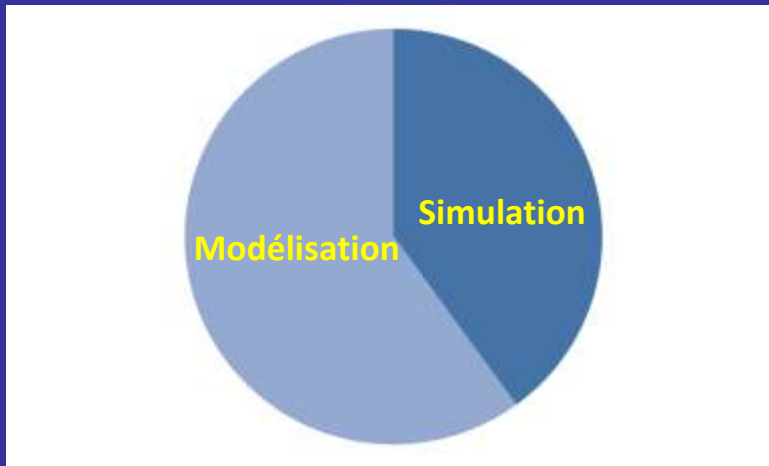


# Application de la Chimie quantique à l'étude de la structure et de la réactivité aux surfaces de solides

Alexis Markovits  
Laboratoire de Chimie théorique  
UPMC / CNRS UMR7616  
JAF 2014

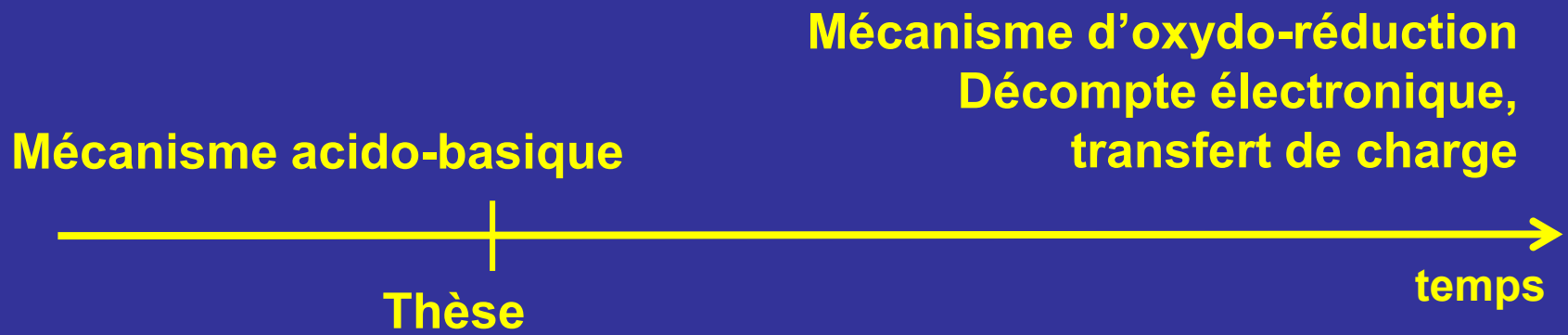
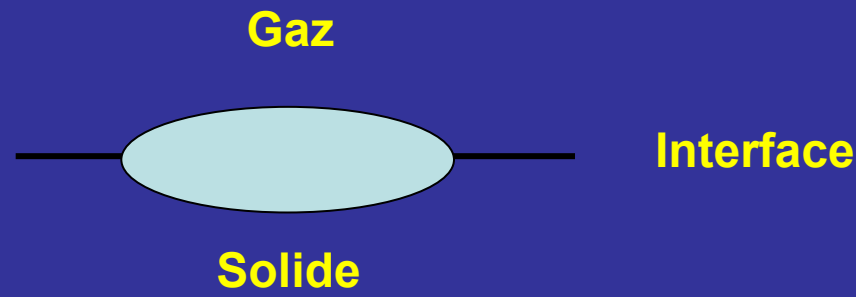




Préoccupations pour la méthodologie

- **Structure électronique des surfaces**
- **Interaction métal/support**
- **Fonctionnalisation de surface**
- **Nanoparticules**
- **Electrochimie**
- **Astrochimie**
- **Plasticité des catalyseurs**
- **Photochimie**

# Rationalisation et stratégie de modélisation



## Décompte électronique à l'aide

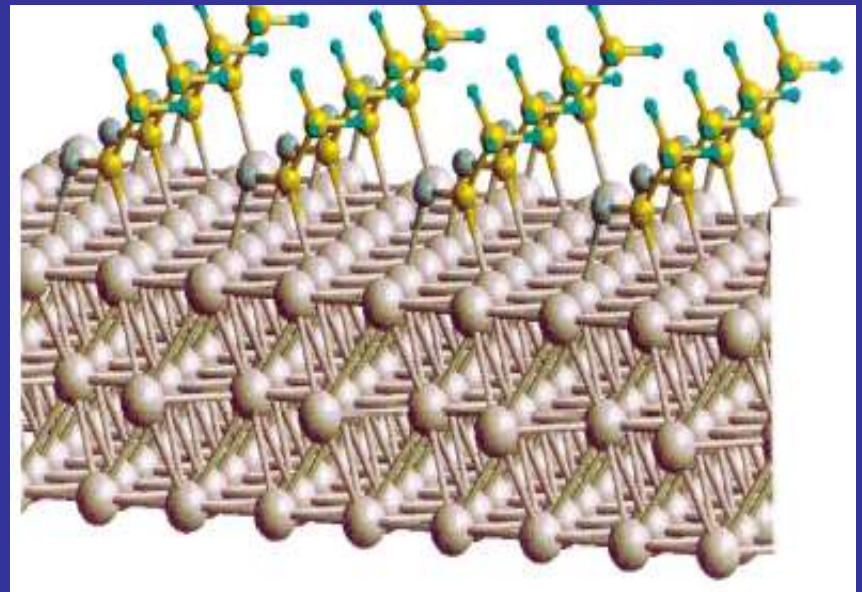
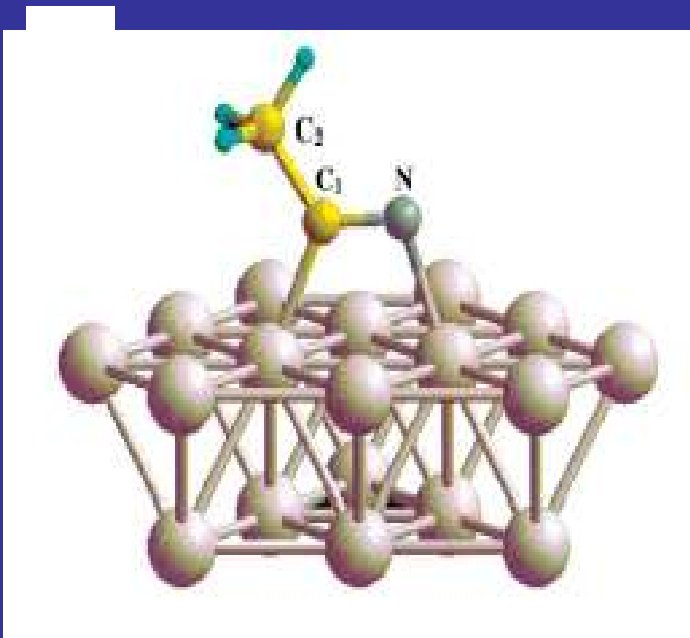
- d'orbitales cristallines
- des degrés d'oxydation

Analogie pour le solide avec ce qui existe pour les molécules.

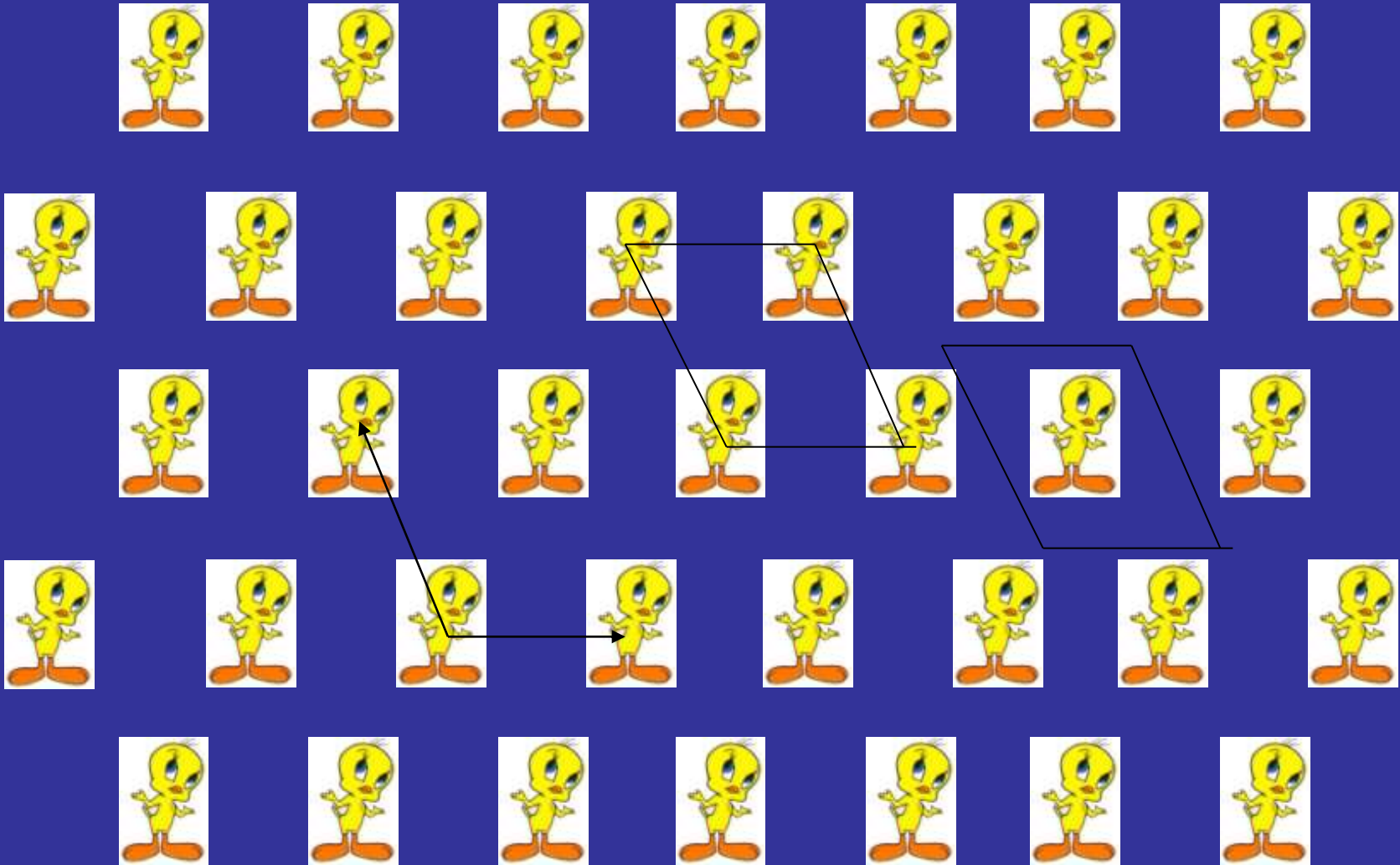
Spin, Charges

Densité d'état, Structures de bandes

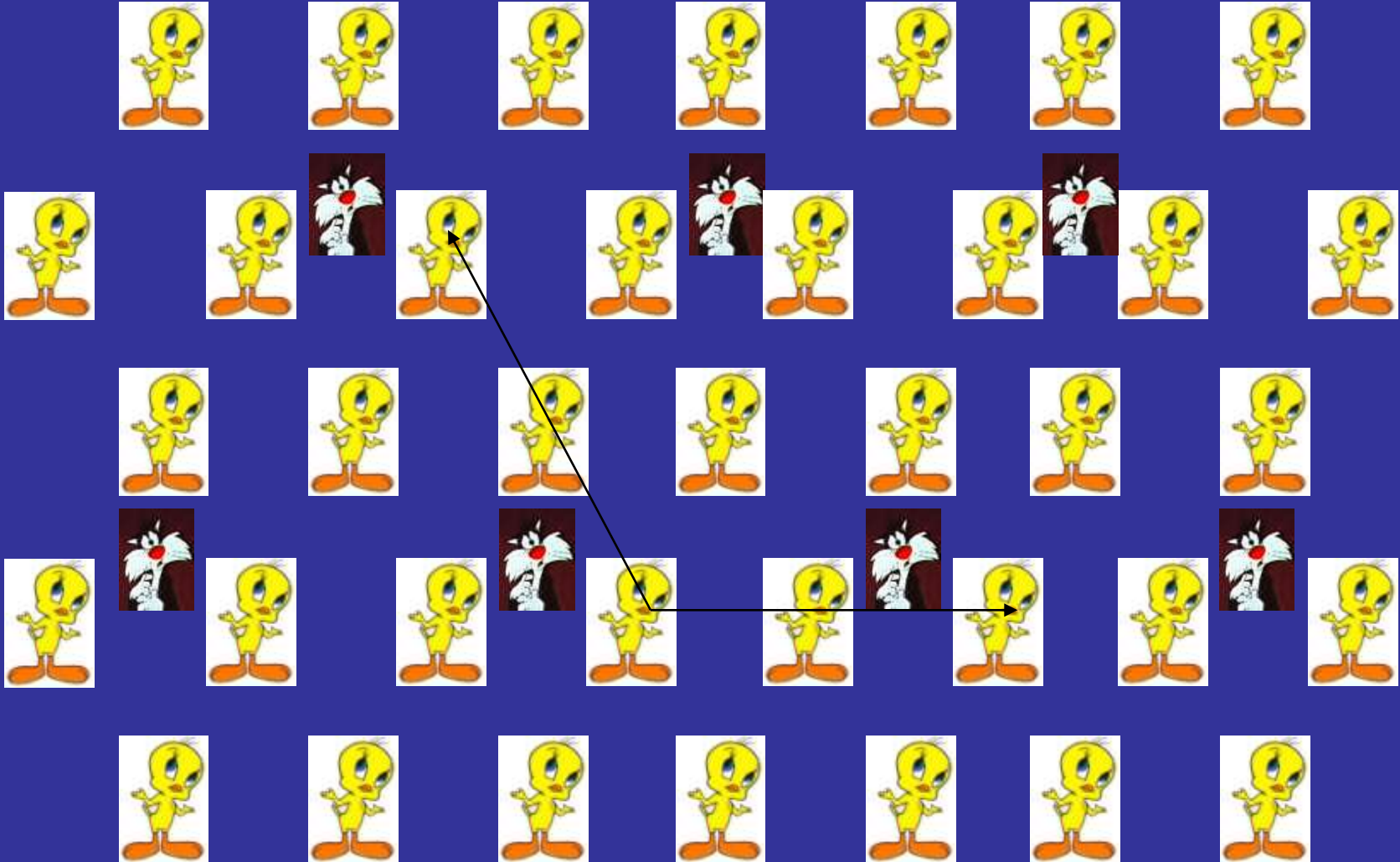
# Modèle moléculaire ou périodique



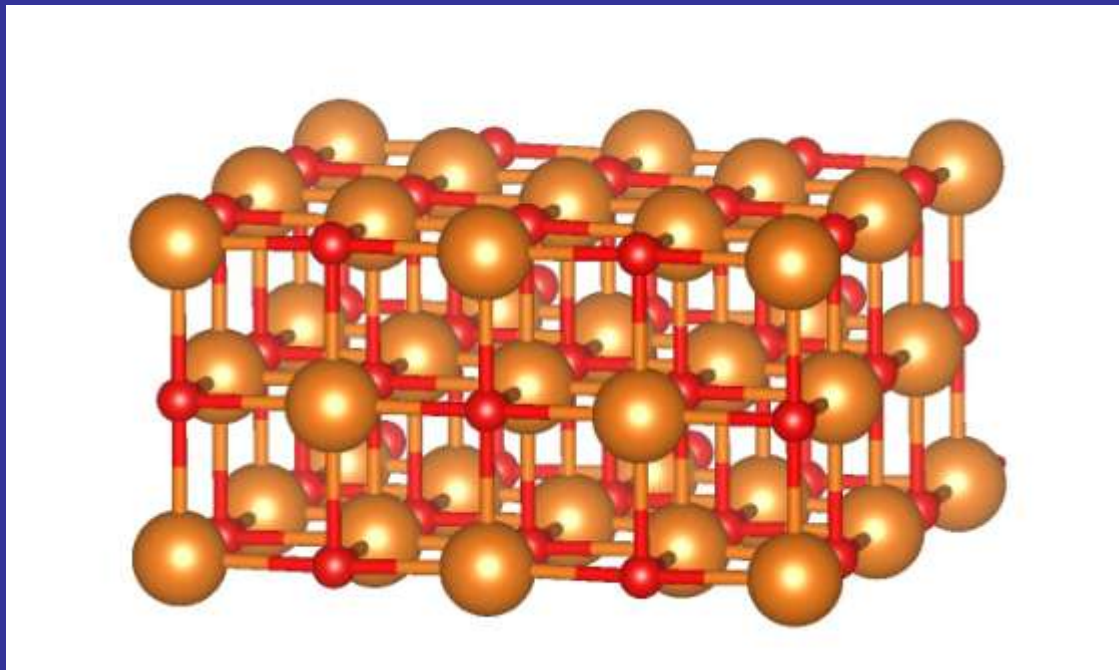
# Le Titi périodique



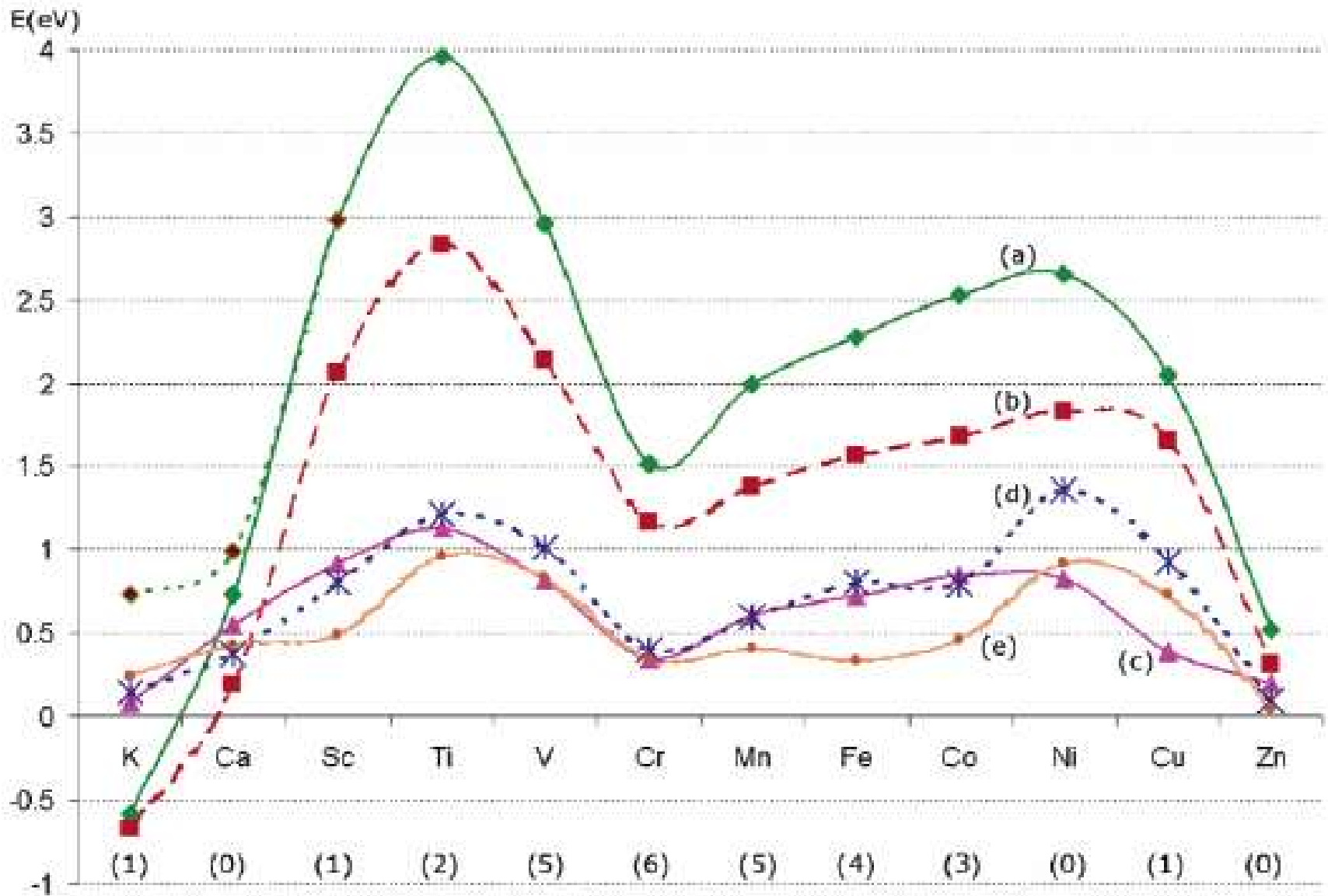
# Le taux de recouvrement : Interactions latérales

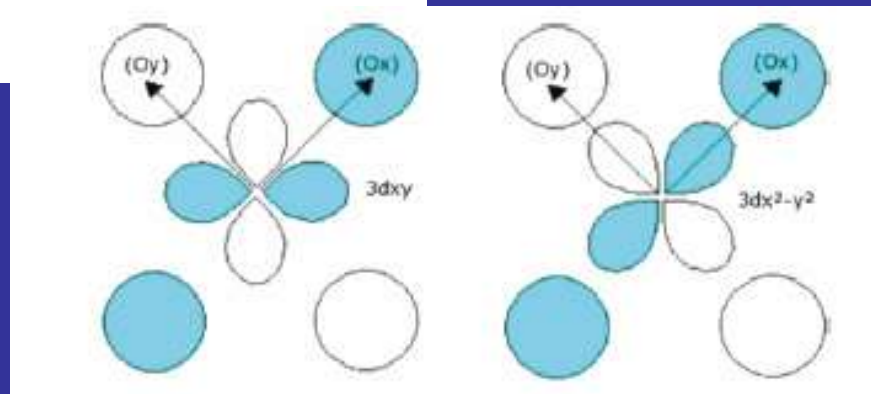
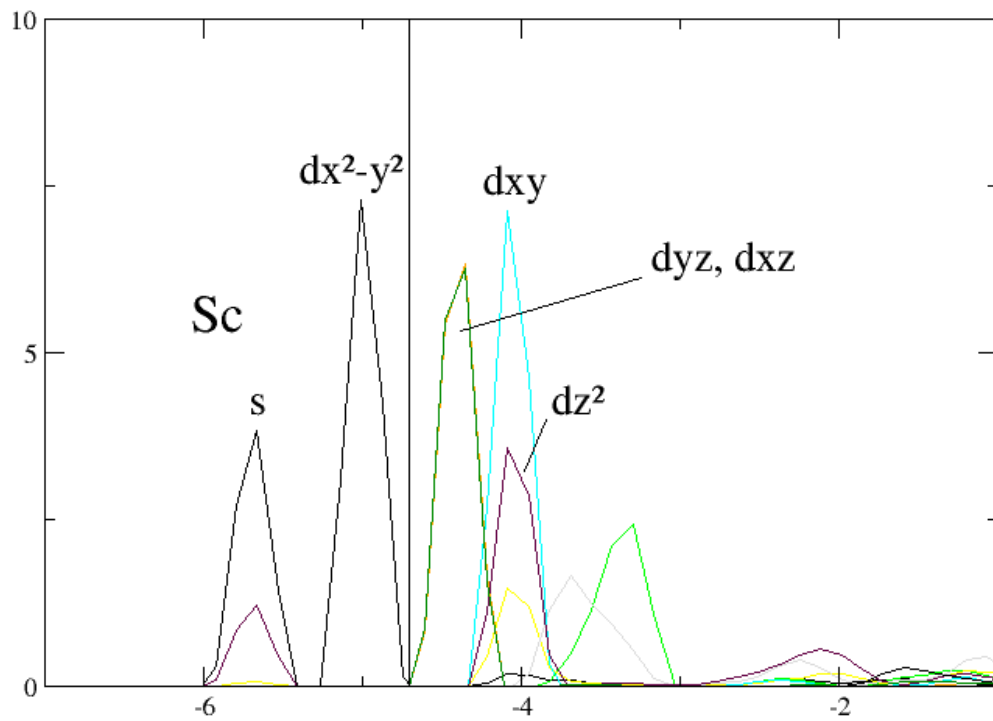


Métal M déposé sur MgO (M=K à Zn)  
Strong Metal Support Interaction : SMSI



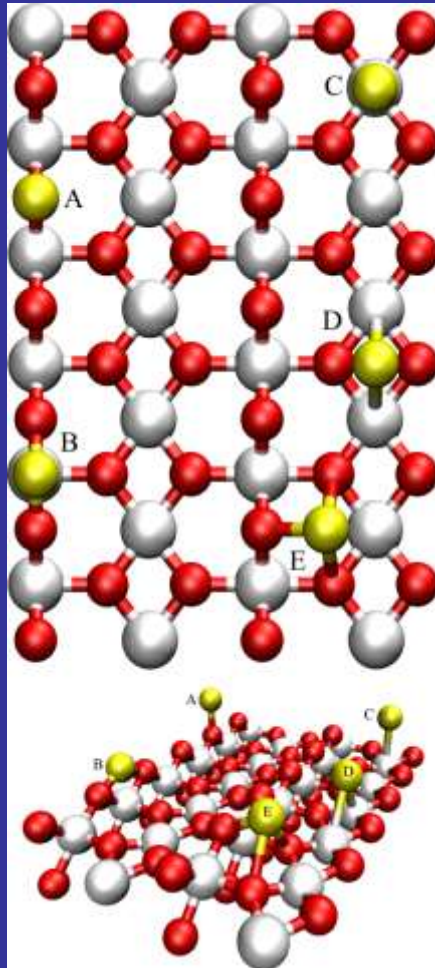






# Décompte électronique

## Au et K (ou H) coadsorbés sur $\text{TiO}_2(110)$



A. M. Kiss et coll. Surf. Sci. 600 (2006) 3352

P. Mutombo et coll. Nanotechnology  
17 (2006) 4112

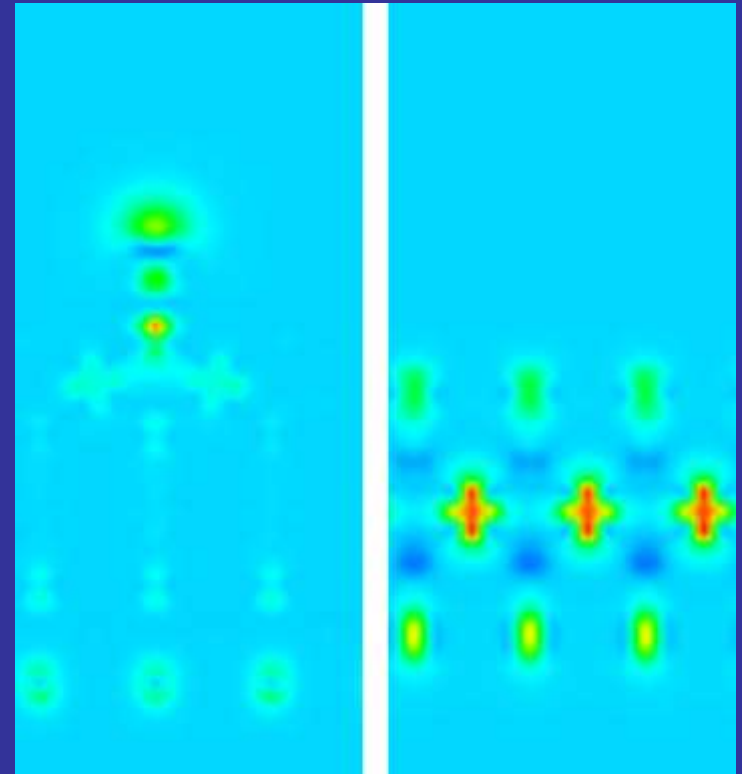
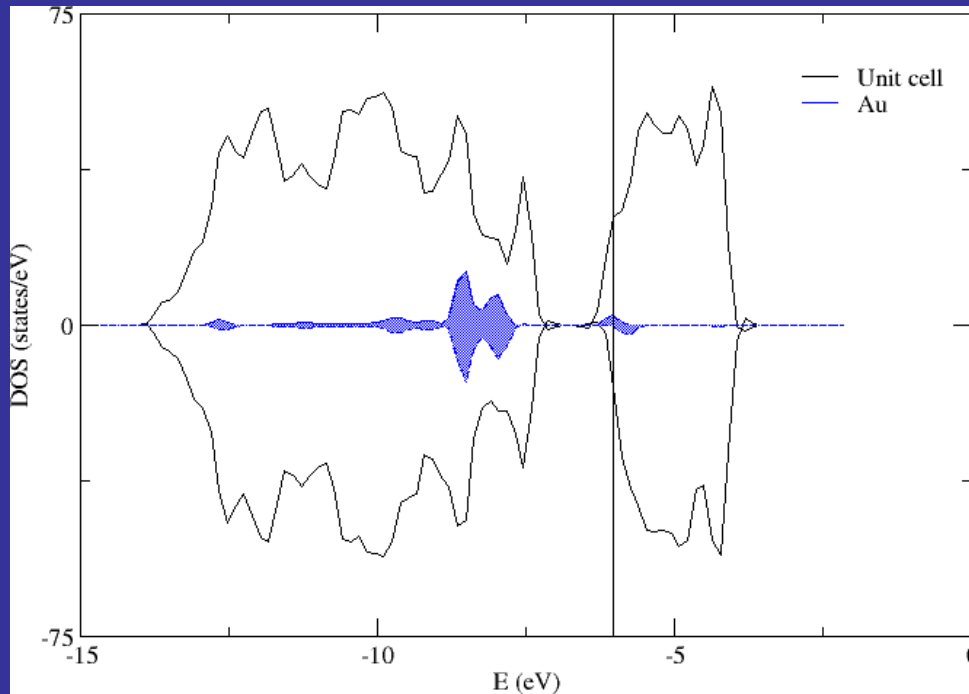
## Energies d'adsorption (eV) de Au sur TiO<sub>2</sub>(110).

A. on-top O <sub>2c</sub>	B. bridging O <sub>2c</sub>	C. on-top Ti <sub>5c</sub>	D. 4 fold hollow	E. 3 fold hollow
0.80	0.58	0.48	0.36	0.79

## Energies d'adsorption (eV) de Au coadsorbé avec X sur TiO<sub>2</sub>(110).

La référence est la surface d'oxyde avec X (X/TiO<sub>2</sub>(110)) et l'atome spin-polarisé Au en phase gazeuse.

	X = H		X = K	
X	A. on-top O <sub>2c</sub>		B. bridging O <sub>2c</sub>	
Au	A. on-top O <sub>2c</sub>	C. on-top Ti <sub>5c</sub>	A. on-top O <sub>2c</sub>	C. on-top Ti <sub>5c</sub>
E <sub>ads</sub> 3L	-0.14	0.64	0.80	1.42



## Adsorption Au

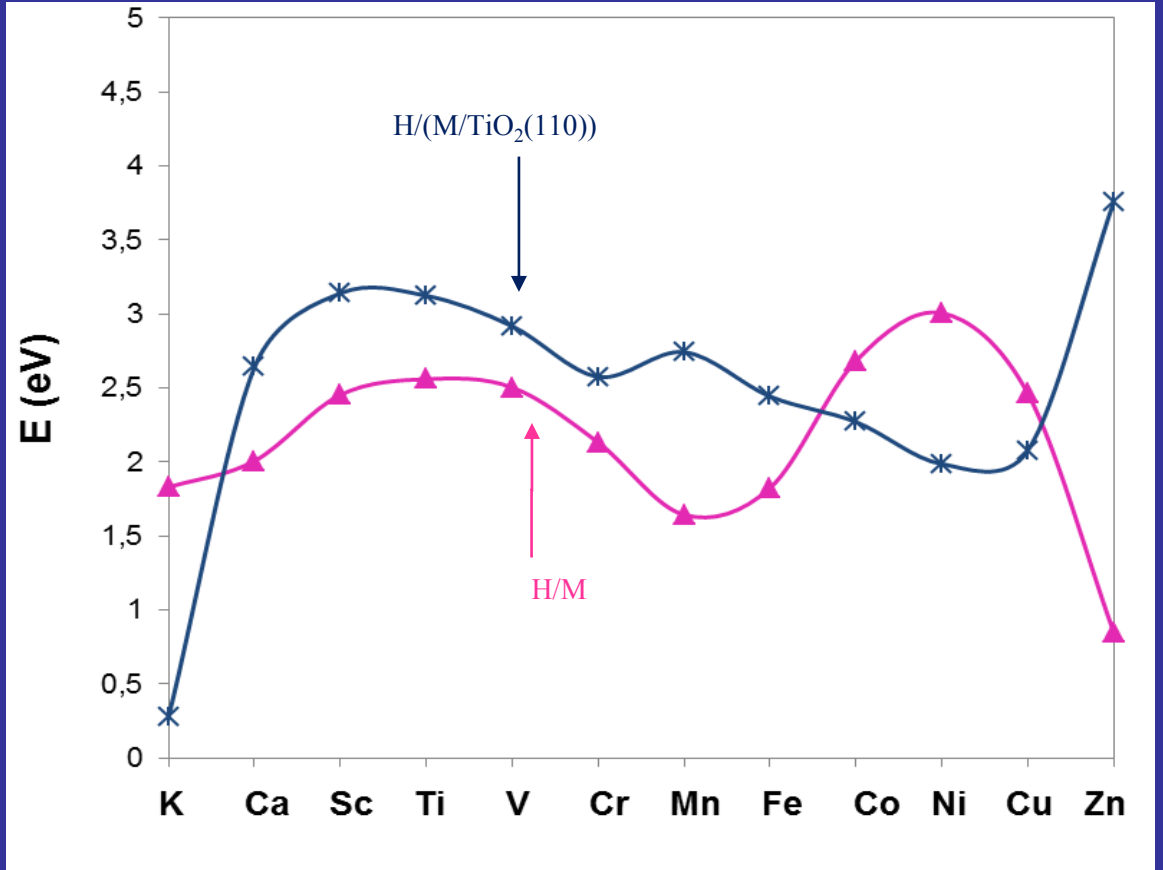
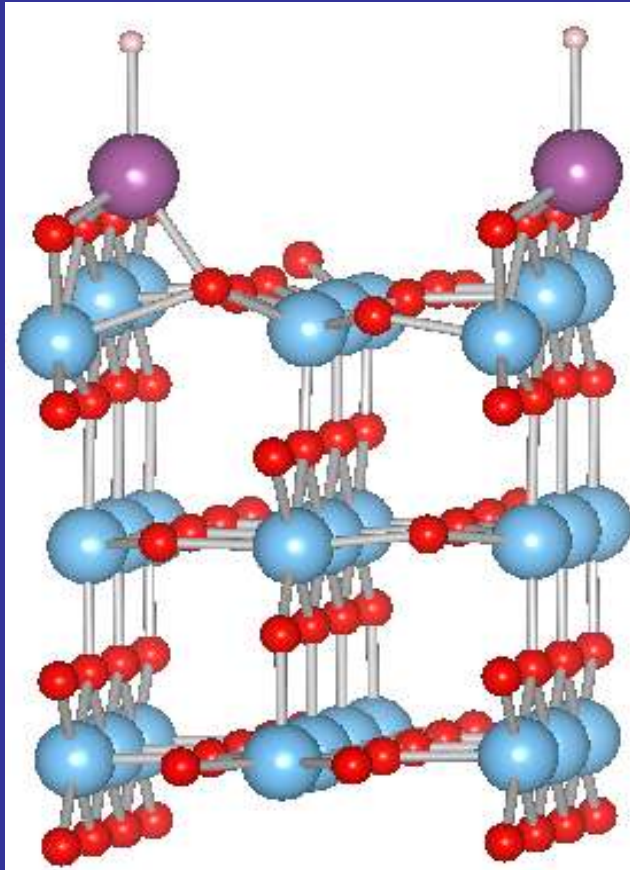
Au adsorbé au-dessus d'un atome pontant d'oxygène de  $\text{TiO}_2$

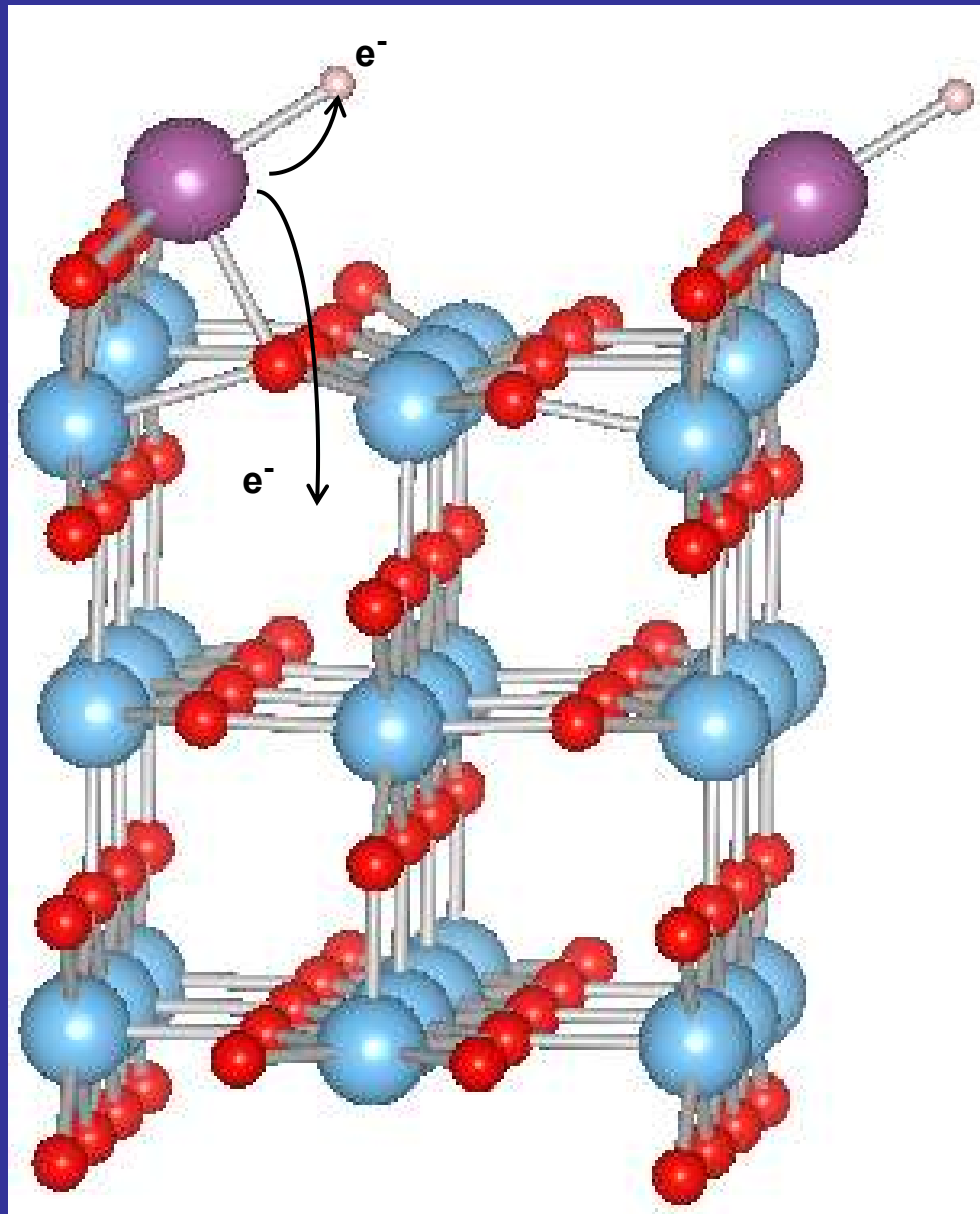
$\text{O}_{2c}$

## Coadsorption de Au et K

Au (sur Ti) et K (sur  $\text{O}_{2c}$ ) d'un atome pontant d'oxygène de  $\text{TiO}_2$ .

$\text{Au}^{-1}$  et  $\text{K}^{+1}$

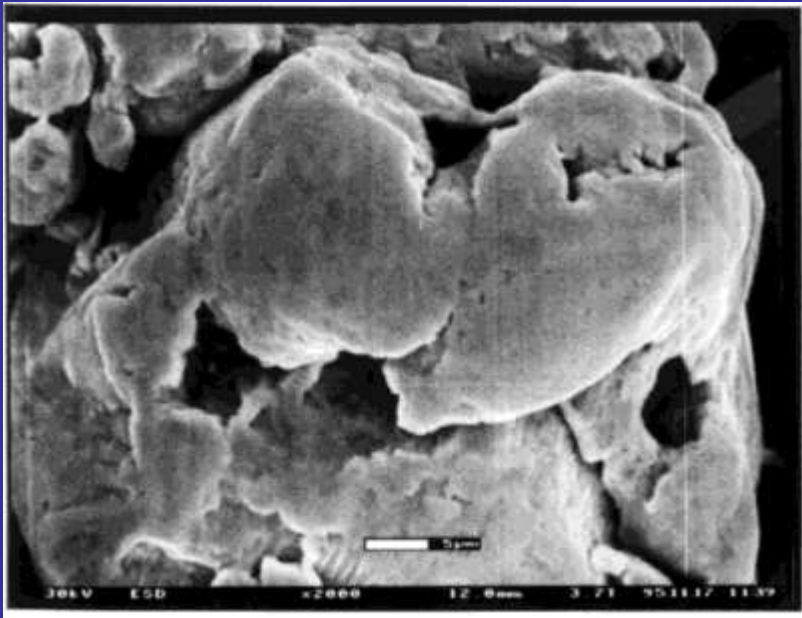




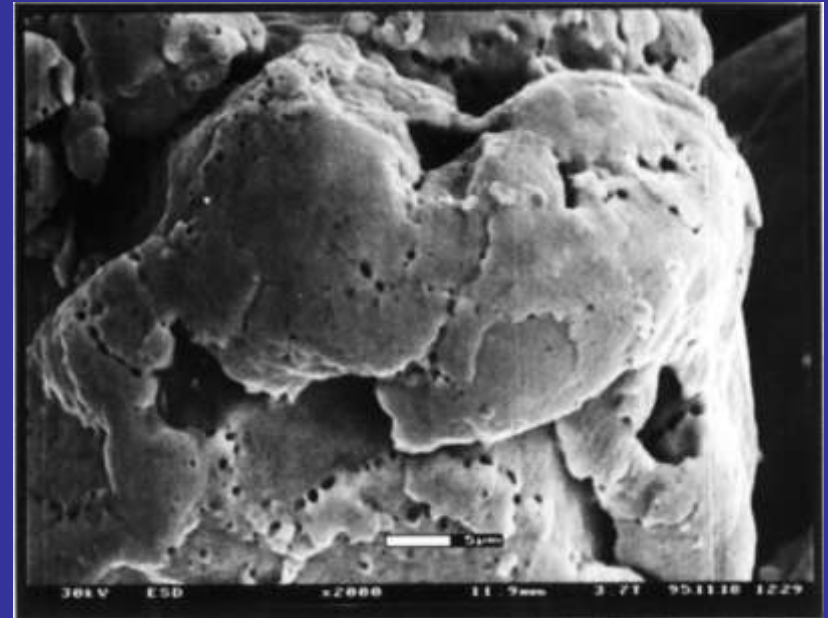
Métal	Nombre d'électrons transférés de M		TiO <sub>2</sub>
	sans H	Avec H	Nombre d'électrons célibataires
K	1	1	0
Ca	2	2	1
Sc	3	3	2
Ti	2	2	1
V	3	4	3
Cr	2	3	2
Mn	3	3	2
Fe	1	2	1
Co	1	2	1
Ni	1	2	1
Cu	1	2	1
Zn	2	2	1



# Oxydation du méthanol en formaldéhyde catalysée par Ag



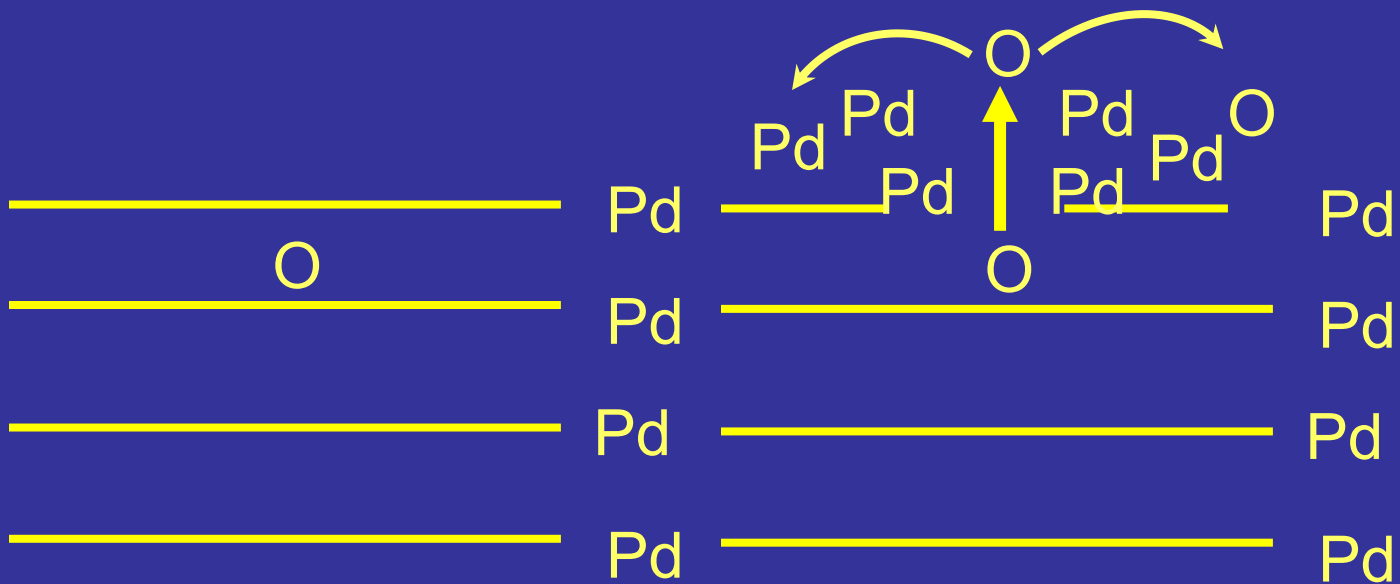
**avant la catalyse**



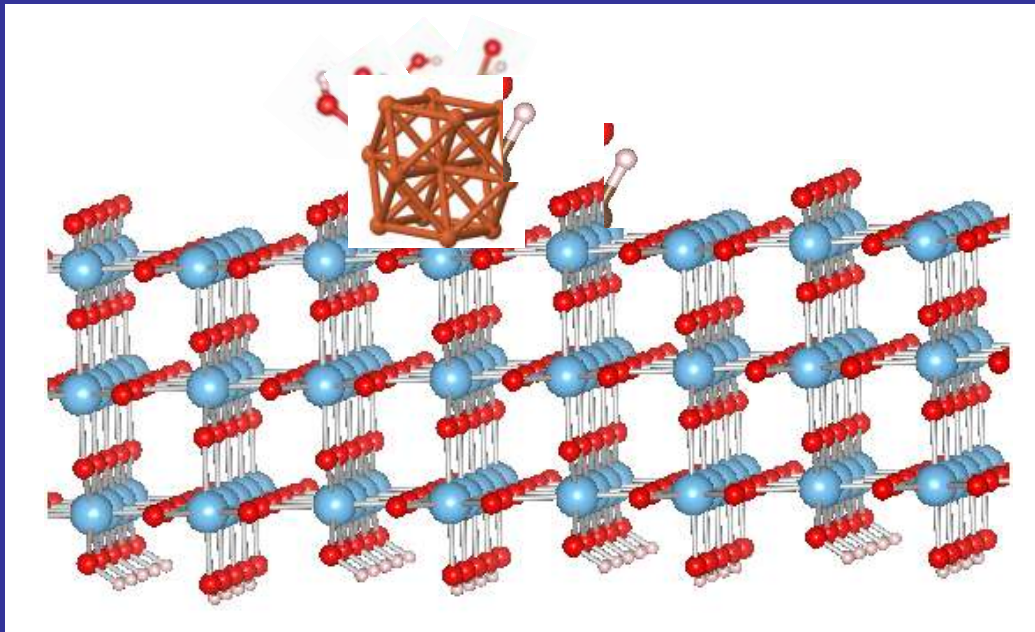
**pendant la catalyse**

G. J. Millar et coll. *J. Catal.* 169, 143-156, 1997

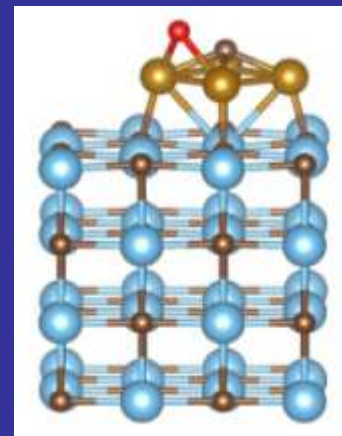
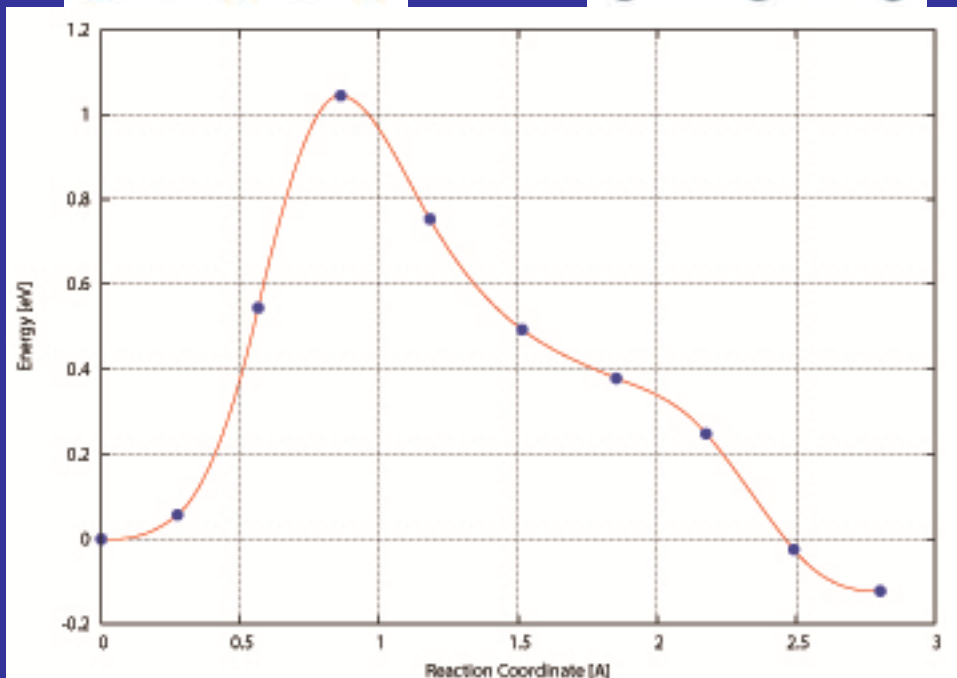
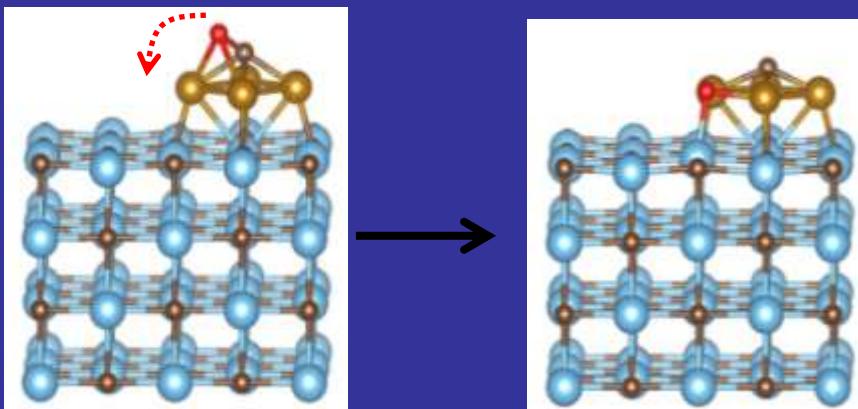
# Dialogue avec expérimentateur



# Catalyse Fischer-Tropsch



# Dissociation du CO sur Fe<sub>4</sub>/TiC(001)

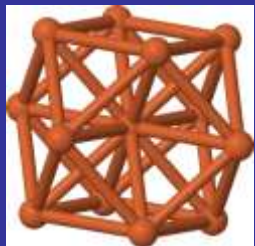


**TS**

$$E_{\text{barr}} = E(\text{TS}) - E(\text{IS})$$

IS : Initial State

# Nanoparticules de fer



fcc 13



4.5  
Å



bcc 15



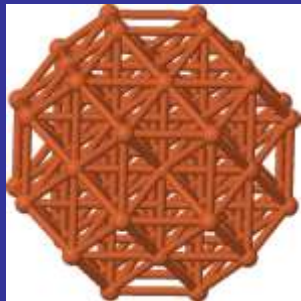
fcc 19



bcc 27



fcc 38



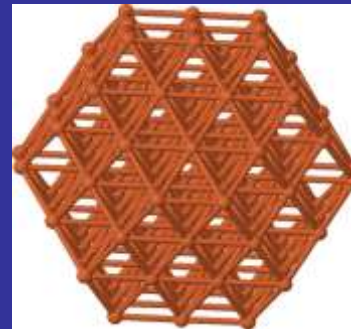
bcc 59



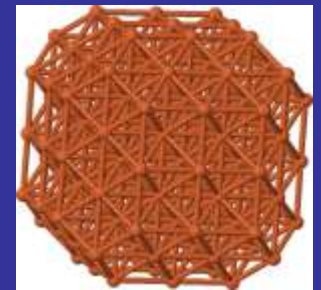
6.9  
Å



bcc 65



fcc 116



bcc 145



9.2 21  
Å