Sujet de thèse

Vers une chimie sélective en liaison et en mode : Méthane sur métaux

L'étude de la réactivité sélective en mode et en liaison est à la frontière de notre connaissance en chimie fondamentale. Récemment, la scission totalement sélective de la liaison C-H lors de l'adsorption dissociative d'un isotope deutéré de méthane a pu être réalisée expérimentalement par deux groupes, A.L. Utz (Tufts University, USA) et R. Beck (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse), en utilisant des techniques de pointe de jets moléculaires [1-9]. L'obtention d'une sélectivité élevée, voire totale, a une immense importance en catalyse car ceci permet d'obtenir au maximum le produit recherché et par conséquent de réduire les impacts négatifs des sous-produits nocifs à l'environnement. Actuellement, l'étude théorique dans ce nouveau domaine est en retrait par rapport à l'étude expérimentale. L'état de l'art des approches théoriques demeure basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode de dynamique moléculaire (MD), dont la combinaison permet de déterminer la probabilité de réaction pour des réactions simples en surface, essentiellement pour des molécules diatomiques. La simulation de molécules poly-atomiques, même petite comme le méthane, représente un grand défi computationnel. Pour un modèle de substrat rigide, la surface d'énergie potentielle (PES) de CH_4 sur un métal est de 15 dimensions. Une simulation de dynamique quantique par propagation de paquets d'ondes est actuellement hors de portée pour une telle dimensionnalité. En dynamique classique, la méthode de dynamique moléculaire ab initio (AIMD) est la plus fiable mais trop coûteuse numériquement pour permettre d'étudier la dissociation de CH_4 sur une surface métallique, comme par exemple Ni ou Pt, à cause des très petites probabilités de dissociation. Récemment, nous avons développé une méthodologie alternative capable de réduire significativement le gouffre des échelles spatiales et temporelles entre théorie et expérience. Notre approche combine des champs de force réactifs (reactive force field) minutieusement paramétrés avec une méthode de dynamique moléculaire quasi-classique (QCMD) [10-12]. La faisabilité et la validité d'une telle approche ont été démontrées pour la dissociation de CH_4 sur Ni(111) et Pt(111) [12]. Sa remarquable efficacité, plus rapide que l'AIMD par 5 ordres de grandeur, fait de cette approche un choix unique pour l'étude de la dynamique réactionnelle de molécules polyatomiques. Les objectifs que nous poursuivrons actuellement visent à étudier plus en profondeur un certain nombre de questions fondamentales pour élucider les mécanismes microscopiques responsables de la réactivité sélective en mode en en liaison. Des résultats expérimentaux indiquent que la dissociation du méthane sur l'iridium a lieu via un état précurseur. La chimie sélective en mode et en liaison d'une telle réaction en présence d'un précurseur reste entièrement à explorer. En ce qui concerne la dissociation directe de CH_4 sur Ni(111) ou Pt(111), de nombreuses questions fondamentales restent encore ouvertes. L'étude théorique est particulièrement utile pour les états fortement excités rotationnellement en raison de la difficulté expérimentale liée au refroidissement rotationnel. Nous espérons que les résultats obtenus à l'issue de ce projet permettront enrichiront substantiellement notre connaissance sur la réactivité sélective en mode en en liaison. Des contacts ont été établis avec les groupes expérimentaux leader dans ce domaine (Utz à Boston USA et Beck à Lausanne en Suisse). Des collaborations étroites avec ces groupes seront engagées afin que nos prédictions théoriques puissent être validées par des expériences. Nous travaillerons aussi en collaboration avec quelques groupes de théoriciens, Dr. F. Gatti à l'Université de Montpellier, Prof. H.F. Busnengo à Universidad Nacional de Rosario en Argentine et Dr. X.J. Shen à East China University of Science and Technology à Shanghai.

Références :

[1] L. B. F. Juurlink, P. R. McCabe, R. R. Smith, C. L. DiCologero and A. L. Utz, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 868 (1999).

[2] R. D. Beck, P. Plinio, D. C. Papageorgopoulos, T. T. Dang, M. P. Schmid and T. R. Rizzo, *Science* **302**, 98 (2003).

[3] R. R. Smith, D. R. Killelea, D. F. DelSesto and A. L. Utz, *Science*, **304**, 992 (2004).

[4] P. Maroni, D. C. Papageorgopoulos, M. Sacchi, T. T. Dang, R. D. Beck and T. R. Rizzo, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 246104 (2005).

[5] D. R. Killelea, V. L. Campbell, N. S. Shuman and A. L. Utz, *Science* **319**, 790 (2008).
[6] B.L. Yoder, R. Bisson and R.D. Beck, *Science* **329**, 553 (2010).
[7] B.L. Yoder, R. Bisson, P.M. Hundt and R.D. Beck, *J. Chem. Phys.* **135**, 224703 (2011).
[8] L. B. F. Juurlink, D. R. Killelea and A. L. Utz, *Prog. Surf. Sci.* **84**, 69 (2009).
[9] L. Chen, H. Ueta, R. Bisson and R. D. Beck, *Rev. Sci.Instrum.* **84**, 053902 (2013).
[10] Y. Xiao, W. Dong and H. F. Busnengo, *J. Chem. Phys.* **132**, 014704 (2010).
[11] Y. Xiao and W. Dong, *Phys. Rev. B* **83**, 125418 (2011).
[12] X. J. Shen, A. Lozano, W. Dong, H. F. Busnengo and X. H. Yan, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 046101 (2014).

Compétences souhaitées :
Bonne connaissance en chimie physique. Certaines connaissances de base en méthodes de calcul et programmation seront un atout.

Contacte :
Wei DONG
Laboratoire de Chimie, UMR 5182 CNRS, Ecole Normale Supérieure de Lyon
46, Allée d'Italie, 67364 Lyon Cedex
Tél : 0472728844
Mél : wei.dong@ens-lyon.fr