : Fast prediction of adsorption properties for platinum nanocatalysts with generalized coordination numbers. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(32):8316–8319, 2014.
- [110] Federico CALLE-VALLEJO, Jakub TYMOCZKO, Viktor COLIC, Quang Huy VU, Marcus D. POHL, Karina MORGENSTERN, David LOFFREDA, Philippe SAUTET, Wolfgang SCHUHMANN et Aliaksandr S. BANDARENKA : Finding optimal surface sites on heterogeneous catalysts by counting nearest neighbors. *Science*, 350(6257):185–189, 2015.
- [111] Hugh Stott TAYLOR : A theory of the catalytic surface. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 108:105–111, 1925.
- [112] Aliaksandr S. BANDARENKA, Ana Sofia VARELA, Mohammedreza KARAMAD, Federico CALLE-VALLEJO, Lone BECH, Francisco J. PEREZ-ALONSO, Jan ROSSMEISL, Ifan E. L. STEPHENS et Ib CHORKENDORFF : Design of an active site towards optimal electrocatalysis : Overlayers, surface alloys and near-surface alloys of Cu/Pt(111). *Angewandte Chemie International Edition*, 51(47):11845–11848, 2012.
- [113] Peter STRASSER, Shirlaine KOH et Jeff GREELEY : Voltammetric surface dealloying of Pt bimetallic nanoparticles : an experimental and DFT computational analysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10:3670–3683, 2008.
- [114] Angel A. TOPALOV, Ioannis KATSOUNAROS, Michael AUINGER, Serhiy CHEREVKO, Josef C. MEIER, Sebastian O. KLEMM et Karl J. J. MAYRHOFER : Dissolution of platinum : Limits for the deployment of electrochemical energy conversion ? *Angewandte Chemie International Edition*, 51(50):12613–12615, 2012.
- [115] D.C. JOHNSON, D.T. NAPP et S. BRUCKENSTEIN : A ring-disk electrode study of the current/potential behaviour of platinum in 1.0 M sulphuric and 0.1 M perchloric acids. *Electrochimica Acta*, 15(9):1493 – 1509, 1970.

- [116] R. S. MULLIKEN : Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10):1833–1840, 1955.
- [117] R. HOFFMANN et W. N. LIPSCOMB : Theory of polyhedral molecules. I. Physical factorizations of the secular equation. *J. Chem. Phys.*, 36(8):2179–2189, 1962.
- [118] Roald HOFFMANN : An extended hückel theory. I. Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 39(6):1397–1412, 1963.
- [119] Volker L. DERINGER, Andrei L. TCHOUGRÉEFF et Richard DRONSKOWSKI : Crystal Orbital Hamilton Populations (COHP) analysis as projected from plane-wave basis sets. *J. Phys. Chem. A*, 115(21):5461–5466, 2011.
- [120] Rutger A. van SANTEN, Ionut TRANCA et Emiel J.M. HENSEN : Theory of surface chemistry and reactivity of reducible oxides. *Catalysis Today*, 244:63 – 84, 2015. Heterogeneous Catalysis and Surface Science.
- [121] Anjan NANDULA, Quang Thang TRINH, Mark SAEYS et Anastassia N. ALEXANDROVA : Origin of extraordinary stability of square-planar carbon atoms in surface carbides of cobalt and nickel. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(18):5312–5316, 2015.
- [122] Gregory A. LANDRUM et Richard DRONSKOWSKI : The orbital origins of magnetism : From atoms to molecules to ferromagnetic alloys. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(9):1560–1585, 2000.
- [123] D. R. STULL et H. PROPHET : *JANAF Thermochemical Tables*. U.S. National Bureau of Standards, 1971.
- [124] D. A. MCQUARRIE : *Statistical Mechanics*. University Science Books, Sausalito, California (USA), 2nd édition, 2000.
- [125] K. REUTER, C. STAMPFL et M. SCHEFFLER : *Handbook of Materials Modeling*, volume 1, chapitre Ab initio atomistic thermodynamics and statistical mechanics of surface properties and functions, pages 149–194. Springer, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [126] K. REUTER et M. SCHEFFLER : Composition, structure, and stability of RuO₂(110) as a function of oxygen pressure. *Phys. Rev. B*, 65(3):035406, Dec 2001.
- [127] Iker del ROSAL, Lionel TRUFLANDIER, Romuald POTEAU et Iann C. GERBER : A density functional theory study of spectroscopic and thermodynamic properties of surfacic hydrides on Ru (0001) model surface : The influence of the coordination modes and the coverage. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(5):2169–2178, 2011.
- [128] W.-X. LI, C. STAMPFL et M. SCHEFFLER : Insights into the function of silver as an oxidation catalyst by ab initio atomistic thermodynamics. *Phys. Rev. B*, 68(16):165412, Oct 2003.
- [129] C ARROUVEL, M DIGNE, M BREYSSE, H TOULHOAT et P RAYBAUD : Effects of morphology on surface hydroxyl concentration : a DFT comparison of anatase-TiO₂ and γ -alumina catalytic supports. *J. Catal.*, 222(1):152–166, FEB 15 2004.

- [130] A. COMAS-VIVES, K. FURMAN, D. GAJAN, M. Cem AKATAY, A. LESGE, F.H. RIBEIRO et C. COPERET : Predictive morphology, stoichiometry and structure of surface species in supported Ru nanoparticles under H₂ and CO atmospheres from combined experimental and dft studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015.
- [131] Christophe MAGER-MAURY, Gaetan BONNARD, Celine CHIZALLET, Philippe SAUTET et Pascal RAYBAUD : H₂-induced reconstruction of supported Pt clusters : Metal-support interaction versus surface hydride. *ChemCatChem*, 3(1):200–207, JAN 2011.
- [132] Karsten REUTER et Matthias SCHEFFLER : First-principles atomistic thermodynamics for oxidation catalysis : Surface phase diagrams and catalytically interesting regions. *Phys. Rev. Lett.*, 90:046103, Jan 2003.
- [133] Karsten REUTER et Matthias SCHEFFLER : Composition and structure of the RuO₂(110) surface in an O₂ and CO environment : Implications for the catalytic formation of CO₂. *Phys. Rev. B*, 68:045407, Jul 2003.
- [134] Iker del ROSAL : *Modélisation de nanoparticules produites par voie organométallique et de catalyseurs greffés : structure, spectroscopie, réactivité*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier : Toulouse, 2009.
- [135] K. HONKALA, A. HELLMAN, I. N. REMEDIAKIS, A. LOGADOTTIR, A. CARLSSON, S. DAHL, C. H. CHRISTENSEN et J. K. NØRSKOV : Ammonia synthesis from first-principles calculations. *Science*, 307, 01 2005.
- [136] I. M. CIOBICA et R. A. van SANTEN : Carbon monoxide dissociation on planar and stepped Ru(0001) surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(16):3808–3812, 2003.
- [137] S. B. VENDELBO, M. JOHANSSON, D. J. MOWBRAY, M. P. ANDERSSON, F. ABILD-PEDERSEN, J. H. NIELSEN, J. K. NØRSKOV et I. CHORKENDORFF : Self blocking of CO dissociation on a stepped ruthenium surface. *Top. Catal.*, 53(5-6):357–364, MAY 2010.
- [138] Sharan SHETTY, Antonius P. J. JANSEN et Rutger A. van SANTEN : Direct versus hydrogen-assisted CO dissociation. *Journal of the American Chemical Society*, 131(36):12874–12875, 2009. PMID : 19691313.
- [139] Jeffrey A. HERRON, Scott TONELLI et Manos MAVRIKAKIS : Atomic and molecular adsorption on Ru(0001). *Surface Science*, 614(0):64 – 74, 2013.
- [140] Peter J. FEIBELMAN, B. HAMMER, J. K. NØRSKOV, F. WAGNER, M. SCHEFFLER, R. STUMPF, R. WATWE et J. DUMESIC : The CO/Pt(111) puzzle. *J. Phys. Chem. B*, 105(18):4018–4025, 2001.
- [141] John P. PERDEW, Kieron BURKE et Matthias ERNZERHOF : Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865–3868, Oct 1996.

- [142] Chengteh LEE, Weitao YANG et Robert G. PARR : Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37:785–789, Jan 1988.
- [143] Burkhard MIEHLICH, Andreas SAVIN, Hermann STOLL et Heinzwerner PREUSS : Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chemical Physics Letters*, 157(3):200 – 206, 1989.
- [144] J. PAIER, M. MARSMAN, K. HUMMER, G. KRESSE, I. C. GERBER et J. G. ÁNGYÁN : Screened hybrid density functionals applied to solids. *The Journal of Chemical Physics*, 124(15), 2006.
- [145] J. PAIER, M. MARSMAN, K. HUMMER, G. KRESSE, I. C. GERBER et J. G. ÁNGYÁN : Erratum : Screened hybrid density functionals applied to solids [j. chem. phys.124, 154709 (2006)]. *The Journal of Chemical Physics*, 125(24), 2006.
- [146] Aliaksandr V. KRUKAU, Oleg A. VYDROV, Artur F. IZMAYLOV et Gustavo E. SCUSERIA : Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 125(22), 2006.
- [147] Carlo ADAMO et Vincenzo BARONE : Toward reliable density functional methods without adjustable parameters : The PBE0 model. *The Journal of Chemical Physics*, 110(13):6158–6170, 1999.
- [148] Matthias ERNZERHOF et Gustavo E. SCUSERIA : Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional. *The Journal of Chemical Physics*, 110(11):5029–5036, 1999.
- [149] Axel D. BECKE : Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7):5648–5652, 1993.
- [150] Joachim PAIER, Martijn MARSMAN et Georg KRESSE : Why does the B3LYP hybrid functional fail for metals ? *The Journal of Chemical Physics*, 127(2), 2007.
- [151] G. KRESSE et J. FÜRTHMULLER : Efficient iterative schemes for *ab Initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54(16):11169–11186, OCT 15 1996.
- [152] G. KRESSE et J. FÜRTHMULLER : Efficiency of *ab Initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.*, 6(1):15–50, JUL 1996.
- [153] P.E. BLÖCHL : Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50(24):17953–17979, DEC 15 1994.
- [154] G. KRESSE et D. JOUBERT : From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59(3):1758–1775, JAN 15 1999.
- [155] Vasp tst tools. <http://theory.cm.utexas.edu/vtsttools/index.html>.
- [156] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, J. A. MONTGOMERY, JR., T. VREVEN, K. N. KUDIN, J. C. BURANT, J. M. MILLAM, S. S.

- IYENGAR, J. TOMASI, V. BARONE, B. MENNUCCI, M. COSSI, G. SCALMANI, N. REGA, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, M. KLENE, X. LI, J. E. KNOX, H. P. HRATCHIAN, J. B. CROSS, C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERTS, R. E. STRATMANN, O. YAZYEV, A. J. AUSTIN, R. CAMMI, C. POMELLI, J. W. OCHTERSKI, P. Y. AYALA, K. MOROKUMA, G. A. VOTH, P. SALVADOR, J. J. DANNENBERG, V. G. ZAKRZEWSKI, S. DAPPRICH, A. D. DANIELS, M. C. STRAIN, O. FARKAS, D. K. MALICK, A. D. RABUCK, K. RAGHAVACHARI, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, Q. CUI, A. G. BABOUL, S. CLIFFORD, J. CIOSLOWSKI, B. B. STEFANOV, G. LIU, A. LIASHENKO, P. PISKORZ, I. KOMAROMI, R. L. MARTIN, D. J. FOX, T. KEITH, M. A. AL-LAHAM, C. Y. PENG, A. NANAYAKKARA, M. CHALLACOMBE, P. M. W. GILL, B. JOHNSON, W. CHEN, M. W. WONG, C. GONZALEZ et J. A. POPLE : Gaussian 03 (Revision B.05), 2003.
- [157] G. A. PETERSSON, Andrew BENNETT, Thomas G. TENSFELDT, Mohammad A. AL-LAHAM, William A. SHIRLEY et John MANTZARIS : A complete basis set model chemistry. I. the total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements. *The Journal of Chemical Physics*, 89(4):2193–2218, 1988.
- [158] G. A. PETERSSON et Mohammad A. AL-LAHAM : A complete basis set model chemistry. II. open-shell systems and the total energies of the first-row atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 94(9):6081–6090, 1991.
- [159] John N. KUHN, Wenyu HUANG, Chia-Kuang TSUNG, Yawen ZHANG et Gabor A. SOMORJAI : Structure sensitivity of carbon-nitrogen ring opening : Impact of platinum particle size from below 1 to 5 nm upon pyrrole hydrogenation product selectivity over monodisperse platinum nanoparticles loaded onto mesoporous silica. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(43):14026–14027, 2008.
- [160] Chia-Kuang TSUNG, John N. KUHN, Wenyu HUANG, Cesar ALIAGA, Ling-I HUNG, Gabor A. SOMORJAI et Peidong YANG : Sub-10 nm platinum nanocrystals with size and shape control : Catalytic study for ethylene and pyrrole hydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(16):5816–5822, 2009.
- [161] F. WETZ, K. SOULANTICA, M. RESPAUD, A. FALQUI et B. CHAUDRET : Synthesis and magnetic properties of Co nanorod superlattices. *Mater. Sci. Eng., C*, 27(5-8, SI):1162–1166, SEP 2007. Symposium on Current Trends in Nanoscience - From Materials to Applications held at the 2006 E-MRS Spring Meeting, Nice, FRANCE, MAY 29-JUN 02, 2006.
- [162] Charles KITTEL : *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 8th édition, 1986.
- [163] E. CYROT-LACKMANN et M.B. GORDON : Structure électronique et stabilité des petites particules métalliques. *J. Phys. Colloques*, 41(C3):273–277, 1980.
- [164] G WULFF : Zur frage der geschwindigkeit des wachstums und der auflösung der krystallflächen (on the question of speed of growth and dissolution of crystal surfaces). *Z. Kristallogr. Mineral.*, 34(5/6):449–530, MAR 1901.

- [165] Cyrille BARRETEAU : *Morphologie et énergétique des surfaces vicinales de métaux de transitions.* Habilitation à diriger des recherches, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2004.
- [166] A. S. BARNARD, X. M. LIN et L. A. CURTISS : Equilibrium morphology of face-centered cubic gold nanoparticles >3 nm and the shape changes induced by temperature. *J. Phys. Chem. B*, 109(51):24465–24472, 2005. PMID : 16375449.
- [167] Guntram FISCHER, Romuald POTEAU, Sébastien LACHAIZE et Iann C. GERBER : Surfaces of a colloidal iron nanoparticle in its chemical environment : A DFT description. *Langmuir*, 30(39):11670–11680, 2014. PMID : 25259402.
- [168] L.-M. LACROIX, S. LACHAIZE, A. FALQUI, M. RESPAUD et B. CHAUDRET : Iron nanoparticle growth in organic superstructures. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(2):549–557, 2009.
- [169] Gabor A. SOMORJAI, Anthony M. CONTRERAS, Max MONTANO et Robert M. RIOUX : Clusters, surfaces, and catalysis. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 103(28):10577–10583, 2006.
- [170] R. van HARDEVELD et A. van MONTFOORT : The influence of crystallite size on the adsorption of molecular nitrogen on nickel, palladium and platinum : an infrared and electron-microscopic study. *Surf. Sci.*, 4(4):396–430, 1966.
- [171] M. CHE et C. O. BENNETT : The influence of particle-size on the catalytic properties of supported metals. *Adv. Catal.*, 36:55–172, 1989.
- [172] C. R. HENRY : Surface studies of supported model catalysts. *Surf. Sci. Rep.*, 31(7-8):235–325, 1998.
- [173] G. Leendert BEZEMER, Johannes H. BITTER, Herman P. C. E. KUIPERS, Heiko OOSTERBEEK, Johannes E. HOLEWIJN, Xiaoding XU, Freek KAPTEIJN, A. Jos van DILLEN et Krijn P. de JONG : Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 128(12):3956–3964, 2006. PMID : 16551103.
- [174] Masatake HARUTA : Copper, silver and gold in catalysis size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today*, 36(1):153 – 166, 1997.
- [175] N LOPEZ, T.V.W. JANSSENS, B.S. CLAUSEN, Y XU, M MAVRIKAKIS, T BLIGAARD et J.K NØRSKOV : On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation. *Journal of Catalysis*, 223(1):232 – 235, 2004.
- [176] Young-Nam HWANG, Seung-Han PARK et Dongho KIM : Size-dependent surface phonon mode of CdSe quantum dots. *Phys. Rev. B*, 59:7285–7288, 1999.
- [177] Roger H. TERRILL, Timothy A. POSTLETHWAITE, Chun hsien CHEN, Chi-Duen POON, Andreas TERZIS, Aidi CHEN, James E. HUTCHISON, Michael R. CLARK et George Wignall AND : Monolayers in three dimensions : NMR, SAXS, thermal, and electron hopping studies of alkanethiol stabilized gold clusters. *Journal of the American Chemical Society*, 117(50):12537–12548, 1995.

- [178] Kuo-Feng LIN, Hsin-Ming CHENG, Hsu-Cheng HSU, Li-Jiaun LIN et Wen-Feng HSIEH : Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method. *Chemical Physics Letters*, 409(4-6):208–211, 2005.
- [179] Dmitry P. DINEGA et M. G. BAWENDI : A solution-phase chemical approach to a new crystal structure of cobalt. *Angewandte Chemie International Edition*, 38(12):1788–1791, 1999.
- [180] A. L. MACKAY : A dense non-crystallographic packing of equal spheres. *Acta Crystallographica*, 15(9):916–918, Sep 1962.
- [181] Maurice KLEMAN et Oleg D. LAVRENTOVICH, éditeurs. *Soft Matter Physics : an introduction*. Springer International Publishing, 2003.
- [182] F. C. FRANK et J. S. KASPER : Complex alloy structures regarded as sphere packings. I. Definitions and basic principles. *Acta Crystallographica*, 11(3):184–190, Mar 1958.
- [183] F. C. FRANK et J. S. KASPER : Complex alloy structures regarded as sphere packings. ii. analysis and classification of representative structures. *Acta Crystallographica*, 12(7):483–499, 1959.
- [184] PLATON : *Timée*. -360.
- [185] Reinhard B. NEDER et Thomas PROFFEN : *Diffuse Scattering and Defect Structure Simulations : A Cook Book Using the Program DISCUS (International Union of Crystallography Monographs on Crystallography)*. International Union of Crystallography Monographs on Crystallography. Oxford University Press, USA, har/cdr édition, 2009.
- [186] K. PELZER : *Ruthenium nanoparticles : synthesis, characterisation and organisation in aluminia membranes and mesoporous materials ; applications in catalysis*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, October 2003.
- [187] S. JANSAT, D. PICURELLI, K. PELZER, K. PHILIPPOT, M. GÓMEZ, G. MULLER, P. LECANTE et B. CHAUDRET : Synthesis, characterization and catalytic reactivity of ruthenium nanoparticles stabilized by chiral N-donor ligands. *New. J. Chem.*, 30:115–122, 2006.
- [188] C. PAN, K. PELZER, K. PHILIPPOT, B. CHAUDRET, F. DASSENOY, P. LECANTE et M.-J. CASANOYE : Ligand-stabilized ruthenium nanoparticles : Synthesis, organization, and dynamics. 123:7584–7593, 2001.
- [189] Roy KAPLOW, T. A. ROWE et B. L. AVERBACH : Atomic arrangement in vitreous selenium. *Phys. Rev.*, 168:1068–1079, Apr 1968.
- [190] R. L. MCGREEVY et L. PUSZTAI : Reverse Monte Carlo simulation : a new technique for the determination of disordered structures. *Mol. Simul.*, 1(6):359–367, 1988.
- [191] RL MCGREEVY et L PUSZTAI : RMC modelling methods for polymers and polymer electrolytes : progress, problems and prospects. *Electrochim. Acta*, 43(10-11):1349–1354, 1998. 5th International Symposium on Polymer Electrolytes (ISPE-5), UPPSALA, SWEDEN, AUG 10-16, 1996.

- [192] R L McGREEVY : Reverse Monte Carlo modelling. *J. Phys. : Condens. Matter*, 13(46):R877, 2001.
- [193] Xian-Yang QUEK, Ivo A. W. FILOT, Robert PESTMAN, Rutger A. van SANTEN, Valeri PETKOV et Emiel J. M. HENSEN : Correlating fischer-tropsch activity to Ru nanoparticle surface structure as probed by high-energy X-ray diffraction. *Chem. Comm.*, 50:6005–6008, 2014.
- [194] Guillaume EVRARD et László PUSZTAI : Data versus constraints in reverse Monte Carlo modelling : a case study on molecular liquid CCl₄. *J. Phys. : Condens. Matter*, 17(5):S37, 2005.
- [195] N. BEDFORD, C. DABLEMONT, G. VIAU, P. CHUPAS et V. PETKOV : 3-D structure of nanosized catalysts by high-energy X-ray diffraction and reverse Monte Carlo simulations : Study of Ru. 111(49):18214–18219, DEC 13 2007.
- [196] Mikael LEETMAA, Kjartan Thor WIKFELDT, Mathias P. LJUNGBERG, Michael ODELIUS, Jan SWENSON, Anders NILSSON et Lars G. M. PETTERSSON : Diffraction and IR/Raman data do not prove tetrahedral water. *The Journal of Chemical Physics*, 129(8), 2008.
- [197] Valeri PETKOV, Nick BEDFORD, Marc R. KNECHT, Michael G. WEIR, Richard M. CROOKS, Wenjie TANG, Graeme HENKELMAN et Anatoly FRENKEL : Periodicity and atomic ordering in nanosized particles of crystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(24):8907–8911, 2008.
- [198] Matthew WELBORN, Wenjie TANG, Jihoon RYU, Valeri PETKOV et Graeme HENKELMAN : A combined density functional and X-ray diffraction study of Pt nanoparticle structure. *The Journal of Chemical Physics*, 135(1):–, 2011.
- [199] Georges-Louis Leclerc de BUFFON : *Mémoire sur le jeu du Franc Carreau*. 1733.
- [200] Pierre-Simon de LAPLACE : *Traité analytique des probabilités*. 1812.
- [201] Nicholas METROPOLIS et S. ULAM : The Monte Carlo method. *Journal of the American Statistical Association*, 44(247):335–341, 1949. PMID : 18139350.
- [202] Nicholas METROPOLIS, Arianna W. ROSENBLUTH, Marshall N. ROSENBLUTH, Augusta H. TELLER et Edward TELLER : Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087–1092, 1953.
- [203] Lucjan PIELA, Jaroslaw KOSTROWICKI et Harold A. SCHERAGA : On the multiple-minima problem in the conformational analysis of molecules : deformation of the potential energy hypersurface by the diffusion equation method. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(8):3339–3346, 1989.
- [204] F. H. STILLINGER et T. A. WEBER : Nonlinear optimization simplified by hypersurface deformation. *Journal of Statistical Physics*, 52(5):1429–1445, 1988.

- [205] Sigurd SCHELSTRAETE, et Henri VERSCHELDE : Finding minimum-energy configurations of Lennard-Jones clusters using an effective potential. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(3):310–315, 1997.
- [206] David J. WALES et Jonathan P. K. DOYE : Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 atoms. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(28):5111–5116, 1997.
- [207] David J. WALES et Harold A. SCHERAGA : Global optimization of clusters, crystals, and biomolecules. *Science*, 285(5432):1368–1372, 1999.
- [208] David J. WALES : *Energy Landscapes : Applications to Clusters, Biomolecules and Glasses*. Cambridge molecular science. Cambridge University Press, Cambridge (UK), New York, 2003.
- [209] A. P. SUTTON et J. CHEN : Long-range Finnis-Sinclair potentials. *Philosophical Magazine Letters*, 61(3):139–146, 1990.
- [210] Jonathan P. K. DOYE et David J. WALES : Global minima for transition metal clusters described by Sutton-Chen potentials. *New J. Chem.*, 22:733–744, 1998.
- [211] Y XIANG, DY SUN et XG GONG : Generalized simulated annealing studies on structures and properties of Ni_n ($n = 2 - 55$) clusters. *J. Phys. Chem. A*, 104(12):2746–2751, 2000.
- [212] Raju P. GUPTA : Lattice relaxation at a metal surface. *Phys. Rev. B*, 23:6265–6270, Jun 1981.
- [213] U. SARKAR et S. A. BLUNDELL : Structure and thermodynamics of Fe_{55} , Co_{55} , and Ni_{55} clusters supported on a surface. *Phys. Rev. B*, 79(12):125441, 2009.
- [214] Xiaoli YANG, Wensheng CAI et Xueguang SHAO : Structural variation of silver clusters from Ag_{13} to Ag_{160} . *J. Phys. Chem. A*, 111(23):5048–5056, JUN 14 2007.
- [215] Jonathan P. K. DOYE et David J. WALES : Thermodynamics of global optimization. *Phys. Rev. Lett.*, 80:1357–1360, Feb 1998.
- [216] Xian-Yang QUEK, Yejun GUAN, Rutger A. van SANTEN et Emiel J. M. HENSEN : Unprecedented oxygenate selectivity in aqueous-phase Fischer-Tropsch synthesis by ruthenium nanoparticles. *ChemCatChem*, 3(11):1735–1738, 2011.
- [217] N. BEDFORD, C. DABLEMONT, G. VIAU, P. CHUPAS et V. PETKOV : 3-D structure of nanosized catalysts by high-energy X-ray diffraction and reverse Monte Carlo simulations : Study of Ru. *J. Phys. Chem. C*, 111(49):18214–18219, DEC 13 2007.
- [218] David M.P. MINGOS, John E. MCGRADY et Andrew L. ROHL : Moments of inertia in cluster and coordination compounds. In *Complexes, Clusters and Crystal Chemistry*, volume 79 de *Structure and Bonding*, pages 1–54. Springer Berlin Heidelberg, 1992.
- [219] Gustavo G. RONDINA et Juarez L. F. DA SILVA : Revised basin-hopping Monte Carlo algorithm for structure optimization of clusters and nanoparticles. *J. Chem. Inf. Model.*, 53(9):2282–2298, 2013. PMID : 23957311.

- [220] J. P. K. DOYE : Identifying structural patterns in disordered metal clusters. *Phys. Rev. B*, 68(19):195418, Nov 2003.
- [221] Markus Ernst GRUNER et Peter Entel ENTEL : Simulating functional magnetic materials on supercomputers. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(29):293201, 2009.
- [222] Georg ROLLMANN, Markus E. GRUNER, Alfred HUCHT, Ralf MEYER, Peter ENTEL, Murilo L. TIAGO et James R. CHELIKOWSKY : Shellwise Mackay transformation in iron nanoclusters. *Phys. Rev. Lett.*, 99:083402, Aug 2007.
- [223] I. del ROSAL, F. JOLIBOIS, L. MARON, K. PHILIPPOT, B. CHAUDRET et R. POTEAU : Ligand effect on the NMR, vibrational and structural properties of tetra- and hexanuclear ruthenium hydrido clusters : a theoretical investigation. *Dalton Trans.*, pages 2142–2156, 2009.
- [224] T.P. MARTIN : From atoms to solids. *Solid State Ionics*, 131(1-2):3–12, 2000.
- [225] Walt A. de HEER : The physics of simple metal clusters : experimental aspects and simple models. *Rev. Mod. Phys.*, 65:611–676, Jul 1993.
- [226] W. D. KNIGHT, Keith CLEMENCER, Walt A. de HEER, Winston A. SAUNDERS, M. Y. CHOU et Marvin L. COHEN : Electronic shell structure and abundances of sodium clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 52:2141–2143, Jun 1984.
- [227] M.Y. CHOU, Andrew CLELAND et Marvin L. COHEN : Total energies, abundances, and electronic shell structure of lithium, sodium, and potassium clusters. *Solid State Communications*, 52(7):645 – 648, 1984.
- [228] T. P. MARTIN : Shells of atoms. *Phys. Rep.*, 273:199–241, 1996.
- [229] T. P. MARTIN, T. BERGMANN, H. GÖHLICH et T. LANGE : Electronic shells and shells of atoms in metallic clusters. *Z. Phys. D At. Mol. Clust.*, 19(1-4):25–29, 1991.
- [230] Manzhou ZHU, Christine M. AIKENS, Frederick J. HOLLANDER, George C. SCHATZ et Rongchao JIN : Correlating the crystal structure of a thiol-protected Au_{25} cluster and optical properties. *Journal of the American Chemical Society*, 130(18):5883–5885, 2008. PMID : 18407639.
- [231] Christine M. AIKENS : Electronic structure of ligand-passivated gold and silver nanoclusters. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2(2):99–104, JAN 20 2011.
- [232] W. EKARDT : Dynamical polarizability of small metal particles : Self-consistent spherical jellium background model. *Phys. Rev. Lett.*, 52:1925–1928, May 1984.
- [233] W. EKARDT : Work function of small metal particles : Self-consistent spherical jellium-background model. *Phys. Rev. B*, 29:1558–1564, Feb 1984.
- [234] Maria G. MAYER et Johannes H. D. JENSEN, éditeurs. *Elementary theory of nuclear shell structure*. John Wiley & Sons, 1955.

- [235] R. E. LEUCHTNER, A. C. HARMS et A. W. CASTLEMAN : Thermal metal cluster anion reactions : Behavior of aluminum clusters with oxygen. *The Journal of Chemical Physics*, 91(4):2753–2754, 1989.
- [236] Jr. A. W. CASTLEMAN et S. N. KHANNA : Clusters, superatoms, and building blocks of new materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(7):2664–2675, 2009.
- [237] Denis E. BERGERON, A. Welford CASTLEMAN, Tsuguo MORISATO et Shiv N. KHANNA : Formation of Al_{13}I^- : Evidence for the superhalogen character of Al_{13} . *Science*, 304(5667):84–87, 2004.
- [238] D. E. BERGERON, P. J. ROACH, A. W. CASTLEMAN, N. O. JONES et S. N. KHANNA : Al cluster superatoms as halogens in polyhalides and as alkaline earths in iodide salts. *Science*, 307(5707):231–235, 2005.
- [239] Arthur C. REBER, Shiv N. KHANNA, Patrick J. ROACH, William H. WOODWARD et A. Welford Jr. CASTLEMAN : Spin accommodation and reactivity of aluminum based clusters with O_2 . *Journal of the American Chemical Society*, 129(51):16098–16101, 2007. PMID : 18052171.
- [240] Rutger A. VAN SANTEN : Complementary structure sensitive and insensitive catalytic relationships. *Acc. Chem. Res.*, 42(1):57–66, JAN 2009.
- [241] Olga LOPEZ-ACEVEDO, Jyri RINTALA, Suvia VIRTANEN, Cristina FEMONI, Cristina TIOZZO, Henrik GRÖNBECK, Mika PETTERSSON et Hannu HÄKKINEN : Characterization of iron carbonyl protected gold clusters. *Journal of the American Chemical Society*, 131(35):12573–12575, 2009. PMID : 19681617.
- [242] D. Michael P. MINGOS : Molecular orbital calculations for an octahedral cobalt carbonyl cluster complex, $\text{Co}_6(\text{CO})_{14}^-$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pages 133–138, 1974.
- [243] R. E. WILLIAMS : Carboranes and boranes; polyhedra and polyhedral fragments. *Inorg. Chem.*, 10(1):210–214, 1971.
- [244] R.W. RUDOLPH et W.R. PRETZER : Hückel-type rules and the systematization of borane and heteroborane chemistry. *Inorganic Chemistry*, 11(8):1974–1978, 1972.
- [245] K. WADE : The structural significance of the number of skeletal bonding electron-pairs in carboranes, the higher boranes and borane anions, and various transition-metal carbonyl cluster compounds. *Chem. Comm.*, pages 792–793, 1971.
- [246] R. MASON, K.M. THOMAS et D.M.P. MINGOS : Stereochemistry of octadecacarbonylhexaosmium(0). novel hexanuclear complex based on a bicapped tetrahedron of metal atoms. *Journal of the American Chemical Society*, 95(11):3802–3804, 1973.
- [247] D. M. P. MINGOS : Theoretical analyses and electron counting rules for high nuclearity clusters. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pages 1352–1354, 1985.

- [248] Jean-Yves SAILLARD et Jean-François HALET : *Structure and Bonding Patterns in Large Molecular Ligated Metal Clusters*, pages 157–179. Springer International Publishing, Cham, 2016.
- [249] George BLYHOLDER : Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(10):2772–2777, 1964.
- [250] Charles KITTEL : *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 8th édition, 2005.
- [251] Steen LYSGAARD, Jon S. G. MYRDAL, Heine A. HANSEN et Tejs VEGGE : A DFT-based genetic algorithm search for AuCu nanoalloy electrocatalysts for CO₂ reduction. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17:28270–28276, 2015.
- [252] Nicholas T. WILSON et Roy L. JOHNSTON : A theoretical study of atom ordering in copper-gold nanoalloy clusters. *J. Mater. Chem.*, 12:2913–2922, 2002.
- [253] J. JELLINEK et E.B. KRISSINEL : Ni_nAl_m alloy clusters : analysis of structural forms and their energy ordering. *Chemical Physics Letters*, 258(1):283 – 292, 1996.
- [254] M. Y. CHOU et James R. CHELIKOWSKY : First-principles study of hydrogen adsorption on Ru(0001) : Possible occupation of subsurface sites. *Phys. Rev. Lett.*, 59:1737–1740, Oct 1987.
- [255] M. Y. CHOU et James R. CHELIKOWSKY : Theoretical study of hydrogen adsorption on Ru(0001) : Possible surface and subsurface occupation sites. *Phys. Rev. B*, 39:5623–5631, Mar 1989.
- [256] I. M. CIOBICA, A. W. KLEYN et R. A. VAN SANTEN : Adsorption and coadsorption of CO and H on ruthenium surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(1):164–172, 2003.
- [257] L. XU, H.Y. XIAO et X.T. ZU : Hydrogen adsorption on Ru(0001) surface from density-functional periodic calculations. *Chemical Physics*, 315:155–160, 2005.
- [258] R. DUCROS, M. HOUSLEY, G. PIQUARD et M. ALNOT : The influence of structural defects on the adsorption of simple molecules (H₂, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, CO, NO) on rhenium single crystals. *Surface Science*, 108(2):235 – 252, 1981.
- [259] H. PFNÜR, P. FEULNER, H.A. ENGELHARDT et D. MENZEL : An example of fast desorption : Anomalously high pre-exponentials for CO desorption from Ru(001). *Chemical Physics Letters*, 59(3):481 – 486, 1978.
- [260] H. PFNÜR et D. MENZEL : The influence of adsorbate interactions on kinetics and equilibrium for CO on Ru(001). I. adsorption kinetics. *The Journal of Chemical Physics*, 79(5):2400–2410, 1983.
- [261] H. PFNÜR, D. MENZEL, F.M. HOFFMANN, A. ORTEGA et A.M. BRADSHAW : High resolution vibrational spectroscopy of CO on Ru(001) : The importance of lateral interactions. *Surface Science*, 93(23):431 – 452, 1980.

- [262] Luis M. MARTINEZ-PRIETO, Sophie CARENCO, Cheng H. WU, Eric BONNEFILLE, Stephanus AXNANDA, Zhi LIU, Pier F. FAZZINI, Karine PHILIPPOT, Miquel SALMERON et Bruno CHAUDRET : Organometallic ruthenium nanoparticles as model catalysts for CO hydrogenation : A nuclear magnetic resonance and ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy study. *ACS Catalysis*, 4(9):3160–3168, 2014.
- [263] Janina OKAL et Jan BARAN : Laser raman characterization of oxidized Re/Al₂O₃ catalysts : Effect of calcination temperature. *Journal of Catalysis*, 203(2):466 – 476, 2001.
- [264] Carlos C. ROMAO, Fritz E. KUHN et Wolfgang A. HERRMANN : Rhenium(VII) oxo and imido complexes : Synthesis, structures, and applications. *Chemical Reviews*, 97(8):3197–3246, 1997. PMID : 11851489.
- [265] T. PERY, K. PELZER, G. BUNTKOWSKY, K. PHILIPPOT, H. H. LIMBACH et B. CHAUDRET : Direct NMR evidence for the presence of mobile surface hydrides on ruthenium nanoparticles. *ChemPhysChem*, 6:605–607, 2005.
- [266] J. GARCÍA-ANTÓN, M. R. AXET, S. JANSAT, K. PHILIPPOT, B. CHAUDRET, T. PERY, G. BUNTKOWSKY et H.-H. LIMBACH : Reactions of olefins with ruthenium hydride nanoparticles : NMR characterization, hydride titration, and room-temperature C-C bond activation. *Angew. Chem., Int. ed. Eng.*, 47:2074–2078, 2008.
- [267] Thomas RAPPS, Reinhart AHLRICHS, Eugen WALDT, Manfred M. KAPPES et Detlef SCHOOSS : On the structures of 55-atom transition-metal clusters and their relationship to the crystalline bulk. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(23):6102–6105, 2013.
- [268] Fernando NOVIO, Daniele MONAHAN, Yannick COPPEL, Guillermo ANTORRENA, Pierre LECANTE, Karine PHILIPPOT et Bruno CHAUDRET : Surface chemistry on small ruthenium nanoparticles : Evidence for site selective reactions and influence of ligands. *Chemistry - A European Journal*, 20(5):1287–1297, 2014.
- [269] Lucy CUSINATO, Luis M. MARTINEZ-PRIETO, Bruno CHAUDRET, Iker del ROSAL et Romuald POTEAU : Theoretical characterization of the surface composition of ruthenium nanoparticles in equilibrium with syngas. *Nanoscale*, 8:10974–10992, 2016.
- [270] Céline TAGLANG, Luis Miguel MARTÍNEZ-PRIETO, Iker del ROSAL, Laurent MARON, Romuald POTEAU, Karine PHILIPPOT, Bruno CHAUDRET, Serge PERATO, Anaïs SAM LONE, Céline PUENTE, Christophe DUGAVE, Bernard ROUSSEAU et Grégory PIETERS : Enantiospecific C-H activation using ruthenium nanocatalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(36):10474–10477, 2015.
- [271] F. FISCHER : New possibilities of obtaining oil from coal. *Brennstoff-Chem*, 2:386–387, 1921.
- [272] Hans SCHULZ : Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A : General*, 186(1-2):3 – 12, 1999.

- [273] Ivo A. W. FILOT, Rutger A. van SANTEN et Emiel J. M. HENSEN : The optimally performing Fischer-Tropsch catalyst. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(47):12746–12750, 2014.
- [274] Oliver R. INDERWILDI, Stephen J. JENKINS et David A. KING : Fischer-Tropsch mechanism revisited : Alternative pathways for the production of higher hydrocarbons from synthesis gas. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(5):1305–1307, 2008.
- [275] F. FISCHER et H. TROPSCH : über die herstellung synthetischer ölgemische (synthol) durch aufbau aus kohlenoxyd und wasserstoff. *Brennst. Chem.*, 4:276–285, 1923.
- [276] F. FISCHER et Tropsch H. : The synthesis of petroleum at atmospheric pressures from gasification products of coal. *Brennstoff-Chemie*, 7:97–104, 1926.
- [277] S. R. CRAXFORD : On the mechanism of the Fischer-Tropsch reaction. *Trans. Faraday Soc.*, 42:576–580, 1946.
- [278] P. BILOEN, J. N. HELL et W. M. H. SACHTLER : Incorporation of surface carbon into hydrocarbons during Fischer-Tropsch synthesis : Mechanistic implications. *Journal of Catalysis*, 42:95–107, 1979.
- [279] P. BILOEN et W. M. H. SACHTLER : Mechanism of hydrocarbon synthesis over Fischer-Tropsch catalysts. *Advances in Catalysis*, 30:165–216, 1981.
- [280] Sharan SHETTY, Antonius P. J. JANSEN et Rutger A. van SANTEN : Theoretical investigation of NO dissociation on Ru(1121) surface and nanoparticle. *J. Phys. Chem. C*, 113(46):19749–19752, 2009.
- [281] Brett T. LOVELESS, Corneliu BUDA, Matthew NEUROCK et Enrique IGLESIAS : CO chemisorption and dissociation at high coverages during CO hydrogenation on Ru catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 135(16):6107–6121, 2013. PMID : 23480097.
- [282] Jose L. C. FAJIN, M. Natalia D. S. CORDEIRO et Josa R. B. GOMES : Fischer-Tropsch synthesis on multicomponent catalysts : What can we learn from computer simulations ? *Catalysts*, 5(1):3, 2015.
- [283] Sharan SHETTY et Rutger A. van SANTEN : CO dissociation on Ru and Co surfaces : The initial step in the Fischer-Tropsch synthesis. *Catal. Today*, 171(1):168–173, 2011.
- [284] M.P. ANDERSSON, F. ABILD-PEDERSEN, I.N. REMEDIAKIS, T. BLIGAARD, G. JONES, J. ENGBK, O. LYTKEN, S. HORCH, J.H. NIELSEN, J. SEHESTED, J.R. ROSTRUP-NIELSEN, J.K. NØRSKOV et I. CHORKENDORFF : Structure sensitivity of the methanation reaction : H₂-induced CO dissociation on nickel surfaces. *Journal of Catalysis*, 255(1):6 – 19, 2008.
- [285] Manuel OJEDA, Rahul NABAR, Anand U. NILEKAR, Akio ISHIKAWA, Manos MAVRIKAKIS et Enrique IGLESIAS : CO activation pathways and the mechanism of Fischer-Tropsch synthesis. *J. Catal.*, 272(2):287–297, 2010.

- [286] Hongping LI, Gang FU et Xin XU : A new insight into the initial step in the Fischer-Tropsch synthesis : CO dissociation on Ru surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:16686–16694, 2012.
- [287] H. PICHLER et H. SCHULZ : Neuere erkenntnisse auf dem gebiet der synthese von kohlenwasserstoffen aus CO und H₂. *Chemie Ingenieur Technik*, 42:1162–1174, 1970.
- [288] G. HENRICI-OLIVÉ et S. OLIVÉ : The Fischer-Tropsch synthesis : Molecular weight distribution of primary products and reaction mechanism. *Angewandte Chemie International Edition*, 15:136–141, 1976.
- [289] H. H. STORCH, N. GOLUMBIC et R. B. ANDERSON : *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1951.
- [290] Iker del ROSAL, Lionel TRUFLANDIER, Romuald POTEAU et Iann C. GERBER : A DFT study of spectroscopic and thermodynamic properties of surfacic hydrides on Ru(0001) model surface : The influence of the coordination modes and the coverage. *J. Phys. Chem. C*, 115:2169–2178, 2011.
- [291] B. RIEDMÜLLER, I. M. CIOBÎCĂ, D. C. PAPAGEORGOPoulos, F. FRECHARD, B. BERENBAK, A. W. KLEYN et R. A. van SANTEN : CO adsorption on hydrogen saturated Ru(0001). *J. Chem. Phys.*, 115:5244–5251, 2001.
- [292] A.M. BRADSHAW et F.M. HOFFMANN : The chemisorption of carbon monoxide on palladium single crystal surfaces : IR spectroscopic evidence for localised site adsorption. *Surface Science*, 72(3):513 – 535, 1978.
- [293] Karine PHILIPPOT : private communication.
- [294] Tugce AYVALI : *Nanoparticules Mono- Et Bi- Métalliques à Base De Rhénium : Synthèse, Caractérisation et Application En Catalyse*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier : Toulouse, 2015.
- [295] J.C. FUGGLE, E. UMBACH, P. FEULNER et D. MENZEL : Electron induced dissociation of CO on Ru(001). *Surface Science*, 64(1):69 – 84, 1977.
- [296] Eriko SHINCHO, Chikashi EGAWA, Shuichi NAITO et Kenzi TAMARU : The behaviour of CO adsorbed on Ru(1110) and Ru(001) ; the dissociation of CO at the step sites of the Ru(1110) surface. *Surface Science*, 149(1):1 – 16, 1985.
- [297] William J. MITCHELL, Jun XIE, Thomas A. JACHIMOWSKI et W. Henry WEINBERG : Carbon monoxide hydrogenation on the Ru(001) surface at low temperature using gas-phase atomic hydrogen : Spectroscopic evidence for the carbonyl insertion mechanism on a transition metal surface. *Journal of the American Chemical Society*, 117(9):2606–2617, 1995.
- [298] Hirokazu UETA, Irene M. N. GROOT, Ludo B. F. JUURLINK, Aart W. KLEYN et Michael A. GLEESON : Evidence of stable high-temperature Dx-CO intermediates on the Ru(0001) surface. *The Journal of Chemical Physics*, 136(11):114710, 2012.

- [299] Dominic R. ALFONSO : Further theoretical evidence for hydrogen-assisted CO dissociation on Ru(0001). *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(40):20562–20571, 2013.
- [300] Michael CLAEYS et Eric van STEEN : On the effect of water during Fischer-Tropsch synthesis with a ruthenium catalyst. *Catalysis Today*, 71(3-4):419 – 427, 2002.
- [301] David D. HIBBITTS, Brett T. LOVELESS, Matthew NEUROCK et Enrique IGLESIAS : Mechanistic role of water on the rate and selectivity of Fischer-Tropsch synthesis on ruthenium catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(47):12273–12278, 2013.
- [302] David H. FARRAR, Peter F. JACKSON, Brian F. G. JOHNSON, Jack LEWIS, J. Nicola NICHOLLS et Mary MCPARTLIN : A high-yield synthesis of $\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$ by the carbonylation of $\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}$; the X-ray structure analyses of $\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$ and $\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{PPh}_3$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pages 415–416, 1981.
- [303] Anne DUTEIL : *Colloïdes de métaux de transition stabilisés en solution organique : synthèse et caractérisation*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, 1992.
- [304] Michael P. JENSEN et Duward F. SHRIVER : CC and CO transformations in ketenylidene cluster compounds. *Journal of Molecular Catalysis*, 74(1):73 – 84, 1992.

Index

A

Adsorption

- énergie de, 160, 162, 196, 199
- hydrogène, 171, 172, 175, 202
 - taux, 182
- monoxyde de carbone, 171, 174, 177, 179
 - multicarbonyles, 181
 - taux, 184
- sur cobalt, 179
- sur rhénium, 161, 175
- sur ruthénium, 160, 172, 174, 175, 179, 181, 182, 184, 186, 196, 199

Alcools, 33, 122

Alliage

- énergie de mélange, 158

Alliages, 156

Amines, 34, 37, 122

- isopropylamine, 199

Archimède

- solides, 107

Aufbau

- principe de, 146

B

Basin hopping, 127

BDE, 70, 206

Bétaïne, 33

Blyholder

- modèle de, 149

Boltzmann, 126

Bottom-up, 31, 34, 90, 99, 102

Brillouin

- zone de, 50

C

Carbures, 230, 234

Catalytique

- activité, 56
- propriétés, 96, 98

Céténylidène, 234

Cinétique, 56, 96

Clusters, 79

- alliages, 156
- cobalt, 159
- cœur-coquille, 112, 156
- d-band center, 159
- monométalliques, 153
- rhénium, 159
- ruthénium, 159

Co-adsorption, 75

- énergies de, 215
- structures, 214
- sur ruthénium, 214

Thermodynamique *ab initio*, 223

Cobalt, 38

- adsorption, 179
- d-band center, 159
- synthèse, 38

Coordination

- modes, 137
- nombre de, 66, 162
- cartographies, 67

Courbe en volcan, 55, 56

- théorique, 57

Crystal orbital Hamilton population, 55, 69, 70

- alliages, 156

- complexes moléculaires, 150
 dppb, 198
 isopropylamine, 202
 monoxyde de carbone, 149
 rhénium, 153
 ruthénium, 153, 198, 202
 co-adsorption, 217
- D**
 d-band center, 55, 61, 62, 162, 184, 199
 cartographies, 65
 clusters, 159
 décomposition, 64
 Densité d'états, 55, 61, 62
 alliages, 156
 complexes moléculaires, 150
 monoxyde de carbone, 149
 rhénium, 153
 ruthénium, 153
 DFT, 45, 81, 95, 185
 approximations
 GGA, 48, 80
 hybrides, 49, 80
 LDA, 47
 Diagrammes de phase
 1D, 74
 hydrogène, 186, 188–190, 192, 219, 220
 monoxyde de carbone, 221, 222
 2D, 75
 H/CO, 223, 225
 Diphénylphosphine, 196
- E**
 Electronique
 propriétés, 98
 co-adsorption, 217
- Eley-Rideal, 54
- Ellipsoïde, 111, 119, 124
- Empilements cristallins, 90
 bcc, 109
 $\beta - Mn$, 109
 combinés, 110
 cs, 109
- fcc, 38, 90, 92, 101, 109
 hcp, 37, 90, 101, 109
 RDF, 116
 Energie de liaison, 59, 70
- F**
 Faraday, 33
 fcc
 empilement, 38, 90, 101
 polyèdres, 92
 Fermi, 63
 niveau de, 63, 71, 150
 Fischer-Tropsch
 carbures, 230
 céténylidène, 234
 contexte, 213
 mécanismes, 227, 230
 Fourier, 50
- G**
 Gaussian, 82
 GGA, 48
 BLYP, 49
 BP86, 49
 PBE, 49, 80, 81
 PW91, 49
 Gibbs
 énergie de, 72, 94
 Gupta, 127
- H**
 hcp
 cluster, 136
 empilement, 37, 90, 101
 Hohenberg, 45
- Hydrogène
 adsorption, 160, 161, 186
 réduction, 67
- I**
 Interactions π , 197
 IpCOHP, 70, 155, 219

K

Khon, 45, 46

L

LaB₆, 114, 115

Langmuir-Hinshelwood, 54

Laplace, 125

LDA, 47

Lennard-Jones, 127, 130

LOBSTER, 52, 70

M

Maille cristalline, 91, 109

Matériaux massifs, 34, 35, 59, 80, 82, 100, 109, 110

MD

cluster, 136

Metropolis, 125–127

Microcinétique

modèle, 57–59

Monoxyde de carbone, 149

adsorption, 160, 161

dissociation, 227, 228

assistée, 231

directe, 230

Monte Carlo, 125

Basin hopping, 127

Metropolis, 125–127

Monte Carlo inversé, 124, 129, 133

opérateurs, 131

Mulliken, 69

Multicarbonyles, 181

N

Nanobâtonnet, 111, 119

Nanotubes, 35

Nombres magiques

électroniques, 146

géométriques, 144

O

Ondes planes, 50

augmentées, 51, 81

projection, 51

Orbitales moléculaires, 149, 151

P

PES, 127

Plateau, 119

Platon

dialogues, 105

solides, 105

Polyèdres, 92

cuboctaèdre, 92, 133, 145

décaèdre

de Marks, 108

d'Ino, 108

pentagonal, 107

icosaèdre, 92, 104, 135, 145

icosaèdre tronqué, 92

icosidodécaèdre, 92

octaèdre, 92, 102

octaèdre tronqué, 92, 129

tétraèdre, 103

Polyhedra, 99, 124

Polyvinylpyrrolidone, 32, 33, 36–38, 199

Potentiels

Gupta, 127

Lennard-Jones, 127, 130

Sutton-Chen, 127, 130

Pseudopotentiels, 53

ultra-doux, 54

Puits quantiques, 98

R

RDF, 113, 122, 124, 129

adsorption, 120

ellipsoïde, 124

Empilements cristallins, 116

Forme, 119

paramètres, 122

Relation BEP, 55, 59

théorique, 58

Rhénium, 37

adsorption, 163, 175

clusters, 153

- COHP, 153
 d-band center, 159, 161, 163
 nombre de coordination, 163
 pDOS, 153
 synthèse, 37
- Ruthénium, 33, 36, 64, 73, 96, 122, 133
 adsorption, 162, 164, 172, 174, 175, 179, 181, 182, 184, 196, 199
 clusters, 153, 185, 200
 cuboctaèdre, 188
 décaèdre de Marks, 189
 hcp, 186, 193, 200
 icosaèdre, 190, 200
- COHP, 153
 complexes, 151
 d-band center, 159–162, 164
 nombre de coordination, 162, 164
 pDOS, 153
 RDF, 116
 surfaces, 200
 synthèse, 36
- S**
 Sabatier
 principe de, 55–57, 59, 98
 Sham, 46
 Spectroscopie
 Infra-Rouge, 181
 co-adsorption, 218
 Sphère, 111, 133
 Stabilisants, 32
 Surface exposée, 97
 Surfaces, 77
 Sutton-Chen, 127, 130
 Synthèse, 31
 biologique, 31, 35
 chimique, 31
 par décomposition, 33, 36–38
 par réduction, 33
 physique, 31, 34
 lithographie, 35
 mécanosynthèse, 35
- T**
 Théorème, 45
 Hohenberg et Khon, 45
 Khon et Sham, 46
 Wulff, 93
- Thermodynamique, 56, 95
 Thermodynamique *ab initio*, 71
 nanoparticules, 75, 186, 188–190, 192, 219–223, 225
 rhénium, 220, 222, 225
 ruthénium, 186, 188–190, 192, 219, 221, 223
 surfaces, 73
- Top-down, 34, 35, 90, 100
- Troncature, 92, 100, 105
 ellipsoïde, 110
 faible, 106
 forte, 106
 plans, 111
- V**
 Van der Waals, 33, 49
 VASP, 81
- W**
 Wade-Mingos, 51, 148
 arachno, 148
 closo, 148
 nido, 148
 WAXS, 37, 113
 Wulff
 construction, 94, 185
 théorème, 93

Annexes

Annexe A

Tables de coordinations et d'énergie d'adsorption pour les taux de couverture importants

A.1 Adsorption de H₂ ou CO sur des nanoparticules de ruthénium

A.1.1 Adsorption de H₂ sur Ru₅₅cubo.

couverture	H coord.	E _{DFT}	E _{ads}
0.4 ML	18 μ	-497.26	-14.92
0.6 ML	24 μ	-514.49	-11.11
1.0 ML	39 μ 3 μ_3	-588.19	-13.36
1.3 ML ₁	49 μ 9 μ_3	-639.18	-13.13
1.3 ML ₂	55 μ	-641.24	-14.00
1.3 ML ₃	56 μ_3	-631.45	-8.32
1.9 ML ₁	72 μ 8 μ_3	-737.04	-12.84
1.9 ML ₂	65 μ 15 μ_3	-732.45	-11.52
2.3 ML	74 μ 24 μ_3	-787.65	-9.85
2.5 ML	27 η 71 μ 7 μ_3	-822.03	-9.86
2.9 ML	72 μ 24 μ_3 24 Oh	-858.97	-5.97
3.4 ML	19 η 77 μ 19 μ_3 29 Oh	-940.79	-5.07

TABLE A.1: Taux d'hydrogénation, modes de coordination des atomes d'hydrogène et énergie totale et d'adsorption par hydrogène pour Ru₅₅cuboH_n. E_{DFT} est donnée eV et E_{ads} en kcal.mol⁻¹.

A.1.2 Adsorption de H₂ sur Ru₅₅hcp.

couverture	H coord.	E _{DFT}	E _{ads}
0.4 ML ₁	11 μ 6 μ_3	-492.69	-14.83
0.4 ML ₂	13 μ 4 μ_3	-492.58	-14.47
0.4 ML ₁ + subsurface	16 μ 7 μ_3 3 Oh	-525.13	-11.31
0.8 ML ₁	22 μ 13 μ_3	-564.40	-14.41
0.8 ML ₁ + subsurface	19 μ 18 μ_3 7 Oh	-591.93	-9.76
0.8 ML ₂	24 μ 12 μ_3	-567.59	-13.89
0.8 ML ₂ + subsurface	22 μ 16 μ_3 7 Oh	-595.17	-9.46
1.2 ML ₁	2 η 34 μ 17 μ_3	-634.13	-13.42
1.2 ML ₁ + subsurface	2 η 30 μ 21 μ_3 9 Oh	-659.14	-9.26
1.2 ML ₂	2 η 37 μ 14 μ_3	-634.19	-13.44
1.2 ML ₂ + subsurface	2 η 32 μ 18 μ_3 1 μ_4 9 Oh	-659.40	-9.35
1.6 ML ₁	6 η 43 μ 21 μ_3	-696.53	-11.80
1.6 ML ₁ + subsurface	5 η 44 μ 21 μ_3 9 Oh	-722.91	-9.08
1.6 ML ₂	8 η 45 μ 17 μ_3	-697.69	-12.19
1.6 ML ₂ + subsurface	8 η 42 μ 20 μ_3 9 Oh	-723.81	-9.35

couverture	H coord.	E _{DFT}	E _{ads}
1.6 ML ₃	3 η 51 μ 16 μ_3	-696.95	-11.74
1.6 ML ₄	15 η 36 μ 19 μ_3	-695.19	-11.16
1.6 ML ₅	4 η 45 μ 21 μ_3	-697.40	-11.86
2.0 ML ₁	16 η 57 μ 14 μ_3 1 μ_4	-760.59	-10.26
2.0 ML ₁ + subsurface	17 η 53 μ 17 μ_3 9 Oh	-784.30	-8.40
2.0 ML ₂	16 η 52 μ 20 μ_3	-761.26	-10.43
2.0 ML ₂ + subsurface	17 η 52 μ 19 μ_3 9 Oh	-788.69	-8.55

TABLE A.2: Taux d'hydrogénéation, modes de coordination des atomes d'hydrogène et énergie totale et d'adsorption par hydrogène pour Ru₅₅hcpH_n. E_{DFT} est donnée eV et E_{ads} en kcal.mol⁻¹.

A.1.3 Adsorption de H₂ sur Ru₅₅MD.

couverture	H coord.	E _{DF} T	E _{ads}
0.5 ML ₁	13 μ 10 μ_3	-515.47	-14.98
	14 μ		
0.5 ML ₂	8 μ_3 1 μ_4	-515.02	-14.53
	4 η		
1.0 ML ₁	15 μ 27 μ_3	-604.09	-12.89
	2 η		
1.0 ML ₂	23 μ 21 μ_3	-603.31	-12.50
	8 η		
1.5 ML ₁	30 μ 31 μ_3	-691.12	-11.66
	2 η		
1.5 ML ₂	48 μ 19 μ_3	-689.00	-10.95
	17 η		
1.8 ML ₁	46 μ 20 μ_3 1 Oh	-743.98	-10.15
	19 η		
1.8 ML ₂	38 μ 27 μ_3	-744.43	-10.27
	28 η		
2.0 ML ₁	32 μ 31 μ_3 1 Oh	-773.36	-9.84
	28 η		
2.0 ML ₂	33 μ 31 μ_3	-774.14	-10.04

TABLE A.3: Taux d'hydrogénation, modes de coordination des atomes d'hydrogène et énergie totale et d'adsorption par hydrogène pour Ru₅₅MDH_n. E_{DF}T est donnée eV et E_{ads} en kcal.mol⁻¹.

A.1.4 Adsorption de H₂ sur Ru₅₅ico.

couverture	H coord.	E _{DFT}	E _{ads}
0.5 ML	12 μ 9 μ_3	-509.45	-15.88
1.0 ML ₁	11 μ 31 μ_3	-593.56	-15.09
1.0 ML ₂	18 μ 24 μ_3	-594.43	-15.56
1.5 ML	36 μ 27 μ_3	-675.17	-13.91
1.8 ML	10 μ 65 μ_3	-715.31	-11.54
1.9 ML ₁	80 μ_3	-730.37	-10.28
	7 η		
1.9 ML ₂	37 μ 30 μ_3	-735.87	-11.86
	3 H ₂		
	2 η		
1.9 ML ₃	56 μ 22 μ_3	-738.09	-12.50
2.4 ML ₁	80 μ 20 Oh	-784.37	-5.06
	27 η		
2.4 ML ₂	53 μ 21 μ_3	-810.41	-10.19
	55 η		
3.0 ML	50 μ 21 μ_3	-899.00	-8.89
3.9 ML	102 η 60 μ	-1005.18	-4.68

TABLE A.4: Taux d'hydrogénation, modes de coordination des atomes d'hydrogène et énergie totale et d'adsorption par hydrogène pour Ru₅₅icoH_n. E_{DFT} est donnée eV et E_{ads} en kcal.mol⁻¹.

A.1.5 Adsorption de H₂ sur Ru₅₇hcp.

couverture	H coord.	E _{DFT}	E _{ads}
	8 η		
1.6 ML ₁	39 μ	-715.27	-12.04
	23 μ_3		
	2 η		
1.6 ML ₂	53 μ	-714.95	-11.93
	15 μ_3		
	8 η		
1.6 ML ₃	39 μ	-715.28	-12.04
	23 μ_3		
	3 η		
1.8 ML	62 μ	-749.74	-10.71
	15 μ_3		
	7 η		
1.9 ML	61 μ	-763.65	-10.30
	16 μ_3		
	48 μ		
2.5 ML	30 μ_3	-847.42	-8.55
	15 H ₂		

TABLE A.5: Taux d'hydrogénation, modes de coordination des atomes d'hydrogène et énergie totale et d'adsorption par hydrogène pour Ru₅₇hcpH_n. E_{DFT} est donnée eV et E_{ads} en kcal.mol⁻¹.

A.1.6 Adsorption de CO sur Ru₅₅hcp

couverture	CO coord.	E _{DFT}	E _{ads}
0.25 ML	1 η		
	6 μ	-610.75	-49.99
	4 μ_3		
0.50 ML ₁	5 η		
	15 μ	-795.40	-48.18
	2 μ_3		
0.50 ML ₂	9 η		
	10 μ	-794.98	-47.74
	3 μ_3		
0.50 ML ₃	1 η		
	14 μ	-796.15	-48.97
	7 μ_3		
0.50 ML ₄	18 η		
	4 μ	-794.70	-47.44
0.75 ML	7 η		
	18 μ	-979.52	-47.21
	7 μ_3		
1.00 ML ₁	1 (η, η^2)		
	9 η		
	30 μ	-1144.42	-45.42
1.00 ML ₂	4 (η, η^2)		
	18 η		
	21 μ	-1143.74	-45.06
1.00 ML ₃	4 μ_3		
	26 η		
	15 μ	-1143.14	-44.74
1.25 ML	2 μ_3		
	17 η		
	32 μ	-1339.14	-42.81
1.50 ML	5 μ_3		
	1 (η, η^2)		
	25 η		
1.75 ML	34 μ	-1514.09	-40.02
	5 μ_3		
	1 (η, η^2)		
1.75 ML	35 η		
	33 μ	-1651.27	-36.51
	5 μ_3		
	2 (η, η^2)		

TABLE A.6: Taux de couverture, modes de coordination de CO et énergie totale et d'adsorption par CO pour Ru₅₅hcp(CO)_n. E_{DFT} est donnée eV et E_{ads} en kcal.mol⁻¹.

A.2 Adsorption de H₂ ou CO sur des nanoparticules de rhénium

A.2.1 Adsorption de H₂

couverture	H coord.	E _{DFT}	E _{ads}
0.4 ML	17 μ	-658.24	-18.68
0.6 ML ₁	26 μ	-696.13	-18.78
0.6 ML ₂	25 μ 1 Oh	-694.36	-17.22
0.6 ML ₃	23 μ 2 μ_3 1 Oh	-694.32	-17.17
0.8 ML ₁	29 μ 6 μ_3	-731.95	-17.48
0.8 ML ₂	32 μ 4 μ_3	-736.47	-17.72
1.0 ML ₁	39 μ 9 μ_3 2 Oh	-766.10	-15.83
1.0 ML ₂	40 μ 2 μ_3 2 Oh	-765.71	-15.63
1.0 ML ₃	1 η 41 μ 1 μ_3 2 Oh	-769.99	-15.74
1.2 ML ₁	2 η 39 μ 12 μ_3	-804.98	-16.81
1.2 ML ₂	1 η 42 μ 10 μ_3	-804.98	-16.81
1.2 ML ₃	2 η 41 μ 10 μ_3	-804.27	-16.50
1.4 ML ₁	3 η 43 μ 8 μ_3 8 Oh	-830.14	-12.39
1.4 ML ₂	1 η 48 μ 6 μ_3 7 Oh	-830.95	-12.69
1.4 ML ₃	4 η 43 μ 8 μ_3 7 Oh	-831.74	-12.99

couverture	H coord.	E _{DFT}	E _{ads}
1.5 ML ₁	1 η 49 μ	-846.43	-15.44
1.5 ML ₂	14 μ_3 1 η 52 μ 11 μ_3	-847.06	-15.67
1.5 ML ₃	2 η 48 μ 16 μ_3	-855.06	-15.61
1.5 ML ₄	2 η 49 μ 15 μ_3	-855.23	-15.68
1.6 ML ₁	5 η 55 μ 10 μ_3	-869.90	-15.15
1.6 ML ₂	6 η 52 μ 12 μ_3	-869.63	-15.07
1.6 ML ₃	5 η 55 μ 11 μ_3 98 Oh	-892.95	-11.26
1.8 ML ₁	7 η 50 μ 13 μ_3 9 Oh	-893.12	-11.31
2.0 ML ₁	15 η 65 μ 9 μ_3 1 Oh	-934.45	-13.00
2.0 ML ₂	17 η 64 μ 7 μ_3	-935.96	-13.40
2.2 ML ₁	15 η 65 μ 7 μ_3 9 Oh	-956.91	-10.81
2.2 ML ₂	19 η 62 μ 8 μ_3 97 Oh	-959.91	-11.53

TABLE A.7: Taux d'hydrogénation, modes de coordination des atomes d'hydrogène et énergie totale et d'adsorption par hydrogène pour Re₅₅hcpH_n. E_{DFT} est donnée eV et E_{ads} en kcal.mol⁻¹.

A.2.2 Adsorption de CO

couverture	CO coord.	E _{DFT}	E _{ads}
0.25 ML	1 η		
	1 μ	-773.53	-50.44
	9 (η, η^2)		
0.50 ML ₁	12 η		
	4 μ	-958.25	-48.48
	6 (η, η^2)		
0.50 ML ₂	7 η		
	5 μ	-957.23	-47.41
	2 μ_3		
	8 (η, η^2)		
0.50 ML ₃	20 η		
	1 μ	-957.02	-47.20
	1 (η, η^2)		
0.50 ML ₄	12 η		
	6 μ	-958.21	-48.44
	1 μ_3		
	3 (η, η^2)		
0.75 ML	15 η		
	14 μ	-1140.75	-46.28
	1 μ_3		
	3 (η, η^2)		
1.00 ML ₁	26 η		
	14 μ	-1306.64	-45.24
	3 (η, η^2)		
1.00 ML ₂	32 η		
	11 μ	-1305.29	-44.52
1.00 ML ₃	24 η		
	15 μ	-1307.51	-45.71
	2 μ_3		
	2 (η, η^2)		
1.25 ML	32 η		
	20 μ	-1502.02	-42.95
	1 μ_3		
	2 (η, η^2)		
1.50 ML	45 η		
	16 μ	-1677.24	-40.23
	3 μ_3		
	2 (η, η^2)		
1.70 ML	51 η		
	17 μ	-1818.14	-37.84
	4 μ_3		
	3 (η, η^2)		

 TABLE A.8: Taux de couverture, modes de coordination des CO et énergies totales et d'adsorption par CO pour Re₅₅hcp(CO)_n. E_{DFT} est donnée eV et E_{ads} en kcal.mol⁻¹.

A.3 Co-adsorption de H₂ et CO

A.3.1 Sur Ru₅₅hcp

couverture	H coord.	CO coord.	E _{DFT}	E _{ads}
		25 η		
0.02/1.50 ML	1 μ_3	34 μ 6 μ_3 1 (η, η^2)	-1517.55	-39.4
		1 η		
0.25/0.50 ML	7 μ 4 μ_3	16 μ 5 μ_3	-839.64	-37.09
		6 η		
0.25/0.75 ML ₁	4 μ 7 μ_3	19 μ 7 μ_3 1 (η, η^2)	-1021.63	-38.02
		29 η		
0.25/0.75 ML ₂	5 μ 6 μ_3	4 μ	-1018.90	-36.58
		22 η		
0.25/1.00 ML ₁	5 μ 5 μ_3 1 μ_4	18 μ 3 μ_3	-1185.21	-37.73
		1 η		
0.25/1.00 ML ₂	7 μ 3 μ_3	28 μ 1 μ_3	-1185.42	-37.82
		1 η		
0.25/1.25 ML	4 μ 5 μ_3 1 μ_4	35 μ 6 μ_3 1 (η, η^2)	-1378.06	-36.30
		27 η		
0.25/1.50 ML ₁	7 μ 3 μ_3	34 μ 6 μ_3 1 (η, η^2)	-1550.22	-33.99
		1 η		
0.25/1.50 ML ₂	6 μ_3	4 μ_3	-1550.06	-33.93
		28 η		
		33 μ		
		1 (η, η^2)		
	1 Oh			
	1 η	20 η		
0.40/0.60 ML	14 μ 2 μ_3 1 μ_4	4 μ 1 μ_3	-914.48	-32.15
		1 η		
0.40/1.30 ML	1 μ 8 H ₂	32 μ 6 μ_3 2 μ_4	-1447.99	-31.91

couverture	H coord.	CO coord.	E _{DFT}	E _{ads}
		5 η		
0.50/0.50 ML ₁	12 μ 10 μ_3	11 μ 5 μ_3		-880.82
		1 (η, η^2)		-29.93
		3 η		
0.50/0.50 ML ₂	6 μ_3	16 μ 7 μ_3	-881.16	-30.11
		1 (η, η^2)		
		1 μ_4		
		20 η		
0.50/0.50 ML ₃	8 μ 14 μ_3	2 μ	-879.11	-29.03
		1 η		
0.50/0.50 ML ₄	12 μ 9 μ_3	11 μ 3 μ_3	-880.33	-29.68
		16 η		
0.50/0.75 ML	13 μ 9 μ_3	14 μ 2 μ_3	-1062.19	-31.85
		1 (η, η^2)		
		2 η		
0.50/1.00 ML	9 μ 9 μ_3 2 μ_4	11 μ 6 μ_3	-1223.69	-31.82
		26 η		
0.50/1.25 ML ₁	13 μ_3	1 η 29 μ 3 μ_3	-1415.94	-31.33
		2 μ_4	1 (η, η^2)	
		5 η		
0.50/1.25 ML ₂	6 μ 11 μ_3	20 η 31 μ 4 μ_3	-1415.84	-31.31
		1 η		
0.75/0.50 ML ₁	17 μ 12 μ_3	4 η 14 μ 4 μ_3	-921.99	-25.64
		1 η		
0.75/0.50 ML ₂	22 μ 9 μ_3 1 μ_4	4 η 12 μ 6 μ_3	-922.91	-26.03
		10 η		
0.82/0.32 ML	20 μ 16 μ_3	4 μ	-801.33	-22.40
		1 η		
1.14/0.25 ML	31 μ 17 μ_3	1 η 4 μ 6 μ_3	-804.73	-18.54
		2 η		
1.23/0.32 ML	31 μ 18 μ_3 2 μ_4	14 η 31 μ	-868.21	-18.54

TABLE A.9: Modes de coordination, énergie totale (en eV) et énergie d'adsorption moyenne (en kcal.mol⁻¹) pour les différentes structures de co-adsorption H/CO sur Ru₅₅.

A.3.2 Sur Re_{55}hcp

couverture	H coord.	CO coord.	E_{DFT}	E_{ads}	couverture	H coord.	CO coord.	E_{DFT}	E_{ads}
0.25/0.50 ML	9μ $2 \mu_3$	13μ $3 \mu_3$ $1 (\eta, \eta^2)$	-1001.10	-36.25	0.50/0.50 ML ₄	1η 15μ $6 \mu_3$	14η 8μ $1 \mu_3$	-1046.58	-31.51
0.25/0.75 ML ₁	8μ $3 \mu_3$	16η 10μ $3 \mu_3$ $4 (\eta, \eta^2)$	-1184.22	-37.98	0.50/0.75 ML	1η 15μ $6 \mu_3$	22η 8μ $1 \mu_3$	-1227.15	-32.77
0.25/0.75 ML ₂	9μ $2 \mu_3$	28η 5μ	-1183.56	-37.63	0.50/1.00 ML	2η 13μ $6 \mu_3$	34η 6μ $3 \mu_3$	-1388.18	-32.43
0.25/1.00 ML	11μ	23η 19μ $1 \mu_3$	-1348.61	-38.05	0.50/1.25 ML ₁	$1 \mu_4$	39η		
0.25/1.25 ML	1η 5μ $5 \mu_3$	31η 21μ $2 \mu_3$ $1 (\eta, \eta^2)$	-1541.11	-36.44	0.50/1.25 ML ₂	11μ $8 \mu_3$	12μ	-1581.03	-32.04
0.25/1.50 ML	1η 5μ $5 \mu_3$	42η 20μ $2 \mu_3$ $2 (\eta, \eta^2)$	-1714.65	-34.53	0.50/1.25 ML ₃	$2 \mu_4$	$1 (\eta, \eta^2)$		
0.40/0.60 ML	1η 16μ $1 \mu_3$	21η 4μ	-1079.78	-33.53	0.50/1.25 ML ₄	1η 14μ $6 \mu_3$	39η 14μ $1 \mu_3$	-1580.39	-31.85
0.40/1.30 ML ₁	5η 3μ $5 H_2$	37η 12μ $7 \mu_3$ $2 (\eta, \eta^2)$	-1611.55	-32.38	0.50/1.25 ML ₅	$1 \mu_4$	$1 (\eta, \eta^2)$		
0.40/1.30 ML ₂	8η 7μ $3 \mu_3$	17μ $2 \mu_3$ $2 (\eta, \eta^2)$	-1613.16	-32.87	0.75/0.50 ML ₁	4η 22μ $7 \mu_3$	39η 14μ $1 \mu_3$	-1580.52	-31.89
0.50/0.50 ML ₁	18η 4μ	14η 5μ $1 \mu_3$	-1045.11	-30.74	0.75/0.50 ML ₂	8η 1η	10η		
0.50/0.50 ML ₂	19μ $3 \mu_3$	7μ $5 \mu_3$ $2 (\eta, \eta^2)$	-1045.14	-30.75	0.82/0.32 ML	23μ $9 \mu_3$	9μ $3 \mu_3$	-1087.41	-26.71
0.50/0.50 ML ₃	20η 15μ $7 \mu_3$	1μ $1 \mu_3$	-1044.64	-30.49	1.14/0.25 ML	31μ $5 \mu_3$	1μ	-969.75	-24.95
						2η	5η		
						40μ $8 \mu_3$	1μ $2 \mu_3$	-974.53	-21.10
						$3 (\eta, \eta^2)$			
						2η	14η		
						44μ $8 \mu_3$		-1037.23	-20.57

 TABLE A.10: Modes de coordination, énergie totale (en eV) et énergie d'adsorption moyenne (en kcal.mol⁻¹) pour les différentes structures de co-adsorption H/CO sur Re_{55} .

Annexe B

Implémentation des outils d'analyse

Les outils présentés ici sont inclus dans un package plus grand, constitué de plusieurs programmes utilisant diverses librairies numériques. Ces librairies, nommées libf904QC (librairies en Fortran 90 pour la chimie quantique) sont écrites en Fortran 90 et comportent divers modules, dont les fonctionnalités vont de simples opérations mathématiques, comme les calculs de volume de solides, à des analyses chimiques plus complexes, comme par exemple les calculs de profils RDF et les optimisations par les méthodes Monte Carlo ou les calculs de diagrammes de phases présentés précédemment.

B.1 Présentation des librairies libf904QC

Cette bibliothèque de librairies est composée de treize "boîtes à outils numériques". La liste suivante les recense et donne un bref descriptif de leurs fonctionnalités. Le label "**OPENMP**" souligne le fait qu'il existe une version parallélisée, totale ou partielle, dans le langage openMP pour la librairie concernée. De la même façon, une astérisque signale une librairie qui a été ajoutée ou significativement modifiée dans le cadre de cette thèse.

1. toolbox_maths* : contient une gamme de subroutines et fonctions mathématiques permettant d'effectuer un grand nombre d'opérations numériques et utilisables dans un vaste panel de problèmes.
2. toolbox_ABC : gère la lecture de fichiers d'entrée et permet la conversion de caractères lus en différents formats numériques. Contient également une bibliothèque de formats d'impression de données.
3. toolbox_files : permet de tester l'existence d'un fichier amené à être ouvert lors de l'exécution d'un programme.
4. toolbox_molecules : contient les subroutines permettant de déterminer des paramètres structuraux des molécules ainsi que des subroutines permettant l'écriture de géométries au format .xyz ou format poscar. Une implémentation de la projection de structures de bandes obtenues en sortie d'un calcul VASP sur une base d'orbitales localisée est également proposée.
5. toolbox_nrj* (**OPENMP**) : contient l'implémentation des potentiels Lennard-Jones et Sutton-Chen ainsi que celle de leur dérivée numérique.

6. toolbox_optimization* (**OPENMP**) : cette librairie contient les subroutines qui permettent d'effectuer une optimisation (de paramètres ou de géométrie) par les méthodes du gradient conjugué, Monte Carlo ou Monte Carlo inversé. C'est notamment dans cette librairie que sont implémentés les algorithmes de Metropolis et de basin hopping ainsi que les opérateurs de modifications de géométries explicités dans la section 3.4.3.
7. toolbox_overlap : recouvrement entre deux bases de fonctions gaussiennes localisées sur des centres différents.
8. toolbox_pdf* (**OPENMP**) : dans cette librairie est implémenté le calcul du profil RDF d'une structure.
9. toolbox_rdf* (**OPENMP**) : contient l'algorithme général permettant le calcul des profils RDF ainsi que de l'optimisation des paramètres associés. Contient également les différentes fonctions pouvant être minimisées lors de procédures Monte Carlo.
10. toolbox_thermo* : contient les types et subroutines nécessaires au calcul de diagrammes de phases à une ou deux dimensions.
11. toolbox_time (**OPENMP**) : cette librairie permet le décompte et l'affichage du temps écoulé dans chaque subroutine du programme exécuté ainsi que celui du temps total d'exécution.
12. variables_molecules : contient les paramètres nécessaires à la description d'atomes et molécules, comme le numéro atomique associé aux symboles, les rayons covalents et de van der Waals, les constantes fondamentales chimiques et des facteurs de conversions énergétiques. Un lien est également fait entre chaîne de caractères associée aux orbitales atomiques et nombre d'orbitales atomiques concernées.
13. paramètres_maths : contient un certain nombre de paramètres et grandeurs mathématiques, tels que le nombre d'or ou π .

Lors de la compilation de ces librairies, un fichier libf904QC.a est créé et rendu accessible aux exécutables des programmes utilisant ces librairies.

B.2 Présentation des programmes de chimie théorique utilisant ces librairies

Il y a cinq programmes nécessitant l'accès aux librairies présentées précédemment. Ils sont listés ici avec un résumé succinct de leur utilité. De la même façon que pour les librairies, le label "**OPENMP**" met en évidence un programme dont au moins une partie est parallélisée en openMP et une astérisque signale un programme développé ou complété au cours de cette thèse.

1. *polyhedra** (**OPENMP**) : Le programme *polyhedra* a longuement été évoqué dans les sections 3.2, 3.3 et 3.4.3. Il s'agit donc d'un programme qui peut générer un grand nombre de morphologies différentes pour les nanoparticules métalliques et qui permet de calculer leur profil RDF théorique. La méthode de Monte Carlo inversé permettant d'optimiser la géométrie générée initialement par rapport à un profil RDF de référence fait également partie de ses possibilités. Enfin, le calcul du nombre de coordination généralisé sur la nanoparticule et la

création d'une cartographie colorée le représentant est également implémentée. Le détail de l'optimisation des paramètres du RDF et du RMC est l'objet de l'annexe D.

2. *dressNPs* : *dressNPs* permet d'effectuer un grand nombre de manipulations sur les nanoparticules, et notamment de greffer divers ligands à leur surface. C'est cet outil qui permet de générer rapidement et systématiquement des structures sur lesquelles sont adsorbés un ou plusieurs types de ligands, dans les proportions souhaitées et dans des coordinations précisées par l'utilisateur.
3. *tools4vasp* : *tools4vasp* regroupe plusieurs utilitaires basés sur les résultats d'un calcul VASP pour fournir des outils d'analyses supplémentaires. C'est notamment dans ce programme que l'on retrouve la projection sur une base d'orbitales localisées ainsi que le calcul du d-band center et la création de la cartographie colorée associée.
4. *selectLobster* : Ce programme utilise les résultats obtenus par un calcul effectué avec le programme Lobster (section 2.2.4) pour permettre des décompositions de la pDOS selon les orbitales souhaitées et/ou selon la position des atomes au cœur ou à la surface de la nanoparticule. Cette dernière distinction est rendue possible pour le calcul de l'index COHP.
5. *aithermo** : Ce programme permet le calcul de diagrammes de phases aux différentes propriétés et son utilisation est développée dans l'annexe C.

Annexe C

Utilisation de *aithermo*

Cette partie se base sur l'exemple de résultats obtenus à l'aide de *aithermo* dans le cas de l'adsorption et co-adsorption de H et CO à la surface d'une nanoparticule sphérique de Ru₅₅. Le commentaire de ces résultats a fait l'objet d'une partie dédiée, il s'agit juste ici de donner des exemples des diverses possibilités d'analyse des résultats à l'aide du programme. *Aithermo* sert à étudier l'évolution de la composition de surface pour des systèmes chimiques en équilibre thermodynamique avec un ou deux composés chimiques. La paragraphe suivant est consacré aux types de résultats pouvant être obtenus pour un système en équilibre avec un seul composé alors que l'équilibre avec deux composés fait l'objet de la dernière partie.

C.1 Adsorption d'un seul type de ligand

Dans le cas de l'adsorption d'un seul type de ligand L , l'équation 2.47 devient

$$\Delta_a G = \frac{\Delta E - (n_L \mu_L(T, p) + F_{nL^*}^{\text{vib}})}{A_{\text{NP}}} \quad (\text{C.1})$$

c'est-à-dire que la dépendance de l'énergie libre de Gibbs en la pression et la température est réduite à celle du potentiel chimique du ligand considéré. Ainsi $\Delta_a G$ n'est fonction que de T_L et p_L , respectivement température et pression de la source de ligands et il est possible de tracer $\Delta_a G(T, p)$ qui sera alors un graphe 3D constitué de surface donnant les valeurs de $\Delta_a G$ pour chaque nombre de ligands adsorbés considéré. Un tel tracé n'est pas nécessairement très lisible, c'est pourquoi *aithermo* permet notamment de visualiser un graphe 2D ne reproduisant que les surfaces étant minimales à un point du graphe. Un diagramme de phase (T_L, p_L) peut alors être obtenu. La figure C.1 montre un exemple de diagramme de phase obtenu pour l'adsorption d'un ligand L (ici H₂) sur une nanoparticule. Il montre l'évolution de la composition de surface pour des températures allant de 0 à 1000 K et pour une large gamme de pressions, allant de l'ordre de l'ultra-vide (10^{-20} bar) jusqu'à des pressions élevées de l'ordre de 10^5 bar. Il faut cependant noter que si le diagramme montre des résultats dans cet ordre de grandeur de pression, l'assimilation des ligands gazeux à un gaz parfait n'est plus valable et ils doivent donc être regardés avec prudence. Le cœur du diagramme est composé de plusieurs domaines de couleurs différentes, chaque couleur correspondant à une structure. On a ainsi une vision globale des structures étant les plus stables à tous les points du

domaine de température et de pression considéré et on peut rapidement identifier la composition de surface la plus stable aux valeurs (T, p) caractéristiques du problème étudié.

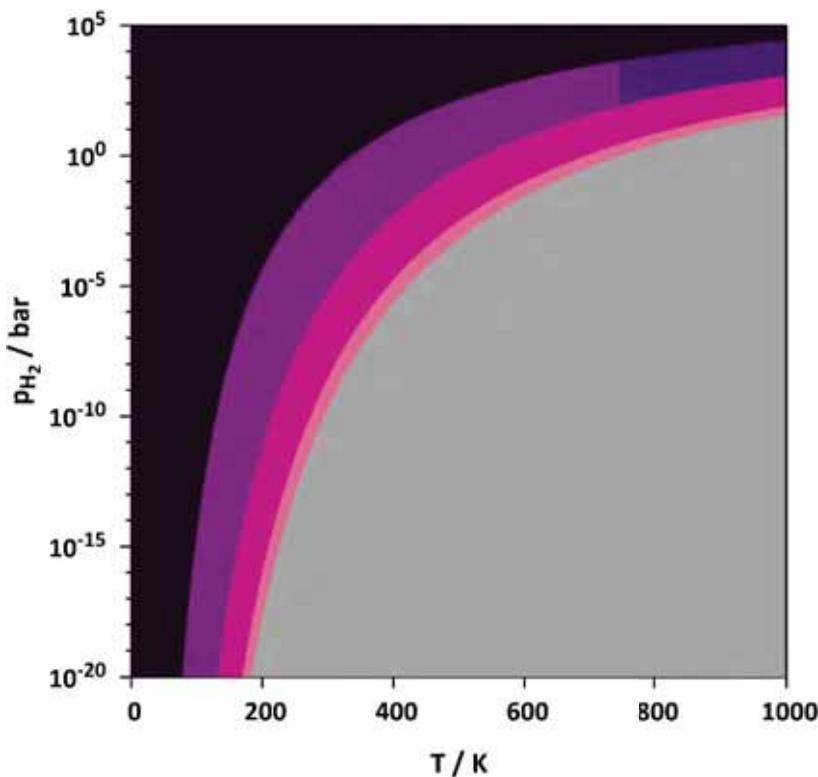


FIGURE C.1: Diagramme de phase (T, p) pour l'adsorption de ligands L à la surface d'une nanoparticule.

Outre les diagrammes de phase, *aithermo* permet également d'obtenir une représentation de l'évolution de $\Delta_a G$ en fonction de la pression pour une température fixée. On a alors le tracé de $\Delta_a G(p)$ tel que reproduit sur la figure C.2. On peut alors choisir de tracer cela pour toutes les structures considérées (figure C.2a) ou uniquement pour celles qui sont minimales dans une gamme de pression (figure C.2b). En ce sens, la figure C.2b reproduit l'information contenue dans le diagramme de phase en se plaçant sur une des verticales du diagramme. Cependant ce tracé donne une information supplémentaire dans la mesure où il reproduit également la valeur de $\Delta_a G$ et permet donc de voir comment celle-ci évolue pour chaque structure hors de la zone où elle est minimale. Cela est d'autant plus vrai pour le tracé de la figure C.2a car celui-ci comporte toutes les structures considérées dans le calcul mettant ainsi en évidence les concurrences possibles entre structures et donc les possibilités d'avoir plusieurs structures de stabilité très comparables dont seule la minimale apparaîtrait sur le diagramme 2D.

Ce même type de tracé peut également être obtenu pour $\Delta_a G(T)$, en se plaçant à pression constante. La figure C.3 reproduit ce type de graphe avec pour (a) toutes les structures et pour (b) seulement celles étant minimales. De la même façon que précédemment, la figure C.3b correspond alors à se placer sur une horizontale du diagramme de phase, tout en rajoutant l'information sur la valeur de $\Delta_a G$.

Enfin, *aithermo* permet de calculer les diagrammes de phases (et par extension les diagrammes

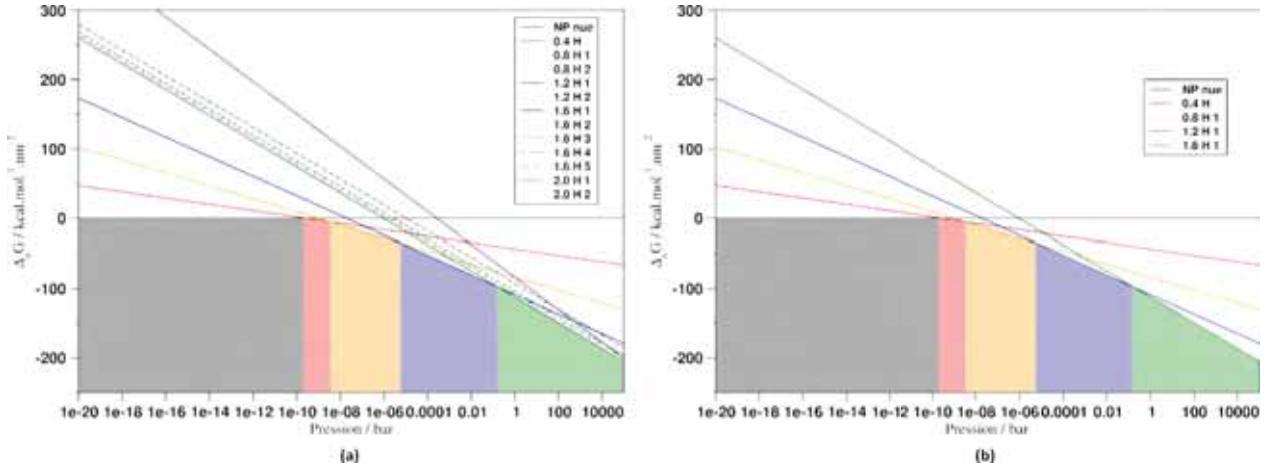


FIGURE C.2: Diagramme en fonction de la pression, extrait à température fixée (ici 300 K), avec (a) toutes les structures considérées et (b) seulement celles étant minimales dans une gamme de pression.

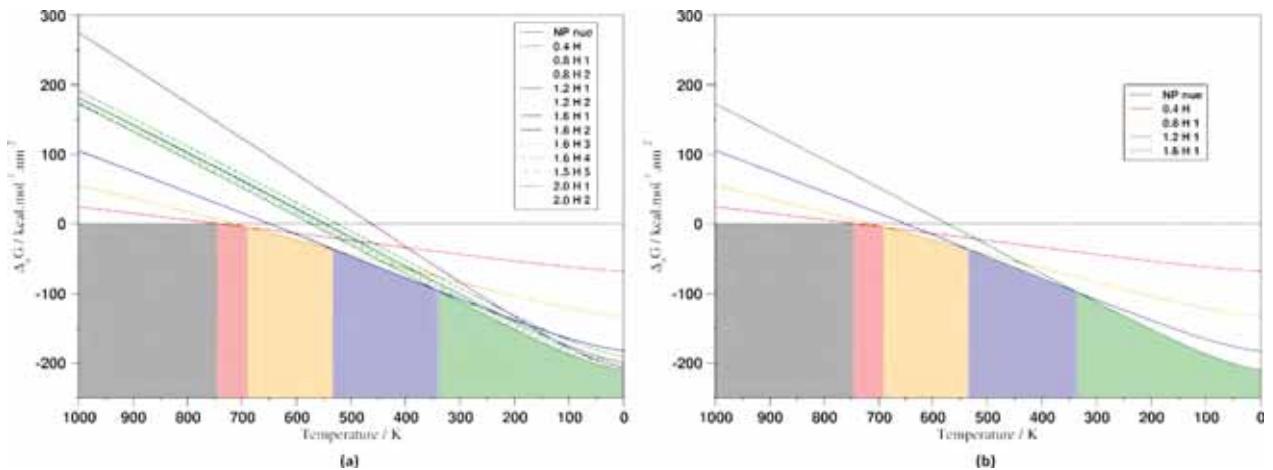


FIGURE C.3: Diagramme en fonction de la température, extrait à pression fixée (ici 1 bar), avec (a) toutes les structures considérées et (b) seulement celles étant minimales dans une gamme de température.

$\Delta_a G(p)$ et $\Delta_a G(T)$) avec ou sans prise en compte des contributions vibrationnelles à $\Delta_a G$. Les graphes présentés précédemment les prenaient en compte et la figure C.4 montre l'effet de l'ajout de celles-ci sur un diagramme phase. On constate que l'ajout des contributions vibrationnelles conduit à un décalage des températures de transitions entre compositions de surface vers les petites températures, traduisant ainsi la déstabilisation apportée par l'ajout du terme $\sum_i F_{n_i L_i^*}^{vib}$ dans l'équation 2.47. Ce décalage est important et mène à la disparition de la structure 6 qui n'est plus l'une des structures stables en considérant les vibrations. On a également apparition du domaine 4', traduisant le fait que la prise en compte de vibrations peut contribuer à stabiliser une structure plutôt qu'une autre pour un même taux de couverture. Suivant le problème considéré, les contributions vibrationnelles peuvent donc sensiblement influer sur le diagramme de phase obtenu.

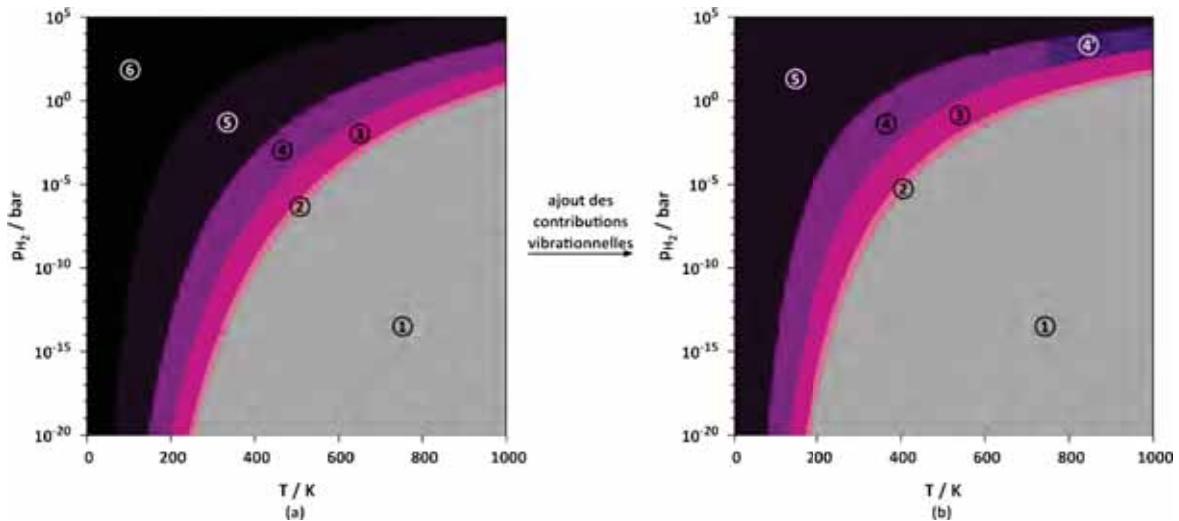


FIGURE C.4: Diagramme de phase (T, p) pour l'adsorption d'une espèce à la surface d'une nanoparticule (a) sans contribution vibrationnelle et (b) avec.

C.2 Co-adsorption de deux ligands

Quand deux ligands L_1 et L_2 sont considérés, on ne peut plus tracer $\Delta_a G$ comme fonction d'une seule pression et température. Mathématiquement, $\Delta_a G$ est fonction de la pression et de la température de chaque ligand et est donc $\Delta_a G(T_1, T_2, p_1, p_2)$. Le tracé correspondant à cette fonction serait donc des hypersurfaces à 5D, difficilement exploitable pour obtenir un rendu facilement lisible. On peut cependant circonvenir cette limitation en fixant un certain nombre de valeurs. Tout d'abord, comme dans le cas de l'adsorption d'un seul ligand, on ne considère que les hypersurfaces étant minimales en un point du domaine considéré et on les projette pour $\Delta_a G = 0$, réduisant ainsi le problème à 4D. Il y a par la suite deux façons de ramener la fonction $\Delta_a G$ à une fonction de deux variables. La première est de considérer que les ligands ont la même température $T_1 = T_2 = T$, $\Delta_a G$ n'étant alors plus fonction que de T, p_1, p_2 . C'est également celle qui a le plus de sens chimique dans la mesure où dans un réacteur où les deux ligands sont en équilibre avec la nanoparticule sur laquelle ils s'adsorbent, il est raisonnable de penser qu'ils auront la même température. Enfin il suffit de fixer la valeur de T pour obtenir un diagramme (p_1, p_2) . La figure C.6 montre un tel diagramme pour l'exemple de la co-adsorption de H_2 et CO sur une nanoparticule de ruthénium. De par sa conception, ce diagramme aura une forme générale permettant d'identifier trois grands domaines en plus de celui, en gris, de la nanoparticule nue. Les domaines horizontaux seront caractéristiques de structures où seul L_1 est adsorbé à la surface, les domaines verticaux correspondront à celles où seul L_2 est adsorbé et les domaines obliques seront ceux associés à une co-adsorption des deux espèces. On peut ainsi déterminer la composition de surface la plus stable dans une large gamme de pression, mais à une seule température, et il sera nécessaire de calculer autant de diagrammes qu'il y a de températures d'étude.

L'équivalent de ce diagramme en termes de température, moins réaliste expérimentalement, correspond à un diagramme (T_1, T_2) , pour lequel les pressions des ligands sont supposées égales et fixées $p_1 = p_2 = p$ (figure C.6). L'information obtenue est différente dans la mesure où l'on a ici la

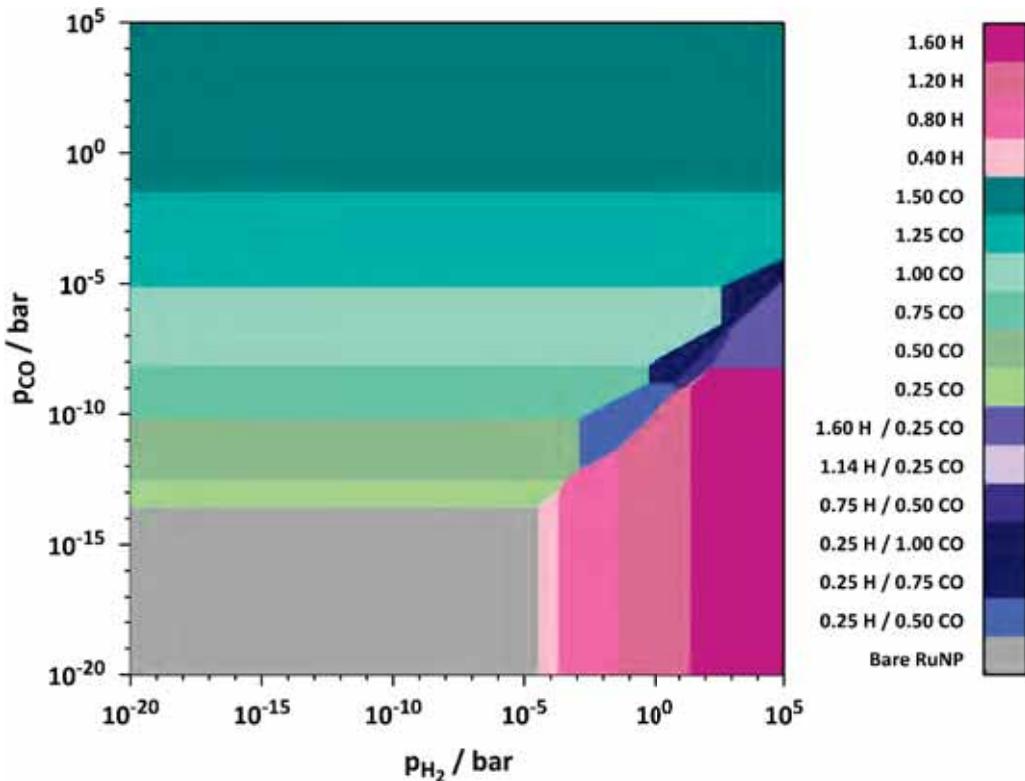


FIGURE C.5: Diagramme (p_1, p_2) à température constante (ici 450 K) pour la co-adsorption de ligands L_1 et L_2 à la surface d'une nanoparticule. Ici pour l'exemple de la co-adsorption de H_2 et CO sur Ru_{55} .

composition de surface la plus stable pour une large gamme de température, mais à une pression donnée et équivalente pour chaque ligand. On retrouve dans ce cas aussi la structures en bandes horizontales, verticales et obliques correspondant à l'adsorption d'un ligand ou à la co-adsorption.

Pour avoir une information plus poussée sur la stabilité relative des différentes structures, il est possible d'extraire de ce diagramme les courbes $\Delta_a G(T)$ pour $T_1 = T_2$, ce qui traduit l'évolution de $\Delta_a G$ sur la diagonale du diagramme de la figure C.6. Ceci est reproduit sur la figure C.7, et comme pour les figures C.2 et C.3, il est possible de comparer l'évolution de cette fonction pour chaque structure en fonction de la température, ce qui permet de connaître la structure la plus stable mais également celles qui s'en approchent éventuellement.

Enfin, en se plaçant dans l'approximation chimique $T_1 = T_2 = T$, il est possible d'obtenir un diagramme (T, p_1) pour le ligand L_1 en présence du ligand L_2 à une pression fixée p_2 . On a alors $\Delta_a G(T, p_1)$ qui peut être tracé comme un diagramme de phase (figure C.8). Ici aussi les domaines correspondant au ligand dont la pression ne varie pas et celui de la nanoparticule sont verticaux. Les autres, pour lesquels le ligand dont la pression varie est adsorbé, seul ou en co-adsorption avec l'autre reproduisent les arcs de cercle caractéristiques des diagramme de phase pour un seul ligand. On a alors l'information sur l'évolution de la composition de surface en fonction de la température du réacteur et de la pression d'un ligand en considérant que celle de l'autre est constante.

Comme mentionné pour les diagrammes pour l'adsorption d'un seul ligand, tous les tracés obtenus pour la co-adsorption de deux ligands peuvent également l'être sans prendre en compte les

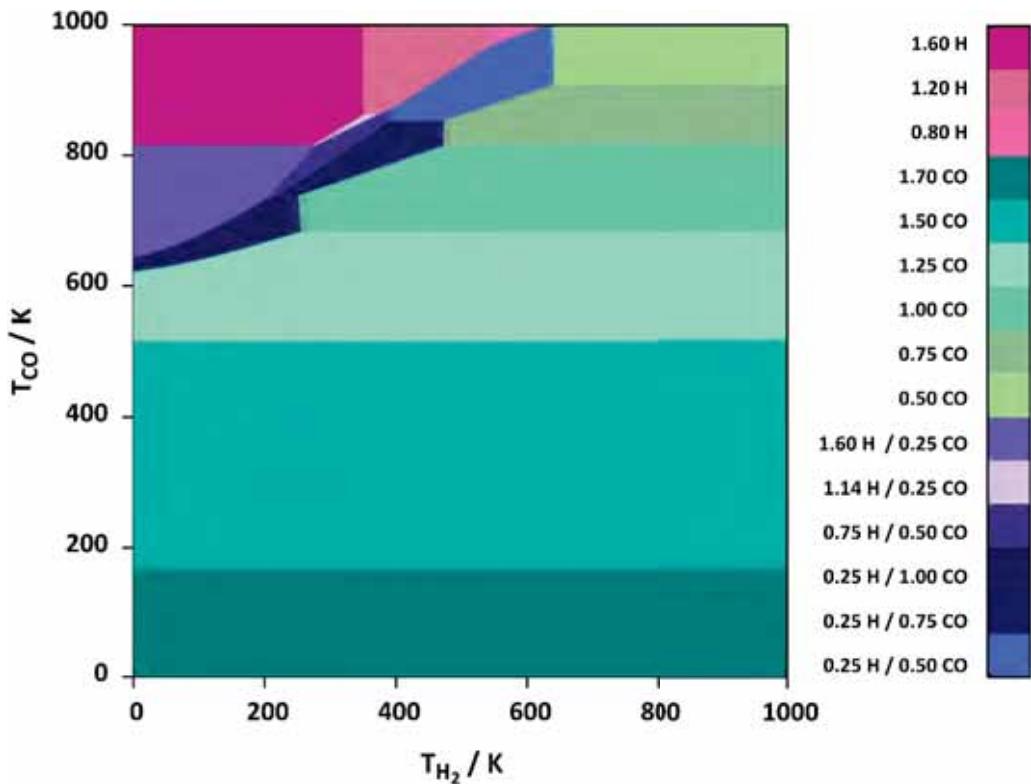


FIGURE C.6: Diagramme (T_1, T_2) à pression constante (ici 1 bar) pour la co-adsorption de ligands L_1 et L_2 à la surface d'une nanoparticule. Ici pour l'exemple de la co-adsorption de H₂ et CO sur Ru₅₅.

contributions vibrationnelles. Les effets de l'ajout de celles-ci tendent également au décalage des températures de transitions vers les petites températures et est d'autant plus important qu'il est à prendre en compte pour les deux ligands. Il est donc recommandé de prendre les vibrations en compte si le problème le nécessite.

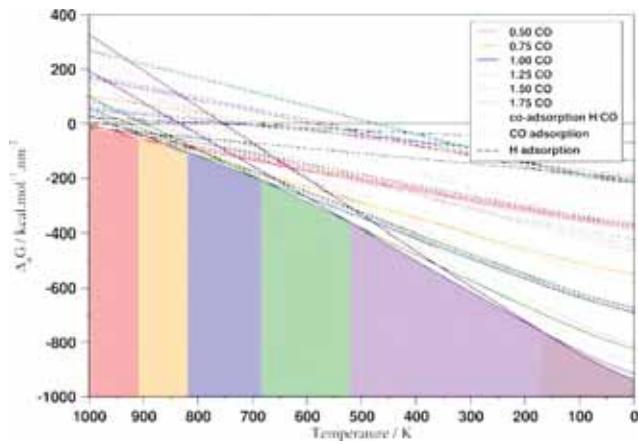


FIGURE C.7: Diagramme extrait du diagramme (T_1, T_2) pour $T_1 = T_2$ à pression constante (ici 1 bar) pour la co-adsorption de ligands L_1 et L_2 à la surface d'une nanoparticule. Ici pour l'exemple de la co-adsorption de H_2 et CO sur Ru_{55} .

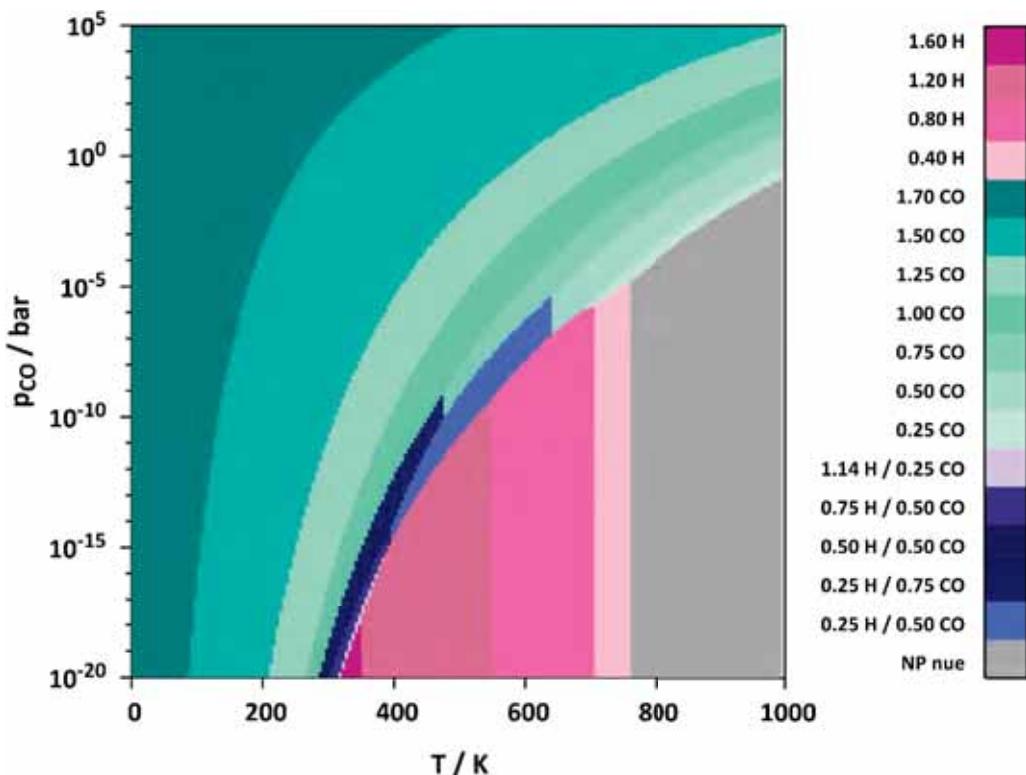


FIGURE C.8: Diagramme (T, p_1) pour la co-adsorption de ligands L_1 et L_2 à la surface d'une nanoparticule. La pression de L_2 est fixée à une valeur spécifiée par l'utilisateur. Ici pour l'exemple de la co-adsorption de H_2 et CO sur Ru_{55} avec température et pression de CO variable et $p_{H_2} = 1$ bar.

Annexe D

Paramètres RDF et RMC

D.1 Optimisation des paramètres des profils RDF

Dans le cadre d'une optimisation de géométrie par un processus de Monte Carlo inversé basé sur la comparaison entre profil RDF expérimental et théorique, les paramètres du RDF théoriques doivent être optimisés. On rappelle que le calcul du RDF implémenté dans *polyhedra*, RDF_{calc} , suit les équations suivantes, déjà présentées dans la section 3.3.

$$RDF_{calc} = \frac{1}{r} \sum_i \sum_j \left[\frac{b_i b_j}{\langle b \rangle^2} \delta(r - r_{ij}) \right] - 4\pi r^2 \rho_0 f_{BL}(r) \quad (D.1)$$

où b_i est le pouvoir de diffusion de l'atome i , $\langle b \rangle$ le pouvoir de diffusion moyen de l'échantillon, $f_{BL}(r)$ une fonction gaussienne représentant la ligne de base, r_{ij} la distance entre les atomes i et j . $\delta(r - r_{ij})$ peut être calculé de deux façons, selon si l'on considère que la résolution des pics σ dépend de r_{ij} ou pas. Si l'on fixe la résolution sur la gamme de distances considérées, σ devient une constante σ_0 et l'expression de $\delta(r - r_{ij})$ est la suivante (équation D.2) :

$$\delta(r - r_{ij}) = \frac{1}{\sigma_0 \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{r - r_{ij}}{\sigma_0} \right)^2 \right] \left[1 + \left(\frac{r - r_{ij}}{r_{ij}} \right) \right] \quad (D.2)$$

Dans le cas où on prend en compte la dépendance empirique de la résolution en fonction de r , on considère une moyenne sur plusieurs modèles qui contiennent toutes les déformations dues à un effet thermique possible. On a alors $\sigma = \sigma(r_{ij})$ et l'expression devient :

$$\delta(r - r_{ij}) = \frac{1}{\sigma(r_{ij}) \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{r - r_{ij}}{\sigma(r_{ij})} \right)^2 \right] \left[1 + \left(\frac{r - r_{ij}}{r_{ij}} \right) \right] \quad (D.3)$$

avec

$$\sigma(r_{ij}) = \sqrt{\sigma_0^2 - \frac{\delta}{r_{ij}^2} - \frac{\gamma}{r_{ij}} + \alpha^2 r_{ij}^2} \quad (D.4)$$

Six paramètres caractérisent donc cette définition du profil RDF : σ_{BL} et A_{BL} paramètres de la gaussienne servant de ligne de base ; σ_0 qui est la largeur des pics non corrigée ; δ , γ , correspondant à l'influence du mouvement concerté des noyaux et α qui reproduit l'élargissement des pics en fonction

de la résolution expérimentale. S'additionne à cela l'ajustement de l'intensité des pics, qui a pour but de faire correspondre l'amplitude du pic de référence le plus intense avec celle du pic correspondant sur le profil calculé. Il s'agit du « Scaling factor » que l'on trouve dans l'output de *polyhedra* (figure D.1). Dans le cas où la correspondance entre profil de référence et profil calculé est mauvaise, les pics les plus intenses de chacun des profils peuvent ne pas se correspondre exactement. On peut corriger cela en décalant la ligne de base, modifiant ainsi la modulation des intensités du profil brut. Ce dernier paramètre est le « Shift Basis Line factor », gardé égal à zéro après optimisation dans l'exemple présenté ici, comme dans la totalité des cas traités précédemment.

Polyhedra se propose d'optimiser ces paramètres, dans le but de minimiser l'écart entre profil de référence et profil théorique, par minimisation du gradient. Un exemple d'output correspondant à cette procédure, appelée « Fit RDF » dans la « RDF CALCULATION » est reproduit sur la figure D.1. Les paramètres initiaux, donnés en entrée par l'utilisateur sont listés dans la première partie et il est possible de choisir lesquels seront optimisés. Dans cet exemple tous le seront, comme signalé par la présence d'un « (T) » (pour « true ») à la suite de la valeur initiale. Dans le « fit RDF » la première étape, « step 1 » consiste à faire une première optimisation indépendante des paramètres σ_{BL} et A_{BL} de la ligne de base. Puis, l'intensité du profil calculé est ajustée pour correspondre à celle du profil expérimental dans une deuxième étape « step 2 ». Ici, la valeur, arbitraire, obtenue pour le profil de référence est 9.89 alors qu'elle est de 8.78 pour le profil théorique, d'où un facteur d'ajustement de la hauteur des pics « peaks height » de 1.126. Enfin, l'ensemble des paramètres est optimisé dans une troisième étape « step 3 ». Les sept pas d'optimisation nécessaires dans cet exemple pour minimiser le gradient conduisent à un nouveau jeu de paramètres ($\sigma_0 = 0.189$, $\sigma_{BL} = 0.999$, $A_{BL} = 0.052$, $\delta = 0.024$, $\gamma = 0.073$, $\alpha = 0.046$).

D.2 Paramètres pour le Monte Carlo inversé

Plusieurs paramètres régissent la procédure de Monte Carlo inversé. Il s'agit :

- du nombre de pas
- de la température, fixée ici dans la procédure de basin hopping
- des contributions relatives des différentes composantes de la fonction à minimiser.

On rappelle ici que la fonction implémentée dans *polyhedra* comporte plusieurs composantes pouvant être pondérées les unes par rapport aux autres (équation D.5) :

$$F = \omega_E E_X + \omega_\chi \chi_i + \omega_I \sum_{q=1}^3 [I_q - I_q(\text{ref})]^2 \quad (\text{D.5})$$

où E_X est l'énergie totale de la structure calculée par un potentiel de type Lennard-Jones ou Sutton-Chen, χ_i l'écart entre profil RDF théorique et profil RDF expérimental et le dernier terme compare les moments d'inertie entre les deux morphologies. Les coefficients ω pondèrent chaque contribution et peuvent être définis en entrée par l'utilisateur, ainsi que la température et le nombre de pas. La température influera sur le pourcentage d'acceptation des structures *via* une probabilité boltzmannienne, le nombre de pas sur le nombre de configurations explorées et les coefficients de pondération sur la géométrie des structures acceptées ou rejetées.

```
=====
R D F   C A L C U L A T I O N
=====

Sigma: 0.200(T)
Sigma Baseline: 1.000(T)
Scaling factor: 1.00(T)
Weight Baseline: 0.055(T)
Shift Basis Line factor: 0.000(T)
r-dependent disorder factor (1): 0.020(T)
r-dependent disorder factor (2): 0.060(T)
Peak broadening (Q-resolution): 0.025(T)
RDF formula weighted by r^2: T
Baseline fitted with convolved gaussian functions: T
Baseline fitted with a tanh(x) function (1): F
Baseline fitted with a tanh(x) function (2): F
Anisotropic Averaging: F
RDFCALC. Number of cores: 12
-----
Fit RDF
-----
Maximum Range of the Experimental Setup: 50.0
Cut-off Fit RDF: 12.0
Stop Integration After: 30.8
Starting PDF calculation at: 10:38:11
PDF calculation ended at: 10:38:11
Walltime PDF: 0.0 min ( 0. sec) per thread
  Radial Function max: 12.16 at 2.80
  Convolved function max: 8.82 at 8.30
    - step 1: weight of the baseline set to: 0.06831
  RDF exp. Number of data: 682  RDF 1st Max: 9.89  r: 2.80
  RDF theo. Number of data: 616  RDF 1st Max: 8.78  r: 2.80
    - step 2: peaks height * 1.1261810749603238
    - step 3: optimization of the parameters
Step opt. 0 Cost Function: 1.086 Gradient: 105.538463 Brake: T
Step opt. 1 Cost Function: 0.245 Gradient: 0.015966 Brake: T
Step opt. 2 Cost Function: 0.176 Gradient: 0.014494 Brake: T
Step opt. 3 Cost Function: 0.175 Gradient: 0.001303 Brake: F
Step opt. 4 Cost Function: 0.160 Gradient: 0.021557 Brake: T
Step opt. 5 Cost Function: 0.160 Gradient: 0.001545 Brake: T
Step opt. 6 Cost Function: 0.160 Gradient: 0.001362 Brake: F
Step opt. 7 Cost Function: 0.160 Gradient: 0.000187 Brake: F
Sigma: 0.185(T)
Sigma Baseline: 0.999(T)
Scaling factor: 1.12(T)
Weight Baseline: 0.052(T)
Shift Basis Line factor: -0.000(T)
r-dependent disorder factor (1): 0.024(T)
r-dependent disorder factor (2): 0.073(T)
Peak broadening (Q-resolution): 0.046(T)
Goodness of Fit parameters
-----
GOF . 0.159777
Total number of calls to the PDF function: 173
RDF calculation ended at: 10:38:40
Walltime RDF: 0.5 min ( 29. sec) per thread
=====
```

FIGURE D.1: Exemple d'output de *polyhedra* pour l'optimisation des paramètres du profil RDF d'un icosaèdre de ruthénium à 147 atomes Ru₁₄₇ico.

Chimie de surface de nanoparticules de ruthénium : approches théoriques

La chimie de surface de petites nanoparticules métalliques (~ 1 nm), principalement de ruthénium ou d'alliages de ruthénium, a été étudiée par une approche théorique au niveau DFT. Cela est appuyé par le développement d'outils d'analyse de propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques de ces nanoparticules. Une première partie est consacrée à l'étude des propriétés structurales de nanoparticules métalliques. La variété de morphologie des nanoparticules ainsi que la nécessité de pouvoir générer des modèles appropriés sont mises en évidence. En particulier, l'affinement de la génération de modèles structuraux théoriques est rendu possible via l'implémentation de méthodes de modélisation de nanoparticules génériques couplées à l'utilisation de la méthode de Monte Carlo inversé permettant de se rapprocher au plus près de la réalité expérimentale. L'application à ces nanoparticules de descripteurs électroniques ou morphologiques, tels que le d-band center ou le nombre de coordination généralisé, est par la suite proposée en relation avec leur capacités d'adsorption, et plus généralement dans le cadre du principe de Sabatier. Un descripteur électronique de la liaison chimique (COHP) est appliqué aux différentes nanoparticules, pour mettre en évidence les différences entre structures aussi bien que la nature des interactions au sein du cœur métallique, ainsi qu'entre ce cœur et les espèces de surface. Enfin, l'adsorption d'espèces à la surface de ces modèles est étudiée. L'adsorption d'un seul ligand à la surface d'une nanoparticule modèle est utilisée comme sonde de détermination de sites d'adsorption préférentiels, puis des taux d'adsorption plus élevés sont considérés dans le but d'étudier l'influence de celui-ci sur l'adsorption de ligands surnuméraires, ainsi que pour rendre compte de l'influence des ligands de surface sur la morphologie du cœur métallique. Pour cela, les propriétés thermodynamiques des systèmes adsorbés ont été modélisées par prise en compte de l'influence de la pression et de la température sur la stabilité relative des diverses structures via une modélisation de thermodynamique *ab initio*. Enfin, cette même approche a été utilisée pour étudier la co-adsorption de ligands H₂ et CO à la surface de nanoparticules de ruthénium et de rhénium dans le cas particulier de la synthèse de Fischer-Tropsch, permettant notamment de proposer un intermédiaire thermodynamiquement favorable pour cette réaction. Une étude préliminaire de cette réaction, d'un fort intérêt chimique et sociétal, conclut ce manuscrit. L'utilisation combinée des approches structurale, électronique et thermodynamique permet alors d'avoir un point de vue élargi sur certains aspects de la chimie de ces nanoparticules de ruthénium.

MOTS-CLÉS : NANOPARTICULES, RUTHÉNIUM, DFT, MORPHOLOGIE, STRUCTURE ÉLECTRONIQUE, THERMODYNAMIQUE, MONTE CARLO, CHIMIE DE COORDINATION, SYNTHÈSE DE FISCHER-TROPSCH

Surface chemistry of ruthenium nanoparticles : theoretical approaches

Surface chemistry of small metallic nanoparticles (~ 1 nm), mainly ruthenium or ruthenium alloys, has been studied at the DFT level via a theoretical approach. This study is supported by the development of analytical tools, that allow to investigate structural, electronic and thermodynamical properties of those nanoparticles. A first part is dedicated to the structural properties of metallic nanoparticles. Morphological diversity is highlighted as well as the necessity of being able to design reliable models. The refinement of structural models is made possible via the combined use of generic nanoparticles structure design and of the reverse Monte Carlo method in order to fit experiments. Electronic or morphologic descriptors such as d-band center or generalized coordination number are applied to those nanoparticles, in relationship with their adsorption possibilities and, to a larger extent, with the Sabatier principle. An electronic descriptor of the chemical bond (COHP) is applied to the considered nanoparticles in order to show differences between structures, as well as the interactions within the metallic core and between the core and surface species. Finally, adsorption of surface species is studied. A single ligand probe is used to spot favorable adsorption sites, then higher coverages are considered so as to test its influence on the adsorption of extra ligands, and to investigate the effect of surface ligands on the metallic core morphology. To do this, thermodynamical properties of adsorbed systems have been modeled by taking into account the effect of pressure and temperature on the nanoparticles relative stabilities via *ab initio* thermodynamics. The same approach was eventually applied to H₂/CO coadsorbed at ruthenium and rhenium nanoparticles surface, in the context of the Fischer-Tropsch synthesis, allowing to propose a thermodynamically favorable intermediate for this reaction. Preliminary study of this reaction, of high chemical and societal interest, conclude this manuscript. The combined use of structural, electronic and thermodynamical approaches widens the overview on some aspects of ruthenium nanoparticles chemistry.

KEYWORDS : NANOPARTICLES, RUTHENIUM, DFT, MORPHOLOGY, ELECTRONIC STRUCTURE, THERMODYNAMICS, MONTE CARLO, COORDINATION CHEMISTRY, FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS