

# Étude théorique *ab initio* des surfaces d'oxydes

## Application aux supports de catalyseurs

Mathieu Digne, Pascal Raybaud, Philippe Sautet et Hervé Toulhoat

### Résumé

Les méthodes de chimie quantique sont devenues un outil de choix pour la compréhension des phénomènes de surface : l'utilisation de modèles thermodynamiques couplés aux calculs *ab initio* permet de prédire la structure et la réactivité d'une surface en fonction de la température, de la pression et de la composition de la phase gaz en interaction avec la surface. Cet article présente la méthodologie utilisée pour déterminer la structure des surfaces d'oxydes pour des conditions expérimentales données (température, pression). Cette méthodologie est ensuite appliquée au cas de l'alumine  $\gamma$ , support de catalyseurs très utilisé en raffinage du pétrole. Les premiers modèles réalistes des surfaces d'alumine  $\gamma$ , prenant en compte la variation du taux de couverture en hydroxyle de surface en fonction de la température, ont ainsi été élaborés : ils permettent de proposer une attribution précise des fréquences de vibration des OH de surface et d'étudier les modifications induites par la chloration de la surface. Plus largement, ces travaux ouvrent la voie à la simulation *ab initio* de catalyseurs solides industriels et à la prédiction de leur activité.

### Mots-clés

**Calcul *ab initio*, surfaces d'oxyde, alumine gamma, support de catalyseur, thermodynamique.**

### Abstract

***Ab initio* theoretical study of oxide surfaces: application to catalyst supports**

Quantum chemistry methods are a powerful tool for understanding surface phenomena: the combination of *ab initio* calculations with thermodynamic models allows to predict surface structure and reactivity in terms of temperature, pressure and composition of gas-phase in interaction with the surface. This article presents the approach developed to take into account the experimental conditions (temperature, pressure) and apply it to a key industrial material,  $\gamma$ -alumina, widely used as catalyst support in petroleum refining. The first realistic models of  $\gamma$ -alumina, taking into account the temperature-dependent hydroxyl surface coverages, are constructed: they enable to provide an accurate assignment of the OH-stretching frequencies and to study modifications induced by surface chlorination. Moreover, this work opens new ways of *ab initio* simulations of industrial solid catalysts also with the prediction of their activity.

### Keywords

***Ab initio* calculations, oxide surfaces, gamma alumina, catalyst support, thermodynamics.**

La physico-chimie des surfaces d'oxydes est une discipline frontière qui trouve de nombreuses applications dans la catalyse, la géologie ou la synthèse de matériaux à haute performance. Décrire les propriétés physico-chimiques de ces surfaces est une tâche complexe qui nécessite de prendre en compte de multiples phénomènes [1-2] : reconstruction de surface, non-stœchiométrie de surface, existence de surfaces polaires, interactions de la surface avec son environnement moléculaire (phase gazeuse ou liquide)... De plus, dans le domaine de la catalyse, les particules d'oxyde mises en œuvre sont de taille nanométrique et présentent des morphologies spécifiques mettant en jeu différentes surfaces non équivalentes du point de vue cristallographique. Chacune de ces surfaces présente des propriétés propres à l'échelle atomique (coordination des sites et des espèces adsorbées, énergie de surface...) qui sont susceptibles d'influencer les propriétés macroscopiques du matériau (propriétés acido-basiques, texturales...).

Au cours des vingt dernières années, les méthodes de simulation à partir des premiers principes (*ab initio*) ont fourni un apport déterminant à la description des surfaces d'oxydes. Plusieurs raisons expliquent ce succès : tout

d'abord, grâce à des approches de plus en plus précises (comme la désormais populaire « théorie de la fonctionnelle de la densité » [3]), il a été possible de prédire des grandeurs aussi fondamentales que l'énergie de surface, pour lesquelles on dispose rarement de mesure expérimentale précise. Ensuite, le calcul *ab initio* fournit, à l'échelle atomique, un modèle de surface qui peut être directement confronté aux méthodes de caractérisation de surface (méthodes spectrales, microscopies électroniques, ou microscopies de champ proche comme la microscopie à effet tunnel...). Différentes études récentes illustrent l'intérêt crucial d'approches multitechniques couplant infrarouge, microscopie électronique, diffraction des rayons X et calcul *ab initio* pour la caractérisation des propriétés de surface d'alumine  $\gamma$  [4-5] et de l'anatase-TiO<sub>2</sub> [6]. Une fois le modèle établi, celui-ci fournit une base solide pour comprendre et prédire les phénomènes physico-chimiques qui se produisent en surface : adsorption-désorption de molécules gazeuses, réactivité de surface, croissance cristalline... La référence [7] propose une introduction générale à la modélisation des propriétés de surface. Dans le domaine de la catalyse hétérogène [8], où la réactivité est gouvernée par les interactions entre la surface d'un solide, le catalyseur,

et un milieu liquide ou gazeux contenant les réactifs et les produits, de nombreux exemples illustrent bien le rôle désormais essentiel des simulations *ab initio*. On peut ainsi citer les études portant sur les propriétés de la surface (100) de MgO [9], des surfaces de bas indices de l'alumine  $\gamma$  [4-5] et de l'anatase TiO<sub>2</sub> en atmosphère réactive [10], la formation d'une couche superficielle d'oxyde d'argent sur l'argent en présence d'oxygène [11], ou la détermination de la morphologie de nanoparticules de boehmite  $\gamma$ -AlOOH dans l'eau [12].

Une tendance actuelle forte est de développer des approches permettant de déterminer des modèles *ab initio* de surface de plus en plus « réalistes », c'est-à-dire qui tiennent compte des conditions expérimentales de température et de pression régnant dans le milieu réactionnel. L'objectif de cet article est, dans un premier temps, de présenter les principaux concepts qui permettent de prédire la structure d'une surface pour des conditions expérimentales données. Ensuite, ces concepts seront appliqués au cas de l'alumine  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un oxyde clef pour la catalyse hétérogène [13].

L'alumine  $\gamma$  est en effet utilisée dans de nombreux procédés de raffinage du pétrole [14], soit en tant que catalyseur même (procédé Claus pour la conversion de H<sub>2</sub>S en soufre élémentaire dans les gaz acides), soit plus généralement en tant que support de catalyseur. Les catalyseurs d'hydrodésulfuration permettent l'élimination des composés soufrés dans les pétroles bruts, notamment les molécules de type dibenzothiophène. Ces catalyseurs sont constitués d'une phase active, le sulfure de molybdène MoS<sub>2</sub> promu par du cobalt ou du nickel, supportés sur l'alumine  $\gamma$ . Le reformage catalytique dont le but est d'augmenter la quantité de molécules aromatiques dans l'essence, en réalisant une déshydrogénation cyclisante des hydrocarbures linéaires, utilise un catalyseur bimétallique à base de platine, également supporté sur une alumine  $\gamma$  dont la surface a été chlorée (environ 2 % en masse de chlore). C'est aussi une alumine  $\gamma$  chlorée, mais avec une teneur supérieure à 8 % en masse, qui est utilisée à cause de sa forte acidité pour catalyser l'isomérisation des essences légères. Ces exemples illustrent le caractère ajustable des propriétés de l'alumine  $\gamma$  en catalyse hétérogène (nature de la phase active, traitement de surface...) et justifient le fort intérêt porté depuis longtemps aux surfaces de l'alumine  $\gamma$  [15].

## Terminaison de surface et conditions thermodynamiques

### Calcul *ab initio* et modélisation de surface

Le calcul *ab initio* permet, pour une structure atomique donnée, de résoudre l'équation de Schrödinger qui décrit le comportement quantique des électrons. Ce calcul permet de déterminer l'énergie totale de la molécule ou du solide considéré. De plus, grâce au calcul des forces exercées sur les atomes, il est possible de déterminer la géométrie de la structure présentant l'énergie la plus basse. Ainsi, le chimiste théoricien est couramment amené à déterminer la géométrie d'équilibre d'une molécule ou d'un solide, et l'énergie qui lui est associée (voir *encadré*). Les géométries obtenues sont souvent en très bon accord avec celles déterminées expérimentalement.

Concernant l'énergie, même pour les méthodes *ab initio* les plus sophistiquées comme la théorie de la fonctionnelle de la densité ou les méthodes post Hartree-Fock, la valeur absolue des énergies totales calculées est d'un intérêt faible et très dépendant de la méthode utilisée. Par contre, dès que l'on considère des différences d'énergie totale, permettant d'accéder à des énergies de formation ou de réaction, l'accord avec les valeurs expérimentales est très satisfaisant et l'enjeu du calcul *ab initio* devient crucial. Par exemple, la différence d'énergie totale entre un produit C et ses deux réactifs A et B peut être reliée aux grandeurs thermodynamiques associées à la réaction  $A + B \rightarrow C$ .

De manière plus générale, pour tout processus physico-chimique pouvant être mis sous la forme d'un bilan réactionnel, il est possible d'accéder aux grandeurs thermodynamiques associées, en calculant la différence des énergies *ab initio* des structures impliquées dans le bilan. Ce principe est mis en œuvre pour l'étude théorique des surfaces. Par exemple, pour une surface cristallographique d'indice de Miller (*hkl*), l'énergie de surface  $\Gamma$  (en J/m<sup>2</sup>) correspond à l'énergie nécessaire pour créer 1 m<sup>2</sup> de cette surface. En première approximation, cette énergie de surface reflète l'énergie requise pour rompre les liaisons chimiques assurant la cohésion du solide le long de la direction (*hkl*). Ainsi, le « bilan réactionnel » associé consiste à calculer la différence d'énergie entre un solide périodique tridimensionnel infini et un solide qui n'est plus que

### Calcul *ab initio* : quelques notions

Considérons un ensemble d'atomes ayant chacun une position précise dans l'espace comme une molécule ou un solide cristallin : le calcul *ab initio* permet, sous couvert d'un certain nombre d'approximations, de résoudre numériquement l'équation de Schrödinger polyélectronique associée à cet ensemble. On détermine ainsi la fonction d'onde électronique dans l'état fondamental et l'énergie totale de cette configuration atomique. La fonction d'onde électronique décrit le comportement quantique des électrons. Par énergie totale, nous entendons l'énergie interne résultant des interactions électrons/électrons, électrons/noyaux et noyaux/noyaux.

En fonction des approximations retenues pour le calcul des différents termes de l'énergie, plusieurs classes de méthodes *ab initio* sont distinguées. Par exemple, les méthodes Hartree-Fock calculent de manière exacte le terme dit d'échange (qui résulte du fait que les électrons sont des particules indiscernables). Par contre, elles négligent le terme dit de corrélation (qui résulte du fait que les probabilités de présence spatiale des électrons sont

corrélées). Les méthodes DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité), quant à elles, calculent le terme d'échange-corrélation de façon approchée, en utilisant des modèles. De plus, la plupart des méthodes *ab initio* permettent de déterminer la force exercée sur un noyau par l'environnement nucléaire et électronique autour de ce noyau. Il est donc possible, *via* des algorithmes itératifs de minimisation, de déterminer les positions des noyaux pour lesquelles les forces interatomiques sont quasi nulles et qui correspondent à un minimum de l'énergie totale. Ainsi, la première étude couramment menée par le chimiste théoricien est l'« optimisation de structure », c'est-à-dire la détermination de la géométrie d'équilibre de cette structure et l'énergie associée. Plus généralement, le chimiste théoricien cherchera à déterminer la « surface d'énergie potentielle », *i.e.* les valeurs de l'énergie potentielle du système pour l'ensemble des configurations structurales mises en jeu lors d'un processus chimique. De telles approches permettent notamment de décrire les mécanismes réactionnels entre réactifs et produits.

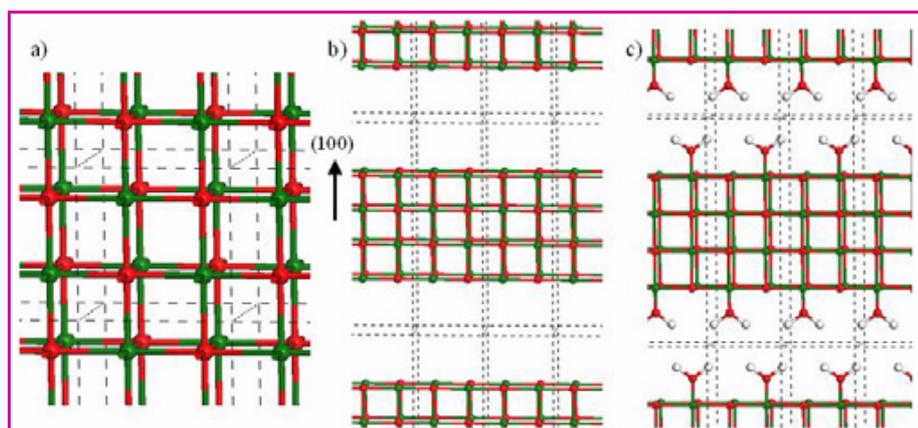


Figure 1 - Illustration des modèles utilisés pour la simulation *ab initio* avec des conditions aux limites périodiques.

a) modèle de structure cristalline d'un oxyde de type MgO ; b) modèle (en « plaquette ») de la surface (100) pour l'oxyde MgO ; c) modèle d'adsorption d'une molécule d'eau sur la surface (100) de MgO.

### Modèle thermodynamique

Une surface est en général en contact avec une atmosphère gazeuse, constituée de molécules

périodique bidimensionnel car la périodicité a été rompue dans la direction  $(hkl)$  perpendiculaire à la surface. Cette différence d'énergie, normalisée par rapport à l'aire de la surface, correspond à l'énergie de surface.

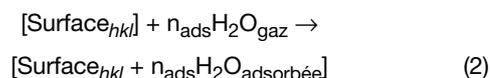
Dans la pratique, comment peut-on simuler des objets infinis ? Une approche efficace consiste à utiliser des conditions aux limites périodiques (figure 1). Pour un solide cristallin (figure 1a), cela revient finalement à considérer que la maille élémentaire se répète de manière identique dans les trois directions de l'espace. A partir de ce solide, il est possible en ajoutant un espace vide dans la direction  $(hkl)$ , de générer un modèle de solide contenant la surface  $(hkl)$  exposée (figure 1b). Dans la direction  $(hkl)$ , le modèle contient en fait une succession infinie de plaquettes, constituées alternativement de solide et de vide. La différence d'énergie des deux structures, ramenée par unité d'aire, donne l'énergie de surface, calculée *ab initio*. Cette approche – souvent qualifiée de modèle en « tranche » ou « slab » en anglais – est très largement utilisée en science des surfaces. Bien entendu, l'optimisation de géométrie permet de prendre en compte de fréquents phénomènes de reconstruction de surface : les atomes proches de la surface occupent des positions qui diffèrent plus ou moins fortement des positions qu'ils occupent au sein du cristal. Enfin, pour les solides complexes comme les oxydes, il est possible, pour une même orientation cristallographique, de générer plusieurs terminaisons de surface se différenciant par la quantité d'atomes d'oxygène ou de métal exposés en surface et par leur coordination locale. En calculant l'énergie de surface associée à chaque terminaison, il est possible de prédire *a priori* la terminaison la plus stable, *i.e.* celle dont l'énergie de surface est minimale. Cette terminaison existera de manière préférentielle aux autres.

D'autres grandeurs macroscopiques peuvent être calculées de manière analogue : par exemple, la chaleur d'adsorption associée à l'adsorption chimique en surface d'une molécule d'eau sur une surface (figure 1c) sera donnée par la différence d'énergie suivante :

$$\Delta_r E = E(\text{surface} + \text{H}_2\text{O}_{\text{adsorbée}}) - E(\text{surface}) - E(\text{H}_2\text{O}_{\text{isolée}}) \quad (1)$$

Néanmoins, il faut garder à l'esprit que les grandeurs énergétiques calculées par approche *ab initio* correspondent

qui vont avoir, en fonction des conditions de température et de pression, plus ou moins tendance à s'adsorber sur la surface. La terminaison de la surface, et ses propriétés physico-chimiques, en seront modifiées par rapport à une atmosphère vide. Comment prédire ce comportement à partir des calculs *ab initio* ? Considérons une surface  $(hkl)$  d'un oxyde à la température  $T$  en contact avec une atmosphère gazeuse contenant des molécules d'eau à la pression  $P$ . L'adsorption de  $n_{\text{ads}}$  molécules d'eau pour la surface  $(hkl)$  peut s'écrire sous la forme suivante :



L'enthalpie libre associée s'écrit :

$$\Delta_r G(T, P, n_{\text{ads}}) = G(\text{surf}_{hkl} + n_{\text{ads}} \text{H}_2\text{O}) - G(\text{surf}_{hkl}) - n_{\text{ads}} \mu_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3)$$

où  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  est le potentiel chimique de  $\text{H}_2\text{O}$  en phase gaz qui dépend de  $T$  et  $P$ . Pour une molécule gazeuse isolée, le potentiel chimique peut être obtenu simplement en utilisant les résultats du calcul *ab initio*, la théorie des gaz parfaits et en calculant les différentes fonctions de partition (translation, rotation, vibration et électronique) qui donnent *in fine* les termes entropiques et la contribution thermique à l'enthalpie. Pour les phases condensées, à savoir la surface nue et la surface avec les molécules d'eau adsorbées, il n'y a pas de moyens simples pour estimer ces termes entropiques et enthalpiques qui dépendent de  $P$ ,  $T$  et  $n_{\text{ads}}$ . Néanmoins, en valeur absolue, ces contributions des phases solides sont faibles par rapport aux termes analogues des phases inclus dans le potentiel chimique de l'eau en phase gaz. Ainsi, nous allons considérer qu'en première approximation  $G(\text{surf} + n_{\text{ads}} \text{H}_2\text{O}) - G(\text{surf})$  est assimilable à  $E(\text{surf} + n_{\text{ads}} \text{H}_2\text{O}) - E(\text{surf})$ , où  $E$  est l'énergie interne obtenue par calcul *ab initio*. Ainsi, pour des valeurs données de  $P$ ,  $T$  et  $n_{\text{ads}}$ , il est possible de déterminer la valeur numérique de  $\Delta_r G(T, P, n_{\text{ads}})$ . De plus, une simple reformulation de l'équation (3) permet de montrer que l'énergie de surface  $\Gamma_{hkl}$  peut s'écrire :

$$\Gamma_{hkl}(T, P, \theta) = \Gamma_{hkl}^0 + k \theta \Delta_r G(T, P, \theta) \quad (4)$$

où  $k$  est une constante,  $\Gamma_{hkl}^0$  est l'énergie de surface à pression et température nulles et sans molécule adsorbée, et

$\theta$  est le taux de couverture en hydroxyle ( $\theta = 2n_{\text{ads}}/A_{\text{hkl}}$ , car chaque molécule d'eau adsorbée donne deux groupes OH en surface). Ce taux est accessible expérimentalement et s'exprime généralement en OH/nm<sup>2</sup>. Il est donc possible de prédire la terminaison de surface pour des conditions expérimentales données : en fixant P et T, la valeur de  $\theta$  qui donne l'énergie de surface la plus basse correspondra à la terminaison de surface thermodynamiquement stable. Cette terminaison sera donc la plus représentative du système étudié dans les conditions données. Par la suite, nous allons mettre en œuvre cette méthodologie dans le cas de l'alumine  $\gamma$ , matériau très largement utilisé en catalyse hétérogène comme support de catalyseur.

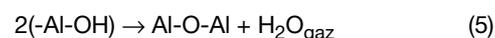
## L'alumine $\gamma$ , support de catalyseur

### Effet de la température sur l'hydroxylation de surface

L'alumine  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est une alumine de transition, c'est-à-dire métastable par rapport au polymorphe stable thermodynamiquement, l'alumine  $\alpha$ , plus couramment appelée corindon. L'une des voies de synthèse industrielle de l'alumine  $\gamma$  est la co-précipitation dans l'eau de deux sels d'aluminium, l'un acide (sulfate d'aluminium) et l'autre basique (aluminate de sodium). En maintenant une valeur du pH proche de 8, on obtient un oxyhydroxyde d'aluminium, la boehmite ou  $\gamma$ -AlOOH. Après lavage et séchage, la poudre de boehmite subit une calcination autour de 430 °C qui conduit, par déshydratation, à l'alumine  $\gamma$ . Cette transformation est de nature topotactique : la morphologie de nanoparticules de boehmite, dont la taille est comprise de 1 à quelques dizaines de nm et qui sont observables en microscopie électronique (*figure 2a*), n'est pas modifiée au cours de la calcination.

Ces quelques observations expérimentales permettent d'orienter nos choix en terme de simulation *ab initio*. D'abord, la structure de l'alumine  $\gamma$  est issue de celle de la boehmite : une étude théorique de la transition de la boehmite en alumine  $\gamma$  nous a permis de déterminer un modèle fiable de la maille cristalline de l'alumine  $\gamma$  [16]. Ensuite, la morphologie des nanoparticules de l'alumine  $\gamma$  est similaire à celle des nanoparticules de la boehmite parente, c'est-à-dire que les différentes surfaces cristallographiques exposées seront de même nature et dans des proportions voisines (les morphologies types d'une nanoparticule de boehmite et celle correspondante pour l'alumine  $\gamma$  sont données sur la *figure 2b*). En conséquence, les surfaces à étudier en priorité seront la surface (110) qui représente près de 70 % des surfaces exposées, puis la surface (100) (20 %), et enfin la surface (111) (10 %) (cette dernière n'est pas

traitée ici). Enfin, la synthèse de la boehmite se fait en solution aqueuse : ainsi, la surface de l'alumine comprendra des hydroxyles de surface -Al-OH et des molécules d'eau chimisorbées -Al-OH<sub>2</sub>. En fonction de la température de calcination, les hydroxyles peuvent se combiner et conduire à une déshydroxylation partielle de la surface :



Pour obtenir une terminaison réaliste de l'alumine  $\gamma$ , il sera donc nécessaire de prendre en compte les phénomènes d'adsorption et de désorption des molécules d'eau, c'est-à-dire de considérer la surface de l'alumine en équilibre thermodynamique avec une phase gazeuse d'eau.

La méthodologie présentée précédemment a donc été appliquée aux surfaces (110) et (100) de l'alumine  $\gamma$  [4-5], en utilisant le logiciel VASP qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [17]. En partant de la surface déshydroxylée, obtenue en coupant la structure cristalline le long du plan cristallographique considéré (voir précédemment), nous procédons à l'adsorption d'une première molécule d'eau. L'ensemble des différents modes d'adsorption a été testé : adsorption non dissociative (-Al-OH<sub>2</sub>) ou dissociative (-Al-OH + -O-H). Ainsi, la réactivité des différents sites de Lewis de surface a été évaluée : les atomes d'aluminium sont insaturés par rapport à ceux de la structure cristalline et leur coordination (nombre d'atomes d'oxygène entourant l'atome d'aluminium) peut varier de trois à cinq (dans le volume de l'alumine  $\gamma$ , ce nombre vaut quatre ou six). Nous avons montré que l'énergie d'adsorption est plus forte sur les sites Al<sub>III</sub>, puis viennent les sites Al<sub>IV</sub> et les sites Al<sub>V</sub>. Finalement, pour l'adsorption de la première molécule d'eau, nous avons retenu le mode d'adsorption qui en terme d'énergie stabilise le plus fortement la surface. A partir de cette terminaison, nous réitérons l'opération pour l'adsorption d'une deuxième molécule d'eau et ainsi de suite. *In fine*, pour chaque taux de recouvrement  $\theta$  (*i.e.* le nombre de OH par nm<sup>2</sup> de surface), la terminaison de surface la plus stable thermodynamiquement a été déterminée.

Le modèle thermodynamique permet ensuite de déterminer la variation de l'énergie de surface en fonction de la température pour les surfaces (110) et (100) ; les diagrammes associés sont représentés sur la *figure 3*. La structure la plus stable correspond sur ces diagrammes à la droite la plus basse. La différence de comportement des surfaces avec la température est mise en évidence : dès que la température est supérieure à 600 K, la surface (100) totalement déshydroxylée ( $\theta = 0$  OH/nm<sup>2</sup>) devient thermodynamiquement stable. Par contre, sur la surface (110), même pour des températures élevées, des hydroxyles restent présents en

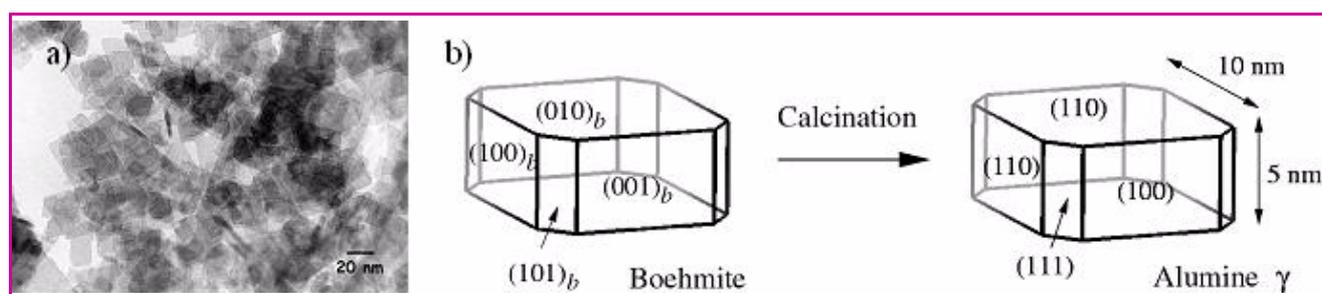


Figure 2 - a) cliché de microscopie électronique à transmission mettant en évidence les nanoparticules de boehmite (d'après [13]) ; b) relation entre une nanoparticule type de boehmite  $\gamma$ -AlOOH et celle de l'alumine  $\gamma$ , obtenue par calcination de la boehmite.

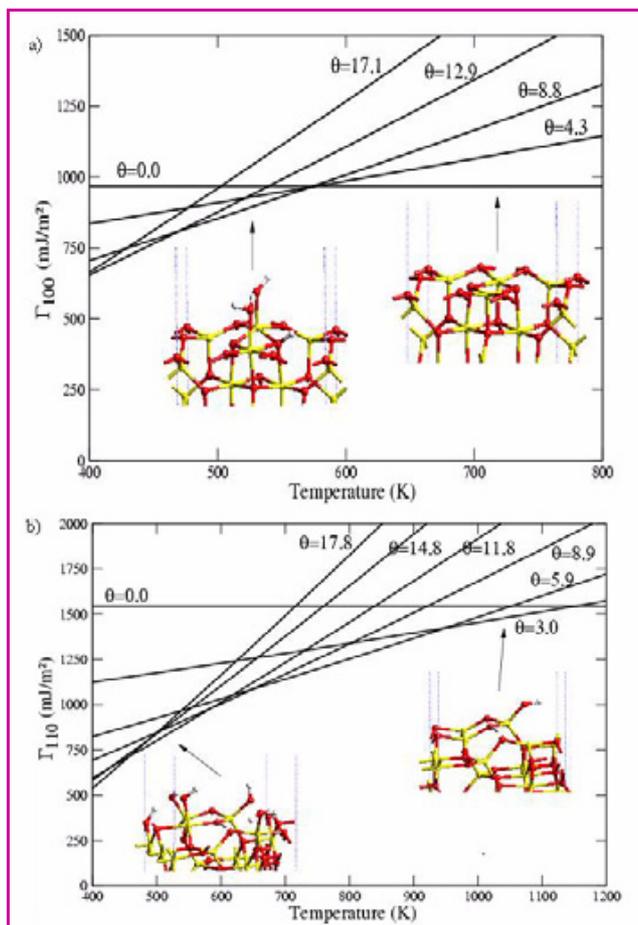


Figure 3 - Énergie de surface des surfaces (100) (a) et (110) (b) de l'alumine  $\gamma$  en fonction de la température pour différents taux de couverture en hydroxyle ( $\theta$  en OH/nm<sup>2</sup>).

Les insertions montrent la structure des surfaces pour quelques taux de couverture (balle rouge : atome d'oxygène ; balle jaune : atome d'aluminium ; balle blanche : atome d'hydrogène).

surface. Ce résultat est d'importance pour la catalyse : l'acidité de surface résulte de l'acidité de Brønsted, due aux protons des groupes OH de surface, et de l'acidité de Lewis, liée aux atomes d'aluminium insaturés en surface qui sont déficitaires en électrons. Dans les conditions réactionnelles, la surface (100) présentera majoritairement une acidité de type Lewis, tandis que la surface (110) pourra présenter une acidité de type Brønsted, grâce à la présence de groupes OH en surface. Bien entendu, ce résultat permet d'évaluer la concentration de tels sites en surface, sans considérer la force acide des sites : pour étudier cet aspect de manière théorique ou expérimentale, il est nécessaire de procéder à l'adsorption de molécules sondes basiques. Par exemple, en adsorbant des bases faibles, comme le monoxyde de carbone ou la pyridine, il est possible de classer les différents sites acides de surface en fonction de leur force acide. Nous invitons le lecteur intéressé par ces aspects de caractérisation d'acidité de surface à lire les articles dans [4-5].

### Interprétation des spectres infrarouges

Les différents modèles de surface générés en fonction de la température peuvent être confrontés aux caractérisations expérimentales et notamment aux spectres infrarouges des groupes hydroxyles de surface. En effet, les liaisons O-H des

différents hydroxyles de surface présentent des fréquences d'élongation dans la région 3 600-3 850 cm<sup>-1</sup>, caractéristiques de l'environnement local du groupe OH. On note généralement HO- $\mu_x$ -Al $_y$ , où x est la coordination du groupe OH, c'est-à-dire le nombre d'atomes d'aluminium entourant le groupe OH, et y la coordination de ces atomes d'aluminium. Ainsi, un groupe HO- $\mu_2$ -(Al $_V$ ,Al $_VI$ ) signifie que l'espèce OH est liée à deux atomes d'aluminium dont l'un est dans un environnement tétraédrique et l'autre octaédrique, c'est-à-dire respectivement entouré de quatre et six atomes d'oxygène. Un spectre infrarouge caractéristique de la région des fréquences d'élongation d'une alumine  $\gamma$  est reporté sur la figure 4.

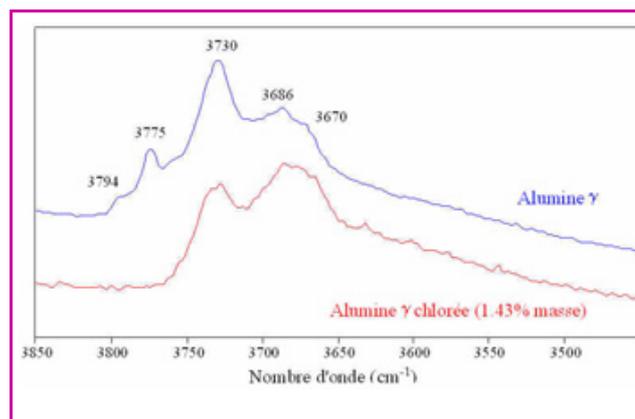


Figure 4 - Spectre infrarouge des hydroxyles de surface d'une alumine  $\gamma$  pure et d'une alumine chlorée (d'après [19]).

Il est possible, à partir de la géométrie d'équilibre de la surface, et en utilisant l'approximation harmonique qui assimile chaque mode de vibration de la structure à un oscillateur harmonique, de calculer *ab initio* les fréquences d'élongation des groupes OH de surface. Expérimentalement, avant analyse par spectroscopie infrarouge, les échantillons d'alumine subissent un prétraitement autour de 573 K, de manière à éliminer la plupart des molécules d'eau physisorbées et à révéler les bandes des hydroxyles de surface. Pour cette raison, nous avons comparé les fréquences mesurées expérimentalement et les fréquences calculées des surfaces thermodynamiquement stables à 573 K. Les résultats sont regroupés dans le tableau I. Les fréquences apparaissent bien comme caractéristiques de la structure locale des groupes OH de surface : les groupes HO- $\mu_1$ -Al $_IV$  (3 842 cm<sup>-1</sup>) présentent des fréquences plus élevées que les groupes HO- $\mu_1$ -Al $_VI$  (3 777 cm<sup>-1</sup>) et HO- $\mu_1$ -Al $_V$  (3 736 cm<sup>-1</sup>). De même, la fréquence décroît lorsque la coordination du groupe OH augmente : les groupes HO- $\mu_2$  (3 707 cm<sup>-1</sup>) et

Tableau I - Attribution des fréquences de vibration des hydroxyles de surface et énergies de substitution par le chlore (\*d'après [15]).

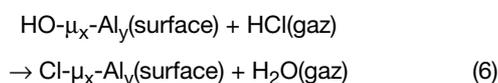
Site	Surface	$\omega_{\text{calc.}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_{\text{exp.}}$ (cm <sup>-1</sup> )*	$\Delta_r E$ (kJ/mol)
HO- $\mu_1$ -Al $_IV$	(110)	3 842	3 785-3 800	+ 19
HO- $\mu_1$ -Al $_VI$	(100)	3 777	3 760-3 780	+ 2
HO- $\mu_1$ -Al $_V$	(110)	3 736	3 730-3 735	- 4
HO- $\mu_2$ -Al $_V$	(110)	3 707	3 690-3 710	+ 29
HO- $\mu_3$ -Al $_VI$	(100)	3 589	3 590-3 650	+ 95

HO- $\mu_3$  (3 589 cm<sup>-1</sup>) se caractérisent par des fréquences plus faibles que les groupes HO- $\mu_1$ . Enfin, la surface (100) ne présente pas les mêmes fréquences caractéristiques que la surface (110) : le spectre infrarouge sera donc sensible à la morphologie des nanoparticules de l'alumine.

Finalement, cette comparaison entre les fréquences expérimentales et celles prédites par le calcul *ab initio* répond à un double objectif. D'une part, l'excellent accord entre les résultats expérimentaux et théoriques permet de valider les modèles de surface générés *ab initio*. D'autre part, l'attribution des bandes des groupes OH de surface reposait jusqu'ici sur des modèles empiriques peu fiables [18] : la simulation *ab initio* permet de proposer une attribution beaucoup plus robuste et précise en prenant en compte toute la complexité de la structure locale de la surface. Enfin, lorsque l'on modifie chimiquement l'état de surface de l'alumine, en y déposant par exemple une molécule ou un précurseur de phase active de catalyseur, les interactions surface/adsorbat conduisent souvent à une modification du spectre de vibration des hydroxyles de surface ; l'attribution proposée permet d'expliquer et de rationaliser ces phénomènes subtils de surface. La partie suivante en donne l'illustration dans le cas de la chloration des surfaces de l'alumine  $\gamma$ .

### Interactions de surface

L'adsorption de chlore en surface de l'alumine permet d'augmenter l'acidité de surface et ainsi de mieux catalyser les réactions d'isomérisation. Il existe plusieurs façons de chlorer une surface d'alumine. En laboratoire, en soumettant l'alumine à un balayage de gaz HCl, il est possible de substituer une certaine partie des OH de surface par du chlore. Le bilan associé s'écrit formellement :



Par simulation, il est possible de déterminer les groupes hydroxyles remplacés par un atome de chlore, soit en d'autres termes de fournir la localisation précise du chlore en surface. L'énergie de substitution  $\Delta_r E$  par le chlore pour les différents hydroxyles de surface, correspondant au bilan énergétique de la réaction (6), est reportée dans le *tableau I*. Lorsque la valeur  $\Delta_r E$  est positive (réaction endothermique), la substitution est thermodynamiquement défavorisée : c'est le cas des groupes HO- $\mu_2$  et HO- $\mu_3$ . Dans le cas des groupes HO- $\mu_1$ , l'énergie de substitution est proche de zéro ; en augmentant le rapport des pressions partielles en P(HCl)/P(H<sub>2</sub>O), l'enthalpie libre de substitution devient négative et le groupe de surface HO- $\mu_1$  est remplacé par un groupe Cl- $\mu_1$ . Ce résultat explique pourquoi le catalyseur de reformage (platine supporté sur une alumine  $\gamma$  chlorée) est très sensible à la présence de traces d'eau dans la charge pétrolière à traiter : l'eau résiduelle réduit la teneur en chlore de la surface et de cette manière désactive le catalyseur.

Nous avons donc montré que lorsque la pression partielle en HCl est suffisante, le chlore substitue préférentiellement les groupes HO- $\mu_1$  de surface, les plus basiques au sens de Brønsted. En s'appuyant sur l'attribution précédente des fréquences des hydroxyles de surface, la chloration doit donc se traduire par la disparition des bandes de vibration correspondant à ces groupes. Cette prédiction est parfaitement vérifiée expérimentalement (*figure 4*) : l'ajout de 1,4 % en masse de chlore entraîne la

disparition des bandes haute fréquence du spectre d'adsorption infrarouge. Cet exemple illustre bien comment le calcul *ab initio* peut être un outil puissant d'interprétation et de rationalisation de données expérimentales souvent difficiles à expliquer de manière univoque.

### Conclusion

Les méthodes de calcul *ab initio* ont fortement progressé au cours des vingt dernières années. La mise en œuvre d'approches toujours plus précises (théorie de la fonctionnelle de la densité, méthodes post Hartree-Fock), couplée à la croissance permanente de la puissance de calcul des ordinateurs, permet de traiter des systèmes chimiques de plus en plus complexes ; les énergies et les structures obtenues peuvent désormais se comparer de manière quantitative avec les résultats expérimentaux de caractérisation. Ces progrès sont particulièrement marqués pour la physico-chimie des surfaces, pour lesquelles les données expérimentales sont difficiles à interpréter. De plus, les calculs *ab initio* couplés à des modèles thermodynamiques permettent de déterminer les propriétés structurales et thermodynamiques de surface dans les conditions réactionnelles, à savoir en fonction de la température, de la composition et de la pression de la phase gazeuse en contact avec celle-ci. Nous avons obtenu une représentation réaliste des différentes surfaces de l'alumine  $\gamma$ , permettant de proposer à l'échelle atomique des interprétations nouvelles et fiables des caractérisations expérimentales.

Pour aboutir à une description complète du catalyseur, l'étape suivante déjà engagée de nos recherches consiste à étudier l'interaction de la phase active (métal, sulfure de métal de transition...) ou de ses précurseurs avec les modèles de surface d'alumine  $\gamma$  décrits dans le présent article. La description au niveau atomique de la nature des interactions support/phase active représente un enjeu fondamental pour la compréhension de la réactivité des catalyseurs supportés. Un exemple récent dans ce domaine est l'étude de l'interaction de la phase active sulfure de molybdène MoS<sub>2</sub> avec deux types de supports, l'alumine  $\gamma$  et l'anatase TiO<sub>2</sub> [20]. Il est donc maintenant possible de modéliser des systèmes hétérogènes complexes comme les catalyseurs utilisés dans le raffinage et la pétrochimie. Le but ultime pour les années à venir sera de pouvoir prédire l'activité catalytique en fonction de la nature du support et de la phase active, en présence ou non d'additif : la simulation *ab initio* sera alors devenue un outil de « design » des catalyseurs industriels de demain.

### Références

- [1] Jolivet J.-P., *De la solution à l'oxyde*, EDP Science, Paris, **1998**.
- [2] Noguera C., *Physique et chimie des surfaces d'oxydes*, Eyrolles, **1995**.
- [3] Koch W., Holthausen M.C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [4] Digne M., Sautet P., Raybaud P., Euzen P., Toulhoat H., Hydroxyl groups on  $\gamma$ -alumina surfaces: a DFT study, *J. Catal.*, **2002**, *201*, p. 1.
- [5] Digne M., Sautet P., Raybaud P., Euzen P., Toulhoat H., Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of  $\gamma$ -alumina surfaces, *J. Catal.*, **2004**, *226*, p. 54.
- [6] Dzwigaj S., Arrouvel C., Breyse M., Geantet C., Inoue S., Toulhoat H., Raybaud P., DFT makes the morphologies of anatase-TiO<sub>2</sub> nanoparticles visible to IR spectroscopy, *J. Catal.*, **2005**, *236*, p. 245.
- [7] Reuter K., Stampfl C., Scheffler M., *Ab initio atomistic thermodynamics and statistical mechanics of surface properties and functions*, *Handbook of Materials Modelling*, S. Yip (ed), Springer, **2005**, vol. 1.
- [8] Sautet P., La modélisation théorique : un nouvel outil pour la catalyse hétérogène, *L'Act. Chim.*, mai-juin **2002**, p. 73.

- [9] Ealet B., Goniakowski J., Finocchi F., Water dissociation on a defective MgO(100) surface: role of divancies, *Phys. Rev. B*, **2004**, *69*, p. 195413.
- [10] Arrouvel C., Toulhoat H., Breyse M., Raybaud P., Effects of P(H<sub>2</sub>O), P(H<sub>2</sub>S), P(H<sub>2</sub>) on the surface properties of anatase-TiO<sub>2</sub> and gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a DFT study, *J. Catal.*, **2004**, *226*, p. 260.
- [11] Michaelides A., Bocquet M.-L., Sautet P., Alavi A., King D.A., Structures and thermodynamic phase transitions for oxygen and silver oxide phases on Ag(111), *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *367*, p. 344.
- [12] Raybaud P., Digne M., Iftimie R., Wellens W., Euzen P., Toulhoat H., Morphology and surface properties of boehmite (γ-AlOOH): a density functional theory study, *J. Catal.*, **2001**, *201*, p. 236.
- [13] Euzen P., Raybaud P., Krokidis X., Toulhoat H., Le Loarer J.-L., Jolivet J.-P., Froidefond C., Alumina, *Handbook of Porous Solids*, F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp (eds), **2002**, *3*, p. 1593.
- [14] Baudouin C., Raffinage et pétrochimie. Bilans et perspectives, *L'Act. Chim.*, février **2002**, p. 33.
- [15] Morterra C., Magnacca G., A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species, *Catal. Today*, **1996**, *27*, p. 497.
- [16] Krokidis X., Raybaud P., Gobichon A.-E., Rebours B., Euzen P., Toulhoat H., Theoretical study of the dehydration process of boehmite to γ-alumina, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, p. 5121.
- [17] Kresse G., Furthmüller J., Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*, p. 11169.
- [18] Knözinger H., Ratnasamy P., Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1977**, *17*, p. 31.
- [19] Guillaume D., Modification et caractérisation des sites responsables du craquage acide sur des supports à base d'alumine, thèse de doctorat, UPMC/ENSPM, **1997**.
- [20] Arrouvel C., Breyse M., Toulhoat H., Raybaud P., A density functional theory comparison of anatase (TiO<sub>2</sub>) and γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported MoS<sub>2</sub> catalysts, *J. Catal.*, **2005**, *232*, p. 161.



M. Digne



P. Sautet

**Mathieu Digne** est ingénieur de recherche à l'Institut Français du Pétrole de Vernaison<sup>1</sup>.

**Pascal Raybaud** est ingénieur de recherche à l'Institut Français du Pétrole de Rueil-Malmaison<sup>2</sup>.

**Philippe Sautet** est directeur de recherches à l'École Normale Supérieure de Lyon<sup>3</sup>.

**Hervé Toulhoat** est adjoint au directeur scientifique à l'Institut Français du Pétrole de Rueil-Malmaison<sup>4</sup>.



P. Raybaud



H. Toulhoat

<sup>1</sup> IFP, Direction Physique et analyse, BP3, 69369 Vernaison. Tél. : 04 72 74 26 22. Fax : 04 78 02 27 45. Courriel : mathieu.digne@ifp.fr

<sup>2</sup> IFP, Direction Chimie et physico-chimie appliquées, 1-4 avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex. Tél. : 01 47 52 71 84. Fax : 01 47 52 70 58.

Courriel : pascal.raybaud@ifp.fr

<sup>3</sup> ENS, Laboratoire de Chimie, UMR CNRS 5182, 46 allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07.

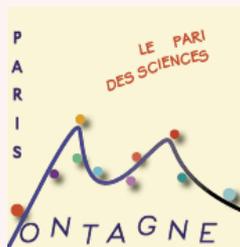
Tél. : 04 72 72 83 93. Fax : 04 72 72 88 60.

Courriel : Philippe.Sautet@ens-lyon.fr

<sup>4</sup> IFP, Direction scientifique, 1-4 avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex.

Tél. : 01 47 52 73 50. Fax : 01 47 52 70 36.

Courriel : herve.toulhoat@ifp.fr



## PARIS-MONTAGNE – Le Pari des Sciences

**Festival de sciences du 17 au 25 juillet 2006  
Sur la montagne Sainte-Geneviève, Paris 5<sup>e</sup>**

**L'École normale supérieure ouvre ses portes et ses laboratoires cet été pour faire découvrir la science et la recherche à travers des animations et des rencontres. Le festival est organisé par l'association Paris-Montagne, qui regroupe des élèves de l'ENS, des chercheurs et des bénévoles, en partenariat avec de grandes institutions scientifiques. Ces festivités s'inscrivent dans un programme plus long de diffusion des savoirs et d'accompagnement de jeunes issus de milieux défavorisés vers les études supérieures.**

A quelques pas de Paris-Plage, Paris-Montagne se déroulera du 17 au 25 juillet dans les locaux de l'École normale supérieure de la rue d'Ulm (Paris 5<sup>e</sup>). Plus de 5000 visiteurs sont attendus sur la Montagne Sainte-Geneviève, qui sera mise en scène par des décorateurs, designers, comédiens, photographes et musiciens pour souligner la dynamique du festival.

Le festival est notamment soutenu par le CNRS, l'Inserm, le Ministère de la Cohésion Sociale et de la Parité et la ville de Paris. Il est organisé en partenariat avec l'association Les Atomes Crochus, spécialisée dans l'animation et la médiation scientifiques.

L'objectif est de donner le goût des sciences, de construire des passerelles vers le monde de la science pour réduire la fracture scolaire et d'offrir au plus grand nombre un accès aux savoirs et aux outils nécessaires à leur utilisation critique. Au-delà du festival, un programme d'action est en cours d'élaboration, pour assurer le suivi personnalisé des jeunes participants de la « Science Académie » – vingt lycéens boursiers ou issus de ZEP –, et favoriser la diffusion des connaissances par le soutien de projets comme la création de clubs de sciences dans les lycées et la mise en place de plateformes interactives pour faciliter les contacts entre jeunes et chercheurs.

- Informations sur le déroulement du festival, dossier d'inscription pour la Science Académie... sur le site <http://www.paris-montagne.org>

Paris Montagne, ENS, 45 rue d'Ulm, 75230 Paris Cedex 05.