

Présentation du projet et objectifs

Présentation :

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

- Impact de l'oxydation des nanoparticules sur la réactivité catalytique lors des réactions d'oxydation
- Effet de taille et de forme des nanoparticules d'or sur la réactivité

Laser femtoseconde appliquée à l'étude de molécules adsorbées dans différents contextes :

- Catalyse hétérogène, Chimie atmosphérique, Molécules autoassemblées

Intérêt de l'optique non linéaire d'ordre 2 (SFG = IR+visible) pour la détection des molécules :

- Seules les molécules localisées sur les interfaces sont détectables (substrat centrosymétrique)
- Sonde vibrationnelle (identification chimique, sensibilité à l'environnement)
- Affranchissement de la limite de détection dans l'IR par une mesure dans le visible

Intérêt des impulsions femtoseconde pour la SFG (Sum frequency Generation) :

- Spectres IR sans balayage de la longueur d'onde du laser IR
- Possibilité de concilier résolution temporelle et résolution spectrale

Enjeux scientifiques :

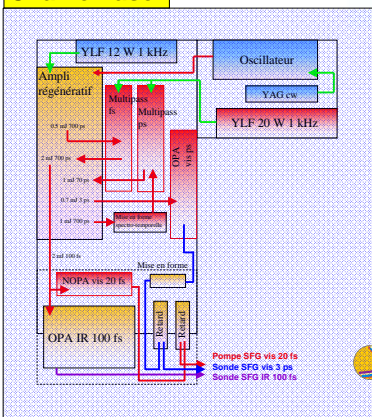
- Dépasser le « pressure gap » dans le cas des réactions d'oxydation
- Comprendre l'effet de taille et de forme de nanoparticules d'or en catalyse
- Observer en temps réel l'interaction Molécule–Nanoparticule aux échelles de temps « femto et nano »

Objectifs :

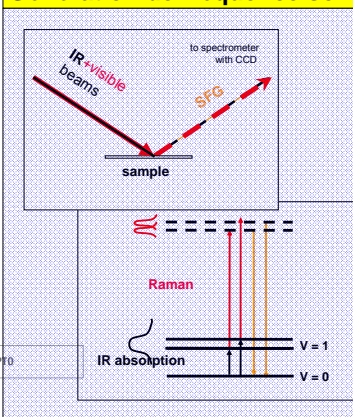
- Combiner les approches « moléculaire » et « matériau »
- Combiner les approches « dynamique » et « structure »

Financements : ANR – PNANO

Chaîne Laser

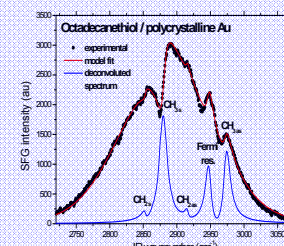
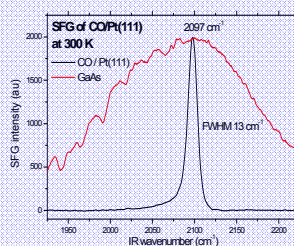


Génération de fréquence somme avec des impulsions femtoseconde



Types de spectres possibles

- Résonances vibrationnelles (exemple : CO/Pt(111))
- Résonances vibrationnelles + réponse non résonante (ex : ODT/Au(111))
- Sans résonance vibrationnelle (exemple : GaAs(111))



Dynamique des échanges d'énergie entre substrat ou nanoparticules et adsorbats dans un système catalytique : Expérience pompe sonde

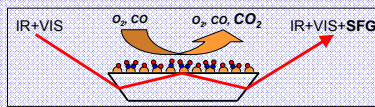
Conclusions

- L'interaction directe entre les électrons photoexcités dans le Pt et les modes de vibration de Pt-CO conduit à la photodésorption
- Parmi les 3 modes de basse fréquence Pt-CO, c'est la rotation empêchée dont l'excitation provoque la photodésorption

F. Fournier et al., J. Chem. Phys. 121, 4839 (2004).
F. Fournier et al., in: Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Events in Molecular Science, M. Marín and J. T. Hynes, eds (Elsevier, 2004), p.533.

Verrous et Méthodologie

- Signal SFG faible sur nanoparticules compte tenu du faible recouvrement en surface (10%)
 - SFG doublement résonante :
 - IR accordé sur les fonctions chimiques des molécules adsorbées (transitions vibrationnelles)
 - VIS accordé sur la résonance plasmon de la nanoparticule grâce au NOPA
- SFG défavorable sur substrat transparents
 - SFG en réflexion total interne
- Caractérisation des nanoparticules
 - par HR-TEM environnemental et HR-AFM au CRMCN à Marseille
 - Taille et forme des nanoparticules
 - Mise en évidence et caractérisation de la couche d'oxyde formée en conditions catalytiques
 - par spectroscopie SHG au LPPM à Orsay
 - Caractérisation de la résonance plasmon de surface
 - par spectroscopie SFG au LPPM à Orsay
 - Conséquence de la couche d'oxyde sur l'adsorption et la réactivité
 - par pompe-sonde SFG au LPPM à Orsay
 - Couplage Molécule-Nanoparticule



Fabrication de nanoparticules par évaporation

- Réalisation d'échantillons complexes sur substrats monocristallins par épitaxie par jets moléculaires :
 - Enceinte de dépôt munie de 3 cellules à effusion pour Au, Pd et Mg
 - Couche mince d'oxyde (MgO)
 - Croissance désordonnée de nanoparticules (Au, Pd) sur les défauts du substrat
 - Croissance ordonnée de nanoparticules (Au, Pd) sur un réseau de contrainte désaccord de maille entre la couche d'oxyde épitaxiée et le substrat
 - Caractérisation HR-TEM et HR-AFM (CRMCN)
 - Au/ MgO (001)
-
- (Shaikhutdinov, Meyer et al. (in press))

Résultats attendus

- Réalisation et caractérisation de nanoparticules ordonnées de quelques nm
- Caractérisation du plasmon de surface pour optimiser le signal SFG
- Site d'adsorption occupés par les molécules
- État d'oxydation des nanoparticules
- Intensité du couplage molécules adsorbées – électrons de la particule catalytique
- Activité catalytique

Perspectives

- Étude de la fonctionnalisation de nanoparticules par les molécules adsorbées
- Nanoparticule vecteur aux molécules :
 - marqueur de fluo., nano-source de phot., exaltation de la réponse optique...
- Liens entre conformation et conduction moléculaire par transfert de charges
- Applications en électronique moléculaire, biologie, catalyse