

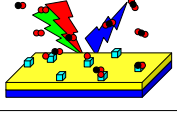
Objectifs et Verrous

Mise en œuvre de sondes à pression élevée pour élucider les mécanismes fondamentaux de la catalyse hétérogène sur des nanoparticules d'or épitaxiées

- Dépasser le « *pressure gap* » dans le cas des réactions d'oxydation
- Comprendre l'effet de taille et de forme de nanoparticules d'or en catalyse
- Observer en temps réel l'interaction Molécule–Nanoparticule aux échelles de temps femtoseconde

Faible recouvrement en molécules (10%) → SFG faible sur NP

- SFG doublement résonante
 - IR accordé sur les fonctions chimiques des molécules
 - VIS accordé sur la résonance plasmon des NP
- Support avec haute densité de nanoparticules (NPs)



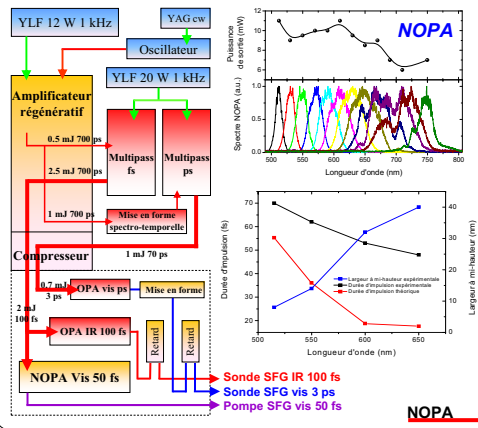
Méthodologie

Caractérisation de la couche mince de MgO → LEED, Auger, AFM

Caractérisation des nanoparticules

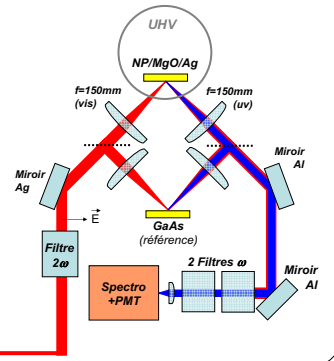
- HR-TEM environnemental et HR-AFM (CINAM - Marseille)
 - Taille et forme des nanoparticules
 - Mise en évidence et caractérisation de la couche d'oxyde formée en conditions catalytiques
- Spectroscopie SHG et SFG (LPPM - Orsay)
 - Caractérisation de la résonance plasmon de surface
 - Sites d'adsorption sur les nanoparticules
 - Couplage Molécule-Nanoparticule

Chaîne Laser



Montage SHG :

Mise en évidence des effets de taille sur la résonance plasmon de surface des NPs.



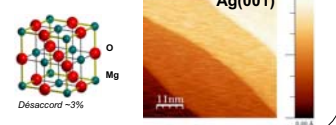
Bâtis d'évaporation UHV

Réalisation d'échantillons complexes sur substrats monocristallins par épitaxie :
 → Enciente de dépôt munie de 3 cellules à effusion pour Au, Pd et Mg
 → Croissance de couches minces (~3 ML) de MgO sur Ag(001)
 → Croissance désordonnée de NPs



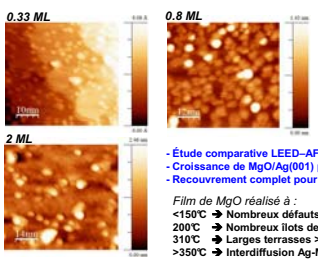
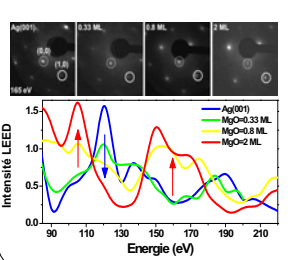
Structure atomique :
 MgO = NaCl : 2 CFC décalés de (1/4,0,0) – Ag(001) : CFC
 Paramètres de maille : MgO : 4.211 Å Ag : 4.085 Å
 - Rotation de 45° de la maille de MgO par rapport à Ag(001)
 - O sur sites tétraédriques de la surface d'Ag(001)
 - Mg sur sites quaternaires

Procédure de nettoyage de Ag(001) :
 - Bombardement Ar⁺ (700 eV, 20 μA)
 - Recuit à 755 K

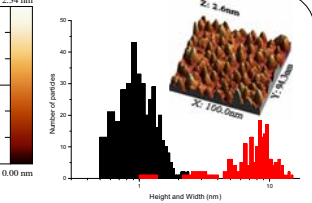
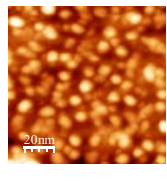
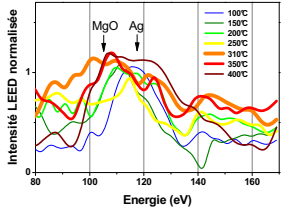


NP/MgO/Ag(001) : LEED+AFM

Le LEED est utilisé conjointement avec l'AFM pour caractériser et optimiser la qualité du film de MgO. L'intensité des spots (1,0) en fonction de l'énergie des e⁻ pour différentes épaisseurs de MgO

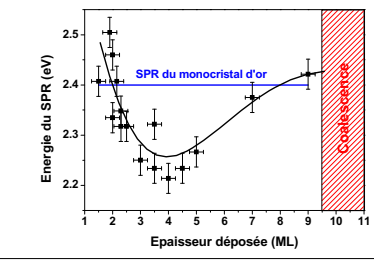
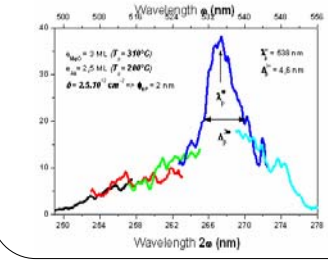


- Étude comparative LEED-AFM en bon accord
- Croissance de MgO/Ag(001) par îlots
- Recouvrement complet pour e > 2ML
- Film de MgO réalisé à :
 - <150°C → Nombreux défauts
 - 200°C → Nombreux îlots de ~4x4 nm²
 - 310°C → Grandes terrasses >15x15 nm²
 - >350°C → Interdiffusion Ag-Mg

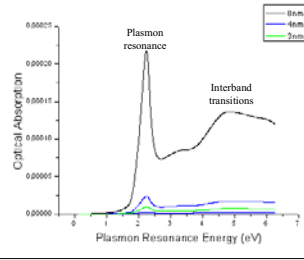


Distribution de taille étroite
 Rapport de forme 1:2.5
 Densité de NP ~3.10¹² cm⁻²
 Recouvrement ~35±5%

Génération de 2nd harmonique (SHG)



Calcul de la section efficace d'absorption



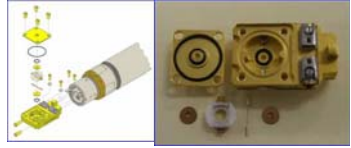
Premières conclusions :

- Mise en évidence de la résonance plasmon de surface des NPs, qui exalte la réponse SHG. La contributions des transitions interbandes n'est pas observée.
- Décalage vers le bleu lorsque la taille des NPs diminue, en accord avec le calcul de la section efficace d'absorption. Le décalage vers le rouge est attribué au couplage plasmon dû à la coalescence des NPs.
- La relation entre la fréquence du SPR et la taille des NPs est en cours d'étude.

Microscopie environnementale

Effet de O₂ sur les NP de Au/TiO₂

Prototype = TEM environnemental + réacteur (Jeol for application in catalysis)
 Pression de gaz < 30 mbar, température de recuit < 350°C
 Arrondissement avec O₂ = résultat surprenant

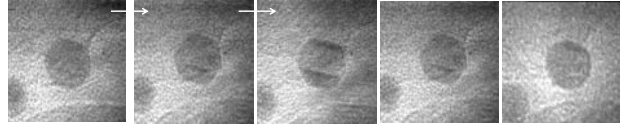


Oxydation du CO avec des agrégats de Au (< 4 nm).

Justifiée par l'adsorption de O₂ sur des sites particuliers (bords, coins, défauts, ..)
 Observation en microscopie environnementale => adsorption de O₂ sur toute la surface des agrégats

Circulation de H₂ → Facettage,
 Circulation de O₂ → Arrondissement

Même comportement avec un mélange de CO + O₂ → Arrondissement



Conclusions

- Contrôle de croissance de couches minces de MgO/Ag(001) (SHG)
- Caractérisation des NPs de quelques nm et exaltation de la réponse optique (AFM & SHG)

Perspectives

- Sites d'adsorption occupés par les molécules et état d'oxydation des NP dans les conditions catalytiques (SFG)
- Corrélation entre l'intensité du couplage molécule-nanoparticule et l'activité catalytique (SFG pompe-sonde)