



## PROPOSITION DE THÈSE

**Sujet à pourvoir avant fin juin 2021**  
**Prise de fonction à partir d'octobre 2021**

**TITRE Activation de molécules inertes adsorbées sur une surface par un champ électrique intense dans une jonction tunnel**

### ENCADRANTS

Directeur de thèse : Pr. Frank PALMINO, PRCE, 0381994712, [frank.palmino@univ-fcomte.fr](mailto:frank.palmino@univ-fcomte.fr) (50%)  
 Co-directeur : Dr. Frédéric CHERIOUX, DR1, 0363082425, [frederic.cherieux@femto-st.fr](mailto:frederic.cherieux@femto-st.fr) (50%)

### LABORATOIRE D'ACCUEIL

Institut FEMTO-ST, Unité Mixte de Recherche 6174, Université de Bourgogne Franche-Comté, CNRS  
 Département *Micro Nano Sciences et Systèmes*  
 Adresse de travail : 4 Place THARRADIN 25200 MONTBELIARD.

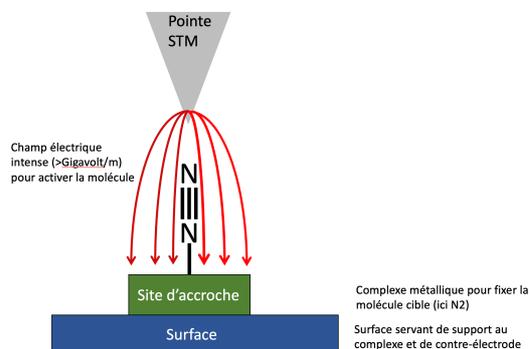
### DESCRIPTION DE LA THESE

#### Contexte :

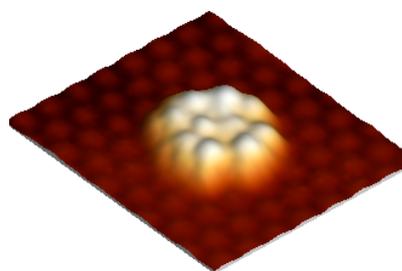
**Descriptif du travail attendu, originalité de l'approche et avancées attendues par rapport à l'état de l'art**

L'objectif scientifique principal de cette thèse de doctorat est de démontrer qu'une jonction tunnel peut servir de réacteur chimique individuel en utilisant le champ électrique intense présent dans cette jonction tunnel pour activer de petites molécules originellement inertes chimiquement. Ce type d'activation reste encore inexploité alors qu'il devrait permettre de transformer ces molécules inertes en produits chimiques plus réactifs ou moins polluants tout en limitant la consommation d'énergie nécessaire à leurs transformations.

a)



b)



**Figure.** a) Schéma de principe d'utilisation d'une jonction tunnel comme réacteur individuel. b) Image STM d'une molécule de porphyrine individuelle déposée sur une surface de Si(111)-B.

La/le candidat(e) aura pour objectif de démontrer expérimentalement que les champs électriques présents dans la jonction tunnel d'un microscope STM sous vide sont capables de favoriser l'activation de petites molécules inertes comme l'azote ou le dioxyde de carbone. Pour ce faire, il étudiera le dépôt de complexes métalliques de type phthalocyanines ou porphyrines métallées, qui sont connues pour fixer ce type de

molécules, sur des surfaces métalliques ou semi-conductrices. Il élaborera ensuite des réseaux supramoléculaires constitués par ces molécules. Puis, il étudiera l'effet du champ électrique sur les propriétés structurales et électroniques (orbitales frontières) de ces molécules par microscopie et spectroscopie tunnels. La structure de bande des complexes supportés avec ou sans molécules greffées sera déterminée par des techniques de photo-émission directe ou inverse afin de rationaliser les propriétés des complexes en fonction de leur structure électronique. Ces expériences seront effectuées au laboratoire de physique du solide à Orsay ou au synchrotron SOLEIL grâce à une collaboration établie et financée (Cf compléments ci-dessous). Enfin, l'étudiant(e) provoquera ce type d'activation en présence d'hydrogène moléculaire ou atomique pour étudier la formation de composés hydrogénés à haute valeur ajoutée énergétique ou environnementale (CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> etc.). Les résultats seront comparés en matière d'efficacité (taux de conversion), de sélectivité (détection de sous-produits) et de stabilité des catalyseurs dans ces conditions expérimentales par rapport à l'état de l'art.

### **Contexte national & international** (actualité du thème, concurrence, ...)

L'activation de petites molécules inertes chimiquement est un enjeu majeur dans le domaine du développement durable. N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> sont les principales molécules dont l'activation présente les enjeux les plus importants en matière environnementale et énergétique. Ainsi, le CNRS lance au printemps 2021 une action inter-instituts (INSIS, INC, cellule énergie du CNRS) sur la thématique « Ammoniac : vecteur énergétique de demain ? », dans laquelle F. Palmino et F. Chérioux sont impliqués, afin de mettre en synergie les acteurs de ce domaine pour trouver des solutions scientifiques à cet enjeu majeur. En effet, la conversion de l'azote en ammoniac représente 2% de la consommation énergétique mondiale et 3% de la production totale des gaz à effet de serre car la méthode utilisée (procédé Haber-Bosch) est très énergivore. Or, le même processus se produit avec un faible coût énergétique dans les enzymes. Pour ce faire, les enzymes utilisent le confinement de N<sub>2</sub> dans des sites nanométriques tout en exerçant des différences de potentiel que de quelques volts pour activer très efficacement N<sub>2</sub> grâce aux champs électriques intenses générés. Ce constat est le point de départ de notre approche scientifique : utiliser une jonction tunnel comme un nanoréacteur chimique avec un champ électrique de l'ordre du gigavolt/m. Au niveau international, M.L. Coote (Australie) a démontré que les champs électriques intenses favorisaient la formation de liaison carbone-carbone (Nature 2016, [10.1038/nature16989](https://doi.org/10.1038/nature16989)). Ce principe semble aussi être une voie prometteuse pour développer de nouveaux types de catalyseurs comme attesté par les simulations numériques du groupe de Head-Gordon aux USA (Nature Cat 2018, [10.1038/s41929-018-0109-2](https://doi.org/10.1038/s41929-018-0109-2)). Au niveau Européen et Français, il n'y a pas encore de travaux dans cette thématique même si J.-M. Chin (Univ Vienne) vient d'obtenir un financement « ERC consolidator » sur l'augmentation des effets catalytiques de nanoparticules activées par des champs électriques. Aucune de ses études ne mentionne l'activation de petites molécules ou l'utilisation des jonctions STM comme réacteur.

---

### **Expérience et production scientifique du (des) encadrant(s) sur le thème de la thèse proposée**

Les deux encadrants ont (co-)publiés plus de 50 articles et plus de 100 communications sur la thématique « nanosciences ». La liste ci-dessous ne concerne que les articles publiés depuis 2018.

Funneling energy at the molecular scale. S. Cao, A. Roslowska, B. Doppagne, M. Romeo, M. Féron, F. Chérioux, H. Bulou, F. Scheurer, G. Schull, *Nature Chemistry*, sous presse, **2021**.

Copper-assisted oxidation of catechols into quinone derivatives. A.-C. Gomez-Herrero, C. Sanchez-Sanchez, F. Chérioux, J. I. Martinez, J. Abad, L. Floreano, A. Verdini, A. Cossaro, E. Mazaleyrat, V. Guisset, P. David, S. Lisi, J. A. Martin Gago, J. Coraux, *Chemical Science*, **2021**, 12, 2257-2267.

Collective radical oligomerization induced by STM tip on a silicon surface. E. Geagea J. Jeannoutot, M. Féron, F. Palmino, C. M. Thomas, A. Rochefort, F. Chérioux, *Nanoscale*, **2021**, 13, 349-354.

Large-extended 2D supramolecular network of dipoles with parallel arrangement on a Si(111)-B surface. I. Custovic, D. Teyssieux, J. Jeannoutot, S. Lamare, F. Palmino, H. Abbasian, A. Rochefort, F. Chérioux, *Nanoscale*, **2020**, 12, 17399-17404.

Adsorption-Induced Kondo Effect in Metal-Free Phthalocyanine on Ag(111). J. Granet, M. Sicot, I. Gerber, G. Kremer, T. Pierron, B. Kierren, L. Moreau, Y. Fagot-Revurat, S. Lamare, F. Chérioux, D. Malterre, *Journal of Physical Chemistry C*, **2020**, 124, 10441-10452.

Stable self-assembly of dipolar molecules on an Au(111) surface under UHV and an inert-atmosphere. I. Custovic, D. Teyssieux, J. Jeannoutot, F. Palmino, F. Chérioux, *Nanotechnology*, **2020**, 31, 105601.

Photochemistry highlights on-surface synthesis. F. Palmino, C. Loppacher, F. Chérioux, *Chemical Physics and Physical Chemistry*, **2019**, *20*, 2271-2280.

Micrometer-long covalent organic fibres by photo-initiated chain-growth radical polymerization on an alkali-halide surface. F. Para, F. Bocquet, L. Nony, C. Loppacher, M. Féron, F. Chérioux, D. Z. Gao, F. F. Canova, M. B. Watkins, *Nature Chemistry*, **2018**, *10*, 1112-1117.

Under-controlled growth of a bicomponent supramolecular network by sergeants&soldiers principle. G. Zhan, Y. Makoudi, J. Jeannoutot, M. Féron, F. Palmino, F. Chérioux, *Chemical Communications*, **2018**, *54*, 9171-9173.

Tuning the Kondo resonance in two-dimensional lattices of cerium molecular complexes. J. Granet, M. Sicot, B. Kierren, S. Lamare, F. Chérioux, F. Baudalet, Y. Fagot-Revurat, L. Moreau, D. Malterre, *Nanoscale*, **2018**, *10*, 9123-9132.

**Compléments** (ressources nécessaires (matériel et personnel), financement(s), collaboration(s))

L'étudiant(e) évoluera dans un environnement interdisciplinaire. Au niveau encadrement, il sera supervisé par F. Palmino et F. Chérioux. Il pourra aussi bénéficier du soutien technique de J. Jeannoutot. Il utilisera le nouveau microscope STM à très basse température (9K, mise en service en avril 2021). Ce microscope permettra d'étudier l'adsorption de ces petites molécules sur des surfaces ou sur des complexes moléculaires même en cas d'interactions très faibles avec les surfaces. Il bénéficiera des collaborations avec Prof. C. Thomas (ChimieParisTech), Dr. A. Tejada (LPS/Soleil) et Prof. A. Rochefort (Polytech. Montréal) pour réussir ses travaux. L'ensemble des dépenses en investissement (achat prévu d'une électronique de commande - 80k€ HT en 2021), en fonctionnement et en déplacement sera soutenu par le projet HITS, financé par l'ANR sur la période 2021-2025.