



# Thèse de doctorat

*Pour l'obtention du grade de docteur de*

L'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

L'école doctorale Sciences Chimiques Balard (ED 459)

&

L'Université de Tunis El-Manar

L'école Doctorale Mathématiques, Informatique, Sciences et Technologies de la Matière

***Étude théorique des nanoparticules à base de Palladium  
pour la réaction d'hydrogénation sélective des alcynes***

Oussama GANTASSI

Soutenance prévue le 13 décembre 2016 devant un jury composé de :

Pr. Manef ABDERRABBA (IPEST, la Marsa-Tunisie)	Rapporteur
Dr. Frederik TIELENS (UPMC, Paris-France)	Rapporteur
Pr. Corine DUFAURE (CIRIMAT, Toulouse-France)	Examinatrice
Pr. Nejm-Eddine JAIDANE (Université de Tunis El Manar, Tunisie)	Examinateur
Dr. Najoua DERBEL (Université de Tunis El Manar, Tunis)	Directrice
Dr. Tzonka MINEVA (Ecole Nationale Supérieur de Chimie, Montpellier)	Directrice
Dr. Hazar GUESMI (Ecole Nationale Supérieur de Chimie, Montpellier)	Encadrante



*Je dédie ce travail à tous  
ceux qui savent donner sans recevoir,  
& ceux qui aident sans retour.*



## *Remerciements*

J'exprime ma profonde gratitude à ma directrice de thèse Mme Tzonka MINEVA et mon encadrante Mme Hazar GUESMI de m'avoir aidé, guidé et de m'avoir donné le courage et la volonté pour mener ce travail à terme.

A Mme Najoua DERBEL, ma directrice de thèse en Tunisie, et à M. Nejmeddine JAIDANE, directeur du laboratoire de recherche LSAMA, d'avoir accepté de m'intégrer dans leur équipe et de m'avoir accordé leur confiance et soutien. Je tiens à remercier aussi toute l'équipe LSAMA.

Mes remerciements vont aux membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à toute l'équipe MACS pour leur accueil et disponibilité durant tout mon séjour en France. Je remercie aussi tous ceux qui m'ont aidé, en France et en Tunisie, chacun à sa manière, de près ou de loin, à l'élaboration de ce travail.

Enfin, je tiens très particulièrement à dédier ce modeste travail à mes chers parents, et surtout à ma très chère mère, nulle dédicace ne peut exprimer ce que je lui dois pour tous ses sacrifices, et son soutien moral, où elle a fait de chaque instant de ma vie un jardin de bonheur.

Ce travail est le plus beau cadeau que je puisse offrir à mes chers frères Amine, Bilel et Ala.

A ma femme Anyasse.

A tous ceux que j'aime.



# Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	11
<b>Chapitre I : Bibliographie</b> .....	15
<b>I. Introduction</b> .....	16
<b>II. Nanoparticules de Pd en phase gaz</b> .....	17
II.1. Les structures connues de Pd <sub>n</sub> en phase gaz.....	18
II.1.a. Etat de l'art.....	18
II.1.b. Nanoparticule Pd <sub>13</sub> .....	18
II.2. Structure électronique .....	19
II.3. Etats magnétiques .....	19
II.3.a. Etat de l'art.....	19
II.3.b. Etat magnétique de Pd <sub>13</sub> .....	19
<b>III. La surface d'oxyde TiO<sub>2</sub>(100) anatase</b> .....	20
<b>IV. Nanoparticules de Pd sur TiO<sub>2</sub> anatase</b> .....	22
<b>V. Réactivité des catalyseurs libres et supportés</b> .....	22
V.1. Adsorption dissociative de H <sub>2</sub> .....	23
V.1.a. Cas des nanoparticules métalliques libres et supportées.....	23
<b>Chapitre II. Méthodologie et outils d'analyses</b> .....	28
<b>I. Introduction</b> .....	29
<b>I. Théorie de l'état fondamental</b> .....	29
I.1. Introduction .....	29
I.2. Résolution de l'équation de Schrödinger .....	29
I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer .....	30
I.4. L'approche de Hartree.....	31
I.5. Approximation de Hartree-Fock (HF).....	31
<b>II. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b> .....	32
II.1. Les débuts de la DFT .....	32
II.2. Développement de la DFT .....	33
II.3. Les approximations les plus utilisées.....	34
II.3.a. LDA: approximation de la densité locale .....	34
II.3.b. LSDA: approximation de la densité de spin locale .....	34
II.3.c. La GGA: approximation du gradient généralisé .....	35
II.3.d. Fonctionnelle hybrides.....	35

<b>III. Approche périodique et détail des calculs .....</b>	<b>36</b>
III.1. Théorème de Bloch et les ondes planes .....	36
III.2. Pseudo-potentiels.....	36
III.3. Choix de l'énergie de coupure.....	36
III.4. Pseudo-potential au formalisme PAW .....	37
<b>IV. Code de calcul .....</b>	<b>37</b>
<b>VI. Conclusion .....</b>	<b>38</b>
<b>Chapitre III. Etude structurale et électronique des nanoparticules de Pd libres .41</b>	
<b>I. Structures géométriques et électroniques de Pd<sub>n</sub> (n=2 - 7).....</b>	<b>42</b>
I.1. Structures géométriques .....	42
I.2. Calcul DFT des états magnétiques .....	44
<b>II. Structures géométriques et électroniques de Pd<sub>13</sub>.....</b>	<b>47</b>
II.1. Structures géométriques.....	47
II.2. Les états magnétiques de Pd <sub>13</sub> .....	49
<b>III. Conclusion.....</b>	<b>52</b>
<b>Chapitre IV. Etude structurale et électronique des nanoparticules de Pd supportées .....</b>	<b>55</b>
<b>I. Introduction.....</b>	<b>55</b>
<b>II. Etude de la surface TiO<sub>2</sub> anatase.....</b>	<b>56</b>
II.1. Optimisation des paramètres du volume .....	56
II.2. Optimisation de la surface TiO <sub>2</sub> (100) .....	57
<b>III. Nanoparticules de Pd sur TiO<sub>2</sub> anatase.....</b>	<b>59</b>
III.1. NBP/TiO <sub>2</sub> .....	60
III.2. ICO/TiO <sub>2</sub> .....	63
III.3. SA/TiO <sub>2</sub> .....	65
III.4. Comparaison des trois structures Pd <sub>13</sub> supportées.....	66
<b>IV. Structures électroniques et états magnétiques de Pd<sub>13</sub>/TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>68</b>
<b>V. Conclusion.....</b>	<b>71</b>
<b>Chapitre V. Les mécanismes de l'adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>2n</sub> sur Pd.....</b>	<b>75</b>
<b>I. Introduction.....</b>	<b>76</b>
<b>II. Les mécanismes de l'adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>2n</sub> .....</b>	<b>76</b>
II.1. Adsorption sur la surface plane Pd(111).....	76
II.2. Etude de l'effet de la taille .....	78
II.3. Etude de l'effet de la forme.....	80

II.4. Etude de l'effet du magnétisme .....	82
II.5. Etude de l'effet du support.....	83
<b>III. A la quête d'une meilleure sélectivité : effet des additifs.....</b>	<b>85</b>
III .1. Nanoparticules de Pd <sub>13</sub> .....	86
III.2. Modèle de surface plane .....	87
<b>IV. Conclusion .....</b>	<b>89</b>
<b>Chapitre VI. Mécanisme de la réaction: effet de la structure, effet des Additifs</b>	<b>93</b>
<b>I. Principe de la réaction d'hydrogénation sélective de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.....</b>	<b>94</b>
<b>II. Adsorption dissociative de l'hydrogène.....</b>	<b>95</b>
II.1. Adsorption sur Pd <sub>13</sub> isolée .....	95
II.2. Adsorption Pd <sub>13</sub> supportée sur TiO <sub>2</sub> (100).....	97
II.3. Calcul des charges Bader .....	98
II.4. Effet de la polarisation de spin.....	100
II.5. Conclusion partielle .....	101
<b>III. Calcul des énergies d'activation et identification des chemins réactionnels</b>	
.....	<b>101</b>
III.1. Effet de la forme .....	101
III.2. Effet de la taille.....	103
III.3. Effet du Cobalt sur la réactivité de Pd .....	104
III.4. Effet d'autres additifs .....	106
<b>VI. Conclusion .....</b>	<b>108</b>
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>111</b>



# Introduction générale

Les catalyseurs à base de palladium sont considérés, depuis plusieurs années, comme des catalyseurs industriels de choix pour la réaction d'hydrogénation sélective de l'acétylène. Cette réaction est très importante et est un processus intégral dans la purification des oléfines, la pétrochimie et la chimie fine. Ainsi, des catalyseurs métalliques à base de nanoparticules de palladium isolées<sup>1</sup> ou supportées sont habituellement utilisés pour ce type de réaction et sont très recherchés en raison de leurs polyvalences, réactivité et recyclabilité. En effet, les nanoparticules ont l'avantage d'offrir une surface spécifique élevée qui permet de maximiser leurs sites d'adsorption actifs.

Les propriétés électroniques et magnétiques inhabituelles des nanoparticules<sup>2</sup> à base de palladium par rapport au matériau massif ont attiré beaucoup d'attention dans le domaine de la catalyse hétérogène et en science des surfaces. La recherche de la structure fondamentale de ces nanoparticules est très motivante et a fait l'objet de plusieurs études. En effet, la diversité structurale des nanoparticules influe directement sur les propriétés physico-chimiques et donc sur le comportement catalytique du catalyseur. Un point de vue expérimental, certaines techniques comme la TEM (Transmission Electron Microscopy), l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) et le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) permettent de caractériser les nanoparticules avec une très grande précision. Cependant, ces techniques ne permettent pas de caractériser les nanoparticules de taille inférieure à 1nm, sous lesquelles l'analyse fine reste assez complexe [1, 2, 3]. De plus, les catalyseurs hétérogènes sont majoritairement supportés, et le support, peut influencer beaucoup la réactivité du système [4, 5].

Ainsi, bien que les techniques expérimentales soient de plus en plus pointues, les données, elles, sont généralement moyennées sur l'ensemble du système et ne permettent pas de déterminer facilement les relations entre la taille, la forme et le support pour définir l'impact des propriétés structurales des catalyseurs et leur environnement sur leur réactivité.

La modélisation moléculaire, en revanche, se présente comme une alternative d'analyse majeure qui permet de caractériser finement ces nano-catalyseurs libres et/ou supportés. En effet, les progrès en simulation numérique liés aux performances croissantes des moyens informatiques ont permis des avancées significatives pour caractériser des systèmes à l'échelle atomique. Ainsi, la modélisation se positionne comme un outil indispensable qui permet à la fois de faciliter la compréhension des résultats et les observations expérimentales

---

<sup>1</sup> Les termes libres ou en phase gaz sont aussi utilisés tout au long du manuscrit.

<sup>2</sup> Dénommée aussi clusters

ainsi qu'à prédire et guider les expérimentateurs dans l'optimisation et le design des catalyseurs performants. C'est donc dans ce cadre que se situent ces travaux de thèse.

L'étude structurale et électronique ainsi que l'étude de la réactivité des nanoparticules de Pd isolées et supportées sont au cœur de ce sujet de thèse. Dans ce travail, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT a été utilisée pour modéliser des nanoparticules métalliques à base de palladium afin d'étudier les effets de la taille, de la forme, de la structure électronique et du support sur la réactivité catalytique. Nous nous intéressons particulièrement à la réaction d'hydrogénation sélective de l'acétylène pour laquelle le Pd est connu pour être un bon catalyseur mais plusieurs questions restent encore ouvertes quant à l'amélioration de la sélectivité de celui-ci. Une des voies qui émerge est l'ajout de promoteurs qui peuvent exister sous forme de dopants isolés ou d'alliage [7-9]. En effet, il est maintenant bien connu que certains systèmes bimétalliques, en comparaison avec leurs analogues monométalliques, augmentent l'activité et/ou la sélectivité vis-à-vis d'une réaction donnée. Dans notre cas, et comme cela sera détaillé dans les résultats, la substitution du Pd par des additifs donnés s'est avérée prometteuse pour améliorer la sélectivité du palladium.

De manière générale, les modèles que nous avons considéré dans ce travail nous éclairent sur la nature des interactions interatomiques mises en jeu : gaz-métal, métal-métal et métal-support oxydes et nous apportent des prédictions sur de possibles catalyseurs performants. La portée de ce travail peut permettre d'explorer la carte d'identité et la conception de différents catalyseurs modèles à base de Pd afin de prédire les différents facteurs (forme, taille, support et additif) qui donnent une meilleure vision sur la réaction catalytique.

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante : Après l'introduction, le chapitre 1 présente une analyse bibliographique sur le sujet que nous traitons. Devant la richesse bibliographique de ce sujet, ce chapitre ne peut être considéré que comme un modeste résumé de l'état de l'art des différents aspects que nous analysons à travers ce travail. On présentera ainsi quelques données connues sur les nanoparticules de Pd libres et supportées, sur le magnétisme du Pd ainsi que sur sa réactivité vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation sélective des alcènes. Dans le chapitre 2, la méthode de calcul utilisée, à savoir, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est introduite puis présentée. Ensuite, le code de simulation VASP ainsi que les paramètres importants des calculs sont présentés. Le chapitre 3 est consacré à l'étude de très petits clusters de palladium isolés, allant de 2 à 13 atomes ; Pd<sub>n</sub> (n = 2 - 7 et 13). Ce chapitre est dédié à l'exploration des différentes propriétés structurales et magnétiques de plusieurs isomères où nous nous focalisons plus particulièrement sur les isomères des nanoparticules Pd<sub>13</sub>. Le quatrième chapitre aborde la question de l'effet du

support sur la stabilité des différentes formes du cluster Pd<sub>13</sub>. Ainsi ce chapitre commence par une présentation détaillée de la surface d'oxyde de titane TiO<sub>2</sub>(100) (phase anatase), souvent utilisée par les expérimentateurs. Les structures de Pd<sub>13</sub> supportées les plus stables sont ensuite analysées ce qui permet de mieux comprendre la nature de l'interaction entre le métal et le support. Le chapitre 5 est consacré à l'étude des mécanismes élémentaires de l'adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>2n</sub> (n = 1, 2) sur le palladium. L'impact de certains facteurs tels que la taille du modèle considéré (de la nanoparticule à la surface semi-infinie), sa morphologie, l'effet du spin et finalement l'effet de l'ajout d'additifs de type métaux de transition est analysé. Afin d'aller au-delà de la simple analyse des mécanismes d'adsorption des réactants et produits, nous avons sélectionné quelques systèmes de Pd monométalliques et bimétalliques et nous avons étudié les intermédiaires réactionnels de la réaction d'hydrogénation de l'acétylène. Ainsi, l'étude de la réactivité de ces systèmes, c'est-à-dire l'identification des chemins réactionnels (minimas et états de transition), est abordée dans le chapitre 6. Les résultats mettent en évidence les effets de la taille, de la forme, du support et des additifs. La conclusion générale résume l'ensemble de ces résultats et ouvre les perspectives de ce travail.

## Références

- [1] X. Liu, M. Bauer, H. Bertagnolli, E. Roduner, J. van Slageren, et F. Phillipp. *Phys. Rev. Lett.*, 2006. 97, 253401.
- [2] E. Bus, D.E. Ramaker, et J.A. van Bokhoven. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007. 129, 8094.
- [3] E. Bus et J.A. van Bokhoven, *Phys. Chem. Chem. Phys*, 2007. 9, 2894.
- [4] I. Efremenko et M. Sheintuch. *Surf. Sci.*, 1998. 414, 148-158.
- [5] A. Satsuma, K. Osakia, M. Yanagihara, J. Ohyamaa et K. Shimizu. *App. Catal. B: Env.*, 2013. 132, 511.
- [6] M.L. Derrien et L. Červený. *Stud. Surf. Sci. Catal*, Elsevier. 1986. 27, 613.
- [7] H.F. Rase. *Handbook of Commercial Catalysts*; CRC Press: Boca Raton, FL, 2000. 137.
- [8] G.C. Bond, *Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons*; Springer: New York, 2005. 395.
- [9] A. Borodziński et G.C. Bond, *Catal. Rev. -Sci. Eng*, 2006. 48, 91.

# Chapitre I : Bibliographie

---

---

## Sommaire

<b>I. Introduction.....</b>	<b>16</b>
<b>II. Nanoparticules de Pd en phase gaz .....</b>	<b>17</b>
II.1. Les structures connues de Pd <sub>n</sub> en phase gaz .....	18
II.1.a. Etat de l'art.....	18
II.1.b. Nanoparticule Pd <sub>13</sub> .....	18
II.2. Structure électronique .....	19
II.3. Etats magnétiques.....	19
II.3.a. Etat de l'art.....	19
II.3.b. Etat magnétique de Pd <sub>13</sub> .....	19
<b>III. La surface d'oxyde TiO<sub>2</sub>(100) anatase .....</b>	<b>20</b>
<b>IV. Nanoparticules de Pd sur TiO<sub>2</sub> anatase.....</b>	<b>22</b>
<b>V. Réactivité des catalyseurs libres et supportés.....</b>	<b>22</b>
V.1. Adsorption dissociative de H <sub>2</sub> .....	23
V.1.a. Cas des nanoparticules métalliques libres et supportées.....	23

## I. Introduction

La catalyse hétérogène est l'un des domaines d'application phare des nanoparticules métalliques [1-3]. Leur taille nanométrique ainsi que leur forme (et plus précisément la structure des atomes de surfaces exposées par les nanoparticules) sont deux caractéristiques majeures pour l'activité des nanocatalyseurs. Ainsi, de notre ère de miniaturisation, les petits clusters atomiques sont devenus largement utilisés pour constituer des nouveaux matériaux où les propriétés désirées peuvent être ajustées en fonction de la taille, de la forme et de la composition.

Depuis plusieurs années, que ce soit dans le domaine de la catalyse modèle ou réelle, plusieurs expériences [4] ont montré que l'activité catalytique change avec la taille des particules ; elle diminue lorsque la taille des clusters augmente. Cette tendance générale est la preuve que, localement, les atomes de la surface métallique ne possèdent pas la même réactivité. Il s'ajoute à cela le fait, qu'en fonction du métal considéré, les petites nanoparticules peuvent se présenter sous des structures inhabituelles et donc exhiber des propriétés inhabituelles [5]. Ainsi l'étude structurale de ces nanoparticules est cruciale pour avoir une description précise de leurs propriétés afin de mieux contrôler leurs réactivités vis à vis d'une réaction chimique donnée.

Dans ce contexte, beaucoup d'études [6-10], principalement en science de surface [11-13], ont été dédiées à la recherche des sites actifs sur les nanoparticules métalliques de faible taille. Cependant, la caractérisation géométrique et électronique demeure une tâche extrêmement difficile puisque les formes et les morphologies des clusters changent dans les conditions expérimentales [14-18]. Plus précisément, il est maintenant connu que les formes des clusters, leurs structures et leurs morphologies changent dans les conditions expérimentales par l'utilisation des techniques comme la spectroscopie d'adsorption des rayons X et la microscopie électronique à transmission.

Afin de palier à cela, l'identification des caractéristiques géométriques et de la structure électronique (les propriétés magnétique par exemple) est principalement assurée par les calculs de chimie quantique. Plus particulièrement, la méthode de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) s'est avérée très efficace.

## II. Nanoparticules de Pd en phase gaz

Devant les faibles données expérimentales, la caractérisation des nanoparticules à base de palladium de la taille de moins de 1nm a été le centre d'intérêt de plusieurs études théoriques [19]. Dans ce cadre, la DFT a été largement employée pour décrire les différentes structures de l'état fondamental associées aux nanoclusters de Pd [1-3, 9, 21-24].

De manière générale, les clusters métalliques présentent une géométrie régulière donnant lieu à des polyèdres, connus sous le nom de clusters avec des nombres magiques, qui ont plusieurs faces polygonales (Tableau I.1). Ces clusters sont formés par un empilement compact de couches atomiques successives généralement autour d'un simple atome pour les petites nanoparticules. Le tableau suivant montre une représentation idéalisée des clusters possédant une géométrie cuboctaédrique, où on peut voir comment la faible taille des nanoparticules entraîne une grande concentration atomique en surface surtout aux coins et sur les arêtes. Ces coins et arêtes appelés « défauts » sont composés d'atomes sous-coordinés qui sont généralement très réactifs.

Nombres magiques					
Nombre de couches	1	2	3	4	5
Nombre total d'atomes	13	55	147	309	561
Nombre d'atomes dans la couche	12	42	92	162	252
Pourcentage des atomes en surface	92%	76%	63%	52%	45%

Tableau I.1. Représentation de clusters à structure cuboctaédrique indiquant le pourcentage des atomes en surface en fonction de la taille des clusters.

La petite taille des nanoparticules métalliques entraîne une augmentation de la fraction d'atomes au niveau de la surface et de l'énergie spécifique de la surface ainsi que la diminution du paramètre de maille. Contrairement, dans les grosses nanoparticules, où la majorité des atomes sont situés dans le cœur du matériau, ceux-ci interviennent pour jouer un rôle important dans les propriétés volumiques [25].

## II.1. Les structures connues de Pd<sub>n</sub> en phase gaz

### II.1.a. Etat de l'art

Les observations expérimentales de Straub *et al.* [26] ont montré que dans la phase gazeuse, les clusters Pd<sub>n</sub> se trouvent sous les formes suivantes : triangle équilatéral pour n = 3, carré (ou tétraèdre) pour n = 4, pyramide (ou bipyramides triangulaires) pour n = 5, forme octaédrique pour n = 6 et bipyramide pentagonal pour n = 7. De manière générale, la forme icosaoédrique du Pd<sub>13</sub> est la plus étudiée grâce à sa stabilité relative vis-à-vis d'autres structures possibles. De Pd<sub>13</sub> à Pd<sub>25</sub>, les clusters commencent à prendre la structure du volume de palladium, c'est-à-dire ils forment des structures proches de réseaux cubiques à faces centrées (plutôt que des structures de forme icosaoèdres). Pour n > 100 la structure de type 'cubique à faces centrées' est nettement favorisée par rapport aux autres structures [27].

### II.1.b. Nanoparticule Pd<sub>13</sub>

À ce jour, il existe encore un débat sur la structure et la morphologie de la petite nanoparticule de Pd<sub>13</sub>. Dans la littérature, les formes compactes comme la forme icosaoédrique sont fréquemment utilisées pour modéliser ces nanoparticules [5, 28]. En effet, les structures compactes sont favorisées pour les métaux de transition des premières et dernières colonnes de la série des métaux de transition tandis que les structures non compactes sont favorisées pour les métaux du milieu de la série [29, 30]. Ceci en fait, est similaire à la tendance de ces métaux en volume, où ceux des premières et dernières colonnes ont des structures cubiques et hexagonales compactes à faces centrées, tandis que les formes cubiques centrées (donc plus ouvertes) caractérisent les éléments du milieu de la série des métaux de transition. Cependant, il se trouve que cette règle intuitive n'est pas toujours valable. Pour le cas du Pd avec cette taille de cluster, il peut y avoir des structures aléatoires sans aucune symétrie cristallographique et avec des espaces conformationnels complexes [22, 31].

Des études récentes en DFT [32], en simulation Monte Carlo [33] et en dynamique moléculaire [34] ont été développées pour modéliser les différentes structures de Pd<sub>13</sub>. Ces approches montrent que ces clusters peuvent être stabilisés dans des états de faibles symétries, très différents de leurs homologues en volume [30, 35-38]. De façon similaire, les nanoparticules formées de 13 atomes d'Aluminium Al<sub>13</sub>, se stabilisent sous la forme icosaoédrique déformée [39-41], tandis que les clusters Au<sub>13</sub>, Rh<sub>13</sub> et Ir<sub>13</sub> préfèrent les structures ouvertes non compactes [29, 32, 35, 38, 42, 43]. Globalement, plusieurs travaux récents ont mis en évidence que les structures les moins compactes sont les plus favorables [31].

## II.2. Structure électronique

L'état fondamental de l'atome de Pd est singulet et sa configuration électronique est [Kr] 4d<sup>10</sup>. Ainsi, le Pd est caractérisé par une couche de valence remplie, où la formation des liaisons chimiques est réalisée par le biais électronique. Autrement dit, l'atome de Pd peut assurer un déplacement électronique de l'orbitale 4d vers celle vacante 5s pour engager un électron afin de réaliser une forte interaction avec d'autres atomes [44]. La spécificité du Pd réside alors dans le fait que les orbitales 4d et 5s sont énergétiquement proches. En effet, l'énergie entre la couche 4d et 5s s'amenuise fortement à partir de la 5<sup>ème</sup> période du tableau périodique (à laquelle appartient le palladium). Par conséquent, la différence énergétique entre les orbitales moléculaires HOMO et LUMO des complexes Pd<sub>n</sub> est faible ce qui rend les calculs difficiles et coûteux. Dans leur étude sur les propriétés électronique des petites particules de Palladium, Efremenko et Sheintuch [9] ont montré que l'écart énergétique entre HOMO et LUMO se réduit de 3,21 à 0,68 eV en allant de Pd<sub>2</sub> vers un Pd<sub>13</sub>.

## II.3. Etats magnétiques

### II.3.a. Etat de l'art

Les nanoparticules de palladium ont été longtemps considérées comme des clusters métalliques (pour les métaux de transition) non magnétiques. Le moment magnétique de spin non nul des petits agrégats de palladium a été découvert pour la première fois par Stern et Gerlach en 1994 [20]. Grâce à des techniques sophistiquées, comme l'expérience de Stern-Gerlach [20] et la photoémission (PES) [21], il a été possible de déterminer le moment magnétique de spin de Pd<sub>n</sub> et de montrer que les propriétés magnétiques peuvent être changées avec la température [22, 23]. Futschek *et al.* [22] ont étudié théoriquement les clusters Pd<sub>n</sub> tels que n = 2 - 7, 13 atomes, et ont montré que la stabilité de ces clusters dépend du magnétisme. De manière générale, même si la plupart des études récentes s'accordent sur le fait que les clusters ayant une taille inférieure à 105 atomes (< 7 nm) présentent des états de spin non nul, les moments magnétiques et les structures de l'état fondamental associées à la variation de la taille de ces clusters font encore débats.

### II.3.b. Etat magnétique de Pd<sub>13</sub>

L'expérience Stern-Gerlach [20] est l'approche la plus connue parmi les études expérimentales dédiées à la détermination des états fondamentaux des nanoparticules métalliques. Elle a été employée pour estimer les états des moments magnétiques de certains systèmes et à prédire s'ils sont magnétiques ou pas même si leurs structures volumiques ne l'étaient pas. Parmi les clusters de 13 atomes étudiés, on trouve Y<sub>13</sub> [45], Rh<sub>13</sub> [1], Ru<sub>13</sub> [1] et

enfin le Pd<sub>13</sub> [1]. Cette technique a montré que la stabilité de tous ces clusters dépend de l'état magnétique qui varie généralement entre un état de spin triplet et nonet. Des calculs théoriques basés sur la DFT menés par Wang *et al.* [32] et Li *et al.* [46], ont montré des résultats tout à fait en accord avec ces expériences.

En 2005, une étude théorique réalisée par Futschek *et al.* [22] a montré que l'état fondamental magnétique est triplet ( $S = 1$ ) pour des clusters de Pd<sub>n</sub> où  $n \leq 9$ , quintet ( $S = 2$ ) pour  $n = 10$ , et septet ( $S = 3$ ) pour  $n \geq 13$ . Quelques années plus tard (en 2011), Köster *et al.* [23] ont rapporté qu'un cluster de 13 atomes de Pd peut atteindre une multiplicité égale à 9, ou la différence entre les états les plus proches est très faible et ne dépasse pas quelques milli-électrons-volts.

Notons cependant que l'étude conformationnelle, électronique et magnétique de l'état fondamental diffère en fonction de la méthode de calcul considérée. Par exemple, dans le cadre d'une étude DFT-GGA, Futschek *et al.* [22] ont rapporté que la structure en bicouche du Rh<sub>13</sub> et Pd<sub>13</sub> est la structure la plus stable. Ils ont trouvé que dans cette structure, le moment magnétique de l'état fondamental pour Rh<sub>13</sub> est de 13μB et pour Pd<sub>13</sub> et de 6μB. En utilisant la fonctionnelle hybride, Sun *et al.* [1] ont montré que la structure allongée Cs est la forme la plus favorable du cluster Pd<sub>13</sub>.

### III. La surface d'oxyde TiO<sub>2</sub>(100) anatase

La plupart des catalyseurs commerciaux à base de poudre d'oxyde de titane TiO<sub>2</sub>, comme par exemple la poudre commerciale P25 de Degussa, sont un mélange de rutile et d'anatase. D'après Ohtani *et al.* [47] le P25 contient plus de 70% d'anatase avec une quantité mineure de rutile et d'une petite quantité de phase amorphe. Il est connu par ailleurs que, l'anatase est une phase moins stable que la phase rutile, mais plus efficace pour la catalyse [48] et la photocatalyse [49]. Elle a en effet, montré beaucoup d'efficacité dans diverses applications catalytiques et technologiques, allant de la chimie fine jusqu'à la dépollution de l'eau et la photovoltaïque.

La structure de la surface et les propriétés de la phase anatase ont été étudiées expérimentalement et théoriquement [49-53]. Ces études consistent en général en étude de l'adsorption d'une grande variété de molécules sur les différents plans cristallographiques. En effet, l'étude de l'adsorption est considérée comme un aspect important pour évaluer l'efficacité des surfaces utilisées. Dans ce cadre, l'étude de Ruzycki *et al.* [54] a montré une efficacité supérieure pour les surfaces anatase (100). Généralement, dans l'état poudre, il y a plus de 80% de la surface de l'anatase représentant l'orientation (100). Outre sa majeure

contribution dans la phase nanocristalline [55], cette surface est connue pour être particulièrement active dans le domaine de la photocatalyse [56].

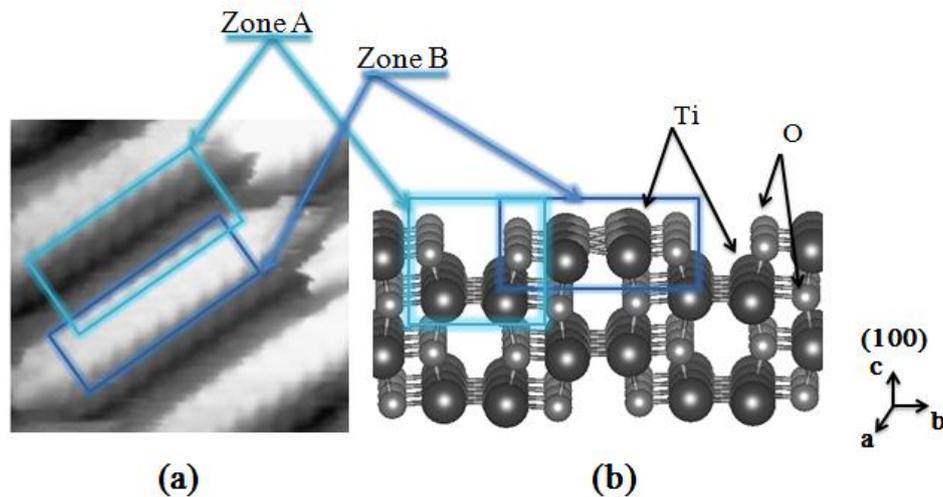


Figure I.1. Structure de la surface anatase  $\text{TiO}_2(100)$ . (a) image obtenue par la technique STM [54]. (b) représentation du modèle atomique simplifié.

Une des raisons de l'efficacité de la surface (100) semble être due à sa structure particulière, définie par la présence d'une marche comme illustrée sur la figure I.1. Cette figure montre une image STM rapportée par Ruzycski *et al.* [54], où la surface  $\text{TiO}_2(100)$  est définie par une première zone, nommée zone A, qui ne présente que des atomes d'oxygène bicoordiné ( $\text{O}_{2c}$ ) et une zone B qui représente des atomes de titane et d'oxygène sous-coordinés.

D'un point de vue théorique, il est connu que la DFT traite mal les systèmes ayant une forte corrélation électronique. Car celle-ci dévalorise la largeur de la bande interdite (le gap). Pour le cas de la surface  $\text{TiO}_2$ , des études récentes [57-59] ont montré que ce gap est sous-estimé par les fonctionnelle GGA et B3LYP de respectivement 1 eV et 0,5 - 0,7 eV (notons que l'énergie du gap calculée expérimentalement pour l'anatase est de 3,2 eV [60-63]). Dans les études récentes, des méthodes plus sophistiquées comme la DFT + U (correction d'Hubbard) sont utilisées pour corriger la valeur du gap. Cependant, dans l'état actuel des connaissances, nous ne savons pas comment ces corrections de la structure électronique du système affectent la réactivité de la surface. Ce débat dépasse le cadre de notre étude où seule la DFT conventionnelle est utilisée.

## IV. Nanoparticules de Pd sur TiO<sub>2</sub> anatase

Dans le cadre de l'optimisation de catalyseurs efficaces à base de Pd efficaces pour la réaction d'hydrogénation sélective des alcynes, une étude expérimentale a été développée au sein de l'équipe MACS par Anne Galarnau et Vasile Hulea [64]. Cette étude expérimentale a montré une efficacité supérieure (de point de vue du rendement catalytique) du système Pd-TiO<sub>2</sub> comparée au système Pd-SiO<sub>2</sub>. L'origine de cette supériorité reste une question ouverte.

Des résultats récents [65] ont montré qu'il existe une forte interaction entre les atomes du métal supporté sur la phase anatase TiO<sub>2</sub>. Cette caractéristique est attribuée au couplage entre les orbitales 'd' du Pd et '2p' de l'oxygène de la surface, ce qui entraîne une forte corrélation électronique qui dépend de la géométrie et du nombre de coordination formé entre le cluster et la surface. Cette forte corrélation est-elle liée à la supériorité catalytique observée? On ne sait pas.

Dans le même contexte, une étude théorique basée sur la DFT a été réalisée par Bredow *et al.* [66] sur le système Pd/TiO<sub>2</sub> (110) et Pd<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (110). Cette étude a montré que l'adsorption du Pd se faisait sur les atomes d'oxygène où celui-ci forme une liaison covalente légèrement polarisée vers la surface, mais sans transfert de charge important. A partir de cette analyse limitée à un et deux atomes, ces auteurs ont montré que l'interaction métal-support au niveau de l'interface anatase peut entraîner des modifications structurales et donc des propriétés chimiques différentes. Ainsi la détermination de l'influence du support sur les propriétés physico-chimiques des nanoparticules supportées reste une question ouverte et à notre connaissance, il n'existe encore pas de travail théorique qui traite de la modélisation des nanoparticules Pd, et particulièrement Pd<sub>13</sub> sur la surface anatase (100).

## V. Réactivité des catalyseurs libres et supportés

Au cours des dernières décennies, la réaction d'hydrogénation sélective de l'acétylène s'est présentée comme l'une des réactions les plus étudiées sur des catalyseurs à base de Pd [67]. Il s'agit là, d'une étape très connue pour la purification de quantités d'éthylène obtenues par craquage thermique de composés pétroliers. Malgré leur large utilisation dans l'industrie, les catalyseurs à base de Pd montrent une sélectivité limitée vis-à-vis de la conversion de l'acétylène en éthylène, ce qui conduit généralement à la production d'une quantité élevée d'éthane [68, 69]. Afin d'améliorer l'activité et la sélectivité de ces catalyseurs, plusieurs pistes sont investies. Par exemple, une étude récente de Kim *et al.* [70] a montré que l'ajout d'un second métal permet d'assurer une forte interaction métal-support ce qui induit à une faible adsorption de l'éthylène et donc une désorption plus facile [71]. La surface d'oxyde de

Titane  $\text{TiO}_2$  est parmi les supports les plus utilisés, où la présence des atomes Ti et O sous coordonnés assure une forte interaction avec les atomes de Pd, ce qui permet une amélioration des performances du catalyseur vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation sélective de l'acétylène [72-76].

## V.1. Adsorption dissociative de $\text{H}_2$

### V.1.a. Cas des nanoparticules métalliques libres et supportées

Comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe précédent, le palladium est le métal préféré des industries pétrolières spécialement pour la purification des oléfines [77]. Ceci est principalement dû à sa forte activité, liée au fait que la barrière d'énergie pour la dissociation de  $\text{H}_2$  est relativement faible [78]. Généralement, à température ambiante, l'excès en hydrogène mène à la saturation des sites actifs d'un catalyseur métallique donné [79] ce qui rend, ce dernier, un précurseur inactif pour l'hydrogénation de  $\text{C}_2\text{H}_2$  [80]. Sur le Pd, et même à une pression élevée et malgré la formation d'hydrure, la dissociation de  $\text{H}_2$  reste toujours possible [81].

## Référence

- [1] Y. Sun, R. Fournier, M. Zhang. *Phys. Rev. A.*, 2009. 79, 043202.
- [2] S. Barman, D.G. Kanhere, G.P. Das. *J. Phys. Condens. Matter.*, 2010. 21, 396001.
- [3] C.H. Hu, C. Chizallet, H. Toulhoat, P. Raybaud. *Phys. Rev. B.*, 2009. 79, 195416.
- [4] G. Ertl, H.J. Freund. *Physics Today*, 1999. 52, 32.
- [5] B. Kalita et R.C. DeKa. *Bull. Catal. Soc. Ind.*, 2006. 5, 110.
- [6] S.A. Castillo, V. Cruz, E. Bertin, J.S. Poulain, G. Arellano, I. Del-Angel. *J. Quant. Chem.*, 1997. 62, 29.
- [7] I. Papai, D.R. Salahub, C. Mijoule, *Surf. Sci.*, 1990. 236, 241.
- [8] A. Rochefort, J. Andzeim, N. Russo, D.R. Salahub. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990. 112, 8239.
- [9] I. Efremenko, M. Sheintuch. *Surf. Sci.*, 1998. 414, 148.
- [10] P.E.M. Siegbahn, M.A. Nygren, U. Wahlgren, *NATO ASI Ser. Ser. B.*, 1992. 283, 267.
- [11] H.S. Taylor. *Proc. R. Soc. A.*, 1925. 108, 105.
- [12] H.S. Taylor. *Phys. Chem.*, 1926. 30, 145.
- [13] Z. Karpinski. *Adv. Catal.*, 1990. 37, 45.
- [14] X. Liu, M. Bauer, H. Bertagnolli, E. Roduner, J.V. Slagereen, F. Phillipp. *Phys. Rev. Lett.*, 2006. 97, 253401.
- [15] E. Bus, D.E. Ramaker, J.A.V. Bokhoven. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007. 129, 8094.
- [16] E. Bus, J.A.V. Bokhoven. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007. 9, 2894.
- [17] B. Zhu, G. Thrimurthu, L. Delannoy, C. Louis, C. Mottet, J. Creuze, B. Legrand, H. Guesmi. *J. Catal.*, 2013. 308, 272.
- [18] H. Guesmi. *Gold Bull*, 2013. 46, 313.
- [19] A. Dedieu. *Chem. Rev.*, 2000. 100, 543.
- [20] A.J. Cox, J.G. Louderback, S.E. Apsel, L.A. Bloomfield. *Phys. Rev. B.*, 1994. 47, 12295.
- [21] G. Ganteför, W. Eberhardt. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 76, 4975.
- [22] T. Futschek, M. Marsman, J. Hafner. *J. Phys. Condens. Matter.*, 2005. 17, 5927.
- [23] A.M. Köster, P. Calaminici, E. Orgaz, D.R. Roy, J. Ulises Reveles, S. N. Khanna. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011. 133, 12192.
- [24] M. Moseler, H. Häkkinen, R.N. Barnett, U. Landman. *Phys. Rev. Lett.*, 2001. 86, 2545.

- [25] C. Nützenalder, A. Züttel, D. Chartouni, G. Schmid, L. Schlapbach. *J. Eur. Phys.*, 2000. 8, 245.
- [26] W.M. Straub, T. Gessmann, W. Sigle, F. Phillipp, A. Seeger, H.E. Schaefer. *Nanostruct Mater*, 1995. 6, 571.
- [27] N. Paola, S. Marek et A. Reinhart. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003. 1, 3372.
- [28] S. Krüger, S. Vent, F. Nörtemann, M. Staufer, N. Rösch. *J. Chem. Phys.*, 2001. 115, 2082.
- [29] M.J. Piotrowski, P. Piquini, J.L.F. Da Silva. *J. Phys. Rev. B.*, 2010. 81, 155446.
- [30] C.M. Chang, M.Y. Chou. *Phys. Rev. Lett.*, 2004. 93, 133401.
- [31] J.P. Chou, C.R. Hsing, C.M. Wei, C. Cheng, C.M. Chang. *J. Phys. Condens. Matter.*, 2013. 25, 125305.
- [32] L.L. Wang, D.D. Johnson. *Phys. Rev. B.*, 2007. 75, 235405.
- [33] M. Falcioni, M.W. Deem. *J. chem. phys.*, 1999. 110,1754.
- [34] M. Böyükataa, J.C. Belchior. *CROATICA CHEMICA ACTA*, 2008. 81, 289.
- [35] A.U. Frenkel, C.W. Hills, R.G. Nuzzo. *J. Phys. Chem. B.*, 2001. 105, 12599.
- [36] H. Häkkinen, M. Moseler, U. Landman. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 89, 33401.
- [37] H. Häkkinen, B. Yoon, U. Landman. *J. Phys. Chem. A.*, 2003, 107, 6168.
- [38] J. Akola, H. Häkkinen, M. Manninen. *Phys. Rev. B.*, 1998. 58, 3601.
- [39] B.K. Rao, S.N. Khanna, P. Jena. *Phys. Rev. B.*, 2000. 62, 4666.
- [40] L. Ma, B.V. Issendorff, A. Aguado. *J. Chem. Phys.*, 2010. 132, 104303.
- [41] M. Zhang, R. Fournier. *Phys. Rev. A.*, 2009. 79, 043203.
- [42] Y.C. Bae, V. Kumar, H. Osanai, Y. Kawazoe. *Phys. Rev. B.*, 2005. 72, 125427.
- [43] M.J. Piotrowski, P. Piquini, M.M. Odashima, J.L.F. Da Silva. *J. Chem. Phys.*, 2011. 134, 134105.
- [44] D. Dai, K. Balasubramanian. *J. Chem. Phys.*, 1995. 103, 648.
- [45] M.B. Knickelbein. *Phys. Rev. B.*, 2005. 71, 184442.
- [46] S. Li, H. Li, J. Liu, X. Xue, Y. Tian, H. He, Y. Jia. *Phys. Rev. B.* 2007. 76, 45410.
- [47] B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe. *J. Photochem. and Photobiology A.: Chem.*, 2010. 216, 179.
- [48] K.I. Hadjiivanov, D.G. Klissurski. *Chem. Soc. Rev.*, 1996. 25, 61.
- [49] A.L. Linsebigler, G.Lu, J.T. Yates. *Chem. Rev.*, 1995. 95, 735.

- [50] E.G. See, H.J. Freund. *Faraday Discuss*, 1999. 114, 1.
- [51] U. Diebold. *Surf. Sci. Rep.*, 2003. 48, 53.
- [52] G.S. Herman, M.R. Sievers, Y. Gao. *Phys. Rev. Lett.*, 2000. 84, 3354.
- [53] R. Hengerer, P. Bolliger, M. Erbudak, M. Grätzel. *Surf. Sci*, 2000. 400, 162.
- [54] N. Ruzycski, G.S. Herman, L.A. Boatner, U. Diebold. *Surf. Sci.*, 2003. 529, 239.
- [55] A. Feldhof, C. Mendive, T. Bredow, D. Bahnemann. *Chem. Phys. Chem.*, 2007. 8, 805.
- [56] P. Wen, H. Itoh, W. Tang, Q. Feng. *Langmuir*, 2007. 23, 11782.
- [57] M.C.Valero, P. Raybaud, P.J. Sautet, *J. Catal*, 2007. 247, 339.
- [58] C.H. Hu, C. Chizallet, C. Mager-Maury, M. Corral-Valero, P. Sautet, H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal.*, 2010. 274, 99.
- [59] T. Mineva, V. Alexiev, C. Lacaze-Dufaure, E. Sicilia, C. Mijoule, N. Russo. *Theochem*, 2009. 903, 59.
- [60] H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, F. Lévy, G. Burri. *Solid. State Commun.*, 1993. 87, 847.
- [61] L. Ge et M. X. Xu. *Mater. Sci. Eng., B*, 2006. 131, 1, 222.
- [62] B.P. Xie, Y. Xiong, R.M. Chen, J. Chen, P. X. Cai. *Catal. Comm.*, 2005. 6, 11, 699.
- [63] X. Zhang, F. Zhang, K.Y. Chan. *Mater. Chem. Phys.*, 2006. 97, 384.
- [64] N. Linares, S. Hartmann, A. Galarneau et P. Barbaro. *ACS Catal.*, 2012, 2, 2194.
- [65] S. Bagheri, N.M. Julkapli, S.B. Abd-Hamid. *Scientific World J.* 2014, 21.
- [66] T. Bredow et G. Pacchioni. *Surf. Sci*, 1999. 426, 106.
- [67] N.S. Schbib, M.A. Garcia, C.E. Gigola et A.F. Errazu,. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 1496.
- [68] A. Borodzinski, G. Bond, *Catal. Rev.*, 2006. 48, 91.
- [69] A. Borodzinski, G. Bond, *Catal. Rev.*, 2008. 50, 379.
- [70] W.J. Kim, S.H. Moon, *Catal. Today*, 2012.185, 2.
- [71] .H. Kang, E.W. Shin, W.J. Kim, J.D. Park et S.H. Moon, *J. Catal.*, 2002. 208, 310.
- [72] J. Panpranot, L. Nakkararuang, B. Ngamsom, P. Praserthdam, *Catal. Lett.*, 2005. 103, 1.
- [73] J. Panpranot, K. Kontapakdee et P. Praserthdam, *J. Phys. Chem.*, 2006. 110, 8019.
- [74] J. Panpranot, K. Kontapakdee et P. Praserthdam, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2006. 314, 128.
- [75] K. Kontapakdee, J. Panpranot et P. Praserthdam, *Catal. Commun.* 2007. 8, 2166.

- [76] Y. Li, B. Xu, Y. Fan, N. Feng, A. Qiu, J.M.J. He, H. Yang et Y. Chen, *J. Mol. Catal.A.*, 2004. 216, 107.
- [77] G.C. Bond. Springer, 2005, New York.
- [78] M. García-Mota, B. Bridier, J. Pérez-Ramírez et N. López, *J. Catal.* 2010. 273, 92.
- [79] G.C. Bond, J. Newham, et P.B. Wells, "*The selective hydrogenation of unsaturated hydrocarbons*, In *Proceedings of 2nd International Congress on Catalysis*", Technip, 1960. Paris.
- [80] G.C. Bond, D.A. Dowden et N. Mackenzie. *Trans. Faraday Soc.*, 1958. 54, 1537.
- [81] N.N. Greenwood et A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Elsevier, 2008. Oxford-UK.

# Chapitre II. Méthodologie et outils d'analyses

---

## Sommaire

<b>I. Théorie de l'état fondamental</b> .....	<b>29</b>
I.1. Introduction .....	29
I.2. Résolution de l'équation de Schrödinger .....	29
I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	30
I.4. L'approche de Hartree.....	31
I.5. Approximation de Hartree-Fock (HF) .....	31
<b>II. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b> .....	<b>32</b>
II.1. Les débuts de la DFT .....	32
II.2. Développement de la DFT .....	33
II.3. Les approximations les plus utilisées .....	34
II.3.a. LDA: approximation de la densité locale .....	34
II.3.b. LSDA: approximation de la densité de spin locale .....	34
II.3.c. La GGA: approximation du gradient généralisé .....	35
II.3.d. Fonctionnelles hybrides .....	35
<b>III. Approche périodique et détail des calculs</b> .....	<b>36</b>
III.1. Théorème de Bloch et les ondes planes .....	36
III.2. Pseudopotentiels .....	36
III.3. Choix de l'énergie de coupure.....	36
III.4. Pseudo potentiel au formalisme PAW .....	37
<b>IV. Code de calcul</b> .....	<b>37</b>
<b>VI. Conclusion</b> .....	<b>38</b>

## I. Introduction

Dans le domaine de la chimie théorique, il existe plusieurs méthodes de calculs qu'on peut classer en deux grandes catégories: les méthodes quantiques et les méthodes classiques. Au cours de cette thèse et pour décrire notre système catalytique basé sur des nanoparticules de Palladium, l'approche de choix a été la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) issue des méthodes quantiques. Dans ce chapitre, on s'intéresse au développement de la DFT en partant de la théorie de l'état fondamental jusqu'à sa version d'aujourd'hui.

## I. Théorie de l'état fondamental

### I.1. Introduction

Le comportement des particules - noyaux et électrons - des matériaux solides est gouverné par les lois de la mécanique quantique. En résolvant l'équation de Schrödinger par le biais de la minimisation de l'énergie totale du système pour une géométrie donnée, on aboutit aux propriétés physiques de ces matériaux solides à l'état fondamental. Le problème réside dans le fait que la complexité du système à résoudre augmente de façon exponentielle avec le nombre de degrés de liberté du système. C'est pour cette raison que l'équation de Schrödinger ne conviendra de manière exacte qu'à l'atome d'hydrogène.

Face à ce problème, il a été proposé une succession d'approximations afin de résoudre ces systèmes à N inconnues.

### I.2. Résolution de l'équation de Schrödinger

L'énergie d'un système décrit par une fonction d'onde  $\psi$ , est donnée par l'équation de Schrödinger [1] (Eq.1):

$$H_{total} \psi = E_{total} \psi \quad \text{Eq. 1}$$

Dans le cas d'un système de N électrons et de M noyaux, le Hamiltonien exact s'écrit comme la somme de cinq opérateurs (Eq. 2) qui sont l'énergie cinétique des électrons ( $T_e$ ), l'énergie cinétique des noyaux ( $T_N$ ), l'énergie potentielle d'interaction coulombienne de répulsion entre noyau – électron ( $V_{Ne}$ ), l'énergie potentielle d'interaction coulombienne de répulsion entre électron – électron ( $V_{ee}$ ) et l'énergie potentielle d'interaction coulombienne de répulsion entre noyau – noyau ( $V_{NN}$ ) :

$$H_{total} = T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} + T_N \quad \text{Eq. 2}$$

Avec:

$$T_e = \sum_{a=1}^n - \frac{\hbar}{2m} \nabla_a^2 \quad \text{Eq. 3}$$

$$T_N = \sum_{A=1}^m - \frac{\hbar}{2M_A} \overrightarrow{\nabla}_A^2 \quad \text{Eq. 4}$$

$$V_{Ne} = \sum_{a=1}^n \sum_{A=1}^M - \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_a - \vec{R}_A|} \quad \text{Eq. 5}$$

$$V_{ee} = \sum_{a=1}^n \sum_{b>a}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_a - \vec{r}_b|} \quad \text{Eq. 6}$$

$$V_{NN} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad \text{Eq. 7}$$

$M_A$  et  $m$  désignent respectivement les masses du noyau  $A$  et de l'électron  $a$ .  $\vec{R}_A$  et  $\vec{R}_a$  représentent respectivement les positions nucléaires et électroniques.  $Z_A$  et  $Z_B$  correspondent au numéro atomique des noyaux.  $A$  et  $B$ ,  $4\pi\epsilon_0$  représente la permittivité du vide.

Toutes ces nombreuses interactions dans le système rendent la résolution de l'équation de Schrödinger (Eq. 1) impossible pour un système à plusieurs particules, d'où la nécessité d'utiliser plusieurs approximations. La première que nous allons introduire ici, est celle de l'approximation de Born-Oppenheimer.

### 1.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

Les électrons présentent une masse négligeable et une vitesse de déplacement nettement supérieure, par rapport à la masse et la vitesse des noyaux. On peut donc négliger les termes liés à l'énergie cinétique des noyaux et aux interactions quantiques noyaux-noyaux [2],

$$T_N = 0 \text{ et } V_{NN} = \text{Constante}$$

Il suffit donc, de résoudre:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad \text{Eq. 8}$$

Avec

$$H_{total} = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \quad \text{Eq. 9}$$

Où

$$H_e = - \frac{\hbar}{2m} \sum_{a=1}^n \overrightarrow{\nabla}_a^2 - \sum_{a=1}^n \sum_{A=1}^M \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_a - \vec{R}_A|} + \sum_{a=1}^n \sum_{b>a}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_a - \vec{r}_b|} \quad \text{Eq. 10}$$

Dans le système des unités atomiques, la masse de l'électron, le module de sa charge, la constante réduite de Planck ainsi que la permittivité du vide sont prises égales à l'unité. Ce qui permet de simplifier le Hamiltonien comme suit:

$$H_e = - \frac{\hbar}{2m} \sum_{a=1}^n \overrightarrow{\nabla}_a^2 - \sum_{a=1}^n \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_a - \vec{R}_A|} + \sum_{a=1}^n \sum_{b>a}^n \frac{1}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|} \quad \text{Eq. 11}$$

Ainsi, il en résulte que dans notre Hamiltonien final, les informations spécifiques au système étudié (atomes, positions...) sont données précisément par l'opérateur  $V_{Ne}$ . Les termes de l'énergie cinétique électronique et l'énergie potentielle électron-électron sont désormais des opérateurs universels, indépendants du type de système à  $n$  électrons étudié.

#### I.4. L'approche de Hartree

La tentative de Hartree considérée comme une des premières démarches à résoudre le problème du système de N électrons en interaction, a été d'exprimer la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques. Dans l'approximation de Born Oppenheimer découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, la fonction d'onde électronique s'écrit:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad \text{Eq. 12}$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) + V_{eff}(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad \text{Eq. 13}$$

Dans l'équation (Eq. 13), le premier terme correspond à l'énergie cinétique et  $V_{eff}(r)$  est le potentiel que subit l'électron, dit potentiel effectif. Ce terme nécessite de prendre en considération l'interaction électron-noyau et l'action des autres électrons. Dans ce qui suit les vecteurs  $r$  et  $R$  expriment respectivement les positions spatiales de l'électron et du noyau.

$$V_N(r) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|r-R|} \quad \text{Eq. 14}$$

Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte. Dans l'approximation de Hartree, les autres électrons forment une distribution de charge négative  $\rho(r')$ . L'ensemble des électrons voisins permet à l'électron de se déplacer dans un potentiel électrostatique moyen  $V_H(r)$  exprimé par:

$$V_H(r) = -e \int \frac{r' \rho(r')}{|r-r'|} d^3r \quad \text{Eq. 15}$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions:

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad \text{Eq. 16}$$

Il est important de signaler que le terme  $V_N(r)$  a un seul centre, en  $\mathbf{r}$ , alors que  $V_H(r)$  a deux centres, en  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r}'$ .

#### I.5. Approximation de Hartree-Fock (HF)

Dans l'approximation de Hartree, le système électronique est décrit d'une manière incomplète. Plus précisément, il manque les interactions d'échange qui sont l'effet de l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe des deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons). La conséquence directe de cette antisymétrie est basée sur le principe d'exclusion de Pauli -deux particules à spin demi-entier ne peuvent occuper le même état quantique afin de prendre en compte cette antisymétrie les fonctions d'onde de Hartree sont remplacées par un déterminant de Slater. Ce dernier comprend des fonctions d'onde mono-électroniques comme un produit de toutes les fonctions de Hartree de manière à obéir au principe d'exclusion de Pauli.

Suivant une procédure variationnelle, la meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(r) + V_N(r)\psi_i(r) + V_H(r)\psi_i(r) - \sum_j \left[ \int \frac{d^3r'}{|r-r'|} \psi_j^*(r') \psi_i(r') \right] \psi_j(r) = \varepsilon_i\psi_i(r)$$

Eq. 17

Ainsi, les équations de Hartree-Fock (Eq. 17) diffèrent de celles de Hartree par la prise en compte des interactions coulombiennes et d'échange, chaque atome se trouve entouré d'une région dans l'espace appelée "trou d'échange", qui est fortement appauvrie en électrons de même spin, mais en aucun cas en électrons de spin opposé. C'est ce dernier cas de figure (répulsion de Coulomb entre électrons de spin opposé) qu'on appelle effet de corrélation et qui est mal traité par cette approximation.

## II. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

### II.1. Les débuts de la DFT

L'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. Cette idée date principalement des travaux de Thomas (1927) [3] et Fermi (1928) [4], qui proposaient d'utiliser la densité électronique comme une variable fondamentale pour décrire les propriétés du système. Cette idée a toujours existé en *leitmotiv* et ce, depuis les premières approches de la structure électronique de la matière, avec la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham. C'est ce qu'on appelle le concept fondamental de la DFT [5]. L'utilisation de la densité électronique a pour intérêt de ne dépendre que de trois coordonnées spatiales (ou à la limite, de six coordonnées, si on considère les populations spins *up* et *down* dans le cas des systèmes magnétiques). En revanche si on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour  $N$  électrons celle-ci dépendrait de  $3N$  variables pour un système à spin dégénéré et de  $6N$  variables pour un système magnétique, ce qui est impraticable.

Dans la théorie de Thomas et Fermi (qui *in fine* ressemble beaucoup à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qu'on va expliciter dans le paragraphe suivant), toutes les contributions à l'énergie électronique totale (cinétique aussi bien qu'électrostatique) sont exprimées en termes de la densité électronique. Cette théorie consiste à subdiviser le système inhomogène en «petites boîtes» de volumes élémentaires  $d^3r$  où les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante. Dans ce contexte, le potentiel effectif  $V_{ee}(r_1, r_2)$ , décrivant un terme bi-électronique, est exprimé de la manière suivante:

$$V_{eff} = V_{ext}(r) + V_{ee}(r_1, r_2)$$

Eq. 18

Le terme mono-électronique  $V_{ext}(r)$  définit le potentiel obtenu par l'action des noyaux et  $V_{ee}(r_1, r_2)$  l'action électrostatique des électrons en  $r_2$  sur ceux en  $r_1$ . La complexité de la solution de Thomas-Fermi provient du terme de répulsion inter-électronique qui est difficile à calculer:

$$V_{ee}(r_1, r_2) = \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_2 \quad \text{Eq. 19}$$

Il suffit alors de remplacer ce terme par une intégrale de Coulomb traduisant l'interaction de deux densités électroniques:

$$J_{12}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \rho(r) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \rho(r_2) d^3r_1 d^3r_2 \quad \text{Eq. 20}$$

C'est un pas de plus par rapport au terme direct de Hartree. Cependant, pas de solution apportée par cette astuce car  $J_{12}[\rho]$  ne tient pas compte de l'influence réciproque de la position instantanée des électrons, *i.e.* les effets d'échange - corrélation.

## II.2. Développement de la DFT

En 1964 et 1965 *Hohenberg, Kohn et Sham* ont développé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [5, 6] qui permet de résoudre le problème à N corps en N problèmes à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions. L'idée fondamentale de la DFT est basée sur le fait que l'énergie d'un système électronique est présentée sous forme d'une fonctionnelle unique de sa densité de charge  $n(r)$ . La densité de l'état fondamental  $n_0(r)$  représente la valeur minimale de cette énergie. La fonctionnelle  $F[n(r)]$  permet de décrire les systèmes à N électrons évoluant dans le potentiel  $v(r)$  dû aux noyaux, cette fonctionnelle est indépendante de  $v(r)$ . L'énergie de l'état fondamental  $E_0$  est présentée par l'équation suivante:

$$E_0 = \min\left\{\int v(r)n(r)dr + F[n(r)]\right\} \quad \text{Eq. 21}$$

Avec

$$F[n] = E_{cin}^0[n] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{r-r'} dr dr' + E_{xc}[n] \quad \text{Eq. 22}$$

$E_{cin}^0$ : représente l'énergie cinétique pour un gaz d'électrons de densité  $[n(r)]$  sans interaction.

$E_{xc}$ : représente le terme d'échange - corrélation.

Le calcul des variations de  $E[n]$  conduit à:

$$\int \delta n dr \left( \frac{\delta E_{cin}^0[n]}{\delta n} + v(r) + \int \frac{n(r')}{r-r'} dr' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} - \mu \right) = 0 \quad \text{Eq. 23}$$

$\mu$  représente le potentiel chimique lié à la contrainte sur le nombre d'électrons  $\int \delta n dr$ .

Par analogie avec le cas "à un électron", ce principe variationnel permet de résoudre N équations de Schrödinger effectives "à un électron" à partir de l'équation suivante:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r)\right)\psi_i(r) = \mu_i\psi_i(r) \quad \text{Eq. 24}$$

Le potentiel effectif s'écrit sous la forme suivante:  $v_{eff}(r) = v(r) + v_H + v_{xc}(r)$ ,

Où  $v(r)$  est le potentiel d'interaction électron-noyau

$v_H$  est le potentiel d'interaction électron-électron (Hartree:  $v_H = \int \frac{n(r')}{r-r'} dr'$ )

$v_{xc}$  est le potentiel d'échange-corrélation:  $v_{xc} = \frac{\delta E_{cin}[n]}{\delta n}$ .

Par itération, ces dernières équations couplées auto-cohérentes seront résolues.  $n(r)$  représente la fonction d'essai et permet de définir le  $v_{eff}(r)$ , pour résoudre par la suite l'équation de Schrödinger, pour avoir les nouvelles fonctions  $\psi_i(r)$  et donc une nouvelle densité  $(r) = \sum \psi_i^2(r)$ . La résolution de  $E_{xc}[n]$  ne peut pas se faire d'une manière exacte, ceci nécessite le passage par des approximations.

### II.3. Les approximations les plus utilisées

#### II.3.a. LDA: approximation de la densité locale

Dans le cas où la densité électronique varie "lentement", Kohn et Sham ont proposé de considérer le terme d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  comme une fonctionnelle locale de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , c'est-à-dire qu'elle dépend de la densité en  $\mathbf{r}$ :

$$\epsilon_{xc}(r) = \epsilon_{hom}[\rho(r)] \quad \text{Eq. 25}$$

Le terme en gradient du premier ordre ainsi que ceux d'ordre supérieur sont négligés, ce qui conduit à la formulation:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho \epsilon_{xc}(r) d^3r \quad \text{Eq. 26}$$

Plus précisément, l'approche de la densité locale permet d'obtenir l'énergie  $E_{xc}$  en divisant le matériau en de petits volumes ayant une densité électronique constante. Ainsi, la LDA peut être adaptée pour des systèmes uniformes, à faible variation de densité. Les résultats sont moins exacts pour des systèmes avec une densité électronique moins homogène et dans ce cas, certaines quantités comme l'énergie de cohésion sont fortement surestimées et d'autres telles que les paramètres de maille et longueur de liaison sont sous-estimées.

#### II.3.b. LSDA: approximation de la densité de spin locale

Quand une polarisation des spins est prise en compte, la LDA présente une autre fonctionnelle qui elle conduira à la LSDA où S désigne le spin électronique. Ce dernier est censé comporter deux populations  $\rho(\uparrow)$  et  $\rho(\downarrow)$  dans la matrice de densité et donc à rendre le potentiel dépendant du spin pour l'échange-corrélation.

La LSDA est construite sur la base d'un gaz d'électrons homogènes pour une grande diversité de systèmes: des molécules, des oxydes magnétiques des éléments de transition, des alliages et des intermétalliques. Elle est néanmoins capable de fournir une description erronée des propriétés observées pour des systèmes simples comme l'état fondamental du fer ainsi que le magnétisme de certains alliages binaires simples.

### II.3.c. La GGA: approximation du gradient généralisé

L'expression de l'énergie d'échange-corrélation doit tenir compte des variations locales de la densité  $\rho(\vec{r})$ , d'où la recherche de nouvelles méthodes telles que la GGA [7]. Dans le cadre de cette fonctionnelle, la contribution de chaque unité de volume à l'énergie d'échange-corrélation du système dépend de la densité locale au sein de ce volume mais aussi de la densité au sein des autres volumes voisins. L'énergie d'échange-corrélation est donc exprimée en fonction de la densité électronique mais aussi du gradient de celle-ci:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d r \quad \text{Eq. 27}$$

Les résultats expérimentaux et/ou de calculs de type Monte-Carlo permettent de déterminer la fonction  $f$ . Il existe aussi plusieurs paramétrisations comme celle de Perdew et al. [7, 8, 9].

En comparaison avec la LDA, la fonctionnelle GGA améliore la précision sur les énergies totales et les propriétés de l'état fondamental. Cependant, cette méthode conduit à quelques artefacts qui sont l'augmentation systématique des paramètres de maille pour certains matériaux contenant des éléments lourds.

Il convient de noter que les différentes méthodes de calculs de structure électronique des solides présentent des avantages comme des inconvénients. Plusieurs précisions numériques (vitesse de calcul et mémoire de stockage d'informations) sont basées sur différentes approximations.

### II.3.d. Fonctionnelle hybrides

Il existe aussi des cas où la fonctionnelle approximant l'énergie d'échange-corrélation fait appel à la fois à des termes issus des méthodes Hartree-Fock et à d'autres issus du formalisme de la DFT (LDA ou GGA). On l'appelle fonctionnelle hybride. Selon la proportion de termes HF/DFT utilisés pour générer une fonctionnelle, celle-ci sera plus ou moins adaptée au calcul d'une propriété précise [10]. Par exemple, les fonctionnelles PBE [8] permettent une meilleure précision dans le calcul des propriétés structurales, alors que les fonctionnelles B3LYP donnent des résultats moins précis.

### III. Approche périodique et détail des calculs

#### III.1. Théorème de Bloch et les ondes planes

Un cristal parfait est généralement caractérisé par la symétrie de translation des ions qui sont positionnés de manière régulière pour former un système périodique d'une manière infinie dans l'espace. Ainsi, grâce à la notion de la périodicité, un système de taille infinie peut être décrit comme un système fini, dont les potentiels effectifs de tous les électrons sont périodiques le long de la longueur  $I$  de la maille unitaire. Le potentiel d'un électron est exprimé comme suit:

$$V(\vec{r}+\vec{L}) = V(\vec{r}) \quad \text{Eq. 28}$$

$\vec{L}$  est le vecteur du réseau cristallin. Par conséquent, dans un solide périodique, le théorème de Bloch peut être utilisé pour exprimer la fonction d'onde d'un électron comme étant le produit d'une onde plane est une fonction qui tiennent en compte la périodicité du réseau:

$$\psi_i(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} f(\vec{r}) \quad \text{Eq. 29}$$

#### III.2. Pseudo-potentiels

L'approche du pseudo-potentiel est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépend que du comportement des électrons de valence. En effet, dans un atome, seuls les électrons périphériques (minoritaires) contribuent à la formation des liaisons chimiques alors que les électrons de cœur (majoritaires) sont ceux fortement liés au noyau atomique et donc peu sensibles à l'environnement proche des électrons de valence. On considère que les orbitales de cœur sont gelées d'où l'expression en anglais « frozen-core approximation ». Ce qui se traduit par la résolution d'un ensemble d'équations plus réduites puisque seuls les électrons de valence sont pris en compte.

Par ailleurs, une base d'ondes planes nécessite un très grand nombre d'ondes pour décrire au mieux le système. Un moyen de réduire la base est de supprimer les ondes dont l'énergie cinétique est supérieure en valeur absolue à une certaine énergie nommée énergie de coupure «  $E_{\text{cut-off}}$  ».

#### III.3. Choix de l'énergie de coupure

Dans la pratique, l'ensemble des ondes planes est limité à une sphère dans l'espace réciproque. Il n'est donc pas nécessaire de prendre en compte toutes les ondes du système, mais uniquement celles dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine énergie limite, appelée « énergie cut-off » ou énergie de coupure, définie comme:

$$\frac{\hbar^2 |k+K|^2}{2m} \leq E_{\text{cut-off}} \quad \text{Eq. 30}$$

L'énergie exacte du cut-off permet d'avoir à la fois une bonne convergence énergétique et une rapidité du calcul. Des tests de convergence sont alors nécessaires pour déterminer le paramètre  $E_{\text{cut-off}}$  le mieux adapté.

### III.4. Pseudo-potentiel au formalisme PAW

La méthode PAW (Projected Augmented Wave) [11, 12] permet de réduire le nombre élevé de fonctions de base pour créer une fonction d'onde spécifique dans un solide. Cette méthode permet de décrire, de manière plus correcte les pseudo-potentiels « classiques », les zones proches des atomes où les fonctions d'ondes varient fortement. La taille de la base d'ondes planes est minimale mais avec plus d'accès à la « vraie » densité électronique du système. La méthode PAW est donc *a priori* aussi précise qu'une méthode « tous électrons ».

## IV. Code de calcul

Pour nos calculs, nous utilisons le code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package), qui est un code de calcul DFT écrit par *G. Kresse, J. Häfner* et leurs collaborateurs de l'Université de Vienne (Autriche) [13, 14]. Nous utilisons le formalisme de la méthode des ondes planes projetées (PAW) avec, comme méthode d'approximation pour l'énergie d'échange et corrélation, la fonctionnelle GGA-PBE.

La procédure de calcul au sein du code comprend la résolution itérative des équations de Kohn-Sham, basée sur la minimisation de l'énergie, et le mélange des densités de charges optimisées [15]. Après l'obtention d'une réponse sur l'état fondamental, les forces sont traitées par le théorème de Hellman-Feynman. À partir de ces forces, l'optimisation géométrique se réalise par une méthode de minimisation classique en utilisant les algorithmes quasi-Newton-Raphson et gradients conjugués. En utilisant l'approche périodique, les fonctions d'ondes développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points K dans la zone de Brillouin, où chaque point K contribue au potentiel électronique. Afin de pouvoir calculer numériquement les intégrales portant sur les points occupés par chacun, le calcul est effectué avec une grille de points K de taille finie. Des tests de convergence sont effectués pour déterminer le nombre de points K le mieux adapté.

Dans le cadre de notre étude réactionnelle, la recherche de l'énergie d'activation de la rupture ou de la formation d'une liaison donnée est déterminée à température nulle en estimant la position du col, sur la surface de l'énergie potentielle, à franchir pour passer d'un état à un autre, par rapport à l'énergie dans l'état initial. On utilise alors une méthode appelée Nudge Elastic Band (NEB) (*Nudged elastic band* [16], implémenté dans VASP, et qui consiste à prédire un chemin réactionnel correspondant à la trajectoire optimale en énergie qui permet au

système de sauter d'un minimum d'énergie à un autre. En pratique, nous construisons une chaîne constituée de plusieurs images (coordonnées spatiales) connectées par des ressorts dont l'énergie est optimisée en fonction des relaxations du système sachant que les positions initiale et finale sont nécessairement connues. La méthode NEB a ses limites et ne permet pas de prévoir des changements moléculaires collectifs et complexes qui ne peuvent être identifiés que *via* des simulations à température finie.

## VI. Conclusion

Nous avons détaillé dans ce chapitre, les principes clés de la méthodologie que nous utilisons dans notre travail en allant de sa naissance avec la théorie de l'état fondamental jusqu'à la méthode de calcul de la structure électronique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Certains paramètres (comme l'énergie de coupure et grille des points K) nécessitent une étude préliminaire afin d'avoir une précision la plus réaliste possible des systèmes calculés. Par la suite, nous avons présenté rapidement le principe de fonctionnement du code de calcul VASP utilisé tout au long de cette thèse.

## Références

- [1] E. Schrödinger, Der stetige Übergang von der Mikro-zur Makromechanik. Naturwissenschaften, 1926. 14, 664.
- [2] M. Born et J.R. Oppenheimer. Annalen der Physik, 1927. 84, 457.
- [3] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc, 1927. 23, 542.
- [4] E. Fermi, Z. Phys, 1928. 48, 73.
- [5] W. Kohn et L.J. Sham, Phys. Rev, 1965. 140, A1133.
- [6] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev, 1964. 136, 864.
- [7] J.P. Perdew et A. Zunger. Phys. Rev. B., 1981. 23, 5048.
- [8] J.P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof. Physical Review Letters, 1996. 77, 3865.
- [9] J.P. Perdew et Y. Wang. Phys. Rev. B., 1992. 45, 13244.
- [10] M. Marsman, J Paier, A Stroppa et G Kresse. J. Phys. Condens. Matter, 2008. 20, 064201.
- [11] P.E. Blochl, J. Phys. Rev. B, 1994. 50, 17953.
- [12] D.R. Hamann, M. Schlüter et C. Chiang. Physical Review Letters, 1979. 43, 1494.
- [13] G. Kresse et J. Hafner. Physical Review B, 1993. 47, 558.
- [14] G. Kresse et J. Hafner. Physical Review B, 1994. 49, 14251.
- [15] G. Kresse et J. Furthmüller. Physical Review B, 1996. 54, 11169.
- [16] H. Jónsson, G. Mills et K.W. Jacobsen, "*Nudged elastic band method for finding minimum energy path of transitions, Classical and Quantum Dynamics in condensed Phase Simulations*", J. B. Berne, G. Ciccotti, D. F. Coker Eds, World Scientific, Singapore, 1998, 385.



# Chapitre III. Etude structurale et électronique des nanoparticules de Pd libres

---

---

## Sommaire

<b>I. Structures géométriques et électroniques de Pd<sub>n</sub> (n = 2 - 7).....</b>	<b>42</b>
I.1. Structures géométriques .....	42
I.2. Calcul DFT des états magnétiques.....	44
<b>II. Structures géométriques et électroniques de Pd<sub>13</sub>.....</b>	<b>47</b>
II.1. Structures géométriques.....	47
II.2. Les états magnétiques de Pd <sub>13</sub> .....	49
<b>III. Conclusion.....</b>	<b>52</b>

Dans ce travail, on s'intéresse aux nanoparticules de Pd, qui sont largement employées comme catalyseurs dans plusieurs réactions catalytiques [1, 2]. Dans ce chapitre, nous analysons deux des paramètres fondamentaux qui gouvernent ces catalyseurs, à savoir, l'effet de la taille et la morphologie dans les petites nanoparticules de Pd en phase gaz. Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons les résultats de l'optimisation géométrique de plusieurs morphologies des nanoparticules de Pd allant de deux atomes ( $Pd_2$ ) à sept atomes ( $Pd_7$ ). Sur ces structures, une étude électronique dédiée à l'effet de spin est présentée. Dans la deuxième partie, nous analysons les différentes morphologies possibles (isomères) des clusters de 13 atomes ( $Pd_{13}$ ). Enfin, l'effet magnétique sur la stabilité et la déformation géométrique de  $Pd_{13}$  est profondément analysé.

## I. Structures géométriques et électroniques de $Pd_n$ ( $n=2 - 7$ )

### I.1. Structures géométriques

La modélisation des différentes nanoparticules  $Pd_n$  ( $n: 2, 3, 4, 5, 6$  et  $7$ ) en phase gaz, a consisté à optimiser plusieurs géométries et symétries possibles et imaginables en utilisant la fonctionnelle GGA/PBE (avec le logiciel VASP). Dans le cadre de cette approche, chaque nanoparticule est modélisée de manière périodique dans une boîte de grande taille  $20 \times 20 \times 20$  afin d'éviter les interactions entre les images. Les optimisations sont réalisées sans aucune contrainte de symétrie.

Les formes considérées dans nos calculs sont illustrées dans la figure III.1. Les formes les plus stables que nous avons déterminées, c'est-à-dire celles qui correspondent aux structures du minimum d'énergie, sont présentées en couleur bleue.

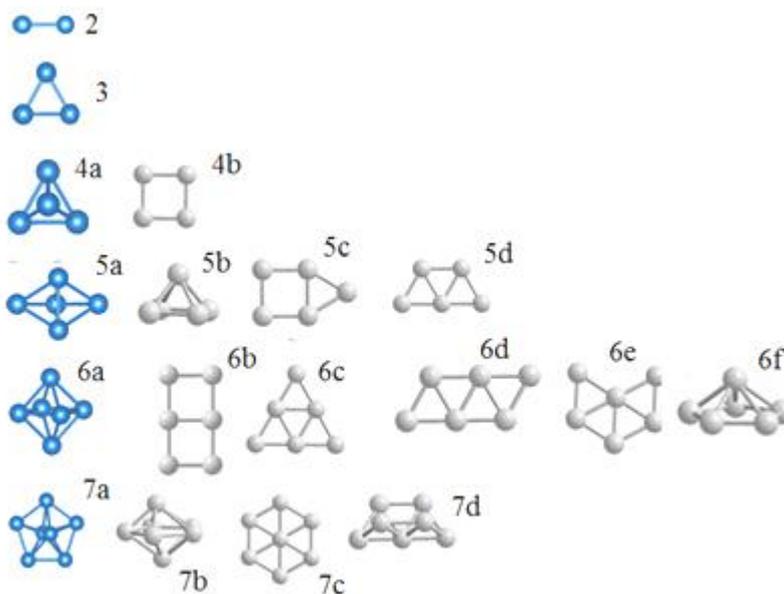


Figure III.1. Structures optimisées de petits clusters de palladium  $Pd_n$  ( $n = 1, 2, \dots, 7$ ). Les clusters en première colonne (en bleu) correspondent aux structures les plus stables.

Sur le tableau III.1 sont présentées les distances et les énergies de liaisons  $E_l$ . L'énergie de liaison est définie par l'équation suivante:

$$E_l^{Pd_n} = \{(n * E(Pd) - E(Pd_n))\}/n \quad \text{Eq.1}$$

Notons que les valeurs positives de l'énergie de liaison correspondent à une stabilité du système.

<b>n</b>	<b>Structure</b>	<b>Distance (Å)</b>	<b><math>E_l</math> (eV/atome)</b>
2	Linéaire	2,52	0,60
3	Triangle	2,50	1,28
4	Tétraèdre	2,61	1,67
5	Bipyramide trigonale	2,65	1,80
6	Octaèdre	2,66	1,96
7	Bipyramide pentagonale	2,70	1,99

Table III.1. Distances moyenne Pd-Pd en Å et énergies de liaison en eV pour les nanoparticules de  $Pd_n$  ( $n = 2-7$ ). Les structures choisies appartiennent à l'état singulet ( $S = 0$ ).

De manière générale, les distances moyennes  $d_{Pd-Pd}$  croissent en allant de  $Pd_3$  à  $Pd_7$ . Ces distances sont plus courtes que la distance Pd-Pd dans le bulk (2,74 Å) et augmentent avec la taille du cluster. Ces résultats sont en accord avec la littérature où une contraction a été caractérisée expérimentalement par Broswell *et al.* [3]. Du côté des énergies de liaison ( $E_l$ ), celles-ci augmentent avec la taille des clusters en raison du nombre élevé de liaisons atomiques Pd-Pd.

Pour le plus petit cluster de Pd, nos calculs prédisent une longueur de liaison Pd-Pd égale à 2,52 Å, ce qui est en bon accord avec plusieurs études théoriques [4 - 8]. L'énergie de liaison de 0,60 eV/atome est légèrement surestimée si on la compare avec les valeurs d'énergies entre 0,37 et 0,57 eV/atome proposées expérimentalement [9, 10]. En accord avec les travaux de P. Nova *et al.* [11] la forme stable pour le trimère de palladium est un "triangle isocèle" avec une symétrie  $C_{2v}$ . La distance Pd-Pd est de 2,50 Å et l'énergie de liaison (1,28 eV/atome) est deux fois plus forte que  $Pd_2$ . Pour le cas des formes tridimensionnelle 3D, nos calculs prédisent que pour  $Pd_4$  la structure carrée de symétrie  $D_{4h}$ , avec une distance  $d_{Pd-Pd}$  de 2,44 Å, n'est pas favorable. En effet, l'isomère tétraédrique (3D) est énergétiquement plus

stable de 0,021 eV/atome par rapport la structure plane (2D). Ces résultats sont en bon accord avec les travaux théoriques antérieurs [6, 12, 13] où la forme tétraédrique est rapportée comme la forme la plus stable avec une symétrie  $T_d$  (voir figure III.1, structure (4a)).

Concernant le  $Pd_5$ , parmi les quatre isomères considérés, les structures en 3D sont trouvées plus stables que celles en 2D. La forme bipyramide trigonale ( $D_{3h}$ ) est plus favorable que la forme pyramide à base carrée ( $D_{4h}$ ). La valeur de l'énergie de liaison calculée de 1,80 eV/atome est en parfait accord avec les résultats donnés par Moseler *et al.* [6]. La longueur des liaisons formant le triangle est quant à elle de 2,65 Å, tandis que les liaisons avec les deux atomes à l'extrémité sont légèrement plus courtes (2,63 Å).

Plusieurs isomères sont aussi possibles pour le cluster de six atomes. La forme octaédrique de symétrie  $O_h$  (figure III.1, structure (6a)) présente l'énergie de liaison la plus élevée par rapport aux autres isomères (1,96 eV/atome). Les valeurs des distances moyennes sont similaires à l'isomère  $Pd_5$ , soit 2,66 Å.

Les différentes géométries de  $Pd_7$  ont été largement explorées dans la littérature [4, 6, 13]. Nos calculs montrent que la forme hexagonale centrée, l'octaèdre avec des faces triangulaire et la forme décimétrique sont, comme attendu, moins stables que la forme bipyramide pentagonale (BBP). Cette dernière structure a une énergie de liaison de 1,99 eV/atome et une distance  $d_{Pd-Pd}$  moyenne égale à 2,70 Å. Cette longueur de la liaison est 0,22 Å plus grande que la distance Pd-Pd calculée pour  $Pd_2$  (2,48 Å). Cette contraction est due à la forte interaction électrostatique du  $Pd_2$ .

## I.2. Calcul DFT des états magnétiques

Afin d'analyser l'évolution de l'état magnétique des nanoparticules de Pd pour les très petites tailles, nous avons considéré les conformations  $Pd_n$  ( $n = 2 - 7$ ) les plus stables (la forme tétraédrique pour  $Pd_4$ , bipyramide pour  $Pd_5$ , bipyramide à base carrée pour  $Pd_6$  et bipyramide à base pentagonale pour  $Pd_7$ ) et avons fait varier l'état de spin de chacune (nombre d'électrons non appariés) des six structures. Les structures géométriques de l'état fondamental ainsi que les différentes énergies entre l'état singulet et les deux états triplet et quintet voisins sont présentées dans la figure III.2.

Les résultats obtenus révèlent que l'état de spin triplet correspond à l'état fondamental de  $Pd_n$  ( $n = 2 - 7$ ). Cependant la différence d'énergie entre les états triplet et singulet pour  $n \leq 4$  s'avère plus importante, entre 0,08 - 0,14 eV/atome. La différence d'énergie entre tous les isomères  $n \geq 5$  est très faible (autour de 10 meV), ce qui veut dire que l'état singulet devient presque dégénéré avec l'état triplet pour  $n = 6$  et 7.

Aucune distorsion géométrique n'a été observée sachant que les calculs sont effectués sans prendre en compte la symétrie des conformations.

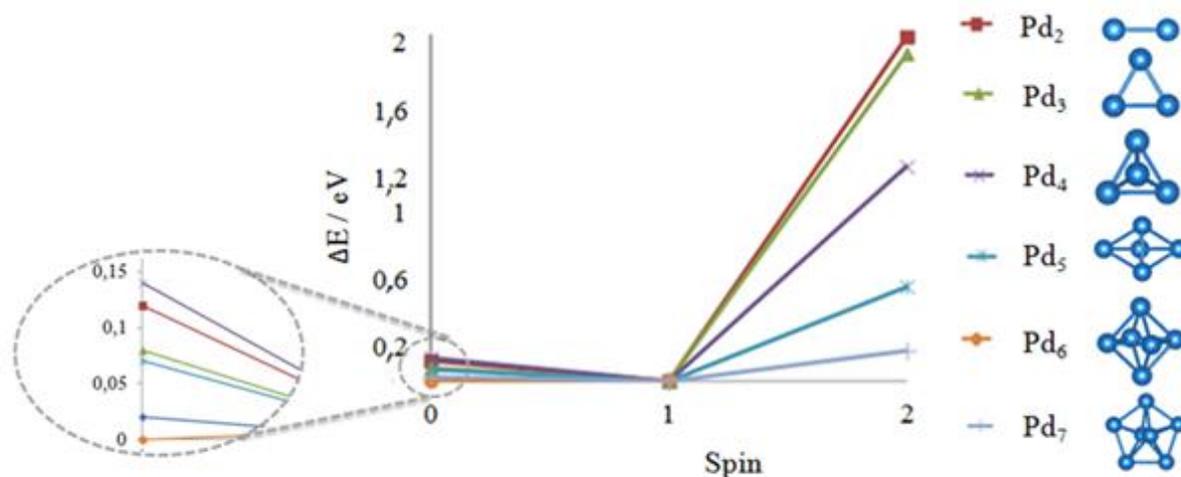


Figure III.2. Énergies relatives des Pd<sub>n</sub> (n = 2 - 7) en fonction du Spin pour n allant de 2 à 7.

Les études antérieures [14] ont toutes montré que la stabilité des isomères de Pd dépend du spin et prévoient une prédominance de l'état triplet. Cette stabilité supérieure provient de l'hybridation au niveau des orbitales *s-d*, ce qui explique le pouvoir magnétique des clusters de Pd. Cependant, il existe plusieurs convergences dans les résultats de la littérature concernant les clusters de Pd<sub>3</sub> et Pd<sub>6</sub>. Selon les travaux de C. Luo *et al.* [15] et A. Zacarias *et al.* [16] c'est l'état singulet qui est prédit pour être le plus stable. P. Nava *et al.* [11] ont montré que c'est l'état nonet qui caractérise l'état fondamental de la forme ICO (I<sub>h</sub>). D'après ces auteurs, les autres formes moins compactes se stabilisent généralement dans un état quintet et subissent un faible changement au niveau des liaisons Pd-Pd [11].

Dans le tableau III.2, sont rapportées les énergies de liaisons des structures les plus stables de Pd<sub>n</sub> (n = 2 - 7) i.e. dans leurs état fondamental de spin. Rappelons que la stabilité de ces nanoparticules est toujours analysée en termes d'énergie de liaison E<sub>l</sub>.

$Pd_N$	Distance (Å)	$E_l$ (eV/atome)
$Pd_2$	2,48	1,47
$Pd_3$	2,52	1,31
$Pd_4$	2,61	1,70
$Pd_5$	2,64	1,81
$Pd_6$	2,66	1,97
$Pd_7$	2,70	2,00

Table III.2. Distance Pd-Pd moyenne en Å et l'énergie de liaison en eV/atome pour les structures stables de  $Pd_2$  à  $Pd_7$  en fonction du Spin S.

Concernant  $Pd_2$ , l'énergie de liaison augmente de plus de 0,85 eV/atome quant il s'agit d'un état de spin triplet. La longueur de la liaison Pd-Pd égale à 2,48Å est en accord avec les résultats théoriques [17] et expérimentaux [18]. Ces résultats géométriques ainsi que le moment magnétique calculé sont en bon accord avec d'autres études théoriques rapportées par Kumar *et al.* [4], Efremenko *et al.* [5], Moseler *et al.* [6] et Lee *et al.* [7].

Pour  $Pd_3$ , l'énergie la plus basse correspond à un triangle équilatéral dont la liaison Pd-Pd est de 2,525 Å. L'état triplet ( $S = 1$ ) est plus favorable que l'état singulet et quintet soit, respectivement, 0,12 et 2,04 eV. En désaccord avec le travail de T. Futschek *et al.* [14], le cluster  $Pd_3$  ne change pas de symétrie avec l'état de spin.

La forme tétraédrique (3D) est la forme la plus favorable pour  $Pd_4$  pour lequel la distance moyenne est de 2,61 Å. La plus faible énergie de liaison est de 1,70 eV/atome et correspond à l'état de spin triplet. Cet état est plus stable que l'état singulet et quintet de, respectivement, 0,14 eV et 1,27 eV. Nos résultats sont en bon accord avec les résultats des travaux antérieurs [6, 12, 13]. Par ailleurs, aucun changement au niveau de la longueur des liaisons Pd-Pd pour les deux états singulet et triplet n'a été trouvé, alors qu'une légère contraction de 0,04 Å est prédite pour l'état quintet.

Concernant  $Pd_5$ , la différence énergétique entre les états magnétiques singulet et triplet de la forme bipyramide trigonale est faible de 70 meV/atome, où l'état triplet est l'état le plus favorable. Cet isomère présente une légère elongation structurale (0,014 Å) par rapport à l'état singulet, le long des deux atomes situés à l'extrémité de la bipyramide.

Le cluster  $Pd_6$  se présente sous différentes formes possibles dont la forme octaédrique ( $O_h$ ) est la plus favorable. Les états singulet et triplet sont très proches en énergies, d'où une difficulté à définir le vrai état fondamental magnétique pour cette forme. Les études de Futschek *et al.* [14], Barreteau *et al.* [13] et Moseler *et al.* [6] ont montré que l'état triplet est légèrement favorable (10 meV) par rapport à l'état singulet.

Pour le cluster Pd<sub>7</sub>, l'état triplet est l'état fondamental avec une énergie de liaison égale à 2 eV/atome. Cet état est plus stable que les états singulet et quintet de, respectivement, 0,02 eV et 0,18 eV.

Pour conclure, nos résultats montrent que plus le nombre d'atomes de la nanoparticule en phase gaz augmente, plus la distance intraatomique augmente, plus l'énergie de liaison augmente et plus les états de spin deviennent dégénérés.

## II. Structures géométriques et électroniques de Pd<sub>13</sub>

### II.1. Structures géométriques

Notre description structurale des nanoparticules Pd<sub>13</sub> est basée sur l'étude des différentes morphologies, où certaines sont compactes et se présentent sous des symétries cristallographiques élevées et d'autres ont la forme non compacte et se présentent sous faible symétrie. Sur la base de données bibliographiques nous avons sélectionné 6 structures différentes soit: icosaèdre (ICO), cuboctaèdre (CUB), buckled biplanar (BBP), new buckled biplanar (NBP), cubique simple (TCSC), et une structure déformée (SA) [20], toutes obtenues à partir de simulations en dynamique moléculaire développées par T. Futschek *et al.* [14] et J. P. Chou *et al.* [21]. En plus de ces structures, notre étude conformationnelle du Pd<sub>13</sub> a donné naissance à trois autres nouvelles structures de forme bicouche, NS1 (avec une symétrie C<sub>2v</sub>), NS2 et NS3. Ces neuf configurations sont illustrées dans la figure III.3. Les deux formes les plus compactes « icosaèdre ou cuboctaèdre » présentent plus de 40 paires de distances Pd-Pd pour chaque nanoparticule, alors que les formes en bicouche, moins compactes, ne possèdent que 36 paires.

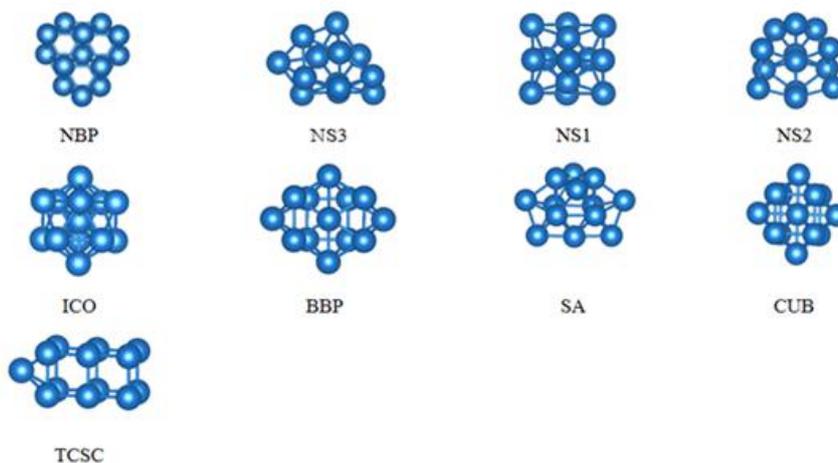


Figure III.3. Différentes structures des nanoparticules de Pd<sub>13</sub> en phase gaz

Après optimisation géométrique, les distances interatomiques moyennes ( $d_{\text{min-dmax}}$ ) entre deux atomes de Palladium voisins et les énergies de liaison par atome de Pd pour les différentes conformations sont collectées dans le tableau III.3.

Isomères Pd <sub>13</sub>	$d_{\text{Pd-Pd}}$ (Å)	$E_l$ (eV/atom)
NBP	2,73	2,338
NS3	2,70	2,334
NS1	2,67	2,327
NS2	2,69	2,324
ICO	2,72	2,323
BBP	2,73	2,321
SA	2,74	2,300
CUB	2,70	2,278
TCSC	2,61	2,174

Table III.3. Valeurs des distances moyennes Pd-Pd (Å) et des énergies de liaison  $E_l$  (eV) pour les isomères Pd<sub>13</sub>.

Nos résultats montrent que les structures NBP, NS3, NS1, NS2, ICO et BBP sont les six structures compétitives de Pd<sub>13</sub>. La structure en bicouche NBP est plus favorisée par quelque milli-électrons-volts par rapport aux autres isomères, ce qui est en très bon accord avec les valeurs obtenus par C. Hu *et al.* [20]. La structure icosaédrique ‘ICO’ est moins stable comparée avec les quatre premiers isomères non compacts ou de bicouche, avec une énergie de liaison de 2,323 eV/atome soit 0,015 eV plus faible que la structure NBP et 0,024 eV plus forte que la structure SA (structure non compacte). La comparaison des énergies de liaison permet de conclure que la structure la plus stable est la bicouche NBP qui présente moins de symétrie que la structure ICO. Ceci conforte l’hypothèse de départ selon laquelle l’absence de contraintes de symétrie pourrait révéler des isomères plus favorables que ceux symétriques fréquemment étudiées.

De point de vue géométrique, et si on considère le paramètre de maille du volume (2,8 Å), une première tendance générale montre une contraction de la longueur de liaison Pd-Pd pour la majorité des clusters. Cette contraction est beaucoup plus prononcée pour les formes compactes, comme les isomères TCSC et CUB, que pour celles non compactes. Les formes de bicouches, NBP et SA, présentent des valeurs  $d_{\text{Pd-Pd}}$  les plus proches de la valeur du volume. La distance moyenne Pd-Pd pour la structure carrée TCSC (2,61 Å), est la plus faible parmi

les 9 isomères et elle est de 0,13Å plus courte que celle SA. Cette faible distance Pd-Pd correspond au cluster le moins stable.

Ces résultats géométriques sont en accord relatif avec les résultats antérieurs obtenus par différentes méthodes de calcul. Dans une étude DFT utilisant la fonctionnelle GGA-PW91, Wang et Johnson [22] ont montré que pour les trois géométries NBP, ICO et SA, les distances Pd-Pd varient entre 2,70 et 2,72 Å. Ces valeurs sont de 0,2Å plus courtes que nos valeurs obtenues avec la fonctionnelle GGA-PBE. La valeur moyenne de Pd-Pd pour la forme ICO ne présente pas de différence avec celle calculée avec les fonctionnelles B3LYP et LANL2DZ [23]. La disparité dans la longueur de liaison moyenne calculée est due à la nature de la fonctionnelle ainsi qu'à la méthode de calcul utilisées: par exemple, il est connu que la fonctionnelle GGA donne des valeurs Pd-Pd plus longues que celles trouvées par LDA [24], 25].

## II.2. Les états magnétiques de Pd<sub>13</sub>

Afin de calculer l'effet du spin sur la stabilité des différents isomères de Pd<sub>13</sub>, nous avons considéré cinq états magnétiques différents où la densité de spin S varie selon S = 0, 1, 2, 3 et 4. L'optimisation de la géométrie des différentes structures de Pd<sub>13</sub> révèle l'existence de sept isomères d'énergie légèrement différente de l'état le plus stable NBP ( $\Delta E \leq 0,5$  eV). Pour les autres isomères (CUB, TCSC) la différence d'énergie dépasse 1 eV ( $\Delta E \geq 1$  eV). L'analyse de la stabilité relative des sept isomères en fonction de la densité de spin est présentée sur la figure III.4. Les distances interatomiques, les énergies de liaison par atome de Pd et les états de spin des clusters les plus stables sont rassemblés dans le tableau 4.

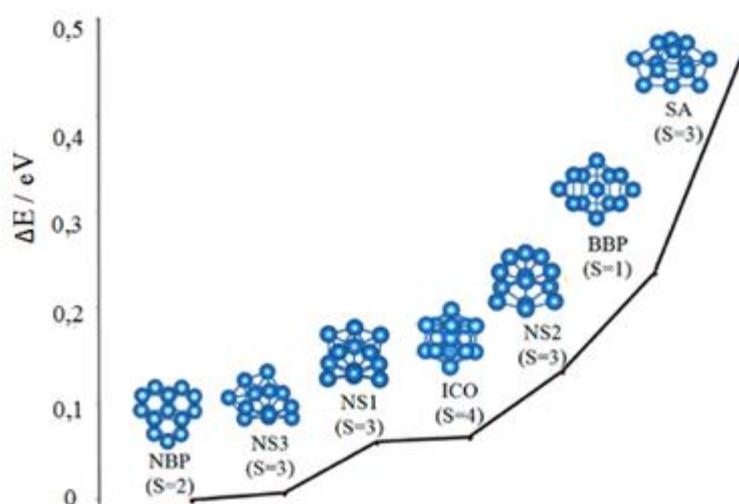


Figure III.4. Energies relatives des isomères par rapport à l'isomère NBP ( $\Delta E \leq 0,5$  eV), le spin S est indiqué entre parenthèses.

Isomères Pd <sub>13</sub>	symétries	Spin	d <sub>Pd-Pd</sub> (Å)	E <sub>l</sub> (eV/atom)
NBP	C <sub>3v</sub>	2	2,69	2,339
NS3	C <sub>1</sub>	3	2,71	2,339
NS1	C <sub>2v</sub>	3	2,71	2,335
ICO	I <sub>h</sub>	4	2,74	2,334
NS2	C <sub>1</sub>	3	2,68	2,329
BBP	C <sub>2v</sub>	1	2,67	2,321
SA	C <sub>s</sub>	3	2,68	2,3

Table III.4. Distance Pd–Pd (en Å), énergies de liaison (en eV) par atome de Pd, états de spin et symétries des structures les plus stables de Pd<sub>13</sub>.

Les énergies de liaison de 2,3 eV ont été trouvées pour tous les clusters stables avec une distance Pd-Pd de 2,7 Å. Cette dernière valeur concorde tout à fait avec les études précédentes, où des valeurs de 2,6-2,7 Å ont été rapportées. Les longueurs moyennes des liaisons dans les différents clusters de Pd<sub>13</sub> sont plus courtes que la distance Pd-Pd calculée dans le volume ( $d = 2,8$  Å) d'une quantité qui varie de -0,05 Å (pour ICO) à -0,12 Å (pour NS2). Les optimisations géométriques de chaque état de spin pour une configuration de cluster particulière ne montrent pas de grandes déformations avec les variations de spin. L'état fondamental prédit par nos calculs DFT avec polarisation de spin est la structure NBP avec un état de spin quintet. Cet état est suivi de seulement 0,007 eV pour la structure NS3 avec un état de spin septet. Ces résultats sont en très bon accord avec les mesures du moment magnétique d'environ 5,2  $\mu$ B issues de la méthode expérimentale de Stern-Gerlach [26]. D'autres études récentes de structure électronique par DFT ont aussi établi que les clusters bicouches, moins compacts, sont les structures de l'état fondamental avec un moment magnétique de spin rapporté égal à 6  $\mu$ B (Septet) [27]. En accord avec nos résultats, ces calculs ont également prédit que les structures icosaédriques, c'est-à-dire les plus compactes (ICO et NS2 dans notre travail) sont moins stables de 0,134 eV par rapport à la structure NBP avec un moment magnétique de spin égal à 8  $\mu$ B (le nonet et le septet selon nos résultats). Une des explications de la stabilité de la forme bicouche par rapport à la forme compacte proviendrait de la structure électronique du Pd. En effet, selon A. M. Köster *et al.* dans son article « On the Ground State of Pd<sub>13</sub> » [27] la couche 'd' du Pd est pleine et la répulsion de Pauli joue un rôle important dans la structure de Pd<sub>13</sub>. Puisque la structure en bicouche est stabilisée par l'ensemble des états 'p' alors que la structure icosaédrique est stabilisée par les états 'd', la NBP est privilégiée à cause de la faible répulsion électronique.

L'analyse de la surface de l'énergie potentielle en fonction de la densité de spin est présentée par la figure III.5 pour les sept isomères. De manière générale et pour chaque topologie de cluster, la polarisation de spin affecte très peu la stabilité relative de l'énergie. La différence d'énergie entre le spin-non polarisé et le spin-polarisé sont de 0,022 (NBP), 0,072 (NS3), 0,100 (NS1), 0,128 (ICO), 0,069 (NS2), 0,003 (BBP) et 0,045 eV (SA). Cependant, différentes polarisations de spin peuvent conduire à des croisements ou à une plus grande séparation de l'énergie comme le montre la figure III.5.

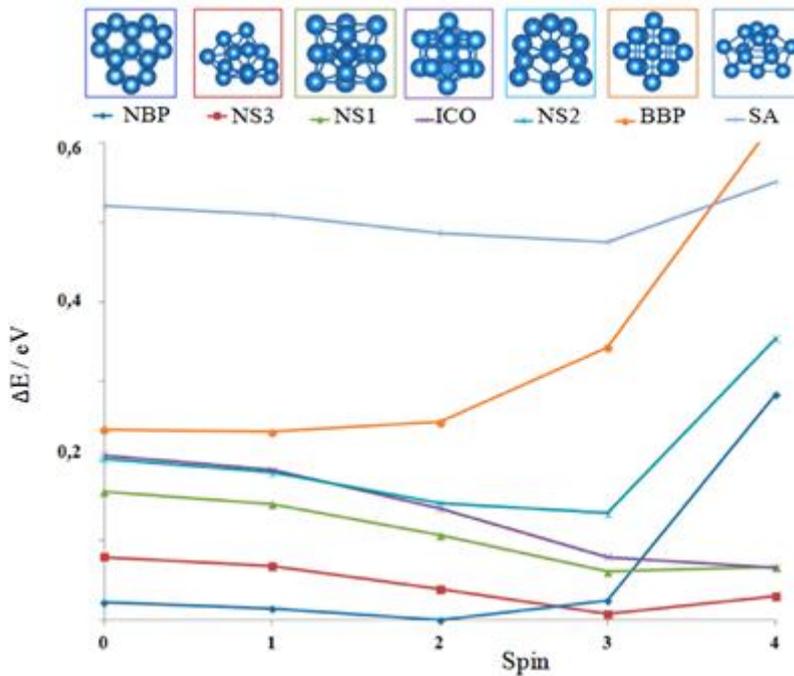


Figure III.5. Énergies relatives des sept premiers isomères stables de Pd<sub>13</sub> en fonction du Spin.

Une tendance énergétique très similaire entre les isomères de spin de Pd<sub>13</sub> a été rapportée par T. Futschek *et al.* [14] et A. M. Köster *et al.* [27]. En combinant la fonctionnelle DFT-GGA et la fonction de base atomique Gaussian, A. M. Köster *et al.* [27] ont rapporté des différences d'énergies plus grandes comparées à nos résultats. En effet ces auteurs ont trouvé une différence d'énergie de 0,640 eV pour la forme icosaédrique compacte de Pd<sub>13</sub> et d'environ 0,054 et 0,158 eV pour les deux structures en bicouche. Malgré les différences dans les valeurs, la tendance globale concorde parfaitement avec nos résultats prévoyant une variation de spin plus importante pour les structures tridimensionnelles compactes ICO et NS1 et beaucoup plus petite pour les clusters NBP et BBP. Enfin, nous notons que les paramètres structuraux des clusters optimisés ne changent pas énormément avec ou sans polarisation de spin.

### III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes penchés sur l'effet de la structure et la morphologie des petites nanoparticules de Pd sur leurs propriétés électronique et magnétique. Nos résultats montrent que les clusters  $\text{Pd}_n$  ( $n = 2 - 7$ ) se stabilisent sous des formes triangulaires ou pyramidales dont l'état fondamental est autour de l'état triplet. Ces nanoclusters de très petites tailles montrent des états magnétiques quasi dégénérés autour de l'état triplet. Les déformations géométriques dues à la polarisation de spin sont négligeables pour ces tailles de cluster.

Pour les nanoparticules de Pd de 13 atomes,  $\text{Pd}_{13}$ , nos résultats montrent que la structure en bicouches NBP est l'isomère le plus stable, avec une structure électronique correspondant au spin quintet. Un très bon accord est obtenu entre le spin calculé pour la structure NBP et les mesures expérimentales de Stern-Gerlach. Nos résultats discutés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication dans « Journal of Physical Chemistry » intitulée « Density Functional Study of  $\text{Pd}_{13}$  magnetic isomers in gas-phase and on (100)- $\text{TiO}_2$  Anatase » [28].

## Références

- [1] F. Cavani, F. Trifirò. *Catal. Today*, 1997. 34, 269.
- [2] Á. Molnár, A. Sárkány, M. Varga. *J. Mol. Catal. A.*, 2001. 173, 185.
- [3] F.W.C. Boswell. *Proc. Phys. Soc.*, 1951. 64, 465.
- [4] V. Kumar et Y. Kawazoe. *Phys. Rev. B.*, 2002. 66, 144413.
- [5] I. Efremenko et M. Sheintuch. *Surf. Sci.*, 1998. 414, 148.
- [6] M. Moseler, H. Häkkinen, R.N. Barnett et U. Landman. *Phys. Rev. Lett.*, 2001. 86, 2545.
- [7] S. Lee, D.M. Bylander et L. Kleinman. *Phys. Rev. B.*, 1989. 39, 4916.
- [8] G. Valerio et H. Toulhoat. *J. Phys. Chem.*, 1996. 100, 10827.
- [9] S.S. Lin, B. Strauss et A.J. Kant. *J. Chem. Phys.*, 1969. 51, 2282.
- [10] D.R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics 76th edn.* Boca Raton, FL, CRC Pres, 1995.
- [11] N. Paola, S. Marek et A. Reinhard. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003. 1, 3372.
- [12] D. Dai et K. Balasubramanian. *J. Chem. Phys.*, 1995. 103, 648.
- [13] C. Barreteau, R. Guirado-López, D. Spanjaard, M. S. Desjonquères et A. Olés. *Phys. Rev. B.*, 2000. 61, 7781.
- [14] T. Futschek, M. Marsman et J. Hafner. *J. Phys. Condens. Matter.*, 2005. 17, 5927.
- [15] L. Chen, Z. Chenggang, W. Jinping, T.J.K. Dhilip, B. Naduvalath, C.F. Robert et C. Hansong. *J. Quant. Chem.*, 2007. 101, 1632.
- [16] A.G. Zacarias, M. Castro, J.M. Tour et J.M. Seminario. *J. Phys. Chem. A.*, 1991, 101, 7692.
- [17] I. Efremenko. *J. Mol. Catal. A.: Chem.*, 2001. 173, 19.
- [18] G. Herzberg. *Mol. Spect. Mol. Struct.*, 1979. 4.
- [19] S.A. Beznosjuk, B.F. Minaev, R.D. Dajanov et Z.M. Muldakhmetov. *J. Quantum. Chem.*, 1990. 38, 779.
- [20] C.H. Hu, C. Chizallet, C. Mager-Maury, M. Corral-Valero, P. Sautet, H. Toulhoat et P. Raybaud. *J. Catal.*, 2010. 274, 99.
- [21] J.P. Chou, C.R. Hsing, C.M. Wei, C. Cheng et C.M. Chang. *J. Condens. Matter.*, 2013. 25, 125305.
- [22] L.L. Wang et D.D. Johnson. *Phys. Rev. B.*, 2007. 75, 235405.
- [23] B. Fresch, H.G. Boyen et F. Rémacle. *Nanoscale*, 2012. 4, 4138.

- [24] S. Kruger, S. Vent, F. Nortemann, M. Staufer et N. Rosch. *J. Chem. Phys.*, 2001. 115, 2082.
- [25] I.V. Yudanov, M. Metzner, A. Genest et N. Rösch. *J. Phys. Chem. C.*, 2008, 112, 20269.
- [26] A.J. Cox, J.G. Louderback, S.E. Apsel et L.A. Bloomfield. *Phys. Rev. B.*, 1994. 47, 12295.
- [27] A.M. Köster, P. Calaminici, E. Orgaz et D.R. Roy, J. Ulises Reveles, S. N. Khanna. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011. 133, 12192.
- [28] O. Gantassi, C. Menakbi, N. Derbel, H. Guesmi et T. Minéva, *J. Phys. Chem. C.*, 2015. 119, 3153.

# Chapitre IV. Etude structurale et électronique des nanoparticules de Pd supportées

---

---

## Sommaire

<b>I. Introduction.....</b>	<b>556</b>
<b>II. Etude de la surface TiO<sub>2</sub> anatase .....</b>	<b>56</b>
II.1. Optimisation des paramètres du volume .....	56
II.2. Optimisation de la surface TiO <sub>2</sub> (100).....	57
<b>III. Nanoparticules de Pd sur TiO<sub>2</sub> anatase.....</b>	<b>59</b>
III.1. NBP/TiO <sub>2</sub> .....	60
III.2. ICO/TiO <sub>2</sub> .....	63
III.3. SA/TiO <sub>2</sub> .....	65
III.4. Comparaison des trois structures Pd <sub>13</sub> supportées .....	66
<b>IV. Structures électroniques et états magnétiques de Pd<sub>13</sub>/TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>68</b>
<b>V. Conclusion.....</b>	<b>71</b>

## I. Introduction

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, les catalyseurs sous forme de nanoparticules métalliques sont généralement supportés sur des surfaces oxyde [1-2] ce qui peut garantir leur stabilité thermodynamique et dans certains cas, améliorer leur réactivité vis-à-vis d'une réaction catalytique donnée. Ainsi, les interactions entre le cluster métallique et le support oxyde réductible sont déterminantes et peuvent modifier et/ou améliorer la réactivité du cluster en offrant des sites actifs additionnels (au niveau de l'interface métal- support). Le rôle de ces sites inter-faciaux dans l'activité catalytique du système est toujours un sujet de controverse dans la littérature. En effet, les mesures expérimentales enregistrent une large fluctuation au niveau des propriétés physico-chimiques qui varient avec la taille des nanoparticules [3-4], et évidemment dans le cas de nanoparticules supportées, avec le type de la surface oxyde [5]. Le choix d'un support est lié à la disponibilité des sites d'adsorption exposés afin d'avoir une meilleure dispersion de la phase métallique active (nanoparticule). Ceci est l'un des enjeux fondamentaux de la catalyse. Ainsi, il est vraiment difficile de découpler expérimentalement les effets de la taille des nanoparticules et les effets du support sur la stabilité de ces processus. On sait par ailleurs que, plus la taille des clusters métalliques est petite, plus son activité sur le support est importante [6-8].

De point de vue théorique, et avec les progrès croissant des outils de simulations, on recense de plus en plus d'études sur les catalyseurs formés par des nanoparticules (essentiellement de quelques atomes) supportées sur des surfaces oxydes. Malgré l'importance du support  $\text{TiO}_2$  dans plusieurs applications catalytiques, l'alumine est le support le plus étudié dans la littérature. Ceci est une des raisons qui nous a encouragé à étudier l'impact du support  $\text{TiO}_2$  sur la stabilité des nanoparticules afin de comprendre au mieux les propriétés catalytiques de ce système vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation sélective de l'acétylène.

## II. Etude de la surface $\text{TiO}_2$ anatase

### II.1. Optimisation des paramètres du volume

La cellule unitaire volumique de la forme anatase est présentée dans la figure IV.1. L'élément de base est constitué d'un atome de titane entouré de six atomes d'oxygène, qui cristallise dans un système octaédrique plus ou moins déformé (irrégulier). Les paramètres de la maille conventionnelle sont  $a = b = 3,785 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,514 \text{ \AA}$ .

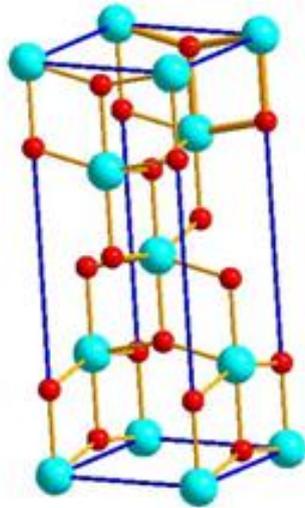


Figure IV.1. Représentation graphique de la maille conventionnelle du volume de la phase anatase de l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ .

La modélisation du cristal d'anatase et son optimisation géométrique par la fonctionnelle PBE donnent des paramètres proches de l'expérience [9] (voir tableau IV.1). Nos calculs DFT prédisent les valeurs suivantes,  $a = b = 3,826 \text{ \AA}$  et  $c = 9,664 \text{ \AA}$ . Une légère dilatation est notée selon les trois axes mais le volume de la maille reste très proche du volume expérimental. Dans le cadre de ces calculs préliminaires, nous nous sommes intéressés également à la recherche des paramètres de convergence (non rapportés ici), telle que l'énergie de coupure et la grille de point K fixées par la suite à respectivement, 415 eV et  $11 \times 11 \times 11$ .

	a = b	c
DFT/PBE	3,826	9,664
Expérimental	3,785	9,514

Table IV.1. Paramètres de la maille de la phase anatase selon nos calculs et comparaison avec les données expérimentales.

## II.2. Optimisation de la surface $\text{TiO}_2$ (100)

Une fois le volume d'anatase optimisé, la modélisation de la surface est possible par un simple clivage du cristal grâce à un logiciel de visualisation créé par B. Dirawa de l'ENS à Paris [10]. La surface d'anatase coupée selon le plan (100), qu'on appellera des fois "slab", doit être formée par une "super-maille" bidimensionnelle selon les axes x et y, suffisamment large pour permettre à la fois d'adsorber la nanoparticule  $\text{Pd}_{13}$  et de limiter les interactions avec sa propre image (modèle périodique). Il s'ajoute à cela le choix du nombre de couches formant la surface. Celui-ci doit être assez grand (plusieurs plans atomiques) pour permettre

de retrouver les propriétés du volume à l'intérieur du slab et pas trop grand pour ne pas alourdir les calculs pour un système, avoisinant les 150 atomes.

Afin d'optimiser le temps de calcul tout en gardant une bonne précision, nous avons procédé à plusieurs tests de convergence. Notre étude s'est principalement basée sur deux modèles, présentés sur la figure IV.2. Le premier modèle formé par une super-maille 2x1 et contenant 4 couches (96 atomes) mesure 7,61Å x 9,5Å. Le deuxième modèle est une super-maille 3x2 contenant 2 couches (144 atomes) et mesurant 12Åx19Å. Durant les optimisations, les deux monocouches inférieures du slab 2x1 et la dernière couche du slab 3x2 ont été fixées aux paramètres du bulk. Les autres couches ont été relaxées.

Afin de comparer la stabilité de ces deux modèles, nous avons calculé et comparé les énergies de surface. En effet, ce paramètre est essentiel pour comprendre la stabilité et la pertinence de nos modèles de la surface de TiO<sub>2</sub>. L'énergie de surface est définie par l'expression suivante [34].

$$E_{\text{surf}} = (E_{\text{slab}} - n \cdot E_{\text{volume}}) / 2 \cdot A \quad \text{Eq. 1}$$

Avec  $E_{\text{slab}}$  est l'énergie totale du slab,  $E_{\text{volume}}$  est l'énergie du volume par atome, et  $n$  le nombre d'atomes constituant le slab.  $A$  est l'aire des surfaces étudiées (pour la surface 2x1,  $A = 7,618704 \times 9,515 = 72.4919 \text{ \AA}^2 = 72.4919 \text{ E-}10^2 \text{ m}^2$ ). Le nombre 1/2 est dû à la présence des deux parties, une partie supérieure relaxée et une autre fixée.

Comme on s'y attendait, les énergies de surface sont sensibles à la variation du nombre de couches et à la relaxation de ces dernières. L'énergie de surface du slab 3x2 est plus stable de 0,24 Jm<sup>-2</sup> par rapport au slab 2x1. Nos résultats concordent avec d'autres études théoriques [11-13] qui ont montré le rôle que joue la relaxation sur la variation de l'énergie de surface où en fonction du nombre de couches relaxées, l'énergie de surface peut être réduite jusqu'au 50%.

Rappelons que la surface anatase (100) présente des sites formés par des ions d'oxygène doublement coordonné 'O<sub>2c</sub>', triplement coordonnés 'O<sub>3c</sub>' et des atomes de Titane cinq fois coordonné 'Ti<sub>5c</sub>'. Lors de la relaxation et par rapport à ses positions dans le volume (ou avant relaxation), les atomes sous-coordinés O<sub>2c</sub>, O<sub>3c</sub> et Ti<sub>5c</sub> de la surface sont soumis à des déplacements plus importants que ceux dans la sub-surface et volume [11-12, 14-15]. Dans nos modèles, l'analyse des distances Ti - O<sub>2c</sub> et Ti - O<sub>3c</sub> obtenues montre que dans le cas relaxé Ti - O<sub>2c</sub> < Ti - O<sub>3c</sub> alors que sur la surface non relaxée Ti - O<sub>2c</sub> > Ti - O<sub>3c</sub>. Cette variation peut aller de 0,13 Å à 0,04 Å. La relaxation affecte donc l'énergie de surface et aussi la géométrie Ti-O de la surface.

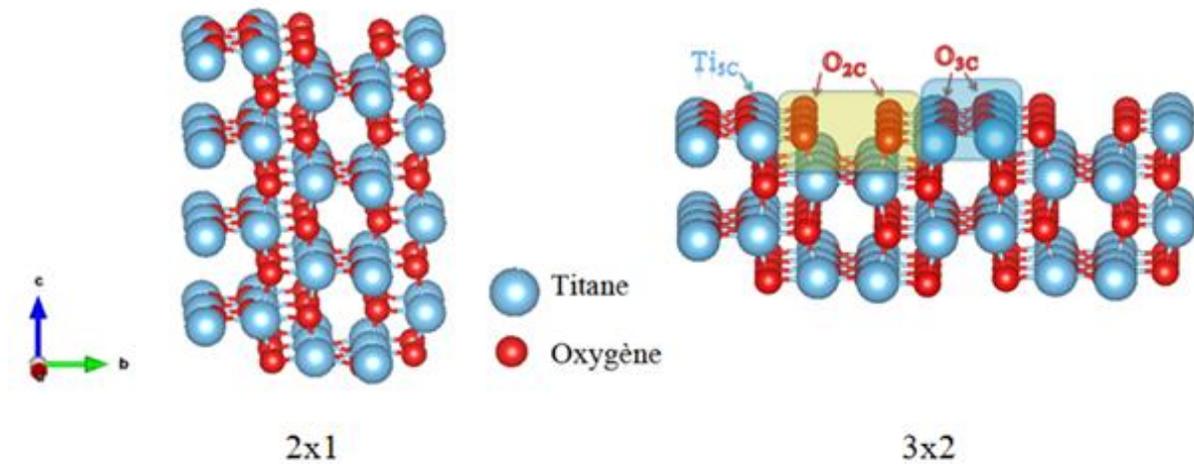


Figure IV.2. Représentation graphique de deux modèles considérés d'une surface d'anatase (100) formée de 2x1 avec 4 couches (à gauche) et de 3x2 avec 2 couches (à droite). On note que chaque couche est formée par un plan de O<sub>2</sub> et un plan de Ti.

Après une série de tests de convergence, nous avons convenu de travailler avec le slab 3x2 formé de 4 couches. Ce modèle a été considéré dans les travaux de Calatayud *et al.* [16, 17] largement référencés dans la littérature et nous permettent d'avoir une base de comparaison. La valeur de cut-off utilisée est de 415eV et le nombre de points K est fixé à 1x3x3.

### III. Nanoparticules de Pd sur TiO<sub>2</sub> anatase

Dans le chapitre précédent nous avons analysé les différents isomères magnétiques du palladium Pd<sub>13</sub> dans la phase gaz. Afin d'étudier l'interaction de la nanoparticule avec la surface de TiO<sub>2</sub> (100), seuls trois isomères (NBP, ICO et SA) sont sélectionnés et présentés dans ce travail. Ces isomères se caractérisent par une grande variance structurale, géométrique et énergétique.

Pour déposer ces isomères nous avons commencé par identifier les sites d'adsorption favorables sur la surface d'anatase (100). Ceci correspond en pratique, à déterminer le nombre de coordination qu'un cluster peut faire avec les atomes de surface. Les atomes métalliques de Pd<sub>13</sub> interagissant avec le support TiO<sub>2</sub> peuvent réaliser un nombre de coordination entre deux et huit atomes d'oxygène de la surface. En faisant pivoter et inverser les nanoclusters tout au long de l'interface, plusieurs sites d'adsorption sont envisageables. Ces sites sont présentés sur la figure IV.3. Selon l'orientation du cluster, il existe plusieurs configurations sur la

surface de l'énergie potentielle. Seule la configuration la plus stable pour un site d'adsorption donnée (O2, O3, ...O8) est rapportée dans ce travail.

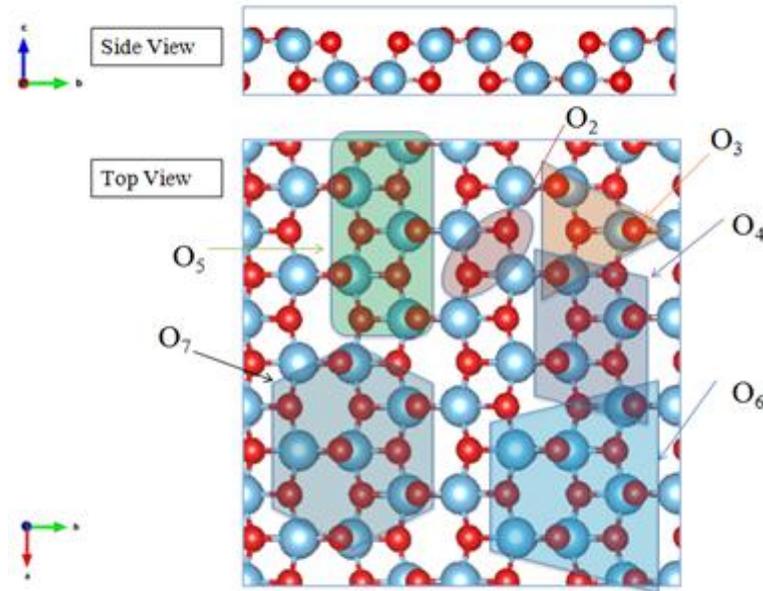


Figure IV.3. Sites d'adsorption possibles pour les isomères Pd<sub>13</sub> sur la surface TiO<sub>2</sub>(100)

### III.1. NBP/TiO<sub>2</sub>

Rappelons que l'isomère NBP est composé de deux couches, une première formée par un triangle de 6 atomes et la deuxième formée par un hexagone avec un atome au centre. Cet isomère est moins compact que l'ICO et se présente sous une symétrie C<sub>3v</sub>. Afin de comparer les nanoparticules supportées avec les nanoparticules en phase gaz, nous calculons ici, l'énergie de liaison des clusters supportés. Les énergies de liaison  $E_l^{Pd_{13}/TiO_2}$  sont définies par l'équation suivante:

$$E_l^{Pd_{13}/TiO_2} = \{(13 * E^{Pd}) + E^{TiO_2} - E^{Pd_{13}/TiO_2}\} / 13 \quad \text{Eq. 2}$$

Où  $E^{Pd_{13}}$ ,  $E^{Pd}$  et  $E^{TiO_2}$  sont respectivement les énergies totales du cluster Pd<sub>13</sub>, du Pd isolé et de la surface 3x2x4C<sup>3</sup>.  $E_l^{Pd_{13}/TiO_2}$  est un paramètre qui reflète la stabilité du cluster Pd<sub>13</sub> sur la surface TiO<sub>2</sub>. Par ailleurs, il convient de noter qu'à partir des valeurs de  $E_l^{Pd_{13}}$  et  $E_l^{Pd_{13}/TiO_2}$ , les énergies d'adsorption de Pd<sub>13</sub> sur l'anatase  $E_{ads}^{Pd_{13}/TiO_2}$  peuvent être déduites grâce à la différence d'énergie entre  $E_l^{Pd_{13}}$  et  $E_l^{Pd_{13}/TiO_2}$  selon l'équation suivante:

$$E_{ads}^{Pd_{13}/TiO_2} = 13 * (E_l^{Pd_{13}} - E_l^{Pd_{13}/TiO_2}) = E^{Pd_{13}/TiO_2} - E^{TiO_2} - E^{Pd_{13}} \quad \text{Eq. 3}$$

<sup>3</sup> 4C pour 4 couches selon l'axe Z

Rappelons aussi que les énergies de liaison sont généralement définies en tant que quantités positives pour les systèmes stables, tandis que les énergies d'adsorption sont définies en tant que quantités négatives pour les réactions exothermiques.

Site d'adsorption	$\Delta d_{\text{Pd-O}}$	$\Delta d_{\text{Pd-Ti}}$	$E_l[\text{eV/atome}]$	$E_{\text{ads}}[\text{eV}]$
NBP_O3	2,356	---	2,57	-1,86
NBP_O4	2,074	---	2,60	-2,61
NBP_O5	2,172	2,791	2,60	-2,60
NBP_O6	2,105	---	2,66	-3,46
NBP_O7	2,128	2,721	2,69	-3,83
NBP_O8	2,226	2,776	2,68	-3,63

Table IV.2. Paramètres géométriques et énergétiques de Pd<sub>13</sub>-NBP supporté sur la phase anatase (100). Les distances moyennes Pd-O et Pd-Ti en Å, les énergies de liaison en eV/atome et les énergies d'adsorption en eV.

Le tableau IV.2 présente les résultats que nous avons obtenus pour le cas de Pd<sub>13</sub>-NBP supporté sur la phase anatase (100). Dans ce tableau les distances moyennes sont rapportées Pd-O et Pd-Ti en Å, les énergies de liaison en eV/atome et les énergies d'adsorption en eV. La Figure IV.4 montre l'évolution de l'énergie de liaison (rapportée aussi sur le Tableau IV.2) en fonction de la coordination avec les atomes d'oxygène de la surface et illustre les différentes orientations possibles de la nanoparticule NBP.

Nos résultats montrent plusieurs modes de coordination de la NBP avec les atomes d'oxygène de la surface d'anatase. De manière générale, les configurations Pd<sub>13</sub>/TiO<sub>2</sub> ayant des coordinations élevées avec le support se révèlent les plus compétitives. En comparaison avec l'énergie de liaison calculée pour la NBP en phase gaz (2,34 eV/atome), le support d'oxyde induit des configurations plus stables comme le montrent les énergies de liaison plus élevées. Pour le cas le plus stable, cette énergie augmente de 0,35 eV/atome.

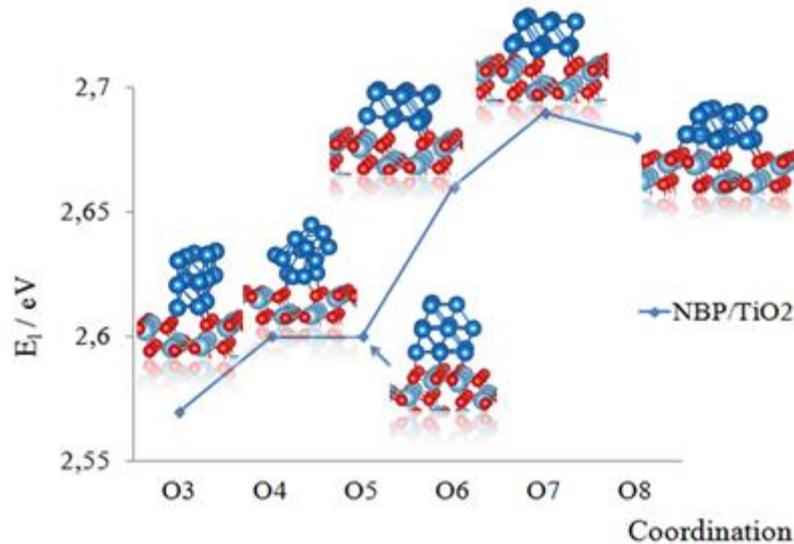


Figure IV.4. Orientations et énergies de liaison (eV/atome) de la conformation NBP sur la surface anatase (100).

La configuration NBP présente deux couches dont une contient six atomes et forme un triangle. Pour la coordination O6, chaque atome de Pd formant ce triangle est lié à un oxygène résultant en une énergie d'adsorption de  $E_{\text{ads}} = -3,46$  eV et d'une énergie de liaison de 2,66 eV/atome. En s'adsorbant sur l'autre face hexagonale, qui contient sept atomes avec un atome au centre, la nanoparticule peut se coordonner avec huit ou sept atomes d'oxygène. Cette dernière configuration (voir Figure IV.5) est le meilleur compromis en matière de stabilité présentant des énergies de liaison plus fortes de 2,69 eV/atome et 2,68eV/atome, respectivement. Ces deux dernières configurations, NBP-O7 et NBP-O8, présentent aussi les énergies d'adsorptions les plus élevées, soit respectivement -3,83 eV et -3,68 eV. Il faut noter aussi que la stabilité de Pd<sub>13</sub> est liée non seulement aux nombres de coordinations avec les atomes d'oxygène de surface mais aussi aux types de ces atomes. Plus précisément, un site d'adsorption qui ne contient que des atomes d'oxygène du type O<sub>3c</sub> est moins favorable que ceux contenant des atomes d'oxygène de type O<sub>2c</sub>, ce qui explique des valeurs similaires des énergies pour les deux coordinations différentes NBP-O4 et NBP-O5. En effet, la phase anatase présente des sites plus réactifs localisés entre les O<sub>2c</sub>, où se présente une localisation de charge plus importante que celles O<sub>3c</sub>.

Du point de vue géométrique, les distances Pd-O varient entre  $2,07 \pm 0,01$  Å et  $2,19 \pm 0,01$  Å. Ces distances sont en bon accord avec des mesures expérimentales [18] qui montrent que les distances métal-support M-O sont généralement dans la moyenne de 2,0-2,2 Å. De manière générale, le cluster NBP ne présente pas de déformation morphologique significative après

relaxation sur la surface  $\text{TiO}_2(100)$ . Au moment de l'adsorption, le cluster NBP devient un peu plus aplati comparé à sa structure en phase gaz, ce qui induit à une variation légère des distances Pd-Pd (de 0,02 à 0,05 Å pour le cas hexacoordonné, de 0,01 à 0,035 Å pour le cas hepta-coordonné et entre 0,01-0,74 Å pour le cas octa-coordonné).

A titre de comparaison, nos résultats sur l'adsorption de  $\text{Pd}_{13}$  NBP sur la surface d'anatase concordent parfaitement avec les résultats obtenus par C. Chizallet *et al.* [19] sur l'interaction de la même nanoparticule sur la surface d'alumine,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ces auteurs ont aussi montré que la structure NBP s'adsorbe préférentiellement sur la face hexagonale de sept atomes. Cependant, sur la surface  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$ , l'énergie d'adsorption à NBP est prédite de -2,69 eV, c'est à dire moins exothermique que sur la surface anatase de 1,17 eV.

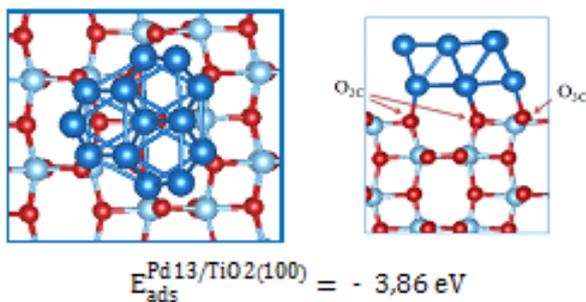


Figure IV.5. La structure NBP adsorbée sur la face hexagonale de NBP  $\text{Pd}_{13}$ .

### III.2. ICO/ $\text{TiO}_2$

Nous analysons ici la structure la plus compacte des isomères  $\text{Pd}_{13}$  à savoir, l'isomère ICO supporté sur la surface  $\text{TiO}_2(100)$ . Dans le Tableau IV.3 sont représentés les paramètres géométriques et énergétiques des différentes configurations de la structure ICO supportées. De par sa forme, l'isomère ICO peut engager au maximum cinq atomes de Pd en contact avec la surface. Malgré sa symétrie élevée, la structure ICO se révèle capable de se déformer lors de l'adsorption sur la surface. Les distances Pd-Pd deviennent plus grandes pour les atomes de Pd liés à la surface. A titre de comparaison, la distance moyenne de Pd - Pd pour l'ICO en phase gaz est de l'ordre de 2,72 Å. Lors de l'adsorption, cette distance augmente de + 0,04 Å, et se rapproche de la valeur moyenne de  $d_{\text{Pd-Pd}}$  du bulk 2,75 Å [18]. Les liaisons Pd- $\text{O}_{2c}$  de l'ICO supportés sont dans l'intervalle 2.6 à 2.9 Å. Les atomes de Pd forment des ponts avec deux  $\text{O}_{2c}$  tandis que les liaisons Pd- $\text{O}_{3c}$  forment des liaisons 'top' (voir Figure IV.6) qui sont de l'ordre de 2,12 à 2,14 Å.

Sites d'adsorption	$\Delta d_{Pd-O}$	$\Delta d_{Pd-Ti}$	$E_1$ [eV/atom]	$E_{ads}$ [eV]
ICO_O3	2,061	2,971	2,57	-2,42
ICO_O4	2,249	2,865	2,59	-2,51
ICO_O5	2,245	2,894	2,60	-2,66
ICO_O6	2,306	2,757	2,63	-3,07
ICO_O7	2,301	2,729	2,61	-2,80

Table VI.3. Paramètres géométriques et énergétiques de Pd<sub>13</sub>-ICO supporté sur la phase anatase (100).

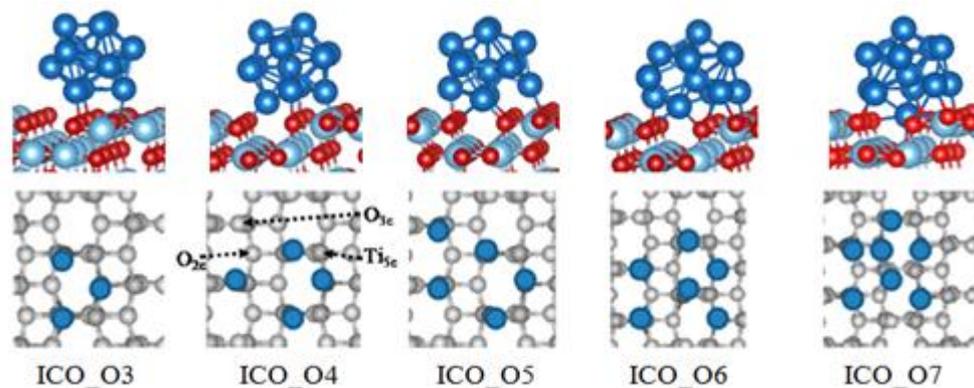


Figure IV.6. Différents sites d'adsorption et configurations de l'isomère Pd<sub>13</sub>-ICO sur la surface de l'anatase (100). Les cercles en bleu correspondent aux sites de surface liés au Pd.

Du point de vue énergétique, la déformation de la structure ICO permet sa meilleure stabilité par rapport à la phase gaz. Le calcul des énergies de liaison montre que la forme supportée est de 0,37 eV/atome plus stable que la phase gaz. Comme attendu, le métal se stabilise par un nombre maximal d'interactions avec les atomes d'oxygène de la surface d'anatase (Figure IV.7). Pour l'isomère ICO, les cas NBP-O6, NBP-O7 et NBP-O8 sont compétitifs. Cependant le site ICO-O6 présente une énergie d'adsorption plus importante que celle ICO-O5 et ICO-O7, de respectivement 0,41 eV et 0,27 eV.

Les études DFT [5, 18] sur l'interaction de la forme icosaédrique du Pd<sub>13</sub> sur la surface rutile (110) rapportent des énergies d'adsorption de -2,69 eV très similaires avec nos énergies d'adsorption de -2,51 eV pour ICO-O4 et -2,66 eV pour l'orientation ICO-O5.

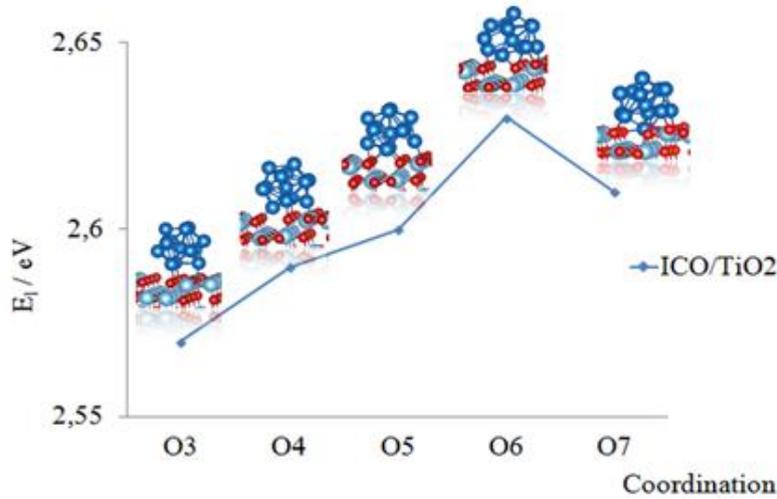


Figure IV.7. : Orientations et adsorptions de la conformation ICO sur la surface anatase (100).

### III.3. SA/TiO<sub>2</sub>

Le troisième cluster que nous analysons dans cette section est de forme bicouche, comme la NBP. Le tableau IV.4 présente les résultats que nous avons obtenus sur l'adsorption de Pd<sub>13</sub>-SA supporté sur la phase anatase (100), où sont rapportées les distances moyennes Pd-O et Pd-Ti (Å), les énergies de liaison (eV/atome) et les énergies d'adsorption (eV). La Figure IV.8 montre l'évolution de l'énergie de liaison (rapportée aussi sur le Tableau IV.5) en fonction de la coordination avec les atomes d'oxygène de la surface et illustre les différentes orientations possibles de la nanoparticule SA.

Processus	$\Delta d_{Pd-O}$	$\Delta d_{Pd-Ti}$	$E_i$ [eV/atom]	$E_{ads}$ [eV]
SA_O4	2,218	2,865	2,56	-2,56
SA_O5	2,317	---	2,53	-2,20
SA_O6	2,092	---	2,630	-3,48
SA_O7	2,201	2,975	2,634	-3,55
SA_O8	2,208	2,832	2,635	-3,58

Table IV.4. Paramètres géométriques et énergétiques de Pd<sub>13</sub>-SA supporté sur la phase anatase (100).

Sur la surface TiO<sub>2</sub>, la forme SA est de 0,335 eV/atome plus stable que celle isolée. La forme SA s'adsorbe de préférence sur sa facette de six atomes. Les configurations ayant des coordinations élevées (SA-O6, SA-O7 et SA-O8) avec le support sont de même ordre de stabilité, donc compétitives. Pour la coordination SA-O6, chaque atome de Pd est lié à un

atome d'oxygène résultant en une énergie d'adsorption de -3,48 eV. Grâce à sa faible symétrie, la forme SA est capable de se déformer afin d'engager un 7<sup>ème</sup> atome de Pd en contact avec le support. La forme SA peut donc se coordonner avec sept et huit atomes d'oxygène. Les valeurs  $E_{ads}$  montrent une augmentation significative en allant du cas SA-O5 à SA-O8 (de -2,20 à -3,58eV). Les deux structures NBP-O7 et NBP-O8 présentent les énergies d'adsorption les plus élevées, soit respectivement de -3,55 eV et -3,58 eV.

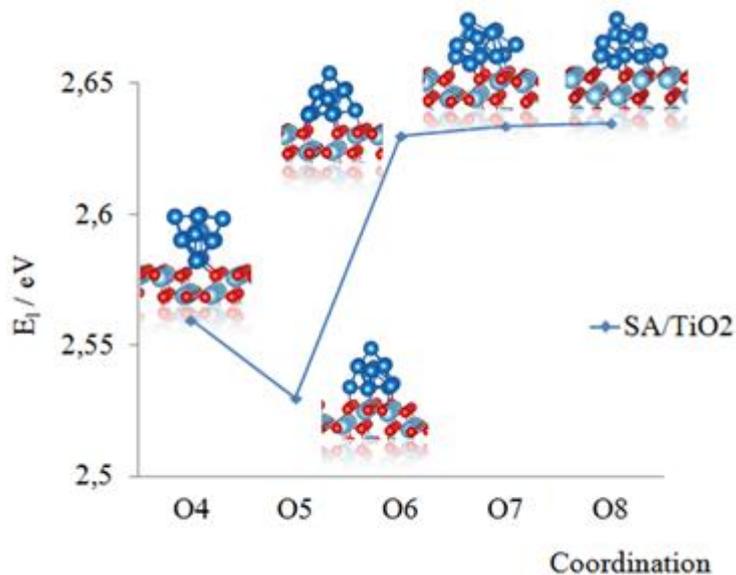


Figure IV.8. Orientations et adsorptions de la conformation SA sur la surface anatase (100).

Comparée à la forme ICO, les formes en bicouches (SA et NBP) se stabilisent sur le support avec de plus faibles distances Pd-O. De manière similaire au cas de la NBP, les distances moyennes Pd-O varient très peu pour les cas SA\_O7 et SA\_O8, respectivement, de 2,201 et 2,208 Å.

#### III.4. Comparaison des trois structures Pd<sub>13</sub> supportées

Sur la figure IV.9 sont comparées les énergies de liaison des trois isomères de Pd<sub>13</sub> avant et après adsorption. Comme on l'avait mentionné dans les sections précédentes, par rapport à la phase gaz, les trois isomères deviennent plus stables dans le cas supporté. La forme NBP garde une stabilité supérieure, que ce soit en phase gaz ou en phase supportée. Si la structure SA est la structure la moins stable dans la phase gaz, dans la phase supportée la forme ICO devient moins stable que la forme SA. En termes d'énergie, cette inversion de stabilité est faible mais significative.

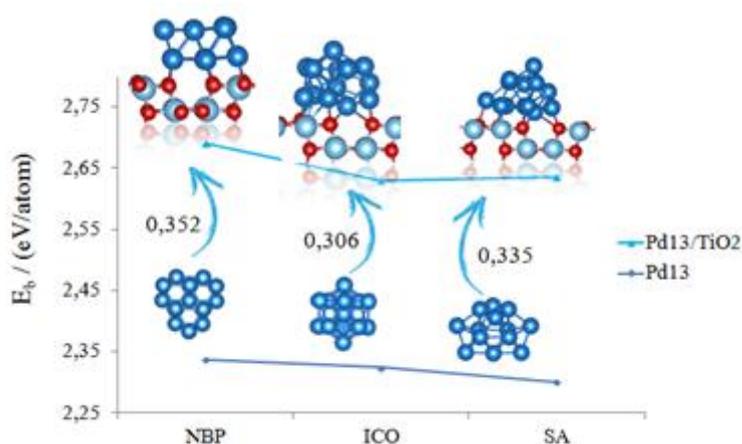


Figure VI.9. Stabilité des clusters  $\text{Pd}_{13}$  (NBP, ICO et SA) entre la phase gazeuse et la forme supportée sur la surface  $\text{TiO}_2$  (100).

Les énergies d'adsorption stables des trois isomères de  $\text{Pd}_{13}$  NBP, ICO et SA supportés sur la surface d'anatase (100) sont respectivement de -3,83 eV, -3,07 eV et -3,58 eV. Ces valeurs de  $E_{\text{ads}}$  sont plus élevées que celles rapportées sur la phase rutile de  $\text{TiO}_2$  et sur les surfaces  $\text{MgO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [20]. Afin de comparer nos trois structures  $\text{Pd}_{13}$  supportées, les valeurs des énergies relatives pour chaque isomère sont rapportées dans le Tableau IV.5. Ces valeurs sont calculées par rapport à l'énergie d'adsorption la plus stable pour chaque configuration.

La faible différence entre la valeur minimale et la valeur maximale des énergies d'adsorption pour l'isomère ICO montre que cette forme est susceptible de se mouvoir sur la surface. En contraste, pour le cas de la NBP, par exemple, la différence de l'énergie d'adsorption entre les coordinations O5 et O7 est plus de 1,24 eV (Tableau IV.5), ce qui prédit une mobilité limitée sur la surface de l'anatase. Cette grande mobilité de la structure ICO a été rapportée auparavant par T. Minéva *et al.* [22] pour les nanoparticules de Rh sur la surface  $\text{MgO}(100)$ .

Contact avec le support	ICO	NBP	SA
O3	0,79	1,97	---
O4	0,55	1,23	1,03
O5	0,41	1,24	1,38
O6	0,00	0,37	0,10
O7	0,26	0,00	0,03
O8	---	0,20	0,00

Table IV.5. Energies relatives en eV des trois structures ICO, NBP et SA de  $\text{Pd}_{13}$  supportées sur la phase anatase (100).

Cette analyse en termes d'énergie de liaison et de stabilité relative sur la surface montre que la forme compacte, bien que présente une mobilité privilégiée sur la surface  $\text{TiO}_2$ , demeure moins stable que les formes en bicouche, NBP et SA. En effet, l'isomère NBP s'adsorbe avec une énergie beaucoup plus importante que celles de SA et ICO de respectivement 0,26 eV et 0,65 eV. Sachant que le Pd présente une affinité avec les atomes d'oxygène plutôt qu'avec ceux de titane, la force d'adsorption dépend du nombre de liaisons Pd-O qui, à son tour, dépend de la géométrie du cluster. Ainsi, la forme icosaédrique, de par sa structure compacte, arrive à se lier avec six atomes d'oxygène de la surface avec  $d_{\text{Pd-O}}$  calculée à 2,306 Å. La forme NBP permet une interaction avec sept atomes d'oxygène avec une distance moyenne  $d_{\text{Pd-O}}$  autour de 2,128 Å, et finalement, la forme SA se lie avec sept ou huit atomes d'oxygène avec  $d_{\text{Pd-O}}$  égal à 2,204 Å.

Après adsorption, les trois isomères subissent des déformations plus ou moins importantes. La forme la plus stable NBP est la moins déformée, tandis que la forme la plus compacte est la plus affectée. Cette déformation est due au fait que la nanoparticule tend à maximiser son interaction et donc sa coordination avec le support. Il en résulte ainsi, que la stabilité des nanoparticules de Pd supportées dépend de la forme des clusters mis en jeu. Les formes qui apportent des facettes contenant le plus d'atomes susceptibles de se lier avec la surface sont les plus privilégiées.

Dans le but d'expliquer les déformations structurales prédites pour le cas des petits clusters en interaction avec des supports oxydes, plusieurs études DFT ont été rapportées dans la littérature [22-25]. Dans le cas des nanoparticules de palladium, de  $\text{Pd}_2$  à  $\text{Pd}_{13}$ , déposées sur les défauts et/ou sur différentes surfaces stœchiométriques de MgO [23] ainsi que sur la phase rutile de  $\text{TiO}_2$  [23, 24, 25], ces études ont montré que les clusters se déforment après adsorption. Ces déformations sont plus prononcées pour les atomes du métal en interaction directe avec la surface.

#### IV. Structures électroniques et états magnétiques de $\text{Pd}_{13}/\text{TiO}_2$

Il existe dans la littérature, plusieurs études théoriques qui montrent la coexistence d'un grand nombre d'isomères magnétiques très similaires ou même dégénérés sur les surfaces d'oxydes [19, 25, 26]. Cependant, pour le cas du Palladium, les propriétés magnétiques des clusters supportés ont été rarement considérées. Une première étude de Murugan *et al.* [5] a rapporté une analyse des propriétés magnétiques de  $\text{Pd}_6$  et  $\text{Pd}_{13}$  sur la surface de rutile (110). Les mêmes auteurs ont publié par la suite une étude qui prend en compte l'effet de la méthode de calcul ainsi que l'effet du nombre de couches du slab [20]. Selon ces auteurs, le moment

magnétique de 8  $\mu\text{B}$  (correspondant à un état de spin nonet) prédit pour l'isomère ICO-Pd<sub>13</sub> dans la phase gaz, est réduit à 6  $\mu\text{B}$  (correspondant à un état de spin septet) en raison de l'interaction avec la surface oxyde. De manière générale, ces travaux montrent que les propriétés magnétiques des petits clusters Pd<sub>n</sub> supportés peuvent affecter leurs stabilités et leurs énergies d'adsorption [5, 20] et donc peuvent affecter leur réactivité [27]. Pour ces raisons, il est donc important d'analyser en détail les états magnétiques favorables des isomères Pd<sub>13</sub> (NBP, ICO et SA) supportés sur la surface anatase.

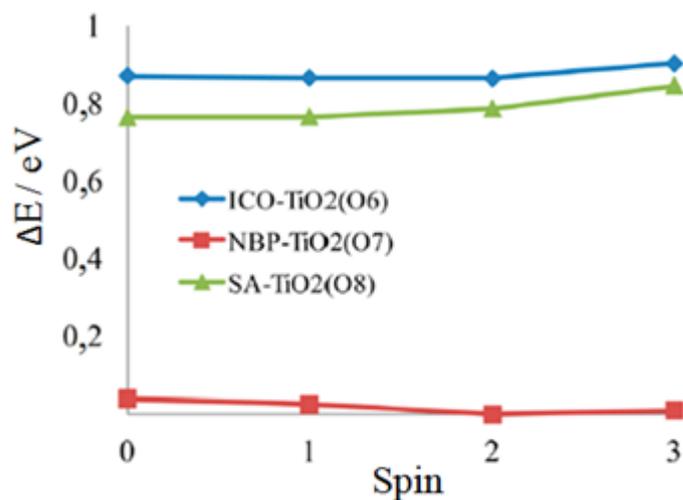


Figure IV.10. Énergies relatives de la stabilité en fonction du spin pour Pd<sub>13</sub> NBP, ICO et SA sur la surface TiO<sub>2</sub>(100) anatase.

La figure IV.10 représente les variations énergétiques des trois isomères supportés ICO, NBP et SA pour des états de spin allant de S=0 à S=3. Cette figure montre que la stabilité relative des clusters supportés est faiblement influencée par le moment magnétique. L'état fondamental de la forme NBP est l'état de spin quintet (S = 2), cet état est légèrement plus stable que l'état triplet et l'état singulet de respectivement 0,03eV et de 0,04eV. Afin de vérifier l'effet de la méthode de calcul sur la stabilité de l'état fondamental prédit, nous avons recalculé la stabilité de la structure NBP supportées en fonction du spin en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP avec le code Crystal09 (ce code permet d'utiliser la fonctionnelle hybride dans le cadre d'une approche périodique). La structure de départ considérée correspondait à la structure la plus stable, calculée par la fonctionnelle PBE en utilisant le code VASP. Ce calcul a bien confirmé que l'état quintet correspond bien à la structure électronique stable pour NBP, il est plus favorable de 0,22 eV que l'état septet et de 0,42 eV que l'état triplet.

Le calcul du moment magnétique de la forme SA montre que l'état singulet est l'état fondamental. Les valeurs des énergies relatives sont toutes dégénérées avec l'état triplet et quintet.

Concernant la forme ICO, l'état fondamental en phase gazeuse est le nonet (8  $\mu\text{B}$ ) alors que dans le cas supporté, les états de spin singlet, triplet et quintet sont dégénérés avec une légère

préférence pour l'état quintet. Cette diminution du moment magnétique sur la surface oxyde peut être expliquée par un transfert de charge qui a lieu au niveau de l'interface entre le métal (Pd) et la surface oxyde (voir plus loin). Considérant l'isomère ICO, Liu *et al.*, [24] ont montré que, sur la surface rutile (110), l'état fondamental est de 6  $\mu\text{B}$ , ce qui correspond à un état septet. On note cependant que dans cette étude, les différentes possibilités d'adsorption sur la phase rutile n'ont pas été traitées.

Dans le but d'expliquer la forte interaction Métal/support, Tien-Nga *et al.* [25] ont réalisé une étude comparative entre plusieurs métaux de transition supportés. Leurs résultats suggèrent que la formation des liaisons covalentes Métal/support est accompagnée par un transfert de charge. Afin d'analyser les raisons de la différence de stabilité entre la forme NBP et ICO sur la surface d'anatase, nous avons calculé les charges Bader et la densité de charge représentées sous forme d'iso-surfaces sur la figure IV.11. Cette figure montre que le transfert de charge correspond à un transfert électronique par l'intermédiaire des liaisons entre les atomes d'oxygène de la surface et les atomes de palladium. Pour les deux isomères NBP et ICO, le cluster de palladium est chargé positivement. Un électron est transféré de la nanoparticule NBP à la surface et 0,87-é de l'isomère ICO à la surface. Ce résultat est assez logique car six atomes de Pd sont en contact avec sept atomes d'oxygène pour la structure NBP, tandis que quatre atomes de Pd seulement se connectent à six atomes d'oxygène pour le cas de l'ICO.

Les atomes de Pd dans la structure biplanaire sont plus influencés par leur interaction avec la surface que les atomes de Pd dans le cluster ICO. Les atomes les plus touchés sont les Pd en contact direct avec les atomes d'oxygène. L'appauvrissement de charge (Figure IV.11 (c)), dans le cas des deux clusters, se produit sur les orbitales Pd  $4d$  et O  $2p$  orientées le long des liaisons Pd-O. Ce comportement est tout à fait comparable avec la distribution des électrons rapportés pour l'isomère NBP déposé sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$  [19].

Sur la figure IV.11 (b), on observe l'accumulation électronique dans les orbitales orientées selon les liaisons Pd-O parallèles à la surface. Cette accumulation est nettement plus prononcée pour la structure NBP que pour l'ICO. On note par ailleurs que pour les deux isomères, la densité de charge des liaisons Pd-Pd dans les deux couches atomiques en contact avec le support augmente le long des liaisons et diminue pour les couches supérieures. En effet, les couches supérieures des nanoparticules de Pd ne sentent pas l'effet de la surface de  $\text{TiO}_2$  et donc leur charge ne change pas. Enfin, l'interaction entre la surface anatase et le  $\text{Pd}_{13}$  influence également la deuxième et la troisième couche de la surface d'anatase (100).

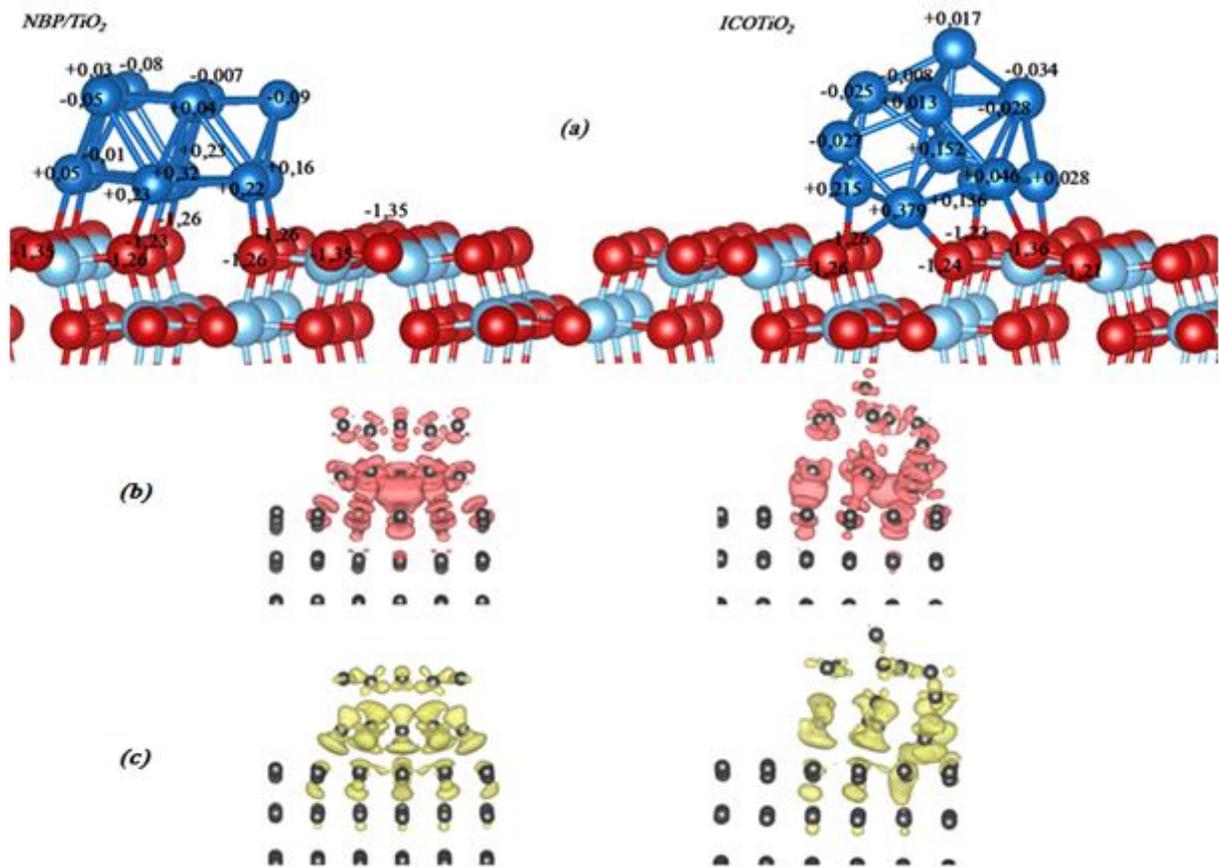


Figure IV.11. Calcul des charges Bader et la différence de la densité de charge pour Pd<sub>13</sub> NBP et ICO supportés. a) Charges Bader; b) Accumulation électronique et c) appauvrissement électronique représenté par les valeurs absolues des Iso-surfaces de 0,003 e Å<sup>-3</sup>,

Toutes ces considérations montrent que les caractéristiques géométriques et électroniques jouent un rôle significatif dans la stabilisation des nanoparticules de Pd<sub>13</sub> sur la surface et peuvent conduire à la coexistence de divers isomères magnétiques sur la surface de l'anatase.

## V. Conclusion

Les caractéristiques géométriques et électroniques sont indispensables pour définir la stabilité des nanoparticules métalliques. Dans ce chapitre, nous avons analysé la stabilité relative de trois isomères de Pd<sub>13</sub>, NBP, ICO et SA supportés sur la surface anatase (100). L'étude géométrique montre la stabilité supérieure de l'isomère NBP qui résulte de sa structure en bicouche. Si la structure SA est la structure la moins stable dans la phase gaz, dans la phase supportée la forme ICO devient la moins stable. Cette instabilité de l'isomère ICO est accompagnée par une grande mobilité sur la surface ainsi qu'une grande déformation.

L'étude de la polarisation de spin montre que la stabilité relative des clusters supportés est faiblement influencée par le moment magnétique. L'état fondamental de la forme NBP, SA et ICO est respectivement, l'état de spin quintet ( $S = 2$ ), l'état singulet ( $S=0$ ) et l'état quintet ( $S=2$ ). Concernant la forme ICO, bien que l'état fondamental en phase gazeuse soit le nonet ( $8 \mu_B$ ), dans le cas supporté, les états de spin singlet, triplet et quintet sont dégénérés, avec une légère préférence pour l'état quintet. Cette diminution du moment magnétique sur la surface oxyde est expliquée par un transfert de charge qui a lieu au niveau de l'interface entre le métal (Pd) et la surface oxyde.

Enfin, la forte interaction métal support oxyde est analysée en terme de transfert de charges où les effets des caractéristiques géométriques et électroniques sont distingués.

## Références

- [1] I. Efremenko et M. Sheintuch, *Surf. Sci.* 1998, 414, 148.
- [2] A. Satsuma, K. Osakia, M. Yanagihara, J. Ohyamaa, K. Shimizu, *App. Catal. B: E.* 2013, 511, 132.
- [3] E.K. Parks, B.H. Weiller, P.S. Bechthold, W.F. Hoffman, G.C. Nieman, L.G. Pobo, S.J. Riley, *J. Chem. Phys.* 1988, 88, 1622.
- [4] A.U. Frenkel, C.W. Hills, R.G. Nuzzo, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 12599.
- [5] P. Murugan, V. Kumar, Y. Kawazoe, *Int. J. Mod. Phys. B*, 2005, 19, 2544.
- [6] S. Kelly, F.H. Pollak, M. Tomkiewicz, *J. Phys. Chem B.* 1997, 101, 2730.
- [7] K.R. Zhu, M.S. Zhang, Q. Chen, et Z. Zin, *Phys. Lett. A*, 2005, 340, 220.
- [8] A. Pottier, S. Cassaignon, C. Chanéac, F. Vilain, E. Tronc, et J.P. Jolivet, *J. Mater. Chem.* 2003, 13, 877.
- [9] J.W. Anthony, R.A. Bideaux, K.W. Bladh, M.C. Nichols, *Handbook of Mineralogy*, 1997, 3.
- [10] <http://www.enscp.fr/labos/LPCS/MRS/Modelview>.
- [11] M. Lazzeri, A. Vittadini, et A. Selloni, *Phys. Rev. B.* 2002, 65, 119901.
- [12] Z. Zhao, Z. Li et Z. Zou, *J. Phys. Cond. Matter.* 2010, 22, 175008.
- [13] M. Lazzeri, A. Vittadini et A. Selloni, *Phys. Rev. B* 2001. 63, 155409.
- [14] C. Arrouvel, M. Digne, M. Breysse, H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal.* 2004, 222, 152.
- [15] A. Barnard et S. Zapol, *Phys. Rev. B* 2004, 70, 235403.
- [16] M. Calatayud, B. Mguig, C. Minot, *Theo. Chem, Acc*, 2005, 114, 29.
- [17] M. Calatayud et C. Minot, *Surf. Sci.* 2004, 552, 169.
- [18] H.S. Sheu, J.F. Lee, S.G. Shyu, W.W. Chou, J.R. Chang, *J. Catal.* 2009, 266, 15.
- [19] C.H. Hu, C. Chizallet, C. Mager-Maury, M. Corral-Valero, P. Sautet, H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal*, 2010, 274, 99.
- [20] P. Murugan, V. Kumar, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B.* 2006, 73, 075401.
- [21] P. Chou et A. Vannice, *J. Catal.* 1987, 104, 17.
- [22] T. Mineva, V. Alexiev, C. Lacaze-Dufaure, E. Sicilia, C. Mijoule, N. Russo, *TheoChem*, 2009, 903, 59.
- [23] M. Moseler, H. Häkkinen, R. N. Barnett, U. Landman. *Phys. Rev. Lett*, 2001. 86, 2545.
- [24] P. Liu, *J. Phys. Chem. C.*, 2012, 116, 25337.
- [25] L. Thiên-Nga et A.T. Paxton, *Phys. Rev. B*, 1998. 58, 13233.
- [26] A.C. Reber, et S.N. Khanna, *J. Phys. Chem. C.*, 2014, 118, 20306.
- [27] S.V. Ong, et S.N. Khanna, *J. Phys. Chem. C.*, 2012, 116, 3105.



# Chapitre V. Les mécanismes de l'adsorption de $C_2H_{2n}$ sur Pd

---

## Sommaire

<b>I. Introduction.....</b>	<b>76</b>
<b>II. Les mécanismes de l'adsorption de <math>C_2H_{2n}</math>.....</b>	<b>76</b>
II.1. Adsorption sur la surface plane Pd(111) .....	76
II.2. Etude de l'effet de la taille .....	78
II.3. Etude de l'effet de la forme .....	80
II.4. Etude de l'effet du magnétisme .....	82
II.5. Etude de l'effet du support.....	83
<b>III. A la quête d'une meilleure sélectivité : effet des additifs.....</b>	<b>85</b>
III .1. Nanoparticules de $Pd_{13}$ .....	86
III.2. Modèle de surface plane .....	87
<b>IV. Conclusion .....</b>	<b>89</b>

## I. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des mécanismes élémentaires de l'adsorption de  $C_2H_{2n}$  ( $n = 1, 2$ ) sur le palladium. Ainsi, l'impact de certains facteurs tels que la taille du modèle considéré (de la nanoparticule à la surface semi-infinie), sa morphologie, l'effet du spin et finalement l'effet de l'ajout d'additifs de type métaux de transition (MT) sont soigneusement analysés. Cette analyse préliminaire nous permettra de prédire les catalyseurs optimaux qui seront sélectionnés pour l'étude de la réaction d'hydrogénation sélective des alcènes (chapitre VI). En effet, le catalyseur idéal pour cette réaction d'hydrogénation doit être à la fois actif, et donc adsorbe bien l'acétylène  $C_2H_2$ , et être sélectif de manière à favoriser la désorption de l'éthylène  $C_2H_4$  avant son hydrogénation en éthane  $C_2H_6$ .

Les mécanismes de l'adsorption des hydrocarbures ont été largement étudiés dans la littérature sur différents métaux et très particulièrement sur le palladium [1, 2]. De point de vue théorique, si la majorité des études s'est focalisée sur les surfaces planes de Pd et d'autres métaux, très peu d'études ont concerné l'état nanométrique et encore moins la comparaison entre les deux modèles, c'est-à-dire sous forme de surfaces planes et sous forme de clusters. Ainsi, notre démarche consiste à étudier les modes d'adsorption de ces molécules  $C_2H_{2n}$  ( $n = 1, 2$ ) et à comparer le pouvoir adsorbant des différents modèles de Pd (surface, nanoparticule en phase gaz et nanoparticules supportées) et de Pd avec additifs (surface et nanoparticules).

## II. Les mécanismes de l'adsorption de $C_2H_{2n}$

### II.1. Adsorption sur la surface plane Pd(111)

Les mécanismes de l'adsorption de  $C_2H_{2n}$  ont été initialement étudiés en utilisant le modèle d'une surface semi-infinie de Pd(111). Pour créer la surface, nous avons commencé par l'optimisation d'un volume de Pd dans une maille cubique à faces centrées avec une grille de points  $k 11 \times 11 \times 11$ . La surface (111) a été modélisée par un 'slab' d'une cellule unitaire de  $3 \times 3$  selon les axes X et Y formé de 5 couches. Les deux couches inférieures ont été contraintes aux paramètres du volume alors que les trois couches supérieures (dont la première couche interagissant directement avec le gaz) ont été relaxées. La grille de point K utilisée pour la surface est de  $3 \times 3 \times 1$ .

La figure V.1 et le tableau V.1 ci-après illustrent et rapportent les différents sites préférentiels ainsi que les énergies d'adsorption calculées pour  $C_2H_2$  et  $C_2H_4$  sur la surface plane de Pd(111).

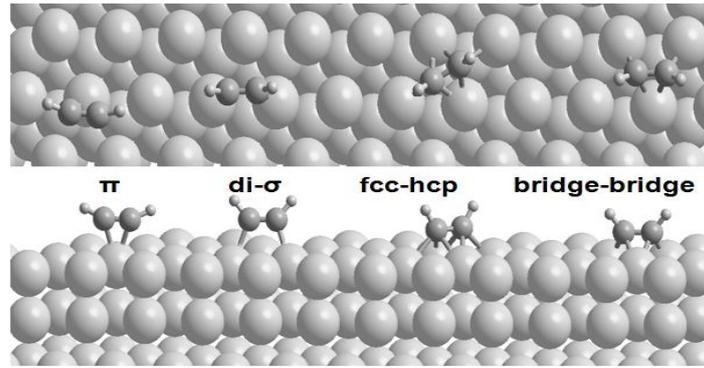


Figure V.1. Modes d'adsorption possibles de  $C_2H_{2n}$  sur la surface Pd(111). Vue de profil (en haut) et vu d'en haut (en bas). Ici à titre d'exemple l'adsorption de  $C_2H_2$ .

Modes d'adsorption	$E_{\text{ads}}(C_2H_2)$ [eV]	$E_{\text{ads}}(C_2H_4)$ [eV]
$\pi$	-0.73	-0.75
$di-\sigma$	-1.49	-0,86
$Fcc-hcp$	-1.87	---
$Bridge-bridge$	-2.00	---

Tableau V.1. Energies d'adsorption (en eV) de  $C_2H_2$  et  $C_2H_4$  sur la surface Pd(111).

Quatre types ou modes d'adsorption ont été considérés : le mode  $\pi$  où la molécule  $C_2H_{2n}$  est reliée avec un seul atome de Pd, le mode  $di-\sigma$  où les deux atomes de carbone interagissent avec deux atomes de Pd voisins et deux modes au-dessus des sites ternaires où dans l'un, la molécule est adsorbée parallèlement aux deux sites cfc et hcp et dans l'autre (appelé ici mode bridge-bridge) la molécule est adsorbée au-dessus du site cfc.

Comme le montrent les énergies d'adsorption (Tableau V.1), la molécule  $C_2H_2$  s'adsorbe préférentiellement sur les sites ternaires avec une légère préférence pour le site "bridge-bridge" ( $E_{\text{ads}} = -2.00$  eV) par rapport au site "fcc-hcp" ( $E_{\text{ads}} = -1.87$  eV). Les modes  $di-\sigma$  et  $\pi$  sont nettement moins favorables. En contraste, la molécule  $C_2H_4$ , ne se stabilise jamais sur les sites ternaires. Les énergies d'adsorption calculées sont plus de deux fois moins importantes que celles de l'acétylène sur les sites ternaires et montrent une adsorption préférentielle selon le mode  $di-\sigma$  avec  $E_{\text{ads}} = -0.86$  eV. L'adsorption selon le mode  $\pi$  avec  $E_{\text{ads}} = -0.75$  eV reste compétitive. Ces résultats concordent parfaitement avec les données de la littérature [3-5].

Par rapport à nos résultats Sheth *et al.* [4] ont obtenu une énergie d'adsorption plus faible de 0,15 eV pour le  $C_2H_2$ . Dans cette étude, les calculs ont été faits en utilisant la fonctionnelle PW91. Sur la surface Pd(100), Bernardo *et al.* [6] ont montré que la molécule  $C_2H_4$  s'adsorbe sous le mode  $di-\sigma$ , avec une énergie d'adsorption plus favorable de 0,5 eV que le mode  $\pi$ . J.

Gates *et al.* [7, 8] ont montré expérimentalement que lors de l'adsorption, l'acétylène est lié à trois atomes de la surface (mode ternaire), le degré de déformation de la molécule d'éthylène (relativement à sa géométrie en phase gazeuse) est important sur la surface Pd(111). Ces auteurs ont aussi rapporté que l'éthylène est plus fortement lié et déformé sur Ni (111) et Pt (111) que sur Pd (111).

## II.2. Etude de l'effet de la taille

Afin d'étudier l'effet de la taille de la surface de Pd sur l'adsorption des molécules  $C_2H_2$  et  $C_2H_4$  nous avons considéré trois types de systèmes : La nanoparticule de 13 atomes  $Pd_{13}$  dans sa structure icosaédrique (voir chapitre III), une nanoparticule de 55 atomes et la surface semi-infinie de Pd(111) que nous avons présentée dans le paragraphe précédent. La nanoparticule de  $Pd_{55}$  est de forme icosaédrique et a l'avantage de présenter des faces compactes (111) qui peuvent être directement comparées à la surface plane de Pd(111). Par ailleurs, pour cette taille l'icosaèdre est l'une des structures les plus stables trouvées expérimentalement et par le calcul car elle possède la plus grande symétrie des groupes ponctuels [9].

La figure V.2, illustre l'échelle de tailles considérées (allant de 0,6 nm jusqu'à la surface semi-infinie) ainsi que les modes d'adsorption les plus stables pour  $C_2H_2$  et  $C_2H_4$ .

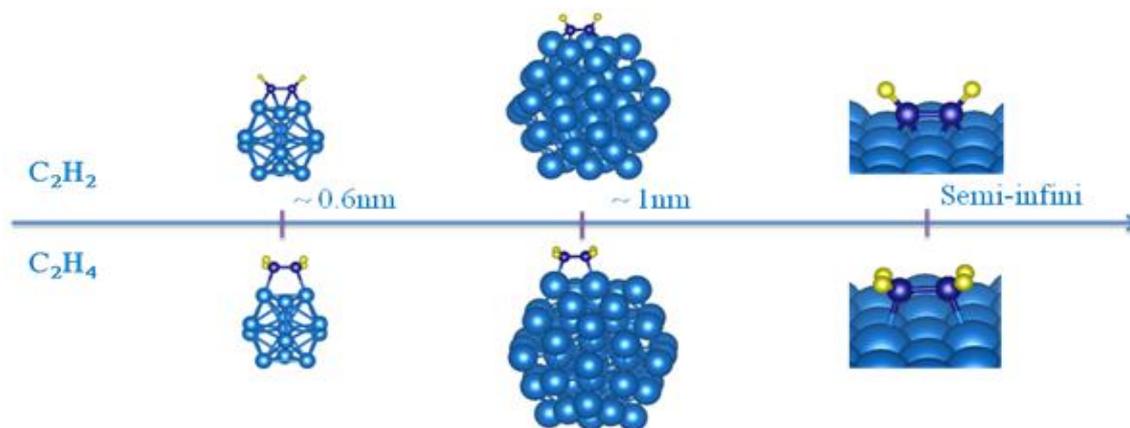


Figure V.2. Représentation des systèmes de Pd et structures stables de l'adsorption de  $C_2H_2$  et  $C_2H_4$ .

L'optimisation géométrique de l'interaction de  $C_2H_2$  et  $C_2H_4$  sur ces trois modèles de surface de Pd montre que l'effet de la taille est quasiment nul sur le mode préférentiel de l'adsorption. Ainsi, le mode préférentiel de l'éthylène est toujours le di- $\sigma$  quelle que soit la surface de Pd considérée. L'acétylène quant à lui, s'adsorbe toujours sur les sites ternaires mais préfère le mode quaternaire fcc-hcp pour  $Pd_{55}$  et le mode bridge-bridge pour le cas de  $Pd_{13}$  et Pd(111).

Du point de vue des liaisons interatomiques et d'une manière générale, l'interaction principale avec la surface métallique se fait par les électrons dans la liaison C-C, ce qui provoque un allongement de la liaison carbone-carbone (comparée à la phase gaz), accompagné par une flexion des atomes d'hydrogène par rapport au plan C-C. A l'aide de la technique STM, Dunphy *et al.* [10] ont montré que sur Pd (111), le C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> s'adsorbe sur un site de 3 atomes de Pd, tandis que C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> s'adsorbe sur un site di-σ.

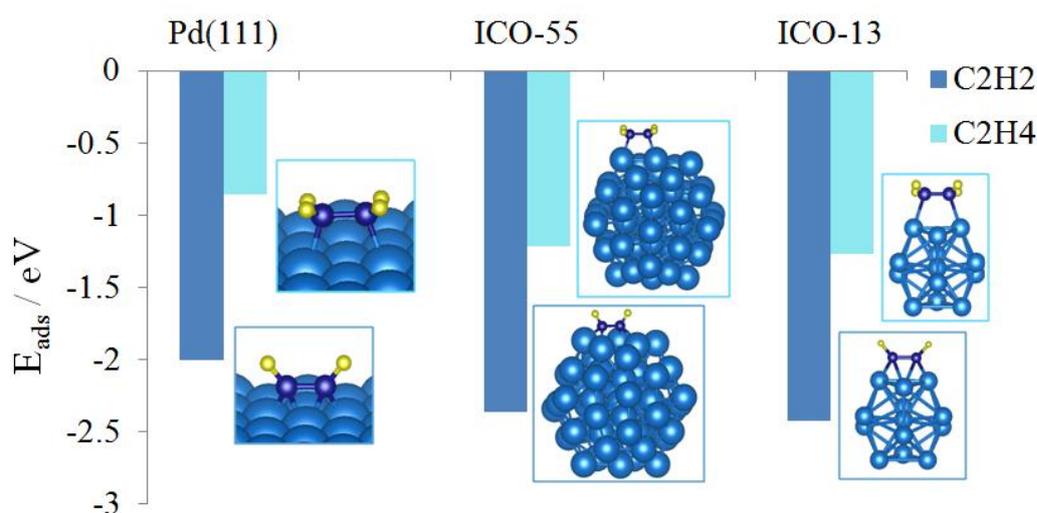
De la même manière que sur une surface Pd(100), C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> s'adsorbe sur un site de quatre atomes de Pd sur la nanoparticule Pd<sub>55</sub>. Son énergie d'adsorption dans cette configuration est plus élevée que celle trouvée sur Pd (111). Le mode d'adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> di-σ est le même pour tous les systèmes. Là encore, l'adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> est plus forte sur les nanoparticules (Pd<sub>13</sub> et Pd<sub>55</sub>) que sur la surface (111). Le tableau suivant présente les résultats obtenus lors de l'optimisation des géométries de l'acétylène et de l'éthylène adsorbés sur les différents systèmes.

	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
	d <sub>C-C</sub> [Å]	d <sub>C-Pd</sub> [Å]	d <sub>C-C</sub> [Å]	d <sub>C-Pd</sub> [Å]
Gaz	1,208 (1,203±0,003)	---	1,333 (1,337±0,003)	---
Pd <sub>13</sub>	1,364	2,079	1,443	2,086
Pd <sub>55</sub>	1,402	2,064	1,442	2,106
Pd(111)	1,371	2,063	1,447	2.124

Tableau V.2. Etude géométrique (distances en Å) de l'adsorption C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sur les nanoparticules ICO-Pd<sub>13</sub> et ICO-Pd<sub>55</sub> libres ainsi que sur la surface Pd(111). Les valeurs expérimentales sont représentées entre parenthèses [11].

Dans notre calcul, la molécule C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en interaction avec la surface Pd(111), comme avec la nanoparticule ICO-Pd<sub>13</sub>, s'adsorbe avec une longueur de la liaison C – C (1,365 Å) plus courte que celle trouvée sur Pd<sub>55</sub> (1,402 Å). Le mode d'adsorption est le bridge-bridge. Il faut noter toutefois, que toute proportion gardée, cet allongement n'est que de 0,04 Å, ce qui est dans la barre d'erreur de la DFT. Sur Pd<sub>13</sub>, la longueur de la liaison C – Pd est de 0,015 Å plus élevée que celle trouvée sur Pd<sub>55</sub> et Pd(111). Pour C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> qui s'adsorbe en mode di-σ, la longueur de la liaison C – C est la même dans tous les systèmes. La liaison C – Pd quant à elle, est plus longue sur Pd(111) que sur Pd<sub>13</sub> et Pd<sub>55</sub> de respectivement 0,038 et 0,018 Å.

Dans le graphe V.1, les énergies d'adsorption calculées pour les trois types de la surface de Pd sont rapportées et comparées. Comme attendu, l'adsorption sur les nano-clusters se révèle plus énergétique que sur la surface plane, ce qui est dû à la forte réactivité des atomes sous-coordonnés présents sur la surface des nanoparticules. En effet, il est connu que d'une manière générale, les nanoparticules présentent un grand nombre d'atomes sous coordonnés "les atomes au sommet et sur les arêtes" et donc une localisation de charge plus importante. Ainsi, nos résultats montrent que plus la taille du cluster diminue, plus l'énergie d'adsorption augmente. Pour  $C_2H_2$ , elle varie de -2.00 eV pour la surface (111) à -2,36 eV pour  $Pd_{55}$  et -2,42 eV pour  $Pd_{13}$ . Pour  $C_2H_4$ , les énergies d'adsorption sont beaucoup moins exothermiques et varient de -0,86 eV pour la surface Pd(111) à -1,22 eV pour  $Pd_{55}$  et -1,27 eV pour  $Pd_{13}$ .



Graphe V.1. Evolution de l'énergie d'adsorption de  $C_2H_2$  et  $C_2H_4$  selon le modèle de la surface considérée.

De manière générale, si on calcule la différence entre les énergies d'adsorption de l'acétylène et de l'éthylène, on obtient la même valeur pour chaque système où  $\Delta E_{ads} = E_{ads}(C_2H_2) - E_{ads}(C_2H_4) = 1,14$  eV. Ainsi, l'effet de la taille ne semble pas affecter énormément les mécanismes d'adsorption du réactant  $C_2H_2$  et du produit  $C_2H_4$  de la réaction d'hydrogénation sélective.

### II.3. Etude de l'effet de la forme

Dans cette partie, nous analysons un autre facteur que celui de la taille, il s'agit de l'effet de la forme. En effet, dans les derniers chapitres, nous avons montré comment la morphologie de la nanoparticule  $Pd_{13}$  en bicouche se révélait plus favorable que celle icosaoédrique pour la phase gaz ainsi que pour la phase supportée. Nous avons ainsi, analysé l'adsorption de nos deux molécules en comparant deux modèles distincts de  $Pd_{13}$ , la forme NBP ouverte et la forme

ICO plus compacte. Sur la figure V.3, sont représentées les structures du minimum d'énergies des molécules  $C_2H_{2n}$  ( $n=1,2$ ) adsorbées sur les deux formes de  $Pd_{13}$ .

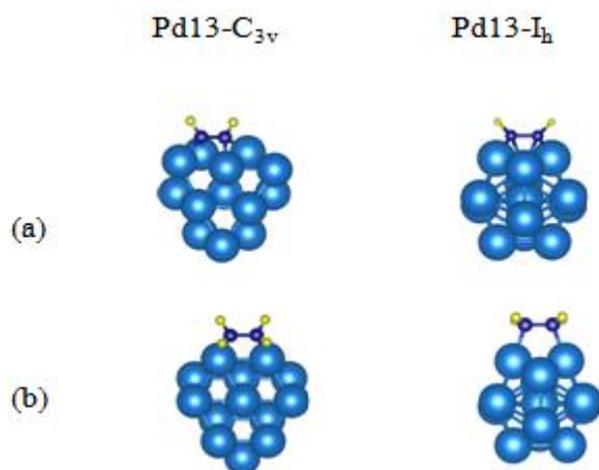


Figure V.3. Sites d'adsorption favorable sur  $Pd_{13}$  NBP et ICO. (a) adsorption de  $C_2H_2$  en mode quaternaire et ternaire (b) adsorption de  $C_2H_4$  en mode di- $\sigma$ .

Comme l'illustre la figure ci-dessus, la forme influence seulement le mode d'adsorption de la molécule  $C_2H_2$  et non celui  $C_2H_4$ . Ainsi, l'adsorption de l'acétylène sur la structure NBP se fait selon un mode quaternaire contrairement au mode ternaire trouvé pour  $Pd_{13}$ -ICO. Dans ce mode chaque atome de carbone fait une liaison avec deux Pd de la surface (2 Pd de la face avec 6 atomes et 2 autres de la face formée de 7 atomes). Rappelons que ce premier mode a été aussi trouvé sur la nanoparticule  $Pd_{55}$ . L'adsorption de  $C_2H_4$  s'effectue toujours selon le mode di- $\sigma$ .

Lors de l'adsorption entre les deux facettes formant l'isomère NBP (les facettes de six et de sept atomes),  $C_2H_2$  entraîne une déformation du cluster, alors que nous n'observons aucune déformation lorsque  $C_2H_2$  est adsorbé sur l'une des deux facettes.

	Adsorption de $C_2H_2$			Adsorption de $C_2H_4$			$\Delta E_{ads}$
	$C \equiv C$	C - Pd	$E_{ads}$ (eV)	$C = C$	C - Pd	$E_{ads}$ (eV)	
$Pd_{13}$ -C <sub>3v</sub>	1,41	2,01	<b>-2,38</b>	1,43	2,10	<b>-1,40</b>	-0,98
$Pd_{13}$ -I <sub>h</sub>	1,36	2,075	<b>-2,42</b>	1,44	2,09	<b>-1,27</b>	-1,15

Tableau V.3. Etudes géométrique (distances en Å) et énergétique (eV) de l'adsorption de  $C_2H_2$  et  $C_2H_4$  sur la nanoparticule  $Pd_{13}$  libre NBP et ICO ainsi que la différence d'énergie d'adsorption,  $\Delta E_{ads} = E_{ads}(C_2H_2) - E_{ads}(C_2H_4)$ .

Dans le tableau V.3, sont rapportées les valeurs géométriques et énergétiques de l'adsorption de  $C_2H_2$  et  $C_2H_4$  sur  $Pd_{13}$  ICO et NBP. Sur NBP, la longueur C – C de la molécule  $C_2H_2$  adsorbée (sur un site quaternaire) est de 0,05 Å plus élevée que sur ICO (mode ternaire). Pour un mode di- $\sigma$ , les longueurs des liaisons C – Pd de  $C_2H_4$  s'allongent plus que celles de  $C_2H_2$  sur NBP et ICO, respectivement, de 0,09 et 0,015 Å. Du point de vue énergétique, la molécule de  $C_2H_2$  s'adsorbe avec une légère préférence de 0,04 eV sur la structure compacte  $Pd_{13}$ -ICO. L'éthylène quant à lui préfère la forme ouverte  $Pd_{13}$  NBP où l'énergie d'adsorption est plus grande de 0,13 eV par rapport à la structure compacte. On voit ainsi, que la structure compacte présente l'avantage d'une meilleure stabilisation de  $C_2H_2$  tout en retenant moins le  $C_2H_4$ .

#### II.4. Etude de l'effet du magnétisme

Afin d'évaluer l'effet du moment magnétique du cluster  $Pd_{13}$  sur les molécules adsorbées ( $C_2H_2$  et  $C_2H_4$ ), et inversement i.e. l'effet de l'adsorption des molécules de gaz sur l'état magnétique des  $Pd_{13}$ , nous avons calculé l'évolution de l'énergie d'adsorption en fonction de l'état de spin. Les structures initialement sélectionnées correspondent à celles identifiées pour  $Pd_{13}$ -ICO et  $Pd_{13}$ -NBP calculées dans l'état singulet ( $S=0$ ) et qui ont été analysées dans le paragraphe précédent. Notons que le magnétisme n'a d'impact ni sur la géométrie ni sur le mode d'adsorption des systèmes que nous avons analysé précédemment.

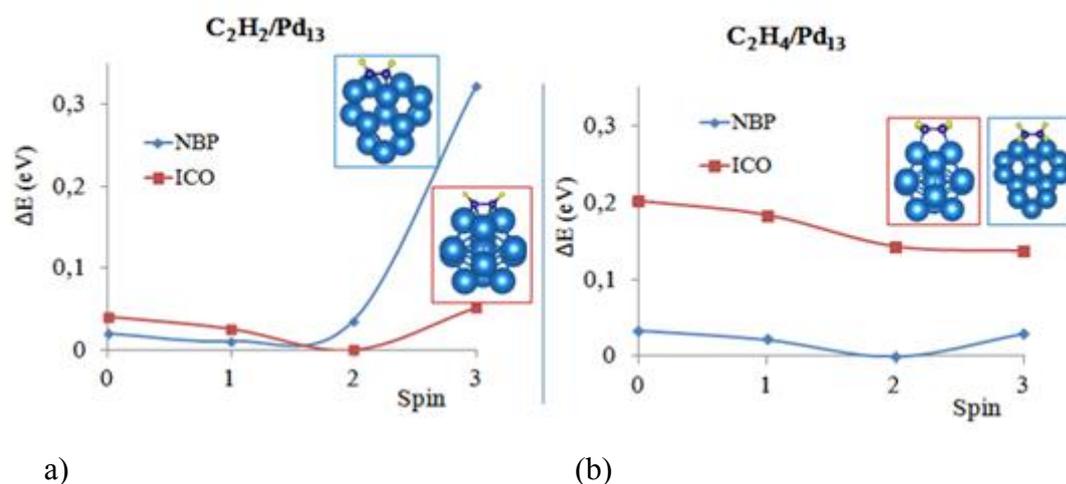


Figure V.4. Evolution des systèmes  $C_2H_2$  (a) et  $C_2H_4$  (b) adsorbés sur les isomères NBP et ICO de  $Pd_{13}$  en fonction du spin

La figure V.4 représente l'évolution de la stabilité relative (calculée par rapport à l'énergie d'adsorption la plus stable) calculée pour les systèmes  $C_2H_2$  sur  $Pd_{13}$ -ICO et NBP en fonction de l'état de spin. Rappelons qu'avant adsorption de molécules de gaz, la structure NBP

présentait une stabilité élevée, de l'ordre de 0,13 eV par rapport à l'isomère compact ICO (chapitre III). En présence de  $C_2H_2$ , et dans l'état de spin nul, l'isomère NBP est plus stable que l'isomère ICO de 20 meV. Cette stabilité est légèrement inversée quand le système se trouve dans l'état de spin quintet ( $S = 2$ ), avec une énergie relative égale à 11 meV. En revanche, l'interaction avec l'éthylène ne modifie pas la stabilité relative entre NBP et ICO (Figure V.4 (b)). Cela est dû à l'écart élevé des énergies lors de l'adsorption de  $C_2H_4$  sur ICO et NBP. Pour les deux configurations favorables, ICO- $C_2H_2$  et NBP- $C_2H_4$  (ainsi que NBP libre), nos calculs prédisent que l'état quintet se présente toujours comme un état fondamental. Devant les faibles énergies relatives, les états voisins (triplet et septet) restent aussi en compétition avec l'état quintet.

## II.5. Etude de l'effet du support

Dans le chapitre IV, nous avons analysé l'interaction d'une nanoparticule de 13 atomes sur la surface  $TiO_2(100)$  et nous avons montré que la forme NPB s'y adsorbe fortement *via* la face formée de 7 atomes. Afin d'analyser l'effet du support sur les mécanismes d'adsorption des deux molécules de gaz  $C_2H_2$  et  $C_2H_4$ , nous analysons ci-dessous les différences entre l'adsorption sur  $Pd_{13}$ -NBP en phase gaz et en phase supportée.

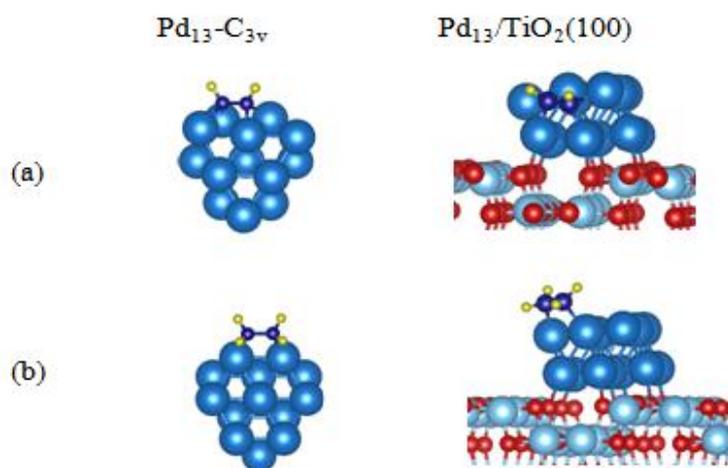


Figure V.5. Sites d'adsorption favorable pour  $Pd_{13}$ -NBP en phase gaz et en phase supportée sur l'anatase (100). (a) adsorption de  $C_2H_2$ , (b) adsorption de  $C_2H_4$ .

La figure V.5, illustre les structures adsorbées de  $C_2H_2$  et  $C_2H_4$  sur la nanoparticule  $Pd_{13}$ -NBP libre et supportée. Dans le Tableau V.4, sont rapportées les valeurs géométriques et énergétiques des systèmes en comparaison.

	Adsorption de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>			Adsorption de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>			$\Delta E_{\text{ads}}$
	C $\equiv$ C	C - Pd	E <sub>ads</sub> (eV)	C = C	C - Pd	E <sub>ads</sub> (eV)	
Pd <sub>13</sub>	1,407	1,990-2,024	<b>-2,38</b>	1,435	2,099	<b>-1,40</b>	-0,98
Pd <sub>13</sub> /TiO <sub>2</sub>	1,408	1,985-2,044	<b>-2,45</b>	1,477	2,100	<b>-1,21</b>	-1,24

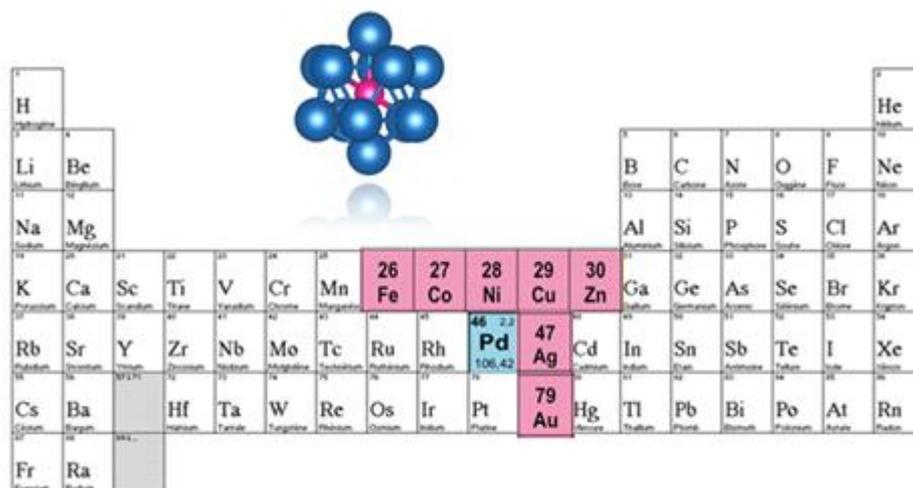
Tableau V.4. Valeurs géométriques (distances en Å) et énergétiques (énergie d'adsorption en eV) de l'adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sur la nanoparticule Pd<sub>13</sub> NBP libre et supportée.

Avant d'analyser les structures supportées, rappelons que dans le cas de la nanoparticule libre Pd<sub>13</sub>-NBP, le C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> s'adsorbe préférentiellement sur le site quaternaire, où ce mode est plus stable de respectivement 0,38 eV, 0,6 eV et 1,21 eV par rapport aux modes ternaires, di- $\sigma$  et  $\pi$ . Le même comportement a été retrouvé sur la nanoparticule NBP supportée, où le mode quaternaire reste toujours le mode préféré pour C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, avec un écart énergétique respectif de 0,6 eV, 0,64 eV et 1,28 eV par rapport aux modes ternaires, di- $\sigma$  et  $\pi$ . Localisé sur le même site d'adsorption, la longueur de la liaison C – C de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ne présente aucun changement sur le cluster isolé ou supporté. Contrairement au cas du cluster isolé, le support intervient pour empêcher la déformation locale causée par l'adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. La liaison C – C de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> adsorbé sur Pd<sub>13</sub> ne subit qu'une légère contraction de 0,04 Å en présence du support oxyde.

Du point de vue énergétique, la surface TiO<sub>2</sub> semble intervenir pour mieux stabiliser le C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> sur le cluster NBP. Elle déstabilise par contre la molécule C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Ainsi, avec une énergie d'adsorption de 0,19 eV plus faible qu'en phase gaz de Pd<sub>13</sub>, l'éthylène devrait se désorber plus facilement sur le cluster supporté. Avec une adsorption élevée de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ainsi qu'un rapport énergétique " $\Delta E_{\text{ads}}$ " important (1,24 eV) par rapport au cluster libre, le support oxyde TiO<sub>2</sub> pourrait jouer le rôle d'un promoteur pour la nanoparticule de Pd vis-à-vis de l'adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Ceci s'explique par la forte interaction entre le métal et la surface gouvernée par un transfert de charge significatif [12] qui permet de réduire la force d'adsorption et donc d'augmenter la sélectivité envers l'éthylène. Ceci est en bon accord avec les résultats de Yanan Li *et al.* [13], qui ont montré qu'à basse température la désorption de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> peut être attribuée à la forte interaction entre les particules du Pd et la surface TiO<sub>2</sub>, qui affaiblit l'interaction entre l'éthylène et les particules du Pd [14].

### III. A la quête d'une meilleure sélectivité : effet des additifs

Malgré les dizaines d'études consacrées à l'optimisation des catalyseurs de Pd pour l'hydrogénation des alcènes, la problématique de la sélectivité limitée du Pd reste une question ouverte. En général, l'Argent est l'additif couramment utilisé pour l'amélioration de la sélectivité du Pd tout en favorisant la durée de vie des catalyseurs de Pd [15-18]. En effet, l'Ag permet d'empêcher la migration de l'hydrogène dans les sub-surfaces. Sur une surface de Pd, l'Ag permet de diminuer les énergies de liaison de l'éthylène, l'acétylène et des intermédiaires réactionnels [19]. Malheureusement, les catalyseurs qui contiennent de l'argent s'avèrent moins actifs que les catalyseurs de Pd pur. En effet, l'Ag interagit faiblement avec  $H_2$  [20] et en conséquence, les particules d'Ag pur se trouvent inertes vis-à-vis de l'adsorption et la dissociation de  $H_2$ . Ainsi, plus le nombre de particules d'Ag dans les catalyseurs de Pd augmente, plus la réactivité diminue. Pour cette raison, les recherches du promoteur/additif idéal pour l'amélioration de la sélectivité du Pd continuent et notre travail en fait partie. Dans ce qui suit nous analysons l'effet de plusieurs types d'additifs sur les mécanismes de l'adsorption des molécules  $C_2H_2$  et  $C_2H_4$  en considérant deux types de modèles de la surface de Pd : les surfaces planes et les nanoparticules  $Pd_{13}$  (Figure V.6).



1																	18			
1	H																	He		
2	Li	Be													B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	46 Pd	47 Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
6	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	79 Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
7	Fr	Ra																		

Figure V.6. Illustration de notre recherche du meilleur promoteur pour la réaction d'hydrogénation sélective.  $Pd_{12}M$  (M = les métaux de transitions du tableau de Mendeleïev colorés en rose)

### III .1. Nanoparticules de Pd<sub>13</sub>

Nous nous intéressons en premier lieu à l'étude de l'effet de l'additif sur les mécanismes d'adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>2n</sub> (n = 1,2). L'additif est un atome des métaux de transition (Au, Ag, Cu, Zn, Co, Fe, Ni). Le choix de ces métaux repose uniquement sur les prérogatives expérimentales qui concernent la facilité de stabiliser ces bimétalliques dans les monolithe TiO<sub>2</sub> utilisés. Pour modéliser nos systèmes, nous avons considéré deux formes de nanoparticules différentes, la forme ICO et la forme NBP. Dans Pd<sub>13</sub>-ICO, nous avons placé l'additif au cœur de la nanoparticule. Dans le cas de la NBP, l'additif a été initialement placé au centre de la face avec 7 atomes. Les résultats de l'optimisation de l'énergie montrent qu'avant l'adsorption de molécules de gaz, les additifs modifient faiblement la géométrie de la nanoparticule. En revanche, après l'adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, la forme en bicouche subit une énorme déformation, perd ses propriétés de départ et tend à se compacter, ressemblant ainsi à la structure compacte (voir figure V.7). Ce changement morphologique de la forme NBP influence par ailleurs le mode d'adsorption de la molécule de gaz.

En effet, dans les systèmes bimétalliques, le métal le plus cohésif est celui qui préfère occuper les sites du cœur alors que les métaux ayant une énergie de surface plus faible que le Pd, tel que l'Au, l'Ag et le Cu tendent à occuper la surface [21].

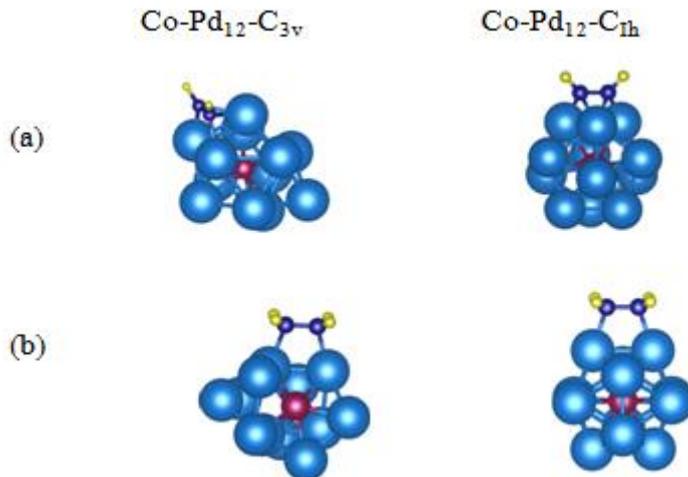


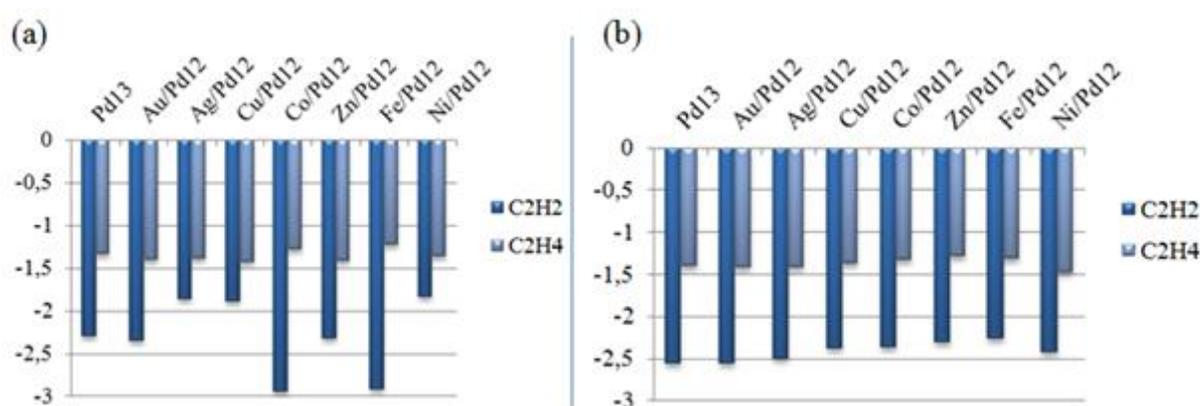
Figure V.7. Illustration de la déformation de la structure NBP vers une structure plus compacte suite à l'adsorption de molécule de gaz. Cas du PdM avec M=Co

Dans les graphes V.II (a) et (b) sont rapportées les énergies d'adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> calculées sur Pd<sub>12</sub>M -ICO et -NBP.

De manière qualitative, la sélection du meilleur promoteur peut être basée sur une bonne adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en premier lieu et le rapport d'adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> en second lieu  $\{\Delta E_{\text{ads}} [\text{eV}], \Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{ads}}(\text{C}_2\text{H}_4) - E_{\text{ads}}(\text{C}_2\text{H}_2)\}$ . Dans le cas de l'isomère compact ICO (graphe V.2 (b)), les rapports d'adsorption pour les différents métaux sélectionnés présentent

les mêmes tendances énergétiques. En plus, bien que la variation soit légère, les énergies d'adsorption de  $C_2H_2$  semblent diminuer en présence d'additif. Ce qui veut dire que le système bimétallique est moins actif que le système pur. Pour le cas de la nanoparticule  $Pd_{12}M$ -NBP (Grphe V.2 (a)) en revanche, Les énergies d'adsorption de  $C_2H_2$  et  $C_2H_4$  ainsi que les rapports d'adsorption varient beaucoup. Ainsi, le Co et le Fe présentent des énergies d'adsorption beaucoup plus élevées que dans le cas du Pd pur, soit de  $-2,95$  eV pour  $Pd_{12}Co$  et de  $-2,92$  eV pour  $Pd_{12}Fe$ . Les rapports énergétiques pour Co et Fe sont respectivement de 1,67 et 1,69 eV. Ainsi, bien que le Fe présente une sélectivité de même ordre que celle du Co, ce dernier semble avoir un effet légèrement plus favorable sur l'adsorption de  $C_2H_2$ .

Ces résultats peuvent être liés à une ré-hybridation des orbitales, peut-être plus significative que le transfert de charge, entre les deux métaux [22]. L'addition du cobalt mènerait donc à des fluctuations au niveau des propriétés physico-chimiques du cluster et donc sur les propriétés catalytiques.



Grphe V.2. Evolution de l'énergie d'adsorption de  $C_2H_2$  et  $C_2H_4$  sur (a)  $Pd_{12}M$ -NBP et (b)  $Pd_{12}M$ -ICO.

### III.2. Modèle de surface plane

Afin d'évaluer l'effet des additifs considérés sur la surface de Pd(111), nous avons, de la même manière que précédemment, calculé les énergies d'adsorption des molécules de  $C_2H_2$  et  $C_2H_4$  sur les surfaces M-Pd(111) avec  $M = (Au, Ag, Cu, Zn, Co, Fe, Ni)$ .

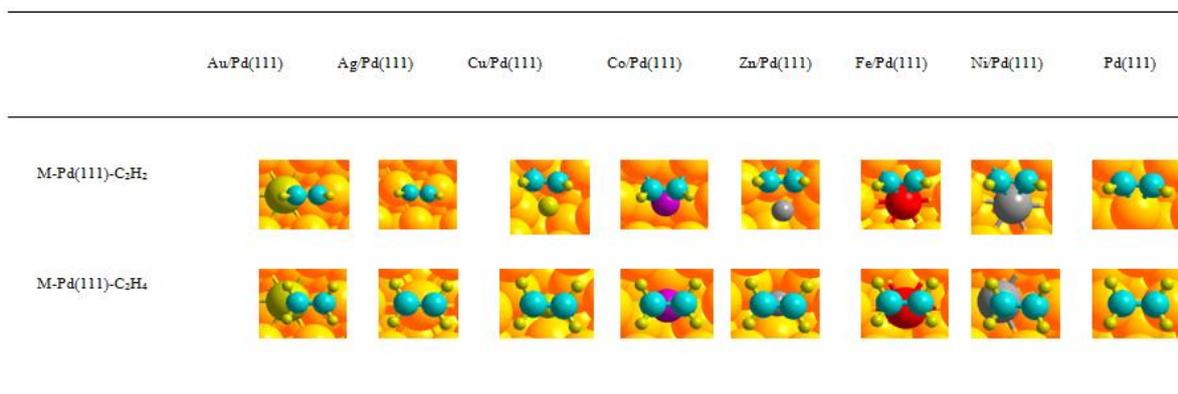
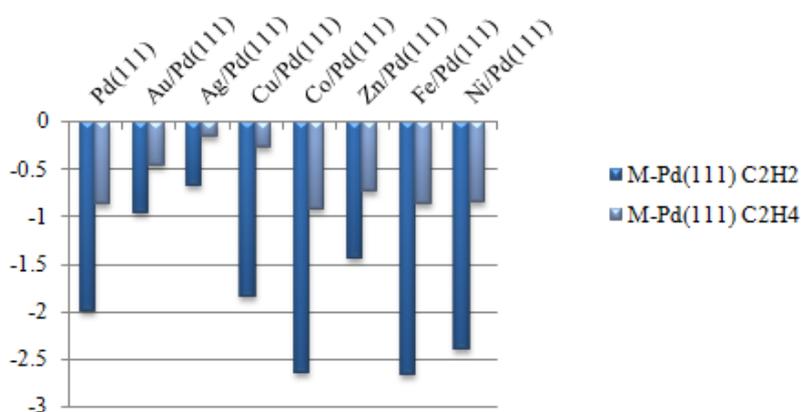


Figure V.8. Adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sur les surfaces bimétalliques M-Pd(111).

Nous présentons dans la figure V.8, les configurations les plus stables de C<sub>2</sub>H<sub>2n</sub> adsorbées sur M-Pd(111). Concernant l'adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, le mode ternaire est le mode le plus favorable pour tous les additifs sauf dans les cas de l' Au et l' Ag qui préfèrent le mode di-σ. Le prolongement de la liaison C – C suit l'ordre suivant Co > Ni > Fe > Cu > Zn > Pd > Au > Ag. La faible prolongation de la liaison C – C sur les additifs Ag et Au est expliquée par la faible interaction avec C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (mode di-σ). On trouve ainsi, 1,3 Å pour l' Ag et 1,32 Å pour l' Au devant 1,4 Å pour le Co. Ces élongations influencent l'adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, qui est dans l'ordre suivant Ag > Au > Zn > Cu > Pd > Ni > Fe ≡ Co. Étant donné que l' Ag et l' Au sont des atomes nobles leur position préférée (à cause de leur faible énergie de surface) est en surface. Nørskov *et al.* [23, 24] ont observé que l'effet principal de l' Ag était de réduire l'énergie de liaison de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sur la surface.

Le graphe V.3, rapporte l'évolution des énergies d'adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> en fonction du système M-Pd(111).



Graphe V.3. Diagramme des énergies d'adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sur les surfaces M-Pd(111).

Les résultats montrent que comme pour le cas de la nanoparticule Pd<sub>12</sub>M-NBP, le C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> s'adsorbe fortement sur les surfaces contenant du Co et du Fe. La molécule de gaz est en interaction directe avec les promoteurs Co et Fe et s'adsorbe avec E<sub>ads</sub> = -2,65 eV et -2,66 eV respectivement. Les rapports d'adsorption entre C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sont aussi élevés pour ces deux additifs (ΔE<sub>ads</sub> (Co) = 1,72 eV, ΔE<sub>ads</sub> (Fe) = 1,79 eV) où l'éthylène est faiblement adsorbé. Avec une adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> plus faible que celle sur Co et Fe, ces derniers sont de bons candidats pour la réaction d'hydrogénation sélective de l'acétylène. On note le cas du Nickel qui est aussi intéressant avec E<sub>ads</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) = -2,39 eV et un rapport d'adsorption important ΔE<sub>ads</sub> (Ni) = 1,55 eV.

L'adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> est réalisée par le mode π pour Ag, Cu, Co, Zn et Fe alors qu'en présence de Au, Ni et Pd le mode di-σ est préféré. La longueur de la liaison C – C est plus élevée avec ce dernier mode.

En présence de Cuivre, l'adsorption du réactif est de l'ordre de 1,85 eV avec un rapport d'adsorption relativement élevé (1,58 eV). A cause de sa petite taille, le cuivre permet de changer les propriétés structurales des sites d'adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, ceci favorise mieux la sélectivité. En accord avec d'autres travaux [25, 26], sur une surface plane, le cuivre assure une sélectivité élevée pour la réaction d'hydrogénation des alcynes en évitant la formation des oligomères.

## IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons analysé les mécanismes d'adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>2n</sub> sur différents modèles pouvant représenter un catalyseur de Pd. Ces modèles vont de la petite nanoparticule de 13 atomes Pd<sub>13</sub>-ICO à la surface semi-infinie, en passant par une taille intermédiaire avec 55 atomes Pd<sub>55</sub>-ICO. L'effet du support TiO<sub>2</sub> a aussi été analysé. Les résultats montrent que, de manière générale, les modes d'adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sont les mêmes soit le modèle considéré. Du point de vue énergétique, si on analyse le rapport entre les énergies d'adsorption de l'acétylène et l'éthylène, on obtient les mêmes valeurs pour chaque système où ΔE<sub>ads</sub> = (E<sub>ads</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) – E<sub>ads</sub> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) = 1,14 eV. Ainsi l'effet de la taille ne semble pas affecter énormément les mécanismes d'adsorption du réactif C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et du produit C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> de la réaction d'hydrogénation sélective. L'étude de l'effet de la forme montre que la structure compacte présente l'avantage d'une meilleure stabilisation de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> tout en retenant moins le C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Le support TiO<sub>2</sub> quant à lui, semble intervenir pour mieux stabiliser le C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> sur le cluster NBP et déstabiliser par contre la molécule C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Concernant l'effet de spin, notre étude de l'adsorption de l'acétylène et de l'éthylène sur les isomères magnétiques ICO et NBP a montré une augmentation de l'adsorption. En effet, les

états les plus stables sont ceux avec des moments magnétiques non nuls. De plus, la forte interaction de l'acétylène avec la nanoparticule de Pd provoque des changements significatifs au niveau de la structure électronique, conduisant à l'inversion de la stabilité entre les isomères magnétiques ICO et NBP.

Enfin, concernant l'effet des additifs sur les mécanismes d'adsorption de  $C_2H_2$ , notre étude basée sur la comparaison du pouvoir adsorbant des deux molécules, semble indiquer que le Cobalt et le Fer sont de bons candidats pour la réaction d'hydrogénation sélective de l'acétylène.

## Références

- [1] A. Borodzinski et G.C. Bond. Catal. Rev. Sci. Eng, 2008. 50, 379.
- [2] J. Panpranot, K. Kontapakdee, P. Praserthdam. Appl. Catal. A., 2006. 314, 128.
- [3] P. Tiruppathi, J.J. Low, A.S.Y. Chan, S.R. Bare, R. J. Meyer. Catalysis Today, 2011. 165, 106.
- [4] P.A. Sheth, M. Neurock, C.M. Smith. J. Phys. Chem. B, 2003. 107, 2009.
- [5] B. Bridier. "*Selective hydrogenation of alkynes; Catalyst design aided by molecular understanding*", 2012. ETH, Zurich.
- [6] C.G.P.M. Bernardo, J.A.N.F. Gomes. J. Mol. Struct., 2001. 542, 263.
- [7] J.A. Gates, L.L. Kesmodel. Surf. Sci., 1982. 120, 461.
- [8] A.F. Lee, V. Prabhakaran, K. Wilson. Chem. Commun., 2010, 46, 3827.
- [9] M.C. Fromen. "*Etude expérimentale et modélisation de la structure de nanoparticules magnétiques : des particules isolées aux assemblages*", 2003. INSA, Toulouse.
- [10] J.C. Dunphy, M. Rose, S. Behler, D.F. Ogletree, M. Salmeron, P. Sautet. Phys. Rev. B., 1998. 57, 12705.
- [11] H.C. Allen, E.K. Plyler. J. Am. Chem. Soc., 1958. 80, 2673.
- [12] O. Gantassi, C. Menakbi, N. Derbel, H. Guesmi, T. Mineva. J. Phys, Chem. C., 2015. 119, 3153.
- [13] Y.N. Li, B.W.L. Jang. Appl. Catal. A: Gen, 2011. 392, 173.
- [14] J.H. Kang, E.W. Shin, W.J. Kim, J.D. Park, S.H. Moon. J. Catal., 2002. 208, 310.
- [15] D.C. Huang, K.H. Chang, W.F. Pong, P.K. Tseng, K.J. Hung, W.F. Huang. Catal. Lett., 1998. 53, 155.
- [16] M.M. Johnson, D.W. Walker, G.P. Nowack. Phillips Petroleum Company: US Patent, 1983. 4, 404.
- [17] M.M. Johnson et T.P. Cheung. Phillips Petroleum Company: US Patent, 1996. 5, 585.
- [18] P. Praserthdam, B. Ngamsom, N. Bogdanchikova, S. Phatanasri, M. Pramothana. Appl. Catal. A: Gen, 2002. 230, 41.
- [19] P. A. Sheth, M. Neurock, C.M. Smith. J. Phys. Chem, B., 2005. 109, 12449.
- [20] G. Lee et E.W. Plummer. Phys. Rev. B., 1995. 51, 7250.
- [21] M. Dhifallah, A. Dhouib, S. Aldulaijan, F.D. Renzo et H. Guesmi. J. Chem. Phys., 2016. 145, 24701.
- [22] J. A. Rodriguez. "*Electronic and chemical properties of palladium in bimetallic systems: How much do we know about heteronuclear metal-metal bonding?*". The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis, 2002. Amsterdam.
- [23] F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, R.Z. Sørensen, C.H. Christensen, J.K. Nørskov. Science, 2008. 320, 1320.

[24] F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, R. Sørensen, C.H. Christensen, J.K. Nørskov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008. 47, 9299.

[25] B. Bridier, N. Lopez et J. Pérez-Ramirez. *Dalton Trans*, 2010. 39, 8412.

[26] J.T. Wehrli, D.J. Thomas, M.S. Wainwright, D.L. Trimm,, N.W. Cant. *Appl. Catal.*, 1990. 66, 199.

# Chapitre VI. Mécanisme de la réaction: effet de la structure, effet des Additifs

---

## Sommaire

I. Principe de la réaction d'hydrogénation sélective de $C_2H_2$ .....	94
II. Adsorption dissociative de l'hydrogène.....	95
II.1. Adsorption sur $Pd_{13}$ isolée .....	95
II.2. Adsorption sur $Pd_{13}$ supportée sur $TiO_2(100)$ .....	97
II.3. Calcul des charges Bader .....	98
II.4. Effet de la polarisation de spin .....	100
II.5. Conclusion partielle .....	101
III. Calcul des énergies d'activation et identification des chemins réactionnels .....	101
III.1. Effet de la forme .....	101
III.2. Effet de la taille.....	103
III.3. Effet du Cobalt sur la réactivité de Pd.....	104
III.4. Effet d'autres additifs .....	106
VI. Conclusion .....	108
Conclusion générale et perspectives .....	111

La réaction d'hydrogénation sélective de  $C_2H_2$  consiste à fournir de l'hydrogène au système qui va interagir avec cette molécule (l'hydrogène) et former le  $C_2H_4$ . Le mot hydrogénation « sélective » consiste à arrêter le processus d'hydrogénation à l'étape de la production de  $C_2H_4$  pour éviter la formation de l'éthane,  $C_2H_6$ , qui est un gaz toxique. Le schéma VI.1, résume cette définition.

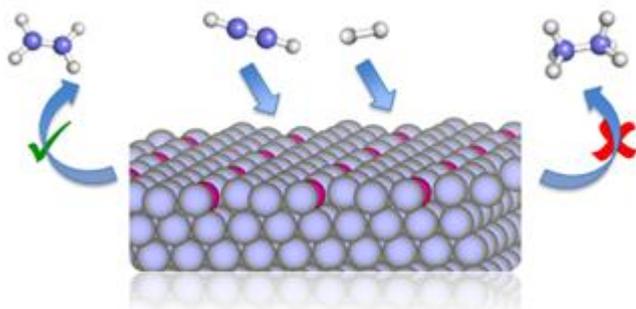


Figure VI.1. Schéma explicatif qui résume le but de la réaction d'hydrogénation sélective de l'acétylène

## I. Principe de la réaction d'hydrogénation sélective de $C_2H_2$

Le schéma de la réaction d'hydrogénation sélective de  $C_2H_2$  est connu sous le mécanisme de Horiuti-Polanyi [1] présenté sur la Figure VI.2. En principe, l'hydrogénation de l'alcyne en alcène a lieu en deux étapes.

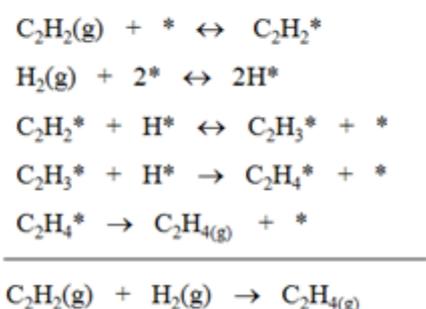


Figure VI.2. Réaction d'hydrogénation sélective d'acétylène en éthylène au moyen du mécanisme Horiuti-Polanyi [1].

La réaction commence alors par la dissociation de  $H_2$  et l'adsorption de l'alcyne sur le catalyseur qui sont des étapes exothermiques. Selon la nature symétrique de l'acétylène, la première hydrogénation qui est une étape intermédiaire conduit à un produit unique nommé "vinyle" de formule  $C_2H_3$ . Même si le vinyle n'est pas observé expérimentalement, sa formulation est toujours considérée comme une étape intermédiaire au cours de la réaction d'hydrogénation [2]. La réaction du deuxième H, peut donner deux produits concurrents, l'éthylène ou l'éthylidène de formule  $H_2CCH_2$  et  $HCCH_3$ , respectivement. Le but ici est d'une

part de comprendre comment se font ces différents processus d'adsorption dissociative de  $H_2$ , de formation du vinyle et d'éthylène et d'autre part d'identifier le meilleur matériau sélectif pour cette réaction.

## II. Adsorption dissociative de l'hydrogène

Dans cette section, nous analysons l'adsorption dissociative de  $H_2$  sur la nanoparticule de  $Pd_{13}$  libre et supportée. La barrière d'énergie de dissociation de cette molécule n'est pas abordée dans ce travail. L'objectif de cette partie est de (i) définir les sites d'adsorption de l'hydrogène atomique sur les clusters de palladium isolés et supportés sur la surface anatase, (ii) savoir si l'adsorption de l'hydrogène change la structure géométrique et électronique du catalyseur, (iii) voir si le mécanisme d'adsorption change avec la structure électronique de l'agrégat isolé ou supporté. Nous focalisons nos travaux sur la géométrie la plus favorable qui est la forme en bicouche NBP dans les cas isolé et supporté.

### II.1. Adsorption sur $Pd_{13}$ isolée

Afin de scanner les différentes possibilités de l'adsorption des atomes d'hydrogène sur la nanoparticule NBP, nous avons considéré une vingtaine de configurations dont les six structures les plus stables sont présentées sur la figure VI.3. L'énergie d'adsorption des deux atomes d'hydrogène est calculée en prenant comme référence l'énergie de la molécule de  $H_2$  en phase gaz.

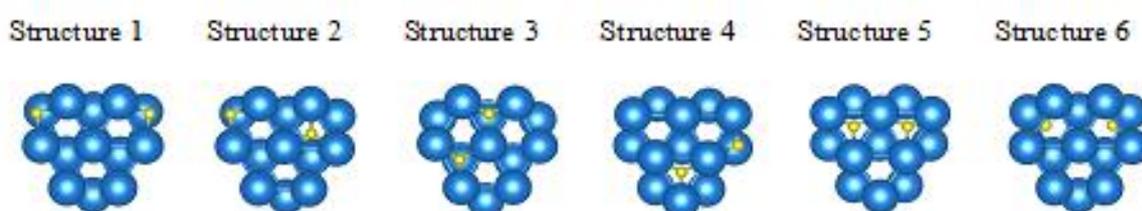


Figure VI.3 : Six structures de l'adsorption dissociative de  $H_2$  sur  $Pd_{13}$  NBP.

Sur le cluster  $Pd_{13}$  NBP libre, les H se localisent sur 3 espaces différents, sur la face hexagonale (structure 3), la face triangulaire (structure 5) et entre les deux faces en 'folder position' (structures 1, 2 et 4). La structure 6 présente le cas d'une adsorption de deux atomes d'hydrogène. Dans les cinq structures de l'adsorption, ce phénomène est accompagné par une légère déformation de la géométrie qui influe évidemment sur les distances Pd-Pd. Un hydrogène adsorbé sur la face hexagonale peut provoquer une dilatation de plus de 2,1% des

liaisons Pd-Pd, plus de 1,7% au-dessus de la face triangulaire et plus de 1,3% dans le site "folder position".

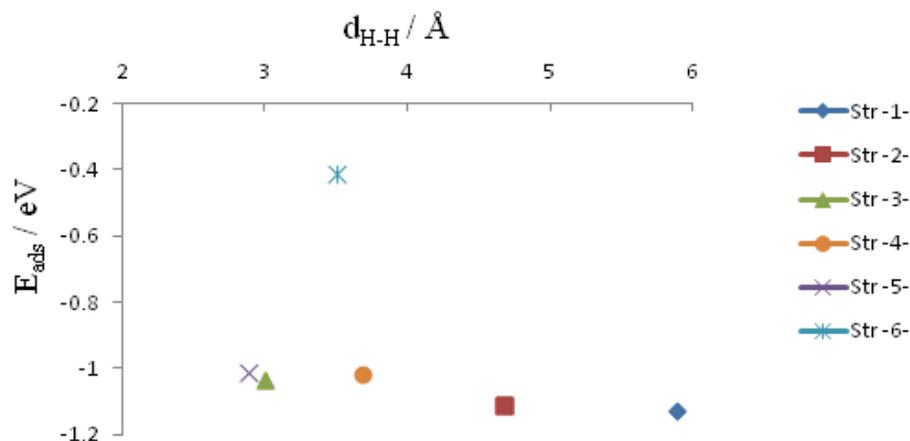


Figure VI.4. Evolution des énergies d'adsorption (eV) de  $\text{H}_2$  sur  $\text{Pd}_{13}$ -NBP en fonction de la distance entre les deux atomes d'hydrogène (Å).

Sur la figure VI.4, sont rapportées les énergies d'adsorption calculées pour chaque structure présentée sur la figure VI.3. Sur axe x, est portée la distance entre les atomes d'hydrogène qui ont diffusé pendant l'optimisation. Cette figure montre que les atomes H s'adsorbent préférentiellement entre les deux facettes hexagonales et triangulaires dans le site que nous avons appelé "folder position". Cette région du cluster présente une localisation de charge significative grâce aux atomes sous-coordonnés de palladium. Dans la structure 1, les deux atomes d'hydrogène sont situés dans les sites folder avec  $d_{\text{H-H}}$  relativement élevée de  $\sim 5,9$  Å. Cette structure est à 20 meV plus stable que la structure 2 où le premier H est situé sur la face hexagonale et l'autre H est localisé dans le site "folder". Dans cette structure  $d_{\text{H-H}}$  est égale à 4,68 Å.

Un atome d'H peut se localiser aussi dans un site tétraédrique, comme il est représenté dans la structure 6 de la figure VI.3. Cette structure, qui traduit un phénomène d'adsorption (pénétration dans le volume), est de 0,71 eV moins stable que le processus d'adsorption présenté par la structure 1. Notons que le phénomène d'adsorption de l'hydrogène dans les systèmes métalliques [3-7] est un phénomène très connu et qui ne fait pas partie de nos analyses dans le cadre de ce travail.

Pour résumer, l'adsorption dissociative de la molécule  $\text{H}_2$  se fait d'une manière spontanée sans avoir une barrière d'énergie. Dès que la molécule  $\text{H}_2$  approche de la nanoparticule, la liaison H - H s'allonge jusqu'à la rupture. Au cours de la dissociation, le cluster est légèrement

déformé afin que l'H migre vers un site ternaire. Comme attendu, les sites de faibles coordinations dans la nanoparticule sont les sites les plus favorables.

## II.2. Adsorption Pd<sub>13</sub> supportée sur TiO<sub>2</sub>(100)

Nous avons effectué une série de calculs pour différents sites d'adsorption de H<sub>2</sub> sur le cluster supporté sur la surface d'anatase et nous avons sélectionné 3 modèles, représentés sur la figure VI.5.

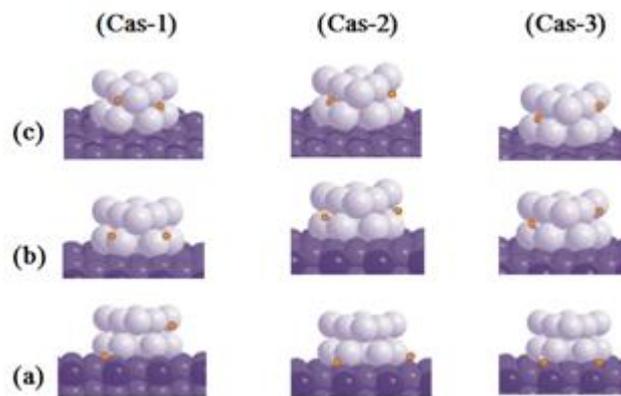


Figure VI.5. Différents cas d'adsorption de l'hydrogène sur Pd<sub>13</sub>/TiO<sub>2</sub>(100). Les lignes (a) et (c) représentent les emplacements des atomes d'hydrogène avant et après relaxation (migration) respectivement. La ligne (b) représente les configurations intermédiaires pour expliquer la migration des atomes d'hydrogène de l'état initial (a) vers l'autre final (c) pendant les calculs d'optimisation géométrique.

Le calcul des énergies d'adsorption de l'hydrogène sur Pd<sub>13</sub>/TiO<sub>2</sub> montre des énergies plus élevées en présence du support que pour la nanoparticule de Pd<sub>13</sub> libre. Ces énergies augmentent de 0,18 eV à 0,2 eV. Dans les deux cas, isolé et supporté, l'hydrogène atomique préfère être adsorbé dans un site ternaire positionné entre les deux couches, la position "folder".

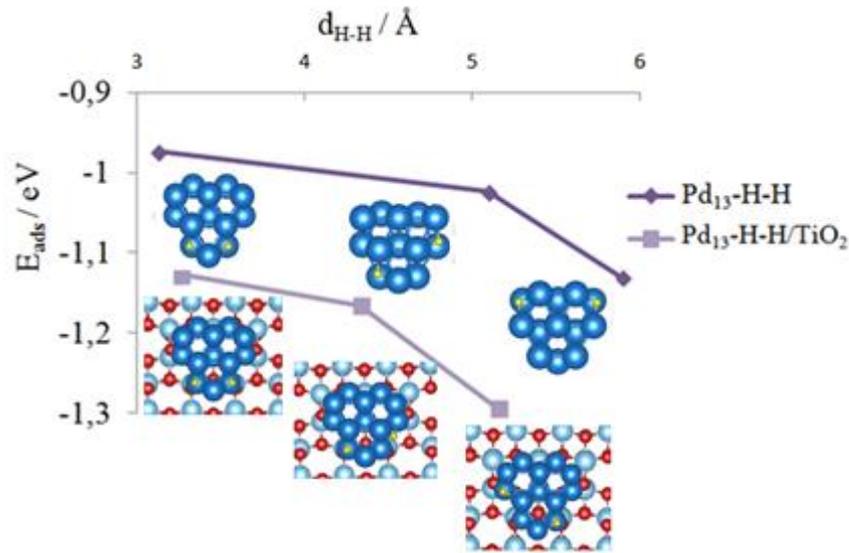


Figure VI.6. Energie d'adsorption de l'hydrogène (eV) sur Pd<sub>13</sub> isolé et supporté en fonction de la distance H-H.

La figure VI.6 illustre la stabilité gagnée par le système H-H/Pd<sub>13</sub> lorsqu'on considère le support. Les résultats obtenus pour la nanoparticule isolée et supportée prédisent une dissociation spontanée de H<sub>2</sub> avec des énergies d'adsorption respectives de -1,13eV et -1,29 eV. La stabilité augmente avec la valeur de la distance H-H. Par exemple, dans le cas où les atomes H s'adsorbent sur des sites entre les deux facettes "folder position", ceux qui présentent une valeur H-H élevée sont les plus favorables. Dans le cas du cluster libre, le modèle favorable est celui qui présente  $d_{H-H}$  élevée (5,89 Å) avec une énergie d'adsorption égale à -1,13 eV. Les deux autres modèles, présentant des valeurs H – H de 5,094 Å et 3,125 Å, sont moins favorables de respectivement 0,11 eV et 0,16 eV.

Notons par ailleurs, que durant notre analyse sur le système d'adsorption de H<sub>2</sub> sur Pd<sub>13</sub>/TiO<sub>2</sub>(100), nous avons trouvé que les atomes H ne réagissent pas avec la surface d'oxyde TiO<sub>2</sub>. Ceux-ci migrent toujours vers le métal. Ce phénomène est connu sous le nom "inverse spillover". Il est probablement dû à la forte interaction métal-support, qui empêche l'H d'interagir avec les atomes O du support [8].

### II.3. Calcul des charges Bader

L'adsorption et la migration de l'atome d'hydrogène peut induire un changement structural et électronique dans les clusters libres et supportés. Ceci est lié d'une part à la grande affinité de l'hydrogène pour le palladium et d'autre part, à la capacité de celui-ci, grâce à sa petite taille,



charge des atomes d'oxygène de la première couche, avec un faible allongement des liaisons Pd-O.

#### II.4. Effet de la polarisation de spin

Dans le but de vérifier si le magnétisme affecte la stabilité des nanoparticules de Pd en présence des atomes d'hydrogène, nous avons lancé une série de calculs sur les états de spin de Pd<sub>13</sub> libre et supporté avant et après adsorption de H<sub>2</sub>. La figure VI.8 montre la stabilité relative de la nanoparticule NBP avant et après adsorption de H<sub>2</sub> pour la forme libre et supportée.

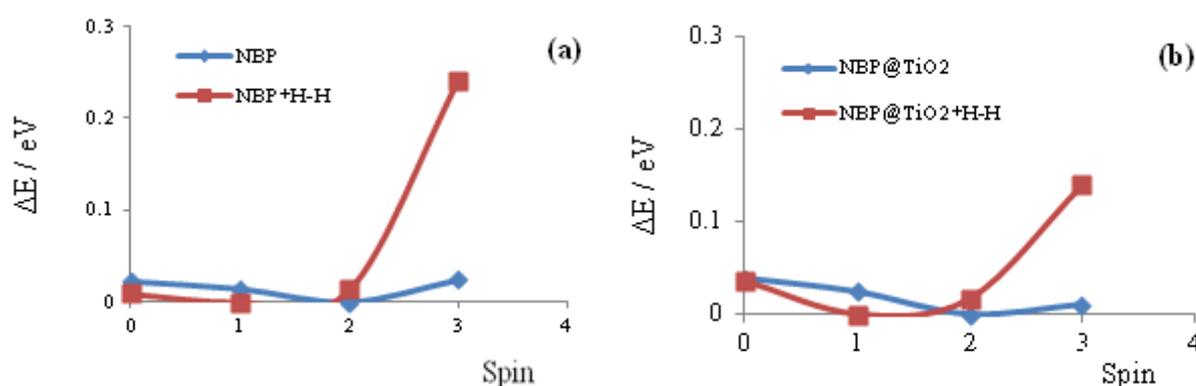


Figure VI.8. Profils des énergies relatives de NBP (a) et NBP/TiO<sub>2</sub> (b) avant et après adsorption de H<sub>2</sub> en fonction du spin S.

Les optimisations de la géométrie de chaque état de spin pour chaque configuration, NBP et NBP-H<sub>2</sub> n'ont montré aucun changement de la géométrie en fonction du spin. Pour chaque topologie de cluster NBP et NBP-H<sub>2</sub>, la polarisation de spin affecte faiblement la stabilité, où la différence d'énergie entre le spin-non polarisé et la structure de spin polarisée est faible. Comme avant l'adsorption, l'état fondamental de NBP-H-H en phase gaz favorise l'état de spin triplet. Dans le cas de Pd<sub>13</sub> sur la surface anatase TiO<sub>2</sub> (100), l'adsorption de H<sub>2</sub> provoque un décalage de l'état fondamental vers un état plus bas, l'état triplet. Les valeurs des énergies relatives entre différents états de spin montrent que l'état triplet reste la configuration électronique la plus favorisée pour la structure Pd-H-H/TiO<sub>2</sub>, les états singulet et quintet sont presque dégénérés avec l'état de spin triplet (l'état fondamental).

A notre connaissance, l'étude magnétique de ces petits clusters en présence d'hydrogène n'existe pas expérimentalement. Quelques études théoriques ont décrit le rôle du spin sur la stabilité des petits clusters Pd ( $n \leq 6$ ) [9] en présence de H<sub>2</sub>. En accord avec nos résultats, l'état fondamental rapporté favorise l'état de spin triplet.

## II.5. Conclusion partielle

Pour résumer cette étude de l'adsorption d'hydrogène, nos résultats montrent que l'adsorption est plus favorable dans le cas du Pd supporté. Cette stabilité est due à la forte interaction métal-support par le biais des liaisons Pd-O. Même dans le cas où nous considérons l'interaction de H<sub>2</sub> avec le support, les deux atomes d'hydrogène migrent toujours vers la nanoparticule métallique et préfèrent se loger dans des sites ternaires d'atomes sous-coordonnés (dans notre cas entre les deux couches de la NBP). Selon le site d'adsorption, les atomes d'H sont capables de dilater les distances Pd-Pd de la nanoparticule. Les valeurs des distances Pd-O restent inchangées. L'analyse de la polarisation de spin a montré que, dans le cas de Pd<sub>13</sub> supporté sur la surface anatase TiO<sub>2</sub> (100), l'adsorption de H<sub>2</sub> provoque un décalage de l'état fondamental quintet vers un état plus bas, l'état triplet. L'analyse des propriétés structurales et électroniques de Pd<sub>13</sub> libre et supporté montre un rôle significatif des atomes d'hydrogène qui permet d'augmenter la stabilisation de ces catalyseurs.

## III. Calcul des énergies d'activation et identification des chemins réactionnels

Nous nous intéressons dans ce qui suit à l'identification des chemins réactionnels de la réaction d'hydrogénation sélective de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sur les nanoparticules de Pd mono et bimétalliques. Notre démarche consiste à identifier en plus des réactifs, intermédiaires et produits, les barrières des deux étapes d'hydrogénation. Nous analysons, comment la forme de la nanoparticule et sa taille ainsi que l'ajout d'additifs affectent la réactivité du système. Notons que les barrières d'activation correspondant aux états de transition pour chaque étape d'hydrogénation ont été calculées en utilisant la méthode "Nudged Elastic Band" disponible avec le code VASP.

### III.1. Effet de la forme

Après avoir étudié dans le chapitre III, l'effet de la forme de la nanoparticule sur les mécanismes d'adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, nous nous intéressons dans cette section à l'analyse du chemin réactionnel global. Nous considérons la nanoparticule Pd<sub>13</sub> isolée avec les deux structures, ouverte pour NBP et compacte pour ICO. Dans la figure VI.9 sont rapportés les deux chemins du minimum d'énergie pour la réaction d'hydrogénation sélective de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> sur les deux formes de la nanoparticule Pd<sub>13</sub>.

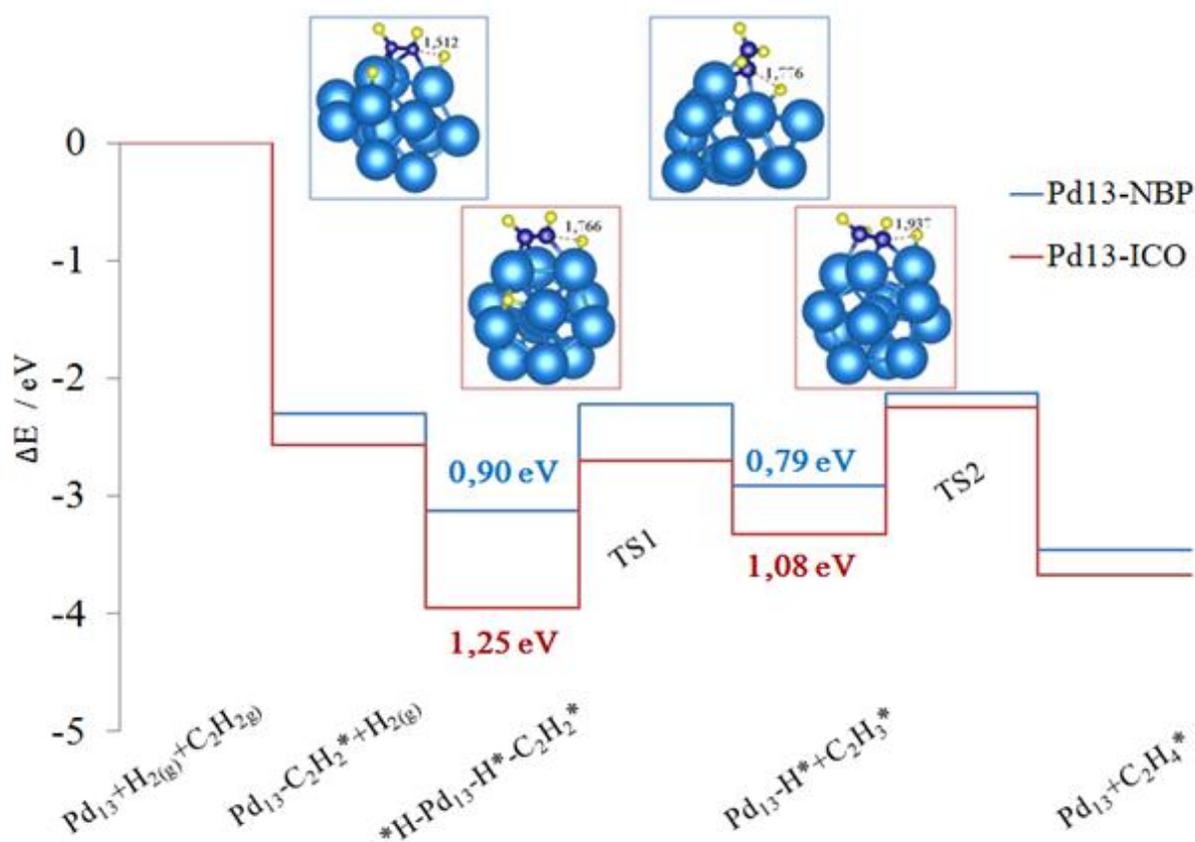


Figure VI.9. Profil réactionnel de l'hydrogénation de  $C_2H_2$  en  $C_2H_4$  sur  $Pd_{13}$ -NBP (bleu) et  $Pd_{13}$ -ICO (rouge). La référence zéro, correspond à la somme des énergies de la nanoparticule isolée,  $H_2$  (gaz) et  $C_2H_2$  (gaz).

La co-adsorption de  $C_2H_2$  et de  $H_2$  sur les nanoparticules montre des sites différents par rapport aux sites des deux molécules isolées. Comme nous l'avons montré dans la première section, l'atome d'hydrogène isolé s'adsorbe au-dessus des sites fcc "ternaire" de la NBP, alors qu'en présence de l'acétylène, l'atome d'hydrogène s'adsorbe sur un site  $\sigma$  qui établit un "pont" entre deux atomes de Pd. Le  $C_2H_2$  est adsorbé en mode ternaire au lieu du mode quaternaire. Un atome d'hydrogène peut alors réagir avec un acétylène localisé dans un site voisin de distante variant entre 2,58 Å et 3,4 Å pour former le premier intermédiaire "vinyle". Ce dernier se relaxe sur un site bridge-bridge composé de trois atomes de Pd sur le cluster  $Pd_{13}$  (ICO ou NBP). Le carbone portant deux H ( $-CH_2$ ) se localise en position top tandis que l'autre atome de carbone ( $-CH$ ) forme un bridge entre deux atomes de Pd et est hybridé en  $sp^3$ . La distance de la liaison C-C calculée augmente pour atteindre son maximum avec la formation de  $C_2H_4$ . Il n'y a pas de changement pour les distances des liaisons C-H, qui donnent toujours une valeur autour de 1,1 Å. Notons que la forme en bicouche est susceptible de changer facilement sa structure, lors de l'adsorption des réactifs  $C_2H_2$  et  $H_2$ , et tend vers une forme plus compacte. Une étude similaire de Woo-Jae Kim *et al.* [10] a montré que les particules de Pd

sous forme cubique peuvent être transformées en sphère après adsorption de O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> à une température de 70 °C.

Du point de vue énergétique, en comparant le profil réactionnel des deux formes, tous les intermédiaires réactionnels calculés sont plus stables pour la forme ICO. La formation du vinyle est aussi plus favorable sur la forme ICO que sur NBP. Cependant, et malgré cette stabilité, l'isomère NBP présente les barrières d'énergies les plus faibles. Les faibles barrières d'activation Ea1 et Ea2 calculées pour la forme NBP sont proches et sont prédites de 0,9 et 0,8 eV pour la première et la deuxième hydrogénation. Pour la structure ICO, les valeurs des barrières d'énergies montrent que la deuxième hydrogénation (1.08 eV) est plus facile que la première (1,25 eV). Cette étude comparative entre les deux formes de Pd<sub>13</sub> (NBP et ICO), montre que l'énergie d'activation ne doit pas être toujours proportionnelle à la variation de l'énergie globale des systèmes. Autrement dit, la variation des barrières d'activation ne dépend pas forcément des énergies relatives.

### III.2. Effet de la taille

Dans la figure VI.10, nous comparons les barrières d'activation identifiées sur les nanoparticules NBP et ICO avec la surface semi-infinie Pd(111). Les énergies d'activation calculées sur la nanoparticule ICO et sur la surface de Pd(111) sont plus importantes que celles calculées sur la forme NBP. Sur cette dernière structure, l'hydrogène s'adsorbe en position bridge entre deux Pd avec une distance C-H qui ne dépasse pas 3,5Å. En effet la flexibilité de la forme en bicouche lui permet de faciliter le transfert du proton vers le carbone cible (de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>) en adsorbant l'hydrogène sur un site 'bridge' moins stable que le site ternaire.

L'analyse des différents minima d'énergie montre que la forme compacte présente des intermédiaires plus stables que ceux de la forme en bicouche et de la surface Pd(111). En revanche, les barrières d'énergie de cette dernière structure sont encore moins favorables. Le processus d'hydrogénation est donc plus facile sur les nanoparticules que sur la surface.

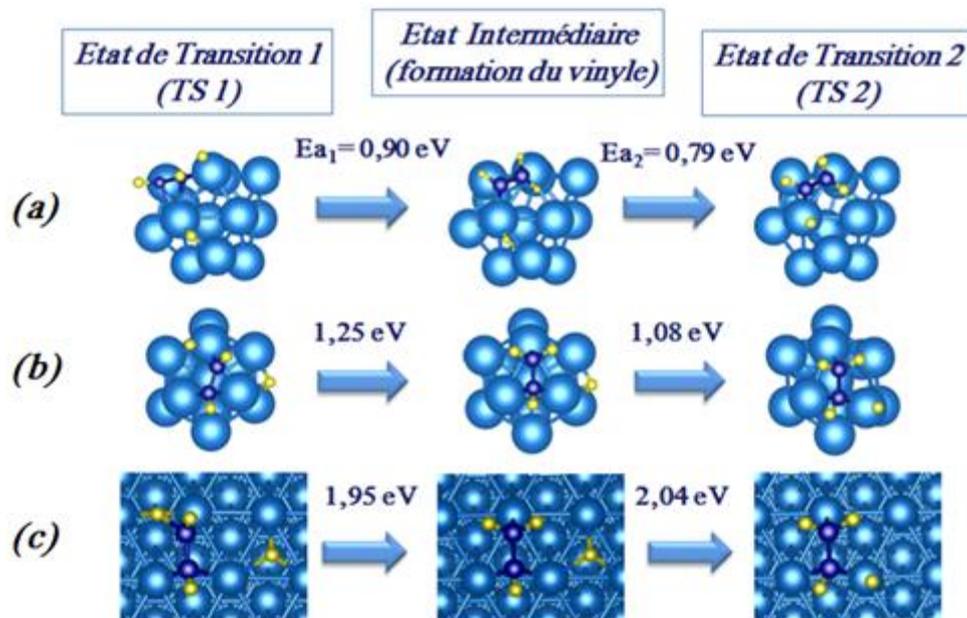


Figure VI.10. Evolution des énergies d'activation du 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> TS entre les nanoparticules (NBP et ICO) et la surface plane Pd(111)

### III.3. Effet du Cobalt sur la réactivité de Pd

Dans le chapitre précédent, nous avons montré le potentiel intéressant que présentait le Cobalt pour l'adsorption du réactif et du produit sur les isomères NBP et ICO. Il est donc important d'étudier l'impact de l'ajout de ce métal sur les barrières d'énergies de la réaction d'hydrogénation. Les chemins réactionnels identifiés sur les deux structures NBP et ICO sont illustrés par la figure VI.11.

Au cours des optimisations géométriques, la structure NBP a montré qu'elle change énormément de forme en présence du cobalt. Après l'adsorption des réactifs  $C_2H_2$  et  $H_2$ , cet isomère ressemble beaucoup à la forme icosaédrique. Cette flexibilité permet à la structure NBP de mieux stabiliser les intermédiaires réactionnels. De la même façon que sur la nanoparticule monométallique, l'hydrogénation de l'acétylène conduit à la formation du vinyle. Ce dernier intermédiaire est moins exothermique que l'acétylène et l'éthylène. La barrière d'activation correspondant à la première hydrogénation est plus élevée pour le cas de NBP en présence du cobalt ( $\sim 2,9$ eV). Cette haute valeur d'énergie élevée est expliquée par le fait que, dans le cas du NBP-Co, l'acétylène est fortement lié à la surface. En effet, l'adsorption de  $C_2H_2$  est de 0,6 eV plus stable sur NBP-Co que sur ICO-Co. A cause de la

déformation géométrique, la forme NBP en présence du cobalt présente une énergie d'activation élevée et donc la formation du vinyle est difficile.

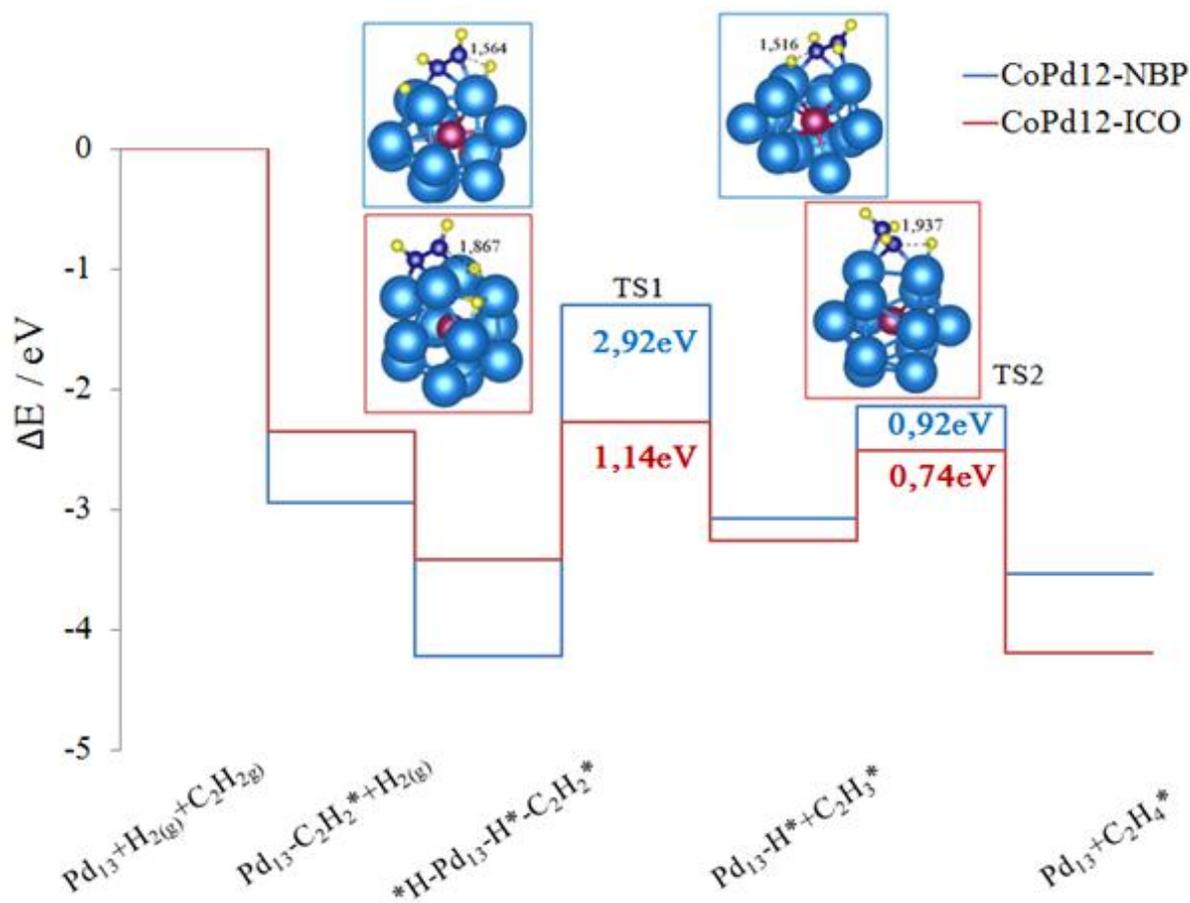


Figure VI.11. Profil réactionnel d'hydrogénation de  $C_2H_2$  sur  $Pd_{13}$ -NBP (bleu) et  $Pd_{13}$ -ICO (rouge) en présence du Cobalt

Les nanoparticules  $Pd_{13}$ -ICO et  $CoPd_{12}$ -ICO ne présentent aucun changement structural, contrairement aux nanoparticules  $Pd_{13}$ -NBP et  $CoPd_{12}$ -NBP. Une figure récapitulative (figure VI.12) compare les valeurs d'énergies d'activation pour les nanoparticules  $Pd_{13}$  avec et sans la présence du cobalt. De manière générale, le Pd monométallique  $Pd_{13}$ -NBP se révèle le plus compétitif puisqu'il donne les valeurs d'énergies d'activation les plus faibles.

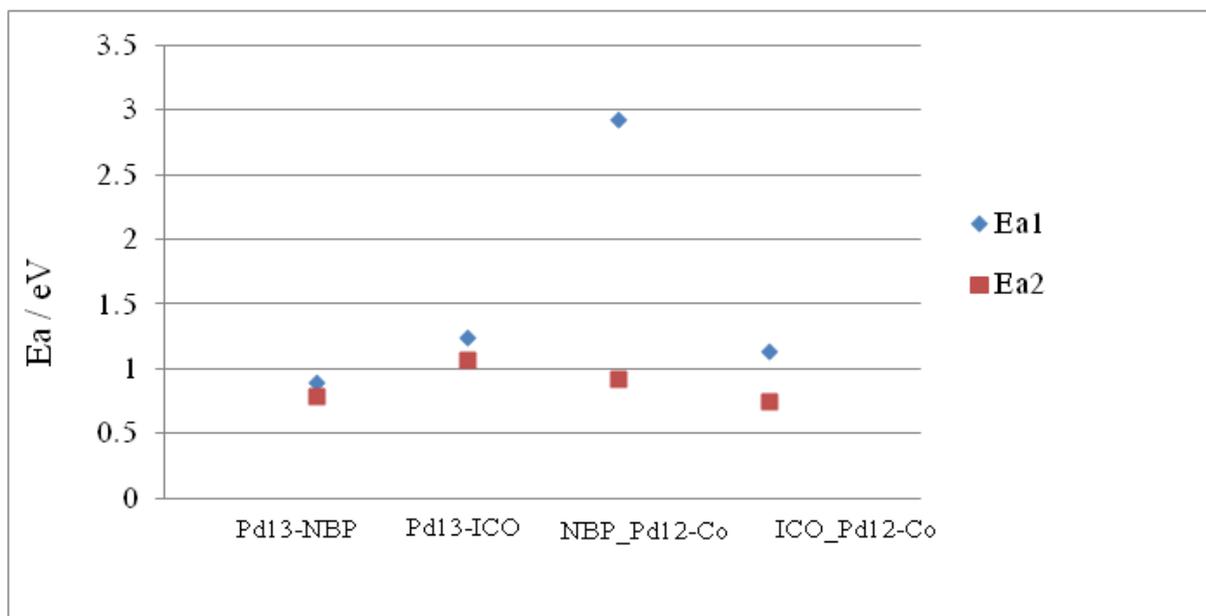


Figure VI.12. Résumé sur les valeurs d'énergies d'activation pour les nanoparticules Pd<sub>13</sub> (NBP et ICO) avec et sans la présence du cobalt

### III.4. Effet d'autres additifs

En présence d'un promoteur, la co-adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> permet de transformer la forme NBP en une forme compacte qui se rapproche trop de la forme ICO. En plus les réactifs et les produits présentés sur la forme compacte sont plus favorables en termes d'énergie que celles sur la forme en bicouche. C'est pour cette raison que notre choix s'est finalement porté sur la forme icosaédrique afin d'analyser de près l'effet des additifs sur la sélectivité et la réactivité envers la formation de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Cette forme nous affranchit aussi des effets de déformations qui peuvent entraîner une forte adsorption des promoteurs avec les intermédiaires de la réaction.

Sur la figure VI.13, sont illustrées toutes les configurations de la structure Pd<sub>13</sub>-ICO, où l'atome central de la structure a été remplacé par un additif. Ces structures sont M-Pd<sub>12</sub> avec M=Pd, Co, Fe, Ni. Les géométries ainsi que les barrières d'énergie des états de transition pour la première et la deuxième hydrogénation sont présentées pour chaque type d'additif.

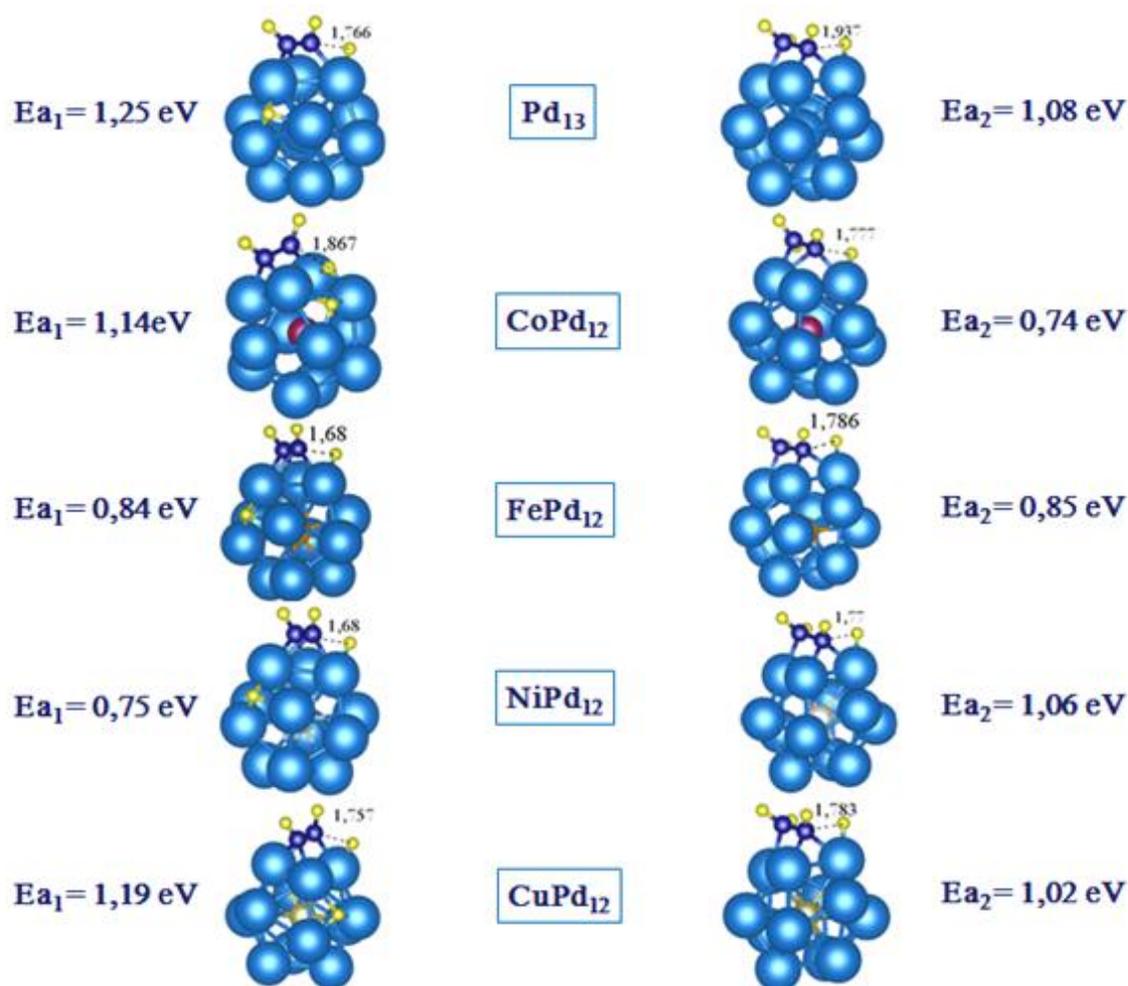


Figure VI.13. Représentation des états de transitions sur le cluster bimétallique ICO-M-Pd<sub>12</sub> (l'additif M = Pd, Co, Fe, Ni, Cu).

Dans cette figure, les structures des états de transition sont presque similaires pour tous les systèmes étudiés. La longueur de la liaison C-H varie de 1,68 Å à 1,87 Å pour la première hydrogénation et de 1,77 Å à 1,94 Å pour la deuxième hydrogénation (Figure VI.13). Nous constatons que les valeurs des distances de la deuxième hydrogénation sont plus élevées que celles pour la première, sauf pour le cas du Co. En présence des promoteurs, toutes les barrières d'activation de la première et la deuxième hydrogénation sont plus petites que dans le cas du monométallique. L'hydrogénation de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> est donc plus favorable en présence d'additifs. Lors du premier transfert de proton, les énergies d'activation de la première hydrogénation sont classées comme suit (du moins favorable au plus favorable) Pd > Cu > Co > Fe > Ni. Les formations du vinyle Pd<sub>12</sub>-M-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>-H pour le Ni et le Fe sont du même ordre énergétique 0,75 eV et 0,84 eV respectivement. Ces deux derniers métaux présentent faible valeur de d<sub>C-H</sub>, 1,68 Å. Nous avons aussi remarqué que pour le cas du Ni, la barrière d'énergie

pour la deuxième hydrogénation est plus élevée que pour la première. Pour le cas du Fer,  $E_{act1} = E_{act2}$ . Ce cas est le plus favorable par rapport aux autres métaux, les barrières d'énergie sont de l'ordre de  $E_{a1,a2} = 0,84$  eV. Le Cu se révèle le métal le moins favorable à cause des hautes barrières d'énergie prédites de 1,19 eV et 1,02 eV.

## VI. Conclusion

L'activité et la sélectivité du palladium vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation de  $C_2H_2$  a été discutée dans les deux derniers chapitres en se basant sur la recherche d'une meilleure adsorption de  $C_2H_2$ , sur le rapport énergétique entre l'adsorption de  $C_2H_2$  et  $C_2H_4$  ainsi que sur les énergies d'activation de la première et la deuxième hydrogénation. Au cours de l'optimisation, nous avons remarqué que la forme non compacte NBP subit une énorme déformation lors de l'adsorption des réactifs. Ceci conduit à de faibles énergies d'activation. Cependant au cours de la réaction, les intermédiaires réactionnels sont plus exothermiques sur l'ICO. La sélectivité envers l'éthylène est plus élevée sur la forme en bicouche que sur la forme compacte. Ce qui suggère la possibilité de concevoir de nouveaux catalyseurs basés sur la forme en bicouche dans le cas des nanoparticules de Pd pur.

Dans le but de trouver le meilleur promoteur pour le palladium, nous avons étudié les profils réactionnels pour l'hydrogénation de l'acétylène en insérant des additifs sous forme d'atomes de métaux de transition dans le cœur des clusters métalliques. La forme NBP change encore plus sa forme en présence du cobalt. Lors de l'adsorption de  $C_2H_2$  et  $H_2$ , le cobalt se fige dans le cœur du cluster et la première hydrogénation s'avère très difficile. Ce changement structural affecte la formation de l'éthylène. Devant ces résultats « décevants », nous nous sommes penchés sur l'exploration de l'effet de l'additif en considérant la structure compacte ICO. Grâce à la comparaison des différentes énergies d'activation ( $E_{a1}$  et  $E_{a2}$ ), le Fer s'avère le meilleur promoteur pour la réaction d'hydrogénation sélective de  $C_2H_2$ .

Les données expérimentales de l'adsorption et de la réactivité de  $C_2H_2$  et de  $C_2H_4$  sur des nanoclusters métalliques et bimétalliques sont rares. Notre étude ouvre des perspectives à la fois expérimentales et théoriques pour aller plus loin dans la recherche du meilleur catalyseur.

## Références

- [1] I. Horiuti et M. Polanyi. *Trans. Faraday Soc.*, 1934. 30, 1164.
- [2] S. Azad, M. Kaltchev, D. Stacchiola, G. Wu, W.T. Tysoe. *J. Phys. Chem. B.*, 2000. 104, 3107.
- [3] A.M. Doyle, S.K. Shaikhutdinov, S.D. Jackson, H.J. Freund. *Ang. Chem. Int. Ed.*, 2003. 42, 5240.
- [4] A.M. Doyle, S.K. Shaikhutdinov, H.J. Freund. *J. Catal.*, 2004. 223 , 444.
- [5] A.M. Doyle, S. Shaikhutdinov et H.J. Freund. *Ang. Chem. Int. Ed.*, 2005. 44 , 629.
- [6] M. Morkel, G. Rupprechter et H.J. Freund. *Surf. Sci.*, 2005. 588, 209.
- [7] Z. Dohnalek et B.D. Kay. *Abstracts of the 52nd AVS Meeting*, 2005. Boston.
- [8] C.H. Hu, C. Chizallet, C. Mager-Maury, M. Corral-Valero, P. Sautet, H. Toulhoat, P. Raybaud. *J. Catal.*, 2010. 274, 99.
- [9] I. Efremenko. *J. Mol. Catal. A.: Chem.*, 2001. 173, 19.
- [10] W.J. Kim et S.H. Moon. *Catal. Today*, 2012. 185, 2.



# Conclusion générale et perspectives

A travers ce manuscrit, nous avons présenté notre travail de modélisation théorique des nanoparticules de Pd. Notre approche consiste à considérer plusieurs modèles de catalyseur à base de Pd et à analyser l'effet des facteurs pouvant influencer ses propriétés électroniques et sa réactivité.

Nous avons étudié, dans la première partie de ce travail (Chapitre III), différentes tailles du cluster de Pd en phase gaz (nanoparticules libres), allant de Pd<sub>2</sub> à Pd<sub>7</sub> et Pd<sub>13</sub>, et analysé les différentes morphologies possibles de ces petits systèmes. Nous avons analysé les effets de la structure, de la taille et de la forme sur les propriétés magnétiques du Pd. Un des résultats intéressants de cette partie est le changement de la structure de l'état fondamentale du Pd<sub>13</sub> en fonction de l'état de spin du système. Ceci montre l'importance de considérer l'état magnétique pour les nanoparticules de Pd de petites tailles. Un autre résultat important est celui qui montre que, contrairement à ce que nous pouvons imaginer, la structure de Pd<sub>13</sub> en forme de bicouche NBP (structure ouverte) est plus stable que la structure icosaédrique ICO très compacte.

Ensuite, dans le but d'explorer l'effet du support, nous avons déposé deux formes différentes de nanoparticule Pd<sub>13</sub> sur la surface anatase TiO<sub>2</sub>(100) (Chapitre IV). Nous avons mis en évidence le rôle déterminant de la forme du cluster qui permet de stabiliser le système. Grâce à sa forte adhésion, la forme en bicouche a montré une stabilité supérieure à celle icosaédrique. Cette stabilité est expliquée par la formation d'un maximum de liaisons entre le Pd et les atomes d'oxygène de la surface de TiO<sub>2</sub>. Ceci se traduit par un transfert de charge entre le cluster et la surface. Il faut noter par ailleurs que cette stabilité ne dépend pas seulement de la forme du cluster mais aussi des sites actifs du support oxyde qui sont les atomes d'oxygène sous-coordonnés, essentiellement O<sub>2c</sub>. Quant à l'effet du spin, il est désormais négligeable pour les modèles supportés.

Dans la deuxième partie du manuscrit (chapitres V et VI), nous avons abordé la réactivité de nos modèles de catalyseurs de Pd vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation sélective de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Nous avons en premier lieu (chapitre V) étudié les mécanismes d'adsorption du réactant (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) et du produit (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). Les modèles considérés vont de la petite nanoparticule de 13 atomes Pd<sub>13</sub>-ICO à la surface semi-infinie, en passant par une taille intermédiaire Pd<sub>55</sub>. Les effets de la taille, de la forme, du support TiO<sub>2</sub> ainsi que l'effet du magnétisme sur les mécanismes d'adsorption du réactant et du produit ont été analysés. Cette étude nous montre que la taille du modèle considéré (de la nanoparticule à la surface semi-infinie), n'affecte pas

énormément ces mécanismes. L'étude de l'effet de la forme montre que la structure compacte présente l'avantage d'une meilleure stabilisation de  $C_2H_2$  tout en retenant moins le  $C_2H_4$ . Le support  $TiO_2$  quant à lui, semble intervenir pour mieux stabiliser le  $C_2H_2$  sur le cluster NBP et déstabiliser par contre la molécule  $C_2H_4$ . L'étude du magnétisme montre que la forte interaction de l'acétylène avec la nanoparticule de Pd provoque des changements significatifs au niveau de la structure électronique, conduisant à une inversion de stabilité entre les isomères magnétiques ICO et NBP. La suite du chapitre V a été dédiée à l'exploration de l'effet de l'ajout de promoteurs sous forme d'atomes de métaux de transition dans le cœur des nanoparticules de  $Pd_{13}$  ou sur la surface de Pd(111). Notre critère quantitatif consistait à identifier le système qui permettait d'adsorber fortement (retenir)  $C_2H_2$  et moins fortement (désorber)  $C_2H_4$ . La comparaison des différents systèmes semblait indiquer que le Cobalt et le Fer étaient des bons candidats pour la réaction d'hydrogénation sélective de l'acétylène.

Afin d'aller au-delà de la simple spéculation basée sur les énergies d'adsorption du réactant et du produit, nous avons identifié dans le dernier chapitre (Chapitre VI), les chemins réactionnels pour la réaction d'hydrogénation sélective sur différents modèles de catalyseurs à base de Pd. Nos résultats montrent que la sélectivité envers l'éthylène est plus élevée sur la forme bicouche que sur la forme compacte, ce qui suggère la conception de nouveaux catalyseurs basés sur la forme bicouche dans le cas des nanoparticules de Pd pures. En ce qui concerne les systèmes bimétalliques, la comparaison des énergies d'activation montre que le Cobalt est loin d'être le bon promoteur et que le Fer pourrait être le candidat de choix pour améliorer la sélectivité du Pd.

En perspective de ce travail, nous proposons d'introduire le facteur de la température, qui permet certainement d'améliorer nos résultats. L'étude réactionnelle des modèles supportés en présence des atomes d'hydrogène permettra de mieux comprendre l'impact de la surface  $TiO_2$  au cours de la réaction d'hydrogénation. La comparaison des profils réactionnels entre la nanoparticule isolée et supportée pourrait donner naissance à d'autres catalyseurs encore plus réactifs. Devant une forte corrélation électronique présentée par la surface  $TiO_2$ , l'ajout de la correction d'Hubbard pourrait être envisagé. Enfin, il est aussi important d'étudier la réactivité en augmentant le taux des additifs et le taux de recouvrement des réactifs ( $H_2$  et  $C_2H_2$ ), sachant qu'un autre facteur s'imposera dans ce cas, c'est la pression partielle du gaz.

## Résumé

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, le développement et l'amélioration des catalyseurs nécessitent beaucoup de travaux expérimentaux d'élaborations et de caractérisations. Ce projet de thèse, est en rupture avec le schéma classique d'essais empiriques expliqués a posteriori par la modélisation. Il propose au contraire, un schéma inversé où la simulation prédictive sera un guide pour la conception du catalyseur performant. Notre sujet concerne la réaction d'hydrogénation sélective des alcynes pour laquelle des catalyseurs à base de Pd sont très utilisés. Ces catalyseurs, bien que très actifs, sont peu sélectifs. Notre approche consiste à modéliser une variété de catalyseurs au Pd, allant de nanoparticules de quelques atomes jusqu'à une surface semi-infinie, et prédire l'effet de la taille, de la forme, du support ainsi que l'effet d'additifs sur les propriétés électroniques et les performances catalytiques du système.

## Abstract

In the field of heterogeneous catalysis, the development and improvement of catalysts require a huge amount of experimental elaborations and characterizations. At variance to the traditional computational approach to explain posteriori experimental observations often issued of trial and errors in the laboratory, this thesis work summarizes predictive theoretical results that can serve as a guide for a design of efficient catalysts. The subject is related to the selective hydrogenation reaction of alkynes on Pd-based catalysts. These catalysts, although very active, are lacking the desired selectivity. Applications of quantum chemistry density functional methods to a variety of Pd nanoparticles with sizes ranging from few atoms to a semi-infinite surface, allowed to predict the effect of particles size and shape, the catalysts support as well as the role of additives on the model catalysts electronic properties and their reactivity.