

Dissociation du méthane sur Ni(111) et Pt(111): *Effets de la relaxation de la surface sur la réactivité*

Sven Nave

Ashwani Tiwari

Bret Jackson

24 octobre 2012

Université du Massachusetts, Amherst

Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO)

Motivations

- Objectifs
- Pourquoi ?

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les
expériences

Conclusion

Motivations

Objectifs

Motivations

- Objectifs
- Pourquoi ?

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les
expériences

Conclusion

- Étudier et comprendre la dissociation du méthane sur les métaux

Objectifs

Motivations

- Objectifs
- Pourquoi ?

Théorie

Calculs de structures électroniques et surface d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les expériences

Conclusion

- Étudier et comprendre la dissociation du méthane sur les métaux
- Comprendre l'influence de la température du substrat (Ni(111) et Pt(111)) sur la réactivité

Pourquoi ?

Motivations

- Objectifs
- Pourquoi ?

Théorie

Calculs de structures électroniques et surface d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les expériences

Conclusion

- La chimisorption dissociative du méthane sur des surfaces métalliques est l'une des réactions les plus étudiées dans le domaine de la physico-chimie des surfaces, principalement à cause de son intérêt industriel et économique

Pourquoi ?

Motivations

- Objectifs
- Pourquoi ?

Théorie

Calculs de structures électroniques et surface d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les expériences

Conclusion

- La chimisorption dissociative du méthane sur des surfaces métalliques est l'une des réactions les plus étudiées dans le domaine de la physico-chimie des surfaces, principalement à cause de son intérêt industriel et économique
- Elle joue un rôle important dans de nombreuses d'applications, par exemple pour le stockage de l'hydrogène sur les métaux. Cette réaction est la première source industrielle de H₂

Pourquoi ?

Motivations

- Objectifs
- Pourquoi ?

Théorie

Calculs de structures électroniques et surface d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les expériences

Conclusion

- La dissociation de CH_4 sur les métaux est l'étape limitante pour la catalyse hétérogène

Pourquoi ?

Motivations

- Objectifs
- Pourquoi ?

Théorie

Calculs de structures électroniques et surface d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les expériences

Conclusion

- La dissociation de CH_4 sur les métaux est l'étape limitante pour la catalyse hétérogène
- Il y a donc un grand intérêt à comprendre et à être capable de manipuler la chimisorption dissociative du méthane sur des surfaces catalytiques. En conséquence, beaucoup d'études expérimentales et théoriques sur la dissociation de CH_4 sur les métaux existent (Ni est le métal le plus étudié)

Motivations

Théorie

- Principe
- Système de coordonnées

Calculs de structures électroniques et surface d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les expériences

Conclusion

Théorie

Principe

Motivations

Théorie

● **Principe**

- Système de coordonnées

Calculs de structures électroniques et surface d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les expériences

Conclusion

- Le problème est scindé en deux parties

Principe

Motivations

Théorie

● **Principe**

● Système de coordonnées

Calculs de structures électroniques et surface d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les expériences

Conclusion

- Le problème est scindé en deux parties

⇒ Calculs de structure électronique avec **VASP** (Vienna *Ab initio* Simulation Package). On conserve les 15 DL pour le méthane

Principe

Motivations

Théorie

● **Principe**

- Système de coordonnées

Calculs de structures électroniques et surface d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les expériences

Conclusion

- Le problème est scindé en deux parties

⇒ Calculs de structure électronique avec **VASP** (Vienna *Ab initio* Simulation Package). On conserve les 15 DL pour le méthane

⇒ Dynamique (3 DL pour le méthane). Le méthane est traité comme une molécule pseudodiatomique A–H, où A=CH₃, et les 3 DL retenus sont Z , r , et θ

Systeme de coordonnees

Motivations

Theorie

- Principe
- Systeme de coordonnees

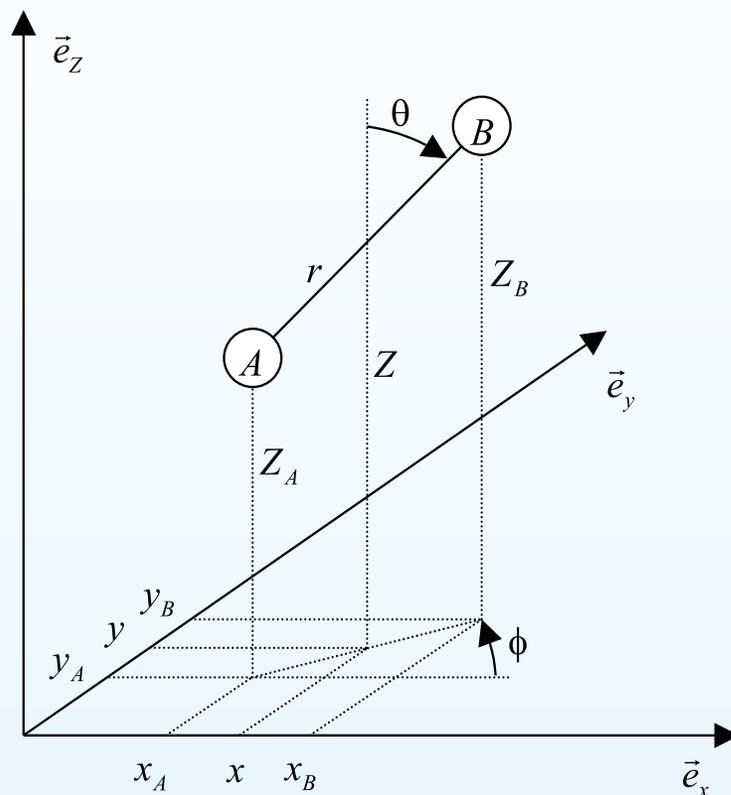
Calculs de structures electroniques et surface d'energie potentielle

Temperature du substrat

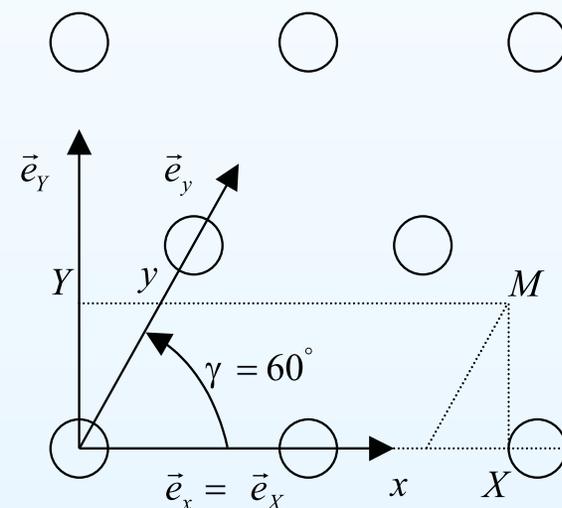
Dynamique

Comparaison avec les experiences

Conclusion



(a)



(b)

$A=CH_3$, $B=H$, seulement 3 DL (Z , r , et θ)

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

- Surface d'énergie potentielle
- Chemin d'énergie minimum (MEP)

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les
expériences

Conclusion

Calculs de structures électroniques et surface d'énergie potentielle

Calculs de structures électroniques (DFT, VASP)

(Ni111PSh1b)

$$\Rightarrow E_p = 0.361 \text{ eV}$$

Surface d'énergie potentielle

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

- Surface d'énergie
potentielle

- Chemin d'énergie
minimum (MEP)

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les
expériences

Conclusion

- La surface d'énergie potentielle est basée sur une forme **LEPS** (London-Eyring-Polanyi-Sato)
⇒ Interpolation de résultats DFT

Surface d'énergie potentielle

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

● **Surface d'énergie
potentielle**

● Chemin d'énergie
minimum (MEP)

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les
expériences

Conclusion

- La surface d'énergie potentielle est basée sur une forme **LEPS** (London-Eyring-Polanyi-Sato)
⇒ Interpolation de résultats DFT
- ⇒ un total de 12 paramètres pour la forme LEPS 3D (Z, r, θ)

Surface d'énergie potentielle

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

● Surface d'énergie
potentielle

● Chemin d'énergie
minimum (MEP)

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les
expériences

Conclusion

- La surface d'énergie potentielle est basée sur une forme **LEPS** (London-Eyring-Polanyi-Sato)

⇒ Interpolation de résultats DFT

⇒ un total de 12 paramètres pour la forme LEPS 3D (Z, r, θ)

Cette forme nécessite aussi de calculer le chemin d'énergie minimum (MEP)

Chemin d'énergie minimum (MEP)

Motivations

Théorie

Calculs de structures électroniques et surface d'énergie potentielle

- Surface d'énergie potentielle
- Chemin d'énergie minimum (MEP)

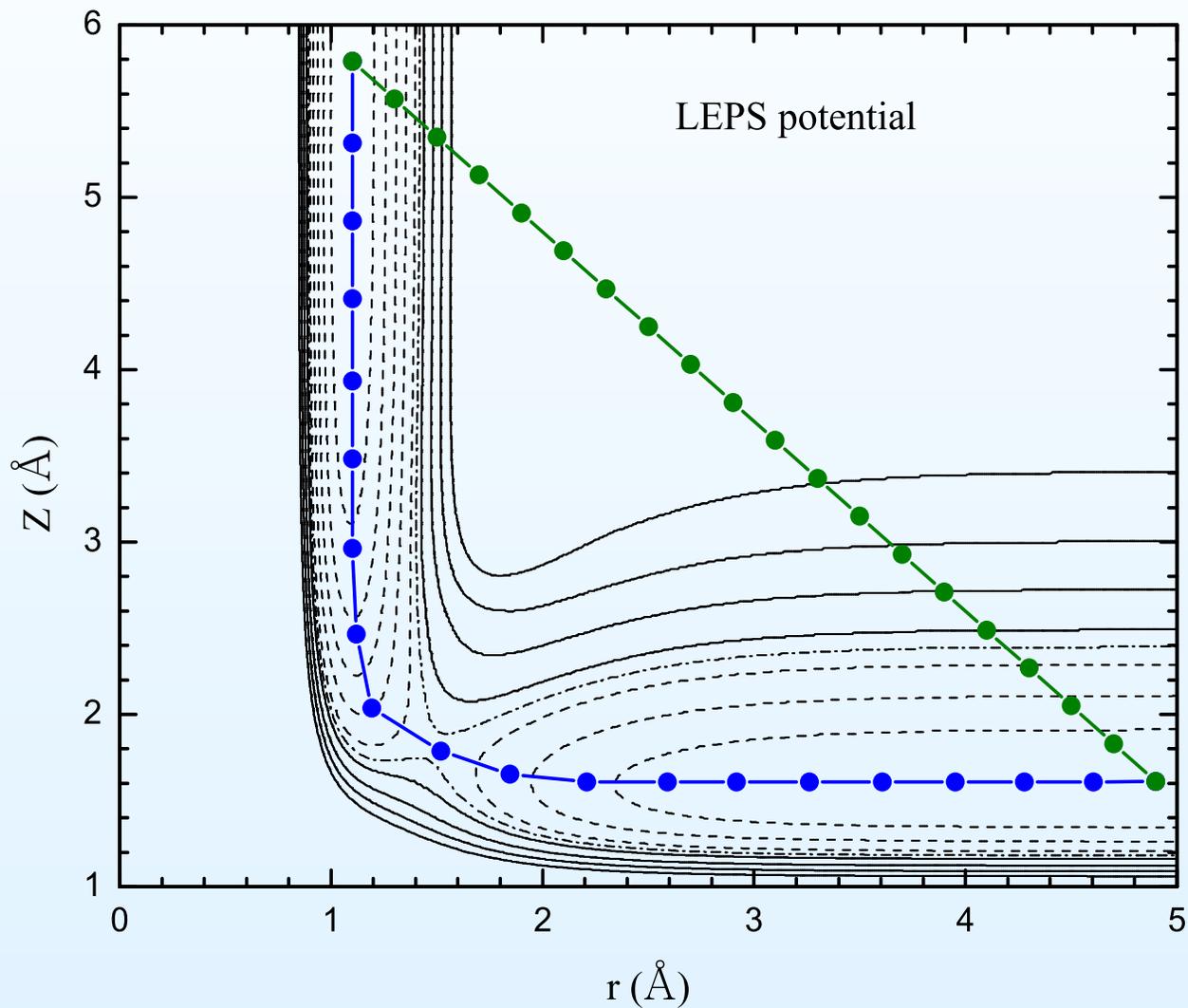
Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les expériences

Conclusion

Méthode CI-NEB (Henkelman *et al.*)



Chemin d'énergie minimum (MEP)

Motivations

Théorie

Calculs de structures électroniques et surface d'énergie potentielle

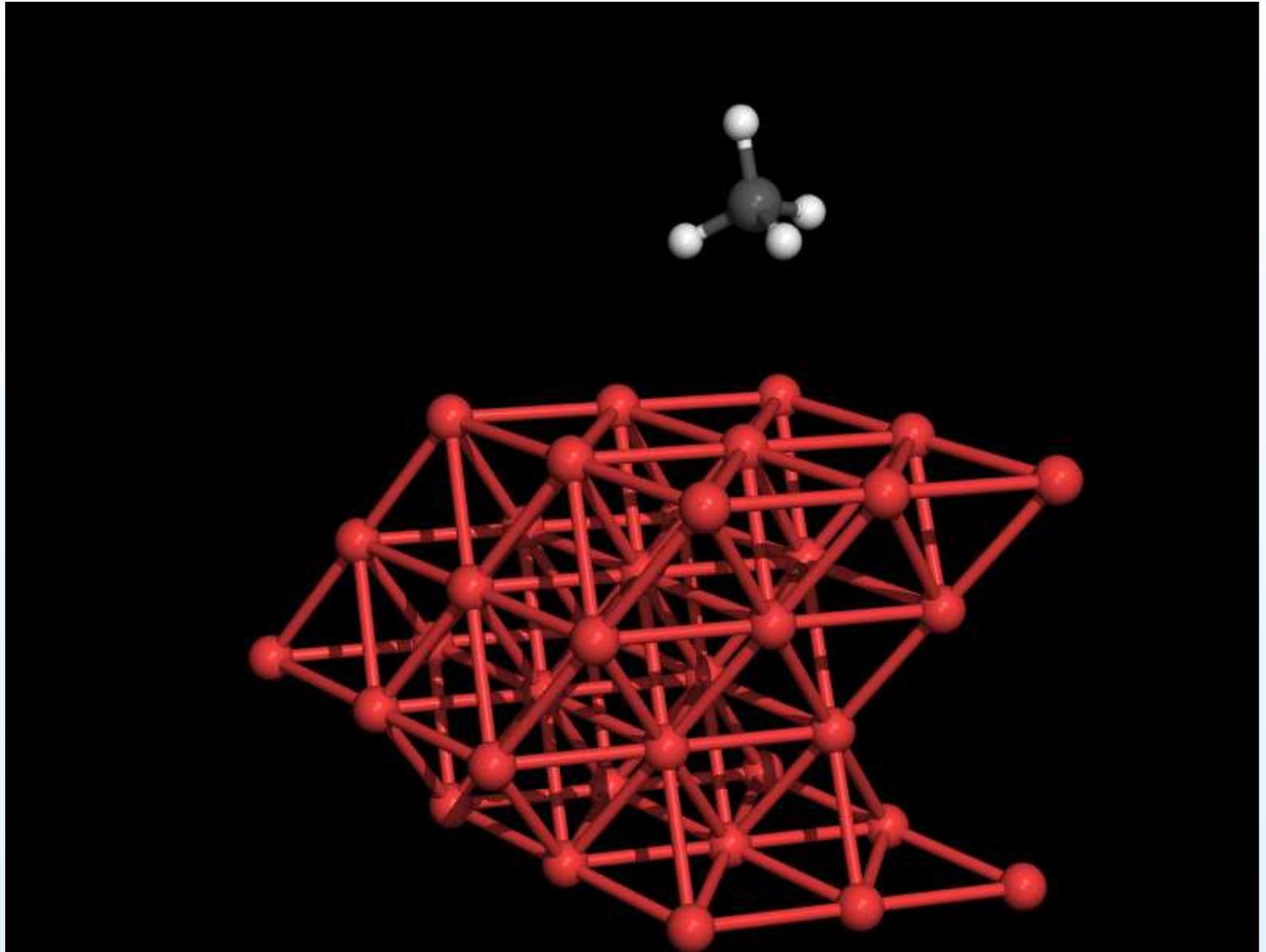
- Surface d'énergie potentielle
- **Chemin d'énergie minimum (MEP)**

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les expériences

Conclusion



Chemin d'énergie minimum (MEP)

Motivations

Théorie

Calculs de structures électroniques et surface d'énergie potentielle

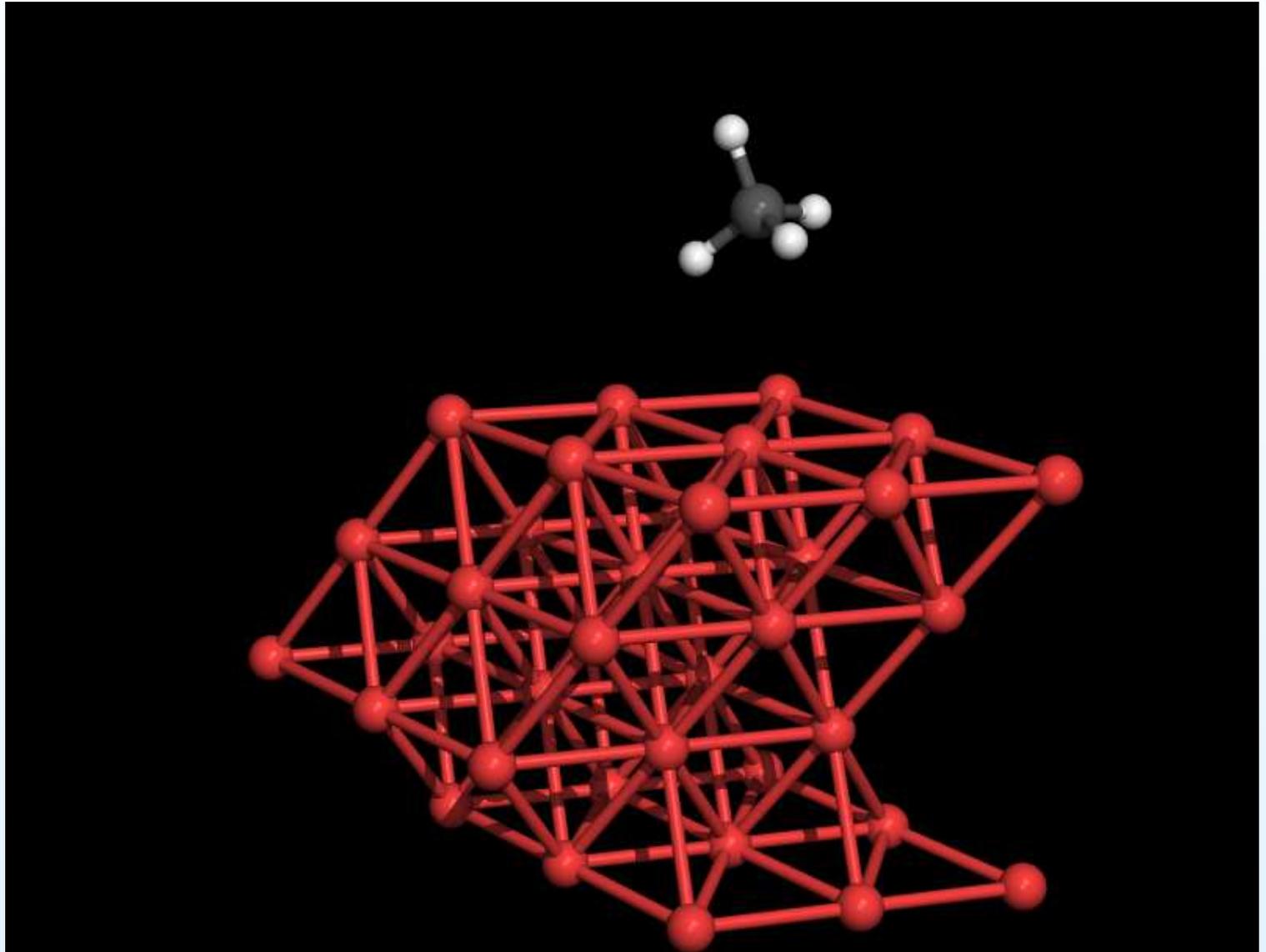
- Surface d'énergie potentielle
- **Chemin d'énergie minimum (MEP)**

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les expériences

Conclusion



Chemin d'énergie minimum (MEP)

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

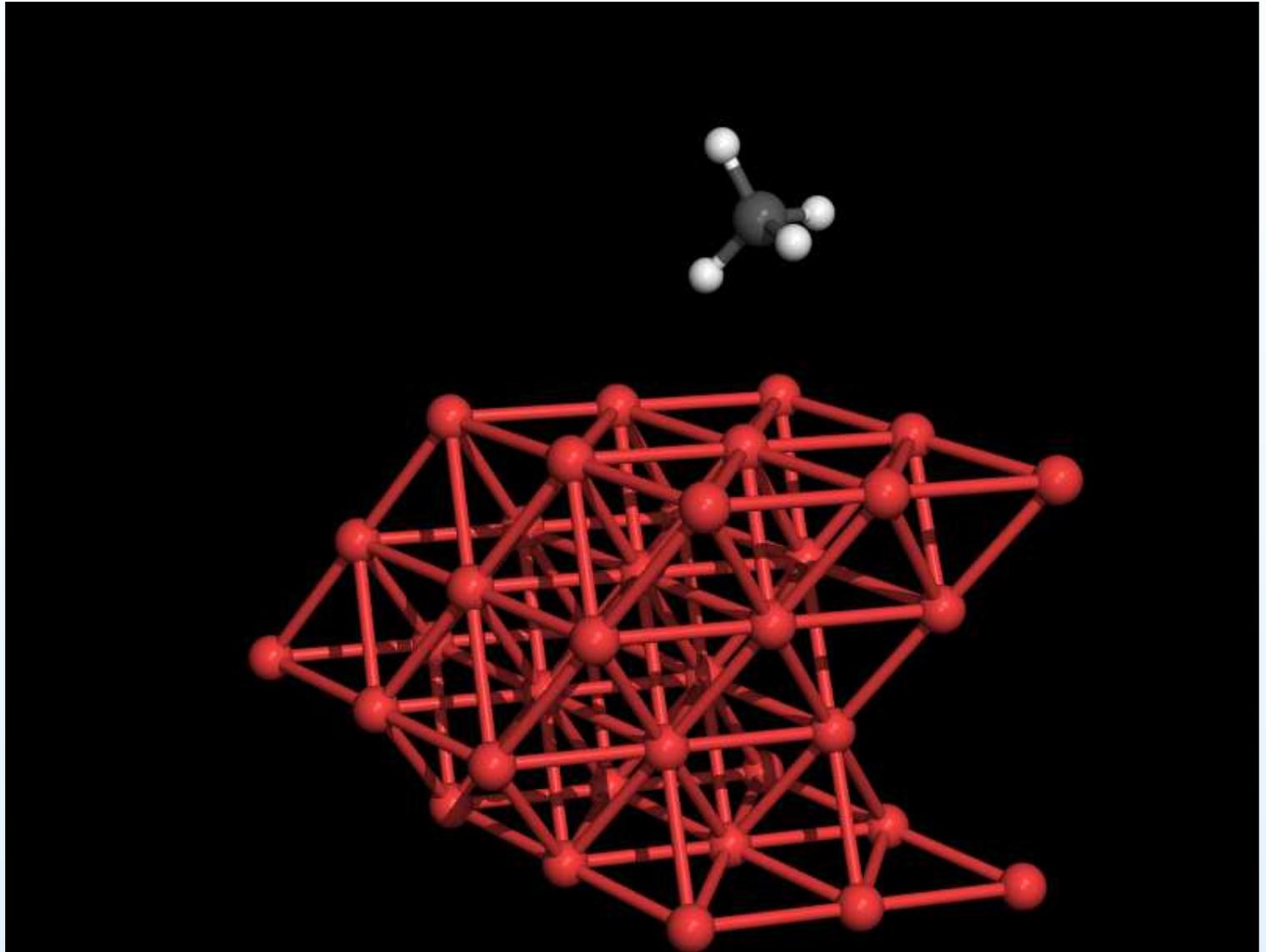
- Surface d'énergie
potentielle
- **Chemin d'énergie
minimum (MEP)**

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les
expériences

Conclusion



Chemin d'énergie minimum (MEP)

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

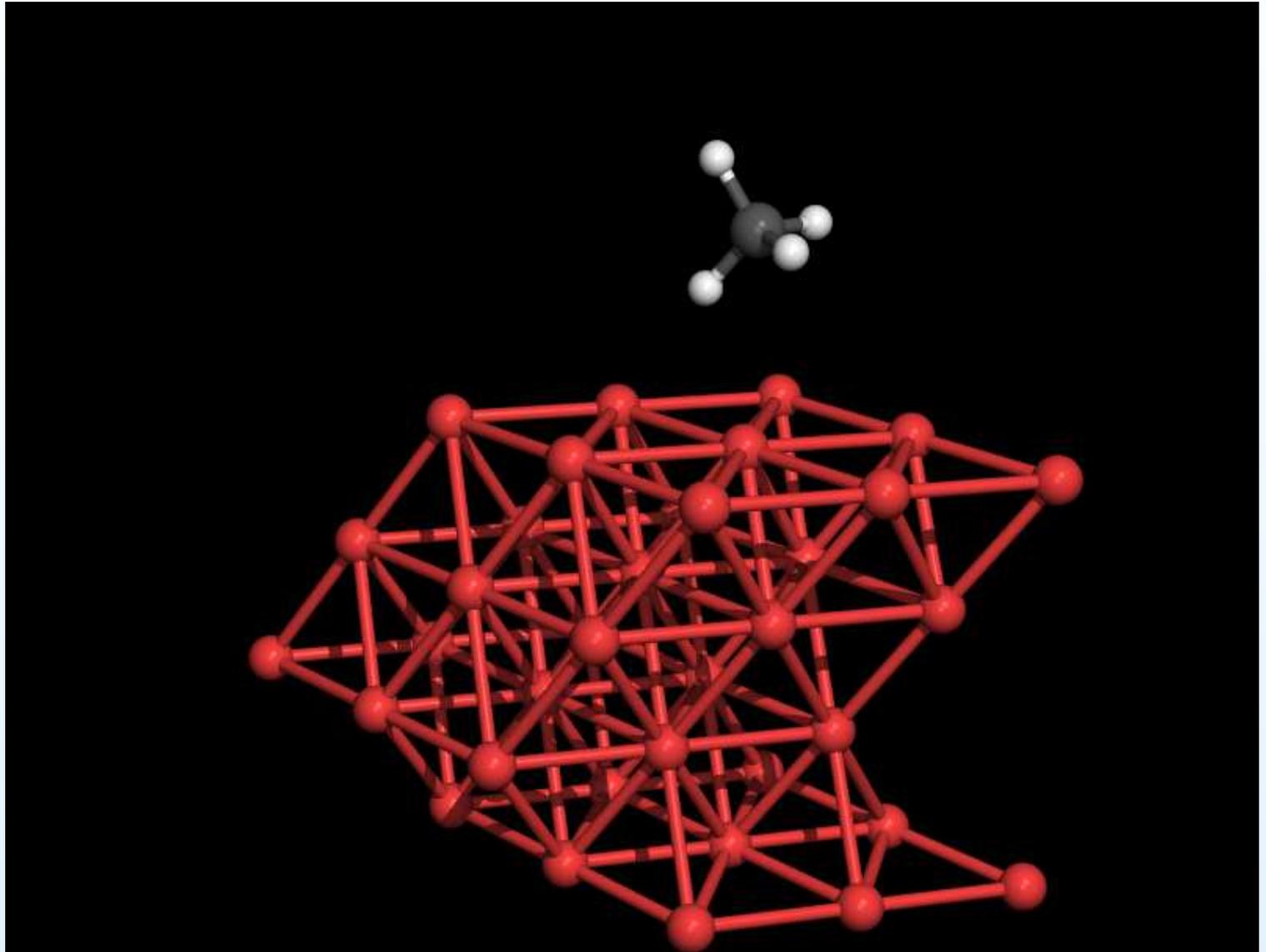
- Surface d'énergie potentielle
- **Chemin d'énergie minimum (MEP)**

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les
expériences

Conclusion



Chemin d'énergie minimum (MEP)

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

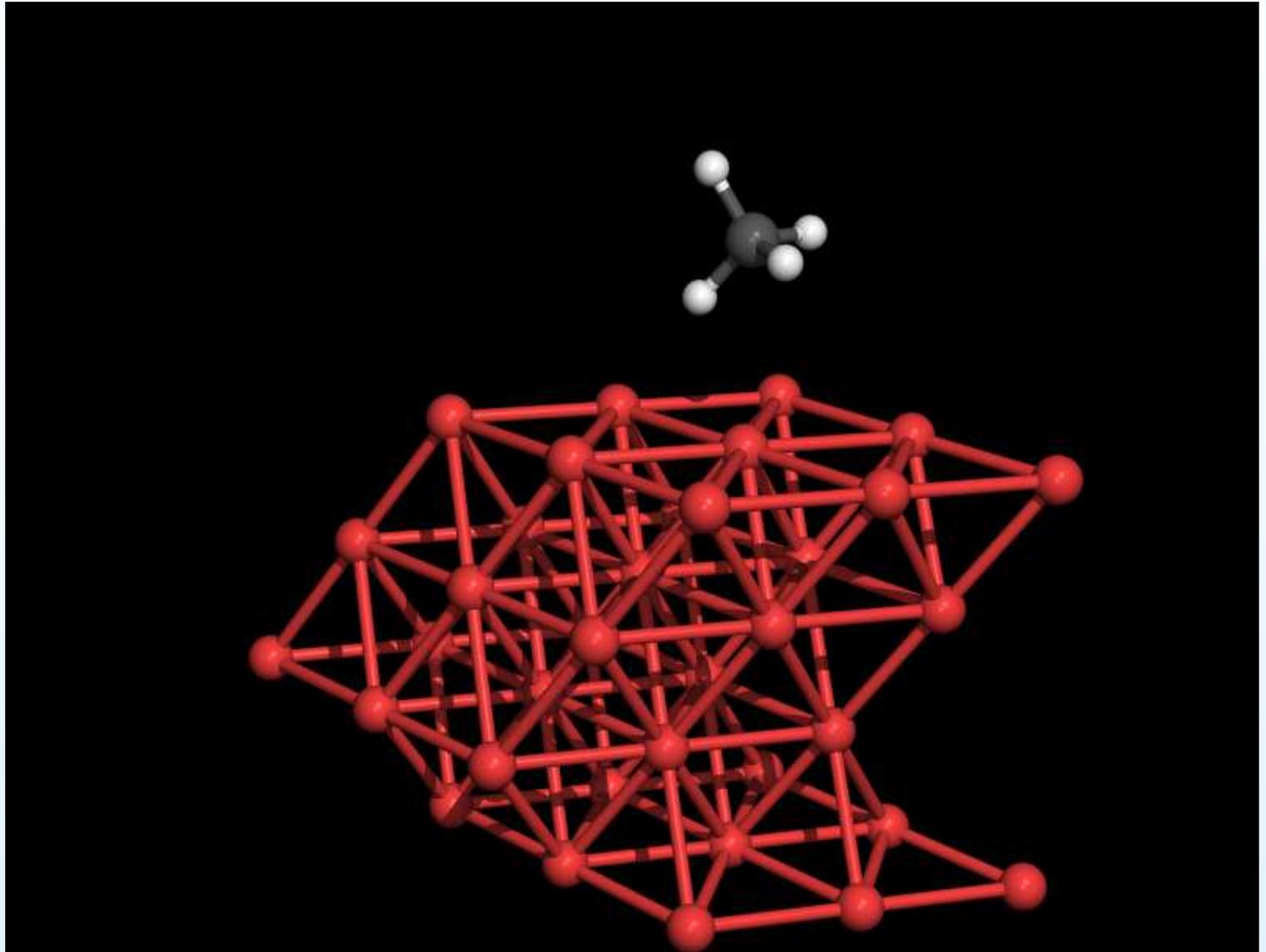
- Surface d'énergie
potentielle
- **Chemin d'énergie
minimum (MEP)**

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les
expériences

Conclusion



Chemin d'énergie minimum (MEP)

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

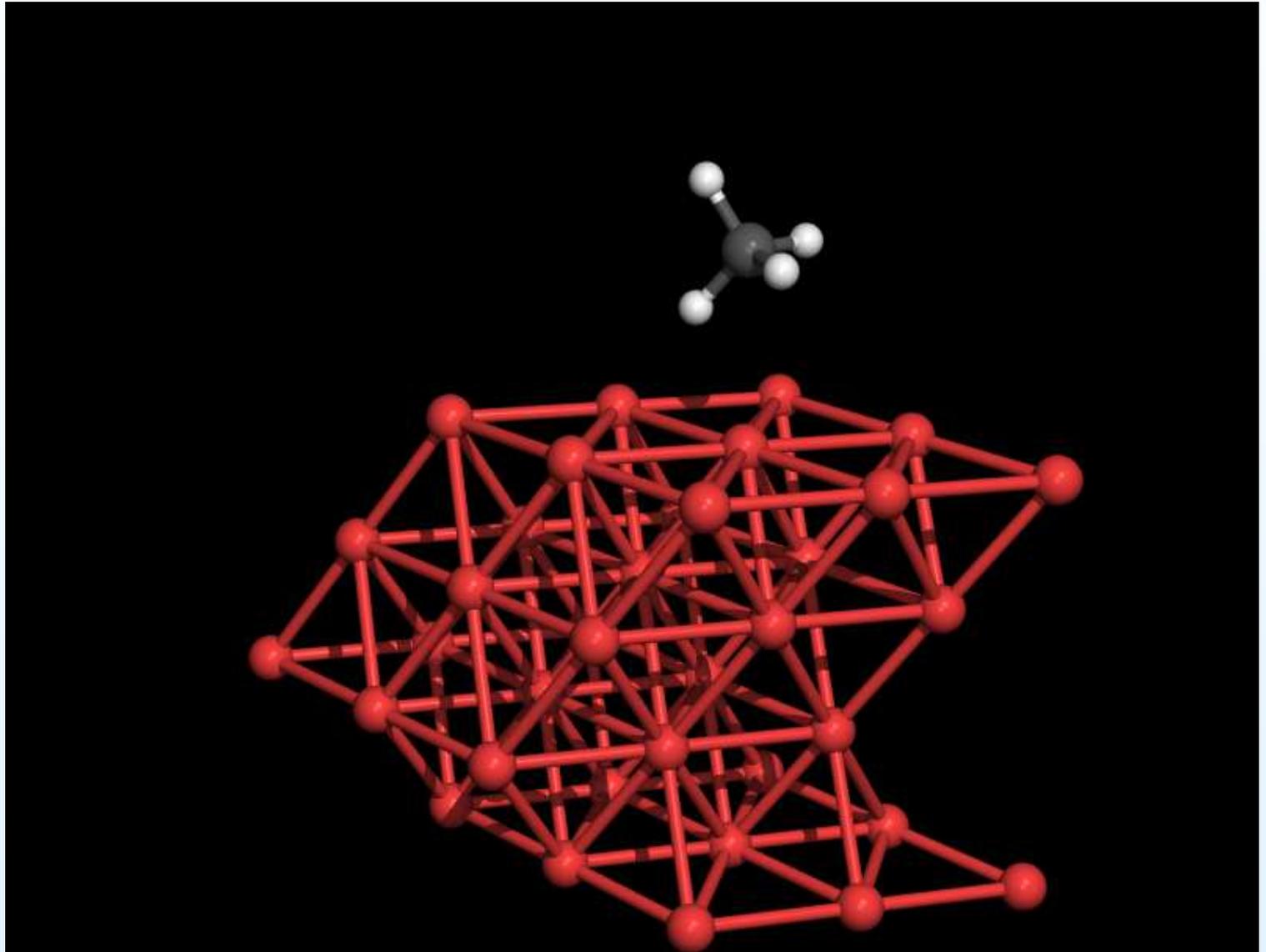
- Surface d'énergie potentielle
- **Chemin d'énergie minimum (MEP)**

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les
expériences

Conclusion



Chemin d'énergie minimum (MEP)

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

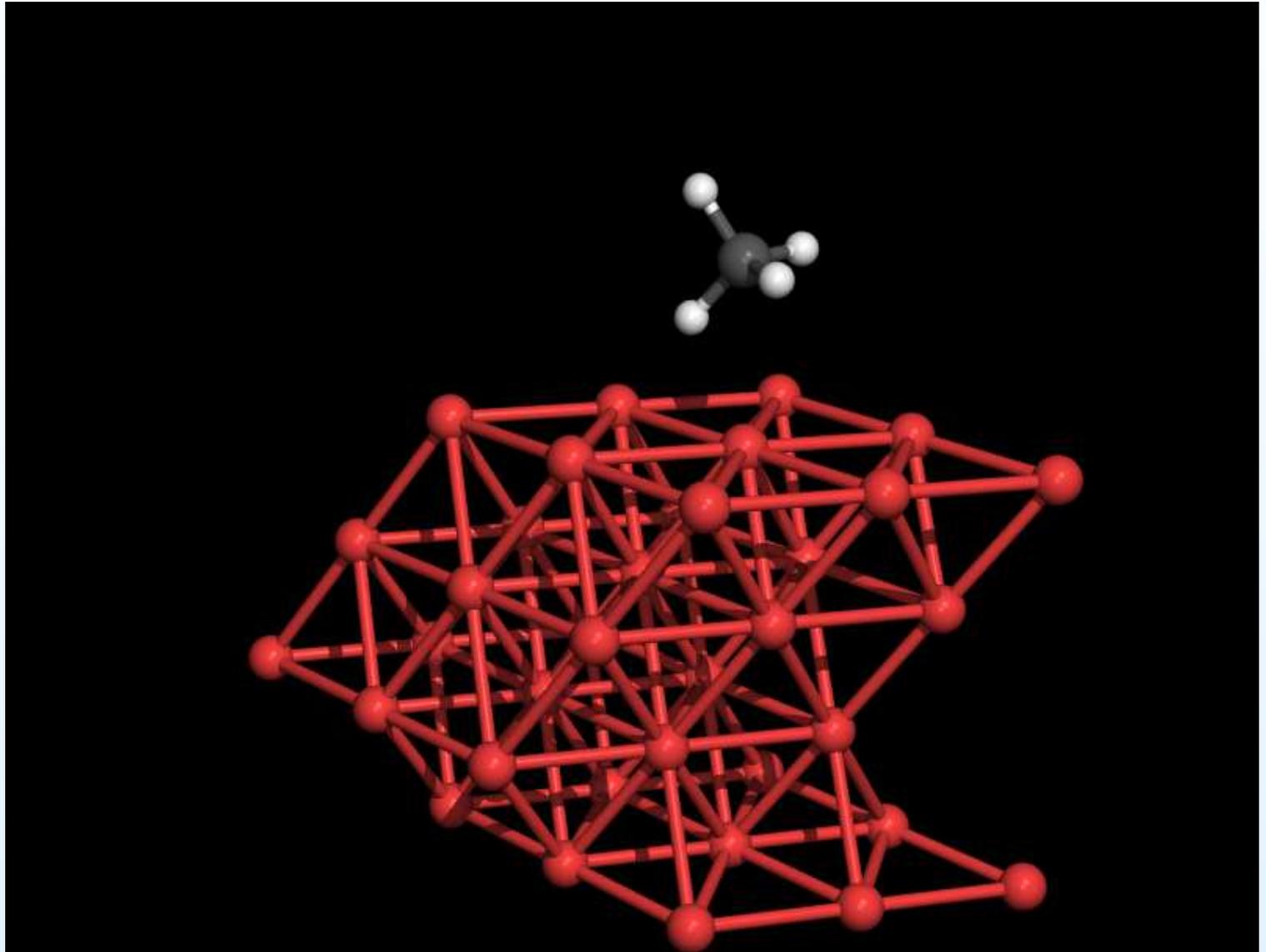
- Surface d'énergie potentielle
- **Chemin d'énergie minimum (MEP)**

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les
expériences

Conclusion



Chemin d'énergie minimum (MEP)

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

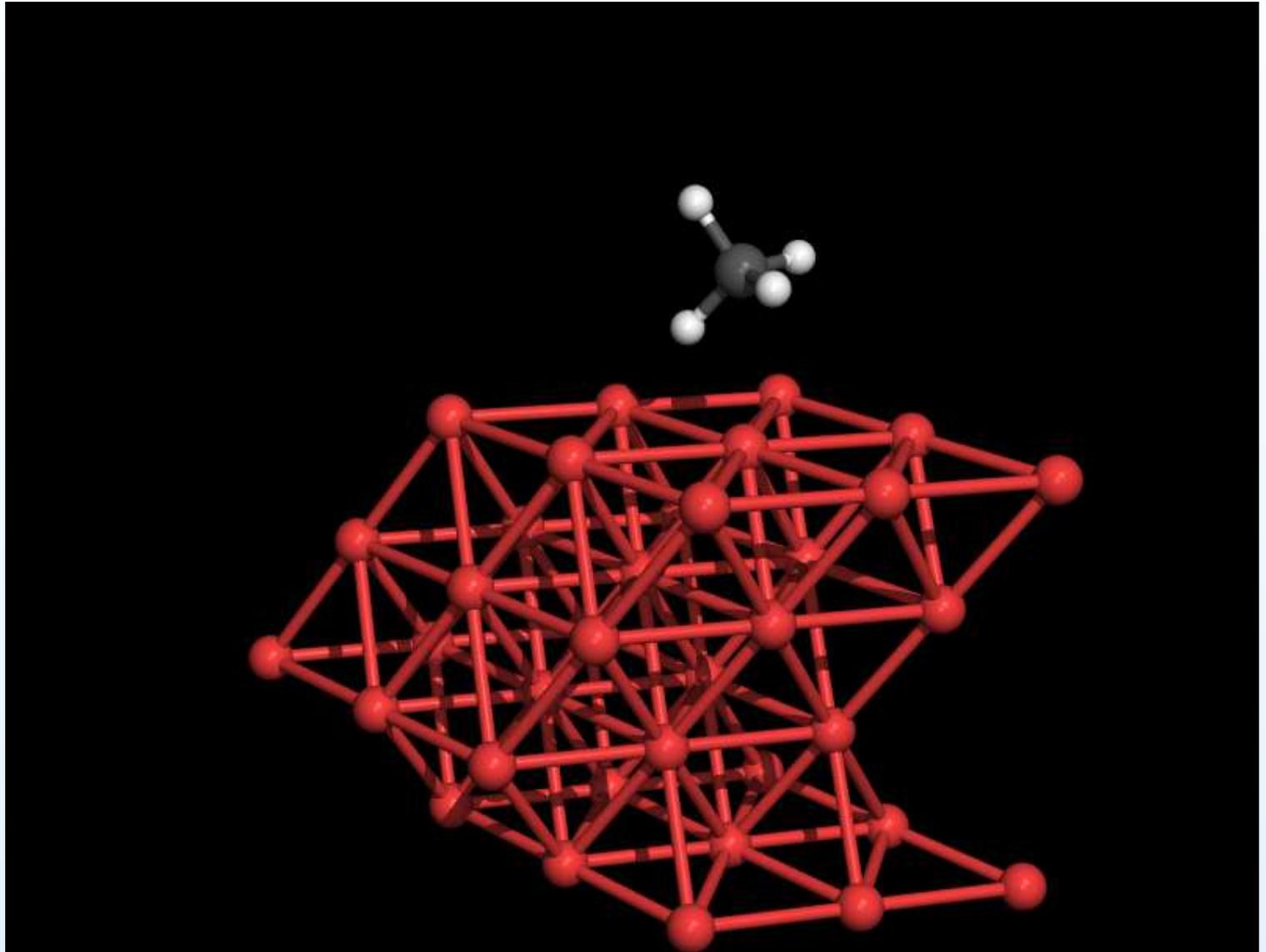
- Surface d'énergie potentielle
- **Chemin d'énergie minimum (MEP)**

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les
expériences

Conclusion



Chemin d'énergie minimum (MEP)

Motivations

Théorie

Calculs de structures électroniques et surface d'énergie potentielle

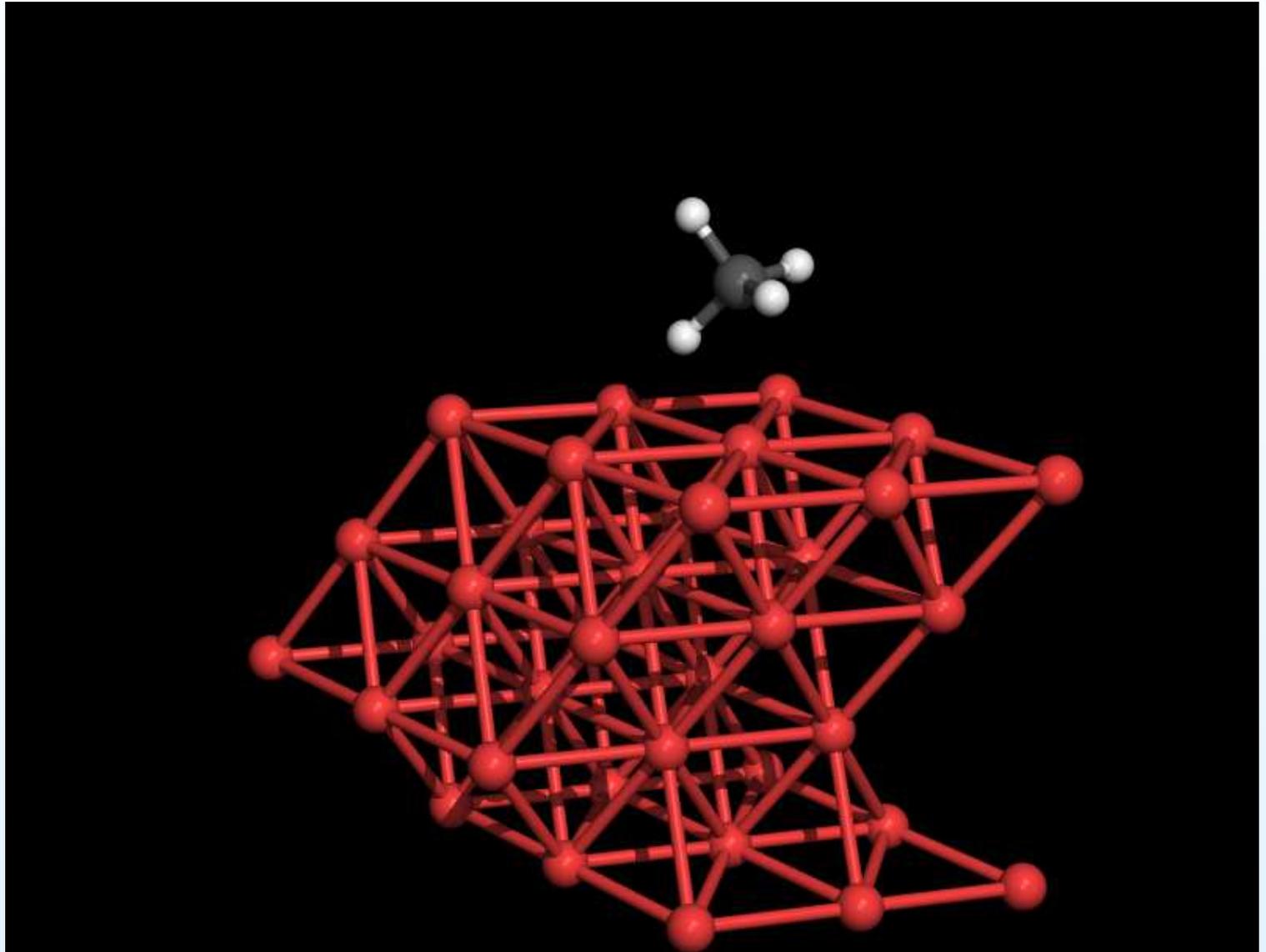
- Surface d'énergie potentielle
- **Chemin d'énergie minimum (MEP)**

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les expériences

Conclusion



Chemin d'énergie minimum (MEP)

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

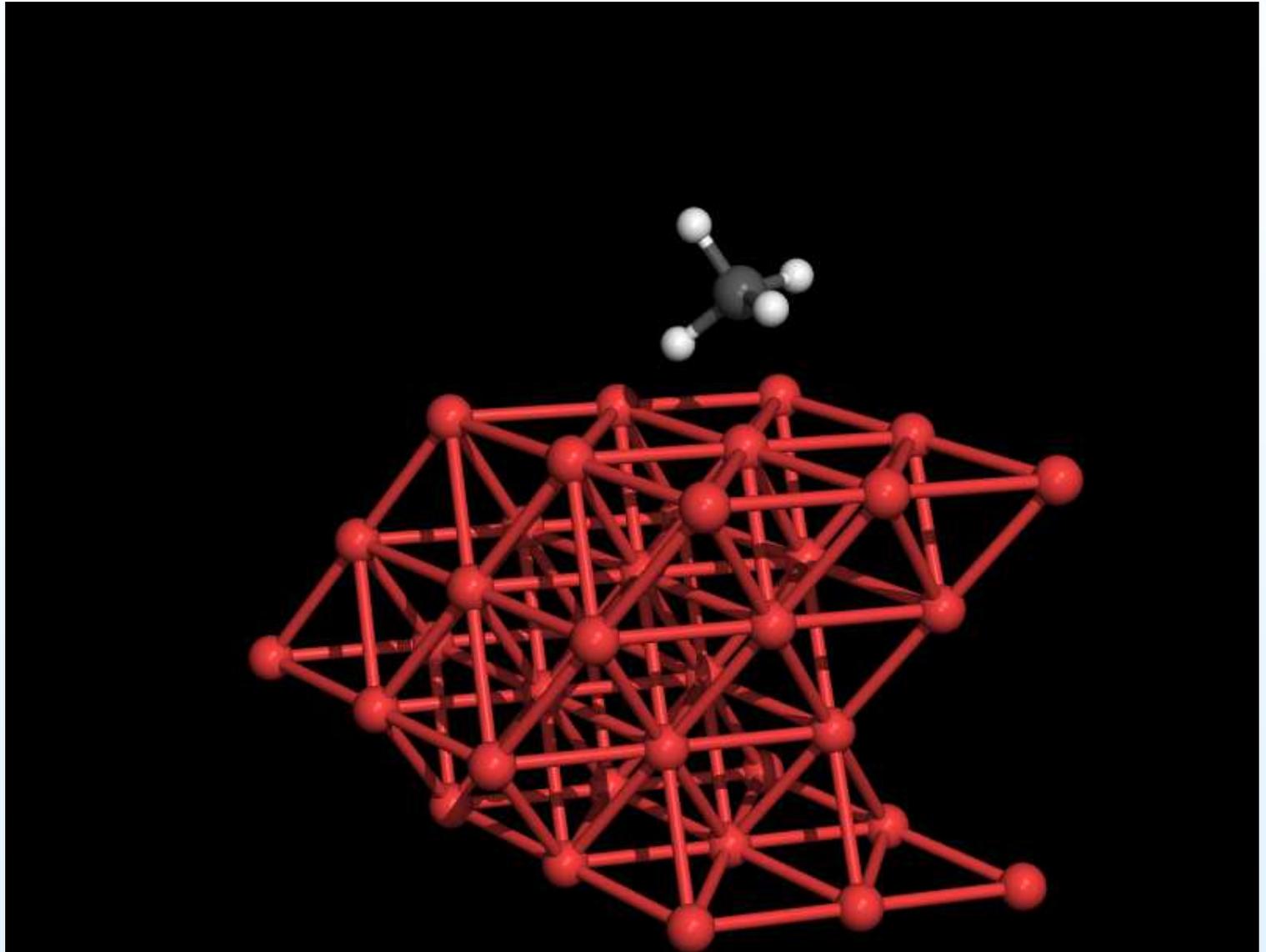
- Surface d'énergie
potentielle
- **Chemin d'énergie
minimum (MEP)**

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les
expériences

Conclusion



Chemin d'énergie minimum (MEP)

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

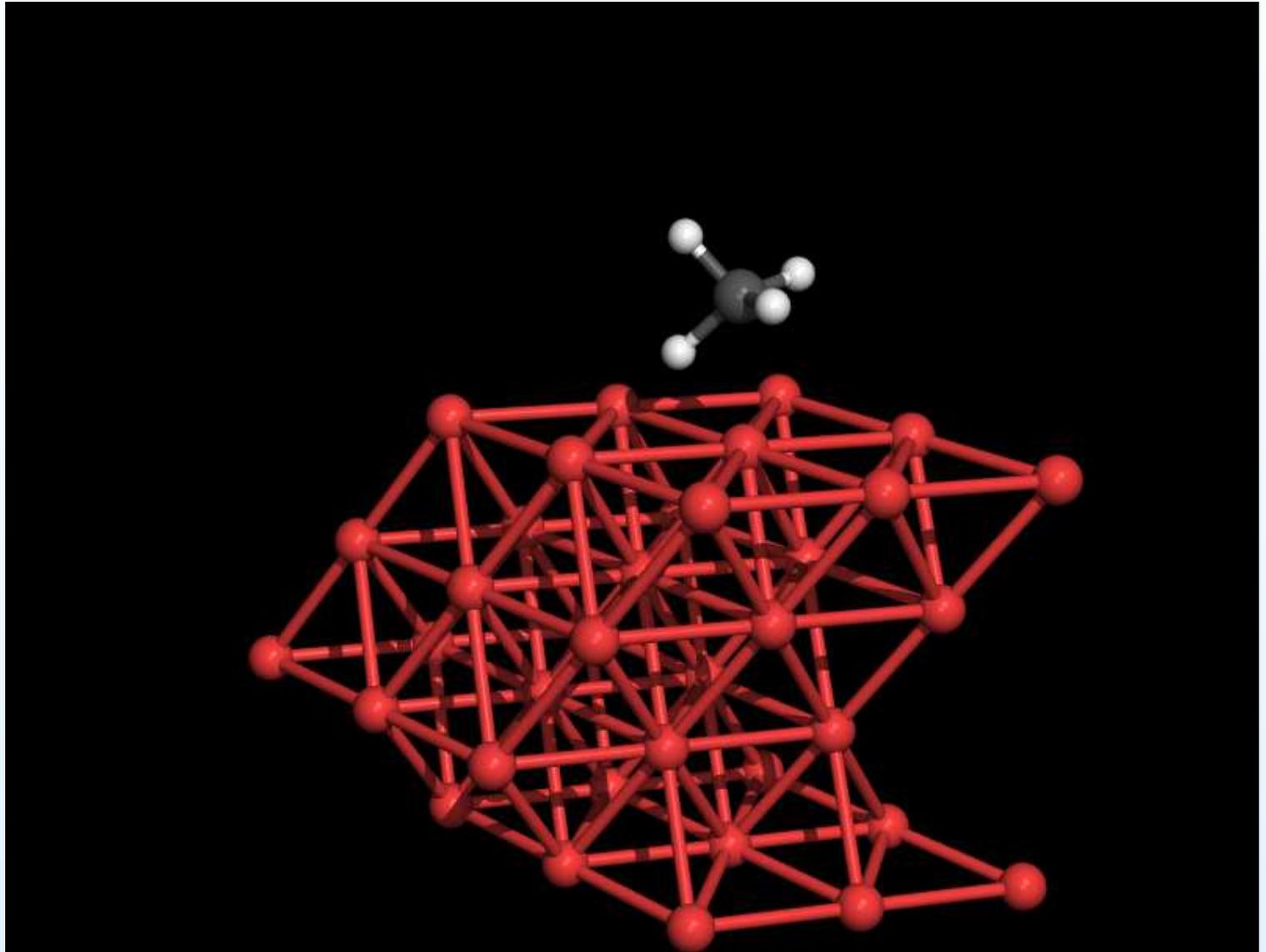
- Surface d'énergie potentielle
- **Chemin d'énergie minimum (MEP)**

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les
expériences

Conclusion



Chemin d'énergie minimum (MEP)

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

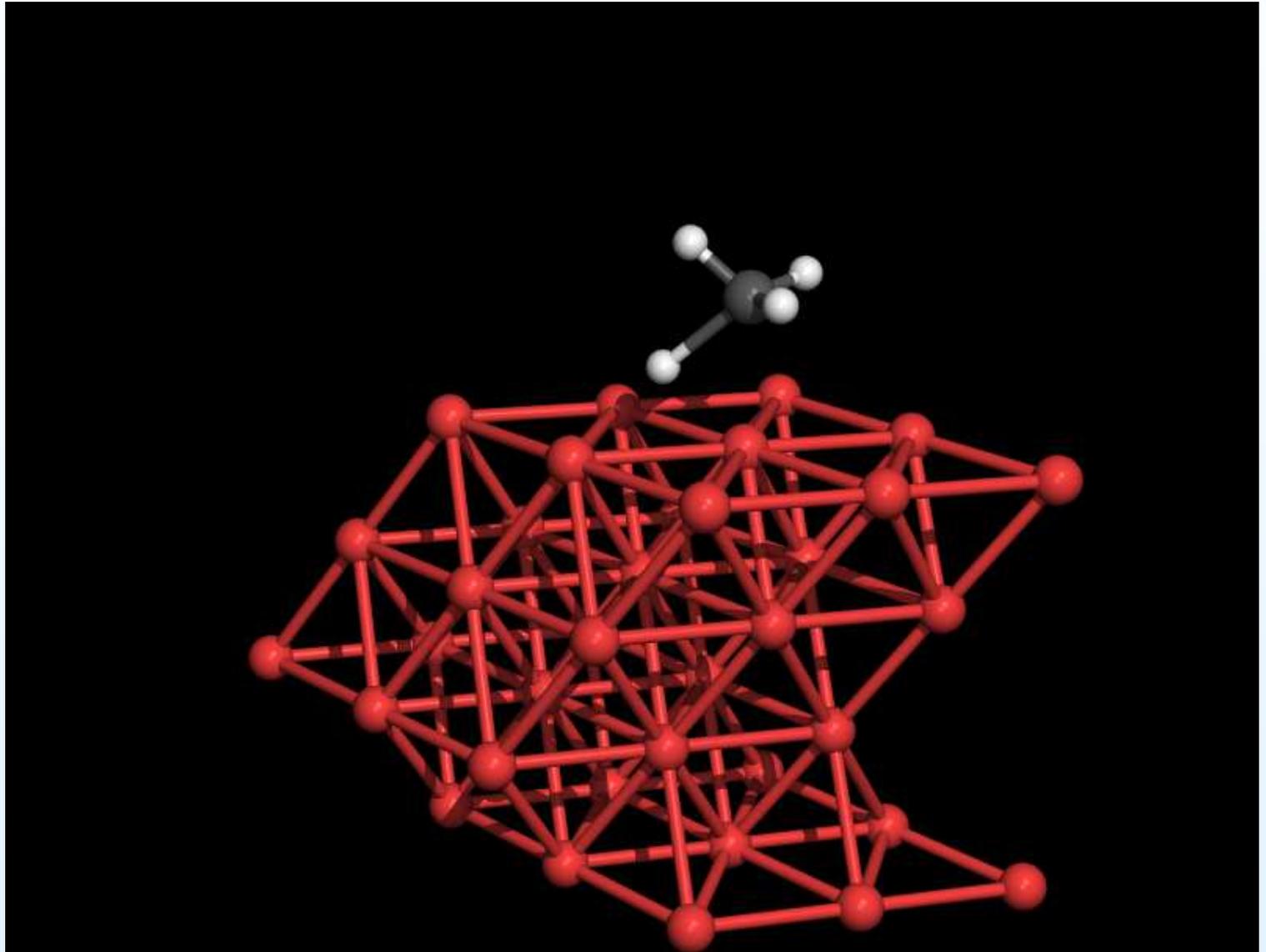
- Surface d'énergie potentielle
- **Chemin d'énergie minimum (MEP)**

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les
expériences

Conclusion



Chemin d'énergie minimum (MEP)

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

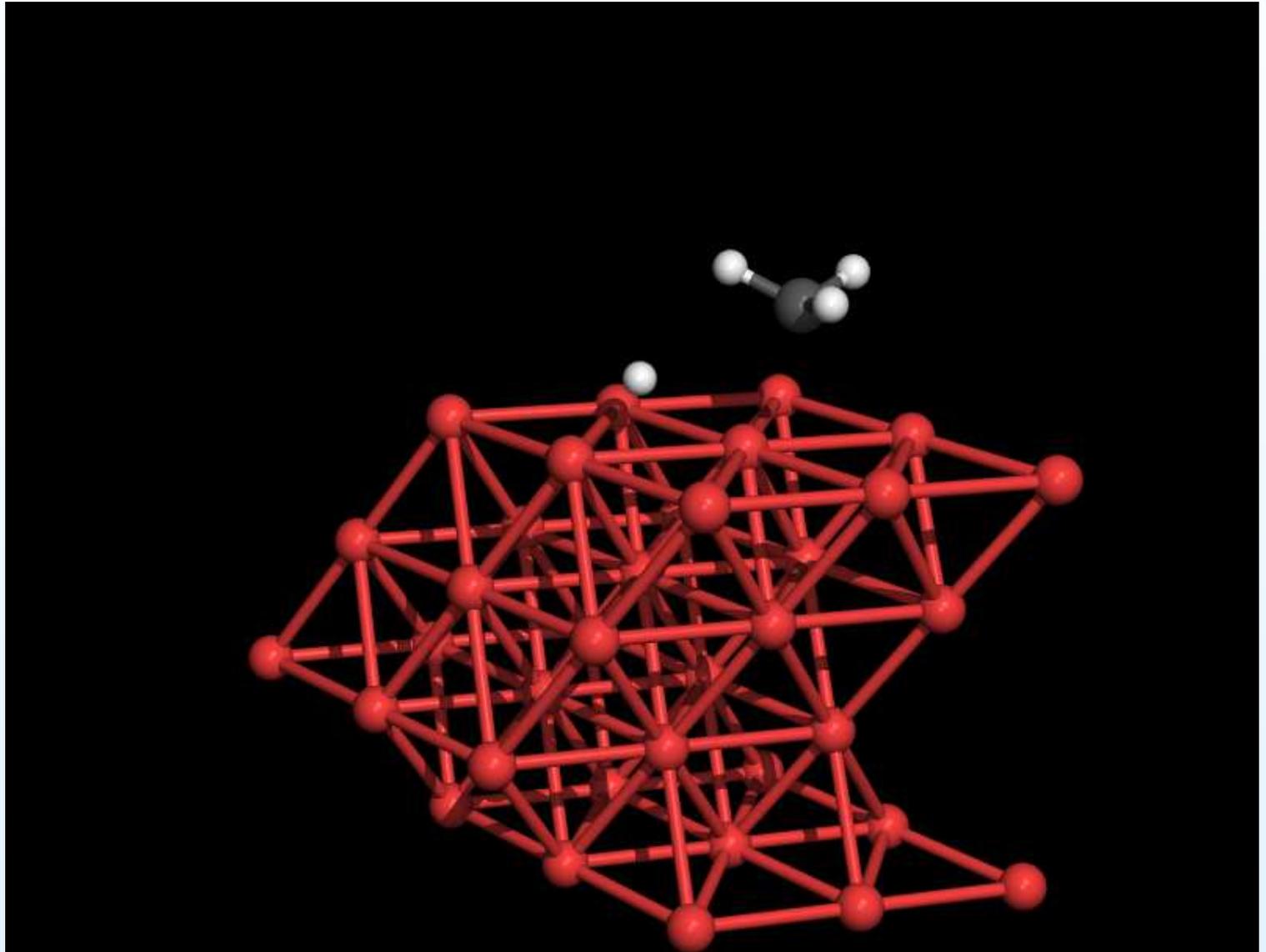
- Surface d'énergie potentielle
- **Chemin d'énergie minimum (MEP)**

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les
expériences

Conclusion



Chemin d'énergie minimum (MEP)

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

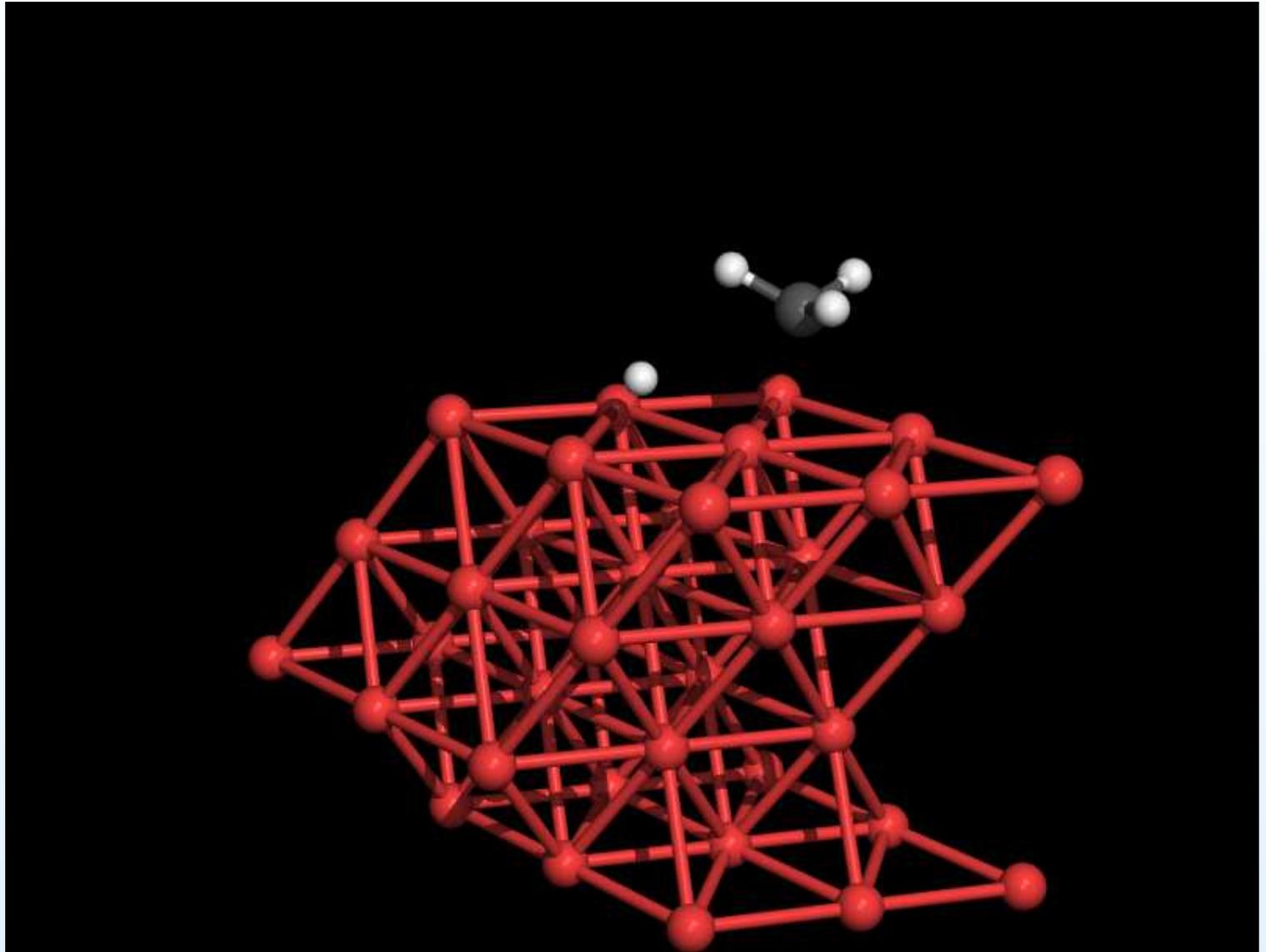
- Surface d'énergie potentielle
- **Chemin d'énergie minimum (MEP)**

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les
expériences

Conclusion



Chemin d'énergie minimum (MEP)

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

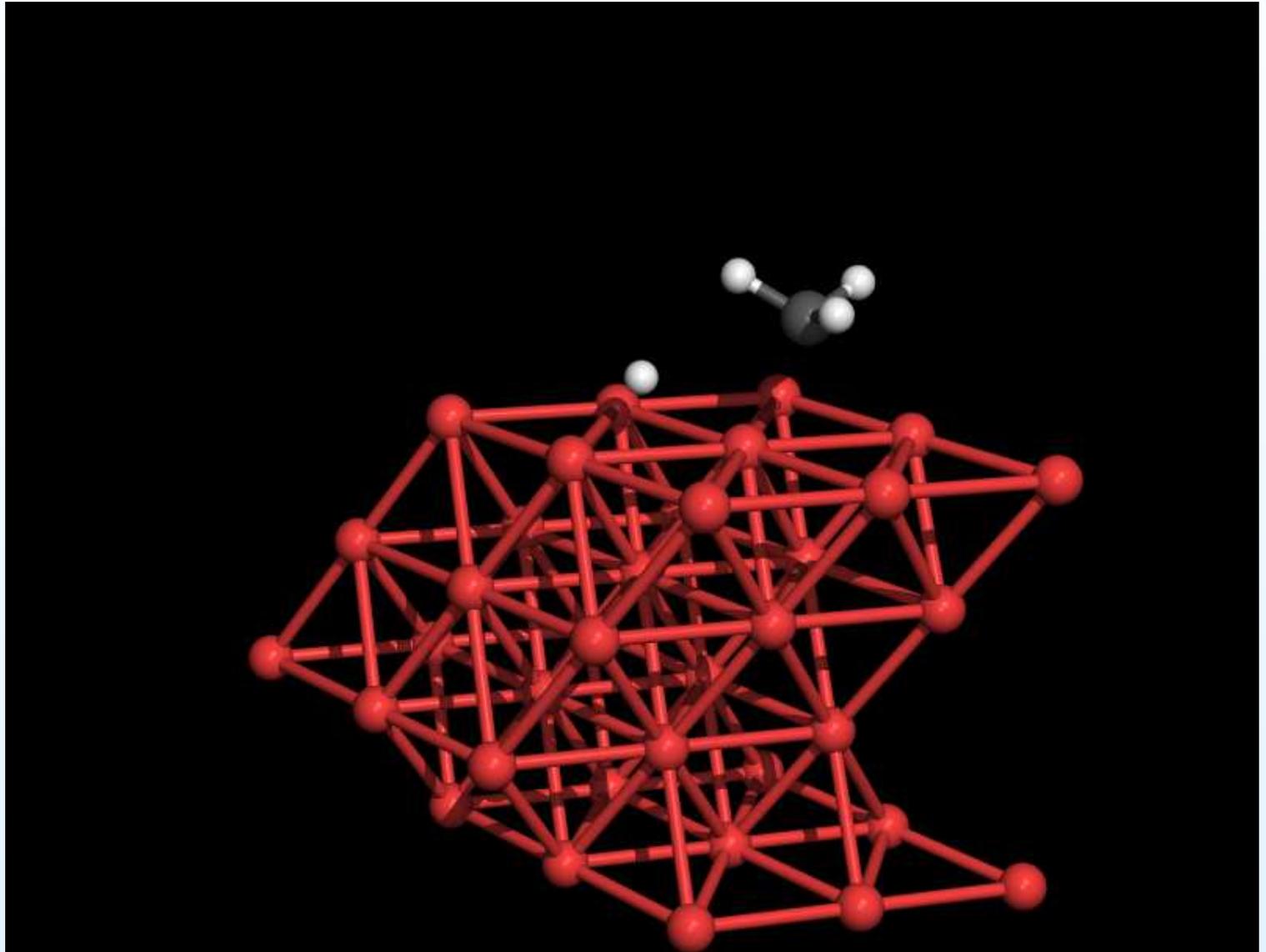
- Surface d'énergie potentielle
- **Chemin d'énergie minimum (MEP)**

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les
expériences

Conclusion



Chemin d'énergie minimum (MEP)

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

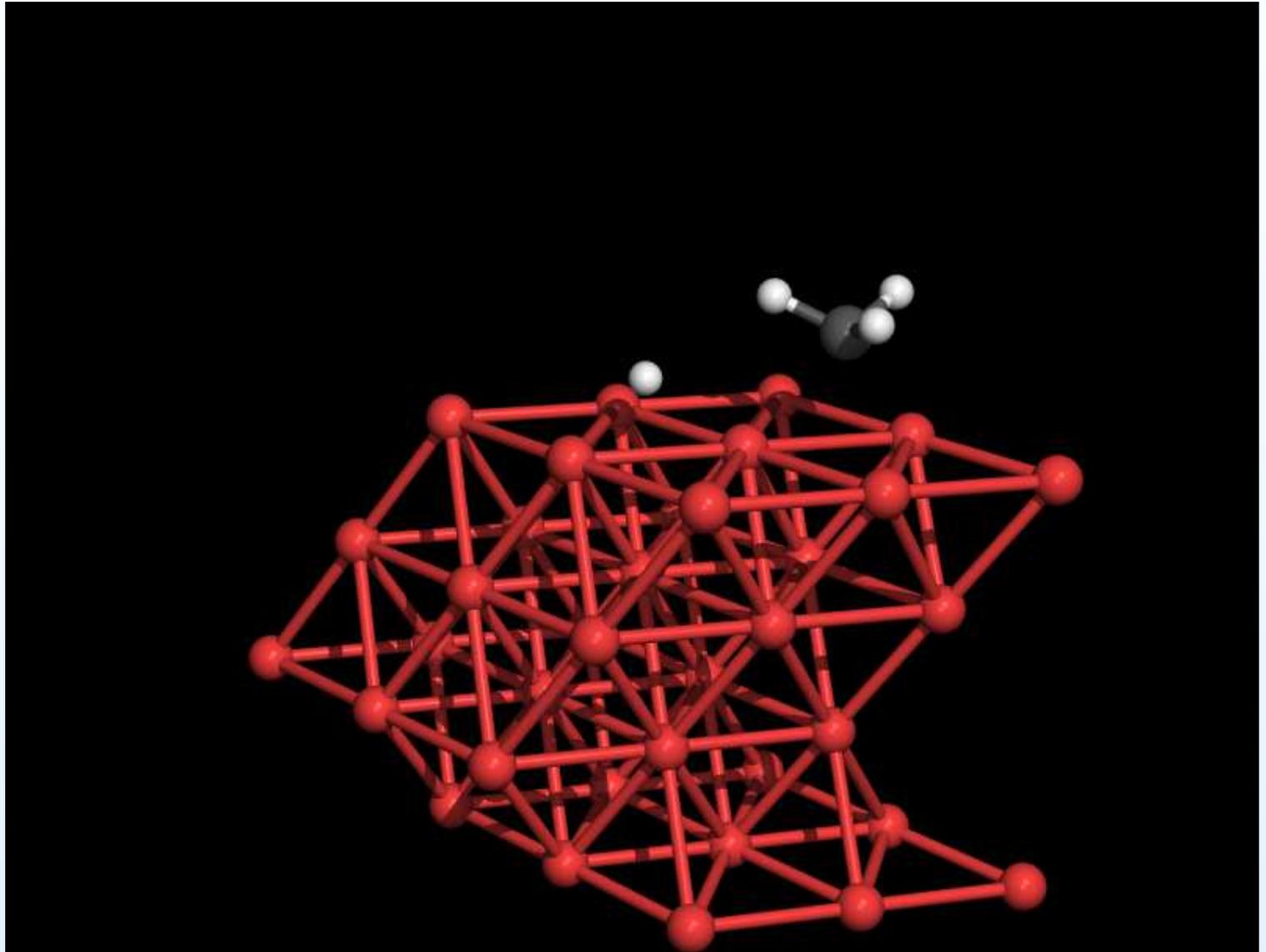
- Surface d'énergie potentielle
- **Chemin d'énergie minimum (MEP)**

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les
expériences

Conclusion



Chemin d'énergie minimum (MEP)

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

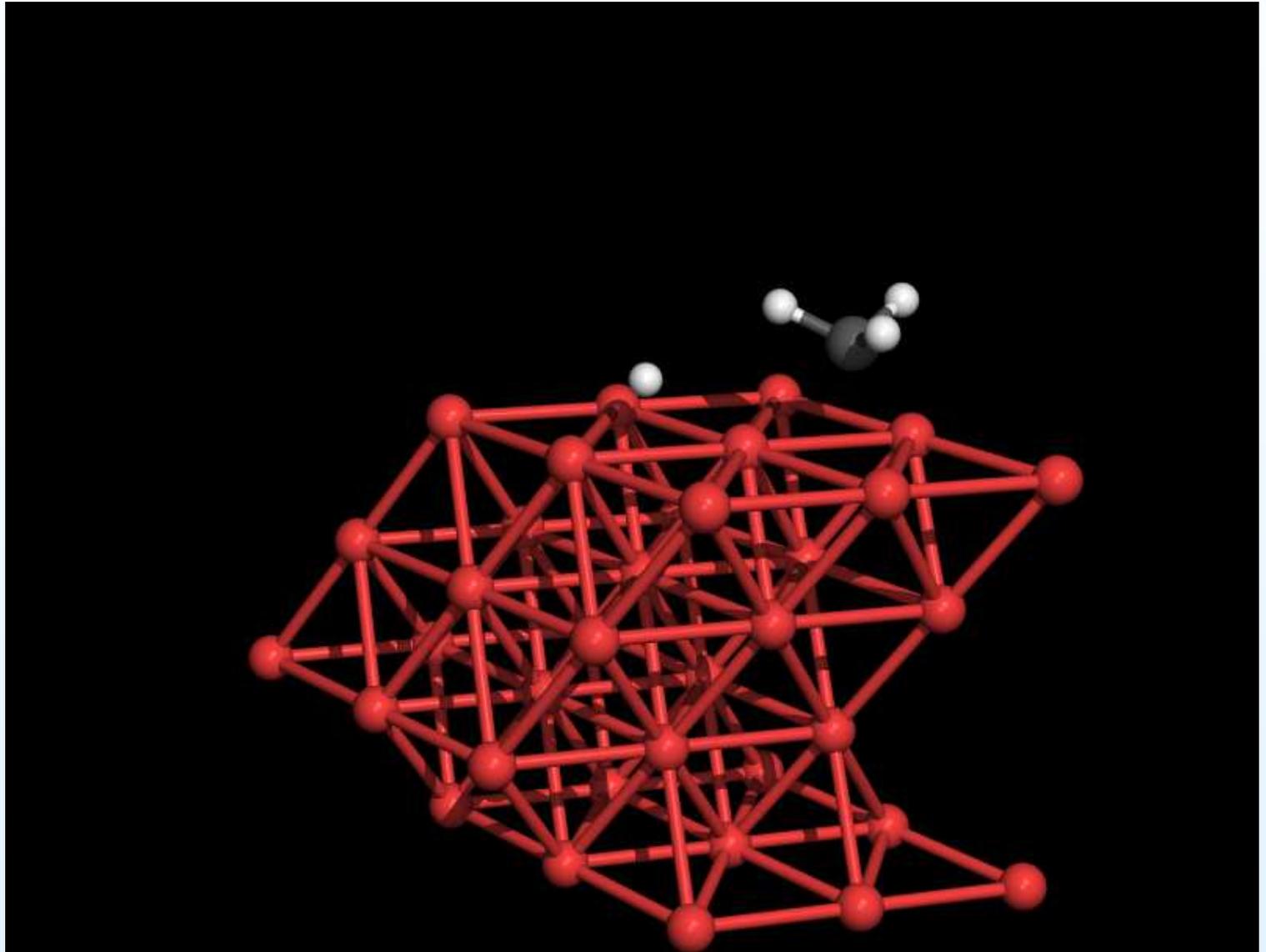
- Surface d'énergie potentielle
- **Chemin d'énergie minimum (MEP)**

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les
expériences

Conclusion



Chemin d'énergie minimum (MEP)

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

● Surface d'énergie
potentielle

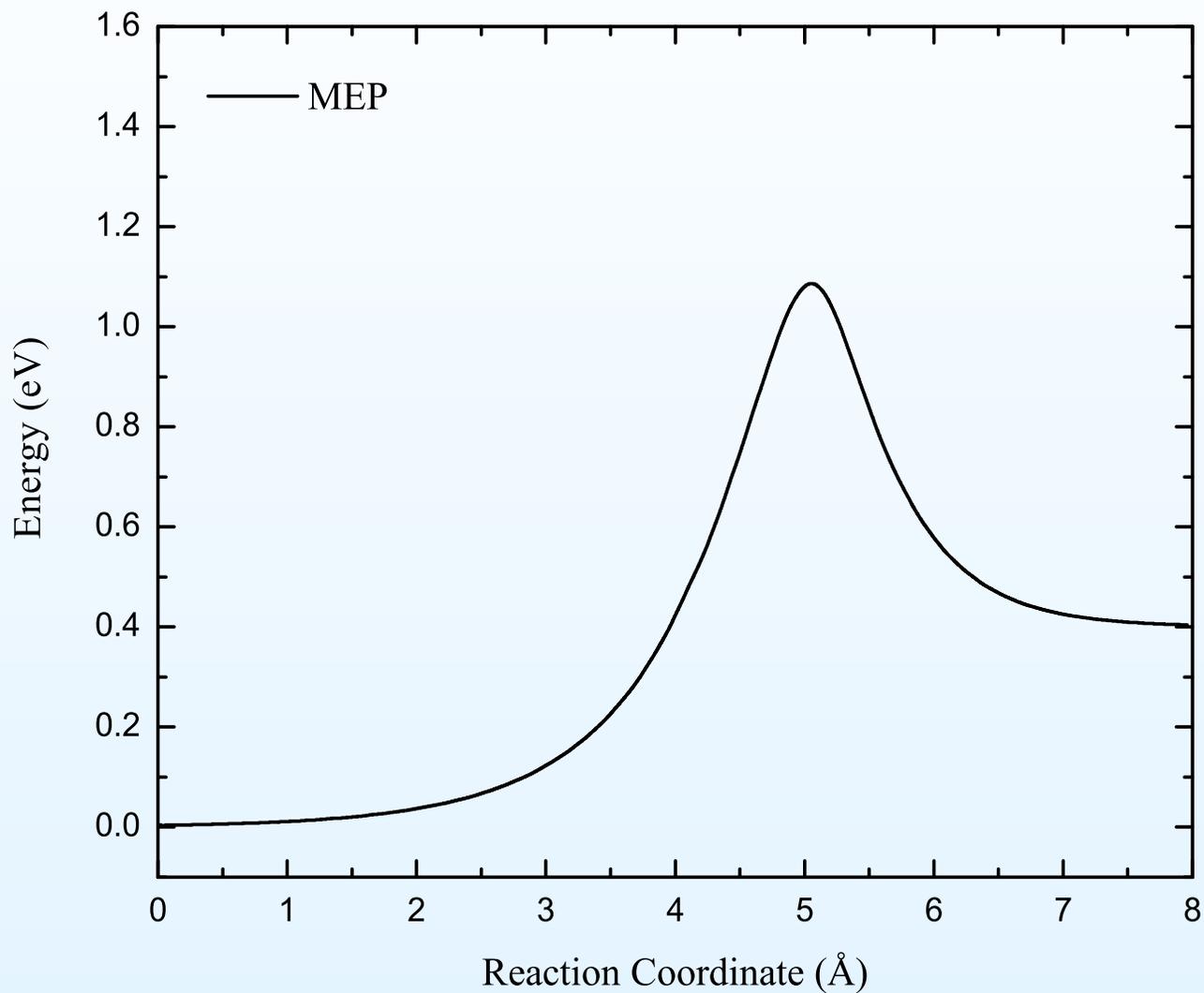
● Chemin d'énergie
minimum (MEP)

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les
expériences

Conclusion



$$\Rightarrow E_b = 1.075 \text{ eV et } E_p = 0.361 \text{ eV}$$

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

Température du substrat

- Température du substrat

Dynamique

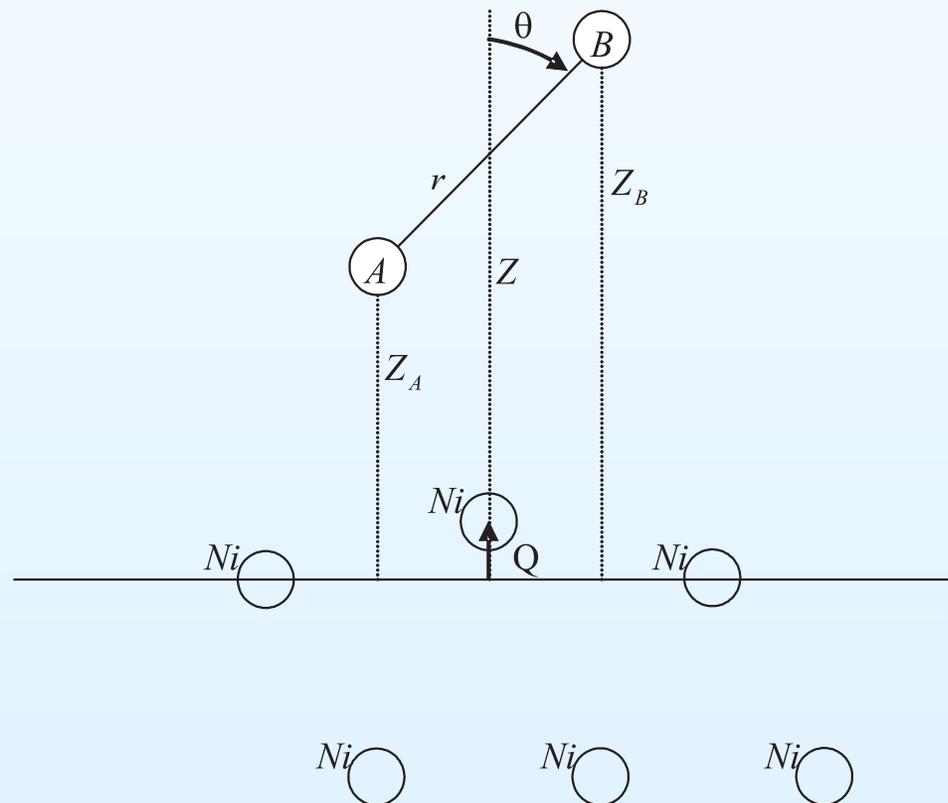
Comparaison avec les
expériences

Conclusion

Température du substrat

Température du substrat

Les vibrations du substrat sont prises en compte en permettant à l'atome de nickel sur lequel se produit la réaction de se déplacer perpendiculairement à la surface (DL Q). Une distribution de Boltzmann sur n_0 est utilisée afin d'obtenir les probabilités de dissociation pour une température de surface (T_s) donnée (A=CH₃ et B=H)



Température du substrat

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

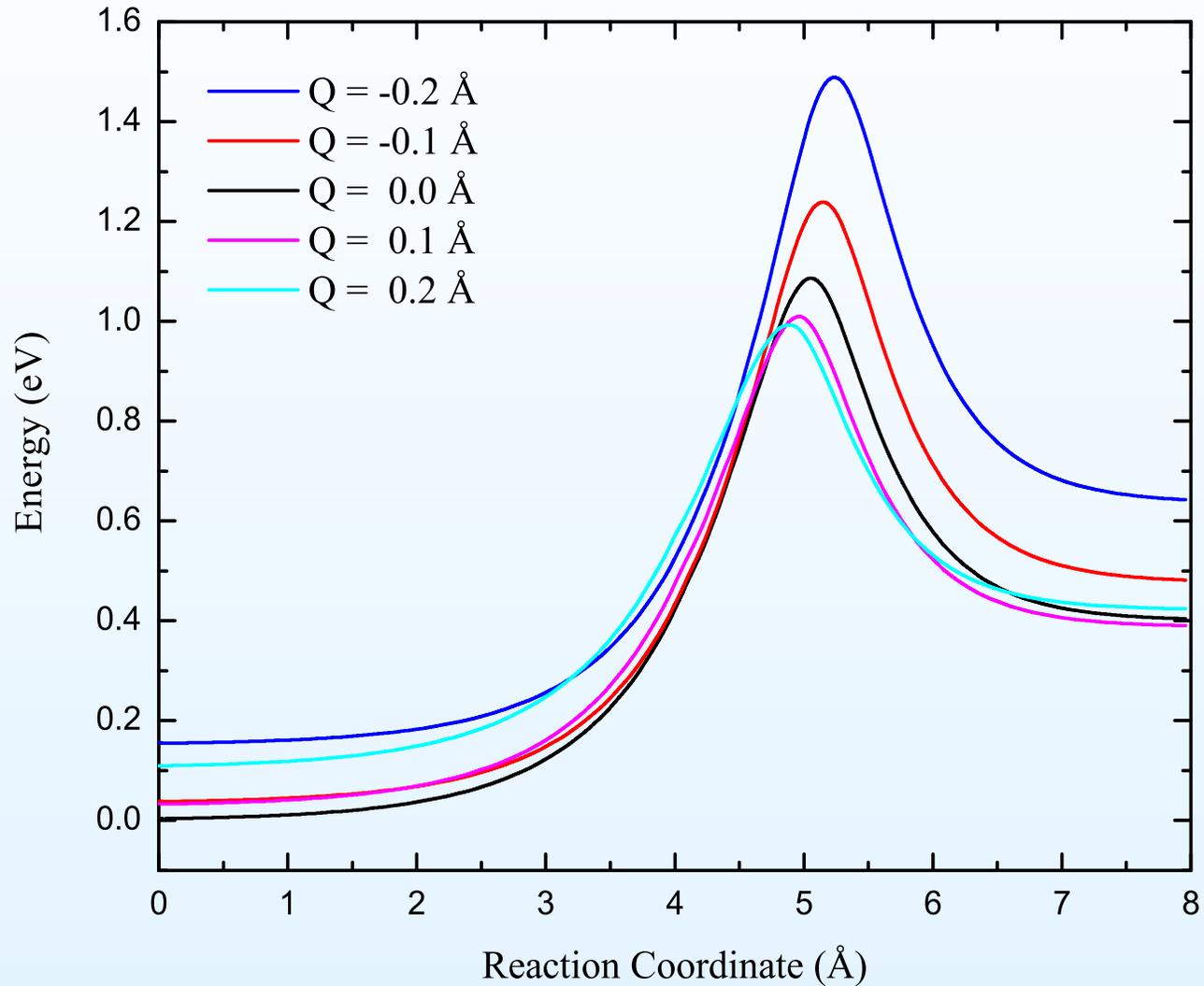
Température du substrat

● Température du
substrat

Dynamique

Comparaison avec les
expériences

Conclusion



⇒ Lorsque Q varie, deux propriétés importantes peuvent être observées: L'effet électronique, et l'effet mécanique

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

- Dynamique
- Évolution du paquet d'ondes
- Dissociation de CH_4 sur Ni(111)

Comparaison avec les
expériences

Conclusion

Dynamique

Dynamique

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

● **Dynamique**

- Évolution du paquet d'ondes
- Dissociation de CH_4 sur Ni(111)

Comparaison avec les
expériences

Conclusion

Pour calculer les probabilités de réaction, nous utilisons une méthode dépendante du temps basée sur un propagateur à petits pas de temps

Dynamique

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

● **Dynamique**

- Évolution du paquet d'ondes
- Dissociation de CH₄ sur Ni(111)

Comparaison avec les
expériences

Conclusion

Pour calculer les probabilités de réaction, nous utilisons une méthode dépendante du temps basée sur un propagateur à petits pas de temps

- Hamiltonien,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = -\frac{\hbar^2 \nabla_Q^2}{2M_s} - \frac{\hbar^2 \nabla_Z^2}{2M} - \frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{2\mu} + V(Q, Z, r, \theta),$$

où M_s = masse de Ni, M = masse de CH₄, et μ =
masse réduite de CH₃-H

Dynamique

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

● **Dynamique**

- Évolution du paquet d'ondes
- Dissociation de CH₄ sur Ni(111)

Comparaison avec les
expériences

Conclusion

Pour calculer les probabilités de réaction, nous utilisons une méthode dépendante du temps basée sur un propagateur à petits pas de temps

- Hamiltonien,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = -\frac{\hbar^2 \nabla_Q^2}{2M_s} - \frac{\hbar^2 \nabla_Z^2}{2M} - \frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{2\mu} + V(Q, Z, r, \theta),$$

où M_s = masse de Ni, M = masse de CH₄, et μ = masse réduite de CH₃-H

- Équation de Schrödinger dépendante du temps,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(t) \Rightarrow \Psi(t) = e^{-i \frac{\hat{H}}{\hbar} \Delta t} \Psi(0)$$

Dynamique

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

● **Dynamique**

- Évolution du paquet d'ondes
- Dissociation de CH₄ sur Ni(111)

Comparaison avec les
expériences

Conclusion

Pour calculer les probabilités de réaction, nous utilisons une méthode dépendante du temps basée sur un propagateur à petits pas de temps

- Hamiltonien,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = -\frac{\hbar^2 \nabla_Q^2}{2M_s} - \frac{\hbar^2 \nabla_Z^2}{2M} - \frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{2\mu} + V(Q, Z, r, \theta),$$

où M_s = masse de Ni, M = masse de CH₄, et μ = masse réduite de CH₃-H

- Équation de Schrödinger dépendante du temps,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(t) \Rightarrow \Psi(t) = e^{-i \frac{\hat{H}}{\hbar} \Delta t} \Psi(0)$$

- Analyse de flux afin d'extraire les probabilités de réaction

Évolution du paquet d'ondes

Motivations

Théorie

Calculs de structures électroniques et surface d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

• Dynamique

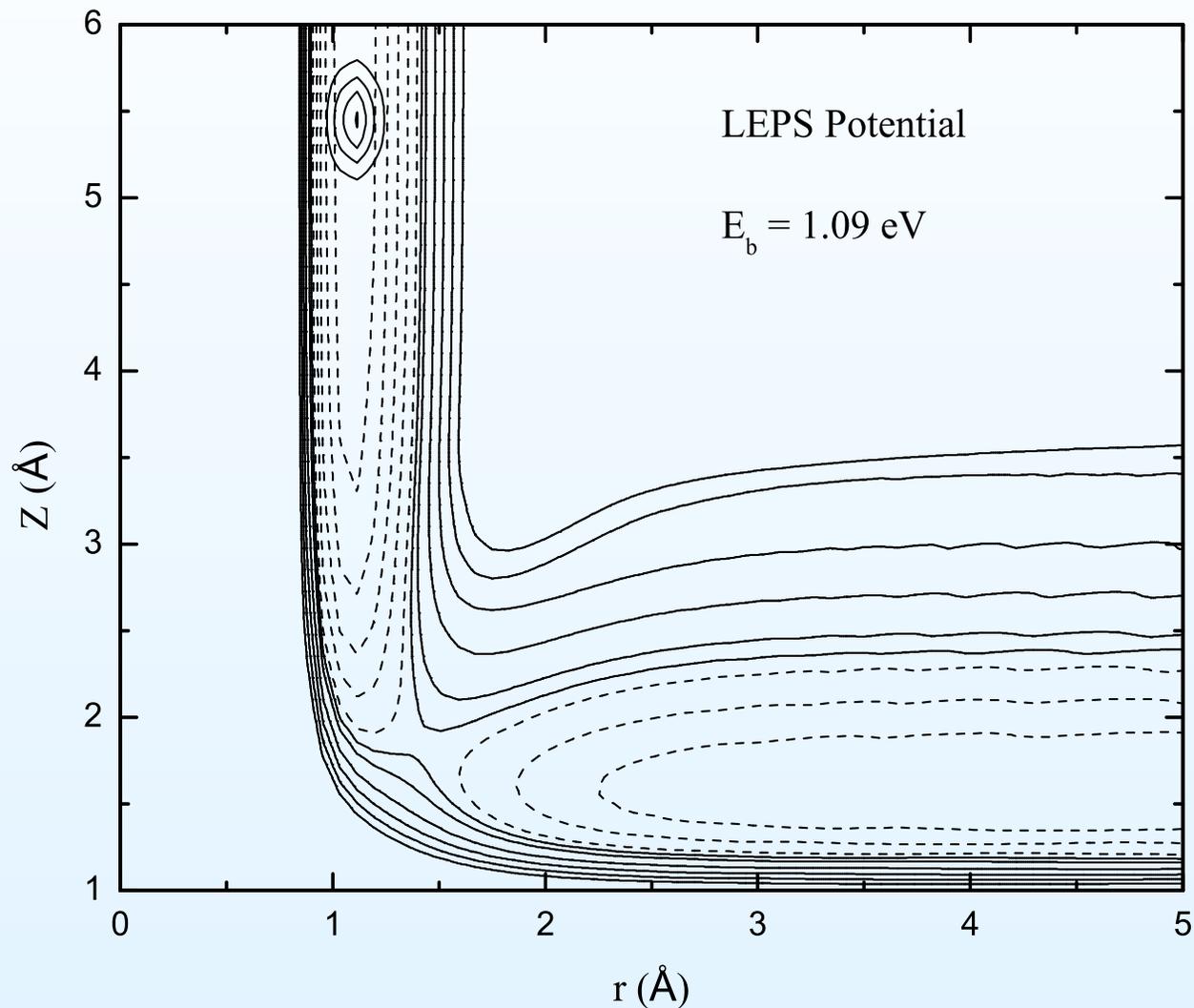
• Évolution du paquet d'ondes

• Dissociation de CH_4 sur Ni(111)

Comparaison avec les expériences

Conclusion

Densité de probabilité dans le plan (r, Z) , à $t = 0$



⇒ le paquet d'ondes est localisé le long de r et Z

Évolution du paquet d'ondes

Motivations

Théorie

Calculs de structures électroniques et surface d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

• Dynamique

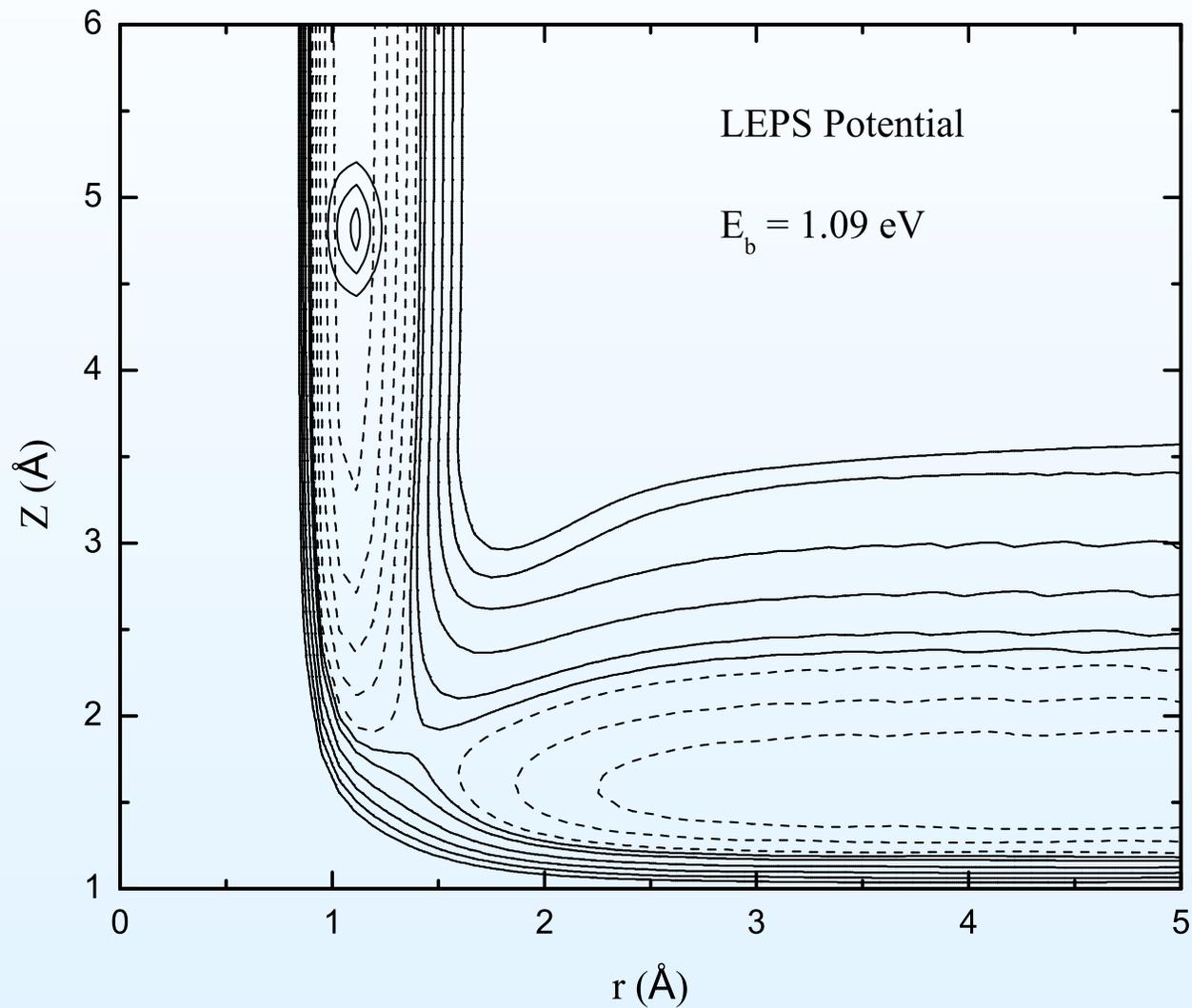
• Évolution du paquet d'ondes

• Dissociation de CH_4 sur Ni(111)

Comparaison avec les expériences

Conclusion

Densité de probabilité dans le plan (r, Z) , à $t = 50\Delta t$



Évolution du paquet d'ondes

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

• Dynamique

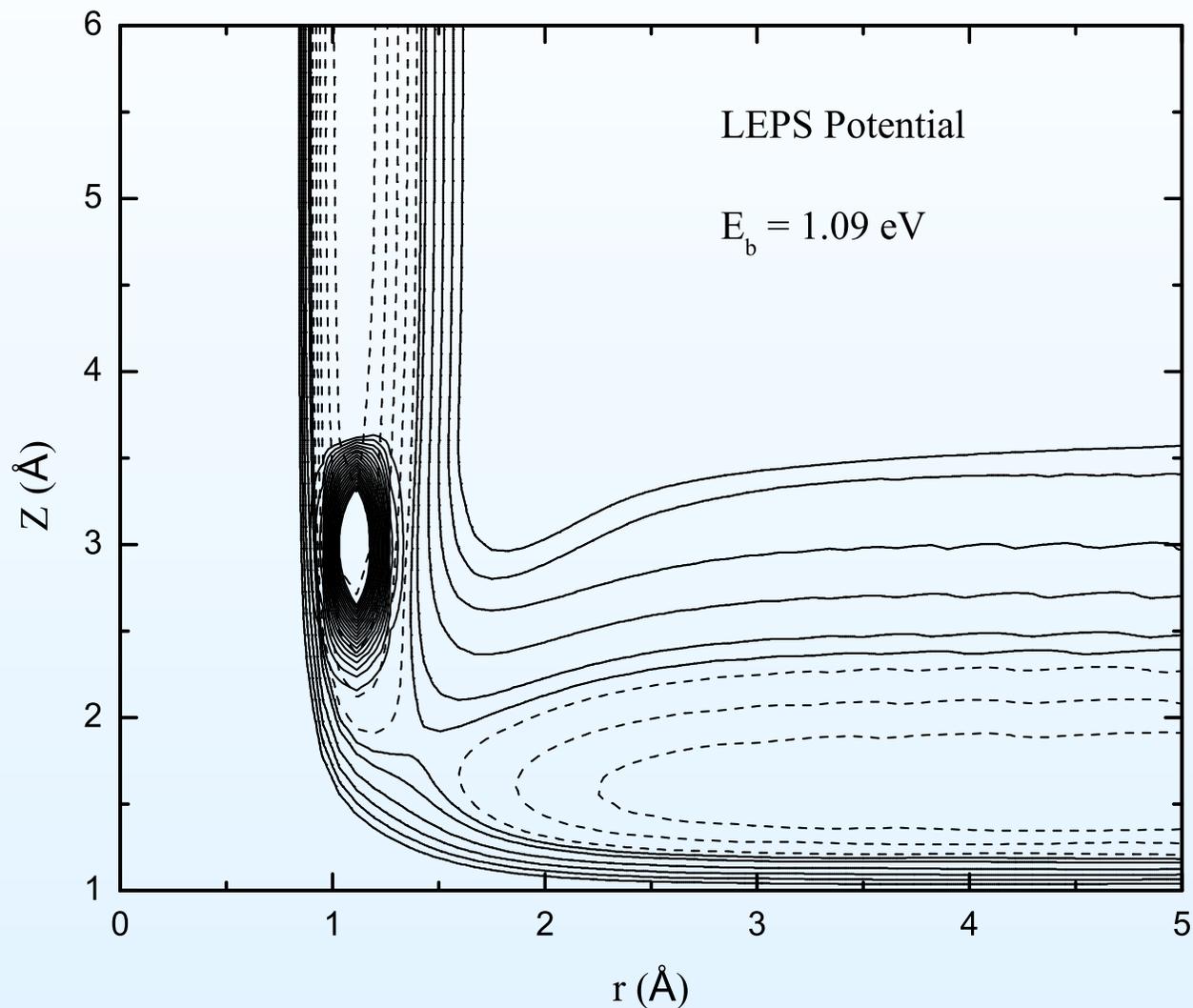
• Évolution du paquet
d'ondes

• Dissociation de CH_4
sur Ni(111)

Comparaison avec les
expériences

Conclusion

Densité de probabilité dans le plan (r, Z) , à $t = 200\Delta t$



Évolution du paquet d'ondes

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

• Dynamique

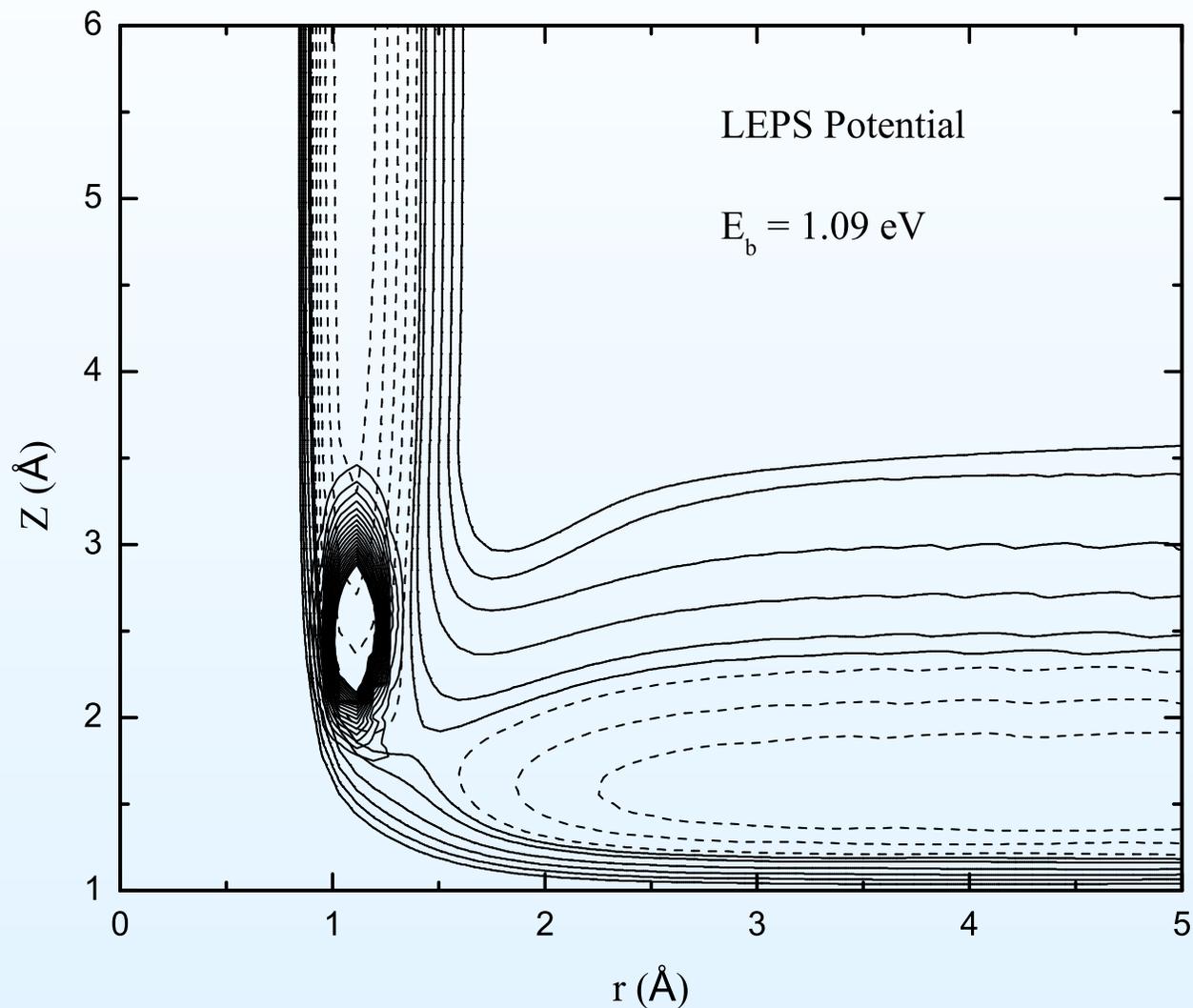
• Évolution du paquet
d'ondes

• Dissociation de CH_4
sur Ni(111)

Comparaison avec les
expériences

Conclusion

Densité de probabilité dans le plan (r, Z) , à $t = 250\Delta t$



Évolution du paquet d'ondes

Motivations

Théorie

Calculs de structures électroniques et surface d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

• Dynamique

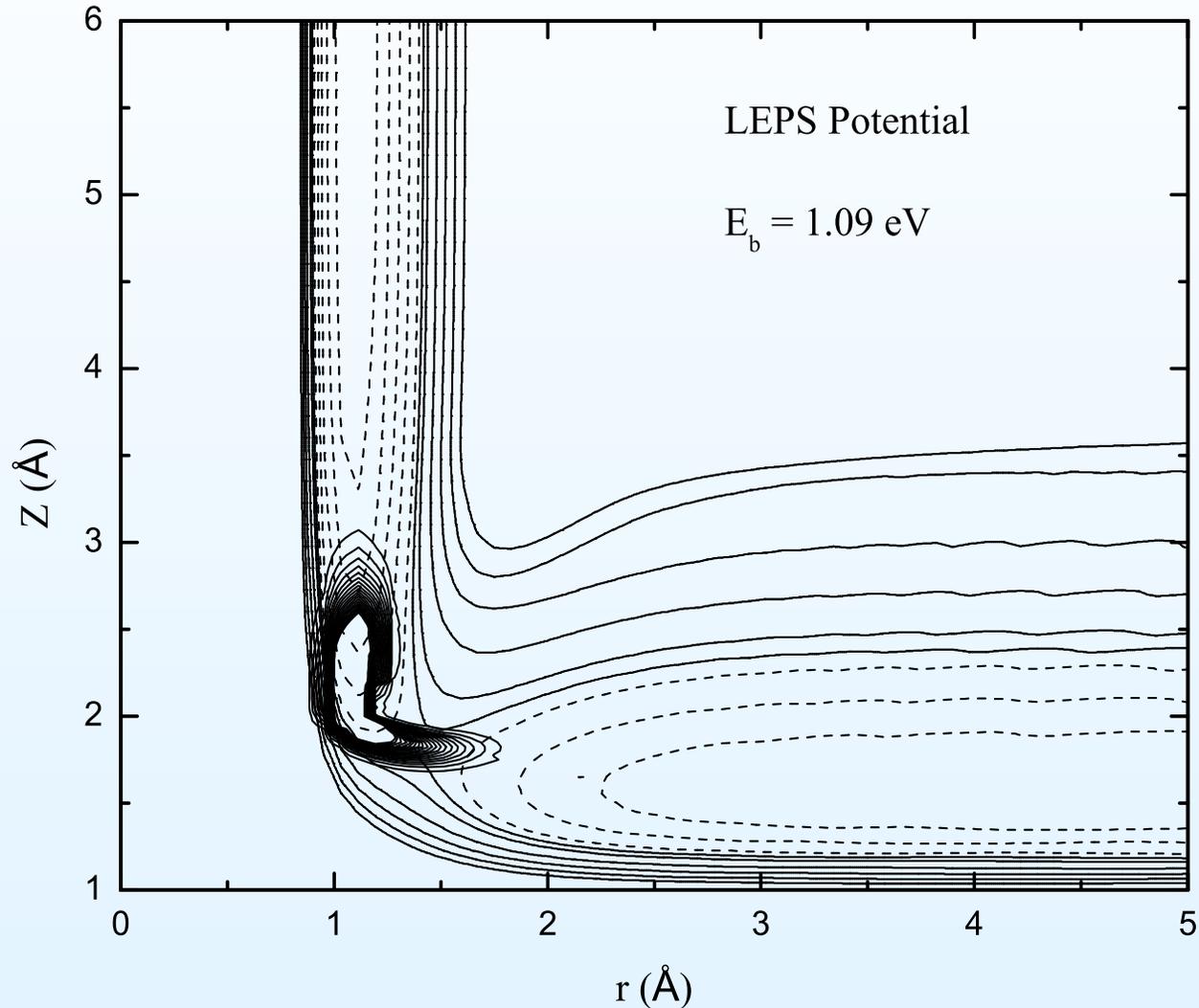
• Évolution du paquet d'ondes

• Dissociation de CH_4 sur Ni(111)

Comparaison avec les expériences

Conclusion

Densité de probabilité dans le plan (r, Z) , à $t = 300\Delta t$



$\Rightarrow \langle Z \rangle$ est minimum, l'analyse de flux peut débuter

Évolution du paquet d'ondes

Motivations

Théorie

Calculs de structures électroniques et surface d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

• Dynamique

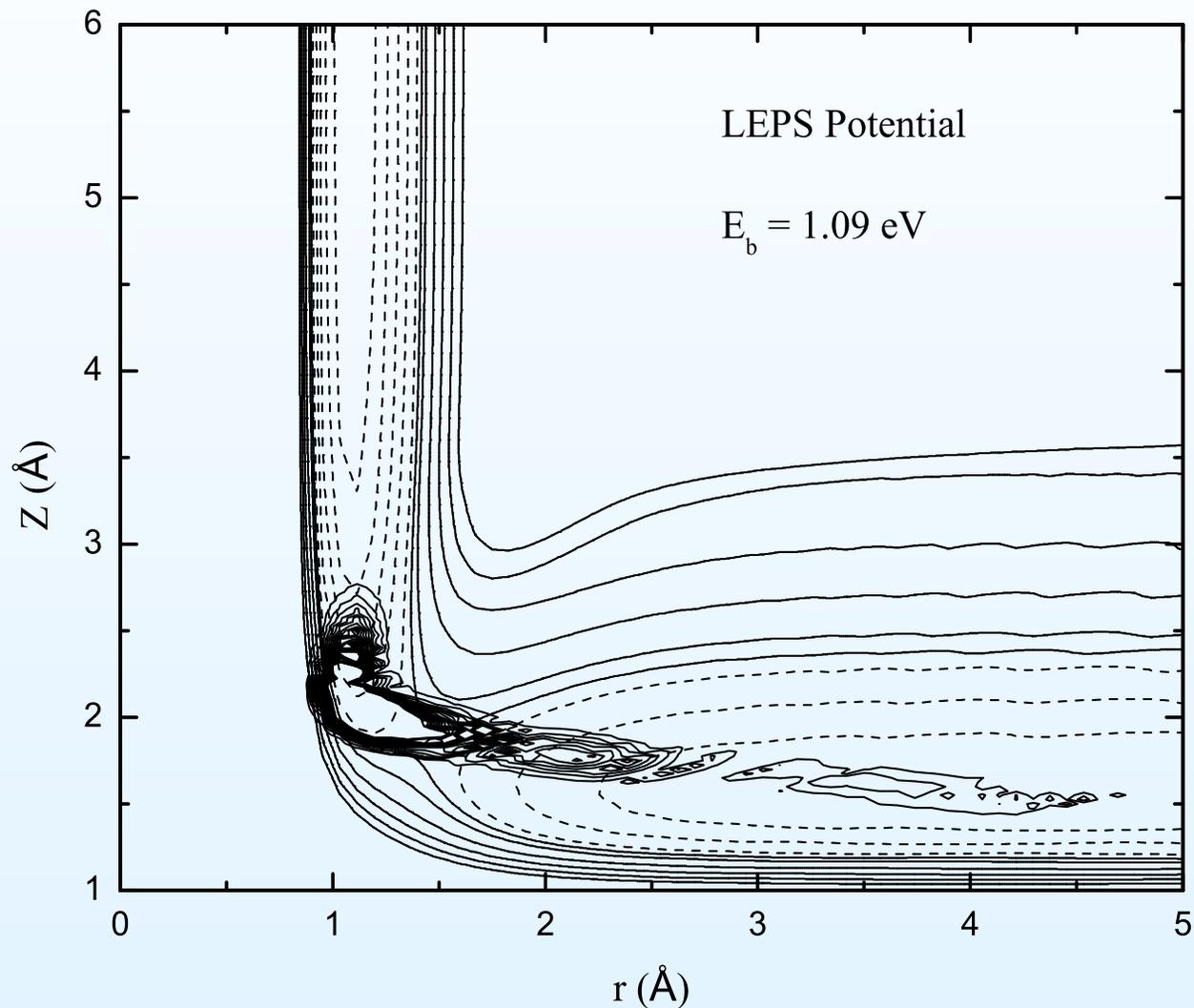
• Évolution du paquet d'ondes

• Dissociation de CH_4 sur Ni(111)

Comparaison avec les expériences

Conclusion

Densité de probabilité dans le plan (r, Z) , à $t = 350\Delta t$



Évolution du paquet d'ondes

Motivations

Théorie

Calculs de structures électroniques et surface d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

• Dynamique

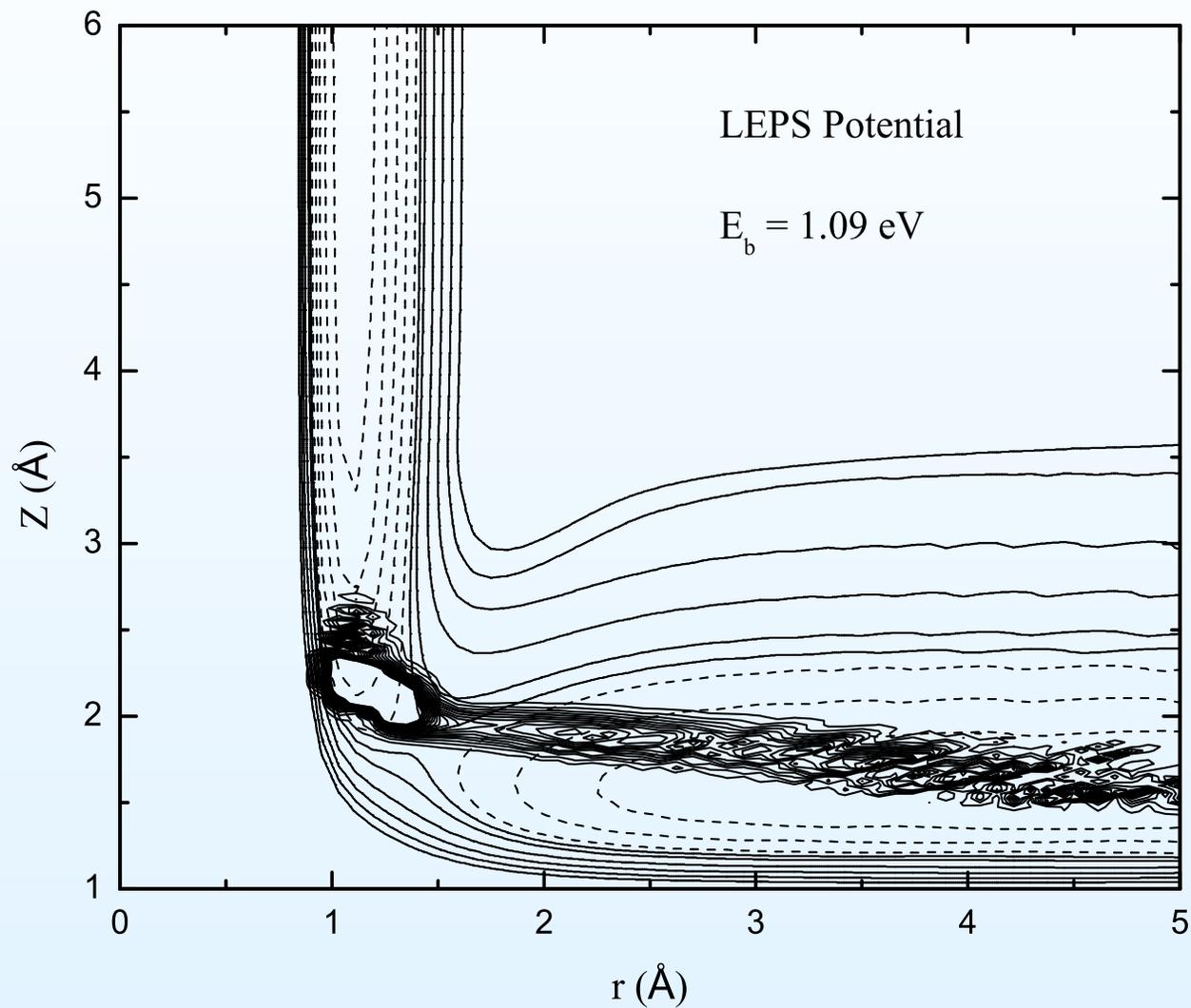
• Évolution du paquet d'ondes

• Dissociation de CH_4 sur Ni(111)

Comparaison avec les expériences

Conclusion

Densité de probabilité dans le plan (r, Z) , à $t = 400\Delta t$



Évolution du paquet d'ondes

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

• Dynamique

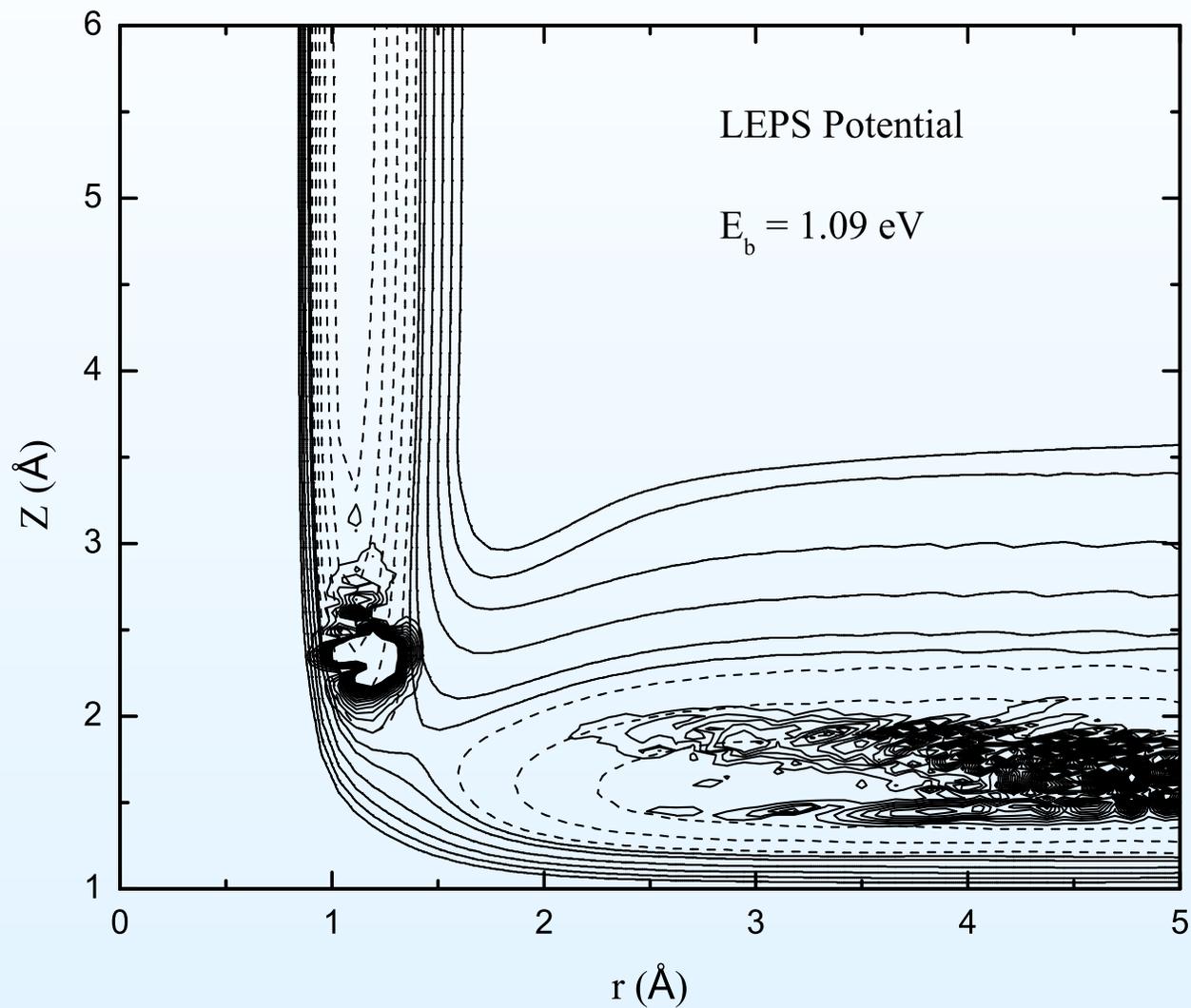
• Évolution du paquet
d'ondes

• Dissociation de CH_4
sur Ni(111)

Comparaison avec les
expériences

Conclusion

Densité de probabilité dans le plan (r, Z) , à $t = 450\Delta t$



Dissociation de CH₄ sur Ni(111)

Motivations

Théorie

Calculs de structures électroniques et surface d'énergie potentielle

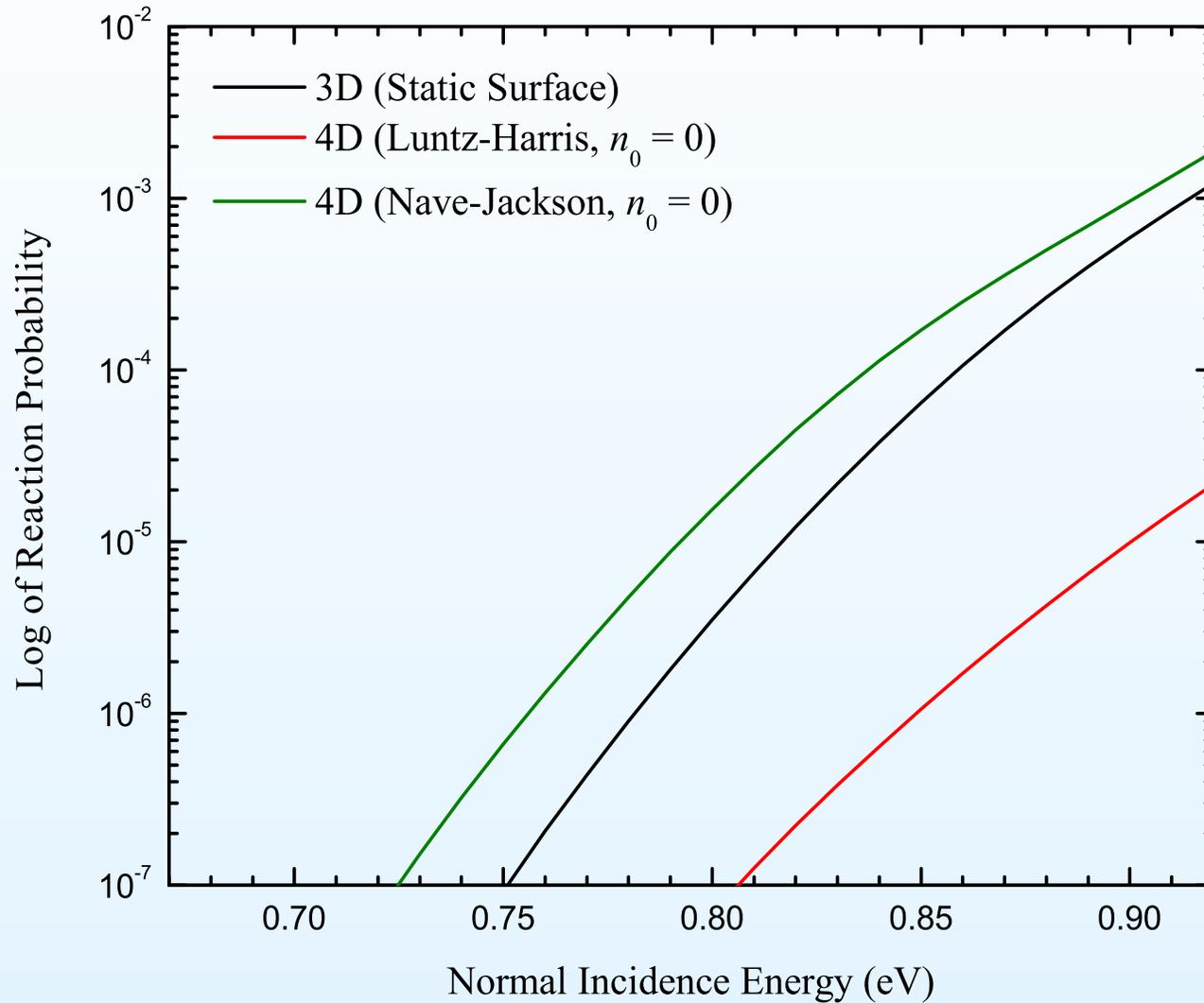
Température du substrat

Dynamique

- Dynamique
- Évolution du paquet d'ondes
- Dissociation de CH₄ sur Ni(111)

Comparaison avec les expériences

Conclusion



Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les
expériences

- Expériences de Killelea et Utz - CD_3H sur Ni(111)
- Expériences de Campbell et Utz - CH_4 sur Ni(111)
- Expériences de Bisson *et al.* - CH_4 sur Ni(111) et Pt(111)

Conclusion

Comparaison avec les expériences

Expériences de Killelea et Utz - CD_3H sur Ni(111)

Motivations

Théorie

Calculs de structures électroniques et surface d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

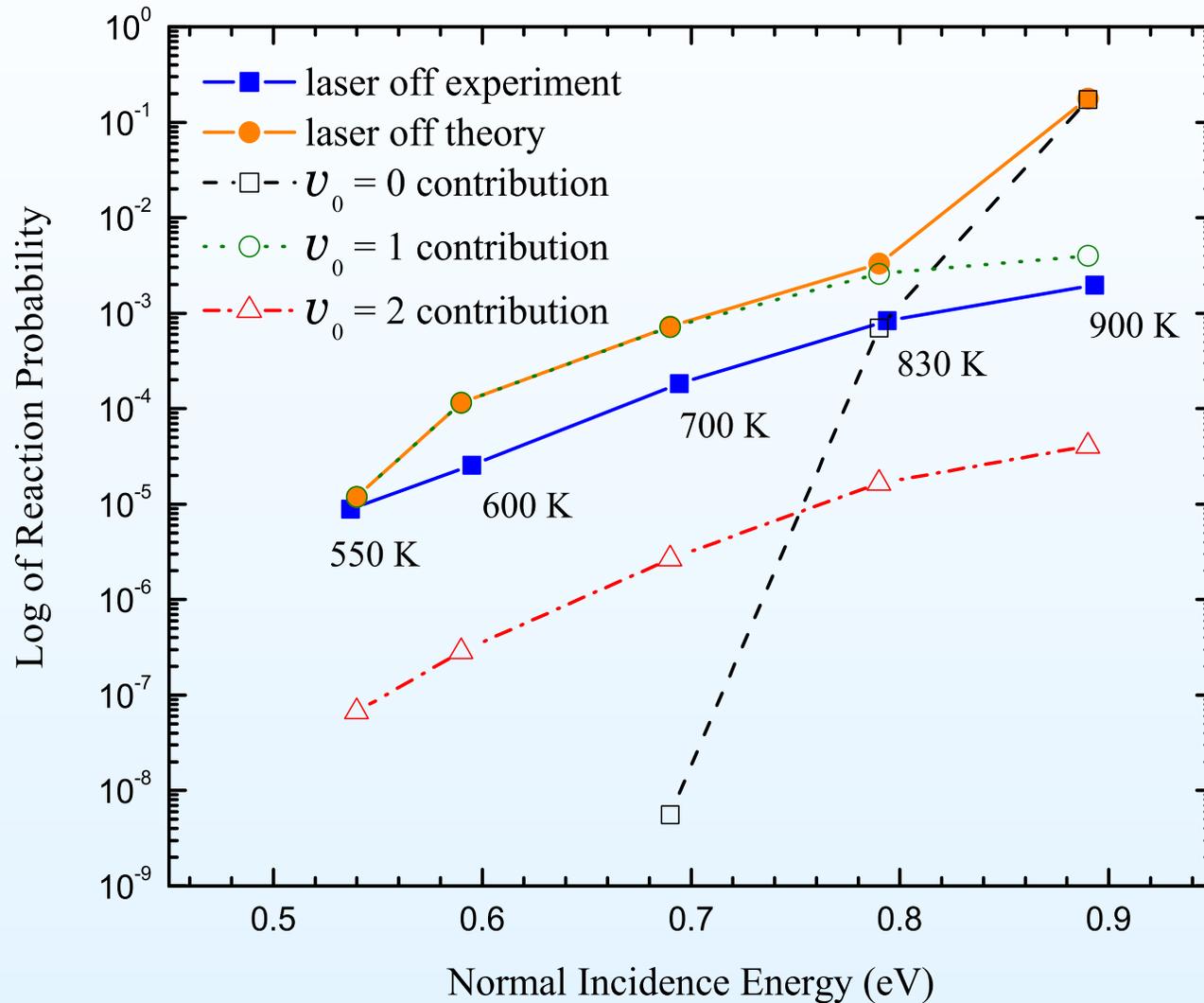
Comparaison avec les expériences

● Expériences de Killelea et Utz - CD_3H sur Ni(111)

● Expériences de Campbell et Utz - CH_4 sur Ni(111)

● Expériences de Bisson *et al.* - CH_4 sur Ni(111) et Pt(111)

Conclusion



Température de la surface, $T_s = 90 \text{ K}$

Expériences de Campbell et Utz - CH₄ sur Ni(111)

Motivations

Théorie

Calculs de structures électroniques et surface d'énergie potentielle

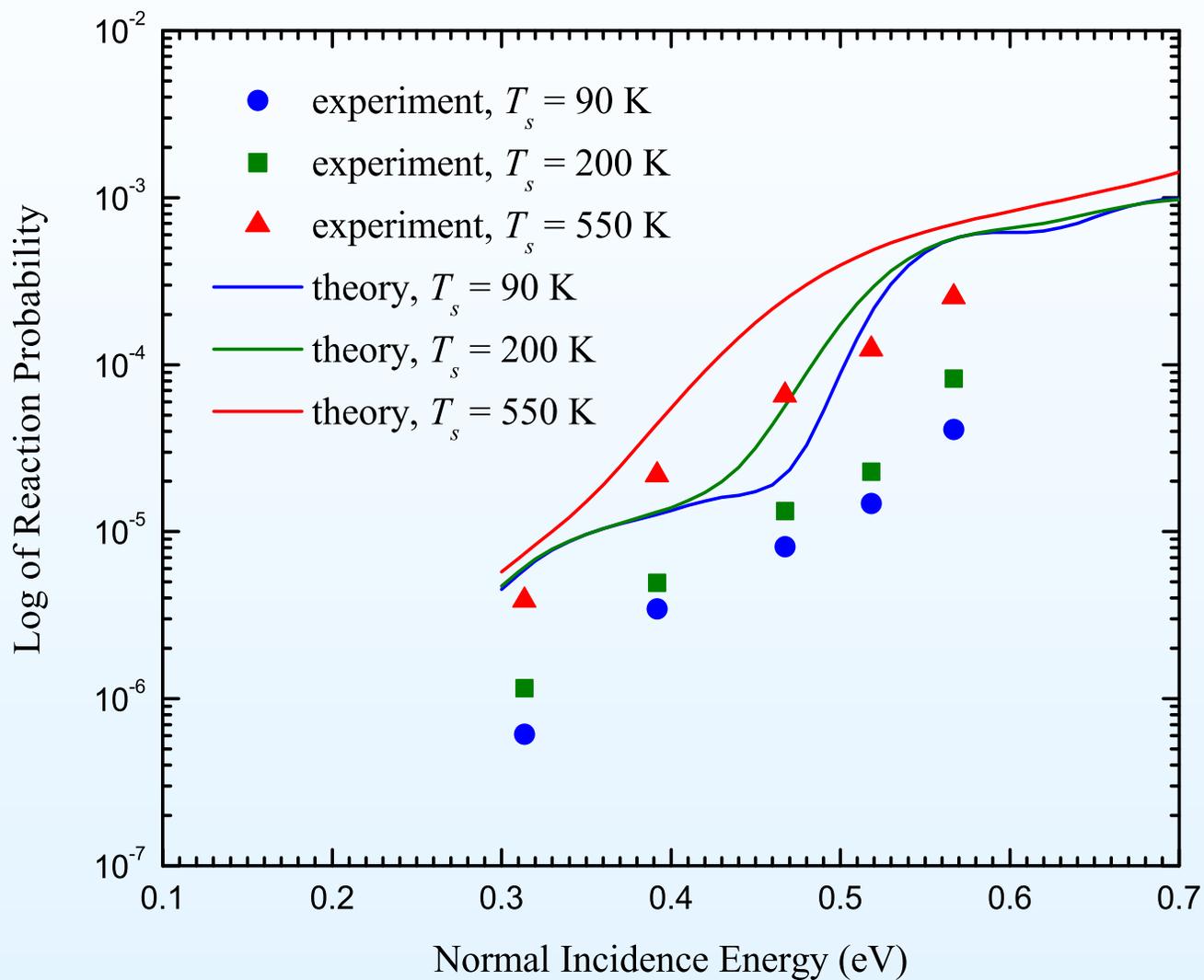
Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les expériences

- Expériences de Killelea et Utz - CD₃H sur Ni(111)
- Expériences de Campbell et Utz - CH₄ sur Ni(111)
- Expériences de Bisson *et al.* - CH₄ sur Ni(111) et Pt(111)

Conclusion



Expériences de Campbell et Utz - CH₄ sur Ni(111)

Motivations

Théorie

Calculs de structures électroniques et surface d'énergie potentielle

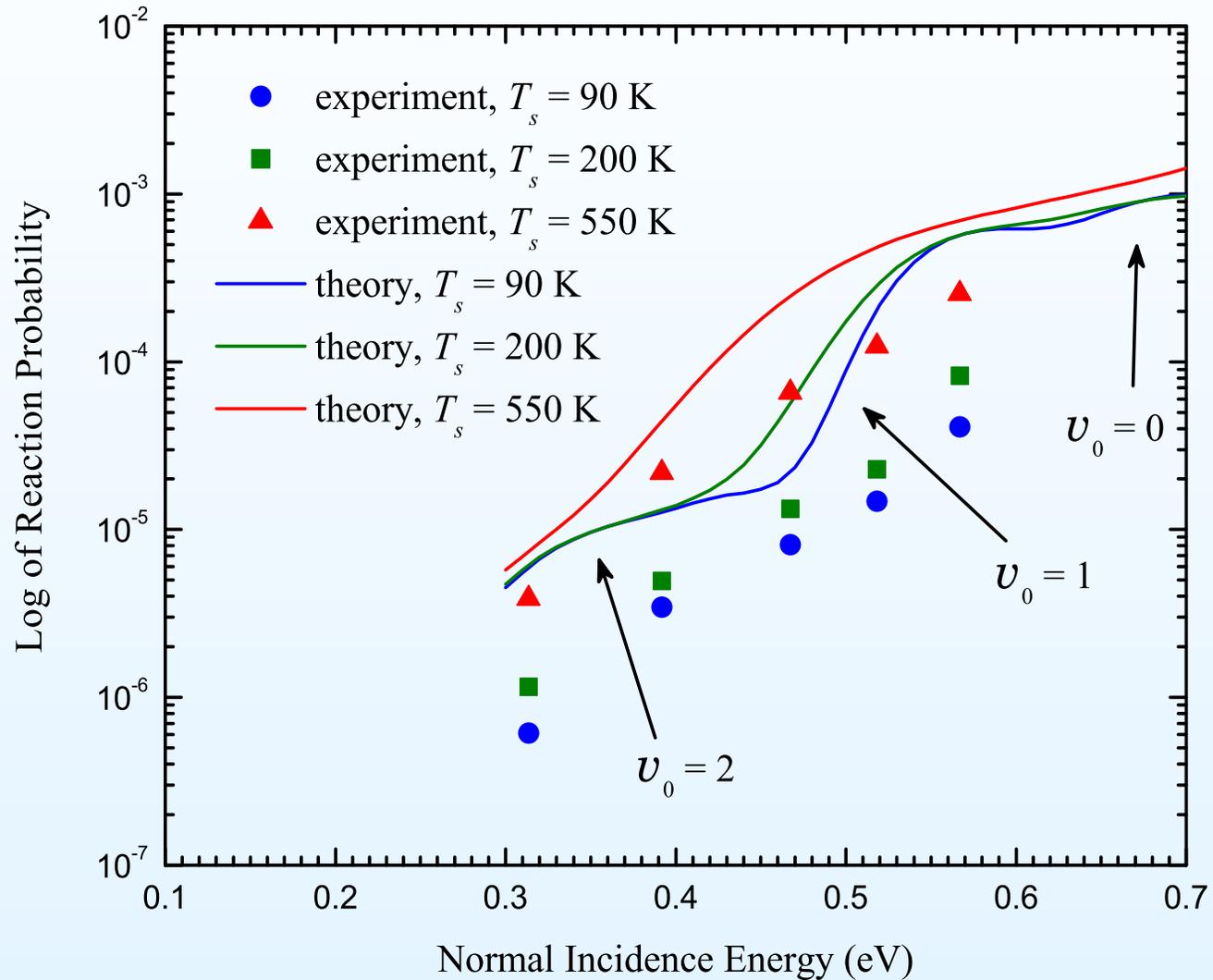
Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les expériences

- Expériences de Killelea et Utz - CD₃H sur Ni(111)
- Expériences de Campbell et Utz - CH₄ sur Ni(111)
- Expériences de Bisson *et al.* - CH₄ sur Ni(111) et Pt(111)

Conclusion



Température de CH₄, $T_n = 700$ K

Expériences de Bisson *et al.* - CH₄ sur Ni(111) et Pt(111)

Motivations

Théorie

Calculs de structures électroniques et surface d'énergie potentielle

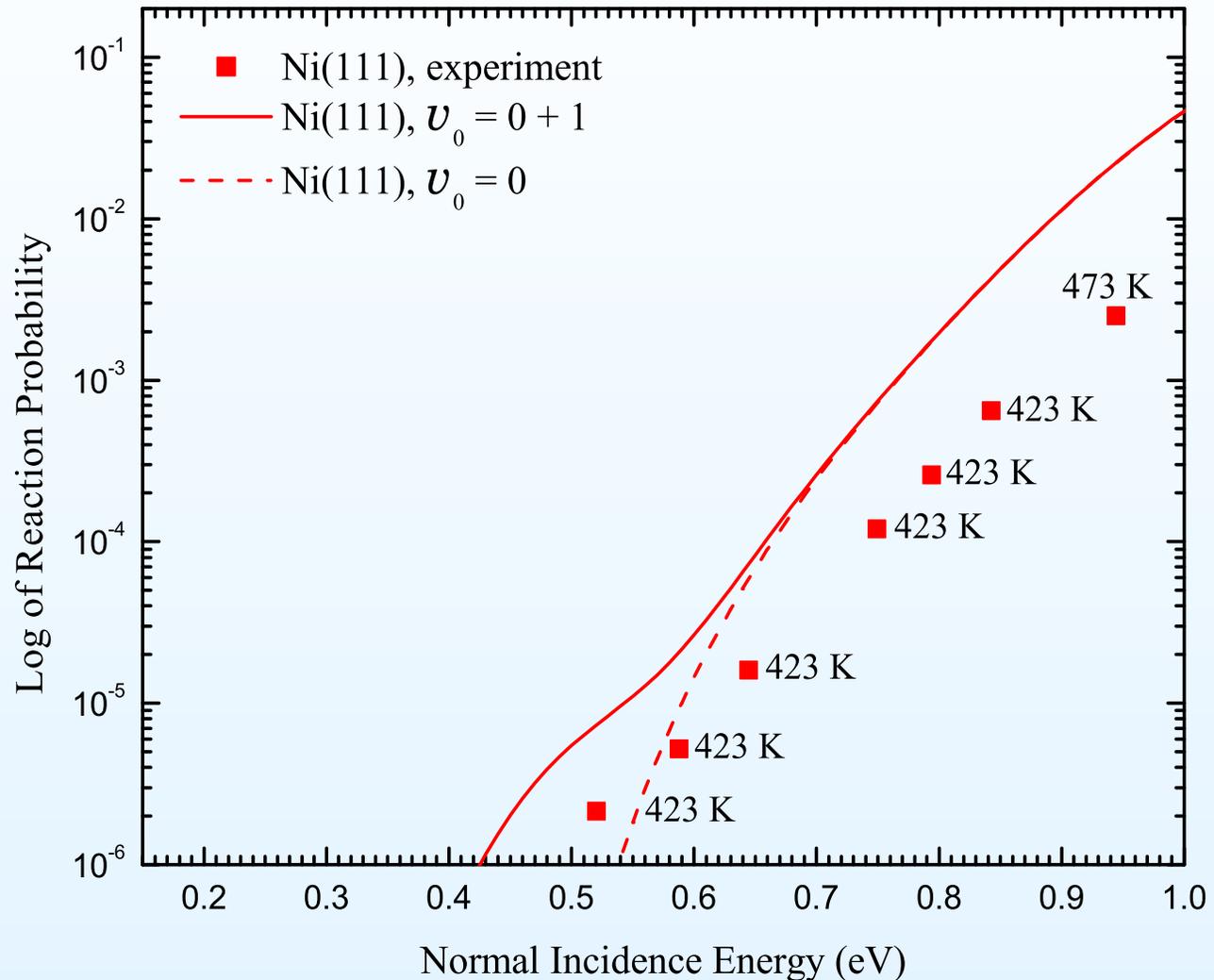
Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les expériences

- Expériences de Killelea et Utz - CD₃H sur Ni(111)
- Expériences de Campbell et Utz - CH₄ sur Ni(111)
- Expériences de Bisson *et al.* - CH₄ sur Ni(111) et Pt(111)

Conclusion



$T_s = 475$ K pour Ni(111)

Expériences de Bisson *et al.* - CH₄ sur Ni(111) et Pt(111)

Motivations

Théorie

Calculs de structures électroniques et surface d'énergie potentielle

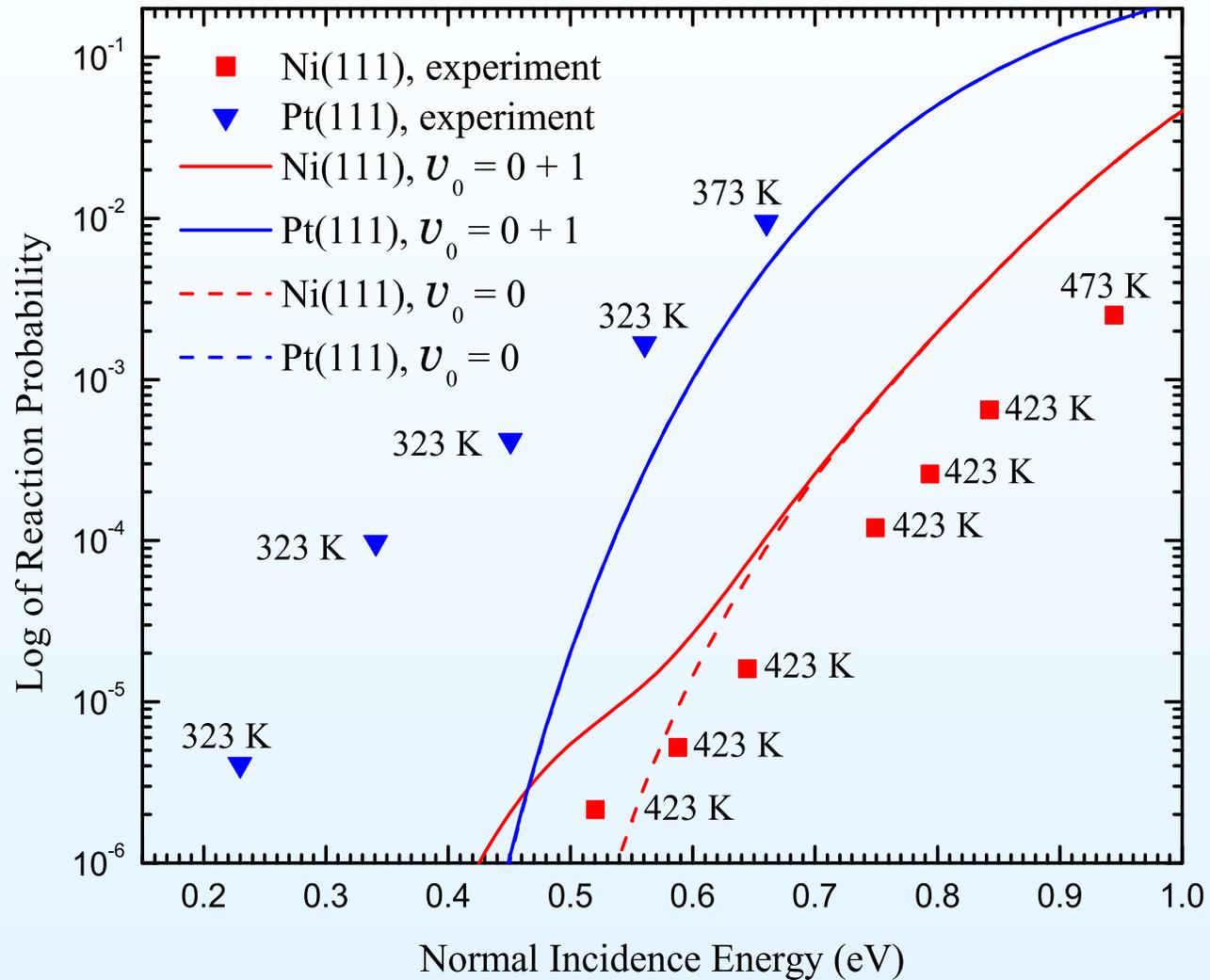
Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les expériences

- Expériences de Killelea et Utz - CD₃H sur Ni(111)
- Expériences de Campbell et Utz - CH₄ sur Ni(111)
- Expériences de Bisson *et al.* - CH₄ sur Ni(111) et Pt(111)

Conclusion



$T_s = 475$ K pour Ni(111), et 600 K pour Pt(111)

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les
expériences

Conclusion

- Conclusion
- Perspectives

Conclusion

Conclusion

- Résultats purement quantiques:
 - S. Nave and B. Jackson, Phys. Rev. Lett. **98**, 173003 (2007)
 - S. Nave and B. Jackson, J. Chem. Phys. **127**, 224702 (2007)
 - S. Nave and B. Jackson, J. Chem. Phys. **130**, 054701 (2009)

Conclusion

- Résultats purement quantiques:

- S. Nave and B. Jackson, Phys. Rev. Lett. **98**, 173003 (2007)

- S. Nave and B. Jackson, J. Chem. Phys. **127**, 224702 (2007)

- S. Nave and B. Jackson, J. Chem. Phys. **130**, 054701 (2009)

⇒ Notre modèle présente un accord raisonnable avec les expériences pour Ni(111), mais sous-estime la réactivité pour Pt(111) ainsi que la différence de réactivité observée entre Ni(111) et Pt(111)

Conclusion

- Résultats purement quantiques:

- S. Nave and B. Jackson, Phys. Rev. Lett. **98**, 173003 (2007)

- S. Nave and B. Jackson, J. Chem. Phys. **127**, 224702 (2007)

- S. Nave and B. Jackson, J. Chem. Phys. **130**, 054701 (2009)

⇒ Notre modèle présente un accord raisonnable avec les expériences pour Ni(111), mais sous-estime la réactivité pour Pt(111) ainsi que la différence de réactivité observée entre Ni(111) et Pt(111)

- Résultats mixtes classique-quantique:

- A. K. Tiwari, S. Nave, B. Jackson, Phys. Rev. Lett. **103**, 253201 (2009)

- A. K. Tiwari, S. Nave, B. Jackson, J. Chem. Phys. **132**, 134702 (2010)

Conclusion

- Résultats purement quantiques:

- S. Nave and B. Jackson, Phys. Rev. Lett. **98**, 173003 (2007)

- S. Nave and B. Jackson, J. Chem. Phys. **127**, 224702 (2007)

- S. Nave and B. Jackson, J. Chem. Phys. **130**, 054701 (2009)

⇒ Notre modèle présente un accord raisonnable avec les expériences pour Ni(111), mais sous-estime la réactivité pour Pt(111) ainsi que la différence de réactivité observée entre Ni(111) et Pt(111)

- Résultats mixtes classique-quantique:

- A. K. Tiwari, S. Nave, B. Jackson, Phys. Rev. Lett. **103**, 253201 (2009)

- A. K. Tiwari, S. Nave, B. Jackson, J. Chem. Phys. **132**, 134702 (2010)

⇒ Cette étude nous a permis d'analyser en détail les mouvements du substrat lors de la collision

Perspectives

- Rajouter les degrés de liberté X et Y

Perspectives

- Rajouter les degrés de liberté X et Y
- Mettre en place un modèle multi-dimensionnel à 15 ou 16 DL pour la dissociation de CH_4 sur les métaux, à l'aide du formalisme RPH (Reaction Path Hamiltonian)
 - S. Nave and B. Jackson, Phys. Rev. B **81**, 233408 (2010)

Perspectives

- Rajouter les degrés de liberté X et Y
- Mettre en place un modèle multi-dimensionnel à 15 ou 16 DL pour la dissociation de CH_4 sur les métaux, à l'aide du formalisme RPH (Reaction Path Hamiltonian)
 - S. Nave and B. Jackson, Phys. Rev. B **81**, 233408 (2010)
- Étendre cette méthode aux surfaces Ni(100), Pt(100), et Pt(110)-(1×2)
 - S. Nave, A. K. Tiwari, B. Jackson, J. Chem. Phys. **132**, 054705 (2010)

Motivations

Théorie

Calculs de structures
électroniques et surface
d'énergie potentielle

Température du substrat

Dynamique

Comparaison avec les
expériences

Conclusion

Merci !