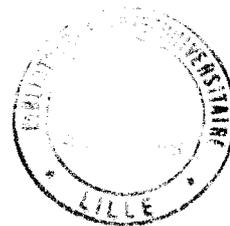


Année 1994

50376  
1994  
293

20102 579 50376  
1994  
n° d'ordre: 1424 293

# THESE



présentée à  
**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

pour obtenir le titre de  
**DOCTEUR EN PHYSIQUE**

par  
**Marie-Noëlle CARRE**

**CARACTERISATION D'UN DEFAUT DE  
SURFACE OU DE LA STRUCTURE D'UNE  
MONOCOUCHE ADSORBEE PAR LA DIFFUSION  
DIFFRACTIVE DE L'HELIUM**



**Soutenue le 9 décembre 1994 devant la Commission d'Examen:**

- C. GIRARDET, Professeur, Université de Franche-Comté
- C. HENRY, Directeur de Recherche C.N.R.S., C.M.R.C.2 de Marseille
- A. GOURSOT, Directeur de Recherche C.N.R.S., E.N.S. de Chimie de Montpellier
- L. DOBRZYNSKI, Directeur de Recherche C.N.R.S., U.S.T.Lille
- B. POUILLY, Professeur, U.S.T.Lille
- J.M. ROBBE, Professeur, U.S.T.Lille
- D. LEMOINE, Chargé de Recherche C.N.R.S., U.S.T.Lille

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Technologies de Lille Flandres Artois, au sein du Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique (unité associée au C.N.R.S. sous n° 779). Je tiens à remercier le Directeur de Laboratoire, Mr J.-M. Robbe, de m'avoir offert de très bonnes conditions de travail pour effectuer ma thèse.

Mon Directeur de thèse, Mr D. Lemoine, m'a donné l'exemple d'un chercheur passionné. Je lui suis reconnaissante de la grande disponibilité dont il a fait preuve au cours de ces années où j'ai sans cesse eu recours à ses conseils.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Mr C. Girardet, qui a accepté d'être rapporteur de ma thèse et Président du jury. J'ai largement profité de son expérience et de ses connaissances dans le cadre d'une collaboration avec son équipe de recherche. Je remercie Mr S. Picaud pour son aide, ainsi que Mr P.N.M. Hoang pour les discussions très intéressantes que nous avons eues.

J'ai eu la chance de pouvoir rencontrer Mr C. Henry à plusieurs reprises. Ses explications m'ont permis de mieux appréhender certains aspects de la science des surfaces. Je lui suis très obligée de l'attention qu'il a portée à mon travail, en particulier en tant que rapporteur de ma thèse.

J'exprime toute ma gratitude envers Mme A. Goursot, Mlle B. Pouilly, Mr L. Dobrzynski et Mr J.-M. Robbe qui m'ont fait bénéficier de leurs compétences respectives en acceptant d'examiner mon travail. Leurs conseils me seront précieux dans l'avenir.

Enfin, mes remerciements vont à l'ensemble des membres du laboratoire dans lequel j'ai eu le plaisir de travailler pendant plusieurs années. Merci à chacun pour les services et les paroles d'amitié reçus.

"Tout ce qui est caché et visible, je l'ai connu; car c'est l'ouvrière de toutes choses qui m'a instruit, la Sagesse! En elle est, en effet, un esprit intelligent, saint, unique, multiple, subtil, mobile, pénétrant, sans souillure, clair, impassible, ami du bien, prompt, irrésistible, bienfaisant, ami des hommes, ferme, sûr, sans souci, qui peut tout, surveille tout, pénètre à travers tous les esprits, les intelligents, les purs, les plus subtils. Car plus que tout mouvement la Sagesse est mobile; elle traverse et pénètre tout à cause de sa pureté."

Livre de la Sagesse

A mes parents  
A mes frères et soeurs

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION</b> .....	1
---------------------------	---

## CHAPITRE I

### DIFFUSION DE L'HELIUM PAR UNE SURFACE : GENERALITES

<b>1. Introduction</b> .....	7
<b>2. La diffraction</b> .....	10
a) Définitions	
b) Le potentiel d'interaction He/surface	
<b>3. Les transferts thermiques au cours de la diffusion</b> .....	16
a) Atténuation des pics de diffraction	
b) Etude de l'intensité inélastique	
<b>4. Adsorption sélective</b> .....	19
a) Adsorption sélective induite par diffraction	
b) Adsorption sélective induite par transfert de phonons	
<b>5. Surfaces désordonnées</b> .....	19
a) Influence du désordre sur la diffusion	
b) Application à l'étude du désordre en surface	
<b>6. Conclusion</b> .....	21
<b>Bibliographie du chapitre I</b> .....	26

## CHAPITRE II

### FORMALISME QUANTIQUE DE LA COLLISION

<b>A. METHODE VARIATIONNELLE .....</b>	<b>32</b>
<b>1. Obtention d'un système d'équations couplées.....</b>	<b>32</b>
<b>2. Application à la diffusion atome /surface.....</b>	<b>33</b>
<b>3. Calcul des probabilités de diffusion.....</b>	<b>34</b>
<b>4. Le coût numérique.....</b>	<b>34</b>
<b>B. METHODE DES PAQUETS D'ONDES DEPENDANTE DU TEMPS..</b>	<b>35</b>
<b>1. L'approche pseudo-spectrale.....</b>	<b>36</b>
a) Définition générale des représentations en base finie et à variables discrètes	
b) Calcul de $H(r)\psi(r)$	
c) Application à la diffusion atome/surface	
<b>2. Choix de la grille des impulsions et de la grille des coordonnées.....</b>	<b>41</b>
<b>3. Propagation de la fonction d'onde.....</b>	<b>43</b>
<b>4. Analyse finale.....</b>	<b>49</b>
<b>5. Coût numérique.....</b>	<b>49</b>
<b>6. Réduction du coût numérique.....</b>	<b>50</b>
a) Réduction du domaine spectral	
b) Réduction de la taille de la grille	
c) Traitement asymptotique simplifié	
<b>C. RESUME.....</b>	<b>55</b>
<b>Annexe A: Modèle du mur dur.....</b>	<b>56</b>
<b>Annexe B: Exemple de propagateur à petit pas de temps, le propagateur de différence finie au second ordre.....</b>	<b>57</b>
<b>Bibliographie du chapitre II.....</b>	<b>58</b>

**CHAPITRE III**  
**ETUDE DE L'ADSORPTION DE MOLECULES CO SUR Pt(111)**  
**A FAIBLE TAUX DE RECOUVREMENT**

<b>1. Etude de la section efficace de diffusion.....</b>	64
<b>2. Etude de l'intensité élastique incohérente de diffusion.....</b>	69
a) Données expérimentales	
b) Interprétation de la distribution angulaire élastique incohérente	
<b>Bibliographie du chapitre III.....</b>	82
<b>Article: "Fully quantum study of the 3D diffractive scattering of He from isolated CO adsorbates on Pt(111)"</b>	
M.N. Carré et D. Lemoine, J. Chem. Phys. <b>101</b> (1994) 5305 .....	83

**CHAPITRE IV**  
**ETUDE DE LA STRUCTURE D'UNE MONOCOUCHE**  
**DE MOLECULES CO ADSORBÉES SUR NaCl(100)**

<b>1. La diffusion de l'hélium par une monocouche physisorbée.....</b>	99
<b>2. Cas d'une monocouche de molécules CO physisorbées sur NaCl(100). .....</b>	102
a) Définition de la structure de la monocouche	
b) Résultats expérimentaux	
c) Résultats théoriques	
d) Utilisation de la diffusion de l'hélium pour déterminer la configuration d'équilibre de la phase (1x1)	
<b>Bibliographie du chapitre IV.....</b>	113
<b>Article: "He-diffraction investigation of the (1x1) CO phase on NaCl(100): a fully quantum study"</b>	
M.N. Carré, D. Lemoine, S. Picaud et C. Girardet, soumis à Surf. Sci. ....	115
<b>CONCLUSION.....</b>	151

# **INTRODUCTION**

## INTRODUCTION

Cette thèse a pour objet l'étude théorique de la diffusion d'un atome d'hélium par une surface. L'étude des collisions avec les surfaces a été entreprise au Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique depuis cinq ans environ; le travail présenté dans ce mémoire rassemble une série de simulations de la diffusion de l'hélium par une surface présentant des défauts et par une monocouche moléculaire. Ces simulations représentent les premiers calculs réalistes effectués sur les systèmes considérés.

La diffusion de l'hélium est une technique utilisée pour sonder les surfaces. Le principe expérimental consiste à envoyer un jet d'hélium faiblement énergétique (10-60 meV) sur la surface et à mesurer les intensités de diffusion. Par l'analyse de la distribution angulaire des intensités de diffusion, on obtient des informations sur la structure d'une surface à l'échelle du centième d'angström. Sur le plan théorique, la collision nécessite un traitement exact car la diffusion de l'hélium dans les conditions expérimentales est de nature quantique.

Il nous a paru nécessaire, dans un premier temps, de faire une synthèse de tous les processus quantiques pouvant survenir au cours de la diffusion de l'hélium par une surface: diffraction, effet arc-en-ciel, adsorption sélective, etc. C'est l'interprétation de ces processus qui permet de caractériser l'état de la surface. Aussi, le chapitre I de ce mémoire est-il consacré à une présentation générale de la physique des collisions He/surface.

Les simulations quantiques de la diffusion que nous avons réalisées reposent sur une méthode de paquets d'ondes dépendante du temps explicitée dans le chapitre II. Le calcul consiste à discrétiser l'espace et à propager la fonction d'onde de l'hélium sur la grille de points tridimensionnelle correspondante. La surface est considérée rigide, c'est-à-dire que l'on néglige l'influence des vibrations thermiques de la surface sur la collision. Malgré cette approximation, nos simulations à trois dimensions représentent un effort numérique important qui justifie l'utilisation d'un super-ordinateur (le Cray2 du CCVR ou le Cray98 de l'IDRIS).

Deux états de surface distincts sont traités dans ce travail de thèse. Dans une première étude, qui fait l'objet du chapitre III, nous nous sommes intéressés au cas d'un défaut ponctuel de surface: une molécule CO adsorbée sur la face dense (111) du platine.

Dès le début des années 80, le groupe de G. Comsa (Jülich) s'est intéressé à la surface Pt(111) dotée d'impuretés atomiques ou moléculaires. Ils ont montré que les sections efficaces de diffusion associées aux impuretés sont particulièrement grandes (de l'ordre de  $100 \text{ \AA}^2$ ). D'une manière générale, la diffusion de l'hélium est très sensible à la présence d'impuretés sur une surface. En 1987, le groupe de J.P. Toennies (Göttingen) a mesuré la distribution angulaire des intensités de diffusion pour la surface Pt(111) comportant des molécules CO à faible taux de recouvrement (5 %). Ces mesures représentent un moyen d'obtenir des informations précises sur les caractéristiques géométriques et électroniques de CO adsorbé.

Les courbes expérimentales des intensités de diffusion sont difficiles à reproduire par le calcul car la surface Pt(111) dotée d'impuretés constitue une surface non-périodique et en conséquence, un grand nombre d'états de diffraction est à prendre en compte. L'équipe de R.B. Gerber (Jerusalem) a réalisé une simulation quantique de la diffusion, mais à deux dimensions (une seule direction de surface a été considérée). Par leur étude qualitative, ils ont mis en évidence plusieurs effets d'interférences intéressants qui permettront de caractériser la molécule adsorbée.

A la suite de ces travaux, nous avons entrepris la première étude quantique à trois dimensions de la diffusion, pour un potentiel d'interaction réaliste. Le but n'est pas une comparaison directe avec les résultats expérimentaux de l'équipe de J.P. Toennies car, pour limiter le coût numérique de la simulation, nous avons choisi une direction d'incidence normale à la surface. Notre étude cherche à montrer dans quelle mesure un calcul quantique réaliste doit être effectué pour interpréter les courbes expérimentales.

Le chapitre IV de ce mémoire concerne l'étude d'une monocouche formée de molécules CO adsorbées sur la face (100) du chlorure de sodium. Ce sujet est le résultat d'une collaboration avec l'équipe de C. Girardet (Besançon) qui s'intéresse à la structure et à la dynamique des systèmes physisorbés.

Le problème concerne la géométrie d'adsorption des molécules CO sur NaCl(100) dans la phase (1x1), au-dessus de 35 K. Suite aux résultats de spectroscopie infrarouge obtenus sur ce système, il est communément admis que les molécules ont leur axe dirigé perpendiculairement à la surface. Or, une géométrie d'adsorption inclinée est également envisageable si l'on prend en considération les mouvements thermiques des molécules de la monocouche. Cette constatation ressort d'une étude du groupe de C. Girardet publiée récemment. Leur calcul de la structure d'équilibre de la monocouche aboutit à deux géométries distinctes: 1) l'axe

moléculaire est perpendiculaire à la surface et 2) l'axe moléculaire est incliné d'un angle de  $42^\circ$  par rapport à la normale à la surface.

Notre rôle a consisté à simuler la diffusion de l'hélium par la monocouche pour les deux géométries d'équilibre envisagées. Ces calculs se sont avérés difficiles à effectuer pour deux raisons. Premièrement, le potentiel d'interaction He/surface est fortement ondulé si bien que de nombreux états de diffraction sont à considérer. Deuxièmement, le puits attractif de l'interaction est inhabituellement profond; en conséquence, des processus de résonance rallongent le temps de collision de façon importante. L'objectif de cette étude est de tester la sensibilité de l'atome d'hélium à l'inclinaison des molécules constituant la monocouche.

# **CHAPITRE I**

**DIFFUSION DE L'HELIUM PAR UNE SURFACE:  
GENERALITES**

# DIFFUSION DE L'HELIUM PAR UNE SURFACE: GENERALITES

## 1. Introduction

Beaucoup de phénomènes courants font intervenir des collisions entre un atome ou une molécule et une surface: interaction d'un gaz avec les parois d'une enceinte, oxydation et catalyse en surface, croissance épitaxiale de monocristaux, etc. La diffusion, c'est-à-dire le processus de collision, est étudiée à l'échelle microscopique en vue d'applications à l'échelle macroscopique. La diffusion d'atomes constitue également une technique d'investigation des surfaces. En effet, un atome qui vient heurter une surface peut être vu comme une particule sonde, apte à fournir des informations sur la structure et la dynamique de celle-ci.<sup>1</sup> C'est ce deuxième aspect qui est abordé dans le travail de thèse présenté ici.

L'hélium de faible énergie (10-60 meV) a une longueur d'onde de De Broglie de l'ordre de 1 Å, bien adaptée à l'étude de la surface à l'échelle atomique. Il constitue la particule sonde idéale<sup>2,3</sup>: il n'endommage pas la surface, ni ne pénètre dans le volume, il ne crée pas de liaison chimique avec les atomes de la surface et il induit peu de transfert thermique. De plus, il permet d'analyser n'importe quel type de surface: isolants, semi-conducteurs, métaux.

La technique de sonde des surfaces par jet d'hélium s'est beaucoup développée depuis une vingtaine d'années. Des progrès importants ont été réalisés sur le plan technologique.<sup>4,5</sup> Notamment, l'essor des jets supersoniques a permis l'emploi de jets d'hélium quasi mono-énergétiques ( $\frac{\Delta E}{E}$  de l'ordre de  $10^{-2}$ ). La dispersion angulaire liée à la fois au jet et au détecteur a été réduite à moins de  $0.5^\circ$ . Malheureusement, la détection des atomes diffusés est assez délicate parce que l'hélium est une particule neutre, si bien que le rendement en détection est mauvais d'une manière générale (après ionisation, environ 1 particule d'hélium diffusée sur  $10^5$  est détectée par spectrométrie de masse). Cette difficulté est surmontée en travaillant dans des conditions de vide poussé et avec des flux d'atomes importants. Actuellement, il est possible de mesurer des intensités de diffusion de l'ordre de  $10^6$  fois plus faibles que l'intensité incidente.

Les progrès expérimentaux ont stimulé les efforts sur le plan théorique. Des formalismes quantiques adaptés à la diffusion de l'hélium de faible énergie ont été développés.<sup>6,7,8</sup> Ces techniques de calculs permettent d'employer un potentiel d'interaction réaliste entre l'hélium et la surface, et d'aller au-delà de

l'approximation du mur dur usuelle. A partir d'un potentiel donné, il est possible de simuler de manière exacte la diffusion de l'hélium sur une surface rigide, bien ordonnée ou comportant des défauts. D'autre part, les calculs modélisant les échanges thermiques avec la surface sont de plus en plus performants. Il reste que les potentiels d'interaction sont encore mal connus pour certains systèmes, et qu'il est difficile à l'heure actuelle de traiter le cas d'une surface vibrante de structure complexe.

Diverses propriétés des surfaces peuvent être étudiées par diffusion de l'hélium.<sup>9</sup> La diffraction de Bragg permet de connaître l'arrangement des atomes de la maille cristalline, ou la structure d'une monocouche d'adsorbés. Grâce à la diffusion inélastique résolue en énergie, on détermine les modes de vibration des phonons de la surface. Enfin, l'hélium s'avère être une sonde particulièrement efficace pour étudier les imperfections de la surface. La diffusion élastique incohérente résultante rend compte de la géométrie et de la distribution des défauts.

Ce chapitre a pour but de détailler les processus qui surviennent au cours de la collision de l'hélium avec une surface quelconque. Nous rappelons comment ces processus sont exploités pour obtenir des renseignements précis sur l'état de surface considéré. Nous définissons également les paramètres nécessaires pour décrire la diffusion dans le cadre d'une approche théorique.

## 2. La diffraction

Lorsque la surface est raisonnablement propre et ordonnée, le processus dominant de la diffusion est la diffraction de Bragg.

### 2-a) définitions

La diffraction d'atomes d'hélium sur une surface cristalline est un problème qui a beaucoup de similitudes avec la diffraction de neutrons ou la diffraction de Rayons X par un cristal. Des particules telles que les neutrons et les photons pénètrent dans le volume du cristal et subissent une diffraction de Bragg du fait de la périodicité tridimensionnelle du réseau cristallin.<sup>10</sup> De même, la périodicité de la surface induit une diffraction de Bragg pour les atomes d'hélium qui, envoyés sur le cristal, repartent dans la phase gazeuse après une collision élastique avec la première couche atomique de la surface.<sup>9</sup>

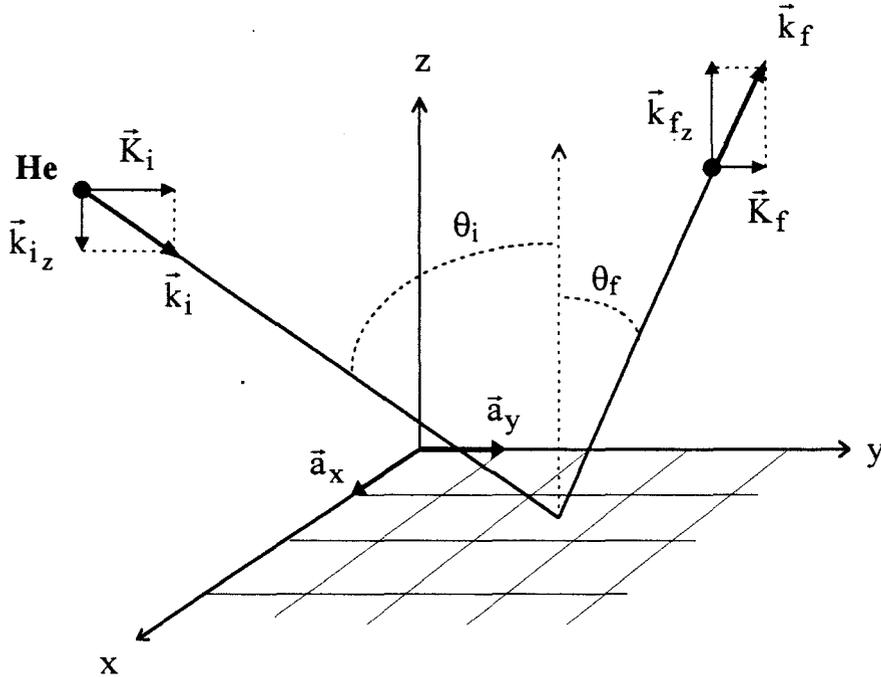
Les conditions de diffraction s'écrivent en termes de conservation de l'impulsion de l'atome incident dans le plan de la surface:

$$\vec{K}_f = \vec{K}_i + \vec{G}_{mn} \quad (1)$$

où  $\vec{K}_i$  et  $\vec{K}_f$  sont respectivement, les vecteurs d'onde initial et final parallèles à la surface.  $\vec{G}_{mn} = (m \frac{2\pi}{a_x}, n \frac{2\pi}{a_y})$  est un vecteur du réseau réciproque de la surface.

NB : Puisque l'impulsion  $\vec{p}$  et le vecteur d'onde  $\vec{k}$  sont proportionnels ( $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ ), on utilisera indifféremment l'un ou l'autre terme dans la suite de ce mémoire.

La figure 1 ci-dessous représente schématiquement la diffusion d'un atome d'hélium sur une surface cristalline de maille élémentaire  $(\vec{a}_x, \vec{a}_y)$ . On note ses coordonnées:  $\vec{r} = (x, y, z)$ . Les axes  $x$  et  $y$  sont les axes principaux de la surface. L'axe  $z$  est perpendiculaire au plan de la surface ( $z = 0$  définit en général le plan de la surface, c'est-à-dire celui où se situent les centres des atomes de la première couche). Le vecteur d'onde incident  $\vec{k}_i = (k_{i_x}, k_{i_y}, k_{i_z})$  et le vecteur d'onde final  $\vec{k}_f = (k_{f_x}, k_{f_y}, k_{f_z})$  sont égaux en norme dans le cas d'une diffusion élastique.



**Figure 1:** Représentation schématique de la diffusion d'un atome d'hélium sur une surface cristalline de maille élémentaire  $(\vec{a}_x, \vec{a}_y)$ . Si la diffusion est élastique alors  $k_i = k_f$ .

Expérimentalement, des pics d'intensité sont enregistrés dans des directions préférentielles de l'espace, correspondant à chacun des transferts d'impulsion

possibles  $\vec{G}_{mn}$ . Si la mesure est effectuée dans le plan d'incidence, la position angulaire des pics de diffraction est donnée par:

$$\sin\theta_f = \sin\theta_i + \frac{G_{mn}}{k_i} \quad (2)$$

où  $\theta_i$  et  $\theta_f$  sont respectivement l'angle d'incidence et l'angle de diffusion du jet d'hélium par rapport à la normale à la surface. A chaque pic d'intensité observé, on peut associer le couple d'entiers  $(m, n)$  qui constitue un canal de sortie. Le nombre de canaux de sortie est limité par la loi de conservation de l'énergie:

$$|m| \frac{2\pi}{a_x} \leq k_i \quad (3)$$

$$|n| \frac{2\pi}{a_y} \leq k_i \quad (4)$$

Le canal  $(0,0)$  correspond à la diffusion spéculaire. Le pic d'intensité spéculaire est le seul que l'on obtiendrait dans le cas d'une surface idéalement plate.

La localisation des pics de Bragg permet de déduire la taille et l'orientation de la maille cristalline  $(\vec{a}_x, \vec{a}_y)$ . Quant aux intensités relatives des pics, elles sont reliées aux forces d'interaction entre l'atome d'hélium et les atomes du cristal.

## 2- b) Le potentiel d'interaction He/surface

Lorsque l'atome d'hélium s'approche de la surface, il ressent une faible attraction due aux forces de Van der Waals à longue portée.<sup>11</sup> Puis, près de la surface, l'interaction devient fortement répulsive et l'atome est renvoyé dans la phase gazeuse. Cette répulsion provient essentiellement du recouvrement de l'orbitale atomique 1s de l'hélium avec le nuage électronique des atomes qui forment la première couche de la surface.<sup>12,13</sup> Si l'on considère que les atomes du cristal ont des positions fixes, le potentiel d'interaction  $V$  ne dépend que des coordonnées spatiales  $x, y$  et  $z$ .

Il est clair que  $V(\vec{r})$  est périodique dans le plan  $(x, y)$ , suivant les dimensions de la maille cristalline  $(\vec{a}_x, \vec{a}_y)$ . Il est donc naturel de décomposer  $V(\vec{r})$  en une série de Fourier de la façon suivante<sup>6</sup>:

$$V(\vec{r}) = \sum_{p,q=-\infty}^{+\infty} V_{pq}(z) e^{i\vec{G}_{pq} \cdot \vec{R}} \quad (5)$$

où  $\vec{R} = (x, y)$ . Le terme  $V_{00}(z)$  correspond au potentiel moyenné dans le plan de la surface (on l'appelle souvent dans la littérature le "potentiel moyenné latéralement"). Pour l'hélium interagissant avec une surface, la profondeur du puits de  $V_{00}(z)$ , notée  $D$ , est habituellement comprise entre 5 et 10 meV, et la position  $z_{\min}$  du minimum est voisine de 3-4 Å.<sup>14</sup> Les autres termes  $V_{pq}(z)$  sont responsables des transferts d'énergie dans les canaux de diffraction au cours de la diffusion; ils sont associés à l'ondulation de la surface, c'est-à-dire à l'anisotropie selon  $x$  et  $y$ .

L'ondulation est un concept issu de la dynamique. Elle peut être caractérisée par la fonction d'ondulation  $\xi(x,y)$ , qui correspond à l'équipotentielle du point tournant classique de  $V(\vec{r})$ .  $\xi(x,y)$  fournit en quelque sorte une image du relief de la surface, à partir de laquelle on peut connaître l'arrangement des atomes de la première couche. Pour l'hélium de faible énergie (10-60 meV), le point tournant classique est situé dans une région de faible densité électronique de la surface ( $10^{-3}$  électrons.Å<sup>-3</sup> environ).<sup>15</sup> Evidemment, plus l'énergie de collision est élevée, plus l'ondulation est prononcée, car l'atome s'approche plus près de la surface.

Les termes d'ondulation  $V_{pq}(z)$  du potentiel  $V(\vec{r})$  gouvernent le peuplement des canaux de diffraction ( $m, n$ ) ouverts (un canal de diffraction est dit "ouvert" lorsqu'il est énergétiquement accessible). Les premières expériences de diffraction d'hélium de faible énergie étaient limitées aux surfaces des cristaux ioniques (LiF, NaCl, ...) qui donnent lieu à des maxima de diffraction bien marqués du fait de la forte ondulation du potentiel d'interaction.<sup>4</sup> Grâce à l'amélioration des techniques expérimentales, il est à présent possible de mettre en évidence la diffraction d'hélium avec n'importe quel type de surface, même avec une face dense de métal quasiment plate.

La sensibilité de l'hélium à la première couche d'atomes de la surface fait de la diffusion de l'hélium une technique de choix pour étudier une monocouche d'atomes ou de molécules adsorbés sur un substrat cristallin.<sup>15-19</sup> Notamment, de nombreuses expériences ont été réalisées afin de caractériser la structure d'une monocouche formée d'atomes de gaz rare. L'autre avantage de l'hélium est que son utilisation est non-destructive pour la surface. Même une structure physisorbée peu stable n'est pas perturbée par la collision de l'hélium.

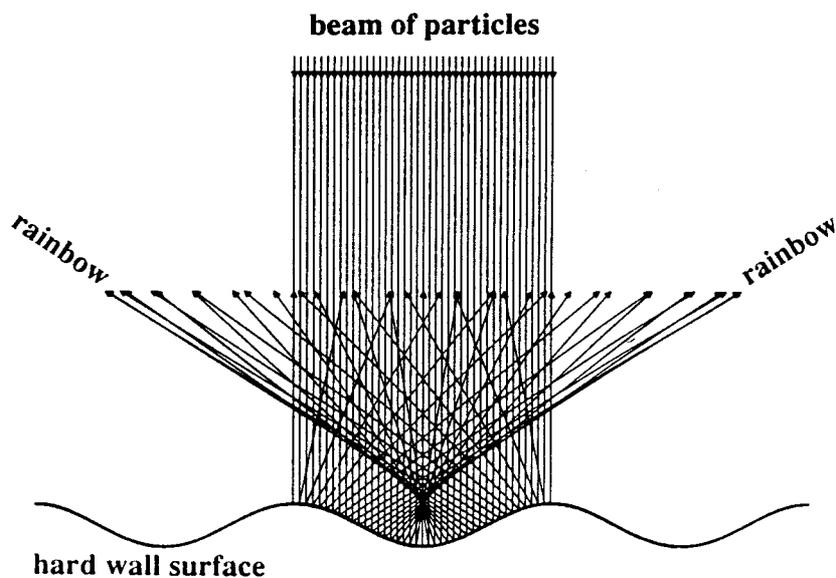
Il est clair que plus la surface est ondulée, plus la figure de diffraction est riche en informations. Généralement, un atome d'hélium incident n'a qu'un seul point d'impact sur la surface; mais, lorsque la surface est particulièrement ondulée, il peut subir des collisions multiples avec les atomes de la première couche. D'autre part, les pics de diffraction sont nombreux et modulés en intensité par des maxima

"arcs-en-ciel".<sup>20</sup> La formation d'un arc-en-ciel est un mécanisme bien connu en optique et qui a été mis en évidence dans les collisions atome/surface pour beaucoup de systèmes d'ondulation suffisamment prononcée.

## 2- c) l'effet arc-en-ciel

Tout comme la diffraction, l'effet arc-en-ciel (Rainbow en anglais) est une conséquence de l'ondulation que représente la surface pour l'atome incident. Cependant, contrairement à la diffraction, il ne nécessite pas une périodicité à longue portée et peut s'expliquer phénoménologiquement en termes de trajectoires classiques.<sup>21,22</sup>

La figure 2 ci-dessous, tirée de la référence [20], correspond à un calcul de trajectoires classiques. Un jet de particules diffuse sur une surface dure et ondulée, représentée par une sinusoïde. L'angle de déflexion de la trajectoire est maximal lorsque la particule heurte la surface au niveau d'un point d'inflexion de la sinusoïde. Pour cet angle, on obtient un maximum d'intensité de diffusion; il s'agit d'un effet arc-en-ciel.



**Figure 2:** Schéma montrant l'origine de l'effet arc-en-ciel lorsqu'un jet de particules est diffusé par une surface dure et ondulée, représentée par une sinusoïde. Les trajectoires classiques sont tracées dans le cas d'une direction d'incidence normale à la surface.

Considérons, pour généraliser, la diffusion d'un jet d'hélium sur une surface ondulée quelconque. On suppose que la diffusion se fait dans le plan normal à la

surface, le long de l'axe  $x$ . D'un point de vue classique, l'intensité calculée  $I(\theta_f)$  tend vers l'infini lorsque l'angle de diffusion est tel que  $\frac{d\theta_f}{dx} = 0$ . Autrement dit, au voisinage d'un point  $x = x_{\text{Arc-en-ciel}}$ , un segment de surface  $dx$  conduit à une seule direction de trajectoire  $\theta_f = \theta_{f_{\text{Arc-en-ciel}}}$ . Cette singularité constitue l'effet arc-en-ciel.  $x_{\text{Arc-en-ciel}}$  correspond à un point d'inflexion dans l'équipotentielle  $\xi(x)$  du point tournant classique selon  $x$ .

Dans le cadre de la mécanique quantique, la singularité disparaît à cause des effets d'interférences qui ont lieu entre les trajectoires qui échantillonnent le voisinage de  $x_{\text{Arc-en-ciel}}$ . Les interférences constructives résultent en un maximum de hauteur et de largeur finies, accompagné d'autres maxima d'amplitudes plus faibles appelés arcs-en-ciel surnuméraires. Dans le contexte de la diffraction He/surface, un arc-en-ciel n'est clairement visible que lorsque les pics de diffraction sont suffisamment nombreux. Il se manifeste comme une enveloppe des pics de diffraction, avec un maximum d'intensité pour  $\theta_f = \theta_{f_{\text{Arc-en-ciel}}}$ .

Un calcul de trajectoires classiques est utile pour vérifier si une structure dans la figure de diffraction provient bien d'un effet arc-en-ciel. Il peut servir également à comprendre le mécanisme de formation d'un arc-en-ciel dans le cas d'une collision multiple.<sup>23</sup> Cependant, un traitement classique ne peut pas être fiable d'un point de vue quantitatif pour la diffusion de l'hélium de faible énergie.<sup>24</sup>

A l'instar de la diffraction, les effets arc-en-ciel sont une signature de l'ondulation de la surface et ils représentent un moyen de mieux connaître le relief de celle-ci. Ils revêtent un intérêt tout particulier lorsque l'on étudie une surface désordonnée et que les états de diffraction forment un continuum.

## 2- d) signal non diffractif

Les pics de diffraction observés ne sont jamais des pics de Dirac infiniment fins comme le prévoit la théorie, et il faut prendre en compte l'effet d'élargissement dû à l'appareillage. Si la surface n'est pas bien ordonnée un signal incohérent apparaît entre les pics de diffraction, qui sont de ce fait atténués. Il est donc important de travailler expérimentalement avec une surface bien préparée, comportant peu de défauts de structure et d'impuretés adsorbées. Il est plus difficile de s'affranchir de l'intensité incohérente inélastique due aux échanges thermiques entre l'atome qui diffuse et la surface. Mais, l'intensité inélastique représente aussi une source d'informations importante pour caractériser la surface.<sup>25</sup>

### 3. Les transferts thermiques au cours de la diffusion

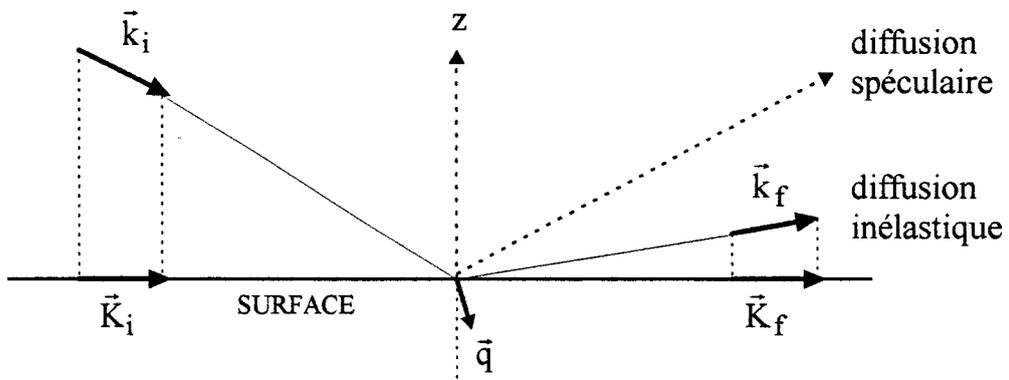
Même dans le cas d'une surface cristalline bien ordonnée, la surface que l'hélium sonde durant le temps de collision n'est pas à proprement parler périodique; seule sa structure moyennée dans le temps est périodique. Le potentiel d'interaction He/surface varie en fonction du temps, en liaison avec les mouvements thermiques des atomes du cristal.<sup>26</sup> En conséquence, l'atome peut échanger de l'énergie avec la surface de température  $T_s$ , sous forme de transferts à un ou plusieurs phonons. Si  $N$  phonons de pulsations respectives  $\omega_n$  ( $n=1,\dots,N$ ) sont échangés au cours de la collision, la loi de conservation de l'énergie impose:

$$E_f = E_i + \sum_{n=1}^N (\pm \hbar \omega_n) \quad (6)$$

$E_i$  et  $E_f$  représentent respectivement l'énergie initiale et l'énergie finale de la particule. Le signe  $+$  ( $-$ ) dans l'expression (6) est choisi si le  $n^{\text{ième}}$  phonon est créé (annihilé). La relation entre le vecteur d'onde initial et le vecteur d'onde final dans le plan de la surface devient:

$$\vec{K}_f = \vec{K}_i + \vec{G}_{mn} + \sum_{n=1}^N \vec{Q}_n \quad (7)$$

où  $\vec{Q}_n$  est la composante parallèle à la surface du vecteur d'onde  $\vec{q}_n$  du  $n^{\text{ième}}$  phonon.



**Figure 3:** Diffusion inélastique de l'hélium sur une surface suite à la création d'un phonon.

Dans une expérience de diffusion d'hélium typique ( $E_i=10-60$  meV et  $T_s$  peu élevée), les transferts inélastiques sont majoritairement des processus de création à un phonon, d'énergie de l'ordre de quelques meV.<sup>27</sup> D'autre part, l'hélium interagit préférentiellement avec les modes de phonons polarisés perpendiculairement au plan de la surface (comme c'est le cas en général pour le mode Rayleigh).<sup>28</sup> La figure 3 ci-dessus représente un processus d'échange à un phonon pour l'hélium dans le plan d'incidence. On suppose que le phonon de vecteur d'onde  $\vec{q} = (\vec{q}_z, \vec{Q})$  est créé.

Les intensités de diffusion mesurées dépendent à la fois du couplage de l'hélium avec les canaux de diffraction et avec les modes de vibration de la surface. Le fait que la surface vibre a essentiellement deux conséquences dans la distribution angulaire des intensités<sup>29</sup>:

- (i) on observe un signal diffus incohérent qui correspond à la diffusion inélastique;
- (ii) le pic spéculaire et les pics de diffraction de Bragg sont atténués par rapport aux valeurs qu'ils auraient si la surface était rigide.

### 3- a) Atténuation des pics de diffraction

Il est important de pouvoir estimer l'atténuation des intensités de Bragg avec la température de la surface afin d'interpréter les intensités expérimentales lorsque l'on dispose des valeurs calculées à  $T_s = 0$  K.<sup>30-33</sup> Pour cela, on peut envisager une approche quantique qui tient compte de tous les aspects de la diffusion.<sup>34-38</sup> Cependant, on utilise couramment une relation semi-empirique simple, obtenue par analogie avec la théorie de Debye-Waller qui s'applique à la diffraction des rayons X ou des neutrons sur un cristal.<sup>10</sup> Cette relation, que nous explicitons dans ce paragraphe, n'est pas correcte à basse ou à haute température et elle omet les processus résonnants.

Soit  $\vec{u}$  l'amplitude de vibration des atomes de la première couche de la surface cristalline. On postule que l'atténuation des intensités de Bragg avec  $T_s$ , la température de la surface, est décrite par le facteur Debye-Waller  $e^{-2W}$ . Le coefficient  $W$  vaut  $\langle (\Delta\vec{k} \cdot \vec{u})^2 \rangle_{T_s}$  où  $\Delta\vec{k}$  est le transfert d'impulsion de l'atome d'hélium au cours de la diffusion. Etant donné que l'hélium n'est généralement sensible qu'aux vibrations de la surface selon  $z$ , on simplifie souvent l'expression de  $W$  en écrivant:

$$W = (k_{i_z} + k_{f_z})^2 < u_z^2 >_{T_s} \quad (8)$$

Diverses corrections doivent être apportées à cette théorie pour qu'elle s'applique de façon raisonnable au cas des collisions atome/surface.<sup>9,39</sup> En effet, la collision n'est pas aussi impulsive et rapide que lorsque l'on a affaire à des particules telles que les neutrons. L'atome d'hélium interagit avec plusieurs atomes du cristal à la fois et pendant un temps de collision comparable aux périodes de vibration des phonons. En conséquence, le déplacement moyenné au carré  $< \bar{u}^2 >_{T_s}$  utilisé dans l'expression de  $W$  a une valeur réduite par rapport à la réalité. Par ailleurs, le puits attractif de l'interaction He/surface a un effet non négligeable, qui est habituellement pris en compte par la correction de Beeby (on ajoute la valeur  $\frac{\hbar^2}{2\mu}D$  à la composante  $k_z$  du vecteur d'onde de l'hélium, où  $D$  la profondeur du puits du potentiel moyenné latéralement, i.e.  $V_{00}(z)$ ).

Avec ces corrections, la relation (8) est satisfaisante pour beaucoup de systèmes, dans un domaine de température assez vaste.

### 3- b) Etude de l'intensité inélastique

Les expériences de temps de vol (Time Of Flight) permettent de mesurer l'intensité en fonction de l'énergie des atomes diffusés dans une direction donnée de l'espace.<sup>25,40</sup> Il est ainsi possible de séparer l'intensité élastique de l'intensité inélastique, et d'étudier spécifiquement les échanges thermiques qui ont lieu au cours de la diffusion de l'hélium.

Il est clair que le couplage avec les phonons - et donc la part d'intensité inélastique par rapport à l'intensité totale - croît avec la température de la surface et avec l'énergie de l'atome incident.<sup>43,44</sup> Généralement, un traitement quantique à un phonon convient pour simuler la diffusion inélastique de l'hélium dans les conditions expérimentales. La méthode la plus répandue utilise l'approximation de l'onde de Born distordue (désignée dans la littérature anglaise par Distorted Wave Born Approximation), mais il existe aussi des méthodes exactes.<sup>26,41,42</sup>

La diffusion inélastique de l'hélium est très utilisée pour déterminer les courbes de dispersion des phonons  $\omega(\vec{Q})$  correspondant aux modes localisés de surface (tels les modes Rayleigh). En effet, les transitions à un phonon de ces modes se manifestent comme des pics d'intensité fins, facilement reconnaissables dans le spectre de temps de vol. Les courbes de dispersion des phonons de surface de faible énergie ( $< 20\text{-}30$  meV) ont pu être déterminés aisément pour une grande

variété de surfaces.<sup>25,28,45</sup> La diffusion inélastique de l'hélium s'avère être une technique idéale pour ce type d'étude.

#### 4. Adsorption sélective

Nous abordons dans ce paragraphe le cas d'une collision non-directe: la particule qui est diffusée est piégée à la surface. Pour l'hélium, ce piégeage n'est que momentané car l'interaction attractive avec la surface est faible. Par contre, il peut subir une adsorption sélective pour un temps long ( $=10^{-11}$ - $10^{-10}$  s) par rapport au temps de collision directe ( $=10^{-13}$ - $10^{-12}$  s). Ce phénomène se produit lorsque l'atome diffusant perd suffisamment d'énergie suivant z pour rester piégé dans le puits du potentiel d'interaction.<sup>46,47</sup> Le transfert d'énergie impliqué peut être dû aussi bien à un processus diffractif qu'à un échange de phonons. Dans le premier cas, on parle d'adsorption sélective induite par diffraction ou DMSA (abréviation de la terminologie anglaise: Diffraction-Mediated Selective Adsorption), tandis que dans le deuxième cas on parle d'adsorption sélective induite par transfert de phonons ou PMSA (Phonon-Mediated Selective Adsorption).

##### 4- a) Adsorption sélective induite par diffraction

On suppose que l'hélium reste piégé momentanément à proximité de la surface, après avoir subi un transfert diffractif correspondant au vecteur  $\vec{G}_{mn}$  du réseau réciproque. De tels processus sont courants dans une expérience de diffusion d'hélium, surtout lorsque les conditions suivantes sont réunies:

- l'énergie d'incidence est faible suivant z,
- le puits de l'interaction est profond,
- l'ondulation du potentiel est forte si bien qu'une part non négligeable d'énergie est transférée en x et y par diffraction.

L'adsorption de l'hélium est un processus résonnant. Ceci provient du caractère discret des énergies d'états liés  $\varepsilon_v^{mn}$  du potentiel d'interaction  $V(\vec{r})$ . La condition de résonance s'écrit, en termes énergétiques<sup>48-50</sup>:

$$E_i - E_v^{mn} = \varepsilon_v^{mn} < 0 \quad (9)$$

où  $E_v^{mn}$  est l'énergie translationnelle de la particule piégée. Dans l'expression (9), les indices m et n signifient que l'atome est piégé via le vecteur  $\vec{G}_{mn}$ . L'atome oscille perpendiculairement à la surface avec l'énergie  $\varepsilon_v^{mn}$ . Parallèlement à la

surface, le mouvement de l'atome est décrit par une onde de Bloch. Il voyage le long de la surface avec une vitesse supérieure à sa vitesse initiale; puis, après un certain temps, il est renvoyé dans la phase gazeuse par un second processus de diffraction.

Le vecteur  $\vec{G}_{mn}$  qui est l'acteur de la transition résonnante correspond à un canal de diffraction (m,n) asymptotiquement fermé à cause de la loi de conservation de l'énergie. Ainsi, une résonance d'adsorption sélective induit un état de diffraction intermédiaire de longue durée de vie. L'existence de cet état intermédiaire a une forte influence sur la distribution asymptotique des intensités dans les canaux de diffraction ouverts.<sup>46</sup> Expérimentalement, on constate une brusque variation de l'intensité du pic spéculaire ou d'un pic de diffraction lorsque l'on change un peu les conditions d'incidence. Cette signature peut être un maximum, un minimum ou une courte oscillation; sa position est associée au vecteur  $\vec{G}_{mn}$  et à l'énergie d'état lié  $\varepsilon_v^{mn}$  de la résonance.

Ceci fournit une méthode expérimentale très utile pour déterminer les énergies des états liés d'un système {atome + surface}.<sup>14,50-52</sup> Généralement, on mesure l'intensité du pic spéculaire en faisant varier continûment l'angle de diffusion azimutal  $\phi$ . Lorsqu'une structure apparaît, on lui attribue un vecteur  $\vec{G}_{mn}$  et une énergie d'état lié  $\varepsilon_v$  tels que la relation suivante soit vérifiée:

$$E_i - \frac{\hbar^2}{2\mu} (\vec{K}_i + \vec{G}_{mn})^2 = \varepsilon_v \quad (10)$$

Cette expression simple constitue l'approximation d'ordre zéro de l'équation exacte (9), car on néglige l'effet de l'ondulation de la surface sur le mouvement de l'atome adsorbé.  $\varepsilon_v^{mn}$  est remplacé par  $\varepsilon_v$  qui correspond à une énergie d'état lié de  $V_{00}(z)$ , le potentiel moyenné latéralement (voir § 2.b.). D'autre part, on considère que l'atome se déplace le long de la surface comme une particule libre d'énergie  $E_v^{mn} = \frac{\hbar^2}{2\mu} (\vec{K}_i + \vec{G}_{mn})^2$ . L'expression (10) n'est précise que lorsque l'ondulation de la surface est faible. Pratiquement, pour des systèmes dont l'ondulation ne peut être négligée, elle permet de caractériser les résonances observées dans les courbes d'intensité de diffusion, et de donner une estimation grossière des énergies d'états liés de  $V_{00}(z)$ .

Un calcul de diffusion quantique prend naturellement en compte les résonances de type DMSA. Avec un potentiel d'interaction suffisamment précis, on peut reproduire la position des structures observées dans la courbe de l'intensité spéculaire en fonction de  $\phi$ .<sup>53,54</sup> Ceci constitue une méthode fiable pour tester la

validité d'un modèle d'interaction He/surface. En ce qui concerne la forme des structures de résonance, elle est sensible à la diffusion inélastique, d'autant plus que les échanges thermiques sont amplifiés lorsque l'atome est adsorbé sélectivement car il voyage un certain temps le long de la surface.<sup>55</sup>

#### 4- b) Adsorption sélective induite par transfert de phonons

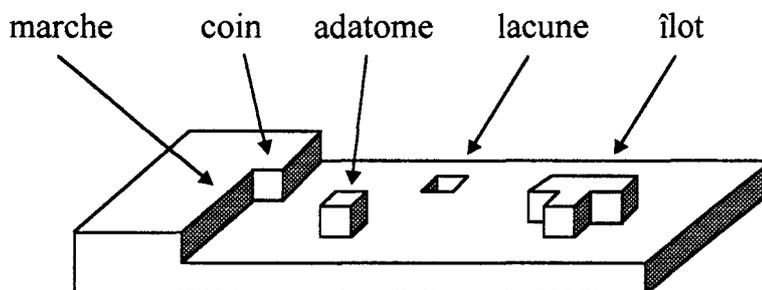
Nous abordons rapidement le cas où l'hélium subit une adsorption sélective via un transfert de phonons avec la surface. Un tel processus est identifiable dans le spectre de temps de vol des intensités de diffusion, car le signal est amplifié à une énergie  $E_f$  donnée. Ainsi, on a observé des structures dans le signal inélastique issu d'expériences de diffusion He/surface, qui ont pu être clairement interprétées comme la signature de processus PMSA à un phonon.<sup>56</sup> La désorption de l'hélium peut se faire par annihilation de phonons, mais elle peut être le résultat également d'un transfert diffractif. En fait, tous les processus combinant diffraction et transfert d'énergie thermique sont possibles<sup>47</sup>: DMSA + désorption inélastique, PMSA + désorption diffractive, DMSA + transfert de phonons + désorption diffractive. L'hélium diffusé dans ces conditions contribue à l'intensité inélastique.

### 5. Surfaces désordonnées

Le domaine d'application le plus récent - et sans doute le plus prometteur - de la diffusion de l'hélium est l'étude du désordre en surface.<sup>4,57-59</sup> Une surface cristalline n'est jamais parfaitement ordonnée, car elle comporte des défauts qui détruisent localement ses propriétés de périodicité. Comme le montre le schéma ci-dessous, il peut s'agir de défauts de structure: adatoms, lacunes, marches, etc. Ces imperfections du réseau cristallin existent toujours (en densité croissante avec la température) car ils sont inhérents à l'équilibre thermodynamique de la surface.<sup>60</sup> Les défauts peuvent aussi être de type chimique, lorsque des impuretés atomiques ou moléculaires s'adsorbent.

La présence de défauts modifie certaines propriétés de la surface. Il est reconnu notamment qu'ils jouent un rôle majeur dans les réactions chimiques en surface.<sup>61</sup> L'étude des défauts de surface est donc justifiée et, depuis une dizaine d'années, les travaux expérimentaux et théoriques sur ce thème se sont multipliés. La technique de sonde par jet d'hélium s'est avérée être un outil très performant pour déterminer la géométrie et la distribution statistique des défauts. La diffusion

de l'hélium est également de plus en plus utilisée pour contrôler les phénomènes de croissance de cristaux.<sup>57</sup>



**Figure 4:** Schéma représentant les différents types de défauts de structure du réseau cristallin (les atomes sont représentés par des cubes).

#### 5- a) Influence du désordre sur la diffusion

Lorsqu'un atome d'hélium est diffusé par une surface désordonnée, l'intensité de diffusion élastique n'est plus cantonnée aux pics de diffraction de Bragg. On obtient une intensité de diffusion "diffuse", c'est-à-dire répartie dans tout l'espace. Tout se passe comme si on était en présence d'un continuum d'états de diffraction<sup>62</sup> (si  $a_x \rightarrow \infty$  alors  $\frac{2\pi}{a_x} \rightarrow 0$ ). On peut a priori séparer l'intensité élastique en deux contributions distinctes<sup>63-65</sup>:

- la contribution cohérente qui correspond à la diffusion diffractive sur la portion périodique de la surface,

- la contribution incohérente qui est liée au désordre de la surface.

La diffusion inélastique produit également un signal incohérent "diffus", mais on peut le séparer du signal incohérent élastique en effectuant des mesures de temps de vol sur les particules diffusées.<sup>61,66</sup> L'intensité incohérente, dans ce chapitre, ne concerne que le signal élastique.

Il faut noter que si des défauts de même nature forment un réseau périodique partiel sur la surface cristalline, on observe un signal diffractif caractéristique de ce réseau.<sup>65,67-69</sup> Cependant, la majorité des études réalisées sur les surfaces désordonnées concernent des défauts distribués au hasard et/ou isolés les uns des autres.<sup>5,19,57,70</sup> Ces études peuvent être réparties en trois thèmes distincts que nous abordons brièvement dans la suite de ce paragraphe.

## 5- b) Application à l'étude du désordre en surface

### *\* Atomes ou molécules adsorbés sur un substrat*

Considérons le cas où des impuretés (atomes ou molécules de même nature) sont adsorbées sur un substrat avec un taux de recouvrement  $\tau$ .  $\tau$  correspond au pourcentage de sites d'adsorption occupés; il peut être contrôlé expérimentalement. Souvent, on travaille à faible taux de recouvrement. De cette manière, les particules adsorbées sont isolées les unes des autres du point de vue de la diffusion et les amplitudes de diffusion en provenance de chaque particule adsorbée s'additionnent de façon incohérente. La distribution des intensités observée rend compte des caractéristiques de chaque particule individuellement. On obtient ainsi des informations sur la géométrie et le positionnement de l'adsorbat vis-à-vis du substrat.<sup>23,62,71-74</sup> Il semble que la forme de l'ondulation que représente la particule adsorbée puisse être déterminée à 0.1 Å près environ.<sup>75</sup> Malheureusement, peu de travaux ont été réalisés jusqu'à présent du fait de la difficulté que représente ce type d'étude aussi bien sur le plan expérimental que sur le plan théorique. Ce domaine est appelé à se développer dans le futur.

Une autre démarche expérimentale, plus répandue, consiste à mesurer les variations d'intensité du pic spéculaire en fonction de  $\tau$ . Lorsque le substrat est une surface quasiment plate (comme c'est le cas pour Pt(111)), l'adsorption d'impuretés conduit à une chute dramatique de l'intensité spéculaire. De là, on introduit le concept de section efficace de diffusion pour un atome ou une molécule adsorbée de façon isolée, en analogie avec les collisions en phase gazeuse.<sup>76</sup> Les sections efficaces obtenues sont étonnamment grandes: de l'ordre de 100 Å<sup>2</sup> pour Xe, CO ou NO. Lorsqu'on augmente  $\tau$ , il y a recouvrement des sections efficaces; le comportement de l'intensité spéculaire en fonction de  $\tau$  renseigne alors sur la nature des interactions entre les impuretés.<sup>57,77</sup>

La notion de section efficace s'applique à tous les défauts de nature chimique (atomes, molécules, agrégats), et aussi aux défauts structurels (lacunes, bords de marche), sur n'importe quel type de surface.<sup>66,78-81</sup> D'une manière générale, ces sections efficaces sont importantes, car l'hélium qui sonde la surface est sensible à l'attraction à longue portée d'un défaut localisé sur un substrat.

### *\* Surfaces comportant des marches réparties au hasard*

Une marche mono-atomique positionnée au hasard sur une surface métallique constitue un défaut linéaire. La diffusion sur le bord de la marche induit un signal incohérent "diffus". En l'analysant, il est possible de définir par exemple quelle est l'inclinaison du bord de la marche.<sup>73,82</sup> La diffusion incohérente est accompagnée d'une chute de l'intensité spéculaire et on peut attribuer à la marche une section efficace de largeur égale à 12 Å environ.<sup>66</sup>

L'atténuation du pic spéculaire peut avoir une autre origine que la diffusion sur le bord des marches. En effet, des marches réparties au hasard sur une surface produisent un effet d'élargissement des pics de diffraction, qui s'accompagne d'une chute d'intensité de ces pics.<sup>83</sup> Ceci est une conséquence des effets d'interférences qui ont lieu entre les amplitudes diffusées par les diverses terrasses qui constituent la surface. L'élargissement des pics est nul pour des conditions de diffusion en phase, et maximal pour des conditions de diffusion en opposition de phase. Cette propriété fournit un moyen très simple d'estimer la densité des marches présentes sur une surface, c'est-à-dire pour vérifier son degré de perfection.<sup>57</sup>

### *\* Croissance épitaxiale de cristaux*

La diffusion de l'hélium est utilisée pour étudier la croissance épitaxiale des cristaux en fonction du temps de dépôt. Lors du processus de croissance, la surface d'un monocristal est constituée de domaines de différentes hauteurs séparés par des marches mono-atomiques.<sup>64</sup> Il s'agit donc d'une surface désordonnée de même nature que dans le cas traité précédemment, et les mêmes conclusions s'appliquent.

Une évolution oscillante de l'intensité spéculaire en fonction du temps de déposition est la signature d'une croissance couche par couche. Au contraire, une évolution exponentielle décroissante est le signe que les atomes déposés s'empilent en formant une structure tridimensionnelle.<sup>84</sup> Pour une diffusion en phase, l'évolution du pic spéculaire est la conséquence de la diffusion incohérente sur les bords de domaines, sur des îlots ou bien sur des agrégats.

## **6. Conclusion**

La diffusion de l'hélium fait partie des techniques les plus performantes pour sonder les surfaces à l'échelle atomique. Il existe d'autres techniques bien connues telles que la diffraction d'électrons lents ou la microscopie par effet tunnel.<sup>1,25,59</sup>

Dans les expériences de diffraction d'électrons lents, un faisceau d'électrons d'énergie  $E_i = 10-1000$  eV est envoyé sur la surface pour la sonder. La détection des particules diffusées est aisée, mais l'interprétation des intensités mesurées est compliquée car les électrons pénètrent dans le cristal sur une épaisseur de 3 ou 4 couches d'atomes, si bien qu'ils subissent des collisions multiples. Au contraire, les atomes d'hélium sondent en douceur la première couche d'atomes de la surface, et la trajectoire de la collision est souvent simple. On peut dire que, de manière générale, la diffusion de l'hélium est mieux adaptée que la diffraction d'électrons lents pour étudier les défauts de surface ou les monocouches adsorbées.

A l'instar de la diffusion de l'hélium, la microscopie par effet tunnel est très utilisée pour étudier les défauts de surface. Elle est capable de fournir une image précise d'un adsorbat ou d'une imperfection du réseau cristallin, mais tous les types de défaut ne sont pas identifiables. Par ailleurs, cette technique a deux limitations majeures: elle ne s'applique qu'aux surfaces conductrices et elle ne donne pas une image en temps réel de la surface. Par diffusion de l'hélium, on obtient des renseignements sur la géométrie et la distribution statistique des défauts, sur n'importe quel type de surface et en temps réel.

Les avantages de la diffusion de l'hélium pour sonder les surfaces ne sont plus à démontrer.<sup>4</sup> Malgré tout, des progrès sont souhaitables, tant sur le plan expérimental que sur le plan théorique, afin d'exploiter pleinement le potentiel de cette technique.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) D.P. Woodruff et T.A. Delchar, "Modern Techniques of Surface Science", (Cambridge University Press, 1986).
- (2) "Helium Atom Scattering from Surfaces", édité par E. Hulpke, (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1992).
- (3) A.M. Lahee et J.P. Toennies, *Physics World* (April 1993).
- (4) G. Comsa, *Surf. Sci.* **299/300** (1994) 77.
- (5) A. Lock, B.J. Hinch et J.P. Toennies, "Kinetics of Ordering and Growth at Surfaces", (Plenum Press, New York, 1990).
- (6) R.B. Gerber, *Chem. Rev.* **87** (1987) 29.
- (7) J.R. Manson, chap. 8 de la réf. (2).
- (8) R. Kosloff, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 2087.
- (9) J.A. Barker et D.J. Auerbach, *Surf. Sci. Rep.* **4** (1984) 1.
- (10) C. Kittel, "Physique de l'Etat Solide", (Dunod Université 5<sup>ème</sup> éd. , 1983)
- (11) K. Nath, Z.W. Gortel et H.J. Kreuzer, *Surf. Sci.* **155** (1985) 596.
- (12) V. Celli, chap. 3 de la réf. (2).
- (13) K.H. Rieder, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 10708.
- (14) G. Vidali, G. Ihm, H.-Y. Kim et H.W. Cole, *Surf. Sci. Rep.* **12** (1991) 135.
- (15) K.H. Rieder, chap. 4 de la réf. (2).
- (16) G. Comsa, K. Kern et B. Poelsema, chap. 10 de la réf (2).
- (17) K.D. Gibson, C. Cerjan, J.C. Light et S.J. Sibener, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 7911.
- (18) G.N. Robinson, N. Camillone III, P.A. Rowntree, G. Liu, J. Wang et G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **96** ( 1992) 9212.
- (19) M. Yanuka, A.T. Yinnon, R.B. Gerber, P. Zeppenfeld, K. Kern, U. Becher et G. Comsa, *J. Chem Phys.* **99** (1993) 8280.
- (20) A.W. Kleyn et T.C.M. Horn, *Phys. Rep.* **199** (1991) 191.
- (21) J.D. Mc Clure, *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 2712.
- (22) A.T. Yinnon, U. Minglerin et R.B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 5363.
- (23) A.T. Yinnon, R. Kosloff et R.B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 7209.
- (24) J.N. Murrell et S.D. Bosanac, "Introduction to the Theory of Atomic and Molecular Collisions", ( J. Wiley and Sons, Chichester, 1989).
- (25) J.P. Toennies, "Surface Phonons", (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1991), chap. 5.
- (26) V. Celli, "Surface Phonons", (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1991), chap. 6.

- (27) B. Jackson, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 1458.
- (28) J.P. Toennies, *Europhys. News* **23** (1992) 63.
- (29) J.R. Manson, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 6924.
- (30) J. Lapujoulade, Y. Lejay et G. Armand, *Surf. Sci.* **95** (1980) 107.
- (31) J. Perreau et J. Lapujoulade, *Surf. Sci.* **119** (1982) L292.
- (32) F.O. Goodman et M.C. Vargas, *Surf. Sci.* **176** (1986) 619.
- (33) V. Celli, D. Eichenauer, A. Kaufhold et J.P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 2504.
- (34) V. Celli et A.A. Maradudin, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 825.
- (35) C.S. Jayanthi, G. Armand et J.R. Manson, *Surf. Sci.* **154** (1985) L247.
- (36) J. Idiodi, V. Bortolani, A. Franchini et G. Santoro, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 6029.
- (37) G. Armand et J.R. Manson, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 4363.
- (38) V. Bortolani, V. Celli, A. Franchini, J. Idiodi, S. Santoro, K. Kern, B. Poelsema et G. Comsa, *Surf. Sci.* **208** (1989) 1.
- (39) T.H. Ellis, thèse, (Université de Waterloo, Ontario, 1984).
- (40) R.B. Doack, chap. 2 de la réf. (2).
- (41) B. Jackson, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 6792.
- (42) B. Jackson, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 9905.
- (43) V. Celli, D. Himes, P. Tran, J.P. Toennies, Ch. Wöll et G. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 3160.
- (44) J.R. Manson, *Surf. Sci.* **272** (1992) 130.
- (45) J.P. Toennies, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5** (1987) 440.
- (46) H. Hoinkes, *Rev. Mod. Phys.* **52** (1980) 933.
- (47) H. Hoinkes et H. Wilsch, chap. 7 de la réf. (2).
- (48) H. Chow et E.D. Thomson, *Surf. Sci.* **59** (1976) 225.
- (49) M.P. Liva, G. Derry et D.R. Frankl, *Phys. Rev. Lett.* **37** (1976) 1413.
- (50) M. Mahgerefteh, D.R. Jung et D.R. Frankl, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 3900.
- (51) G. Parshau, E. Kirsten, A. Bischof et K.H. Rieder, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 6012.
- (52) M. Karimi et G. Vidali, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 3854.
- (53) C. Schwartz, M. Karimi et G. Vidali, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 11131.
- (54) R.A. Aziz, U. Buck, H. Jonsson, J.-C. Ruiz-Suarez, B. Schmidt, G. Scoles, M.J. Slaman et J. Xu, *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 6477.
- (55) G. Armand, J. Lapujoulade et J.R. Manson, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 10514.
- (56) D. Eichenauer et J.P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **85** (1988) 532.

- (57) B. Poelsema et G. Comsa, "Scattering of Thermal Energy Atoms from Disordered Surfaces", (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1989).
- (58) R.B. Gerber, A.T. Yinnon, M Yanuka et D. Chase, *Surf. Sci.* **272** (1992) 81.
- (59) Ch. Wöll et A.M. Lahee, chap. 5 de la réf. (2).
- (60) J. Lapujoulade, "Interaction of Atoms and Molecules with Solid Surfaces", (Plenum Publishing Corporation, 1990).
- (61) R. Berndt, B.J. Hinch, J.P. Toennies et Ch. Wöll, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 1435.
- (62) A.T. Yinnon, R. Kosloff et R.B. Gerber, *Chem. Phys.* **87** (1984) 441.
- (63) W.A. Schlup et K.H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 73.
- (64) G. Armand et B. Salanon, *Surf. Sci.* **217** (1989) 317.
- (65) G. Armand et B. Salanon, *Surf. Sci.* **217** (1989) 341.
- (66) A.M. Lahee, J.R. Manson, J.P. Toennies et Ch. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 471.
- (67) A.T. Yinnon, R. Kosloff et R.B. Gerber, *Surf. Sci.* **148** (1984) 148.
- (68) G. Drolshagen et E.J. Heller, *Surf. Sci.* **139** (1984) 260.
- (69) G. Petrella, *Chem. Phys.* **144** (1990) 179.
- (70) R. Viswanathan, S. Shi, E. Vilallonga et H. Rabitz, *Surf. Sci.* **271** (1992) 217.
- (71) R.B. Gerber, A.T. Yinnon et R. Kosloff, *Chem. Phys. Lett.* **105** (1984) 523.
- (72) A.T. Yinnon, R.B. Gerber, D.K. Dacol et H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 5955.
- (73) G. Drolshagen et R. Vollmer, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 4948.
- (74) G. Petrella, A.T. Yinnon et R.B. Gerber, *Chem. Phys. Lett.* **158** (1989) 250.
- (75) A.M. Lahee, J.R. Manson, J.P. Toennies et Ch. Wöll, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 7194.
- (76) B. Poelsema, R.L. Palmer, S.T. De Zwart et G. Comsa, *Surf. Sci.* **126** (1983) 641.
- (77) G. Petrella, *Chem. Phys.* **161** (1992) 237.
- (78) A.T. Yinnon, R. Kosloff et R.B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 3722.
- (79) S.L. Bernaseck, M. Zappone et P. Jiang, *Surf. Sci.* **272** (1992) 53.
- (80) C.R. Henry, M. Meunier et S. Morel, *J. Cryst. Growth* **129** (1993) 416.
- (81) M. Meunier et C.R. Henry, *Surf. Sci.* **307/309** (1994) 514.
- (82) B.J. Hinch, A. Lock, J.P. Toennies et G. Zhang, *J. Vac. Sci. Technol. B* **7** (1989) 1260.
- (83) J. Lapujoulade, *Surf. Sci.* **108** (1981) 526.
- (84) B. Poelsema, A.F. Becker, G. Rosenfeld, R. Kunkel, N. Nagel, L.K. Verheij et G. Comsa, *Surf. Sci.* **272** (1992) 269.

# **CHAPITRE II**

## **FORMALISME QUANTIQUE DE LA DIFFUSION**

## FORMALISME QUANTIQUE DE LA COLLISION

Nous allons considérer la diffusion élastique d'atomes d'hélium sur une surface cristalline rigide. Le but des formalismes qui ont été développés est de déterminer la distribution angulaire des intensités de diffusion. Si la surface est périodique, la diffusion est diffractive et on évalue les intensités de diffraction, c'est-à-dire, les probabilités de transition dans les différents états de diffraction du système. Si la surface est désordonnée, on a affaire à un continuum d'états de diffraction et les mêmes principes de calcul s'appliquent. Dans la suite, nous envisageons le cas de la diffusion sur une surface périodique en gardant en mémoire que le cas de la diffusion sur une surface désordonnée est traité de la même façon.

L'évaluation exacte des intensités de diffusion implique un traitement quantique qui repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger.<sup>1,2</sup> Un grand nombre de méthodes approchées sont disponibles et donnent de bons résultats pour des conditions de diffusion particulières. La plus répandue est la méthode du mur dur (Hard Wall en anglais). Le potentiel d'interaction He/surface est représenté par une barrière infinie, ondulée dans le plan de la surface. Avec ce modèle d'interaction, les intensités de diffusion sont calculées simplement. Dans l'annexe A attachée à ce chapitre, nous rappelons brièvement les principes de cette méthode, ainsi que les limites de son utilisation.

Parmi les méthodes quantiques exactes, essentiellement deux approches ont été développées: la méthode variationnelle ou Close-Coupling et la méthode des paquets d'ondes quantiques dépendante du temps. Les formalismes et les avantages respectifs de ces deux méthodes sont explicités dans ce chapitre.

Dans la méthode Close-Coupling, comme dans la méthode des paquets d'ondes dépendante du temps, l'équation de Schrödinger est résolue numériquement grâce à une représentation matricielle du hamiltonien dans l'espace de Hilbert. Le hamiltonien  $H(\vec{r})$  du système {atome + surface} est la somme de l'opérateur d'énergie cinétique,  $H_0(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2$ , et du potentiel d'interaction  $V(\vec{r})$  entre l'atome et la surface. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent,  $V(\vec{r})$  est périodique dans le plan de la surface, de période correspondant aux dimensions de la maille élémentaire de la surface (voir Chap I., § 2.b.).

Etant donné que la surface est supposée rigide, la fonction d'onde de l'atome diffusant est équivalente à la fonction d'onde du système total {atome + surface}.

On désignera par  $\psi(\vec{r}, t)$  la fonction d'onde dépendante du temps de l'hélium, et par  $\psi(\vec{r})$  sa fonction d'onde indépendante du temps.

## A. METHODE VARIATIONNELLE

L'approche Close-Coupling est la première méthode exacte utilisée pour traiter les collisions d'atomes ou de molécules avec une surface cristalline.<sup>3</sup> C'est une méthode indépendante du temps dont le point de départ est l'équation de Schrödinger sous sa forme stationnaire:

$$[H_0(\vec{r}) + V(\vec{r}) - E] \psi(\vec{r}) = 0 \quad (1)$$

L'énergie de collision  $E$  est égale à  $\frac{\hbar^2}{2\mu} k_i^2 = \frac{\hbar^2}{2\mu} k_f^2$ . L'équation (1) est résolue par la méthode variationnelle explicitée ci-après.

### A.1. Obtention d'un système d'équations couplées

Considérons le cas à une dimension, où le hamiltonien et la fonction d'onde dépendent de la variable scalaire  $r$ .  $\psi(r)$  est développée sur une base orthonormale tronquée  $\{\phi_i(r)\}_N$  appelée base spectrale:

$$\psi(r) = \sum_{j=1}^N c_j \phi_j(r) \quad (2)$$

Si les  $\phi_j(r)$  sont les fonctions propres de l'opérateur d'énergie cinétique, la matrice représentative de  $H_0$  dans la base spectrale,  $H_0^{CC}$ , est diagonale. L'équation (1) s'écrit sous une forme matricielle<sup>4</sup>:

$$[H_0^{CC} + V^{CC} - EI] \psi^{CC} = 0 \quad (3)$$

où  $\psi^{CC}$  correspond au vecteur d'état représentatif de  $\psi$  dans la base spectrale, et  $I$  est la matrice identité. Dans l'approche variationnelle, les éléments matriciels  $V_{j\kappa}^{CC}$  du potentiel sont évalués par des intégrales:

$$V_{j\kappa}^{CC} = \int \phi_j^*(r) V(r) \phi_\kappa(r) dr \quad (4)$$

L'équation matricielle (3) aboutit à un système de N équations couplées à résoudre.

## A.2. Application à la diffusion atome/surface

Lorsque ce formalisme est appliqué à la diffraction, on doit considérer un problème à trois dimensions, correspondant aux trois directions d'espace  $x, y, z$ . Les fonctions propres de l'opérateur d'énergie cinétique  $H_0(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2\mu} k^2$  sont les ondes planes  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , avec  $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$  et  $\vec{r} = (x, y, z)$ . On va donc travailler dans la base des ondes planes  $\phi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , où la matrice  $H_0^{CC}$  est diagonale et vaut  $\frac{\hbar^2}{2\mu} k^2$  en chaque point  $\vec{k}$  considéré.

Selon  $k_x$  et  $k_y$ , l'énergie de la particule qui diffuse est quantifiée. Ceci est une conséquence directe de la périodicité de la surface cristalline dans le plan  $(x, y)$ . La fonction d'onde  $\psi(\vec{r})$  se décompose naturellement comme une somme discrète d'ondes planes correspondant aux états de diffraction  $|m\rangle$  et  $|n\rangle$ . On définit ainsi une base des états de diffraction à partir des fonctions de Fourier :

$$|m\rangle = \frac{e^{i(k_{ix} + m\frac{2\pi}{a_x})x}}{\sqrt{a_x}} \quad \text{et} \quad |n\rangle = \frac{e^{i(k_{iy} + n\frac{2\pi}{a_y})y}}{\sqrt{a_y}} \quad (5)$$

Les facteurs  $\frac{1}{\sqrt{a_x}}$  et  $\frac{1}{\sqrt{a_y}}$  proviennent de la normalisation de l'onde plane suivant  $x$  et suivant  $y$  aux dimensions de la maille élémentaire  $(\vec{a}_x, \vec{a}_y)$  de la surface. L'état de diffraction  $|mn\rangle = |00\rangle$  correspond au canal de diffusion spéculaire.

Le développement (2) de  $\psi(\vec{r})$  adapté pour traiter la diffraction sur une surface correspond donc à la forme de Bloch suivante<sup>1,2</sup> :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{mn} \chi_{mn}(z) \frac{e^{i(\vec{K}_i + \vec{G}_{mn})\vec{R}}}{\sqrt{a_x a_y}} \quad (6)$$

où  $\chi_{mn}(z)$  est la fonction d'onde associée au canal  $(m, n)$ . Avec ce développement, l'équation matricielle (3) conduit au système de N équations couplées suivant:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dz^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu} (\vec{G}_{mn} + \vec{K}_i)^2 - E \right] \chi_{mn}(z) + \sum_{m'n', mn} V_{mn, m'n'}(z) \chi_{m'n'}(z) = 0 \quad (7)$$

où  $N$  est le nombre total de canaux de diffraction considérés dans le calcul. Les termes  $V_{mn,m'n'}(z)$  sont calculés préalablement en appliquant la formule donnée en (4):

$$V_{mn,m'n'}(z) = \frac{1}{a_x a_y} \int e^{-i\vec{G}_{mn} \cdot \vec{R}} V(\vec{r}) e^{i\vec{G}_{m'n'} \cdot \vec{R}} d\vec{R} \quad (8)$$

Lorsque le potentiel  $V(\vec{r})$  est décomposé en termes de série de Fourier (suivant l'expression (5) du chapitre I), ce calcul est simple puisque l'équation (8) est équivalente à<sup>5</sup>:

$$V_{mn,m'n'}(z) = V_{(m-m')(n-n')}(z) \quad (9)$$

### A.3. Calcul des probabilités de diffusion

Connaissant les conditions aux limites qui s'appliquent aux fonctions  $\chi_{mn}(z)$ , on peut résoudre le système d'équations (7) par une procédure numérique. Les fonctions d'onde asymptotiques  $\chi_{mn}(z \rightarrow \infty)$  pour les canaux ouverts s'écrivent comme la somme d'une onde entrante et d'une onde sortante diffusée :

$$\chi_{mn}(z \rightarrow \infty) = \delta_{mn,00} e^{ik_{i_z} \cdot z} + \sqrt{\frac{|k_{i_z}|}{k_{f_z}}} e^{ik_{f_z} \cdot z} S_{mn,00} \quad (10)$$

où, par convention,  $k_{i_z} \leq 0$  et  $k_{f_z} \geq 0$ . A partir des éléments  $S_{mn,00}$  de la matrice de diffusion  $S$ , on calcule aisément les probabilités de transition dans chaque canal de diffraction:

$$P_{mn} = |S_{mn,00}|^2 \quad (11)$$

Les solutions asymptotiques (10) sont obtenues en intégrant le système d'équations couplées de proche en proche, depuis un point  $z_1$  à l'intérieur du mur répulsif de l'interaction où  $\chi_{mn}(z_1) \rightarrow 0$ , jusqu'à un point  $z_{lim}$  situé dans la région asymptotique.

### A.4. Le coût numérique

Le défaut intrinsèque de la méthode Close-Coupling est qu'elle oblige à calculer tous les éléments de la matrice  $S$  pour résoudre le système d'équations couplées, alors que seule la colonne des éléments  $S_{mn,00}$  a un sens physique. De ce

fait, l'effort numérique est proportionnel à  $N^3$ ,  $N$  étant le nombre total des canaux pris en compte. Cette méthode est mal adaptée pour traiter un problème où  $N$  est grand. Le nombre de canaux à prendre en compte devient important dans les situations suivantes :

- l'ondulation de la surface est forte et/ou l'énergie de collision est élevée, si bien que beaucoup de canaux de sortie sont peuplés;

- l'interaction entre l'atome et la surface comporte un puits attractif profond (qui peut induire de nombreuses résonances d'adsorption sélective); en conséquence, beaucoup de canaux de diffraction fermés doivent être introduits dans le calcul;

- la surface est désordonnée et, de ce fait, on a affaire à un continuum de canaux de diffraction.

Pour ces situations, la méthode des paquets d'ondes dépendante du temps devient avantageuse, voire la seule utilisable. En effet, pour cette méthode, l'effort numérique est au pire proportionnel à  $N^2$ , si bien que le gain de temps de calcul est considérable par rapport à la méthode des équations couplées lorsque  $N$  est grand.

## ***B. METHODE DES PAQUETS D'ONDE DEPENDANTE DU TEMPS***

La méthode des paquets d'ondes dépendante du temps permet de simuler l'évolution temporelle d'un système physique. Elle est employée lorsque les processus physiques impliqués sont suffisamment rapides. Le fait de pouvoir visualiser la fonction d'onde au cours du temps est un avantage pour l'interprétation des calculs.<sup>6</sup> L'introduction de l'algorithme de transformée de Fourier rapide par R. Kosloff et D. Kosloff<sup>7,8</sup> a marqué une étape importante du développement de l'approche dépendante du temps. Ceci a permis la réalisation de nombreuses simulations de collisions atome/surface<sup>9-16</sup> et molécule/surface<sup>17-24</sup>.

Contrairement à la méthode Close-Coupling, le formalisme repose sur l'équation de Schrödinger dépendante du temps<sup>25,26</sup>:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(\vec{r}, t) = H(\vec{r})\psi(\vec{r}, t) \quad (12)$$

Pour résoudre cette équation, la fonction d'onde  $\psi(\vec{r}, t)$  est propagée sur une grille de points tridimensionnelle qui représente l'espace des coordonnées  $(x, y, z)$ . Nous allons détailler les principes du calcul de diffusion. Nous verrons d'abord comment

sont traitées les coordonnées spatiales et ensuite, comment est effectuée la propagation temporelle. Nous aborderons à la fin la question du coût numérique du calcul.

## B.1. L'approche pseudo-spectrale

La méthode pseudo-spectrale a pour but le calcul de l'action du hamiltonien  $H(\vec{r})$  sur la fonction d'onde  $\psi(\vec{r})$  (on considère ici que l'on a affaire à une fonction d'onde indépendante du temps étant donné que la coordonnée temporelle est traitée à part). Elle a le mérite d'éviter le calcul fastidieux des intégrales de potentiel définies par l'équation (8) (voir § A.1.), ou de manière équivalente, la décomposition en série de Fourier. Par ailleurs, elle nécessite un effort numérique proportionnel à  $N \log N$ , ce qui correspond à la limite inférieure théorique pour le traitement quantique de la collision.<sup>27,28</sup>

Comme on l'a vu précédemment, le hamiltonien est la somme de l'opérateur d'énergie cinétique  $H_0(\vec{r})$  et du potentiel d'interaction  $V(\vec{r})$ . Le principe de l'approche pseudo-spectrale consiste à évaluer indépendamment  $H_0(\vec{r})\psi(\vec{r})$  et  $V(\vec{r})\psi(\vec{r})$  dans deux systèmes de représentation différents pour la fonction d'onde, de telle sorte que l'on travaille toujours dans la représentation qui diagonalise l'opérateur.<sup>22,26</sup> La fonction d'onde est transférée d'une représentation à l'autre par une transformation unitaire  $T$ .

L'opérateur  $H_0$  est diagonal dans la base spectrale déjà définie dans le cadre du formalisme Close-Coupling. Dans le contexte de la méthode de transformée, la base spectrale est appelée Représentation en Base Finie ou FBR (Finite Basis Representation)<sup>4</sup>, par opposition à la représentation Close-Coupling (voir § A.1.). Quant au potentiel d'interaction  $V$  du système, il s'agit d'un opérateur local dans l'espace des distances  $\vec{r}$ . Aussi, la représentation qui diagonalise  $V$  correspond à une discrétisation de l'espace des coordonnées  $(x, y, z)$ ; on l'appelle Représentation à Variables Discrètes ou DVR (Discrete Variable Representation)<sup>4</sup>. Dans la suite, nous présentons le formalisme général FBR-DVR dans le cas à une dimension, avant de l'appliquer au cas à trois dimensions de la diffusion atome/surface.

### B.1- a) Définition générale des représentations en base finie et à variables discrètes

On considère que la fonction d'onde, prise au temps  $t$ , ne dépend que d'une coordonnée d'espace  $r$ . Comme dans le cadre de l'approche Close-Coupling, la fonction d'onde  $\psi(r)$  est développée sur la base spectrale  $\{\phi_j(r)\}_N$ :

$$\psi(r) = \sum_{j=1}^N c_j \phi_j(r) \quad (13)$$

Ce développement constitue la représentation de la fonction d'onde dans la FBR. On désigne par  $\psi^{\text{FBR}}$  le vecteur représentatif de la fonction d'onde dans la FBR, constitué par les coefficients  $c_j$  du développement.

A partir des  $N$  fonctions  $\phi_j(r)$  de la base spectrale, on construit une nouvelle base  $\{\Gamma_\alpha(r)\}_N$  de la façon suivante<sup>28-30</sup>:

$$\Gamma_\alpha(r) = \sum_{j=1}^N T_{j\alpha}^+ \phi_j(r) = \sum_{j=1}^N \sqrt{\omega_\alpha} \phi_j^*(r_\alpha) \phi_j(r) \quad (14)$$

où  $\omega_\alpha$  est le poids de quadrature associé au point  $r_\alpha$ . Les coefficients  $T_{j\alpha}^+$  représentent les éléments de la matrice de transformation  $T^+$  qui permet de définir la base  $\{\Gamma_\alpha(r)\}_N$ .

En choisissant pour  $\{r_\alpha, \omega_\alpha\}_N$  une quadrature de Gauss adaptée, c'est-à-dire une quadrature qui respecte l'orthonormalité des fonctions  $\phi_j(r)$  de la base spectrale, on obtient :

$$[T^+T]_{j\kappa} = \sum_{j=1}^N \omega_\alpha \phi_j^*(r) \phi_\kappa(r_\alpha) = \delta_{j\kappa} \quad (15)$$

De plus, si  $[TT^+]_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}$ , alors la matrice  $T$  représente une transformation unitaire et les fonctions  $\Gamma_\alpha(r)$  forment une base orthonormale de l'espace décrit par la coordonnée  $r$ . On montre que les  $\Gamma_\alpha(r)$  sont les fonctions propres de l'opérateur coordonnée  $r$ , de valeurs propres  $r_\alpha$ . On a ainsi réalisé une discrétisation de l'espace de la variable  $r$ .

La fonction d'onde, développée sur la base  $\{\Gamma_\alpha(r)\}_N$ , s'écrit:

$$\psi(r) = \sum_{\alpha=1}^N \psi_\alpha \Gamma_\alpha(r) \quad \text{avec} \quad \psi_\alpha = \sqrt{\omega_\alpha} \psi(r_\alpha) \quad (16)$$

Ceci définit la Représentation en Variables Discrètes ou DVR de la fonction d'onde, associée à la FBR. Les valeurs  $\psi_\alpha$ , obtenues en chaque point  $r_\alpha$ , sont les éléments du vecteur représentatif de la fonction d'onde dans la DVR, noté  $\psi^{\text{DVR}}$ . La

transformation  $T$  connecte la FBR et la DVR:  $\psi^{DVR} = T\psi^{FBR}$ , ou de manière équivalente:  $\psi^{FBR} = T^+\psi^{DVR}$ . Il est possible de travailler indifféremment dans l'une ou l'autre des représentations.

### B.1- b) Calcul de $H(r)\psi(r)$

Dans la FBR, la matrice représentative de l'opérateur d'énergie cinétique,  $H_0^{FBR}$ , est diagonale ( $H_0^{FBR}$  est équivalent à  $H_0^{CC}$  de l'équation (3) du § A.1.). De ce fait, l'évaluation de l'action de  $H_0$  sur la fonction d'onde est facile et peu coûteuse.

Au contraire, la matrice représentative du potentiel  $V$  n'est pas diagonale dans la FBR, et il est nécessaire d'évaluer ses éléments  $V_{j\kappa}^{FBR}$ . On peut appliquer la méthode variationnelle et calculer l'intégrale:

$$V_{j\kappa}^{FBR} = \int \phi_j^*(r)V(r)\phi_\kappa(r) dr \quad (17)$$

Mais, dans le cadre du formalisme FBR-DVR, on remplace cette intégrale par une sommation finie<sup>28,31</sup>:

$$V_{j\kappa}^{FBR} = \sum_{\alpha=1}^N \omega_\alpha \phi_j^*(r_\alpha)V(r_\alpha)\phi_\kappa(r_\alpha) \quad (18)$$

Cette expression s'écrit de façon équivalente sous la forme:

$$V^{FBR} = T^+V^{DVR}T \quad (19)$$

où  $V^{DVR}$  est la matrice représentative de  $V$  dans la DVR. Les éléments de  $V^{DVR}$  correspondent simplement aux valeurs du potentiel aux points  $\{r_\alpha\}_N$  de la quadrature, i.e.,  $V_{\alpha\beta}^{DVR} = V(r_\alpha)\delta_{\alpha\beta}$ .

En résumé, évaluer l'action du hamiltonien sur la fonction d'onde revient à calculer l'expression matricielle suivante<sup>28</sup>:

$$H^{FBR}\psi^{FBR} = (H_0^{FBR} + T^+V^{DVR}T)\psi^{FBR} \quad (20)$$

Deux méthodes sont possibles pour déterminer le terme d'énergie potentielle. Une première méthode consiste à calculer explicitement les éléments de la matrice de  $V$  dans la FBR, à l'aide de l'équation (18).<sup>4,32,33</sup> Il suffit ensuite de faire agir  $V^{FBR}$  sur  $\psi^{FBR}$ . Globalement, le coût numérique croît proportionnellement à  $N^2$ . La

deuxième méthode est l'approche pseudo-spectrale, qui consiste à effectuer l'opération  $(T^+ V^{DVR} T) \psi^{FBR}$  en trois étapes distinctes<sup>9,10</sup>:

1- on fait agir la transformation  $T$  sur la fonction d'onde  $\psi^{FBR}$  afin d'exprimer celle-ci dans la DVR,

2 - on applique l'opérateur diagonal  $V^{DVR}$  à la fonction d'onde,

3- on ramène la fonction d'onde résultante dans la FBR grâce à la transformation  $T^+$ .

Ainsi, on remplace une multiplication matricielle par deux transformations entre la FBR et la DVR. Ceci se révèle avantageux en présence d'un algorithme de transformée rapide, proportionnel à  $N \log N$  au lieu de  $N^2$ . D'autre part, dans un problème multidimensionnel, l'effort numérique ainsi que le stockage mémoire requis sont optimisés du fait que l'on travaille toujours avec des opérateurs diagonaux.

NB: L'action du hamiltonien sur la fonction d'onde peut être évaluée aussi bien dans la FBR, comme le montre l'expression (20), que dans la DVR où l'on dispose d'une expression équivalente:

$$H^{DVR} \psi^{DVR} = (T H_0^{FBR} T^+ + V^{DVR}) \psi^{DVR} \quad (21)$$

Cependant, en choisissant de travailler dans la FBR, on bénéficie des avantages qu'apportent un traitement asymptotique simplifié (voir § B.5.c.).

### B.1- c) Application à la diffusion atome/surface

Revenons à présent au problème à trois dimensions de la diffusion d'un atome sur une surface. La généralisation du formalisme FBR-DVR au cas à plusieurs dimensions ne présente pas de difficulté. La FBR globale est constituée d'un produit direct de FBR à une dimension, et il en est de même pour la DVR. La matrice de transformation est un produit de matrices de transformation à une dimension.

Dans l'espace des impulsions  $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ , l'opérateur d'énergie cinétique vaut:  $H_0(k_x, k_y, k_z) = \frac{\hbar^2}{2\mu} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$  et ses fonctions propres sont les ondes planes  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = e^{ik_x \cdot x} e^{ik_y \cdot y} e^{ik_z \cdot z}$ . A chaque degré de liberté translationnel, on associe une FBR à une dimension. Par exemple, pour la translation suivant  $x$ , on définit une base spectrale  $\{\phi_j^x\}_{n_x}$  formée de  $n_x$  fonctions de Fourier normalisées:

$$\phi_j^x(x) = \frac{e^{ik_{xj} \cdot x}}{\sqrt{a_x}}. \text{ On définit de façon équivalente une base spectrale } \{\phi_\kappa^y\}_{n_y} \text{ avec}$$

$$\phi_\kappa^y(y) = \frac{e^{ik_{y\kappa} \cdot y}}{\sqrt{a_y}} \text{ pour la translation suivant } y, \text{ et une base spectrale } \{\phi_l^z\}_{n_z} \text{ avec}$$

$$\phi_l^z(z) = \frac{e^{ik_{zl} \cdot z}}{\sqrt{L_z}} \text{ pour la translation suivant } z.$$

Dans la base spectrale à trois dimensions  $\{\phi_j^x, \phi_\kappa^y, \phi_l^z\}_{n_x, n_y, n_z}$ , l'opérateur d'énergie cinétique est diagonal et ses éléments sont:

$$H_0^{\text{FBR}}{}_{j\kappa l j' \kappa' l'} = \frac{\hbar^2}{2\mu} (k_{xj}^2 \delta_{jj'} + k_{y\kappa}^2 \delta_{\kappa\kappa'} + k_{zl}^2 \delta_{ll'}) \quad (22)$$

L'ensemble des valeurs discrètes  $\{k_{xj}, k_{y\kappa}, k_{zl}\}_{n_x, n_y, n_z}$  constitue une grille tridimensionnelle de l'espace des impulsions  $\vec{k}$ . Elle doit être choisie de telle sorte que l'énergie du système au cours de la collision soit correctement représentée.

La quadrature de Gauss adaptée au cas des fonctions de Fourier est équivalente à la règle trapézoïdale, c'est-à-dire que selon chaque direction, les points de quadrature sont régulièrement espacés et de poids identiques. La transformation qui fait passer de la FBR à la DVR est une transformation de Fourier à trois dimensions. La matrice de transformation  $T$  est égale au produit matriciel:  $F_x F_y F_z$ , où  $F_x$ ,  $F_y$  et  $F_z$  désignent respectivement les matrices de transformation de Fourier à une dimension selon  $x$ ,  $y$ , et  $z$  respectivement. Dans un repère  $(x, y, z)$  orthonormé, les transformations  $F_x$ ,  $F_y$  et  $F_z$  commutent, mais leur ordre retenu,  $T = F_x F_y F_z$ , permet d'appliquer un traitement asymptotique simplifié (voir § B.5.c.).

Le long de l'axe  $x$ , par exemple, les  $n_x$  points de la quadrature sont régulièrement répartis sur le segment de longueur  $a_x$  considéré, et le poids associé à chaque point est égal à  $\frac{a_x}{n_x}$ . D'après la formule (14), les éléments de la matrice de passage  $F_x^+$  sont<sup>29</sup>:

$$F_{xj\alpha}^+ = \frac{e^{-ik_{xj} \cdot x_\alpha}}{\sqrt{n_x}} \quad (23)$$

L'ensemble des points de quadrature, i.e.,  $\{x_\alpha, y_\beta, z_\gamma\}_{n_x, n_y, n_z}$ , représente une grille tridimensionnelle de l'espace des distances. On est donc amené à

travailler avec deux grilles de points: une grille dans l'espace des impulsions associée à la FBR, et une grille dans l'espace des coordonnées associée à la DVR. Ces deux grilles ne sont pas indépendantes, mais elles sont reliées par une transformation de Fourier. Dans la DVR, la matrice représentative du potentiel d'interaction  $V$  du système est diagonale (voir § B.1.b.), et ses éléments s'écrivent:

$$V_{\alpha\beta\gamma\alpha'\beta'\gamma'}^{DVR} = V(x_\alpha, y_\beta, z_\gamma) \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\beta\beta'} \delta_{\gamma\gamma'} \quad (24)$$

Dans le cadre du formalisme FBR-DVR appliqué à la diffusion, l'équation (20) devient:

$$H^{FBR} \psi^{FBR} = (H_0^{FBR} + F_z^+ F_y^+ F_x^+ V^{DVR} F_x F_y F_z) \psi^{FBR} \quad (25)$$

Soit  $N = n_x n_y n_z$  le nombre total de points de grille, le calcul de l'action du hamiltonien sur la fonction d'onde se résume donc à:

- 2 opérations de multiplication vecteur-vecteur pour évaluer  $H_0^{FBR} \psi^{FBR}$  et  $V^{DVR} \psi^{DVR}$ , soit  $2N$  multiplications;

- 6 transformations de Fourier à une dimension pour faire passer la fonction d'onde de la FBR vers la DVR et vice versa, ce qui constitue l'essentiel de l'effort numérique. Grâce à l'utilisation de l'algorithme de transformée de Fourier rapide ou FFT (Fast Fourier Transform), on obtient un coût numérique qui varie comme  $N \log N$ .

## B.2. Choix de la grille des impulsions et de la grille des coordonnées

La grille de points dans l'espace des impulsions, et celle dans l'espace des coordonnées, doivent être adaptées au problème physique traité. Comme on l'a vu au paragraphe précédent, les deux grilles ne sont pas indépendantes: choisir l'une revient à choisir l'autre.

On désigne par  $\Delta k_x$ ,  $\Delta k_y$  et  $\Delta k_z$  les espacements de la grille des impulsions respectivement selon  $k_x$ ,  $k_y$  et  $k_z$ . Les points  $\{k_{x_j}, k_{y_\kappa}, k_{z_l}\}_{n_x, n_y, n_z}$  utilisés dans le calcul de diffusion sont définis de la façon suivante:

$$\left| \begin{array}{l} k_{x_j} = (j - \frac{n_x}{2} - 1)\Delta k_x, \quad \Delta k_x = \frac{2\pi}{a_x}, \quad j = 1, \dots, n_x \\ k_{y_\kappa} = (\kappa - \frac{n_y}{2} - 1)\Delta k_y, \quad \Delta k_y = \frac{2\pi}{a_y}, \quad \kappa = 1, \dots, n_y \\ k_{z_l} = (l - \frac{n_z}{2} - 1)\Delta k_z, \quad \Delta k_z = \frac{2\pi}{L_z}, \quad l = 1, \dots, n_z \end{array} \right. \quad (26)$$

Les points  $\{k_{x_j}, k_{y_k}\}_{n_x, n_y}$  de la grille correspondent aux vecteurs  $\vec{G}_{mn}$  du réseau réciproque de la surface cristalline. Si on choisit  $\vec{K}_i$ , le vecteur d'onde initial parallèle à la surface, comme un vecteur du réseau réciproque, c'est-à-dire:

$$\vec{K}_i = \left( m_0 \frac{2\pi}{a_x}, n_0 \frac{2\pi}{a_y} \right) \quad (27)$$

alors  $\{k_{x_j}, k_{y_k}\}_{n_x, n_y}$  coïncident avec les canaux de diffraction  $(m, n)$ . Autrement dit, les fonctions propres  $\{\phi_j^x\}_{n_x}$  et  $\{\phi_k^y\}_{n_y}$  de la base spectrale représentent les états de diffraction  $|m\rangle$  et  $|n\rangle$  de la particule, qui s'écrivent:

$$|m\rangle = \frac{e^{i[(m_0+m)\frac{2\pi}{a_x}]}}{\sqrt{a_x}} \quad \text{et} \quad |n\rangle = \frac{e^{i[(n_0+n)\frac{2\pi}{a_y}]}}{\sqrt{a_y}} \quad (28)$$

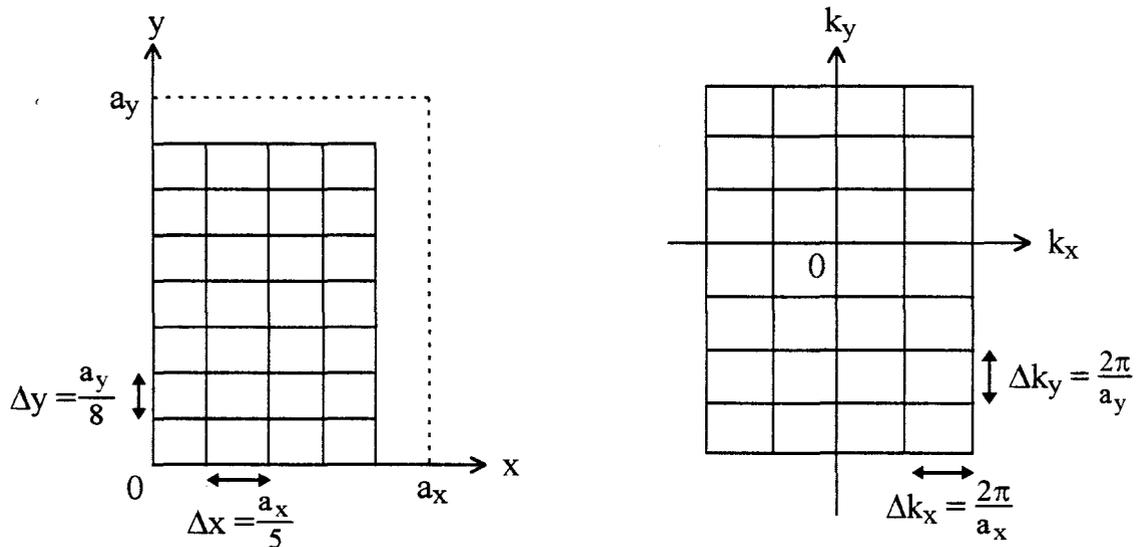
Le nombre de canaux  $(m, n)$  inclus dans le calcul est fixé par  $n_x$  et  $n_y$ . Tous les états de diffraction couplés au cours de la diffusion doivent être pris en compte. Le problème n'est pas énergétiquement quantifié dans la direction  $z$  comme il l'est pour les directions  $x$  et  $y$ . L'espacement  $\Delta k_z$  de la grille selon  $k_z$  doit être suffisamment petit, et le nombre de points  $n_z$  doit être suffisamment grand, pour assurer la convergence du calcul.

La grille ainsi définie dans l'espace des impulsions est associée par transformation de Fourier à une grille spatiale régulière, d'espacements  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  et  $\Delta z$  respectivement selon les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Les points  $\{x_\alpha, y_\beta, z_\gamma\}_{n_x, n_y, n_z}$  constituant cette grille sont les suivants:

$$\left\{ \begin{array}{l} x_\alpha = (\alpha - 1)\Delta x, \quad \Delta x = \frac{a_x}{n_x}, \quad \alpha = 1, \dots, n_x \\ y_\beta = (\beta - 1)\Delta y, \quad \Delta y = \frac{a_y}{n_y}, \quad \beta = 1, \dots, n_y \\ z_\gamma = z_1 + (\gamma - 1)\Delta z, \quad \Delta z = \frac{L_z}{n_z}, \quad \gamma = 1, \dots, n_z \end{array} \right. \quad (29)$$

Dans le plan  $(x, y)$ , la grille a les dimensions de la maille élémentaire de la surface. Selon l'axe  $z$ , la grille a une longueur  $L_z$ , à partir du premier point  $z_1$ . Les paramètres  $L_z$  et  $z_1$  doivent être choisis de telle sorte que la grille englobe la zone d'interaction du potentiel  $V(\vec{r})$ , plus une portion de zone asymptotique. Un

exemple de grille spatiale, avec la grille réciproque associée, est représentée dans la figure ci-dessous, dans le plan  $(x, y)$ , avec  $n_x = 5$  et  $n_y = 8$ .



**Figure 1:** Exemple de grille à deux dimensions, dans l'espace des coordonnées (à gauche) et dans l'espace des impulsions (à droite).

La densité de la grille spatiale est directement liée à l'énergie maximale prise en compte dans le calcul, selon chaque direction respectivement.<sup>26,27</sup> Selon  $z$ , par exemple, l'impulsion maximale représentée est:  $k_{z_{\max}} = \frac{2\pi}{L_z} \times \frac{n_z}{2} = \frac{\pi}{\Delta z}$ . En pratique, l'espacement  $\Delta z$  a une limite supérieure dans le calcul, au-delà de laquelle les résultats divergent rapidement car tous les transferts d'impulsion selon  $z$  ne sont pas correctement pris en compte.

A présent que nous avons vu comment sont traitées les coordonnées de translation dans le calcul de diffusion, nous allons nous intéresser à la coordonnée temporelle. Il s'agit de décrire l'évolution de la fonction d'onde en fonction du temps.

### B.3. Propagation de la fonction d'onde

La solution générale de l'équation de Schrödinger dépendante du temps est:

$$\psi(\vec{r}, \Delta t) = e^{\frac{-iH\Delta t}{\hbar}} \psi(\vec{r}, 0) \quad (30)$$

Le principe méthodologique consiste à définir la fonction d'onde initiale  $\psi(\vec{r},0)$  de l'atome d'hélium et à faire agir sur elle l'opérateur d'évolution  $U(\Delta t) = e^{\frac{-iH\Delta t}{\hbar}}$ ,  $\Delta t$  étant le temps total de la collision. Autrement dit, on fait propager une fonction d'onde  $\psi(\vec{r}, t)$  depuis la zone asymptotique du potentiel d'interaction à  $t = 0$ , jusqu'à son retour dans la zone d'interaction à  $t = \Delta t$ . De la fonction d'onde finale  $\psi(\vec{r}, \Delta t)$ , on tire les probabilités de transition  $P_{mn}$  dans chaque canal de diffraction  $(m, n)$ .

### B.3- a) choix de la fonction d'onde initiale

La fonction d'onde au temps  $t$ ,  $\psi(\vec{r}, t)$ , a la même forme que l'expression (6) donnée au paragraphe A.2., à condition de considérer des fonctions  $\chi_{mn}$  qui dépendent du temps, soit:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}, t) &= \sum_{mn} \chi_{mn}(z, t) \frac{e^{i[(m_0+m)\frac{2\pi}{a_x}]x}}{\sqrt{a_x}} \frac{e^{i[(n_0+n)\frac{2\pi}{a_y}]y}}{\sqrt{a_y}} \\ &= \sum_{mn} \chi_{mn}(z, t) |mn\rangle \end{aligned} \quad (31)$$

$\chi_{mn}(z, t)$  représente la projection de la fonction d'onde sur l'état de diffraction  $|mn\rangle$ , à l'instant  $t$ . A la fonction  $\chi_{mn}(z, t)$  est associée par transformée de Fourier une fonction  $A_{mn}(k_z, t)$ , qui correspond à la distribution des impulsions selon  $k_z$ , pour le canal de diffraction  $|mn\rangle$ , à l'instant  $t$ . Initialement, seul l'état  $|mn\rangle = |00\rangle$  est peuplé et il reste donc à définir  $A_{00}(k_z, 0)$  ou, de façon équivalente  $\chi_{00}(z, 0)$ . La pratique courante est d'utiliser un paquet d'ondes gaussien de largeur finie selon  $k_z$  et selon  $z$ , si bien que l'évolution des deux distributions peut être contrôlée facilement au cours du calcul de collision<sup>9</sup>. On définit donc:

$$\chi_{00}(z, 0) = \frac{e^{-[(\frac{z-z_0}{2\sigma})^2 + ik_{z_0} \cdot z]}}{(2\pi\sigma^2)^{1/4}} \quad (32)$$

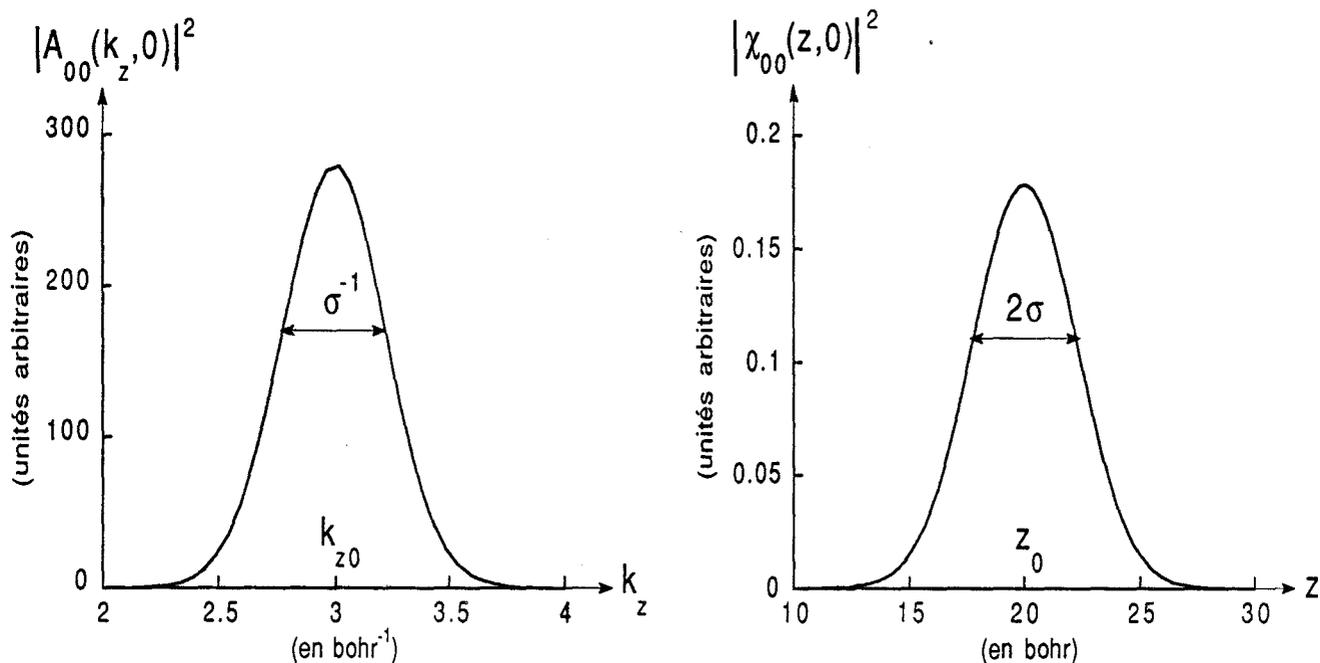
Les paramètres  $z_0$  et  $\sigma$  désignent, respectivement, la position moyenne et la demi-largeur (déviatoin standard) de  $\chi_{00}(z, 0)$ . La valeur de  $z_0$  fixe le positionnement de la fonction d'onde initiale dans la zone asymptotique du potentiel d'interaction  $V(\vec{r})$ .  $k_{z_0}$  représente le vecteur d'onde moyen de la distribution initiale selon  $k_z$ ; par

convention,  $k_{z_0}$  a une valeur algébrique négative. Dans la figure 2, une distribution gaussienne  $|A_{00}(k_z, 0)|^2$  est représentée, ainsi que la distribution réciproque  $|\chi_{00}(z, 0)|^2$ . L'étalement du paquet d'ondes dans l'espace des impulsions est inversement proportionnel à l'étalement du paquet d'ondes dans l'espace des coordonnées.

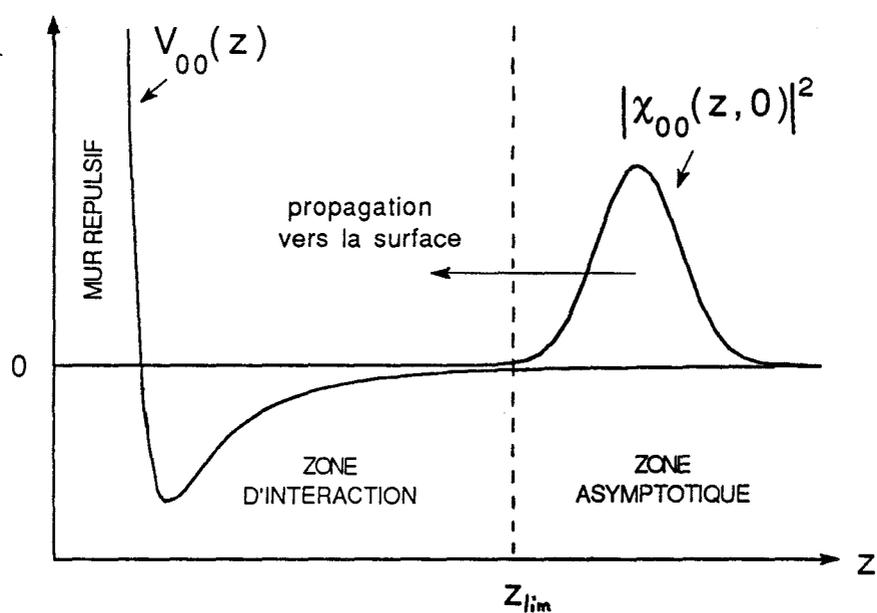
Il faut noter que, contrairement à la méthode Close-Coupling, on travaille avec tout un domaine d'énergie de collision  $E = \frac{\hbar^2}{2\mu} (\vec{K}_i + \vec{k}_z)^2$ , où  $k_z$  correspond au domaine d'amplitude non négligeable de  $A_{00}(k_z, 0)$ . Ceci constitue un point fort de la méthode des paquets d'ondes dépendante du temps, car à partir du même calcul, on peut extraire plusieurs résultats correspondant à des conditions initiales de diffusion différentes.

Une fois les conditions initiales définies, il reste à faire agir l'opérateur d'évolution  $U(\Delta t)$  sur  $\psi(\vec{r}, 0)$ . La figure 3 schématise la situation du paquet d'ondes initial au début de la propagation en direction de la surface. Lorsque la fonction d'onde pénètre dans la zone d'interaction, définie par  $z < z_{lim}$ , l'ondulation du potentiel d'interaction a pour effet de coupler les états de diffraction. Le temps de collision  $\Delta t$  doit être suffisamment long pour que l'ensemble de la fonction d'onde finale  $\psi(\vec{r}, \Delta t)$  se trouve dans la zone asymptotique après diffusion par la surface. Lorsque la zone asymptotique est atteinte, les états de diffraction ne sont plus couplés entre eux et les distributions selon  $k_z$  pour chaque état de diffraction  $|mn\rangle$ , i.e.,  $A_{mn}(k_z, \Delta t)$ , sont stables. A partir des distributions  $A_{mn}(k_z, \Delta t)$  finales on déduit les probabilités de transition  $P_{mn}$ .

Il est important que la grille de l'espace des coordonnées soit capable de contenir l'ensemble de la fonction d'onde  $\psi(\vec{r}, t)$  au cours de la diffusion.<sup>34</sup> A cause du caractère périodique de la transformation de Fourier utilisée dans le calcul, on a:  $\psi(x, y, z_1, t) = \psi(x, y, L_z, t)$ . Si l'interaction n'est pas assez répulsive en  $z = z_1$ , la fonction d'onde "perce" le mur de potentiel de la surface et réapparaît en fin de grille. De même, si la grille n'est pas assez étendue suivant  $z$ , la fonction d'onde diffusée atteint son extrémité  $z = L_z$  et se trouve réfléchi artificiellement vers la région  $z < L_z$ . Pour éviter des erreurs numériques, le point de départ  $z_1$  et la longueur  $L_z$  de la grille doivent être choisis de telle façon que  $\psi(\vec{r}, t)$  soit négligeable aux extrémités de la grille au cours de la propagation, c'est-à-dire:  $\psi(x, y, z_1, t) = \psi(x, y, L_z, t) = 0$ .



**Figure 2:** Exemple de fonction d'onde initiale. Le paquet d'ondes initial dans l'espace des impulsions,  $|A_{00}(k_z, 0)|^2$ , est centré en  $k_{z0}$  et a une largeur égale à  $\frac{1}{\sigma}$ . Le paquet d'ondes dans l'espace des distances,  $|\chi_{00}(z, 0)|^2$ , est centré en  $z_0$  et a une largeur égale à  $2\sigma$ .



**Figure 3:** Situation du paquet d'ondes initial dans l'espace des distances, au début de la propagation.

### B.3- b) Algorithmes de propagation

Pour faire évoluer la fonction d'onde temporellement, on dispose d'une variété d'algorithmes différents.<sup>21,25,34-37</sup> Ils peuvent être classés en deux familles: les propagateurs à petits pas de temps et les propagateurs globaux.

Dans le cas des propagateurs à petits pas de temps, la fonction d'onde est propagée de proche en proche avec un petit pas de temps  $dt$ . Dans ce but, on effectue un développement limité de l'opérateur d'évolution  $U(t)$  en fonction de  $dt$ . Le propagateur est d'autant plus précis que l'ordre auquel on se limite est élevé. Parmi les propagateurs qui relèvent de cette stratégie, le plus simple est celui qui utilise un développement de Taylor au 2<sup>nd</sup> ordre, appelé propagateur SOD (Second Order Differencing scheme).<sup>25,37</sup> Le principe de ce propagateur est détaillé dans l'annexe B. Ce type d'algorithme peut être utile pour traiter le cas d'un potentiel dynamique  $V(\vec{r}, t)$  (par exemple lorsque l'on veut étudier une surface vibrante).<sup>15,16,38-40</sup> Pour cela, la fonction d'onde est propagée en considérant que le hamiltonien dépendant du temps ne varie pas sur un petit laps de temps  $dt$ .

Les propagateurs à petits pas de temps ont l'inconvénient de cumuler l'erreur de propagation commise à chaque pas de temps. Aussi, lorsque l'on a affaire à un potentiel statique, on fait appel en règle générale à un propagateur global plus efficace. Dans ce type d'algorithme, l'opérateur d'évolution  $U(t)$  est développé en série polynomiale en fonction d'un intervalle de temps  $\Delta t$  quelconque. La propagation temporelle de la fonction d'onde peut se faire globalement, c'est-à-dire en une seule étape.

Dans nos calculs, nous employons un propagateur global: le propagateur de Chebychev. L'idée consiste à développer l'opérateur d'évolution en série de polynômes orthogonaux de Chebychev, notés  $T_n(x)$ ,  $x \in [-1, 1]$ . L'emploi de ces polynômes oblige à renormaliser le hamiltonien du système, afin que son domaine spectral coïncide avec le domaine de définition des  $T_n$ . Ainsi, on définit un hamiltonien renormalisé:

$$H_{\text{norm}} = \frac{2}{\Delta\lambda} \left[ H - \frac{\lambda_{\text{max}} + \lambda_{\text{min}}}{2} I \right] \quad (33)$$

où  $\lambda_{\text{max}}$  et  $\lambda_{\text{min}}$  représentent respectivement la plus grande et la plus petite des valeurs propres de  $H$ , et  $\Delta\lambda = (\lambda_{\text{max}} - \lambda_{\text{min}})$ . L'équation (30) devient :

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{-i\frac{\Delta t}{2\hbar}(\lambda_{\text{max}} + \lambda_{\text{min}})} \times e^{-i\frac{\Delta\lambda\Delta t}{2\hbar}H_{\text{norm}}} \times \psi(\vec{r}, 0) \quad (34)$$

Le premier terme de la partie droite de cette expression est un terme de phase qui provient de la renormalisation de  $H$ . Le deuxième terme est développé en série de polynômes de Chebychev:

$$e^{-i\frac{\Delta\lambda\Delta t}{2\hbar}H_{\text{norm}}} = \sum_{n=0}^{n_{\text{cheb}}} b_n(\zeta) T_n(H_{\text{norm}}) \quad (35)$$

où  $\zeta = \frac{\Delta\lambda\Delta t}{2\hbar}$ . Les coefficients  $b_n$  du développement peuvent être évalués grâce à la relation d'orthonormalité des polynômes  $T_n$ . On obtient :

$$b_n(\zeta) = i^n (2 - \delta_{n0}) J_n(\zeta) \quad (36)$$

où les  $J_n$  sont les fonctions de Bessel de première espèce. Le terme  $J_n(\zeta)$  a la propriété de décroître exponentiellement pour  $n > \zeta$ , si bien que le développement (35) converge exponentiellement pour  $n > \zeta$ . En pratique, il suffit de choisir  $n_{\text{cheb}}+1$  (c'est-à-dire le nombre total de termes de développement) un peu supérieur à  $\zeta$  pour rendre l'erreur d'approximation du développement inférieure à la précision de l'ordinateur. Ainsi, grâce à l'utilisation des polynômes de Chebychev, l'erreur de propagation est rendue inférieure à la précision machine et, lorsque  $\frac{\Delta\lambda\Delta t}{2\hbar} \gg 1$ , le coût numérique varie linéairement avec le temps de collision  $\Delta t$  et le domaine spectral  $\Delta\lambda$  du hamiltonien.<sup>22,26</sup>

L'algorithme de propagation, explicité par les équations (34) et (35), implique le calcul des fonctions  $\varphi_n(\vec{r}) = T_n(H_{\text{norm}}).\psi(\vec{r},0)$ ; ( $n = 0, \dots, n_{\text{cheb}}$ ). Ces termes  $\varphi_n(\vec{r})$  sont des contributions à la fonction d'onde finale qui peuvent être considérées comme des fonctions d'ondes partielles, possédant les mêmes propriétés de périodicité que  $\psi(\vec{r},0)$  ou  $\psi(\vec{r}, \Delta t)$ . Les fonctions  $\varphi_n(\vec{r})$  sont évaluées grâce à la relation de récurrence qui lie les polynômes de Chebychev entre eux :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi_0(\vec{r}) = \psi(\vec{r},0) \\ \varphi_1(\vec{r}) = i H_{\text{norm}} \varphi_0(\vec{r}) \\ \vdots \\ \varphi_n(\vec{r}) = 2i H_{\text{norm}} \varphi_{n-1}(\vec{r}) - \varphi_{n-2}(\vec{r}) \end{array} \right. \quad (37)$$

La propagation de la fonction d'onde implique donc l'évaluation successive de l'action du hamiltonien  $H$  sur une fonction d'onde  $\varphi_n(\vec{r})$ . L'ensemble de la procédure requiert  $n_{\text{cheb}}$  opérations du type  $H(\vec{r})\varphi_n(\vec{r})$ .

#### B.4. Analyse finale

Une fois la propagation effectuée, la fonction d'onde finale  $\psi(\vec{r}, \Delta t)$  se présente comme une somme de  $n_x n_y$  paquets d'ondes  $\chi_{mn}(z, \Delta t)$  (voir équation (31) du § B.3.a.). En pratique, si l'on propage la fonction d'onde dans la FBR, on obtient une distribution  $A_{mn}(k_z, \Delta t)$  pour chaque canal de diffraction  $(m, n)$  introduit dans le calcul. En appliquant le formalisme de la matrice de diffusion  $S$ , on en extrait les probabilités de transition  $P_{mn}$ , à une énergie de collision  $E$  donnée.<sup>18,22,41</sup> Pour cela, on interpole  $A_{mn}(k_z, \Delta t)$  sur la grille en  $k_z^E$  correspondant à l'énergie  $E$  pour chaque canal  $(m, n)$ . La loi de conservation de l'énergie impose:

$$k_z^E = \left\{ \frac{2mE}{\hbar^2} - [(m_0 + m) \frac{2\pi}{a_x} x]^2 - [(n_0 + n) \frac{2\pi}{a_y} y]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (38)$$

La matrice  $S$  s'obtient par la relation:

$$S_{mn,00}^E = \sqrt{\frac{|k_{i_z}|}{k_z^E}} e^{i \frac{E \Delta t}{\hbar}} \frac{A_{mn}(k_z^E, \Delta t)}{A_{00}(k_{i_z}, 0)} \quad (39)$$

La valeur  $A_{00}(k_{i_z}, 0)$ , qui correspond à l'amplitude de la distribution initiale des impulsions en  $k_z = k_{i_z}$ , est un facteur de normalisation. La probabilité de transition dans le canal de diffraction  $(m, n)$  pour une énergie de collision  $E$  est:

$$P_{mn}^E = |S_{mn,00}^E|^2 \quad (40)$$

#### B.5. Coût numérique

Le temps de calcul total,  $t_{\text{CPU}}$ , est essentiellement le produit de  $t_H$ , le temps de calcul requis pour évaluer le hamiltonien, et de  $n_{\text{cheb}}$ , le nombre d'évaluations du hamiltonien nécessaires pour faire converger le développement de Chebychev du propagateur:  $t_{\text{CPU}} = n_{\text{cheb}} t_H$ .

D'après le paragraphe B.3.b., lorsque  $\frac{\Delta\lambda\Delta t}{2\hbar} \gg 1$ ,  $n_{\text{cheb}}$  varie linéairement avec le temps de propagation  $\Delta t$ , ainsi qu'avec la taille du domaine spectral  $\Delta\lambda$  du hamiltonien du système. C'est pourquoi le domaine spectral pris en compte dans le calcul doit être optimisé de façon à coïncider au mieux avec le domaine spectral du hamiltonien.<sup>27,31</sup>

L'énergie cinétique maximale représentée sur la grille des impulsions est  $E_{\text{max}} = \frac{\hbar^2}{2\mu} [(\frac{\pi}{\Delta x})^2 + (\frac{\pi}{\Delta y})^2 + (\frac{\pi}{\Delta z})^2]$ , et l'énergie cinétique minimale est  $E_{\text{min}} = 0$ . L'énergie potentielle a pour valeur maximale  $V_{\text{max}}$  en un des points du mur répulsif, et a pour valeur minimale  $V_{\text{min}}$  négative dans la zone la plus attractive de l'interaction. On aura donc:

$$\left| \begin{array}{l} \lambda_{\text{min}} = V_{\text{min}} \\ \lambda_{\text{max}} = E_{\text{max}} + V_{\text{max}} \end{array} \right. \quad (41)$$

Optimiser le domaine spectral du calcul revient donc à minimiser  $E_{\text{max}}$  et  $V_{\text{max}}$ . En pratique,  $n_{\text{cheb}}$  est de l'ordre de quelques centaines à quelques milliers pour un calcul de diffusion complet.

Afin de réduire le coût du calcul, il faut également optimiser l'effort numérique associé à une évaluation du hamiltonien. Rappelons que  $t_H$  est environ le temps requis pour effectuer 2 transformations de Fourier 3D rapides avec  $N = n_x n_y n_z$  points (voir § B.1.c.). De ce fait, il est important de travailler avec le nombre de points de grille strictement nécessaire.<sup>42</sup> Par ailleurs, il est possible d'alléger encore les calculs grâce à un traitement spécifique de la région asymptotique de l'interaction.<sup>31</sup>

Dans le paragraphe ci-après, nous présentons les diverses techniques que nous utilisons dans le but de minimiser le coût numérique du calcul de diffusion.

## B.6. Réduction du coût numérique

### B.6- a) Réduction du domaine spectral

On peut réduire beaucoup le domaine spectral du calcul en remarquant que l'énergie maximale prise en compte dans le problème, c'est-à-dire,  $E_{\text{max}} = \frac{\hbar^2}{2\mu} [(\frac{\pi}{\Delta x})^2 + (\frac{\pi}{\Delta y})^2 + (\frac{\pi}{\Delta z})^2]$ , est toujours supérieure à l'énergie maximale possible de la particule au cours de la diffusion. En effet, les valeurs  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  et  $\Delta z$

de la grille sont ajustées de façon à traiter l'ensemble des transferts énergétiques possibles selon  $x$ ,  $y$  et  $z$ , tout en tenant compte de l'effet d'accélération de l'interaction attractive. Mais, en général, l'énergie maximale représentée selon  $z$ ,  $E_{z_{\max}} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\pi}{\Delta z}\right)^2$ , correspond à l'énergie maximale de l'atome qui diffuse. Ainsi, il est bon d'imposer  $E_{z_{\max}}$  comme limite supérieure de l'opérateur d'énergie cinétique. De même,  $E_{z_{\max}}$  peut être utilisée comme valeur de coupure du potentiel d'interaction, c'est-à-dire:  $V_{\max} = E_{z_{\max}}$ . Alors, le domaine spectral considéré dans le calcul de propagation correspond au domaine spectral du hamiltonien du système et le coût numérique est minimal.<sup>31</sup>

#### B.6- b) Réduction de la taille de la grille

Le coût numérique du calcul de diffusion peut être réduit également de façon importante lorsque le problème présente certaines particularités de symétrie.<sup>42</sup>

A priori, le nombre de points de grille dans le plan parallèle à la surface est égal à  $n_x n_y$  (voir figure 4(a)). Supposons que le potentiel d'interaction soit symétrique par rapport au plan  $x = 0$ , i.e.,  $V(x, y, z) = V(-x, y, z)$ , et que le faisceau incident des atomes d'hélium soit perpendiculaire à l'axe  $x$ , i.e.,  $k_{i_x} = 0$ , alors la fonction d'onde vérifie la relation de symétrie:

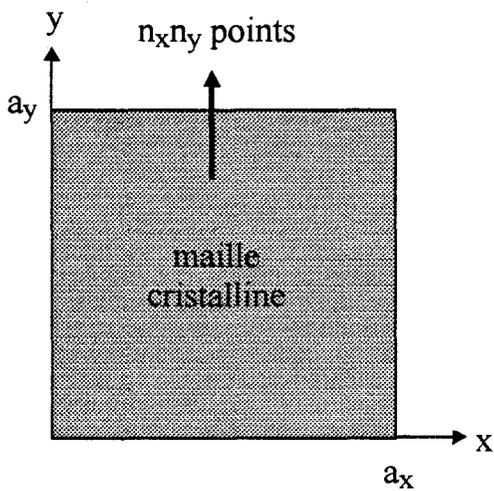
$$\psi(-x, y, z) = \psi(x, y, z) \quad (42)$$

Dans l'espace des impulsions on peut écrire de façon équivalente:

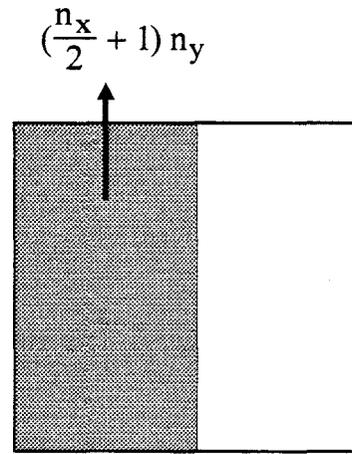
$$\psi(k_x, k_y, k_z) = \psi(-k_x, k_y, k_z) \quad (43)$$

Concrètement, après diffusion, les canaux de diffraction  $(m, n)$  et  $(\bar{m}, n)$  sont également peuplés:  $P_{mn} = P_{\bar{m}n}$  (on note:  $\bar{m} = -m$ ). Il suffit donc de calculer les probabilités de transition  $P_{mn}$  avec  $m \geq 0$ , les autres sont obtenues par de simples considérations de symétrie.

En pratique, dans le formalisme des paquets d'ondes dépendant du temps, le paquet d'ondes initial n'est propagé que pour les canaux  $(m, n)$  avec  $m \geq 0$ . Ceci revient à ne considérer que les  $\left(\frac{n_x}{2} + 1\right)$  premiers points de la grille suivant l'axe  $x$  (voir figure 4(b)). En conséquence, on travaille avec une grille réduite de moitié environ, ce qui a pour effet de réduire de moitié environ l'effort numérique associé aux transformations de Fourier selon chaque direction. Pour la transformation

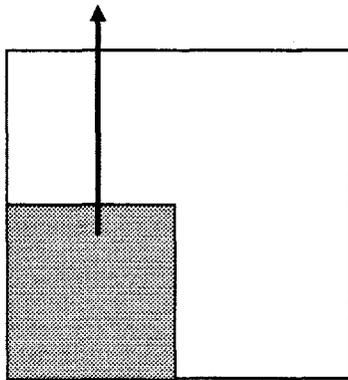


(a) aucune symétrie



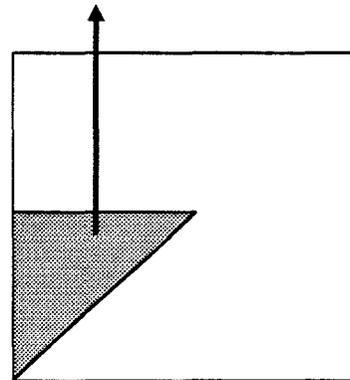
(b) symétrie selon x  
 $k_{i_x} = 0$

$$\left(\frac{n_x}{2} + 1\right)\left(\frac{n_y}{2} + 1\right) \approx \frac{n_x n_y}{4}$$



(c) symétrie selon x  
symétrie selon y  
incidence normale

$$\frac{\left(\frac{n_x}{2} + 1\right)\left(\frac{n_y}{2} + 2\right)}{2} \approx \frac{n_x^2}{8}$$



(d) symétrie selon x  
symétrie selon y  
symétrie par rapport à  $y=x$   
incidence normale

**Figure 4:** Réduction de la grille de points dans le plan parallèle à la surface, en fonction des propriétés de symétrie du problème de diffusion.

suivant  $x$ , cette réduction n'est possible que grâce à l'emploi de l'algorithme FCT (Fast Cosine Transform) en remplacement de l'algorithme FFT.

Lorsque le problème de diffusion possède en plus des propriétés de symétrie suivant  $y$ , i.e.,  $\psi(x, -y, z) = \psi(x, y, z)$ , alors l'effort numérique associé aux transformations de Fourier suivant chaque direction est réduit environ par un facteur quatre. En effet, le nombre de points utiles se réduit à:  $(\frac{n_x}{2}+1)(\frac{n_y}{2}+1)$  (voir figure 4(c)). Cette situation correspond à une incidence normale à la surface pour le jet d'hélium. Une telle géométrie de diffusion n'est jamais utilisée par les expérimentateurs, mais elle a un intérêt théorique, qui est de permettre une première approche numérique aisée de la collision.

Une propriété de symétrie supplémentaire de la maille cristalline permet de réduire encore le coût numérique selon l'axe  $z$ . Il s'agit du cas assez fréquent où les directions  $x$  et  $y$  sont équivalentes. Alors, dans l'hypothèse d'incidence normale, la fonction d'onde vérifie les relations suivantes:

$$\psi(-x, y, z) = \psi(x, -y, z) = \psi(y, x, z) = \psi(x, y, z) \quad (44)$$

Seul environ un huitième des points est nécessaire pour effectuer la FFT selon  $z$  (voir figure 4(d)). Selon  $x$  et  $y$ , la taille de la grille ne peut pas être réduite par ce facteur 2 additionnel, car l'algorithme FCT nécessite de travailler avec la moitié des points selon chacune des directions. Le gain de temps de calcul et de stockage reste néanmoins important, en particulier, en conjonction avec le traitement asymptotique simplifié.

#### B.6- c) Traitement asymptotique simplifié

Dans le cadre de l'approche pseudo-spectrale, on peut effectuer un traitement simplifié de l'évaluation de l'énergie potentielle dans la région asymptotique. Ceci n'est possible que lorsque l'on travaille dans la FBR comme représentation première<sup>31</sup>, c'est-à-dire, lorsque l'on utilise la relation:

$$H^{\text{FBR}} \psi^{\text{FBR}} = (H_0^{\text{FBR}} + T^+ V^{\text{DVR}} T) \psi^{\text{FBR}} \quad (45)$$

Rappelons que dans la FBR, l'évaluation du terme d'énergie cinétique est directe et ne nécessite aucune opération de transformation, mais ce n'est pas le cas pour l'évaluation du terme d'énergie potentielle. En effet, le calcul de  $V(\vec{r})\psi(\vec{r})$  oblige à réaliser des transformations de Fourier à trois dimensions selon la formule:

$$(T^+V^{DVR}T)\psi^{FBR} = F_z^+F_y^+F_x^+V^{DVR}F_xF_yF_z\psi^{FBR} \quad (46)$$

Dans la zone asymptotique (à partir de  $z = z_{lim}$ ), l'ondulation du potentiel  $V(\vec{r})$  est négligeable par définition. Autrement dit, le potentiel ne couple pas les états de diffraction asymptotiques, et la matrice représentative de  $V$  dans la FBR de diffraction est diagonale pour  $z \geq z_{lim}$ . En conséquence, il est possible d'effectuer le calcul de l'équation (46) de façon simple pour  $z \geq z_{lim}$ .

Le traitement asymptotique simplifié conduit à opérer tout d'abord une transformation de Fourier selon  $z$  sur la fonction d'onde:

$$\tilde{\psi}(k_x, k_y, z) = F_z\psi^{FBR} \quad (47)$$

La fonction d'onde obtenue est décrite dans une représentation mixte FBR-DVR qui permet de considérer indépendamment la zone d'interaction  $z_\gamma < z_{lim}$  et la zone asymptotique  $z_\gamma \geq z_{lim}$ . L'étape suivante consiste à calculer l'action de l'opérateur d'énergie potentielle sur la fonction d'onde  $\tilde{\psi}(k_x, k_y, z)$ , pour chacune de ces deux zones.

Pour  $z_\gamma < z_{lim}$ , on utilise la procédure normale, i.e., la formule (46) qui devient :

$$F_y^+F_x^+V(x, y, z < z_{lim})F_xF_y\tilde{\psi}(k_x, k_y, z) \quad (48)$$

Pour  $z_\gamma \geq z_{lim}$ , le calcul se réduit à :

$$V_{mn,mn}(z_\gamma \geq z_{lim})\tilde{\psi}(k_x, k_y, z) \quad (49)$$

Les éléments matriciels  $V_{mn,mn}(z_\gamma \geq z_{lim})$  peuvent être évalués une fois pour toute, avant le début de la propagation, avec la formule:

$$V_{mn,mn}(z_\gamma \geq z_{lim}) = [F_y^+F_x^+V^{DVR}(z_\gamma \geq z_{lim})F_xF_y]_{mn,mn} \quad (50)$$

Dans une dernière étape, la fonction d'onde finale (obtenue en "recollant" les deux contributions correspondant à  $z < z_{lim}$  et à  $z_\gamma \geq z_{lim}$ ) subit une transformation de Fourier inverze,  $F_z^+$ . Ainsi, on se replace dans la FBR pour tous les degrés de liberté de la particule. Ce traitement simplifié démontre la souplesse d'utilisation du formalisme FBR-DVR et de l'approche pseudo-spectrale.

## C. RESUME

On considère la collision élastique d'un atome d'hélium de faible énergie (longueur d'onde de De Broglie  $\lambda_{\text{He}} = 1\text{\AA}$ ) avec une surface. Pour le calcul des intensités de diffusion, on a recours à deux approches quantiques différentes: la méthode Close-Coupling et la méthode des paquets d'ondes dépendante du temps.

La méthode Close-Coupling est employée lorsque le nombre  $N$  de canaux de diffraction du problème de diffusion n'est pas trop important. Le principe est de développer la fonction d'onde indépendante du temps sur la base des états de diffraction. Les éléments de couplage du potentiel d'interaction dans cette base sont calculés par une approche variationnelle. L'équation de Schrödinger indépendante du temps conduit alors à un système de  $N$  équations couplées à résoudre, ce qui implique un effort numérique proportionnel à  $N^3$ .

La méthode des paquets d'ondes quantiques a été développée plus récemment. Contrairement à la méthode Close-Coupling, son point de départ est l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Le calcul consiste à définir une fonction d'onde initiale (habituellement un paquet d'ondes gaussien) et à la propager temporellement sur une grille de points tridimensionnelle. Pour cela, on a avantage à utiliser un algorithme de propagation global très efficace: le propagateur de Chebychev. Le calcul de propagation nécessite des évaluations répétitives de l'action du hamiltonien sur la fonction d'onde. Ces évaluations sont effectuées avec un coût numérique moindre grâce à l'approche pseudo-spectrale: l'énergie cinétique et l'énergie potentielle sont calculées dans deux systèmes de représentation différents (la FBR et la DVR), une transformation unitaire permettant de transférer la fonction d'onde d'une représentation à l'autre. L'effort numérique est proportionnel à  $N \log N$ . De plus, dans le cadre de l'approche pseudo-spectrale, on peut bénéficier de deux techniques intéressantes pour réduire le coût des calculs: la coupure en énergie et le traitement asymptotique simplifié.

D'une manière générale, la méthode des paquets d'ondes quantiques permet de traiter des collisions atome/surface ou molécule/surface comportant beaucoup d'états de diffraction et/ou de rotation.

## Annexe A: Modèle du mur dur

Dans cette approximation, le potentiel d'interaction atome/surface est représenté par un mur infiniment répulsif ondulé :

$$V(\vec{r}) \begin{cases} 0 & \text{pour } z > \xi(\vec{R}) \\ \infty & \text{pour } z \leq \xi(\vec{R}) \end{cases} \quad (51)$$

La fonction d'ondulation  $\xi(\vec{R})$  est périodique suivant  $x$  et  $y$ , elle caractérise l'ondulation de la surface cristalline.

A partir de ce modèle simple de potentiel, une formule exacte peut être dérivée pour l'amplitude de diffusion  $A_{\vec{G}}$  dans le canal de diffraction  $\vec{G} = (m, n)$ :

$$A_{\vec{G}} = \frac{1}{k_{f_z}} \int f(\vec{R}) e^{-ik_{f_z} \cdot \xi(\vec{R})} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{R}} d\vec{R} \quad (52)$$

La fonction source  $f(\vec{R})$  est évaluée grâce aux conditions aux limites qui s'appliquent à la fonction d'onde (i.e.: la fonction d'onde est nulle aux points  $z = \xi(\vec{R})$ ). Il est clair que pour le calcul des intensités de diffraction, le modèle du mur dur est d'autant meilleur que l'énergie de la particule envoyée sur la surface est grande. Lorsque l'énergie de collision est très grande, ni la contribution attractive de l'interaction, ni le fait que la contribution répulsive ait une pente finie n'influencent beaucoup la diffusion.

Souvent, la formule (52) est utilisée sous une forme simplifiée, dans le cadre de l'approximation eikonale:

$$A_{\vec{G}} = \frac{1}{a_x a_y} \int e^{-i\Delta k_z \cdot \xi(\vec{R})} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{R}} d\vec{R} \quad (53)$$

où  $\Delta k_z = k_{f_z} - k_{i_z}$  représente le transfert d'impulsion selon  $z$ . Dans le cadre de cette approximation, l'onde incidente et l'onde diffusée sont traitées comme des plans d'onde, non seulement dans la zone asymptotique, mais également à proximité de la surface (hypothèse de Rayleigh).

Malgré le développement accru des méthodes permettant de prendre en compte un potentiel réaliste, le modèle du mur dur reste un outil fréquemment employé pour interpréter les intensités de diffraction expérimentales. En particulier, la formule eikonale permet d'obtenir de manière très simple et rapide une estimation de l'ondulation de la surface.

## Annexe B: Exemple de propagateur à petit pas de temps, le propagateur de différence finie au second ordre

La fonction d'onde  $\psi(\vec{r}, t)$  est propagée sur un petit pas de temps  $dt$  par l'action de l'opérateur d'évolution temporelle  $U(dt) = e^{-i\frac{Hdt}{\hbar}}$  :

$$\psi(\vec{r}, t + dt) = U(dt) \psi(\vec{r}, t) \quad (54)$$

Dans l'algorithme SOD, cette expression est utilisée sous une forme symétrique vis-à-vis de la variable  $dt$ :

$$\psi(\vec{r}, t + dt) - \psi(\vec{r}, t - dt) = [U(dt) - U^+(dt)] \psi(\vec{r}, t) \quad (55)$$

où  $U^+(dt)$  est l'opérateur adjoint de  $U(dt)$ . En développant  $U$  et  $U^+$  en séries de Taylor du second ordre, on obtient l'algorithme de propagation suivant:

$$\psi(\vec{r}, t + dt) = \psi(\vec{r}, t - dt) - 2i \frac{H\Delta t}{\hbar} \psi(\vec{r}, t) \quad (56)$$

Pour une valeur propre  $E$  de  $\psi$ , l'erreur commise à chaque pas de temps est environ égale à  $\frac{(E dt)^3}{3\hbar^3}$ . D'autre part, le pas de temps  $dt$  doit être inférieur à  $\frac{\hbar}{\lambda_{\max}}$ , où  $\lambda_{\max}$  est la plus grande valeur propre du hamiltonien du système.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) R.B. Gerber, Chem. Rev. **87** (1987) 29.
- (2) J.R. Manson, "Helium Atom Scattering from Surfaces", (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1992), chap. 8.
- (3) J.A. Barker et D.J. Auerbach, Surf. Sci. Rep. **4** (1984) 1.
- (4) J.C. Light, "Time-Dependent Quantum Molecular Dynamics", (Plenum, New York 1992), 185.
- (5) A.T. Yinnon, S Bosanac, R.B. Gerber et J.N. Murrell, Chem. Phys. Lett. **58** (1978) 364.
- (6) R. Kosloff et Z. Zeiri, J. Chem. Phys. **97** (1992) 1719
- (7) R. Kosloff et D. Kosloff, J. Chem. Phys. **79** (1983) 1823.
- (8) D. Kosloff et R. Kosloff, J. Comput. Phys. **52** (1983) 35.
- (9) A.T. Yinnon et R. Kosloff, Chem. Phys. Lett. **102** (1983) 216.
- (10) A.T. Yinnon , R. Kosloff et R.B. Gerber, Chem. Phys. **87** (1984) 441.
- (11) R.B. Gerber, A.T. Yinnon et R. Kosloff, Chem. Phys. Lett. **105** (1984) 523.
- (12) A.T. Yinnon, R. Kosloff et R.B. Gerber, J. Chem. Phys. **88** (1988) 7209.
- (13) R.B. Gerber, A.T. Yinnon, M. Yanuka et D. Chase, Surf. Sci. **272** (1992) 81.
- (14) M. Yanuka, A.T. Yinnon, R.B. Gerber, P. Zeppenfeld, K. Kern, U. Becher et G. Comsa, J. Chem. Phys. **99** (1993) 8280.
- (15) B. Jackson, J. Chem. Phys. **97** (1992) 6792.
- (16) B. Jackson, J. Chem. Phys. **98** (1993) 9905.
- (17) R.C. Mowrey et D.J. Kouri, Chem. Phys. Lett. **119** (1985) 285.
- (18) R.C. Mowrey et D.J. Kouri, Chem. Phys. Lett. **84** (1986) 6466.
- (19) U. Nielsen, D. Halstead, S. Holloway et J.K. Nørskov, J. Chem. Phys. **93** (1990) 2879.
- (20) J. Sheng et J.Z.H. Zhang, J. Chem. Phys. **96** (1992) 3866.
- (21) D. Lemoine et G.C. Corey, J. Chem. Phys. **92** (1990) 6175.
- (22) G.C. Corey et D. Lemoine, J. Chem. Phys. **97** (1992) 4115.
- (23) D. Lemoine, J. Chem. Phys. **101** (1994) 4350.
- (24) B. Pouilly, J.M. Robbe et D. Lemoine, J. Phys. Condensed. Matter **6** (1994) 9689
- (25) R.B. Gerber, R. Kosloff et M. Berman, Comput. Phys. Rep. **5** (1986) 59.
- (26) R. Kosloff, J. Phys. Chem. **92** (1988) 2087.
- (27) R. Kosloff, "Time-Dependent Quantum Molecular Dynamics", (Plenum, New York, 1992), 97.

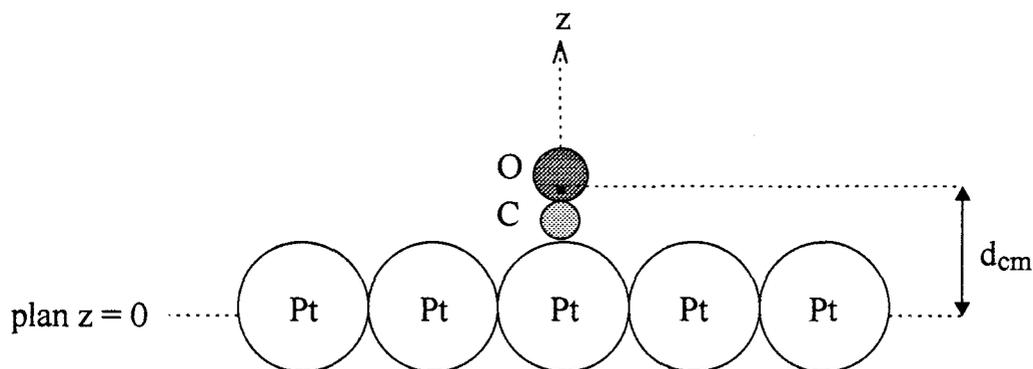
- (28) G.C. Corey, J.W. Tromp et D. Lemoine, "*NATO ARW* Proceedings on Grid Methods in Atomic and Molecular Quantum Calculation", (Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, 1993).
- (29) D. Lemoine, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 3936.
- (30) D. Lemoine, *Chem. Phys. Lett.* **224** (1994) 483.
- (31) D. Lemoine, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) sous presse.
- (32) D.O. Harris, G.G. Engerholm et W.D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 1515.
- (33) A.S. Dickinson et P.R. Certain, *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 4209.
- (34) R.W. Heather, *Comput. Phys. Commun.* **63** (1991) 446.
- (35) M.D. Feit, J.A. Fleck et A Steiger, *J. Comput. Phys.* **47** (1982) 412.
- (36) T.J. Park et J.C. Light, *J. Chem. Phys.* **85** (1986) 5870.
- (37) H. Tal-Ezer et R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 3967.
- (38) R. Kosloff et C. Cerjan, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 3722.
- (39) C. Cerjan et R. Kosloff, *Phys. Rev. B.* **34** (1986) 3832.
- (40) R. Kosloff et C. Cerjan, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 7556.
- (41) C. Leforestier, *Chem. Phys.* **87** (1984) 241.
- (42) D. Lemoine, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 4343.

# CHAPITRE III

ETUDE DE L'ADSORPTION DE MOLECULES CO SUR Pt(111)  
A FAIBLE TAUX DE RECOUVREMENT

## ETUDE DE L'ADSORPTION DE MOLECULES CO SUR Pt(111) A FAIBLE TAUX DE RECOUVREMENT

L'adsorption de molécules CO sur une surface de platine a suscité beaucoup de recherches et continue à être intensivement étudiée d'un point de vue fondamental. De nombreuses techniques expérimentales ont été employées afin de mieux connaître les propriétés structurales et thermodynamiques du système CO/Pt(111).<sup>1-3</sup> Les molécules CO se chimisorbent de façon non-dissociative sur la surface dense de Pt(111). A faible taux de recouvrement, elles s'adsorbent statistiquement sur le substrat métallique dans la configuration donnée par la figure 1.<sup>4</sup> L'axe moléculaire est perpendiculaire à la surface, le carbone pointant vers le substrat. Le centre de masse de CO est situé au-dessus d'un atome de platine, à une distance  $d_{cm}$  du plan  $z = 0$  contenant le centre des atomes de la première couche du cristal. D'après des résultats expérimentaux de diffraction d'électrons lents<sup>3</sup>,  $d_{cm} = 2.34 \text{ \AA}$ . A saturation, c'est-à-dire lorsque tous les sites d'adsorption sont occupés, les molécules CO forment une monocouche dense avec une molécule par maille élémentaire de Pt(111). Le taux de recouvrement  $\tau$  est donc simplement le nombre de molécules CO adsorbées divisé par le nombre d'atomes Pt de la première couche du substrat.



**Figure 1:** Schéma de la configuration de CO adsorbé sur Pt(111), à faible taux de recouvrement.

Parmi les techniques possibles pour sonder les surfaces, la diffusion de l'hélium est l'une des plus appropriées pour étudier des atomes ou des molécules adsorbés sur un substrat.<sup>5,6</sup> En 1982, Poelsema, Comsa et leurs collaborateurs ont entrepris une série d'expériences de diffusion d'hélium sur le système

CO/Pt(111).<sup>4,7-9</sup> Ils se sont intéressés exclusivement à l'intensité du pic spéculaire en fonction de  $\tau$  et de  $T_s$ , la température de la surface. Ce type d'expérience a l'avantage de ne pas nécessiter un appareillage de détection très sophistiqué (résolution en intensité:  $\Delta I / I = 10^{-3}$ ). Ils ont été les premiers à introduire le concept de section efficace de diffusion pour une molécule isolée sur un substrat métallique faiblement ondulé.

En 1987, Lahee, Manson, Toennies et Wöll ont à leur tour utilisé la diffusion de l'hélium pour étudier le système CO/Pt(111).<sup>10</sup> Ils ont mesuré la distribution angulaire de l'intensité incohérente de diffusion en régime d'adsorption isolée. La détection de ce faible signal diffus nécessite un appareillage à haute résolution ( $\Delta I / I = 10^{-5}$ ). Une analyse détaillée des signaux expérimentaux peut permettre de remonter aux paramètres géométriques de l'adsorption de CO (taille, orientation et position au-dessus de la surface).

Le travail de thèse présenté dans ce chapitre a consisté à réaliser une simulation de la collision de l'hélium avec une molécule de CO isolée sur le substrat Pt(111), sous incidence normale et pour une énergie de collision  $E_i = 6-12$  meV. La distribution angulaire des intensités est calculée par la méthode des paquets d'ondes dépendante du temps, en supposant que la surface est rigide. La section efficace de diffusion peut être évaluée à partir de l'intensité spéculaire.

Dans la suite, nous comparons nos valeurs de section efficace avec les valeurs mesurées par Poelsema, Comsa et collaborateurs, ainsi qu'avec d'autres résultats théoriques. Quant aux intensités incohérentes de diffusion, une comparaison directe avec les résultats de Lahee *et al* n'est pas possible, notamment parce que l'hypothèse d'incidence normale de nos calculs n'est pas adéquate (ce choix a été guidé par la nécessité de limiter le coût numérique de la simulation). Cependant, nous montrerons que nos résultats apportent des informations essentielles en vue d'une interprétation correcte des intensités mesurées.

## 1. Etude de la section efficace de diffusion

Notons tout d'abord que le système He-CO/Pt(111) présente deux particularités qui facilitent l'interprétation des intensités de diffusion.<sup>6</sup> D'une part, la face dense (111) du platine est très faiblement ondulée du point de vue de l'hélium de faible énergie qui sonde la surface. La diffraction est quasiment inexistante et peut être totalement négligée (le pic de diffraction du 1<sup>er</sup> ordre, qui est environ 1000 fois moins intense que le pic spéculaire, n'est pas résolu dans les

expériences de Poelsema, Comsa et collaborateurs). D'autre part, les molécules CO ne contribuent pas de manière significative à l'intensité spéculaire. En conséquence, on peut considérer que la diffusion spéculaire sur la partie non-recouverte du substrat et la diffusion incohérente sur les CO sont deux processus complémentaires. Le signal élastique non-spéculaire est la signature exclusive des impuretés chimisorbées.

Soit  $I_0$  l'intensité du pic spéculaire de la diffusion He-CO/Pt(111). On considère que le pic spéculaire est normalisé à 1 dans le cas de la surface de platine pure, c'est-à-dire:  $I_0 = 1$  pour  $\tau = 0$ . La présence de molécules sur le substrat induit une atténuation de  $I_0$ . En régime d'adsorption isolée, l'intensité non-spéculaire ( $1-I_0$ ) est proportionnelle à la portion de surface perturbée par la présence des CO. Soit  $\Sigma$  l'aire de perturbation à la surface associée à une molécule isolée, on a donc:

$$(1 - I_0) = \Sigma \tau \quad (1)$$

L'aire  $\Sigma$  est appelée section efficace de diffusion pour la molécule adsorbée, en analogie avec le concept bien connu dans le contexte des collisions en phase gazeuse. Si la répartition des CO est statistique, on peut supposer que l'intensité spéculaire suit la loi suivante:

$$I_0 = e^{-\Sigma\tau} \quad (2)$$

Poelsema, Comsa et collaborateurs<sup>9</sup> ont enregistré un comportement exponentiel décroissant pour  $I_0$  en fonction de  $\tau$ , au moins jusqu'à  $\tau = 0.15$ . Pour un très faible taux de recouvrement ( $\tau < 0.01$ ), ils ont mesuré  $\Sigma$  en fonction de l'énergie d'incidence  $E_i$  de l'hélium, avec un angle d'incidence fixé à  $\theta_i = 40^\circ$ . Les sections efficaces obtenues sont toujours très grandes (de l'ordre de  $100\text{\AA}^2$ , soit environ 15 fois supérieures à l'aire de la maille élémentaire de Pt(111)) et insensibles à la température de la surface (du moins dans le domaine testé  $90\text{ K} < T_s < 300\text{ K}$ ). Ceci conduit à penser que la taille de  $\Sigma$  est déterminée par les processus de diffusion à faibles angles de déflexion, qui sont reliés à la contribution attractive à longue portée du potentiel He-CO. D'une façon générale, l'hélium de faible énergie qui diffuse sur un défaut de surface est très sensible à l'interaction de Van der Waals avec ce défaut.

Plusieurs études théoriques ont permis d'exploiter les résultats expérimentaux.<sup>11-16</sup> Etant donné que l'on travaille dans un régime d'adsorption isolée, les probabilités de diffusion peuvent être évaluées à partir d'une seule molécule CO positionnée au centre d'une portion de surface Pt(111) plate d'aire  $A$ .

Une fois l'intensité spéculaire calculée,  $\Sigma$  s'obtient directement avec la formule (2) en remplaçant  $\tau$  par  $1/\Lambda$ .

Jónsson *et al* ont été les premiers à évaluer la section efficace de CO adsorbé sur Pt(111), en se ramenant à un calcul de section efficace en phase gazeuse.<sup>11,12</sup> Dans leur modèle, l'interaction entre l'hélium et la molécule adsorbée est représentée par un potentiel de Lennard-Jones à symétrie sphérique, de la forme:

$$V(r) = \varepsilon \left[ \left( \frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 \right] = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6} \quad (3)$$

La surface Pt(111) intervient comme une barrière de potentiel infinie, passant par le centre de la molécule adsorbée. L'effet du puits attractif de l'interaction He/Pt(111) est estimée par la correction de Beeby. Malgré la simplicité de ce modèle, ils ont obtenu des valeurs de section efficace en très bon accord avec la courbe expérimentale  $\Sigma = f(E_i)$  pour tout le domaine d'énergie analysé ( $3 \text{ meV} < E_i < 160 \text{ meV}$ ).

Le potentiel LJ(12,6) que Jónsson *et al* ont utilisé pour représenter l'interaction He-CO adsorbé a été construit à partir du potentiel isotrope He-CO en phase gazeuse de Butz *et al*.<sup>17</sup> Ils ont procédé de la façon suivante:

- le coefficient  $C_6$  est multiplié par deux par rapport au coefficient en phase gazeuse afin de prendre en compte l'augmentation de la polarisabilité de CO une fois adsorbé,

- le coefficient  $C_{12}$  est ajusté de façon à faire coïncider la courbe théorique  $\Sigma = f(E_i)$  avec la courbe expérimentale.

Le potentiel à symétrie sphérique ainsi obtenu a un puits de potentiel de profondeur  $\varepsilon = 1.38 \text{ meV}$ , positionné en  $r_m = 4.3 \text{ \AA}$ . Ces paramètres sont assez éloignés des valeurs  $\varepsilon = 2.37 \text{ meV}$  et  $r_m = 3.5 \text{ \AA}$  correspondant au potentiel en phase gazeuse de Butz *et al*. L'interaction He-CO est fortement modifiée du fait de la chimisorption de CO sur la surface de platine.

La validité du modèle de mur dur pour représenter l'interaction entre l'atome d'hélium et le substrat a été discutée par Yinnon *et al*.<sup>15</sup> Leurs calculs de section efficace, dans le cadre de l'approximation soudaine, ont montré que la pente finie du potentiel He/Pt(111) a une influence secondaire mais non négligeable sur la courbe théorique  $\Sigma = f(E_i)$ . Ils ont choisi une forme de Morse pour le potentiel He/Pt(111) avec des paramètres tirés de la littérature.<sup>18</sup> Le potentiel d'interaction total He-CO/Pt(111) est la somme du potentiel He/Pt(111) et du potentiel He-CO adsorbé

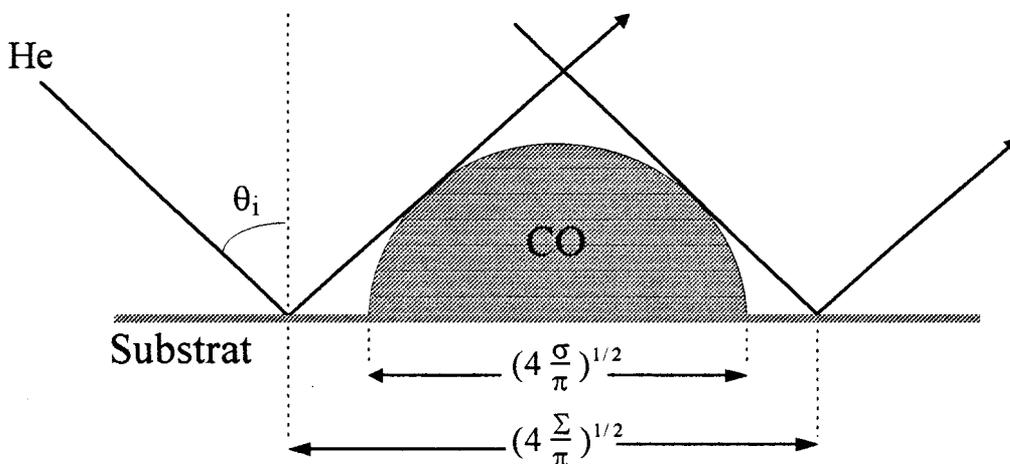
considéré par Jónsson *et al.* Le centre de la molécule est placé à proximité du point tournant classique de l'hélium vis-à-vis du substrat. L'erreur estimée due à l'approximation soudaine est comprise entre 5 et 10% pour  $\theta_i \leq 40^\circ$ .

Nous avons réalisé des calculs semblables à ceux de Yinnon *et al.*, mais avec une méthode exacte et pour un angle d'incidence  $\theta_i = 0^\circ$ . Nos résultats de sections efficaces sont présentés dans le tableau I, avec les résultats obtenus par les deux groupes cités précédemment. Les valeurs expérimentales sont déduites de la figure 4 de la référence [4].

NB: Si on admet que le taux de recouvrement est connu, les mesures de sections efficaces de la référence [4] ont une précision de l'ordre de 5%. Cependant, la valeur de  $\tau$  dépend du coefficient de collage initial,  $s_0$ , qui est choisi égale à 1 dans les résultats de Poelsema, Comsa et collaborateurs, mais qui est 15% plus faible selon d'autres auteurs.

Les sections efficaces de nos calculs doivent être corrigées pour pouvoir être comparées aux autres valeurs du tableau I qui ont été obtenues avec  $\theta_i = 40^\circ$ . La correction principale à apporter a une cause d'ordre géométrique: l'aire de surface couverte par le jet d'hélium - et donc le nombre de particules adsorbées sondées par l'hélium - augmente en  $1/\cos\theta_i$ .<sup>6</sup> Ceci peut être vu comme un effet d'ombre lorsque l'hélium diffuse sur la zone de perturbation de l'interaction He/Pt(111) liée à une seule molécule CO. Le schéma de la figure 2 montre clairement que, si cette zone a une forme hémisphérique de base  $\sigma$  à la surface, la section efficace effective est

$$\Sigma = \frac{\sigma}{\cos\theta_i}.$$



**Figure 2:** Effet d'ombre dans la collision de l'hélium avec une molécule CO adsorbée. On suppose que la section efficace de diffusion est un disque d'aire  $\Sigma$ .

L'aire  $\sigma$  est tout à fait similaire à la notion de section efficace pour les collisions en phase gazeuse. D'après les expériences de Poelsema, Comsa et collaborateurs,  $\sigma$  est essentiellement indépendant de  $\theta_i$  pour une énergie  $E_i$  donnée, à condition que  $\theta_i$  soit éloigné de l'incidence rasante (c'est-à-dire  $\theta_i \leq 60^\circ$ ).<sup>4</sup>

Nous avons pris en compte le facteur de correction géométrique  $1/\cos\theta_i$  dans nos valeurs de  $\Sigma$  reportées dans le tableau I. Il reste que nos résultats sont entâchés d'une erreur liée à l'influence de l'interaction He/Pt(111) sur la diffusion. En effet, l'atome d'hélium heurte la surface avec une vitesse selon l'axe z différente suivant que  $\theta_i$  soit égal à  $0^\circ$  ou à  $40^\circ$ . Dans ces conditions, on peut estimer que les sections efficaces correspondant à nos calculs ont une précision équivalentes à celles obtenues par Jónsson *et al* (approximation du mur dur) ou par Yinnon *et al* (approximation soudaine), c'est-à-dire comprise entre 5% et 10%. Pratiquement, les différences entre les divers résultats théoriques du tableau I sont bien de cet ordre de grandeur, et l'accord avec les résultats expérimentaux est bon, malgré la simplicité du modèle d'interaction utilisé.

Energie de diffusion		6 meV	8 meV	10 meV	12 meV
Sections efficaces expérimentales $\theta_i = 40^\circ$ (a)		251	232	215	204
Sections efficaces (avec modèle de Jónsson <i>et al</i> )  en $\text{Å}^2$	Approximation du mur dur (b)	245	233	213	197
	Approximation soudaine (c)	249	229	220	200
	Calculs exacts $\theta_i = 0^\circ$ (d)	253	217	215	209

**Tableau I:** Sections efficaces de la diffusion He-CO/Pt(111). (a) Poelsema, Comsa et collaborateurs, réf. [4], (b) Jónsson *et al*, réf. [11], (c) Yinnon *et al*, réf. [15], (d) nos calculs.

Des efforts ont été réalisés sur le plan théorique afin de calculer un potentiel He-CO adsorbé par un traitement *ab initio*. Le potentiel proposé par Gumhalter et Liu tient compte de l'anisotropie de l'interaction He-CO adsorbé, en incluant notamment des termes indirects de Van der Waals induits par la polarisabilité du substrat Pt(111).<sup>19,20</sup> Ce potentiel fournit une interprétation qualitative des résultats expérimentaux, mais il n'est pas suffisamment précis d'un point de vue quantitatif.<sup>14-16</sup> Sans doute, l'obtention d'un potentiel *ab initio* plus précis passe par une meilleure connaissance de la structure électronique de la molécule chimisorbée.<sup>21</sup> Parmi les potentiels utilisés jusqu'à présent, le modèle semi-empirique de Jónsson *et al* semble le plus adéquat pour une étude quantitative de la diffusion. Ce modèle pourrait être amélioré dans le but de reproduire le comportement anisotrope de  $\sigma$  au-delà de  $\theta_i = 60^\circ$ .

En conclusion, nos résultats de section efficace pour la diffusion He-CO/Pt(111) à très faible énergie ( $E_i = 6-12\text{meV}$ ) coïncident bien avec les valeurs expérimentales aux incertitudes de mesure près, malgré l'erreur inhérente à notre extrapolation à partir du cas d'incidence normale. Cependant, des méthodes approchées nécessitant un effort numérique moindre fournissent d'aussi bons résultats avec un modèle d'interaction similaire. Dans le cas qui nous intéresse, il n'est manifestement pas utile de faire appel à un formalisme quantique exact pour déterminer les sections efficaces de diffusion avec une précision satisfaisante. Notons également que l'on peut négliger les vibrations de la surface puisque celles-ci n'ont apparemment aucune influence sur la valeur de  $\Sigma$ .

L'étude de la section efficace est donc un moyen simple de tester un modèle d'interaction. En particulier, les études théoriques montrent que  $\Sigma$  est sensible au paramètre  $d_{cm}$  qui fixe le positionnement de la molécule CO au-dessus du substrat de platine. Cependant,  $\Sigma$  représente seulement une signature indirecte de la présence des impuretés sur le substrat, puisqu'on la détermine à partir de l'intensité de diffusion sur la portion non-recouverte du substrat. Elle fournit peu d'informations sur l'interaction répulsive à courte portée He-CO adsorbé. Or, les progrès expérimentaux rendent maintenant possible l'analyse détaillée de l'intensité incohérente issue de la diffusion par les molécules adsorbées.<sup>22</sup>

## 2. Etude de l'intensité élastique incohérente de diffusion

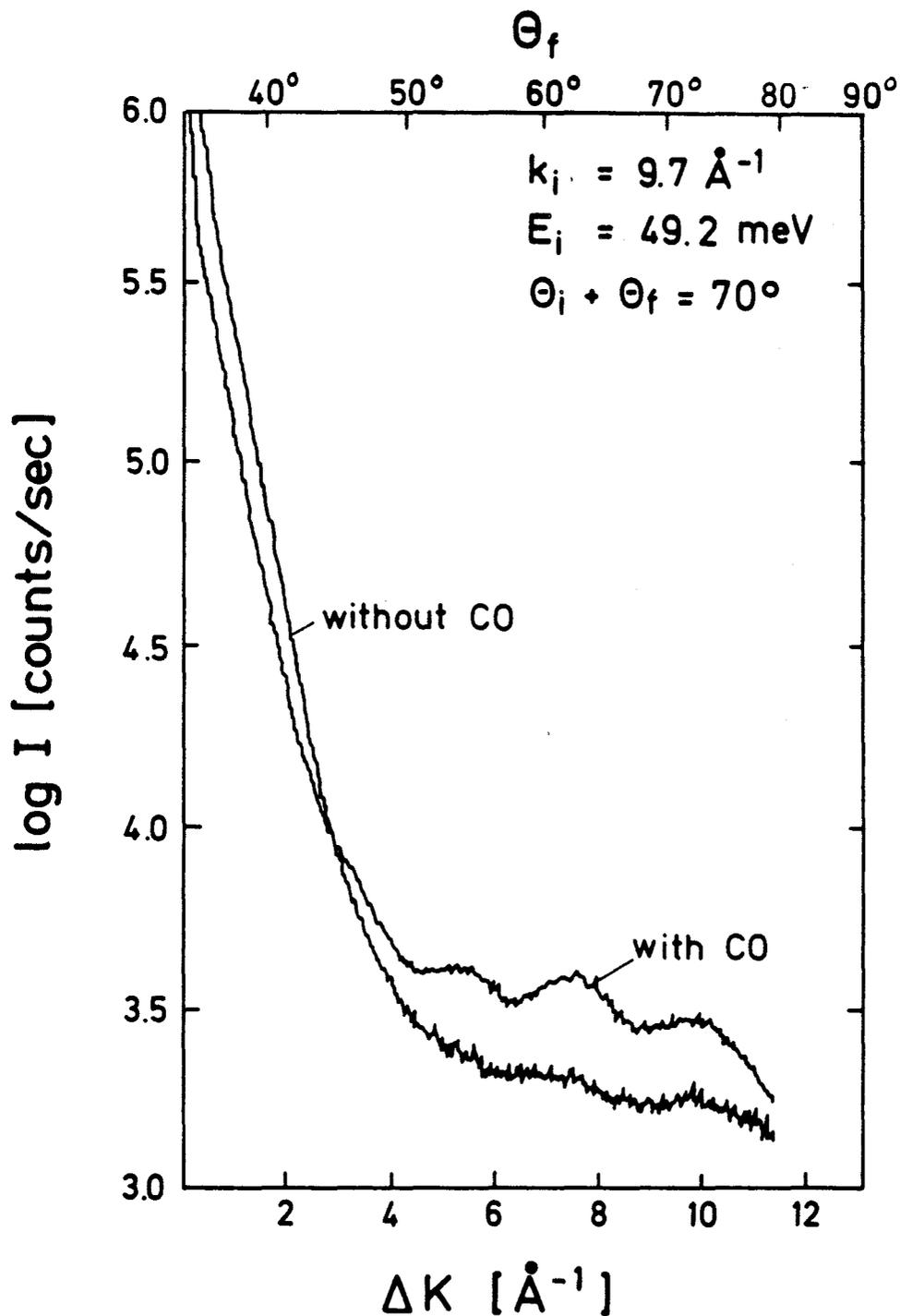
L'intensité élastique incohérente de diffusion est la conséquence directe de la présence des particules adsorbées sur le substrat; elle peut apporter des informations très précises sur les caractéristiques de l'adsorbat.

## 2- a) Données expérimentales

En 1987, Lahee, Manson, Toennies et Wöll ont mesuré la distribution angulaire des intensités de diffusion pour le système He-CO/Pt(111), en régime d'adsorption isolée ( $\tau = 0.05$ ).<sup>10</sup> Ils ont pu mettre en évidence, pour la première fois, des structures dans la figure de diffusion dues à la présence de molécules d'impuretés sur un substrat métallique. Les figures 3-5 montrent leurs résultats pour différentes conditions d'incidence et de température de surface. Dans leurs expériences, la source d'hélium et le détecteur ont des positions fixes, tandis que l'orientation de la surface du cristal peut être changée. Ainsi, l'angle d'incidence  $\theta_i$  et l'angle de diffusion  $\theta_f$  varient, tandis que  $(\theta_i + \theta_f)$  a une valeur fixée. Les mesures des intensités de diffusion sont toujours effectuées dans le plan d'incidence, perpendiculairement à la surface, le long d'un azimuth donné. Le transfert d'impulsion  $\Delta K$  de l'hélium au cours de la collision est relié à  $\theta_f$  par la formule:  $\Delta K = k_f \sin \theta_f - k_i \sin \theta_i$ . Dans les courbes des figures 3-5, les intensités de diffusion sont notées suivant une échelle logarithmique.

La courbe inférieure ("without CO") de la figure 3 a été obtenue à partir d'une surface de platine pure, avec  $E_i = 49.2$  meV et  $(\theta_i + \theta_f) = 70^\circ$ , et pour une température de surface  $T_s = 100$  K. Pour une diffusion de l'hélium le long du plan situé à  $10^\circ$  de l'azimut  $\langle 112 \rangle$ , aucun pic de diffraction n'est observé et l'intensité décroît de façon monotone du pic spéculaire (pour  $\Delta K = 0$ ) vers les plus grands transferts d'impulsion. L'intensité non nulle pour  $\Delta K > 0$  est attribuée aux échanges inélastiques de phonons au cours de la diffusion (processus à 1 phonon pour  $\Delta K \leq 1.3 \text{ \AA}^{-1}$  et processus multiphonons au-delà), et dans une moindre mesure, à la diffusion incohérente sur les défauts résiduels de la surface Pt(111) "pure".

La courbe supérieure ("with CO") de la figure 3 correspond au cas où la surface de platine est dotée de molécules CO adsorbées avec un taux de recouvrement  $\tau = 0.05$ . Comme on l'a vu précédemment (voir § 1.), la diffusion sur les défauts a pour conséquence une chute de l'intensité spéculaire et, globalement, les grands transferts d'impulsion sont favorisés. On observe une nette augmentation de l'intensité de diffusion incohérente au-delà de  $\Delta K = 3 \text{ \AA}^{-1}$  ainsi qu'une structure oscillatoire marquée. D'après les expériences de Lahee *et al.*, l'intensité de diffusion incohérente croît linéairement avec le taux de recouvrement de CO jusqu'à  $\tau = 0.1$ , ce qui prouve que les molécules sont bien isolées les unes des autres jusqu'à cette limite. Au-delà, elles commencent à former localement sur le substrat une



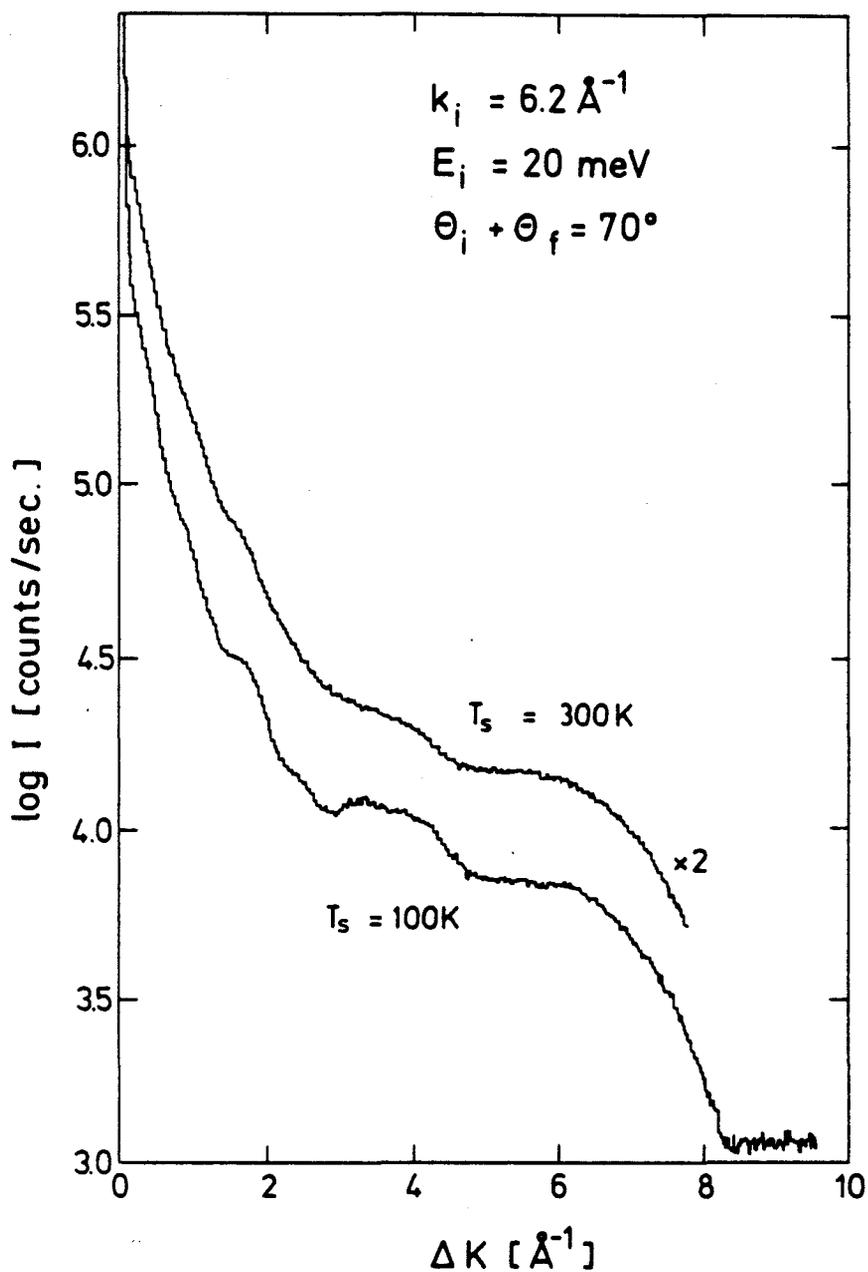
**Figure 3:** Courbes tirées de la référence [10]. Influence de l'adsorption de CO sur la distribution angulaire des intensités de diffusion mesurées à  $10^\circ$  de l'azimut  $\langle 112 \rangle$  du platine. La courbe inférieure ("without CO") correspond à la surface de platine propre, tandis que la courbe supérieure ("with CO") a été obtenue après adsorption de molécules CO avec un taux de recouvrement  $\tau = 0.05$ . Les conditions de la diffusion sont:  $E_i = 49.2 \text{ meV}$ ,  $(\theta_i + \theta_f) = 70^\circ$  et  $T_s = 100 \text{ K}$ .

monocouche de structure ordonnée qui produit des pics de diffraction visibles dans la courbe  $I = f(\Delta K)$ .

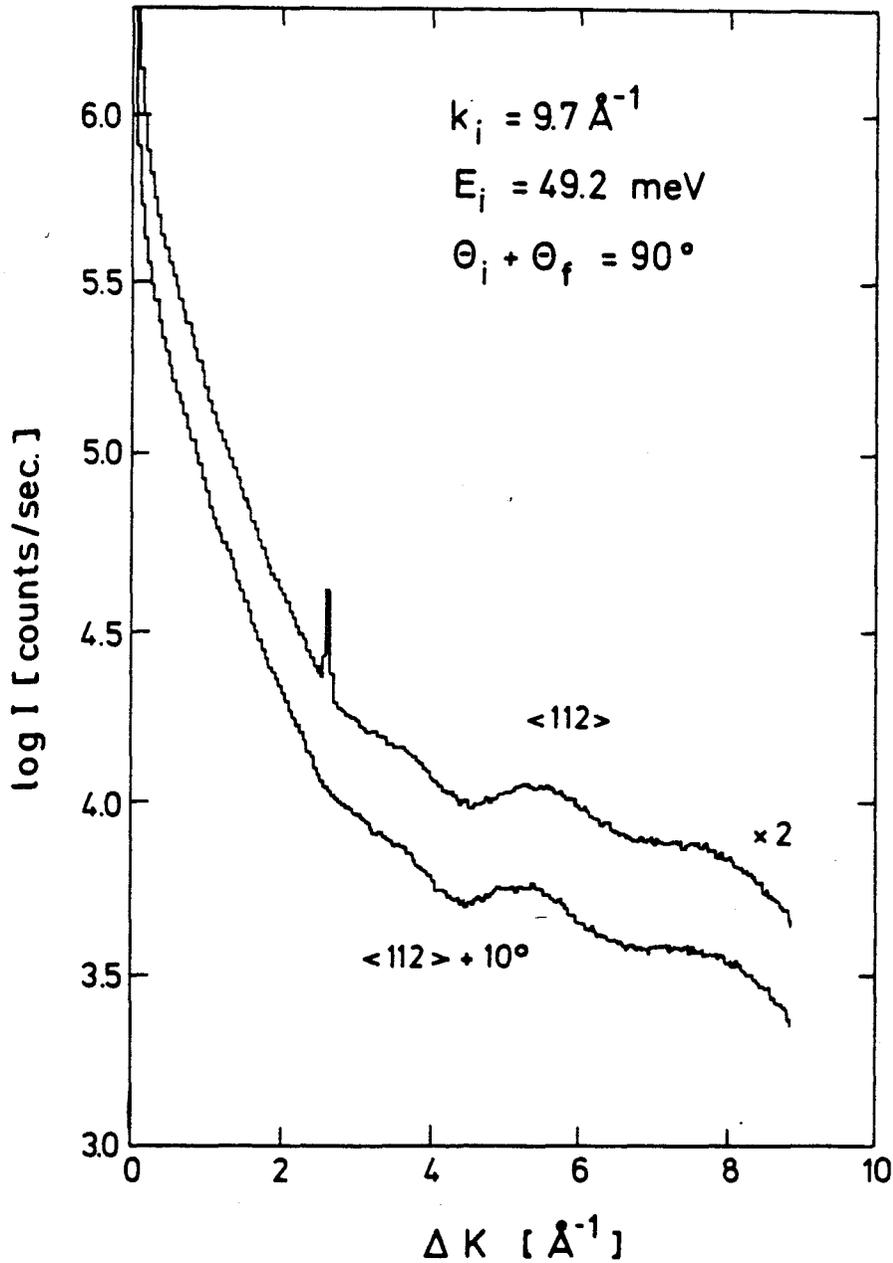
Afin d'analyser l'intensité inélastique de diffusion, Lahee *et al* ont réalisé des mesures de temps de vol sur les particules diffusées.<sup>2</sup> D'après leurs résultats, la diffusion de l'hélium par les molécules CO elles-mêmes, produit peu de transfert de phonons. En effet, ils ont mis en évidence dans le spectre de temps de vol des pics inélastiques qu'ils ont interprétés comme provenant de l'excitation du mode de vibration d'ensemble de la molécule parallèlement au substrat (les modes de vibration de CO perpendiculairement au substrat ne sont pas accessibles par diffusion de l'hélium, car leurs fréquences sont trop élevées). La contribution de ce mode de faible énergie est très peu intense vis-à-vis de l'intensité élastique incohérente et peut donc être négligée dans l'interprétation de la figure 3. Etant donné que la température de la surface est basse ( $T_s = 100$  K), on peut considérer que l'intensité de diffusion incohérente due à la diffusion sur les CO adsorbés correspond globalement à l'aire comprise entre les deux courbes de la figure 3 au-delà de  $\Delta K = 3 \text{ \AA}^{-1}$ . Dans tous les cas, comme nous allons le voir dans la suite, la température de la surface n'influence pas la position des extrema des structures oscillatoires observées dans la courbe  $I = f(\Delta K)$ .

Les courbes présentées dans la figure 4 ont été obtenues avec  $E_i = 20$  meV et  $(\theta_i + \theta_f) = 70^\circ$ , et pour deux températures de surface différentes:  $T_s = 100$  K et  $T_s = 300$  K. Il est clair que, lorsque  $T_s$  augmente, l'amplitude des oscillations dues à la présence des CO s'atténue, en particulier parce que la contribution élastique incohérente devient trop faible vis-à-vis de la contribution inélastique pour être visualisée. D'une manière générale, pour étudier des particules adsorbés par diffusion d'hélium, on a intérêt à travailler avec une température de surface suffisamment basse, afin d'améliorer la résolution des structures incohérentes élastiques, même si les positions des maxima et des minima observés ne varient pas.

Lahee *et al* ont vérifié que les intensités de diffusion sont indépendantes de la direction azimutale choisie pour effectuer les mesures. Dans la figure 5, les deux courbes expérimentales correspondent aux mêmes conditions de diffusion, i.e.,  $E_i = 49.2$  meV,  $(\theta_i + \theta_f) = 90^\circ$  et  $T_s = 100$  K; mais l'une est obtenue le long de l'azimut  $\langle 112 \rangle$  du substrat, tandis que l'autre est obtenue pour un décalage de  $10^\circ$  de l'azimut. Ces courbes sont superposables, à l'exception du pic de diffraction du 1<sup>er</sup> ordre de la diffusion He/Pt(111) qui apparaît pour l'azimut  $\langle 112 \rangle$ . Il est clair que ce pic de diffraction, de faible intensité et de largeur très étroite, ne perturbe pratiquement pas la figure de diffusion. La symétrie azimutale de l'intensité



**Figure 4:** Courbes tirées de la référence [10]. Influence de la température de la surface sur la distribution angulaire des intensités pour un taux de recouvrement  $\tau = 0.05$  de CO sur Pt(111). La courbe supérieure (inférieure) correspond à une température de surface égale à 300 K (100 K). Les conditions d'incidence pour l'hélium, le long de l'axe situé à  $10^\circ$  de l'azimut  $\langle 112 \rangle$ , sont:  $E_i = 20 \text{ meV}$ ,  $(\theta_i + \theta_f) = 70^\circ$ .



**Figure 5:** Courbes tirées de la référence [10]. Influence de l'orientation azimutale sur la distribution angulaire des intensités pour un taux de recouvrement  $\tau = 0.05$  de CO sur Pt(111). Dans la courbe supérieure, enregistrée le long de l'azimut  $\langle 112 \rangle$  du platine, on observe le pic de diffraction du 1<sup>er</sup> ordre de la diffusion He/Pt(111). Dans la courbe inférieure, obtenue pour un décalage de  $10^\circ$  par rapport à l'azimut  $\langle 112 \rangle$ , seules les structures oscillatoires sont visibles. Les conditions de la diffusion sont:  $E_i = 49.2$  meV,  $(\theta_i + \theta_f) = 90^\circ$  et  $T_s = 100$  K.

incohérente de diffusion autour du pic spéculaire confirme l'idée communément admise que l'axe moléculaire de CO adsorbé est perpendiculaire au substrat.

L'étude de la distribution angulaire de l'intensité incohérente permet donc, dans ce cas précis, de connaître sans ambiguïté quelle est l'orientation de la molécule adsorbée.

## 2- b) Interprétation de la distribution angulaire de l'intensité élastique incohérente

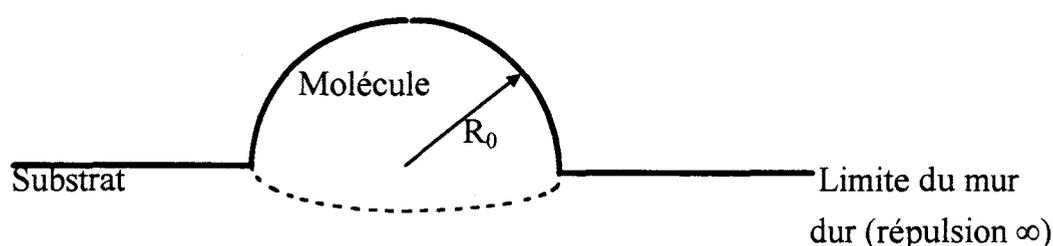
Les oscillations observées dans les courbes expérimentales de Lahee *et al* sont reliées aux interactions existant entre He et CO adsorbé sur Pt(111). Elles représentent un moyen de déterminer les caractéristiques de la molécule chimisorbée. Il est donc important de comprendre leur origine. D'après les travaux de Lahee *et al*, elles sont dues à l'effet Fraunhofer, lorsque l'hélium heurte la protubérance que représente la molécule CO sur le substrat plat. Cependant, l'étude théorique plus complète de Yinnon, Kosloff et Gerber montre qu'elles proviennent plus sûrement de processus arcs-en-ciel.<sup>23</sup> Chacun de ces phénomènes - effet Fraunhofer et processus arcs-en-ciel - est sensible à un aspect différent du potentiel d'interaction He-CO/Pt(111). Il est nécessaire de pouvoir distinguer leur signature respective dans les courbes expérimentales.

Rappelons que la position des oscillations est indépendante de la température de la surface, c'est à dire que la valeur  $\Delta K$  à laquelle est mesurée chaque maximum observé est indépendante de  $T_s$ . Une approche théorique où l'on néglige les vibrations de la surface suffit pour interpréter l'apparition d'un maximum d'intensité à un transfert d'impulsion  $\Delta K$  donné. L'amplitude des oscillations est plus difficile à évaluer par le calcul à cause de l'influence des collisions inélastiques sur les intensités de diffusion. Si la valeur de  $T_s$  s'y prête, on peut appliquer à l'intensité élastique incohérente la loi de Debye-Waller, par analogie avec la diffraction causée par une surface cristalline ordonnée.

### \* *Modèle du mur dur de Lahee et al*

Contrairement aux sections efficaces, les structures de l'intensité incohérente de diffusion sont induites par le profil répulsif de la molécule adsorbée. Ainsi, Lahee *et al* ont interprété leurs résultats expérimentaux à partir du modèle schématisé dans la figure 6: la molécule CO est représentée par une demi-sphère dure de rayon  $R_0$ , placée sur une surface plate et dure. La partie attractive de l'interaction He-CO/Pt(111) est négligée.

A partir de ce modèle simple, il est possible de dériver une formule analytique de l'intensité de diffusion en fonction de  $\Delta K$ . Cette formule issue d'un traitement quantique, est exacte lorsque  $k_i R_0 \gg 1$  ( $k_i$  est la norme du vecteur d'onde incident). L'intensité de diffusion s'écrit comme la somme d'un terme constant et d'un terme oscillant en fonction de  $\Delta K$ . Le terme oscillant est dû à des interférences de Fraunhofer, qui est un phénomène bien connu en optique. Les interférences constructives produisent des maxima d'intensité dans la courbe  $I = f(\Delta K)$ . Pour chacune des courbes expérimentales, Lahee *et al* ont ajusté le paramètre  $R_0$ , afin de faire correspondre les positions des maxima de Fraunhofer calculés à celles des maxima observés. Ils ont obtenu des valeurs raisonnables pour  $R_0$ , voisines de 2.5 Å, pour plusieurs énergies de collision: 19.8, 32.6 et 49.2 meV. Les maxima de Fraunhofer dans les courbes expérimentales permettent donc de déterminer la taille apparente de l'impureté adsorbée.



**Figure 6:** Modèle de mur dur utilisé par Lahee *et al* (voir réf [10]) pour représenter l'interaction entre He et CO adsorbé sur Pt(111).

Malgré ces résultats encourageants, il faut noter que le modèle de mur dur employé par Lahee *et al* souffre de plusieurs limitations. D'une manière générale, l'approximation du mur dur n'est réaliste que pour une énergie de collision suffisamment élevée. L'interaction attractive produit des effets de réfraction sur les trajectoires de diffusion et, en conséquence, les positions des maxima de Fraunhofer peuvent être faussées. La formule analytique dérivée doit donc être utilisée avec prudence lorsque l'énergie de collision est faible ou modérément élevée, d'autant plus qu'elle n'est valide que dans la limite où  $k_i R_0 \gg 1$ .

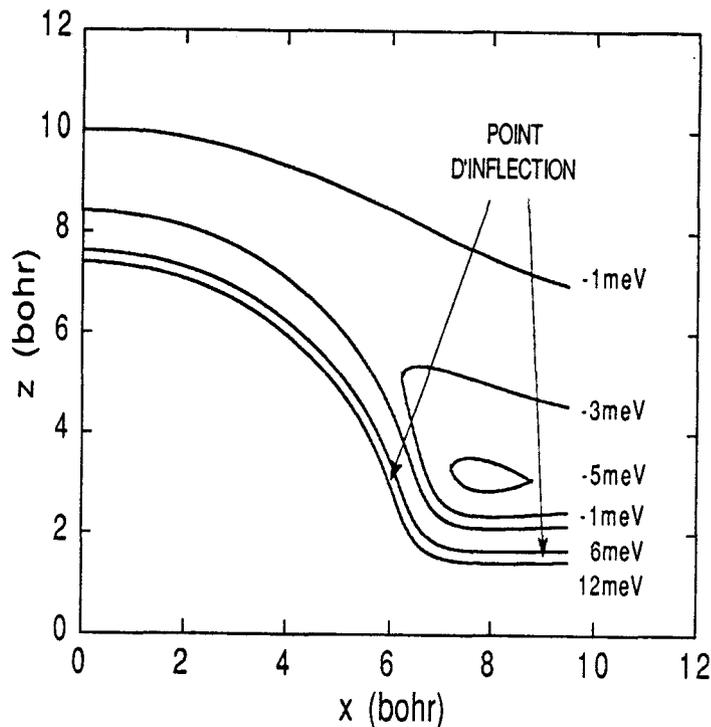
Le défaut le plus visible que l'on peut reprocher au modèle de la figure 6 est qu'il ne décrit pas de façon réaliste le profil répulsif de la molécule adsorbée. Le choix d'une forme hémisphérique pour CO est discutable, étant donné que l'on néglige l'anisotropie de l'interaction suivant l'angle polaire  $\theta$ . Cependant, on peut

estimer qu'une telle approximation est raisonnable, au moins dans une approche semi-quantitative, pour décrire la diffusion. Le profil répulsif de la molécule n'est pas réaliste également parce que l'interaction attractive He-CO/Pt(111) est totalement négligée et, de ce fait, il ne comporte aucun point d'inflexion. Ceci signifie que les processus arcs-en-ciel ne sont pas pris en compte dans la description de la collision. Lahee *et al* ont noté qu'un arc-en-ciel doit modifier la courbe  $I = f(\Delta K)$  théorique pour les valeurs de transfert d'impulsion les plus grandes. En fait, plusieurs types de processus arcs-en-ciel surviennent au cours de la diffusion de l'hélium sur un adsorbé, ainsi que l'ont montré Yinnon, Kosloff et Gerber dans une étude qualitative de la diffusion.<sup>23</sup>

\* *Les effets arcs-en-ciel: étude qualitative de Yinnon et al*

Yinnon *et al* ont réalisé des simulations de la diffusion de l'hélium sur CO adsorbé, à l'aide de la méthode des paquets d'ondes dépendante du temps. Leur but étant de décrire qualitativement la diffusion, ils n'ont considéré qu'une seule direction à la surface afin de réduire le coût des calculs. Autrement dit, ils ont traité la diffusion comme un problème à deux dimensions, restreinte à un plan (z, x) perpendiculaire à la surface. A l'instar de leurs calculs de sections efficaces (voir § 1.), ils ont employé le potentiel de Jónsson *et al* pour représenter l'interaction He-CO adsorbé, et une forme de Morse pour l'interaction He/Pt(111). La surface est considérée rigide, et les conditions de la diffusion sont les suivantes:  $E_i = 11.4, 20$  ou  $49$  meV et  $\theta_i = 0^\circ$ .

L'interaction He-CO/Pt(111) est très différente du modèle de Lahee *et al*. Les courbes de la figure 7 ci-dessous correspondent à des équipotentielles dans le plan (z, x); on distingue la forme de la molécule sur le substrat. Dans la figure 7, on peut voir que le relief répulsif de la surface comporte deux points d'inflexion. Le premier est situé sur la "bosse" que constitue CO. Le deuxième est associé à la très faible ondulation au voisinage de CO, qui est induite au niveau du substrat plat par l'attraction de Van der Waals à longue portée entre l'hélium et la molécule. Ces deux points d'inflexion sont à l'origine de trois processus arcs-en-ciel différents au cours de la diffusion, qui sont correctement décrits d'un point de vue qualitatif par un calcul 2D dans le plan (z, x). Les mécanismes de formation de ces arcs-en-ciel peuvent être mis en évidence par un calcul de trajectoire classique de l'hélium qui diffuse.



**Figure 7:** Potentiel d'interaction He-CO/Pt(111) correspondant à la somme du potentiel He-CO adsorbé proposé par Jónsson *et al* (voir réf [11]) et d'un potentiel de Morse pour la contribution He/Pt(111) (voir réf [18]).

Les figures 8-10 sont issues des travaux de Yinnon *et al*. Elles représentent les trois situations possibles où la trajectoire classique de l'hélium heurte un point d'inflexion de l'équipotentielle correspondant à l'énergie de collision. On désignera les arcs-en-ciel issus des collisions des figures 8, 9 et 10, respectivement par  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ . L'arc-en-ciel se forme de la façon suivante,

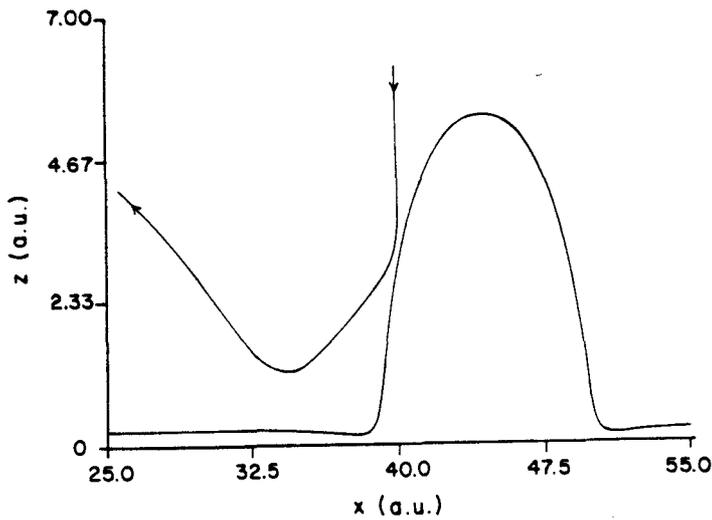
- pour  $R_1$ : l'hélium heurte le point d'inflexion de CO, puis la surface plate.

- pour  $R_2$ : l'hélium heurte la surface de platine au niveau du point d'inflexion causé par la proximité de CO.

- pour  $R_3$ : l'hélium a une trajectoire incidente proche de celle de  $R_2$ , mais il rebondit sur la molécule avant de repartir dans la phase gazeuse.

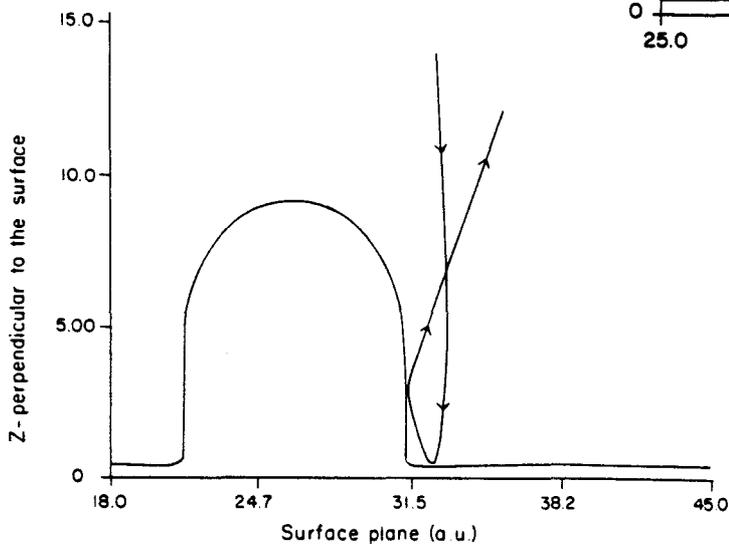
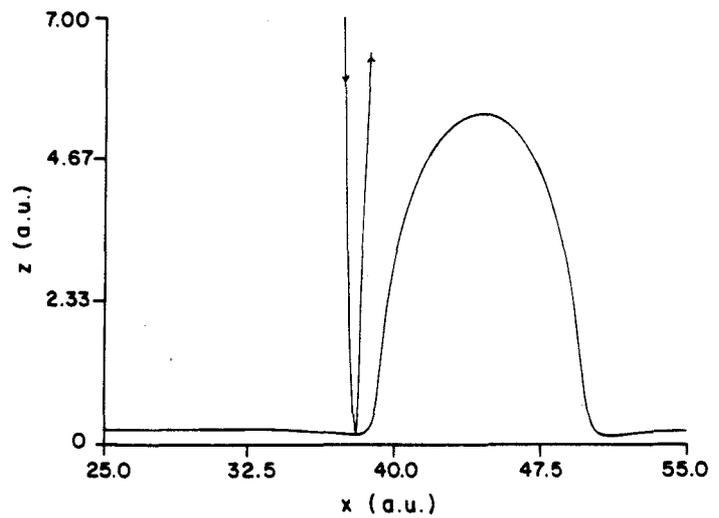
Les figures 8 et 9 correspondent à une énergie de collision  $E_i = 11.4$  meV, la figure 10 a été réalisée avec  $E_i = 20$  meV.

L'arc-en-ciel de type  $R_1$  a toujours lieu au cours de la collision, et, d'une manière générale, on l'observera dans le cas de la diffusion de l'hélium sur un adsorbé isolé. Les arcs-en-ciel  $R_2$  et  $R_3$  ne se produisent que si le point d'inflexion au voisinage de CO est suffisamment prononcé. A l'instar de l'effet Fraunhofer, les processus arcs-



← **Figure 8: R<sub>1</sub>**  
 L'hélium heurte le point d'inflexion de CO, puis la surface de platine.  
 ( $E_i = 11.4$  meV)

**Figure 9: R<sub>2</sub>** →  
 L'hélium heurte le point d'inflexion à proximité de CO. ( $E_i = 11.4$  meV)



← **Figure 10: R<sub>3</sub>**  
 L'hélium heurte le point d'inflexion à proximité de CO, puis rebondit sur la molécule. ( $E_i = 20$  meV)

**Figures 8-10:** Schémas tirés de la référence [23]. La trajectoire classique de l'hélium est tracée pour diverses situations où l'hélium heurte un point d'inflexion de l'équipotentielle du point tournant classique de l'interaction He-CO/Pt(111).

en-ciel  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  se manifestent comme des maxima dans les courbes d'intensité incohérente élastique  $I = f(\Delta K)$ . A priori, il n'est pas évident de différencier les maxima de Fraunhofer et les maxima arcs-en-ciel dans les courbes  $I = f(\Delta K)$  expérimentales, ni dans les courbes théoriques issues d'un calcul quantique exact.

Yinnon *et al* se sont attachés à interpréter phénoménologiquement les maxima d'intensité qu'ils ont obtenus dans la distribution angulaire de l'intensité incohérente de diffusion. Pour cela, ils ont utilisé les informations partielles que fournissent l'étude des trajectoires classiques d'une part, et l'approximation soudaine d'autre part (un calcul classique permet d'identifier les arcs-en-ciel, un calcul soudain reproduit l'effet Fraunhofer et l'arc-en-ciel  $R_2$ ). Nous rappelons ici les conclusions tirées de leur analyse:

(i) les maxima de Fraunhofer visibles sont regroupés à proximité du pic spéculaire, tandis que les maxima arcs-en-ciel correspondent à des transferts d'impulsion plus importants.

(ii) l'ordre d'apparition des arcs-en-ciel, en fonction de  $\Delta K$ , est le suivant:  $R_2, R_3, R_1$ .

(iii) le nombre de maxima arcs-en-ciel croît avec l'énergie de collision:  $R_3$  n'apparaît que pour  $E_i = 20$  et  $49$  meV, et des maxima surnuméraires (sans doute associés à  $R_1$ ) sont observés à  $E_i = 49$  meV.

Il semble donc que les effets arcs-en-ciel soient prédominants, vis-à-vis de l'effet Fraunhofer, pour les transferts d'impulsions modérés ou grands. Yinnon *et al* ont remarqué que, si l'on se réfère à leur étude qualitative, il est probable que les oscillations observées par Lahee *et al* soient des maxima arcs-en-ciel, et non pas des maxima de Fraunhofer. Il restait à réaliser un calcul de diffusion valable sur un plan quantitatif pour confirmer cette conclusion.

Les simulations de la diffusion He-CO/Pt(111) que nous avons effectuées correspondent à une situation réaliste à trois dimensions. Les conditions de la diffusion sont identiques à celles des calculs de Yinnon *et al*, mais l'énergie de collision est comprise entre 6 et 14 meV. Ces calculs 3D nous permettent de répondre aux questions suivantes:

- quels sont les changements apportés par un traitement 3D de la diffusion par rapport aux résultats 2D de Yinnon *et al* ?

- comment différencier facilement les maxima de Fraunhofer et les maxima arcs-en-ciel dans les intensités de diffusion expérimentales ?

- l'effet de Fraunhofer d'une part, et les effets arcs-en-ciel d'autre part, sont-ils très sensibles au potentiel d'interaction He-CO/Pt(111) ?

- dans quelle mesure la formule du mur dur proposée par Lahee *et al* peut-elle être utilisée pour repérer les maxima Fraunhofer ?

Notre travail a fait l'objet d'un article dans la revue *Journal of Chemical Physics*, dans lequel sont présentés les résultats de l'ensemble de cette étude.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. Steininger, S. Lehwald et H. Ibach, *Surf. Sci.* **123** (1982) 264.
- (2) A.M. Lahee, J.P. Toennies et Ch. Wöll, *Surf. Sci.* **177** (1986) 371.
- (3) D.F. Ogletree, M.A. Van Hove et G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **173** (1986) 351.
- (4) B. Poelsema, R.L. Palmer, S.T. De Zwart et G. Comsa, *Surf. Sci.* **126** (1983) 641.
- (5) E. Hulpke (Ed.), "Helium Atom Scattering from Surfaces", (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1992).
- (6) B. Poelsema et G. Comsa, "Scattering of Thermal Energy Atoms from Disordered Surfaces", (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1989).
- (7) B. Poelsema, S.T. De Zwart et G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 578.
- (8) B. Poelsema, R.L. Palmer et G. Comsa, *Surf. Sci.* **136** (1984) 1.
- (9) B. Poelsema, L.K. Verheij et G. Comsa, *Surf. Sci.* **148** (1984) 117.
- (10) A.M. Lahee, J.R. Manson, J.P. Toennies et Ch. Wöll, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 7194.
- (11) H. Jónsson, J.H. Weare et A.C. Levi, *Phys Rev. B* **30** (1984) 2241.
- (12) H. Jónsson, J.H. Weare et A.C. Levi, *Surf. Sci.* **148** (1984) 126.
- (13) S.D. Bosanac et M. Sunjic, *Chem. Phys. Lett.* **115** (1985) 75.
- (14) W.-K. Liu et B. Gumhalter, *Surf. Sci.* **180** (1987) 169.
- (15) A.T. Yinnon, R. Kosloff, R.B. Gerber, B. Poelsema et G. Comsa, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 3722.
- (16) G.C. Corey et W.-K. Liu, *Surf. Sci.* **231** (1990) 427.
- (17) H.P. Butz, R. Feltgen, H. Pauly et H. Vehmeyer, *Z. Phys.* **247** (1971) 70.
- (18) J. Harris, A. Liebsch, G. Comsa, G Mechttersheimer, B. Poelsema et S. Tomoda, *Surf. Sci.* **118** (1982) 279.
- (19) B. Gumhalter et W.-K. Liu, *Surf. Sci.* **148** (1984) 371.
- (20) W.-K. Liu, *Phys Rev. B* **32** (1985) 868.
- (21) K. Wandelt et B. Gumhalter, *Surf. Sci.* **169** (1986) 138.
- (22) A. Lock, B.J. Hinch et J.P. Toennies, "Kinetics of Ordering and Growth at Surfaces", (Plenum Press, New York, 1990).
- (23) A.T. Yinnon, R. Kosloff et R.B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 7209.

# Fully quantum study of the 3D diffractive scattering of He from isolated CO adsorbates on Pt(111)

Marie-Noëlle Carré and Didier Lemoine

Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique, URA 779, Université des Sciences et Technologies de Lille, Bâtiment P5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

(Received 4 April 1994; accepted 9 June 1994)

We present a three-dimensional, fully quantum study of the diffractive scattering of He from isolated CO adsorbates on Pt(111). The nonspecular scattered He distributions are dominated by quantum interference effects such as Fraunhofer diffraction and rainbows. The determination of the final scattering distributions hence requires an exact treatment of the translational motion of the helium atom. Our wave packet simulations are free of dynamical approximations in the gas phase and provide the whole diffractive scattering distributions. One important motivation of this work was to assess the adequacy of a reduced dimensionality treatment to derive the geometrical parameters of the adsorption. It is found that, even if the interaction is characterized by azimuthal symmetry, a two-dimensional Fourier treatment is not sufficient to give reasonable estimates of both the size of the adsorbate and its position above the surface. We further investigate the scattering distributions as a function of the collision energy and discuss the appropriateness of a pure Fraunhofer model to interpret the results and derive geometrical parameters.

## I. INTRODUCTION

Helium atom scattering has now become a standard tool to probe surface states.<sup>1,2</sup> Both structural and dynamical analyses have been enabled through He diffraction techniques. There are many advantages resulting from He atom scattering: (1) high sensitivity to the slightest deviation from a perfectly smooth and rigid surface; (2) no penetration into the crystal; (3) nondestructive interaction and no formation of a chemisorptive bond; and (4) extremely narrow velocity spread of the incident beam. In the past decade He atom scattering has been increasingly applied to characterize disorder at the surface.<sup>1-5</sup> However, most of these experiments have been restricted to the measurement of the attenuation of the specular He beam. In the study of isolated defects this greatly served to reveal the concept of diffuse scattering cross section similar to what can be measured in gas-phase collisions.<sup>1,6-8</sup> In contrast, the characterization of the diffractive scattering distributions relies on a high sensitivity of the scattered atoms. Yet, these distributions analogous to differential cross sections represent a wealth of informations which has been much exploited in the context of gas-phase collisions. Lahee *et al.* have reported for the first time large diffraction oscillations in the scattering of helium atoms both from stepped Pt(111) surfaces<sup>3</sup> and from isolated CO molecules on Pt(111).<sup>4</sup> The close-packed surface of platinum is a very good candidate for such studies since Pt(111) nearly acts as a mirror for He. Indeed, the relative intensity of Bragg diffraction is about  $10^{-3}$  and is weak enough to be neglected in the interpretation of the results. To complement the intensity measurements a time-of-flight analysis was found useful to identify the inelastic scattering of He due to the coupling with surface phonons or with hindered modes of the adsorbed molecule.<sup>3,4</sup> Despite some weak anticorrelation effects the inelastic scattering can be viewed as a background noise which can be subtracted owing to the velocity analysis when one focuses onto the direct scattering from the

surface defects. At worst, inelastic effects only slightly perturb the elastic scattering and a theoretical model assuming a rigid defect+surface system remains quite reasonable in order to reproduce the observed oscillations. Lahee *et al.* have interpreted their findings in terms of pure Fraunhofer diffraction arising from the scattering off a flat, hard surface with a hard boss in the first case,<sup>3</sup> and with a hard hemisphere in the second case.<sup>4</sup> This Fraunhofer approximation is quite analogous to the hard-sphere models routinely used in gas-phase collisions.<sup>9</sup> Furthermore, it may simply (analytically) and directly connect the locations of the oscillation maxima with an effective defect size.<sup>3,4</sup> Nevertheless, this ideal analysis effects in neglecting other quantum interference effects such as rainbows reflecting the long-range attractive interaction. Yinnon *et al.* have demonstrated the existence of sharp rainbow features in the diffractive scattering of He atoms from isolated CO molecules on Pt(111).<sup>10</sup> They further evidenced three types of rainbow including two double-collision rainbows corresponding to large momentum transfers and one single-collision rainbow resulting in a lesser momentum transfer. Another important conclusion derived from their two-dimensional comparison between exact wave packet calculations and either classical or sudden approximations is that a fully quantum treatment of the collision dynamics is required to determine the final scattering distributions. This was expected on the one hand, because of the quantum nature of the helium scatterer. On the other hand, the diffuse scattering from CO significantly results in large momentum transfers invalidating the sudden approximation. Then, it is also clear that the hard wall model which is the base of the analytical Fraunhofer resolution is unrealistic. To our knowledge, all the numerical simulations of the nonspecular distributions of He scattered from isolated point defects<sup>10-17</sup> have relied on classical or sudden approximations, and/or only treated a one-dimensional surface undulation. It is therefore crucial to establish a benchmark calculation in order to ad-

dress the problems of the significance of reduced dimensionality treatments and of the relevance of the Fraunhofer model for a typical He-defect interaction.

In this work we present exact results of the three-dimensional diffractive scattering of He from isolated CO adsorbates on Pt(111). The calculations are based on soft model potentials retaining the main features of the He interaction. The only dynamical approximation which we have kept is a rigid defect+surface system and should not appear oversimplifying for the process under study. The organization of this article is as follows: In Sec. II we present the two interaction models used in the calculations. Section III describes the methods retained to solve the collision dynamics and analyze the scattered He distributions. The results of our simulations are reported and discussed in Sec. IV. The conclusions are presented in Sec. V.

## II. INTERACTION MODEL

Since a main goal of this study is to assess the validity of a two-dimensional treatment we found it preferable to restrict ourselves to models as simple as possible. Therefore, we have selected the two first models of Refs. 7 and 10. They both assume that the full potential can be written as the sum of the interaction between He and a flat surface, on the one hand, and of the interaction between He and a spherically symmetric adsorbate on the other hand, namely

$$V_{\text{He-CO/Pt(111)}}(\mathbf{R}) = V_{\text{He-Pt(111)}}(z) + V_{\text{He-CO}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_{\text{CO}}), \quad (1)$$

where  $\mathbf{R}_{\text{CO}}$  and  $\mathbf{R}=(x,y,z)$  denote the position vectors of the CO center of mass and of He, respectively;  $z$  is the scattering coordinate along the normal to the surface and  $\rho=(x,y)$  is the set of coordinates in the plane parallel to the surface. The assumption of a flat surface is quite reasonable since it amounts to neglecting the weak corrugation of the He-Pt(111) interaction in regard to the huge corrugation-like effect induced by the presence of the adsorbate. In contrast, the choice of a spherically symmetric potential to describe the He-adsorbate interaction is oversimplifying since it completely ignores the orientation of the adsorbed CO molecule standing upright. A more refined potential would be needed for a direct quantitative comparison with experiments which is beyond the scope of the present work. However, and although one could in principle derive a pure Fraunhofer treatment with an adsorbate shape different from a hemisphere,<sup>9</sup> a higher degree of sophistication in the interaction potential would certainly result in a blurring effect in the assessment of the reliability of an ideal Fraunhofer model. Such a simplistic description has been invoked to directly fit the maxima locations of both the observed<sup>4</sup> and of some of the simulated<sup>10</sup> oscillations in the diffractive scattering of He from CO/Pt(111). Therefore, the predictive power of the ideal Fraunhofer approach has to be examined against the fully quantum treatment for a model potential yet retaining the main features of the He interaction.

The He-Pt interaction is taken to be a Morse potential,

$$V_{\text{He-Pt(111)}}(z) = D[e^{-2\alpha(z-z_m)} - 2e^{-\alpha(z-z_m)}], \quad (2)$$

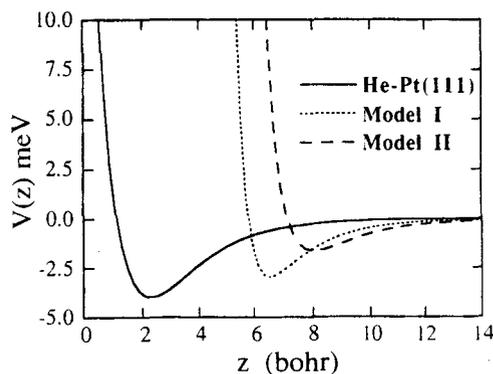


FIG. 1. Potential energy curves for He scattering from the adsorbate-free surface (solid line) and for He scattering directly above CO within model I (dotted line) and model II (dashed line).

with  $D=4.0$  MeV taken from Harris *et al.*,<sup>18</sup>  $\alpha=0.6$  bohr<sup>-1</sup> and  $z_m=2.3$  bohr which sets the position of the CO center of mass above the surface.<sup>7,10</sup> A Lennard-Jones functional form is chosen to describe the He-CO interaction. Yinnon *et al.*<sup>10</sup> have utilized two distinct sets of parameters,  $\epsilon$  and  $R_m$ , characterizing the well depth and its position, respectively. The first set is defined by ( $\epsilon=2.37$  MeV,  $R_m=3.5$  Å) and corresponds to the gas-phase potential of Butz *et al.*<sup>19</sup> The second set, ( $\epsilon=1.38$  MeV,  $R_m=4.3$  Å), has been obtained by Jónsson *et al.*<sup>6</sup> in order to fit measurements of the specular scattering of He from CO/Pt(111). Figure 1 displays the potential curves for He scattering from the adsorbate-free surface and for He scattering directly above CO within each of the two Lennard-Jones models. The difference between the He-Pt Morse curve and a Morse+Lennard-Jones curve represents the magnitude of the corrugation induced by the presence of the isolated CO adsorbate. Hereafter, we will refer to the potentials based on the first and second Lennard-Jones sets as models I and II, respectively.

## III. TREATMENT OF COLLISION DYNAMICS

As in the previous study of Yinnon *et al.*,<sup>10</sup> we assume a rigid surface. However, we will treat fully quantum mechanically the three-dimensional translational motion of the center of mass of the helium atom. In general, the presence of the adsorbate breaks the periodicity of the surface and thereby induces a continuum of scattering states. Following Yinnon *et al.*<sup>10</sup> we choose to propagate a multidimensional wave packet in Cartesian coordinates. With that choice the scattering wave function is conveniently expanded in terms of plane waves for the  $(x,y)$  degrees of freedom. One can write

$$\Psi(\mathbf{R},t) = \sum_{mn} \chi_{mn}(z,t) e^{i(\mathbf{K}_i + \mathbf{K}_{mn}) \cdot \rho}, \quad (3)$$

where  $\mathbf{K}_i$  is the initial wave vector in the plane parallel to the surface and  $\mathbf{K}_{mn}=(2\pi m/L, 2\pi n/L)$  defines the momentum grids along  $x$  and  $y$  in terms of the edge length  $L$  of a surface cut. The isolated CO adsorbate is positioned at the center of the square element which must be taken large enough to ensure that only specular scattering survives outside the cut.

The time-dependent expansion coefficients  $\chi$  are wave packets describing the translational motion along  $z$  for each plane wave state indexed by  $(m, n)$ .

Initially, the  $z$  distribution of the specular channel ( $\chi_{00}$ ) is built up from a semilocalized Gaussian wave packet positioned in the asymptotic region and directed towards the surface.<sup>20,21</sup> The width of that Gaussian distribution in momentum space defines the He energy range available for analysis within a single, complete propagation.<sup>20-22</sup> The propagation is ended after the wave packets have collided with the surface and have returned into the asymptotic region. Then, one can calculate the  $S$ -matrix elements relevant to a desired collision energy, by calculating the amplitude of the final wave function in a given  $(m, n)$  channel by interpolation techniques.<sup>20,23</sup> Since the diffractive scattering is no longer quantized due to the presence of the adsorbate one can easily interpolate the  $S$  matrix on the  $(m, n)$  momentum grid for any desired value of the energy transfer between perpendicular and parallel motions.

The propagation in time is numerically performed by means of the Chebychev scheme.<sup>24</sup> The choice of Cartesian coordinates associated to plane wave expansions along  $x$ ,  $y$ , and  $z$  allows the use of an efficient 3D pseudospectral scheme based on the fast Fourier transform (FFT) algorithm to evaluate the Hamiltonian operation<sup>25,26</sup> at each Chebychev step. The FFT algorithm is applied onto the wave function to switch back and forth between momentum space where the kinetic energy operator is diagonal, and coordinate space where the potential energy operator is diagonal. In addition to exploiting a fast transform algorithm the FFT-based pseudospectral scheme preserves the diagonal character of both the kinetic and potential energy operators, thus minimizing storage requirements. The numerical effort associated with this pseudospectral approach essentially consists in performing two 3D FFTs along  $x$ ,  $y$ , and  $z$  per Hamiltonian evaluation. The relevant CPU time therefore scales as  $N \log N$  where  $N = n_x n_y n_z$  is the total number of grid points along  $x$ ,  $y$ , and  $z$ .

The presence of isolated adsorbates contributes to efficiently transfer momentum from and to the three translational degrees of freedom and results in the diffuse scattering of He similar to gas-phase collisions. The first implication is that the three Cartesian grids should accommodate the same maximum translational energy. We have therefore retained a unique grid spacing  $\Delta_x = \Delta_y = \Delta_z$  representing the same maximum translational momentum  $k_{\max} = \pi/\Delta_z$  along  $x$ ,  $y$ , or  $z$ . In addition and consequent to the diffuse (back) scattering of He in the half-space above the surface, the grids starting from the center of mass of the adsorbate should extend as much along  $x$ ,  $y$ , and  $z$ . This implies selecting  $n_x = n_y = 2n_z$  and subsequently,  $L = 2n_z \Delta_z$  in our simulations. The size of a basic 3D grid is thus  $N = 4n_z^3$  and varies between  $4 \times 10^6$  and  $32 \times 10^6$  for a typical value of  $n_z = 100-200$ . The Chebychev scheme requires the storage of at least  $9N$  real elements including four copies of the size of the 3D complex wave function and an additional 3D real vector to store the diagonal potential energy. This implies a minimum requested storage of 36-288 megawords and a quite large numerical expense despite the  $N \log N$  scaling law. We have therefore

restricted our simulations to the case of normal incidence in order to exploit the scattering symmetries arising in the presence of the azimuthally symmetric interaction defined by Eq. (1), namely,

$$\Psi(-x, y, z) = \Psi(x, -y, z) = \Psi(y, x, z) = \Psi(x, y, z). \quad (4)$$

The same relationships apply as well in momentum space. In a previous article<sup>23</sup> we have showed how to take the most advantage of these scattering symmetries in the context of the FFT-based pseudospectral approach. It involves propagating the minimum number of *symmetry-needed* diffraction states,  $n_{x_y} = [n_x(n_x + 1)]/2 \approx (n_x n_y)/8$  where  $n_x = n_x/2 + 1$ . This results in numerical savings of almost an order of magnitude in the FFTs along  $z$ . In order to carry out the transforms along  $x$  and  $y$  the wave function needs to be temporarily recombined on a  $(n_x, x, n_x)$  grid or diffraction basis. Then, the  $(n_x, x, n_x)$  FFT scheme may advantageously be replaced with a  $(n_x, x, n_x)$  fast cosine transform (FCT) scheme<sup>23,27</sup> reflecting the symmetry of the wave function along  $x$  and  $y$ . The use of the FCT vs the FFT scheme along  $x$  and  $y$  amounts to CPU savings by a factor of at least 2.

In order to further diminish the numerical expense of the calculations we impose a reference cutoff to both the maximum potential and kinetic energies represented on the grids in coordinate and momentum spaces.<sup>28</sup> As emphasized by Kosloff<sup>29</sup> this provides a balanced description which minimizes the spectral range spanned by the Hamiltonian operation. The optimization of the energy domain sampled in the calculations generally effects in reducing the cost of the time propagation down to the smallest number of requested iterations. We have selected the Chebychev propagator for our simulations because of its favorable linear scaling laws both in time and spectral range. Most previous applications involving this propagator have not exploited the full power of the Chebychev method because the spectral range could have been further reduced. The commonly used definition of the spectral range  $\Delta\lambda$  applied to atomic scattering from a rigid surface leads to summing up the potential energy range and the three maximum kinetic energies represented on the grids, such as

$$\Delta\lambda = V_{\max} - V_{\min} + (E_x)_{\max} + (E_y)_{\max} + (E_z)_{\max}. \quad (5)$$

However, as already suggested by Kosloff for a multidimensional Fourier scheme,<sup>29</sup> one can impose an energy cutoff  $E_{\max}$  chosen to be the maximum kinetic energy available ( $\max\{(F_x)_{\max}, (E_y)_{\max}, (E_z)_{\max}\}$ ). For instance,  $E_{\max} = (E_z)_{\max}$  is deduced from the appropriate grid spacing,  $\Delta_z = \pi/k_{\max}$ , ensuring the convergence of the calculation over the desired energy range. Then,  $V_{\max} = E_{\max}$  and our definition of the spectral range follows as

$$\Delta\lambda = V_{\max} - V_{\min} + E_{\max} = 2E_{\max} - V_{\min}. \quad (6)$$

If  $V_{\min}$  can be neglected then the optimal spectral range reads  $\Delta\lambda \approx 2E_{\max}$ . In the present case of diffuse scattering from isolated adsorbates  $\Delta\lambda$ , and consequently the number of Chebychev steps, is reduced by a factor of 2 simply owing to the proper use of the cutoff. In practice, this implies that the operated wave function should be zero at momentum grid points corresponding to energies greater than  $E_{\max}$ . This op-

timization of the spectral range both nicely complements and relies on a pseudospectral scheme for all degrees of freedom. Indeed, in the same way that the potential energy operator is diagonal in the full coordinate representation enabling the easy limitation to  $V_{\max}$ , the cutoff of the kinetic energy must be consistently imposed in the full momentum representation. This last condition is not fulfilled within a treatment associating the coordinate space as the primary (propagation) representation and the use of the Fourier transformation to separately calculate the matrix elements of each individual kinetic energy operator, in the spirit of Light and co-workers.<sup>30</sup>

Finally, one can take advantage of another simplification specific to scattering calculations. An asymptotic region is defined in the simulations for  $z \geq z_\infty$  where the potential coupling is negligible and from which the  $S$ -matrix analysis can be performed. In time-dependent calculations the initial wave packet must lie in the asymptotic region and we can thereby estimate  $z_\infty$  as the location of the center of the distribution minus its half-width. If the momentum space is chosen to be the primary representation, contrary to most previous applications based on transform methods, then one can exploit a simplified treatment in the asymptotic region.<sup>28</sup> It amounts to saving the unnecessary transforms along  $x$  and  $y$  in that region of space. This is of general interest since the asymptotic region usually represents at least half of the grid along  $z$ , depending on the spreading of the wave packets. The off-diagonal operator in momentum space is the potential energy operator and is acted onto the wave function via the 3D transform method, being the main source of the CPU cost. Rather than performing a full 3D transform of the wave function one can first transform along  $z$  and then carry out the full 2D transform along  $x$  and  $y$ , but only for  $z < z_\infty$ . Since the potential coupling is assumed negligible beyond  $z_\infty$  one can simply multiply the asymptotic portion of the wave function by the diagonal potential matrix elements which can be evaluated once and for all before the propagation takes place.<sup>28</sup> The wave function can be subsequently backtransformed along  $z$  to return to momentum space. This procedure is extremely efficient in the case of diffuse scattering from isolated adsorbates because the full 2D transform along  $x$  and  $y$  makes by far the largest contribution to the CPU time spent in the calculations, even with the use of FCTs since they require more overhead than FFTs.

## IV. RESULTS AND DISCUSSION

### A. 3D quantum scattering distributions

In this section we present the results of our simulations of He scattering under normal incidence with the choice of momentum space as the primary representation. Cumulating the symmetry reductions, the optimization of the spectral range and the simplified asymptotic treatment, the largest simulation requested about 50 megawords of storage and 1 h 20 min of CPU time on a Cray 2 supercomputer. Because of the combination of the three reduction techniques we did not need to drastically limit the extent of the  $z$  grid in the asymptotic region. We could simulate the He scattering in a single, complete propagation on fairly extended grids in contrast to

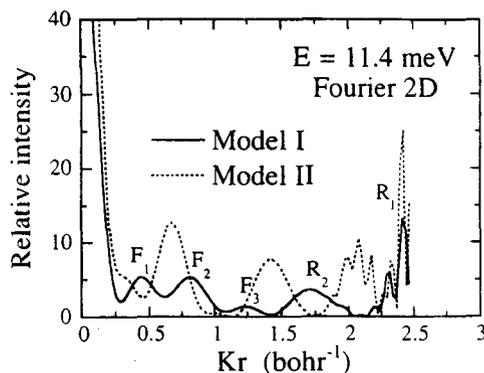


FIG. 2. Final scattering distributions obtained from 2D Fourier calculations at a collision energy of 11.4 MeV. The solid (dotted) line corresponds to using model I (II). The  $F_1, F_2, F_3, R_1, R_2$  symbols refer to the solid curve.  $F_1, F_2$ , and  $F_3$  denote the three Fraunhofer peaks and  $R_1$  labels the double-collision rainbow whereas  $R_2$  locates the single-collision rainbow.

using, for instance, a splitting wave packet algorithm along  $z$ .<sup>31</sup> Notwithstanding, a splitting algorithm can be used in conjunction to the previously mentioned reduction schemes to allow larger scale or longer time applications.

In order to converge the scattering probabilities for an energy up to  $E=14$  MeV we have set  $\Delta_z=0.55$  bohr. The width and mean energy of the initial Gaussian distribution were accordingly chosen to be 5 bohr and 10 MeV, respectively, in order to analyze the diffractive scattering in the range 6–14 MeV. The initial wave packet was centered at 19.4 (22.4) bohr from the CO center of mass in the simulations with model I (II). With model I (II) we have propagated the wave function for 5500 (6500) fs on grids of size given by  $n_z=160$  (192). Our results are displayed in Figs. 2–5 which report the intensity of the final scattering distributions in function of  $\Delta K=K_x$ , the momentum transfer in the plane parallel to the surface. Since the adsorbate is isolated an absolute intensity scale is meaningful only if one wishes to compare with experiments at a well defined defect concentration. Furthermore, the choice of a relative scale makes easier the comparison between distributions stemming from 2D and 3D calculations or within different interaction models.

Because of the efficient momentum transfer induced by the isolated adsorbate a significant portion of the final wave packet has lost most of its kinetic energy along  $z$  and gets trapped near the surface. Yinnon *et al.*<sup>10</sup> (hereafter abbreviated as YKG) have described this process as rainbow-enhanced trapping. In their 2D model including a small adsorbate concentration YKG find a significant near-specular rainbow effect due to second encounters of trapped He with CO. However, one must not forget that the second collision with the next neighboring adsorbate is enforced by the choice of a one-dimensional surface. Thus, the trapping-induced rainbow effect found by YKG is artificially magnified and should be very dilute in a comparable 3D study.

Since we have not incorporated the coupling to the phonons in our model a trapped He atom can neither relax its energy into the substrate nor gain energy from it to overcome

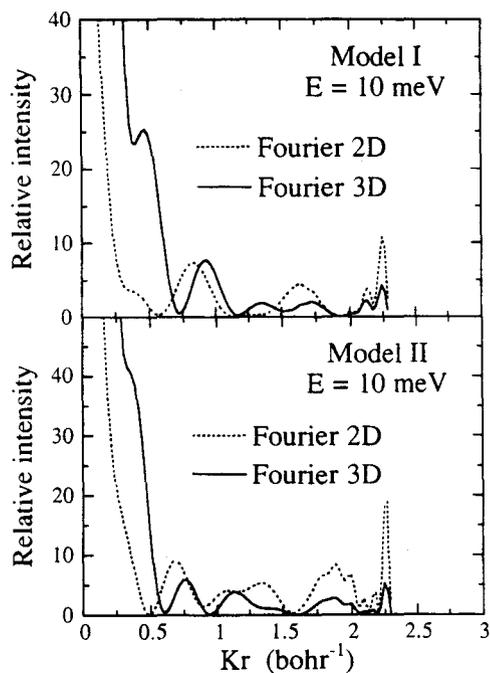


FIG. 3. Final scattering distributions obtained from 2D (dotted line) and 3D (solid line) Fourier calculations at a collision energy of 10 MeV. The upper (lower) panel depicts the results based on model I (II).

the energy barrier of the He-Pt(111) potential well. Furthermore, we have used extended grids to ensure that no more than a single collision occurs between He and CO such that the trapped atoms indefinitely diffuse along the surface. One direct consequence is that a portion of the final wave packet still lies in the interaction region and cannot be well analyzed (i.e., the S matrix is not well defined for those large momentum transfers). This explains the erratic behavior of the intensity distributions seen in all figures, in the largest  $K_r$  range. We chose not to remove it because it helps giving an idea of the size of the rainbow-enhanced trapping effect. On the other hand, we did not try to smooth it because we cannot know the energy-resolved shape of this part of the distribution. In other words, the only quantitative information we can access in the largest  $K_r$  range is the intensity distribution averaged over all the energies of the wave packet. With that large  $K_r$  analysis problem in mind we can now turn to discuss the main findings resulting from our calculations.

Before performing 3D simulations we have tried to reproduce some 2D wave packet results of YKG. Figure 2 displays the 2D scattering distributions obtained within both models I and II, at a collision energy of 11.4 MeV closely corresponding to an incident momentum of  $2.47 \text{ bohr}^{-1}$ . The comparison must be done with Fig. 2 of Ref. 10. Although YKG claim that they used what we term model II we find rather good agreement between their results and our model I distribution. Indeed, the  $\Delta K$  positions of the three first maxima within model I are 0.44, 0.83, and  $1.24 \pm 0.02 \text{ bohr}^{-1}$  (the momentum grid resolution in our calculations is  $0.036 \text{ bohr}^{-1}$ ) compared to 0.48, 0.85, and  $1.22 \text{ bohr}^{-1}$  as given in Ref. 10. YKG did not report the parameters of their

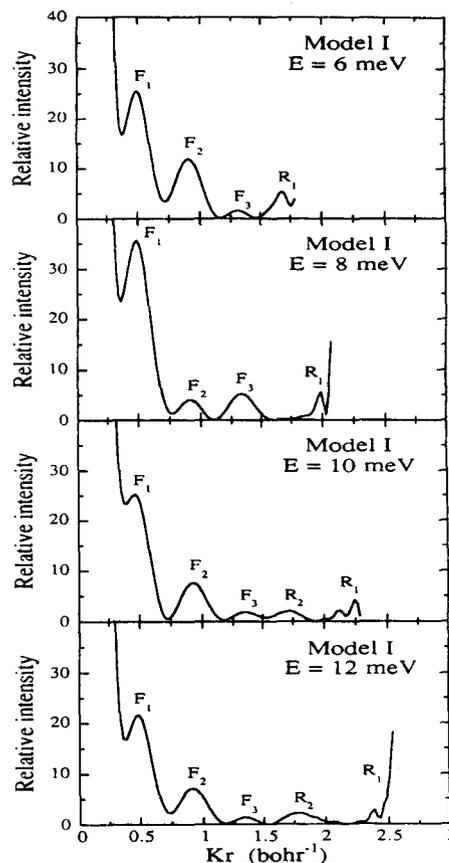


FIG. 4. Energy dependence of the final scattering distributions obtained from 3D Fourier calculations based on model I.  $F_1$ ,  $F_2$ , and  $F_3$  denote the three Fraunhofer peaks and  $R_1$  labels the double-collision rainbow whereas  $R_2$  locates the single-collision rainbow.

calculations such that we cannot know what are the grid length and spacing they used. However, since the curve in Fig. 2 of Ref. 10 presents less smoothness than the present ones we guess that YKG used far less points than we did along  $x$ . Thus, their resulting momentum grid resolution must not be as good as  $0.036 \text{ bohr}^{-1}$ . Consequently, the agreement on the three first maxima can be considered as very good. Overall, our model I calculation reproduces well their distribution. However, two features do not compare very well. The first one is the ratio of the first to second maximum. In order to explain the difference one can invoke the lesser resolution in Ref. 10 or/and a small shift in energy to which the ratio is highly sensitive as can be seen in Figs. 4 and 5. The second departure from Ref. 10 concerns the largest  $\Delta K$  range and comes from the analysis problem previously underlined. Returning to the comparison between the two curves in Fig. 2 showing that the four first peaks are shifted with different intensity ratios one can conclude that the two interaction models of Fig. 1 lead to radically different scattering distributions. This constitutes a clear demonstration of the high sensitivity of the nonspecular distributions to the potential.

YKG have performed a detailed analysis of the solid curve distribution in Fig. 2. To that end they have fruitfully

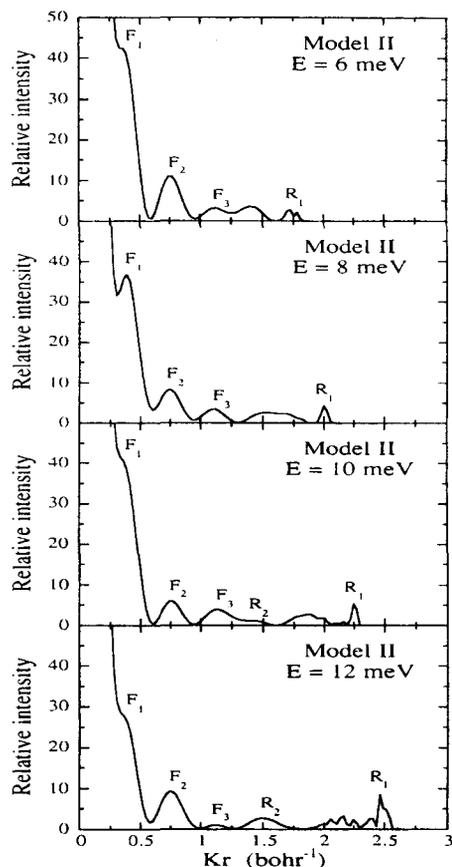


FIG. 5. Energy dependence of the final scattering distributions obtained from 3D Fourier calculations based on model II.  $F_1$ ,  $F_2$ , and  $F_3$  denote the three Fraunhofer peaks and  $R_1$  labels the double-collision rainbow whereas  $R_2$  locates the single-collision rainbow.

resorted to sudden and classical trajectory calculations. They have interpreted the three first peaks as Fraunhofer diffraction peaks probing the size of the adsorbate. They have identified the fourth and the last peaks as single- and double-collision rainbows, respectively. Those two rainbows are closely related to the position of the adsorbate above the surface. Following their assignment we choose to designate  $F_1, F_2, F_3$  the three Fraunhofer peaks,  $R_1$  the double-collision rainbow, and  $R_2$  the single-collision rainbow. We have termed the double-collision rainbow  $R_1$  because we expect it to always be present whereas the single-collision rainbow relies on the existence of an inflection point in the equipotential of the turning point in the vicinity of the adsorbate (see Figs. 4 and 5 of Ref. 10). Hence, the single-collision rainbow  $R_2$  is energy dependent as we will demonstrate in the following.

We now come to test the validity of a reduced dimensionality treatment. Figure 3 shows the comparison between the 2D and 3D scattering distributions at a collision energy of 10 MeV. We have rescaled the 2D curves with respect to the 3D curves in order to bring them closer together and hence, to facilitate the comparison. For both models we observe a significant shift of the Fraunhofer peaks not mentioning the differing intensity ratios. This is to be expected since

Fraunhofer diffraction is very sensitive to geometry variations. In analogy with optical diffraction one could think of replacing a 1D slit of length  $2R_0$  with a 2D hole of radius  $R_0$ . On the other hand, the localization of the rainbows remains approximately the same. This result is not surprising in the case of azimuthal symmetry which implies that a classical trajectory stays confined in a plane ( $z, r$ ), where  $r$  is the radial coordinate in the plane parallel to the surface. Then, the rainbow interference effect is characterized solely by extrema in the radial dependence of the deflection angle, the difference between the scattering and the incidence angles. Hence, rainbow effects are not affected in essence when going to three dimensions with azimuthal symmetry. Yet, the single-collision rainbow may be modified because the zone covered by  $F_3$  and  $R_2$  is characterized by a strong competition between the Fraunhofer diffraction and the rainbow mechanism. In conclusion, even if the interaction is characterized by azimuthal symmetry, a two-dimensional Fourier treatment does not yield the correct scattering distributions.

We have plotted in Figs. 4 and 5 the energy dependence of the 3D scattering distributions in the range 6–12 MeV for both models. The peak intensities are directly comparable from one energy to another. In that energy range there occur marked variations of the Fraunhofer intensities both in terms of the individual peaks and in terms of the intensity ratio of one peak vs another. Despite this “erratic” intensity behavior the  $\Delta K$  positions of the three Fraunhofer maxima remain remarkably stable within  $\pm 0.02 \text{ bohr}^{-1}$  in the energy range 6–14 MeV (the results for 14 MeV are not plotted since that was not essential to our discussion). It is easy to check this assertion by just drawing three lines connecting the four  $F_1$ ,  $F_2$ , or  $F_3$  maxima in Fig. 4 or 5. For model I (II) the average maxima locations are  $\Delta K_1=0.48$  (0.36),  $\Delta K_2=0.91$  (0.75), and  $\Delta K_3=1.34$  (1.12). In contrast, the rainbow peaks should stay rather localized with respect to the scattering angle and they therefore shift towards larger  $\Delta K$  with increasing energy. Another important effect revealed by these sequences of plots is the existence of a threshold energy for the single-collision rainbow. Indeed,  $R_2$  is not evidenced for  $E \leq 8 \text{ MeV}$ . Similarly, YKG have found that there exists a threshold energy for a second double-collision rainbow at higher energy than those probed here. These threshold energies for rainbow appearance constitute a very useful and compact information that can be used to relate experimental measurements to an appropriate interaction model and thereby to the adsorption site. One should note that for model II there seems to exist three rainbow peaks. Yet, it is not obvious to determine whether they correspond to three distinct rainbow effects. Indeed, the two last peaks from 6 to 12 MeV may be, respectively, the scattered and the trapped parts of the same double-collision rainbow  $R_1$ . As for the  $R_2$  assignment we made at 10 and 12 MeV in analogy to the model I distributions, these features can be unambiguously identified only from classical trajectory simulations.<sup>10</sup> Finally, we observe that  $F_1$  is hardly noticeable within model II at some energies (6, 10, 12 MeV), especially if we would not have appropriately focused on it in terms of intensity scale. At those energies  $F_1$  merely represents an inflection point in the distribution rather than a sharp peak. This may be the reason why YKG have identified

three Fraunhofer peaks at low energy and on no more than two at higher energy. In the following we will try to further clarify the connection between the Fraunhofer approach and a realistic soft potential approach such as the one tested here.

## B. Hard hemisphere model

The ideal Fraunhofer model reduces the interaction probed by He to that induced by a hard hemisphere lying on a flat, hard surface. Within this hard wall approximation the Schrödinger equation can be solved analytically in the limit  $k_i R_0 \gg 1$ , where  $k_i$  is the incident momentum of He and  $R_0$  is the radius of the sphere. The Fraunhofer diffraction intensity  $I_F$  then reads<sup>4</sup>

$$I_F = \left[ \frac{(1 + \cos \theta)}{\sin \theta} J_1(k_i R_0 \sin \theta) \right]^2, \quad (7)$$

where  $J_\nu$  denotes the Bessel function of the first kind of order  $\nu$  and  $\theta$  is the scattering angle defining  $\Delta K = k_i \sin \theta$ . For collision energies of 6–14 MeV corresponding to a momentum range of 1.79–2.74 bohr<sup>-1</sup>, the equipotential of the turning point yields  $R_0 \approx 5.6$  (6.7) bohr within model I (II). The variation on  $R_0$  is about 0.3 bohr between 6 and 14 MeV. Thus, in our calculations  $k_i R_0 \geq 10$  which reasonably satisfies the condition underlying Eq. (7). It is then instructive to compare the positions of the Fraunhofer maxima stemming from our 3D quantum calculations with those predicted by Eq. (7).

The  $\Delta K$  positions of the first two maxima given by Eq. (7) are found fixed in the range 6–14 MeV within 0.01 bohr<sup>-1</sup>. Their values are (0.91, 1.50) and (0.76, 1.25) bohr<sup>-1</sup> with  $R_0 = 5.6$  and 6.7 bohr, respectively. Considering the precisions on both the  $\Delta K$  and  $R_0$  values the agreement is nearly perfect between the position of the first maximum given by Eq. (7) and  $\Delta K_2$ , the average location of the  $F_2$  maximum, stemming from model I or II. Hence, the Fraunhofer analysis in the high energy limit does not predict the first Fraunhofer peak found in our wave packet calculations. As we pointed out in the previous section  $F_1$  is hardly noticeable at some energies and rather shows up as an inflection point in the distribution. In addition, YKG have only identified two Fraunhofer peaks at high energy but one can see or guess a near-specular inflection point (see Figs. 6 and 9 of Ref. 10). Our analysis is that this singular peak must evolve as a inflection point in the scattering distribution with increasing energy and eventually vanish in the very high energy limit. The existence of  $F_1$  thus probes a deviation from the ideal Fraunhofer model. This can be a breakdown of either the high energy approximation to the hard wall model or of the hard wall model itself. Finally, the ideal Fraunhofer analysis does not fit well the third Fraunhofer peak, certainly because this one lies in the region of strong competition with rainbow mechanisms. However, one should view the very good prediction of  $\Delta K_2$  as an excellent result for such a simplistic approach. Despite this success we note that the Fraunhofer analysis is not capable to fit peaks beyond  $F_2$  or beyond 1.20 bohr<sup>-1</sup> for  $R_0 = 5.6$  bohr,  $k_i \leq 2.74$  bohr<sup>-1</sup> and the simple interaction model defined by Eq. (1). Consequently, we are quite skeptical about the significance of the

best fit done by Lahee *et al.* for large  $\Delta K$  transfers by means of Eq. (7) (see Fig. 9 of Ref. 4). They used  $4.5 \leq R_0 \leq 5.3$  bohr and  $3.28 \leq k_i \leq 5.13$  bohr<sup>-1</sup> that is consistent with the present model I. Moreover, YKG have not evidenced additional Fraunhofer peaks in their wave packet calculations at 3.28 and 5.13 bohr<sup>-1</sup> (see Figs. 6 and 9 of Ref. 10). Hence, as YKG suggest, the oscillatory structure observed in the experiments of Lahee *et al.* may well be due to rainbows only. The experimental detection of the Fraunhofer structure would then require a lower incident energy and/or a lower surface temperature.

Our quantum wave packet calculations have shown that the positions of the Fraunhofer maxima in function of  $\Delta K$  are remarkably stable in the energy range 6–14 MeV. This stability is confirmed when applying the pure Fraunhofer model given by Eq. (7). Therefore, we want to directly determine the maxima of the intensity distribution by deriving Eq. (7). Since the Fraunhofer diffraction mainly shows up for small  $\Delta K$  in our calculations we will assume that  $\cos \theta \approx 1$  in order to allow a simple analytical solution of the derivative of  $I_F$ . This simplification is quite reasonable since  $\cos \theta \geq 0.866$  for  $\Delta K \leq k_i/2$ , even if it is not very good for the  $F_3$  peak at small energy. The Fraunhofer intensity can then be simply written in functions of  $\Delta K$  as

$$I_F \approx \left[ \frac{2k_i}{\Delta K} J_1(\Delta K R_0) \right]^2, \quad (8)$$

and its derivative is approximately given by

$$\frac{dI_F}{d(\Delta K)} \approx \left( \frac{2k_i}{\Delta K} \right)^2 \left[ R_0 J_0(\Delta K R_0) - \frac{2}{\Delta K} J_1(\Delta K R_0) \right] \times J_1(\Delta K R_0). \quad (9)$$

Thus, within our simplified treatment the maxima of  $I_F$  are determined by  $\{\Delta K R_0 J_0(\Delta K R_0) = 2J_1(\Delta K R_0)\}$  and depend only on  $R_0$ . We then have demonstrated that the  $\Delta K$  locations of the first Fraunhofer maxima are expected to be independent of the collision energy in the limit  $k_i R_0 \gg 1$ . As an example, Eq. (9) yields ( $\Delta K_2 = 0.917, \Delta K_3 = 1.503$ ) for  $R_0 = 5.6$  bohr in good agreement with the maxima positions ( $\Delta K_2 = 0.912 - 0.915, \Delta K_3 = 1.487 - 1.499$ ) obtained with Eq. (7) in the range 6–14 MeV. In practice, the repulsive wall is not as steep as a hard wall resulting in a weak energy dependence since the value of  $R_0$  probed slightly diminishes with increasing energy. However, in a limited energy range this weak dependence will induce a  $\Delta K$  shift smaller than or comparable to the precision of the calculations or of the experiments.

## V. CONCLUSIONS

We have presented a three-dimensional, fully quantum study of the diffractive scattering of He from isolated CO adsorbates on Pt(111). Our work extends the previous two-dimensional wave packet study of Yinnon *et al.*<sup>10</sup> in determining the whole diffractive scattering distributions. One important motivation of this work was to assess the adequacy of a reduced dimensionality treatment to derive the geometrical parameters of the adsorption. It is found that, even if the interaction is characterized by azimuthal symmetry, a two-

dimensional Fourier treatment is not sufficient to give reasonable estimates of both the size of the adsorbate and its location. Indeed, the correct treatment of Fraunhofer diffraction has to take account of the exact geometry of the diffracting source. Furthermore, there exists a strong competition between the Fraunhofer diffraction and the small  $\Delta K$  rainbow mechanisms. Therefore, a two-dimensional Fourier treatment also alters rainbow effects probing the adsorption site. It may, e.g., shift a threshold energy of a rainbow. We have also carried out an energy analysis in the range 6–14 MeV which reveals three essential points: (1) as confirmed by an ideal Fraunhofer approach the  $\Delta K$  positions of the Fraunhofer maxima remain remarkably stable; (2) the existence of a threshold energy for the single-collision rainbow similar to what has been evidenced by Yinnon *et al.*<sup>10</sup> for a double-collision rainbow occurring at high energy; and (3) the rainbow peaks shift towards larger  $\Delta K$  with increasing energy. Points (1) and (3) indicate that it will be fairly easy to distinguish between Fraunhofer and rainbow peaks in the experimental observations. In addition, the threshold energies for rainbow appearance constitute a very useful and compact information that can be used to relate experimental measurements to the adsorption site. We have finally confronted the ideal Fraunhofer model with the three Fraunhofer peaks found in our exact distributions. The Fraunhofer analysis in the high energy limit does not predict the first Fraunhofer peak found in our wave packet calculations. This singular peak must evolve as an inflection point in the scattering distribution with increasing energy and eventually vanish. The ideal Fraunhofer analysis neither fits well the third Fraunhofer peak because this one lies in the region of strong competition with rainbow mechanisms. However, the second maximum nicely corresponds to the Fraunhofer prediction.

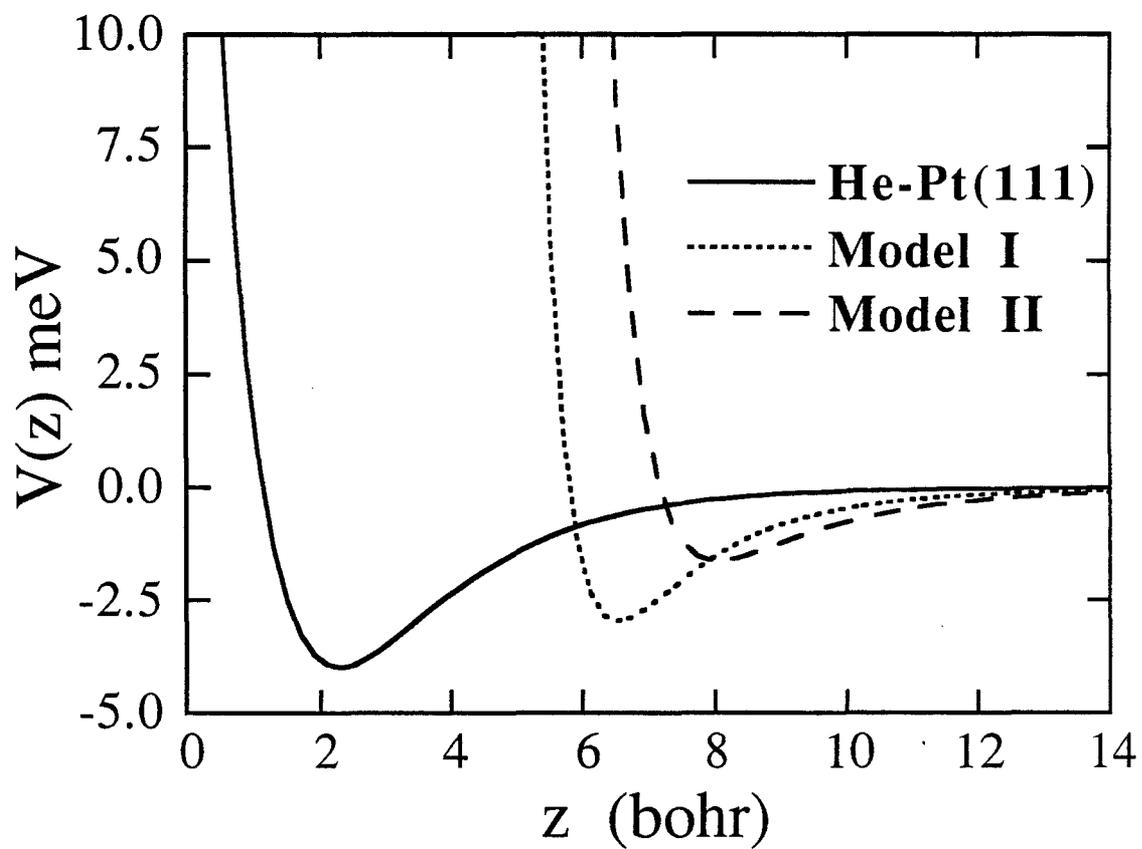
To summarize we have complemented the already rich analysis of Yinnon *et al.*<sup>10</sup> Experimental studies such as reported by Lahee *et al.*<sup>4</sup> provide a wealth of information on the characterization of point defects at surfaces. We believe that these can now be fully exploited. The first and essential task is to interpret the observed peaks. We think that we have given clear recipes to facilitate the assignment work mainly relying on an energy analysis of the interference peaks. The next step may include the use of the Fraunhofer analysis. Finally, we have showed that one must reproduce the scattering distributions within a three-dimensional quantum mechanical theory based on a realistic soft potential model. We have recently derived a general discrete Bessel transform analogous to the discrete Fourier transform, in cylindrical and spherical coordinates.<sup>32</sup> When the corrugation of the He-surface potential is negligible in regard to the huge undulation induced by the presence of the defect it will be more appropriate to use cylindrical coordinates  $(r, \phi)$  in the plane parallel to the surface. Furthermore, if there exists an azimuthal symmetry as in the present study, then the interaction explicitly depends on only two coordinates. The three-

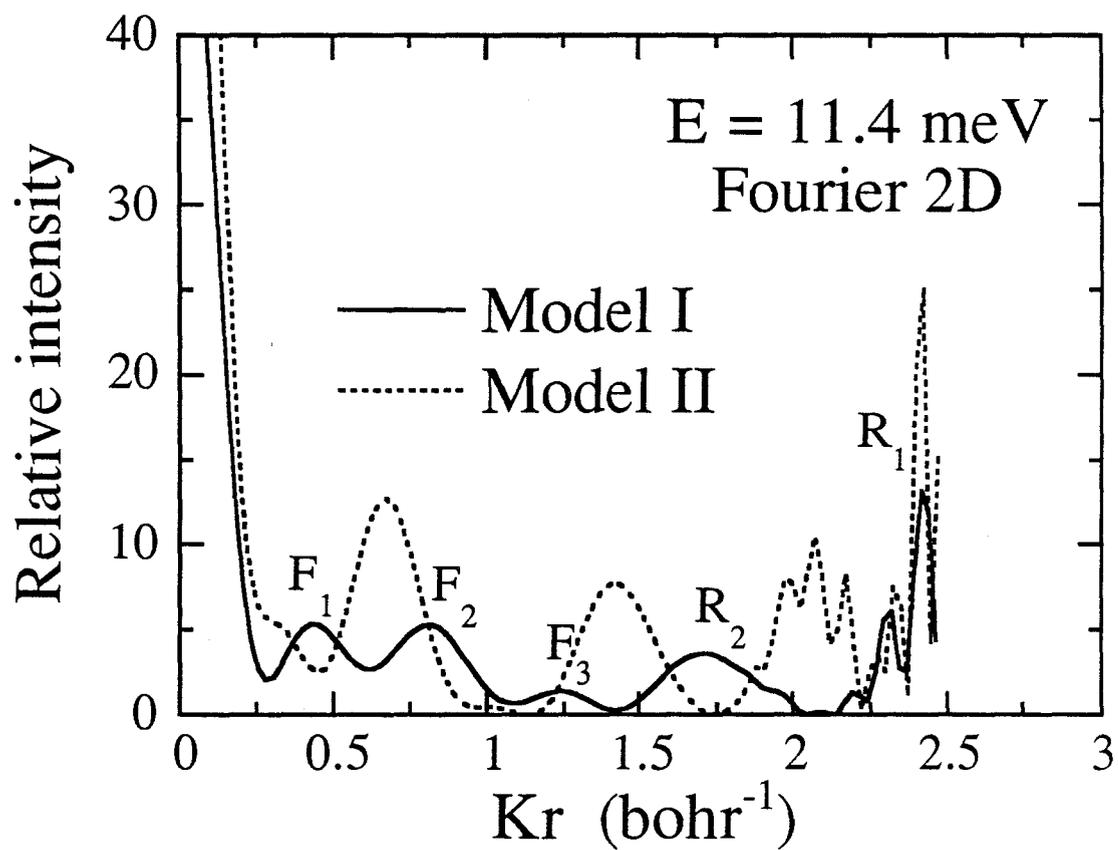
dimensional motion of He can thus be exactly simulated within a two-dimensional treatment in cylindrical coordinates. A discrete Fourier transform is still applied along  $z$  whereas our novel discrete Bessel transform can efficiently be used along  $r$ . The calculations no longer resort to the use of a supercomputer nor have to be restricted to the case of normal incidence. One could even consider to directly invert the potential from the experimental scattering distributions for such systems because the low cost of a two-dimensional simulation makes it feasible. Work is in progress along these lines.

## ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by a grant of Cray 2 time from the Centre de Calcul Vectoriel pour la Recherche du CNRS.

- <sup>1</sup>B. Poelsema and G. Comsa, *Scattering of Thermal Energy Atoms from Disordered Surfaces* (Springer, Berlin, 1989), and references therein.
- <sup>2</sup>*Helium Atom Scattering from Surfaces*, edited by E. Hulpke (Springer, Berlin, 1992).
- <sup>3</sup>A. M. Lahee, J. R. Manson, J. P. Toennies, and Ch. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 471 (1986).
- <sup>4</sup>A. M. Lahee, J. R. Manson, J. P. Toennies, and Ch. Wöll, *J. Chem. Phys.* **86**, 7194 (1987).
- <sup>5</sup>R. Berndt, B. J. Hinch, J. P. Toennies, and Ch. Wöll, *J. Chem. Phys.* **92**, 1435 (1990).
- <sup>6</sup>H. Jónsson, J. H. Weare, and A. C. Levi, *Phys. Rev. B* **30**, 2241 (1984).
- <sup>7</sup>A. T. Yinnon, R. Kosloff, R. B. Gerber, B. Poelsema, and G. Comsa, *J. Chem. Phys.* **88**, 3722 (1988).
- <sup>8</sup>G. C. Corey and W.-K. Liu, *Surf. Sci.* **231**, 427 (1990), and references therein.
- <sup>9</sup>M. Faubel, *J. Chem. Phys.* **81**, 5559 (1984).
- <sup>10</sup>A. T. Yinnon, R. Kosloff, and R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **88**, 7209 (1988).
- <sup>11</sup>D. K. Dacol, H. Rabitz, and R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **86**, 1616 (1987).
- <sup>12</sup>G. Drolshagen and R. Vollmer, *J. Chem. Phys.* **87**, 4948 (1987).
- <sup>13</sup>L. M. Hubbard and H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **87**, 4958 (1987).
- <sup>14</sup>B. J. Hinch, *Surf. Sci.* **221**, 346 (1989).
- <sup>15</sup>G. Petrella, *Chem. Phys.* **144**, 179 (1990).
- <sup>16</sup>R. B. Gerber, A. T. Yinnon, M. Yanuka, and D. Chase, *Surf. Sci.* **272**, 81 (1992), and references therein.
- <sup>17</sup>R. Viswanathan, S. Shi, E. Vilallonga, and H. Rabitz, *Surf. Sci.* **272**, 217 (1992), and references therein.
- <sup>18</sup>J. Harris, A. Liebsch, G. Comsa, G. Mechttersheimer, B. Poelsema, and S. Tomada, *Surf. Sci.* **118**, 279 (1982).
- <sup>19</sup>H. P. Butz, R. Feltgen, H. Pauly, and H. Vehmeyer, *Z. Phys.* **247**, 70 (1971).
- <sup>20</sup>R. C. Mowrey and D. J. Kouri, *Comput. Phys. Commun.* **63**, 100 (1991).
- <sup>21</sup>D. Lemoine and G. C. Corey, *J. Chem. Phys.* **92**, 6175 (1990).
- <sup>22</sup>C. Leforestier, *Chem. Phys.* **87**, 241 (1984).
- <sup>23</sup>D. Lemoine, *J. Chem. Phys.* **101**, 4343 (1994).
- <sup>24</sup>H. Tal-Ezer and R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **81**, 3967 (1984).
- <sup>25</sup>M. D. Feit, J. A. Fleck, Jr., and A. Steiger, *J. Comput. Phys.* **47**, 412 (1982).
- <sup>26</sup>D. Kosloff and R. Kosloff, *J. Comput. Phys.* **52**, 35 (1983).
- <sup>27</sup>A. Besprozvannaya and D. J. Tannor, *Comput. Phys. Commun.* **63**, 569 (1991).
- <sup>28</sup>D. Lemoine, *J. Chem. Phys.* (submitted).
- <sup>29</sup>R. Kosloff, in *NATO ARW Proceedings on Grid Methods in Atomic and Molecular Quantum Calculation*, edited by C. Cerjan (Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, 1993).
- <sup>30</sup>J. V. Lill, G. A. Parker, and J. C. Light, *Chem. Phys. Lett.* **89**, 483 (1982).
- <sup>31</sup>R. Heather and H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **86**, 5009 (1987).
- <sup>32</sup>D. Lemoine, *J. Chem. Phys.* **101**, 3936 (1994).





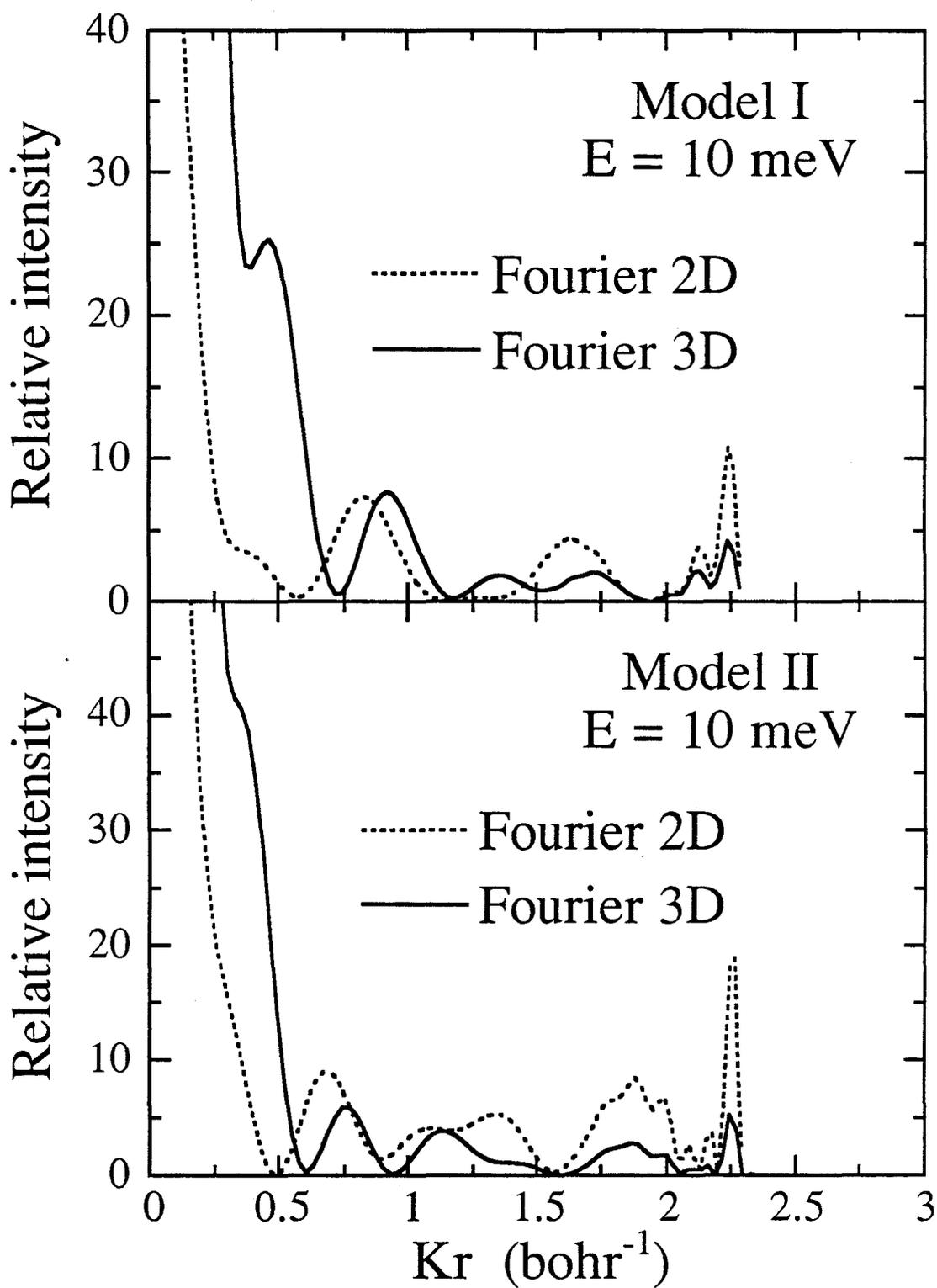
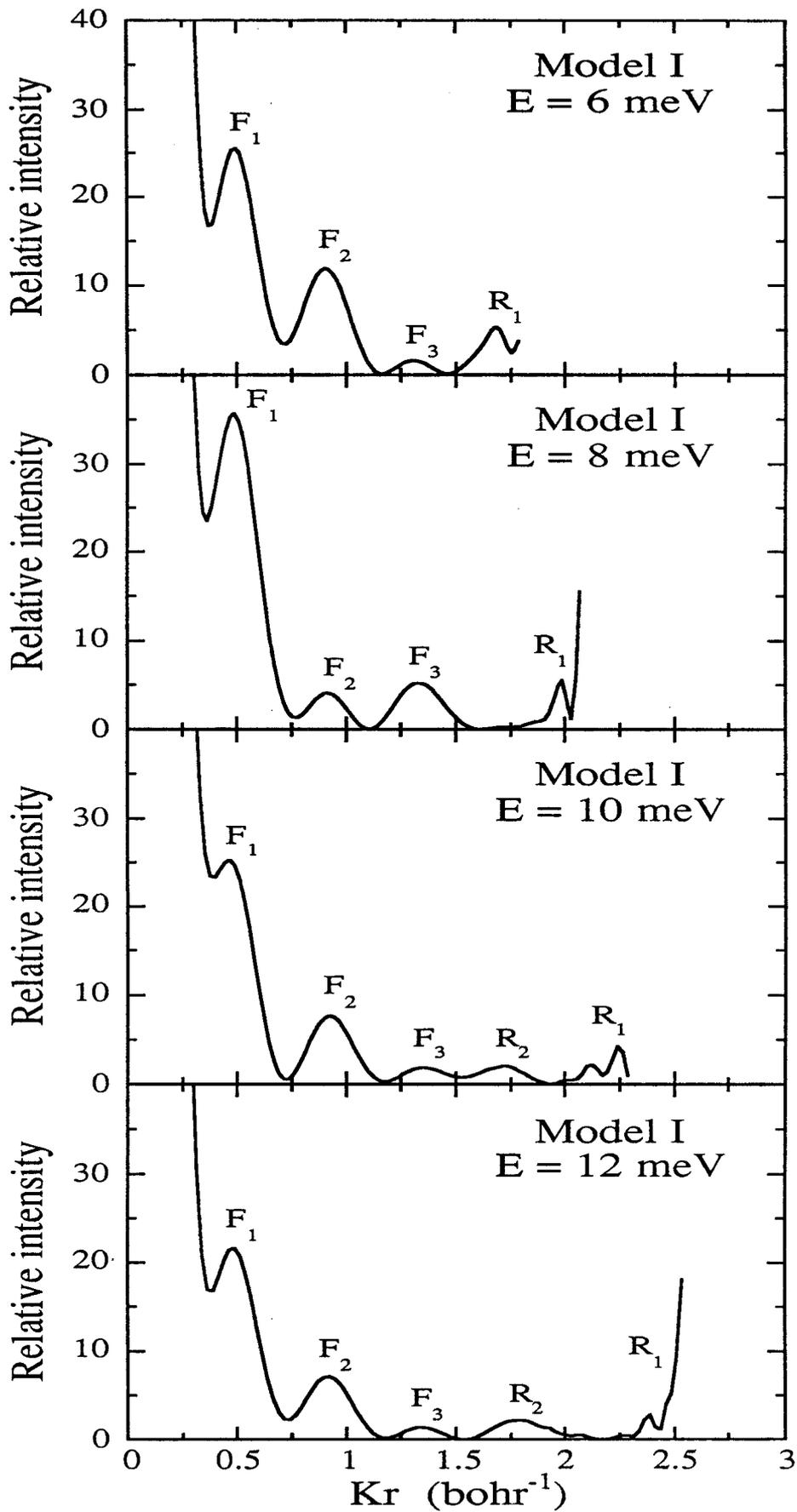
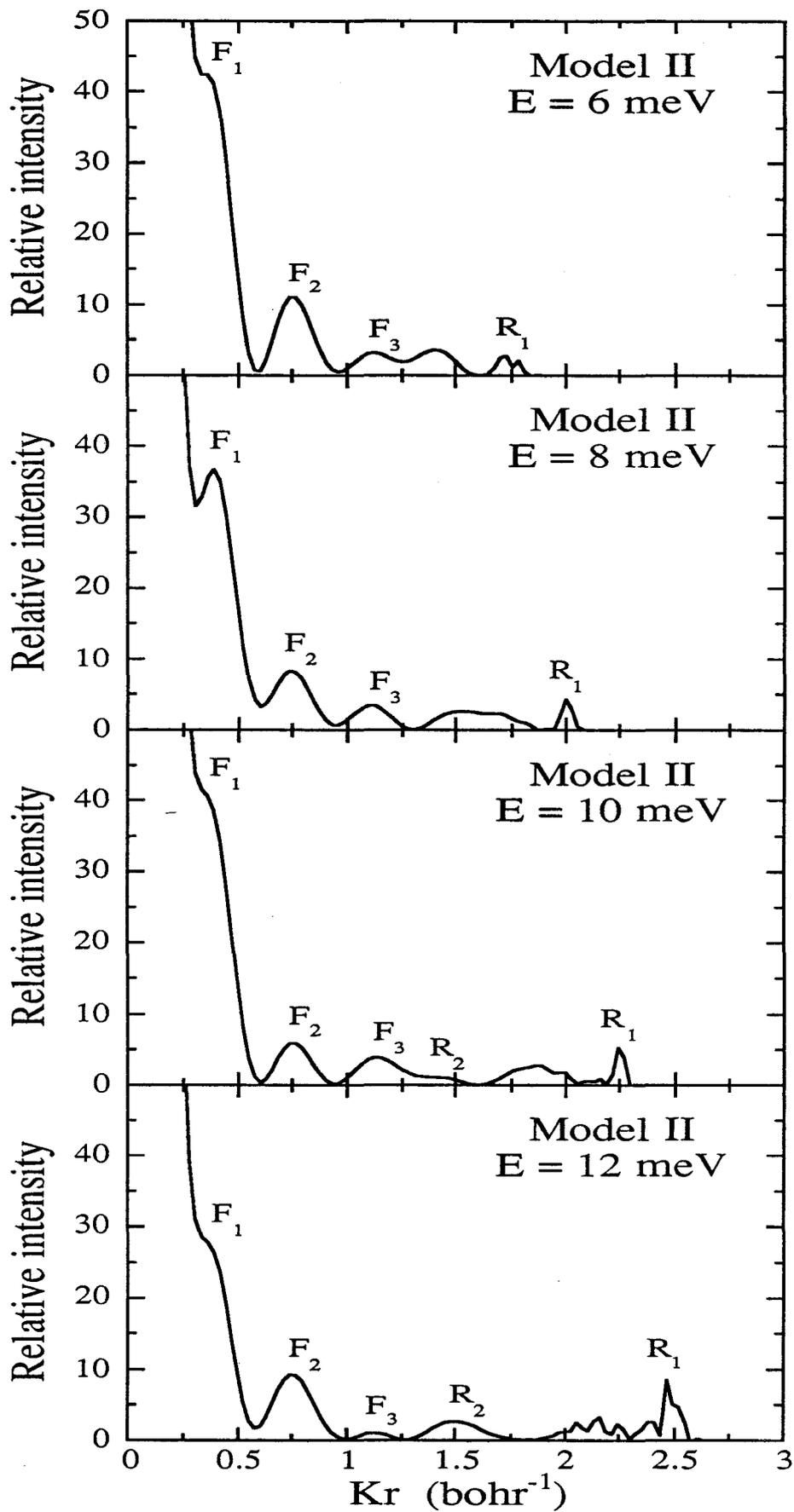


Figure 4 - M.N. Carré et D. Lemoine "Fully quantum study..." J. Chem. Phys.





# CHAPITRE IV

ETUDE DE LA STRUCTURE D'UNE MONOCOUCHE  
DE MOLECULES CO ADSORBEES SUR NaCl(100)

## **ETUDE DE LA STRUCTURE D'UNE MONOCOUCHE DE MOLECULES CO ADSORBÉES SUR NaCl(100)**

Une monocouche d'atomes ou de molécules adsorbés sur un substrat cristallin constitue un système quasi-bidimensionnel avec des propriétés spécifiques. L'étude de ces propriétés est importante sur le plan technologique dans le but de contrôler la croissance et la stabilité des films en surface. D'un point de vue fondamental, l'attention a été portée sur les monocouches physisorbées, c'est-à-dire sur les systèmes monocouche/substrat où l'interaction entre l'adsorbat et le substrat est faible (énergie d'adsorption  $< 1$  eV). Ces monocouches présentent généralement plusieurs phases ordonnées que l'on observe expérimentalement en faisant varier le taux de recouvrement des particules adsorbées et la température de la surface. Il est nécessaire de connaître la géométrie d'équilibre des adsorbats pour chaque phase afin de comprendre les mécanismes qui gouvernent les transitions de phase à l'intérieur de la monocouche.

Nous nous sommes intéressés à la structure d'équilibre d'une monocouche de molécules CO physisorbées sur le substrat NaCl(100). Ce système a été intensivement étudié par spectroscopie infrarouge.<sup>1-5</sup> Cependant, comme le montrent des calculs de configuration d'équilibre récents,<sup>6</sup> l'orientation des molécules de la monocouche est encore mal définie. La diffusion de l'hélium est une technique expérimentale bien adaptée pour fournir des informations supplémentaires, à condition que l'hélium soit sensible à la géométrie d'adsorption des CO. C'est pourquoi nous avons entrepris une étude théorique préliminaire de la diffusion de l'hélium sur la monocouche physisorbée. Nos conclusions apparaissent dans un article qui est attaché à ce chapitre. Auparavant, nous passons en revue les travaux publiés où l'hélium a été employé pour sonder une monocouche physisorbée. Puis, nous faisons un rappel des résultats expérimentaux obtenus sur le système monocouche CO/NaCl(100), ainsi que des résultats des calculs de configuration d'équilibre sur lesquels s'appuie notre étude.

### **1. La diffusion de l'hélium par une monocouche physisorbée**

Pour étudier les monocouches adsorbées on a recours à des techniques thermodynamiques et spectroscopiques, ainsi qu'à diverses méthodes expérimentales de diffusion de particules: diffusion d'électrons, de neutrons, de rayons X, d'atomes.<sup>7-8</sup> Les techniques de diffusion sont très utilisées pour obtenir des informations de type structural. L'analyse de la position des pics d'intensité de

diffraction donne accès aux propriétés de périodicité de la monocouche. Par exemple, dans le cas d'une phase ordonnée, on peut déterminer s'il existe une relation de commensurabilité entre la maille élémentaire de la monocouche et celle du substrat. Les intensités relatives des pics de diffraction représentent un moyen de connaître le positionnement et l'orientation (dans le cas de molécules) des particules adsorbées dans la maille élémentaire.

Parmi les méthodes de diffusion, la diffusion de l'hélium a l'avantage d'être fortement sensible à la première couche d'atomes de la surface et de ne pas entraîner de dommages pour la surface. Elle est donc particulièrement adaptée à l'étude des monocouches physisorbées.<sup>9</sup> La diffusion inélastique de l'hélium est couramment employée pour déterminer les courbes de dispersion des phonons de la surface<sup>10-13</sup> (voir Chap I, § 3.), mais nous n'aborderons ici que le cas où l'on s'intéresse à la composante élastique des intensités de diffusion.

Beaucoup de travaux ont été réalisés sur l'adsorption de gaz rares (Ar, Xe, Kr) en monocouches sur un substrat de graphite (C(0001))<sup>14</sup> ou sur un substrat métallique (Ag(111), Pt(111))<sup>9,15</sup>. Pour ces systèmes, le potentiel He/surface est connu a priori avec un bon degré de précision. On peut le construire de la façon suivante:

$$V_{\text{He/surface}} = \sum_i V_{\text{He-adsorbat}(i)} + V_{\text{He/substrat}} + V_{\text{corr}} \quad (1)$$

Le premier terme est la somme des interactions He-adsorbat en phase gazeuse pour tous les atomes de la monocouche, le second correspond à l'interaction entre l'atome d'hélium et le substrat.  $V_{\text{corr}}$  est un terme correctif faible qui prend en compte les interactions non-additives (interactions à 3 corps et plus). Généralement, l'accord entre les intensités de diffusion calculées et les valeurs expérimentales est satisfaisant, si bien que l'on peut analyser l'influence du terme correctif. La diffusion de l'hélium sur les monocouches de gaz rares est un moyen d'étudier les forces physiques fondamentales non-additives.

L'étude des monocouches moléculaires n'en est pas au même stade de développement. D'une manière générale, les expériences de physisorption de molécules en monocouches n'ont débuté que depuis quelques années et, d'un point de vue théorique, ces systèmes sont complexes à cause du grand nombre de degrés de liberté à considérer. La géométrie d'équilibre des molécules peut être entièrement définie numériquement, à condition que les interactions impliquées dans le système monocouche/substrat soient suffisamment bien connues.<sup>8,16-17</sup> En ce qui concerne la diffusion de l'hélium, elle a été principalement utilisée dans le but de caractériser la taille et la forme de la maille élémentaire de la monocouche.<sup>12,18-21</sup>

Cette technique offre aussi la possibilité d'étudier l'orientation des molécules de la monocouche puisque les intensités de diffraction sont sensibles au potentiel d'interaction He/surface, et donc à la géométrie d'adsorption des molécules. Notons également que les expériences de spectroscopie infrarouge en lumière polarisée apportent des informations partielles sur l'orientation des molécules.<sup>1-3</sup>

Il est important de remarquer que l'interprétation des intensités de diffraction est plus compliquée lorsque l'on a affaire à une monocouche formée de molécules et non d'atomes. En effet, selon les propriétés de symétrie du substrat et selon la façon dont les molécules s'adsorbent, la monocouche comporte des domaines correspondant à des orientations différentes pour les molécules. Le jet d'hélium, qui est envoyé dans une direction donnée vis-à-vis du substrat, ne diffuse pas de la même façon sur chaque type de domaine. En conséquence, la figure de diffraction est la superposition des intensités de diffraction issues de la diffusion sur chacun des domaines respectivement.

A notre connaissance, deux études ont été publiées où la diffusion de l'hélium a été employée pour caractériser l'orientation des molécules d'une monocouche physisorbée. Dans la première, Jung *et al*<sup>22</sup> se sont intéressés à la géométrie d'adsorption des molécules CH<sub>4</sub> sur MgO(100). Par l'observation des résonances d'adsorption sélective, ils ont estimé les énergies d'états liés de l'interaction He/surface (voir Chap I, § 4.). Ces valeurs expérimentales sont comparées à des valeurs théoriques obtenues pour diverses configurations d'équilibre. D'après cette étude, les molécules ont une configuration d'équilibre dipode, ou bien il s'agit de rotateurs libres.

La deuxième étude a été publiée par Liu *et al*<sup>23</sup> et concerne l'orientation de molécules HCl physisorbées sur du graphite. L'intensité de diffusion spéculaire est mesurée en fonction de l'angle d'incidence de l'hélium, puis comparée aux résultats d'un calcul Close-Coupling. Le potentiel d'interaction He/surface est construit sur le modèle de l'équation (1). Vu le mauvais accord obtenu avec un potentiel He-HCl à symétrie sphérique, Liu *et al* concluent que les molécules ont sans doute leur axe dirigé parallèlement au plan de la surface.

En conclusion, la détermination par la diffusion de l'hélium de la géométrie des molécules de la monocouche n'est envisageable que si l'on dispose d'un potentiel He/surface précis. Il faut donc avoir une bonne connaissance de l'interaction à 2 corps He-adsorbé. Une fois le potentiel He/surface évalué, la démarche est simple: tester par le calcul plusieurs configurations d'équilibre différentes et retenir celle(s) qui donne(nt) des résultats en accord avec les résultats expérimentaux. Dans le cas de molécules CO adsorbées sur NaCl(100), nous allons

voir que deux configurations d'équilibre possibles sont à considérer pour une température de surface  $T_s > 35$  K.

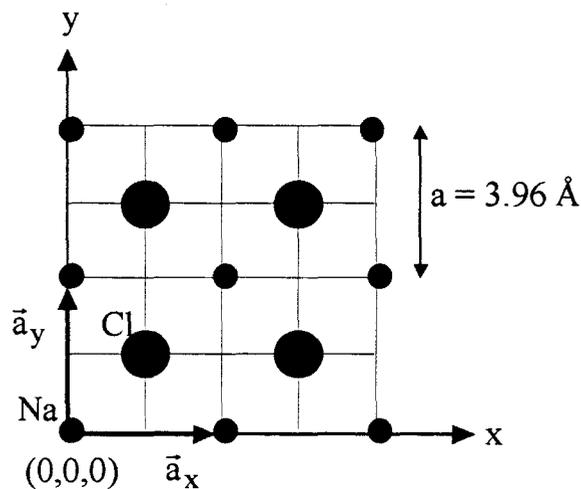
## 2. Cas d'une monocouche de molécules CO physisorbées sur NaCl(100)

### 2- a) Définition de la structure de la monocouche

Nous définissons ici les paramètres utiles dans la suite pour caractériser la structure de la monocouche par rapport au substrat.

#### \* Définition du repère lié au substrat NaCl(100)

La face (100) du chlorure de sodium cristallin est schématisée dans la figure 1. Sa maille élémentaire ( $\vec{a}_x, \vec{a}_y$ ) est un carré de côté  $a = 3.96$  Å ; elle comporte un atome de sodium et une atome de chlore.



**Figure 1:** Structure de la face (100) de NaCl.

On définit les axes  $x$  et  $y$  du repère  $(x, y, z)$  attaché au substrat le long des vecteurs  $\vec{a}_x$  et  $\vec{a}_y$  de la maille cristalline. L'axe  $z$  est perpendiculaire à la surface. L'origine du repère correspond à un atome Na appartenant à la première couche d'atomes de la surface du cristal.

### \* Repérage des molécules vis-à-vis du substrat

La position et l'orientation d'une molécule adsorbée est définie par rapport au repère (x, y, z) lié au substrat. Le site d'adsorption correspond à la position du centre de masse de la molécule vis-à-vis de la maille élémentaire du substrat. Pour une molécule linéaire telle que CO, deux angles,  $\theta$  et  $\phi$ , suffisent pour caractériser son orientation.  $\theta_{CO}$  est l'angle d'inclinaison de CO, c'est-à-dire l'angle que fait son axe moléculaire avec la normale à la surface.  $\phi_{CO}$  repère l'orientation azimutale de la molécule; il correspond à l'angle entre l'axe x et la projection de l'axe moléculaire dans le plan de la surface.

Dans une phase ordonnée, les molécules de la monocouche forment une structure périodique de maille élémentaire  $(\vec{a}_{m_1}, \vec{a}_{m_2})$ . Si les molécules adsorbées occupent des sites particuliers du substrat, la phase est dite commensurable.<sup>7,9</sup> Dans ce cas, il existe une relation entre la maille élémentaire  $(\vec{a}_{m_1}, \vec{a}_{m_2})$  de la monocouche et la maille élémentaire  $(\vec{a}_x, \vec{a}_y)$  du substrat. Habituellement, on définit  $(\vec{a}_{m_1}, \vec{a}_{m_2})$  à partir de l'angle  $\phi = (\vec{a}_x, \vec{a}_{m_1}) = (\vec{a}_y, \vec{a}_{m_2})$  et à partir des nombres rationnels p et q tels que:<sup>7</sup>

$$\begin{cases} a_{m_1} = p a_x \\ a_{m_2} = q a_y \end{cases} \quad (2)$$

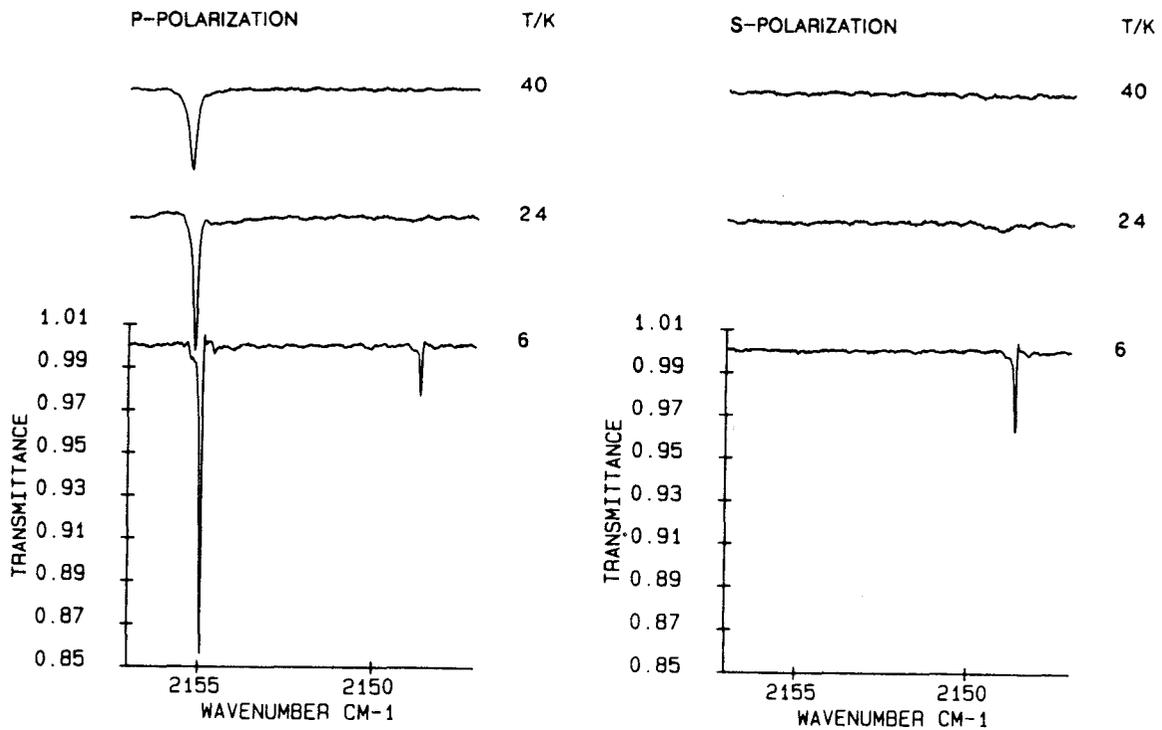
On dit que la phase considérée a une structure de type  $(p \times q)R\phi$  ("R" pour rotation). Si  $\phi = 0^\circ$  on note simplement:  $(p \times q)$ .

### 2- b) Résultats expérimentaux

Beaucoup d'expériences de spectroscopie infrarouge ont été réalisées par les groupes de Heidberg<sup>1-3</sup> et de Ewing<sup>4-5</sup> afin d'étudier une monocouche CO sur NaCl(100). Une expérience de diffusion d'hélium a également été menée par le groupe de Toennies dans le but de définir les paramètres de la maille élémentaire de la monocouche.<sup>24</sup> Leurs résultats sont résumés dans ce paragraphe.

#### \* expériences de spectroscopie infrarouge en lumière polarisée

L'utilisation de la lumière polarisée dans les expériences de spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des renseignements sur l'orientation des molécules de la monocouche.<sup>25</sup> La figure 2 représente une série de spectres en transmission obtenue



**Figure 2:** Résultats expérimentaux de spectroscopie infrarouge tirés de la référence [2]. Spectre en transmission pour la polarisation p (à gauche) et pour la polarisation s (à droite), pour différentes températures de surface. L'angle d'inclinaison du faisceau infrarouge par rapport à la normale à la surface est égale à  $50^\circ$ .



par Heidberg *et al* pour une monocouche CO saturée.<sup>2</sup> L'angle d'incidence du faisceau infrarouge par rapport à la normale à la surface est égal à 50°. Dans le cas de la polarisation s, les photons sont polarisés parallèlement à la surface. Dans le cas de la polarisation p, ils sont polarisés perpendiculairement à la direction de polarisation s, et perpendiculairement à la direction d'incidence.

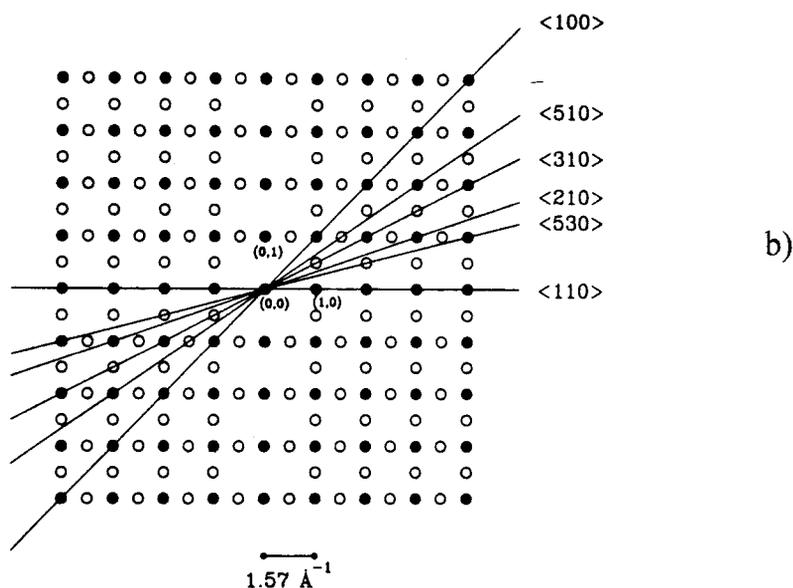
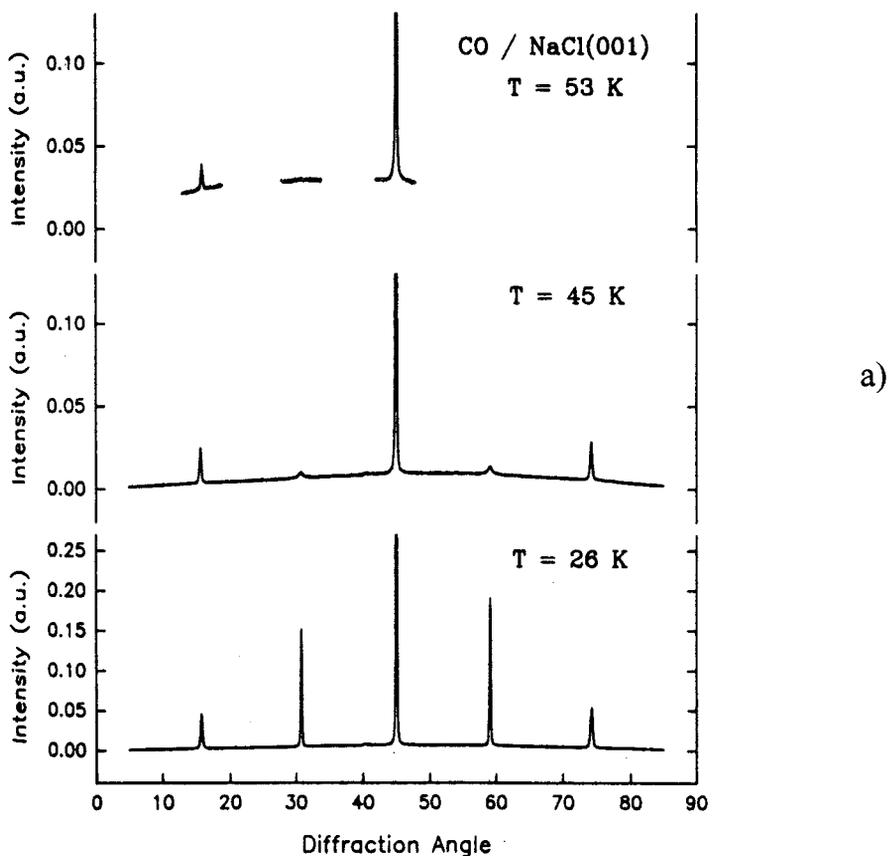
Pour une température de surface  $T_s = 40$  K, une seule raie est observée en polarisation p. L'absence du signal s prouve que le moment dipolaire des molécules est perpendiculaire à la surface. On interprète ce spectre comme le résultat d'une phase (1x1) avec une molécule par maille élémentaire, l'axe moléculaire de CO étant perpendiculaire à la surface. Lorsque la température décroît, on visualise clairement une transition de phase puisqu'à  $T_s = 6$  K deux raies en polarisation p sont visibles ainsi qu'un signal en polarisation s. On montre que ce spectre à basse température est la signature d'une phase (2x1) avec les caractéristiques suivantes: la maille élémentaire de la monocouche comporte deux molécules positionnées sur des sites d'adsorption équivalents et inclinées dans deux directions azimutales opposées ( $\theta_{CO_1} = \theta_{CO_2} \neq 0^\circ$ ,  $(\phi_{CO_1} - \phi_{CO_2}) = 180^\circ$ ). L'analyse du coefficient d'adsorption intégré fournit une estimation de l'inclinaison des CO par rapport au substrat. D'après ces travaux,  $\theta_{CO_1} = \theta_{CO_2}$  est égal à 25-30° environ.

#### \* expérience de diffraction d'hélium

Les résultats de diffusion d'hélium publiés par Schmicker *et al*<sup>24</sup> sont présentés dans la figure 3. Dans ces expériences, le jet d'hélium est envoyé et détecté le long d'un azimut donné du substrat NaCl(100). L'angle entre la source d'hélium et le détecteur a une valeur fixe égale à 90°. Le cristal a été clivé de telle manière que la direction  $\langle 110 \rangle$  ( $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ ) correspond à l'axe x (y) du substrat comme nous l'avons défini précédemment (voir § 2.).

La figure 3(a) correspond aux intensités de diffusion mesurées le long de l'azimut  $\langle 310 \rangle$ , pour une énergie d'incidence de 14 meV. A  $T_s = 53$  K, les intensités de diffraction observées ont des positions qui coïncident avec celles obtenues pour la surface NaCl(100) nue. Ceci prouve qu'à cette température la monocouche a une structure (1x1). En faisant décroître  $T_s$ , on observe une transition de phase vers une structure de maille élémentaire plus grande.

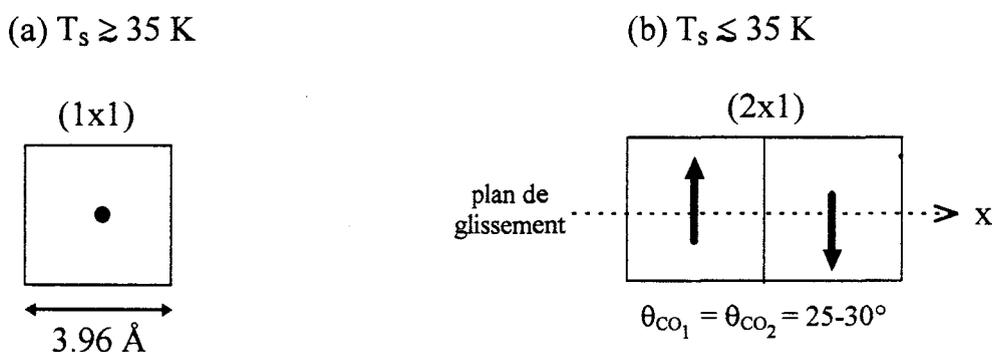
Schmicker *et al* ont analysé les intensités de diffraction de la même manière, pour une diffusion le long de différents azimuts de NaCl(100). Le réseau réciproque de la monocouche déduit de ces mesures est tracé dans la figure 3(b), pour la phase



**Figure 3:** Résultats expérimentaux de diffusion d'hélium tirés de la référence [24]. (a) Intensités de diffraction mesurées le long de l'azimut  $\langle 310 \rangle$  du substrat, pour différentes températures de surface. Les conditions de la diffusion sont:  $E_i = 14$  meV,  $(\theta_i + \theta_f) = 90^\circ$ . (b) Réseau réciproque pour la phase  $(1 \times 1)$  (points noirs) et pour la phase  $(2 \times 1)$  (tous les points). Les droites représentent les directions azimutales sondées.

(1x1) (points noirs) et pour la phase à basse température (tous les points). En ce qui concerne la phase à basse température, plusieurs conclusions s'imposent. Le réseau réciproque est le résultat de la superposition d'une structure (2x1) et d'une structure (1x2). Ces deux structures sont similaires du point de vue du substrat étant donné ses propriétés de symétrie. On remarque qu'un pic de diffraction sur deux est absent pour l'azimut  $\langle 110 \rangle$ . Ceci montre qu'il existe un plan de glissement dans cette direction pour les deux molécules constituant la maille élémentaire de la phase (2x1).<sup>26</sup> Autrement dit, les deux molécules sont situées sur des sites symétriques par rapport au plan normal à la surface le long de l'axe  $\langle 110 \rangle$ , et elles sont orientées dans deux directions symétriques vis-à-vis de ce plan. Cette géométrie particulière concorde bien avec celle déduite des expériences de spectroscopie infrarouge.

\* *Conclusions*



**Figure 4:** Maille élémentaire et orientation des molécules de la monocouche CO sur NaCl(100), (a) pour la phase (1x1) et (b) pour la phase (2x1). Ces schémas résument les conclusions tirées des expériences de Heidberg *et al* [2,3] et de Schmicker *et al* [24].

La figure 4 ci-dessus résume les informations que l'on possède sur la structure d'équilibre d'une monocouche de molécules CO physisorbées sur NaCl(100). Les conclusions des expérimentateurs sont les suivantes:<sup>2-3,24</sup>

- à  $T_s \geq 35 \text{ K}$ : les CO sont adsorbés dans une phase (1x1). La maille élémentaire de la monocouche contient une molécule orientée perpendiculairement au substrat (voir figure 4(a)).

- à  $T_s \leq 35 \text{ K}$ : les CO sont adsorbés dans une phase (2x1). La maille élémentaire contient deux molécules positionnées sur deux sites équivalents du substrat et inclinées de façon antiparallèle vis à vis du substrat (il existe un plan de glissement selon l'axe x, voir figure 4(b)). L'angle d'inclinaison des molécules par

rapport à la normale à la surface est de 25-30° environ. La monocouche comporte deux types de domaine, tournés de 90° l'un par rapport à l'autre.

On ne connaît les positions exactes des molécules dans la maille élémentaire de la monocouche ni pour la phase (1x1), ni pour la phase (2x1).

## 2- c) Résultats théoriques

A la suite de ces travaux expérimentaux, une étude théorique a été publiée par Picaud, Hoang, Girardet, Meredith et Stone.<sup>6</sup> Ils ont effectué des calculs de configuration d'équilibre pour la monocouche CO sur NaCl(100). Le principe de ces calculs est de minimiser le potentiel d'interaction du système monocouche/substrat à  $T_s = 0$  K, en fonction des degrés de liberté translationnels et rotationnels des molécules de la monocouche. Celle-ci est supposée avoir une structure commensurable ( $m \times n$ ) où  $m$  et  $n$  sont entiers, le nombre de molécules par maille élémentaire étant choisi égal à  $m \times n$ .

Le potentiel d'interaction entre la monocouche et le substrat est écrit comme la somme des interactions liant chaque molécule au substrat et des interactions existant entre les molécules de la monocouche. Il comprend essentiellement des termes électrostatiques qui font intervenir les moments multipolaires de CO, et des termes de répulsion-dispersion qui sont évalués à partir de potentiels atome-atome entre C, O, Na et Cl. Pour décrire les interactions de répulsion-dispersion entre une molécule et le substrat, les deux formes analytiques suivantes ont été retenues:

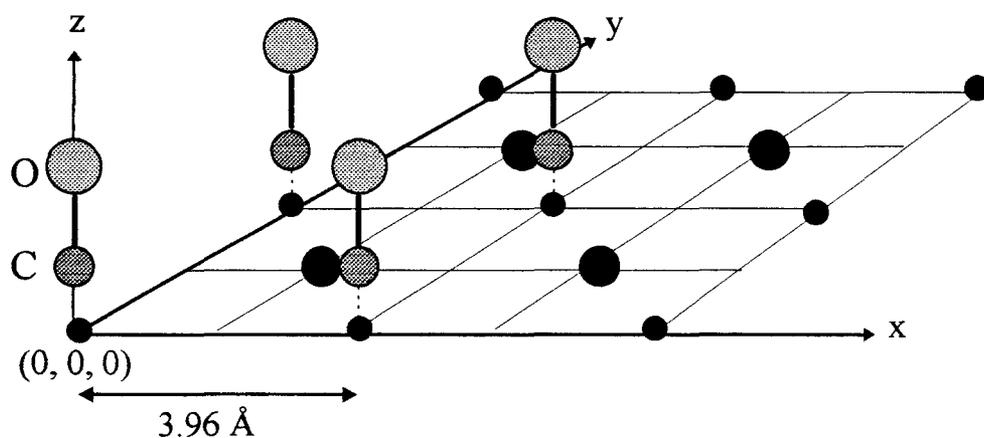
$$\text{- une forme de Buckingham} \quad V(r) = B e^{-a(r-\rho)} - \frac{A}{r^6} \quad (2)$$

$$\text{- une forme de Lennard-Jones} \quad V(r) = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6} \quad (3)$$

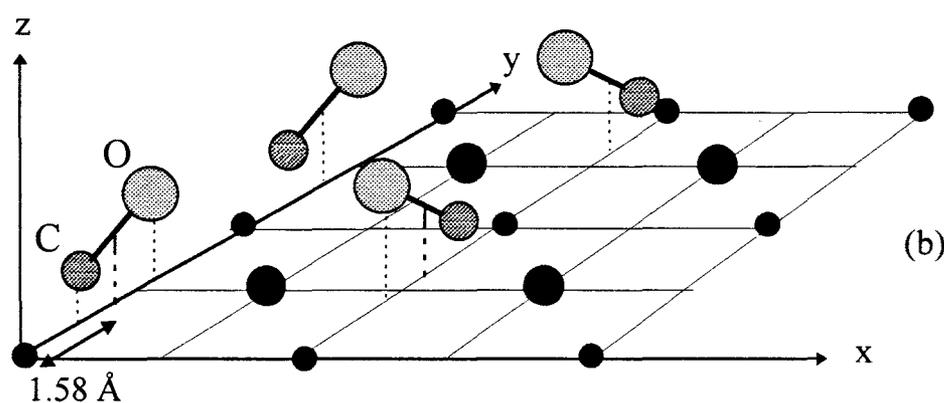
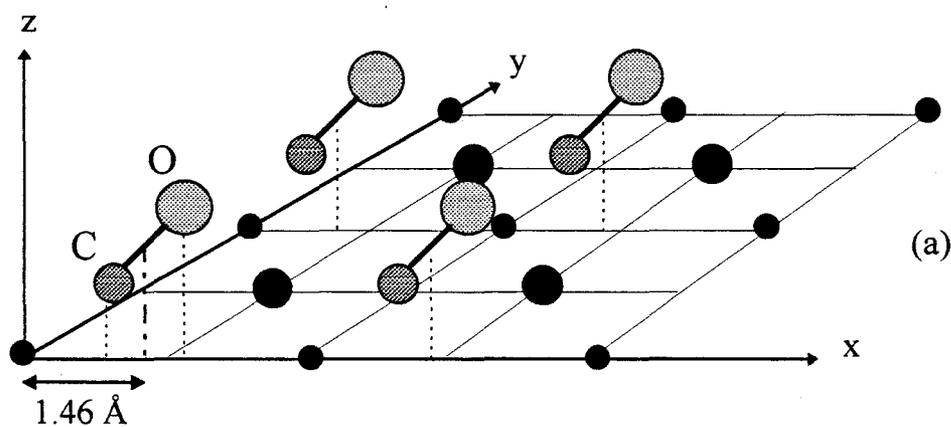
Il en résulte deux potentiels différents pour le système monocouche/substrat qui ont chacun été utilisés pour déterminer la structure d'équilibre de la monocouche.

Lorsque la forme de Buckingham est employée, les calculs aboutissent à une seule configuration stable, correspondant à une phase (1x1). La structure obtenue est schématisée dans la figure 5 où on a représenté quatre mailles élémentaires de la monocouche. La molécule est adsorbée avec son axe moléculaire perpendiculaire à la surface, le carbone pointant vers la surface ( $\theta_{CO} = 0^\circ$ ). Le site d'adsorption a pour coordonnées:  $(x, y, z) = (0, 0, 3.25\text{\AA})$ .

Avec la forme de Lennard-Jones, Picaud *et al* ont obtenu deux configurations énergétiquement très proches: une phase (1x1) et une phase (2x1). Ainsi que le



**Figure 5:** Structure de la couche la monocouche CO sur NaCl(100) obtenue par Picaud *et al* [6] en utilisant une forme de Buckingham pour représenter les interactions de répulsion-dispersion molécule/substrat.



**Figure 6:** Structures (a) (1x1) et (b) (2x1) de la couche la monocouche CO sur NaCl(100) obtenue par Picaud *et al* [6] en utilisant une forme de Lennard-Jones pour représenter les interactions de répulsion-dispersion molécule/substrat.

montrent les figures 6(a)-(b), les molécules CO formant la monocouche ont dans les deux cas un angle d'inclinaison  $\theta_{CO}$  voisin de  $40^\circ$ .

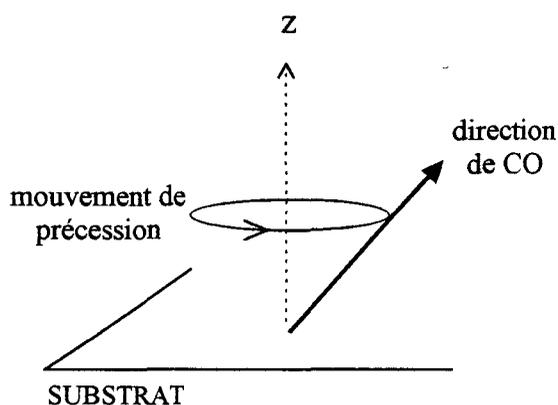
Pour la phase (1x1), l'axe de la molécule est le long de l'axe x ( $\phi_{CO} = 0^\circ$ ) et le site d'adsorption a pour coordonnées: (1.46 Å , 0, 3.25 Å ).

Pour la phase (2x1) les deux molécules sont orientées à  $180^\circ$  l'une de l'autre ( $\phi_{CO_1} = 90^\circ$  et  $\phi_{CO_2} = 270^\circ$ ) et les coordonnées des sites d'adsorption sont respectivement: (0, 1.58 Å , 3.27 Å ) et (3.96 Å , 2.34 Å, 3.27 Å ).

En conclusion, les résultats obtenus avec le potentiel qui utilise la forme de Lennard-Jones sont en meilleur accord avec les résultats expérimentaux. D'une part, la transition de phase observée à  $T_s = 35$  K est correctement interprétée puisque les calculs conduisent à deux structures stables possibles: une phase (1x1) et une phase (2x1). Picaud *et al* ont montré que la transition de phase peut se faire aisément par un processus de déplacement et de réorientation d'une molécule sur deux dans la monocouche.<sup>6</sup> D'autre part, les caractéristiques géométriques de la phase (2x1) coïncident bien avec celles qui ont été définies expérimentalement. Malgré ces points positifs, la géométrie obtenue pour la phase (1x1) est contestable. On obtient une configuration inclinée qui est en contradiction avec l'idée communément admise que les CO sont perpendiculaires à la surface. Le potentiel qui utilise la forme de Buckingham semble plus adéquat pour décrire la phase (1x1) puisqu'il favorise une configuration d'équilibre perpendiculaire.

En fait, l'hypothèse d'une configuration inclinée pour la phase (1x1) ne doit pas être écartée. Il est vrai que les résultats de spectroscopie infrarouge en lumière polarisée indiquent que le dipôle des molécules est perpendiculaire au substrat. Mais ceci peut provenir d'un effet de moyennage sur les orientations azimutales si l'on suppose que les molécules sont inclinées et ont un mouvement de précession libre autour de leur position d'équilibre<sup>17</sup> (c'est-à-dire un mouvement de rotation en  $\phi$  à  $\theta_{CO}$  constant, voir figure 7). Ce mouvement se conçoit aisément puisque, comme nous l'avons noté plus haut, la transition de phase pour la configuration inclinée s'explique par un processus de réorientation azimutale des molécules de la monocouche.

Ainsi, une ambiguïté demeure quant à la géométrie d'adsorption des molécules CO sur NaCl(100) dans la phase (1x1) puisque deux hypothèses sont envisageables: les molécules sont perpendiculaires par rapport au substrat, ou bien elles sont inclinées (avec un angle  $\theta_{CO}$  égal à  $42^\circ$  d'après les résultats de Picaud *et al*).



**Figure 7:** Mouvement de précession des molécules CO sur NaCl(100) dans la phase (1x1) si l'on suppose qu'elles ont une géométrie d'équilibre inclinée vis-à-vis du substrat.

## 2-d) Utilisation de la diffusion de l'hélium pour déterminer la configuration d'équilibre de la phase (1x1)

L'utilisation de la diffusion de l'hélium est envisagée pour déterminer la géométrie d'équilibre correcte du système CO(1x1)/NaCl(100). Il reste à savoir si l'hélium qui sonde la surface est sensible à l'inclinaison des CO. Dans le but de répondre à cette question, nous avons entrepris une étude théorique de la diffusion de l'hélium sur la monocouche physisorbée. Nous avons calculé, puis comparé les intensités de la diffusion correspondant à chacune des deux géométries d'équilibre suggérées par les travaux de Picaud *et al* (configuration perpendiculaire de la figure 5 et configuration inclinée de la figure 6(a)).

Nos calculs reposent sur un potentiel d'interaction entre l'hélium et la monocouche évalué par S. Picaud et C. Girardet à partir d'un potentiel He-CO en phase gazeuse fourni par leur collègue anglais A.J. Stone. Le potentiel He/monocouche est construit en sommant les interactions He-CO pour toutes les molécules de la monocouche, selon les positions et les orientations respectives de celles-ci. L'interaction He/NaCl(100) intervient comme un terme attractif à longue portée, faiblement ondulé. La surface CO(1x1)/NaCl(100) est supposée rigide.

Dans le même esprit que l'étude réalisée par Jung *et al* sur le système CH<sub>4</sub>/MgO(100), nous nous sommes intéressés aux états liés de l'interaction He/surface.<sup>22</sup> Les énergies d'état lié ont été estimées à partir du potentiel moyenné dans le plan de la surface pour la configuration perpendiculaire et pour la configuration inclinée. Les différences obtenues entre les deux configurations sont

faibles et, en conséquence, la détermination de la géométrie d'équilibre de la monocouche passe par l'analyse détaillée des intensités de diffraction.

Nous avons donc évalué les intensités de diffraction de la diffusion He-CO(1x1)/NaCl(100) pour des conditions expérimentales typiques, en appliquant la méthode des paquets d'ondes quantiques dépendante du temps. Dans nos simulations, l'hélium diffuse le long de l'axe  $x$ , avec une énergie comprise entre 35 et 55 meV, et avec un angle d'incidence par rapport à la normale à la surface variant de  $38.2^\circ$  à  $50.8^\circ$ , selon la valeur de l'énergie.

Le cas de la configuration inclinée est plus difficile à traiter que le cas de la configuration perpendiculaire. Premièrement, l'effort numérique pour un calcul de diffusion est plus important lorsque les CO sont inclinés car la symétrie du problème selon l'axe  $x$  est perdue. Deuxièmement, plusieurs simulations sont nécessaires pour la configuration inclinée afin de prendre en considération les domaines d'orientation différente de la monocouche. En effet, si l'on suppose que les molécules sont fixes, la monocouche comporte 4 types de domaines correspondant à 4 directions azimutales  $\phi_{\text{CO}}$  possibles de CO vis-à-vis du substrat:  $\phi_{\text{CO}} = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$  et  $270^\circ$ . Pratiquement, l'hélium incident sonde 4 géométries différentes pour les molécules, dont deux ( $\phi_{\text{CO}} = 90^\circ$  et  $\phi_{\text{CO}} = 180^\circ$ ) sont symétriques pour les conditions de diffusion choisies.

Pour la configuration inclinée, nous avons donc réalisé trois simulations différentes et nous avons calculé la moyenne des intensités de diffraction correspondant aux 4 domaines considérés, en les supposant équiprobables. Les intensités de diffraction résultantes sont comparées à celles obtenues dans le cas de la configuration perpendiculaire. Les figures de diffraction présentent des différences suffisamment marquées pour que l'on puisse encourager des expériences de diffusion d'hélium.

Dans l'article qui suit ce paragraphe, ces résultats sont détaillés et l'influence des mouvements thermiques des molécules sur la diffusion est discutée. Comme on l'a vu précédemment, si les molécules CO sont inclinées, on doit supposer qu'elles ont un mouvement de rotation azimutale. Ce mouvement est lent par rapport au temps de collision de l'hélium, si bien que celui-ci sonde une monocouche constituée de domaines avec  $\phi_{\text{CO}}$  compris entre 0 et  $2\pi$ . La figure de diffraction qui en résulte est la superposition des intensités de diffraction issues de la diffusion sur chaque domaine respectivement. Ainsi, les résultats obtenus dans le cas où l'on considère seulement 4 domaines différents dans la monocouche restent valables en première approximation, et les conclusions de notre étude sont inchangées.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. Heidberg, B. Brase, K.-W. Stahmer et M. Suhren, *Appl. Surf. Sci.* **46** (1990) 44.
- (2) J. Heidberg, E. Kampshoff et M. Suhren, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 9408.
- (3) J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, M. Suhren et H. Weiss *Surf. Sci.* **269/270** (1992) 128.
- (4) H.-C. Chang et G.E. Ewing, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 2125.
- (5) R. Disselkamp, H.-C. Chang et G.E. Ewing, *Surf. Sci.* **240** (1990) 193.
- (6) S. Picaud, P.N.M. Hoang, C. Girardet, A. Meredith et A.J. Stone, *Surf. Sci.* **294** (1993) 149.
- (7) D.P. Woodruff et T.A. Delchar, "Modern Techniques of Surface Science", (University Press, Cambridge, 1989).
- (8) C. Girardet, S. Picaud et P.N.M. Hoang, *Europhys. Lett* **25** (1994) 131.
- (9) G. Comsa, K. Kern et B. Poelsema, "Helium Atom Scattering from Surfaces", (Springer -Verlag, Berlin Heidelberg, 1992), chap. 10.
- (10) J.P. Toennies, "Surface Phonons", (Springer -Verlag, Berlin Heidelberg, 1991), chap. 5.
- (11) K.D. Gibson et S.J. Sibener, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 7862.
- (12) D.R. Jung, J. Cui et D.R. Frankl, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 10042.
- (13) C. Ramseyer, thèse de doctorat, (Université de Franche-Comté, France, 1994).
- (14) R.A. Aziz, U. Buck, H. Jónsson, J.-C. Ruiz-Suárez, B. Schmidt, G. Scoles, M.J Slaman et J. Xu, *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 6477.
- (15) K.D. Gibson, C. Cerjan, J.C. Light et S.J. Sibener, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 7911.
- (16) A. Lakhlifi et C. Girardet, *Surf. Sci.* **241** (1991) 400.
- (17) S. Picaud, thèse de doctorat, (Université de Franche-Comté, France, 1993).
- (18) J.-C. Ruiz-Suárez, M.L. Klein, M.A. Moller, P.A. Rowntree, G. Scoles et J. Xu, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 710.
- (19) P.A. Rowntree, G. Scoles et J.-C. Ruiz-Suárez, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 8511.
- (20) G.-Y. Liu, G.N. Robinson, G. Scoles et P.A. Heiney, *Surf. Sci.* **262** (1992) 409.
- (21) G.N. Robinson, N. Camillone III, P.A. Rowntree, G.-Y. Liu, J. Wang et G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 9212.
- (22) D.R. Jung, J. Cui, D.R. Frankl, G. Ihm, H.-Y. Kim et M.W. Cole, *Phys Rev. B* **40** (1989) 11893.
- (23) G.-Y. Liu, P.A. Rowntree, G. Scoles et J. Xu, *Surf. Sci.* **224** (1989) 43.

- (24) D. Schmicker, J.P. Toennies, R. Vollmer et H. Weiss, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 9412.
- (25) Y.J. Chabal, *Surf. Sci. Rep.* **8** (1988) 211.
- (26) B.W. Holland et D.P. Woodruff, *Surf. Sci.* **36** (1973) 488.

# He-DIFFRACTION INVESTIGATION OF THE (1x1) CO PHASE ON NaCl(100): A FULLY QUANTUM STUDY

**Running title:** 3D quantum study of He-(1x1)CO/NaCl(100)

Marie-Noëlle Carré, Didier Lemoine

*Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique, URA 779*

*Université des Sciences et Technologies de Lille*

*Bâtiment P5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

Sylvain Picaud and Claude Girardet

*Laboratoire de Physique Moléculaire, URA 772*

*Université de Franche Comté, 25030 Besançon Cedex, France*

## **Abstract**

We numerically investigate the ability of helium atom scattering (HAS) to characterize the correct CO orientation in the (1x1) commensurate monolayer adsorbed on a single crystal NaCl(100) surface. The fully quantum description is based on two potentials recently proposed which exhibit a significant discrepancy in whether the CO axis is normal to the surface or inclined by about 40°. Both pictures can be used to reasonably interpret experimental observations made with polarization Fourier transform infrared spectroscopy. We therefore suggest extensive HAS studies in order to lift the ambiguity remaining on the CO equilibrium geometry. To this end we report both the bound-state energies which are the discriminating quantities in specular beam studies probing selective

adsorption, and diffraction spectra for typical HAS experiments. We show that an accurate analysis of the He diffraction spectrum should be successful provided that an exact treatment of the collisional process between the helium probe and the adsorbate/substrate system can be performed.

## 1. Introduction

The model system for physisorption formed by the CO layer adsorbed onto the (100) surface of NaCl has been intensively and carefully investigated in recent years. Measurements regarding the structure, thermodynamics and dynamics have been performed [1]. Polarization infrared spectroscopy (PIRS) has revealed the occurrence of a stable (1x1) commensurate structure with the CO molecules oriented perpendicular to the surface [2,3]. Such a geometry was first accepted because it was furthermore consistent with calculations performed for the isolated admolecule [4]. In these calculations the stable adsorption site was the cation  $\text{Na}^+$  and the carbon end of CO pointed towards the surface. However, using ultra-high-vacuum cleaved samples of NaCl(100), it has been realized that such a phase is not unique and that a transition occurs below 35 K [5]. The low temperature (2x1) structure contains two molecules per unit cell adsorbed on two translationally nonequivalent sites and the observed polarization infrared signals are only in accordance with antiparallel and equally tilted CO molecules. The tilt angle revealed from spectra simulations is about  $25^\circ$  with respect to the normal to the surface [5]. This structural change induced by the temperature decrease has been corroborated by a study of the diffraction spectrum of thermal helium atoms (HAS) which shows that the diffraction pattern evolves significantly

upon cooling the adsorbate from 45 K to less than 30 K [6]. More specifically, the low temperature phase leads to the occurrence of a glide plane in the unit cell containing two molecules, indicating an antiparallel configuration for the adsorbate species.

However, neither HAS nor PIRS give information concerning the position of the admolecules with respect to the substrate and the analysis of the infrared signals can lead to different interpretations for the molecular orientations. This is the case for the (1x1) structure which gives rise to a single peak recorded in p (perpendicular) polarization; no absorption is observed at s (parallel) polarization. Since the intensity of the infrared peaks is proportional to the square of the scalar product defining the orientation of the incident polarized photon with respect to the transition dipole moment vector of the admolecule, the lack of s band would indicate that the molecular axis is perpendicular to the surface. Nevertheless, it could also be explained by the PIRS inability for probing some details of the adsorbate characteristics. Two features at least can be invoked which cannot be revealed from infrared spectrum examination: (1) the presence of domains for the layer and (2) the existence of molecular precession for tilted molecules in the (1x1) structure. Indeed, if we consider that the molecular axes are not strictly perpendicular to the surface but tilted by an angle  $\theta$  with respect to the normal, orientational domains along perpendicular directions  $\langle 001 \rangle$  and  $\langle 010 \rangle$  (where  $\langle 100 \rangle$  denotes the surface normal) can occur with unequal probabilities, as recently discussed and evidenced for the CO<sub>2</sub> adsorption on MgO(100) [7]. Depending upon the relative weight of each domain the infrared spectrum can be drastically changed. On the other hand, PIRS is not enough sensitive to a free precession (spinning) of the molecular axis around the normal to the surface, given the weak signal/noise ratio of the vibration-orientation

bands. As a result, the pure infrared signal (Q branch) gives only information on the perpendicular component of the transition dipole moment, leading to the conclusion that the admolecules are perpendicular to the surface.

Recent potential calculations [8] have shown that the right orientational geometry of the CO admolecules is far to be known, and that the polarization spectrum information cannot be merely interpreted on the basis of perpendicularly adsorbed molecules. The adsorbate/adsorbate and adsorbate/substrate interactions were described as a sum of (dominant) electrostatic contributions and of semi-empirical dispersion-repulsion terms [8]. Two types of potentials were considered to model the second contribution: a Buckingham-Corner (exp-6) potential with repulsive parameters fitted to ab-initio calculations and a Lennard-Jones form with parameters issued from the literature. The electrostatic contributions were described in both situations on the basis of a distributed multipole analysis which has proven to be accurate and convergent for the CO molecule [9]. The determination of the equilibrium geometry for the single admolecule from the minimization procedure of the total potential led to significant differences for the two types of potentials. With the exp-6 form the molecular axis is perpendicular to the surface above the Na site whereas the Lennard-Jones form gives a stable site shifted along a Na row with the molecular axis tilted by  $30^\circ$  with respect to the normal. When the minimization procedure is applied to the equilibrium geometries of the CO monolayer the exp-6 potential leads to a unique stable phase, i.e., the (1x1) structure with a single molecule per unit cell perpendicular to the surface. In contrast, two isoenergetic structures are found with the Lennard-Jones form: the (1x1) phase with the molecular axis tilted by  $42^\circ$  and the (2x1) phase with two molecules both tilted by  $45^\circ$  and being antiparallel. The

calculations furthermore showed that the potential valley allowing the transition from (1x1) to (2x1) is relatively flat due to a subtle correlation between the molecular positions on the surface and their azimuthal ( $\phi$ ) orientations. As a consequence, the transition was expected to be very easy (as experimentally observed) since the two structures can be reached through a azimuthal reorientation of the molecular axis without changing the tilt angle.

On the basis of these potential calculations which tend to favor rather tilted molecular configurations for CO on NaCl(100), it appears that more extensive investigations are required to interpret the angular geometry of the adsorbate. A technique of choice is HAS [10,11] which has been successfully applied to probe molecular monolayers in the recent years [6,12-15]. Two different routes were considered: the search for selective adsorption resonances by means of a specular beam study [13] and the direct recording of the diffraction spectrum [6,12,14,15]. Accordingly, in this paper we report both the bound-state energies and some diffraction spectra of the He-(1x1)CO/NaCl(100) system for both the calculated upright and bent CO configurations. The only approximation which we have made in our calculations is a rigid adlayer+substrate system and should be reasonable in the experimentally studied range  $T \leq 45$  K [6]. Unfortunately, bound-state energies were found very similar in the two cases. However, an accurate analysis of the He diffraction spectrum should bring additional information on the molecule equilibrium provided that an exact treatment of the collisional process between the helium probe and the adsorbate/substrate system can be performed. To this end a 3D wave packet simulation of He scattered by the surface with the adlayer has been developed to determine the diffraction spectrum as a function of the incident beam energy and incoming angle.

The molecular specificity of the adlayer effects in an unusually large corrugation for He, being about 1.9 Å for CO upright and about 1.5 Å for CO bent. In addition, the well depth of the He interaction is also quite large, that is 30-34 meV. These have two direct consequences on the simulations. First, the diffraction basis is somewhat important and must include many closed channels. Second, at typical He beam energies diffraction-mediated selective adsorption (DMSA) is not negligible and implies one to propagate a very long time in comparison to nonresonant scattering processes. A related effect is that this causes the wave packets to spread over a large distance along  $z$ , the scattering coordinate normal to the surface. One solution to overcome the spreading problem has been proposed by Heather and Metiu [16]. They suggested to repetitively split the outgoing wave packets into an interaction piece and an asymptotic piece, and to propagate the two pieces separately. They could thus maintain a grid size similar to that for a nonresonant process, thereby greatly reducing the size of the problem. The efficiency of the splitting wave packet algorithm was demonstrated for one-dimensional molecular photodissociation [16,17] and for a two-dimensional molecular predissociation [18]. In this work we resorted to the splitting procedure of Heather and Metiu [16] and successfully extended its applicability to a 3D large scale scattering simulation.

The organization of this article is as follows: In section 2 we present the interaction models used in the calculations. Section 3 is concerned with the determination of bound-state energies. Section 4 describes the scattering simulations and results. Since the aim of this paper is to help clarify the CO monolayer orientation we conclude with the implications of our results. The effect of the neglected angular motions of

the adlayer is discussed as well as the interplay between theory and experiments.

## 2. Interaction potentials

In a previous article [8] we had determined two possible equilibrium geometries of the (1x1) CO monolayer. First, the center of mass of CO lies 3.25 Å above the substrate and the molecular axis stands upright with the carbon end directly pointing to Na<sup>+</sup>. Second, CO lies 3.29 Å above the substrate and is bent along a Na row by  $\theta=42^\circ$ , with its center of mass displaced from the Na<sup>+</sup> site by  $0.37a_s=1.46$  Å, where  $a_s=3.96$  Å is the unit cell length. Given these two monolayer geometries one is left with the characterization of the interaction with an impinging helium atom. Consistent with our previous treatment of the CO adlayer [8] the full potential can be written as the sum of the He-adlayer and He-substrate interactions, namely

$$V_{\text{He-(1x1)CO/NaCl(100)}}(\mathbf{R}) = V_{\text{He-NaCl(100)}}(\mathbf{R}) + V_{\text{He-(1x1)CO}}(\mathbf{R}), \quad (1)$$

where  $\mathbf{R}=(x,y,z)$  defines the position of He with respect to an absolute frame tied to the first substrate layer;  $z$  is the scattering coordinate along the normal to the surface and  $\rho=(x,y)$  is the set of coordinates in the plane parallel to the surface. Each of the two contributions in Eq. (1) is subsequently described as a sum of pairwise interactions. We have chosen the SFH potential of Eichenauer and Toennies [19] to model the He-NaCl(100) interaction. This potential is defined by Eq. (3) of Ref. [19]. In the collision energy range studied in section 4 the distance of closest

approach for He is about 4 Å. At this distance the induced dipole potential (third term in Eq. (3) of Ref. [19]) is negligible and the repulsive term becomes quite small. Therefore, the He-NaCl contribution essentially is a long-range van der Waals attraction and does not yield appreciable corrugation. In order to model the He-adlayer interaction we have used the He-CO potential determined by Stone [20] (see appendix 1). Other forms have been recently proposed in the literature, one based upon Moller-Plesset ab-initio calculations [21], and another one of the semi-empirical type obtained from a multiproperty fit [22]. They lead to similar behaviours for the energy dependence with respect to the He-CO distance and the CO orientation.

Contour plots of  $V_{\text{He-(1x1)CO/NaCl(100)}}(\mathbf{R})$  are depicted in Fig. 1. The origin of the unit cell is chosen to be a  $\text{Na}^+$  site, as well as the three other vertices, such that the x and y axes are Na rows, and  $\text{Cl}^-$  sits at the center of the square lattice. The x and y axes are equivalent in the upright case but not in the bent case for which the CO molecules are inclined along the x axis, the carbon end closer to both the origin and the substrate. For both the upright and bent configurations we have selected two planes perpendicular to the surface, namely the least and the most corrugated ones. The least corrugated plane corresponds in both cases to cut along the x axis, that is to He travelling along the CO axes. As expected, in the upright case the equilibrium position lies at equal distance from the two CO molecules, whereas it is slightly shifted towards the second carbon end in the bent case. The most corrugated plane corresponds in the upright case to cut along the diagonal of the unit cell, that is to He travelling along an oblique CO row with the equilibrium position lying just above the lattice center located at 2.80 Å from the origin. In contrast, in the bent case the most corrugated plane ( $y=x-1.69$  Å) does not quite correspond to the oblique row of the CO

centers of mass ( $y=x-1.46 \text{ \AA}$ ). When comparing the least and the most corrugated planes one clearly sees that the corrugation effect experienced by an impinging helium atom is huge. First, in terms of well depth, one can note variations in the bottom of the attractive valley circling or nearly circling around the perpendicular axis passing through a CO center of mass, from -22 (-21) to -34 (-30) meV in the upright (bent) case. Second, in terms of corrugation, one can observe variations for the equipotential at 40 meV, from about 0.7 (0.6) to 1.9 (1.5)  $\text{\AA}$  in the upright (bent) case. Both the maximum well depths and corrugations are unusually large for He. The comparison between the two possible CO configurations shows that they lead to interaction potentials which are neither fairly dissimilar nor quite the same. As expected, the bent CO configuration partly damps the huge corrugation produced with the upright CO configuration, and does not let He come as close (about 0.3  $\text{\AA}$  less). The resulting differences may let one hope that the helium sensitivity in experiments either focusing onto DMSA or collecting the diffraction spectrum, is high enough to leave a distinct signature of one of the two monolayer geometries.

### 3. Bound-state energies

Experiments focusing onto DMSA have proven quite useful in the study of atom scattering from physisorbed overlayers [13,23,24]. Their interpretation is based upon a zeroth-order Hamiltonian representation in order to derive the desired bound-state energies. In the Fourier expansion of the potential in terms of the reciprocal lattice vectors  $\mathbf{G}_{pq}=(2\pi p/a_s, 2\pi q/a_s)$ , namely

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{pq} V_{pq}(z) e^{i\mathbf{G}_{pq}\cdot\mathbf{R}} , \quad (2)$$

it amounts to neglecting the coupling due to the higher order terms  $V_{pq}(z)$  and to solving the following one-dimensional Schrödinger equation:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dz^2} + V_{00}(z) \right) \phi_k(z) = \varepsilon_k \phi_k(z) , \quad (3)$$

where  $\mu$  is the helium mass. Eq. (3) defines the bound states of the laterally averaged potential  $V_{00}(z)$  with  $\varepsilon_k < 0$ . In this model the translational motion along the surface is assumed unaffected until the atom returns to the gas phase (i.e., no diffractive transition in bound space). The atom is allowed to escape from the surface either by transferring its parallel energy into diffraction or through an inelastic process. Although this so-called "free atom" approximation is derived within a smooth surface assumption it has been applied in several studies of highly corrugated surfaces such as physisorbed overlayers. Jónsson *et al* have found that the position of isolated resonances is well predicted by the free atom model in the scattering of hydrogen atoms from a Xe monolayer on graphite [23]. Gibson *et al* have demonstrated that the selective adsorption data is extremely sensitive to the He interaction with overlayers of rare gases physisorbed on Ag(111) [24]. More recently, the free atom model has been invoked by Jung *et al* to rule out the tripod equilibrium configuration of the CH<sub>4</sub> monolayer adsorbed on MgO(100) and probed by HAS [13]. One can thus think of using the high sensitivity of DMSA measurements in order to point out the correct (1x1) CO orientation with respect to the NaCl(100) substrate.

Eq. (3) can be solved with the Fourier method [25,26], that is by expanding the wave function in a plane wave basis and by subsequently using the underlying Fourier transform to evaluate off-diagonal elements of the Hamiltonian matrix. When the Hamiltonian matrix is constructed in the discrete coordinate representation one may obtain analytical expressions for the kinetic matrix elements [25,27,28]. Since the potential energy operator is assumed diagonal (which is justified when the expansion is made large enough) the Hamiltonian matrix is set up very easily. At this point the Hamiltonian matrix is diagonalized yielding the desired eigenenergies. Although plane waves are not well suited for bound-state representation the Fourier procedure is straightforward and the numerical resolution is fast in one dimension because of the small matrix size (i.e.,  $\leq 200 \times 200$ ). For both CO configurations we find seven bound states with energies listed in table 1. The results are clearly disappointing since the largest difference between the two CO geometries amounts to 0.16 meV which is quite small. One could not have anticipated such a close match in view of the somehow divergent potential energy surfaces. However, one should view this failed attempt as an information preventing DMSA experiments to be performed with the thought of characterizing the CO orientation.

#### **4. He-diffraction spectra**

The quantum wave packet approach and methodologies used to compute the diffraction spectra are the same as in our previous HAS study [29], apart from the splitting algorithm which is described in appendix 2. Briefly, the scattering wave function is conveniently expanded in terms of plane waves for the (x,y) degrees of freedom, such as

$$\Psi(\mathbf{R},t) = \sum_{mn} \chi_{mn}(z,t) e^{i(\mathbf{K}_i + \mathbf{K}_{mn}) \cdot \rho}, \quad (4)$$

where  $\mathbf{K}_i$  is the initial wave vector in the plane parallel to the surface and  $\mathbf{K}_{mn}=(2\pi m/a_s, 2\pi n/a_s)$  denotes the quantized momentum transfer associated with the  $|mn\rangle$  diffraction channel. The time-dependent expansion coefficients  $\chi$  are wave packets describing the translational motion along  $z$  for each  $|mn\rangle$  state. Initially, the  $z$  distribution of the specular channel ( $\chi_{00}$ ) is built up from a semi-localized Gaussian wave packet positioned in the asymptotic region and directed towards the surface [30,31]. The width of that Gaussian distribution in momentum space defines the He energy range available for analysis within a single, complete propagation [30-32]. In the case of off-normal He incidence, one can exploit [28] the diffractive scattering symmetries arising when the incident beam is normal to a surface principal axis,  $x$  or  $y$ , that is  $\chi_{-mn}(z,t)=\chi_{mn}(z,t)$  or  $\chi_{m-n}(z,t)=\chi_{mn}(z,t)$ , respectively. The one exception occurs in our bent CO model for which the molecules are inclined along the  $x$  axis and hence prevent a symmetry adaptation along  $x$ . The propagation in time is numerically performed by means of the Chebychev scheme [33]. The Hamiltonian operation at each Chebychev step is evaluated with an efficient 3D pseudospectral scheme based on the fast Fourier transform (FFT) algorithm [29,34,35]. Owing to periodicity the scattering simulation may be restricted to the sampling of one surface unit cell.

We have performed scattering calculations according to typical HAS beam conditions. Therefore, we have selected the following initial conditions:  $K_i=8\pi/a_s$  which amounts to placing 21 meV in the plane parallel to the surface; the width and mean energy of the initial Gaussian distribution equal 2.37 Å and 44 meV, respectively. Then, the collision

energy range available for analysis is about 35-55 meV and the beam incidence varies from  $38.2^\circ$  to  $50.8^\circ$ , depending on the energy. The grid spacing along  $z$  was set equal to  $0.138 \text{ \AA}$ , ensuring the convergence of the diffraction probabilities for all energies up to  $E=55 \text{ meV}$ . The initial wave packet was centered at  $z=15.9 \text{ \AA}$  from the substrate. A slightly larger diffraction basis had to be included for the upright configuration, namely by choosing  $n_x=n_y=24$  grid points along  $x$  or  $y$ , in comparison to the bent configuration, for which  $n_x=n_y=20$ , consistent with the partial damping of the corrugation occurring with the CO tilt (see Fig. 1).

At this point we wish to recall that the bent configuration may be valid according to two hypotheses: either the CO molecules are constrained to stay inclined along a Na row with the presence of domains of opposite orientation along  $x$  and  $y$ , or the CO axes precess around the normal to the surface. We first consider the presence of orientational domains that can be of four types:  $\Phi_{\text{CO}}=0, \pi/2, \pi$  and  $3\pi/2$ , where  $\Phi_{\text{CO}}$  is the equilibrium orientation with respect to the  $x$  axis tied to the substrate. Although in practice, these domains may occur with different weights [7] we assume in the present study, that they are equally probable. Then, four scattering calculations must be performed for the bent case, and subsequently averaged in order to make a comparison with the relevant calculation pertaining to the upright case.

We have chosen to scatter He along the  $x$  axis (i.e., a reference Na row). One nice particularity resulting from that choice is that the  $\Phi_{\text{CO}}=\pi/2, 3\pi/2$  scattering events are antisymmetric with respect to  $y$ . Therefore, we only need to perform three calculations to numerically span the four domains. We have checked the splitting wave packet algorithm with the upright configuration featuring the largest corrugation. A first benchmark calculation consisted in propagating the full wave function for a

total time of 40 ps in 15 time steps, on a grid progressively extended from 640 to 5000 points along  $z$ . This took about 1 h 20 min of CPU time and 37 megawords (MW) of storage on a Cray C98 supercomputer. The use of an extendable grid allowed us to save roughly a factor of two on the CPU time. Owing to the splitting algorithm we could reduce the numerical effort of the propagation down to 30 min and 10 MW. The splitting procedure (appendix 2) was performed with  $z_s=18 \text{ \AA}$  and 8 time steps of 5 ps, the first one with  $n_z=640$  grid points along  $z$ , and the other ones with  $n_z=1280$ . Only 7 wave function splittings were made but if we were to face more stringent storage limitations we could reduce the grid size along  $z$  and accordingly increase the splitting frequency, and hence the number of time steps. Optimization could even lead to a further CPU reduction. The accuracy of the splitting procedure was demonstrated by a maximum deviation of a few percent on the diffraction probabilities  $\geq 10^{-3}$ . The simulations for the bent case were all based upon the splitting algorithm. The calculation for  $\Phi_{CO}=\pi/2$  required about 35 min of CPU time and 13 MW of storage, whereas those for  $\Phi_{CO}=0,\pi$  only necessitated about 20 min and 7 MW each, due to the scattering symmetry arising along  $y$ .

Figs. 2 and 3 display the three distinct spectrum simulations for in-plane ( $n=0$ ) scattering within the bent CO configuration, at collision energies  $E=40$  and  $50 \text{ meV}$ , respectively. As can be expected the spectrum is markedly different whether CO lies parallel ( $\Phi_{CO}=0,\pi$ ) or perpendicular ( $\Phi_{CO}=\pi/2$ ) to the scattering plane. In-plane scattering, and particularly near-specular scattering, is significantly less intense when CO is inclined along the transverse direction. In contrast, the parallel attack differences arising when CO is rotated by  $180^\circ$  show up mainly in the backward scattering. Although these features remain qualitatively the same at  $E=40$  and  $50 \text{ meV}$  one can note that the diffraction pattern is highly sensitive to

the collision energy and/or the incidence angle. Furthermore, it seems that simple geometric arguments cannot be used to interpret all the peculiarities of the spectra. For instance, since the incidence angle nearly equals that of the CO tilt, one could think that He incoming nearly parallel ( $\Phi_{\text{CO}}=\pi$ ) or nearly perpendicular ( $\Phi_{\text{CO}}=0$ ) to the CO axes would make a substantial difference enabling to determine a configuration favoring backward scattering. However, whereas backward scattering is barely existent with  $\Phi_{\text{CO}}=\pi$  at  $E=40$  meV it is more intense for  $\Phi_{\text{CO}}=\pi$  versus  $\Phi_{\text{CO}}=0$  at  $E=50$  meV. Those effects may witness constructive and destructive quantum interferences, such as rainbows, in the function of energy and/or incidence angle. The intricacy of the dependence of the three-dimensional scattering on initial conditions prevents a precise assignment of every spectrum singularities.

Let us turn to the comparison between the upright CO spectra and the bent CO ones presented in Figs. 4 and 5 for the collision energies  $E=40$  and  $50$  meV. The bent CO spectra are appropriately averaged over domains. In addition to featuring in-plane scattering we have chosen to partly illustrate out-of-plane scattering with the  $\Delta\phi=45^\circ$  ( $n=m+4$ ) example. Although, overall, the pattern differences may not appear convincing enough one can observe notable discrepancies on a number of intense diffraction peaks. Most noticeably, the special case of He outgoing normal to the surface ( $m=-4$ ) would be a convenient diagnosis since the relevant peak is weakly to barely intense within the bent configuration and quite intense (about 2% of the incoming signal) in the upright case. Other backscattering or near-specular peaks could also constitute suitable probes, especially in the context of an energy-dependent analysis. Eventhough out-of-plane scattering is much less intense than in-plane scattering the  $m=-5,-2$  peaks at  $E=50$  meV are good candidates as well.

Now, considering the eventuality of a precession motion one would have to perform several scattering calculations in order to average over the azimuthal angle  $\phi$ . Within favorable conditions (i.e., depending on the precession period) to be discussed in section 5, the  $\phi$  sampling is uniform and the quadrature of choice is the trapezoidal rule with equal weights. In that case, our preceding domain study assuming equiprobability constitutes a good starting point to a precession analysis since it merely corresponds to apply the 4-point trapezoidal rule. Although we feel that a 4-point rule is enough to yield the gross features of the spectra a more refined study would involve  $\Delta\phi=\pi/4$  rather than  $\pi/2$ . While the present simulations could not sort the domain situation from a precession case within the bent CO eventuality, because of insufficient intensity variations, one could easily, both theoretically and experimentally, shift the He beam azimuthal incidence by  $\Delta\phi=\pi/4$  in order to probe the existence of special properties along the perpendicular directions  $\langle 001 \rangle$  and  $\langle 010 \rangle$ . In this investigation work the choice of scattering He along a reference Na row resulted in the minimum number of calculations.

## 5. Discussion

Information on adsorbate geometries and specificities (connected to domains) provided by HAS is particularly interesting on insulating substrates since it is one of the scarce probes to be nondestructive and free of spurious secondary effects. Indeed, while low-energy electron diffraction (LEED) can be extensively used to determine adsorbate structures and admolecule geometries at metal surfaces, mainly through the analysis of intensity-voltage (IV) curves, special care must be brought to

the phenomena induced by surface charging and surface damage when electron spectroscopies are considered on ionic surfaces. If HAS appears better suited for the system under study one must however consider the effect of neglecting the vibrational modes of the CO monolayer.

Since the (1x1) structure occurs only for  $T \geq 35$  K we can consider the influence of the molecular motions on the shape of the diffraction spectrum. The LJ (bent) potential is used to determine the angular motions of the admolecules in the (1x1) phase. The  $\theta$  libration of each molecular axis around the equilibrium value  $\theta_e \approx 42^\circ$  is mainly characteristic of the interaction with the substrate. The fundamental frequency  $\omega_\theta$  is equal to  $128 \text{ cm}^{-1}$  to be compared with the experimental estimate of  $\approx 140 \text{ cm}^{-1}$  [3]. The anharmonicity remains small for  $T \leq 50$  K. The calculated standard deviation with respect to  $\theta_e$  defined as  $[\langle (\Delta\theta)^2 \rangle_T]^{1/2}$  is equal to  $7^\circ$  at 0 K and reaches  $11^\circ$  at 50 K. We must then consider the probe time  $t_{\text{He}}$  of helium atoms versus the librational period  $t_\theta = 0.25$  ps. Since DMSA is a small contribution ( $\approx$  a few percent) of the scattering process we will estimate  $t_{\text{He}}$  as the time needed to probe the effective (corrugated) interaction region in a direct encounter with average incidence angle  $44^\circ$  and collision energy 44 meV (similar to those in section 4). From the bent potential contours in Fig. 1 one can estimate the normal scattering distance in and out the effective interaction region between the first equipotential at -10 meV and the turning point, to take values from 2.5 to 5.5 Å roughly yielding  $0.23 \text{ ps} \leq t_{\text{He}} \leq 0.52 \text{ ps}$ . Thus,  $t_{\text{He}} \approx t_\theta$  in our  $44^\circ, 44 \text{ meV}$  example, meaning that if one were to scatter higher-energy and/or less off-normal helium atoms, the rigid approximation linked to the  $t_{\text{He}} \ll t_\theta$  condition would be reasonable. Moreover, DMSA would certainly become a weakened feature and the diffraction patterns between upright and bent configurations should come out more markedly distinct since He would approach closer

and sample an enhanced corrugation in the repulsive wall (see the most corrugated planes in Fig. 1). These points are quite encouraging in pursuing such He-diffraction investigations.

The study of the  $\phi$  azimuthal motion of the CO molecules in the (1x1) phase can be performed within two asymptotic limits. If we assume that the molecular axes can rotate in phase with respect to the surface normal, then the corresponding period  $t_\phi$  is estimated to be 2 ps at 50 K, i.e., much larger than  $t_{\text{He}}$ . Again, at higher-energy and/or less off-normal HAS even one eighth of  $t_\phi$  is long compared to  $t_{\text{He}}$ . This limiting case is undoubtedly favorable for our rigid adlayer simulation model. In the second case the  $\phi$  azimuthal motion is hindered by the static field created by the neighbouring molecules. Then, the calculated frequency  $\omega_\phi=84 \text{ cm}^{-1}$  yields  $t_\phi=0.4 \text{ ps}$ , with a standard deviation of about  $15^\circ$  at  $T=50 \text{ K}$ . This latter situation is roughly similar to the  $\theta$  libration and would therefore not affect significantly a straightforward He-diffraction analysis within suitable initial beam conditions. The problem in this case would rather be to account for the presence of domains with different weights for the four possible equilibrium orientations  $\Phi_{\text{CO}}=0, \pi/2, \pi$  and  $3\pi/2$  which could be sampled by the He beam. In section 4, in absence of precise information, the equal weight example served to illustrate the effect of domains.

Lastly, we can consider the motion of the molecular center of mass perpendicular to the surface. The associated fundamental frequency  $\omega_z$  is equal to  $75 \text{ cm}^{-1}$  with a standard deviation of about  $0.12 \text{ \AA}$  around the equilibrium molecule/surface distance ( $3.29 \text{ \AA}$ ). The corresponding period,  $t_z$ , of the center-of-mass motion is just less than  $t_\phi$ . Thus, if the angular motions of the admolecules can be made negligible within suitable initial beam conditions, then the vibrational motion perpendicular to the surface

can be neglected as well in HAS simulations. One must not forget that the surface temperature of concern is low, that is  $T < 50$  K.

This paper was aimed at exploring the capabilities of HAS in unravelling the orientational geometry of CO molecules physisorbed in the (1x1) phase on NaCl(100). A first attempt has been to exploit a standard DMSA approach in order to derive meaningful bound-state energies. Not only one cannot guaranty their reliability for the system under study but furthermore, they cannot be used to help assign the correct equilibrium configuration. Next, we have performed extensive, large-scale computations of diffraction spectra in order to simulate typical HAS diffraction experiments. We have shown that under suitable initial beam conditions the HAS technique should prove successful through a thorough spectrum analysis provided that the He scattering dynamics can be solved exactly. To this end the interplay between theory and experiments should include some energy dependence in a small collision energy range and at least two azimuthally distinct beam incidences such as  $\phi_i = 0$  and  $\pi/4$ . A comparison between such scattering simulations and experimental spectra would also be invaluable for the (2x1) phase, in order to check the accuracy of the potential energy surfaces we have built to represent the He-(nx1) CO/NaCl(100) interaction, where  $n=1,2$ . Indeed, within our model the potential for the (2x1) structure is obtained by simply taking into account the distinct geometrical monolayer arrangement in the basic He-CO interactions. Moreover, the relevant surface temperature is lower than for the (1x1) configuration, thus leading to a stringent test of the quality of the potentials used.

To appreciate the degree of sensitivity of the present method it can be noted that it has been applied to the CO molecule which is not expected to exhibit the maximum efficiency. Indeed, the isoelectronic density

surface for this molecule appears to be ellipsoidal with an axis ratio equal to 1.2. This rather rounded shape as viewed by the He probe does not appreciably change with the tilt of the molecular axis. In contrast, such a change would be much more important for an elongated shape molecule.

Application of this simulation method to the determination of the orientational geometry of other ad molecules in ordered layers is straightforward and should prove successful when high resolution diffraction spectra are available. As a first example, we can mention the interpretation of the orientational structure of the low temperature methane monolayer adsorbed on MgO(100). Neutron diffraction studies have shown that the layer structure is a commensurate square  $c(2 \times 2)$  phase [36]. In contrast, the orientational ordering and the rotational diffusion between 20 and 50 K seem to be much less understood. At present, a disagreement between theory and experiments persists on the type of rotational motion, and consequently on the adsorption configuration of CH<sub>4</sub> on MgO. While the tripod configuration with three H atoms close to the surface appears the most stable in calculations [37,38], the dipod-down configuration, with an intermediate dipod rotational state ( $20 < T < 40$  K) until the free rotor state is reached, seems to give a better agreement with quasielastic [39] and inelastic [40] neutron scattering experiments. The HAS sensitivity to the molecular shape could provide valuable information on the right adsorption and orientational motion of methane on MgO. A second example concerns the adsorption of ammonia on the same surface. Both LEED, volumetry [41] and thermal desorption [42] experiments, and ab-initio [43] or semiclassical [44] calculations agree that strongly repulsive lateral interactions between ad molecules prevent the formation of ordered monolayers. Calculations show that, at the saturation coverage of 0.25 ML, the molecules are adsorbed on the cation sites with the molecular axis

perpendicular to the surface and the N atom closer to the Mg ion. An experimental verification of such a feature is however not available and we think that, given the particularly asymmetric shape of the NH<sub>3</sub> (especially when compared to CO), HAS could be used in order to study the formation of less dense layer structures and to probe the admolecule geometry.

## Acknowledgment

The authors thank Dr. A.J. Stone for providing the He-CO potential and for fruitful discussions. This work was supported by a grant of Cray C98 time from the Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique (IDRIS) du CNRS.

## Appendix 1: He-CO Potential

The potential proposed by Stone [20] and which describes the interaction between the impinging He atom and a CO molecule is written as

$$V = V_R + V_A,$$

where the repulsive part  $V_R$  is obtained from a fit of Hartree-Fock calculations to the following exponential form:

$$V_R = K \sum_{i=C,O} e^{-\alpha_i(r_i - \rho_i)}.$$

The attractive contribution  $V_A$  is described by a semi-empirical dispersion term:

$$V_A = -2 \sum_{i=C,O} f_6^i \frac{c_6^i}{r_i^6}.$$

$r_i$  is the internuclear distance between the two centers of mass of He and of atom  $i$ ;  $\alpha$  and  $\rho$  are functions of the molecular orientation  $\theta$ , that can be expanded in terms of Legendre polynomials such as

$$\alpha = \sum_{k=0}^3 \alpha_k P_k(\cos \theta),$$

$$\rho = \sum_{k=0}^3 \rho_k P_k(\cos \theta),$$

where  $\theta$  is the angle  $\widehat{\text{HeCO}}$  ( $i=C$ ) or  $\widehat{\text{HeOC}}$  ( $i=O$ ).

$K=27.21$  meV and the coefficients  $\alpha_k$  and  $\rho_k$  are given in table II. The dispersion coefficients  $c_6^C$  and  $c_6^O$  are respectively equal to  $5115 \text{ meV}\text{\AA}^6$  and  $7672 \text{ meV}\text{\AA}^6$ . The damping function reads

$$f_6^i = 1 - e^{-Ar_i} \sum_{k'=0}^6 \frac{(Ar_i)^{k'}}{k'!}$$

with  $A=3.7795 \text{ \AA}^{-1}$ .

## Appendix 2: Splitting wave packet algorithm

Because of DMSA part of the wave packets gets trapped in the well region (a few percent at collision energies studied in section 4). Within our rigid surface model the trapped helium atoms ultimately transfer enough energy from parallel (x,y) to normal (z) translational motion, thus escaping from the surface. In the wave packet picture the trapped portion is slowly leaking out the interaction to the asymptotic region. Even with a weakly effective DMSA one has to face a considerable spreading of the full wave function. The conventional, straightforward asymptotic analysis then relies on propagating the full wave function on a very large z grid mostly mapping an unwanted, extended asymptotic zone. Even if one finely tunes the z grid as the wave function spreads [31] the multidimensional grid will be in general too large to allow a tractable Hamiltonian evaluation. This spreading problem can be overcome by repetitively splitting the outgoing  $lmn$  packets into an interaction piece and an asymptotic piece, such as [16]

$$\chi_{mn}(z,t) = \chi_{mn}^I(z,t) + \chi_{mn}^A(z,t)$$
$$\chi_{mn}(z,t) = [\chi_{mn}(z < z_s, t) + f(z) \chi_{mn}(z \geq z_s, t)] + [(1 - f(z)) \chi_{mn}(z \geq z_s, t)],$$

where  $z_s$  denotes the distance at which the splitting occurs. Both the interaction and asymptotic pieces have to be backtransformed along z to return to  $k_z$  momentum space, either for the next propagation step or for the final asymptotic analysis. Therefore, in order to avoid discontinuities and resulting spurious effects in the Fourier transform one may use the splitting function suggested by Engel and Metiu [18]:  $f(z) = e^{-\alpha(z-z_s)^2}$ . The asymptotic piece is then stored while the interaction piece is normally propagated. After completion of a new time step another splitting is made

to collect the portion of the wave packets which have reached the asymptotic region during the last time period. This splitting procedure is repeated until the intensity of the wave function becomes negligible in the interaction region. The grid extent along  $z$  is controlled via the tuning of the time step between two splittings, monitoring the spreading of the wave packets. There is a delicate balance to be found between the wave packet size and the splitting frequency in order to achieve maximum efficiency. The splitting procedure is started at some propagation time  $t_1$  for which the leading edge of the outgoing wave packets nears the end of the grid. Subsequently, one splits the wave packets every time step  $\Delta_t$ , at  $t_s=t_1+(s-1)\Delta_t$ , until the final propagation time  $t_f=t_{n_s}$ . One then turns to analyzing the split asymptotic wave packets  $\chi_{mn}^A(z,t_s)$ .

The asymptotic analysis is conveniently performed in momentum space and hence requires to Fourier transform along  $z$ . At this stage one must remember that the momentum distribution develops a structure fineness which is inversely proportional to the final spreading of the wave function in coordinate space. Consequently, one must extend the grid along  $z$  to roughly match the length that is needed to contain the unaltered full wave function in absence of a splitting algorithm. The grid extensions are padded with zeros and the  $\chi_{mn}^A(z,t_s)$  packets are then backtransformed to  $k_z$  space to yield the  $A_{mn}(k_z,t_s)$  momentum distributions with the appropriate resolution. This step was called the "resolution boosting procedure" by Heater and Metiu [16]. Then, one must reassemble the full wave function by coherently adding all the  $A_{mn}(k_z,t_s)$  packets together, that is by propagating each of them to the final time  $t_f$  using the free-particle propagator [16-18]. This is done by multiplying  $A_{mn}(k_z,t_s)$  by  $e^{-iE_{mn}k_z(t_f-t_s)/\hbar}$ , where  $E_{mn}k_z$  is the translational energy associated with momentum grid point  $(m,n,k_z)$ . Finally, one adds all the fully propagated

split momentum distributions together and one can then determine the S-matrix elements relevant to a desired collision energy, by calculating the amplitude of the final wave function in a given  $|mn\rangle$  state by interpolation techniques [28,30].

We have found useful to incorporate this long-winded survey of the splitting algorithm of Heater and Metiu [16] since, to our knowledge, it has never been efficiently applied to a 3D large scale simulation. In addition, the splitting algorithm has always been used [16-18] in conjunction with a short-time propagator such as the split time scheme [34]. Section 4 demonstrates that our 3D description of the splitting algorithm makes an efficient use of the global Chebychev scheme [33].

## References

- [1] H.J. Freund and E. Umbach, Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin Films (Springer, Berlin, 1993).
- [2] J. Heidberg, K.W. Stahmer, H. Stein and H. Weiss, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 45 (1987) 87; J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekas and M. Suhren, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 54/55 (1990) 945; J. Heidberg, B. Brase, K.N. Stahmer and M. Suhren, *Appl. Surf. Sci.* 46 (1990) 44.
- [3] H.H. Richardson and G.E. Ewing, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 45 (1987) 99; H.C. Chang, H.H. Richardson and G.E. Ewing, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 7561; H.C. Chang and G.E. Ewing, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 2125.
- [4] R. Gervirzman, Y. Kozirovski and M. Folman, *Trans. Faraday Soc.* 65 (1969) 2206; E.N. Korol and O.Y. Posudievsky, *Surf. Sci.* 169 (1986) 104.
- [5] J. Heidberg, E. Kampshoff and M. Suhren, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 9408; J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, M. Suhren and H. Weiss, *Surf. Sci.* 269/270 (1992) 128.
- [6] D. Schmicker, J.P. Toennies, R. Vollmer and H. Weiss, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 9412.
- [7] J. Heidberg, D. Meine and B. Redlich, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 64/65 (1993) 599.
- [8] S. Picaud, P.N.M. Hoang, C. Girardet, A. Meredith and A.J. Stone, *Surf. Sci.* 294 (1993) 149.
- [9] A.J. Stone and M. Alderton, *Mol. Phys.* 56 (1985) 1047.
- [10] B. Poelsema and G. Comsa, *Scattering of Thermal Energy Atoms from Disordered Surfaces* (Springer, Berlin, 1989), and references therein.

- [11] Helium Atom Scattering from Surfaces, ed. E. Hulpke, (Springer, Berlin, 1992).
- [12] J. C. Ruiz-Suárez, M.L. Kleyn, M.A. Moller, P.A. Rowntree, G. Scoles and J. Xu, Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 710; G.Y. Liu, P.A. Rowntree, G. Scoles and J. Xu, Surf. Sci. 224 (1989) 43; P.A. Rowntree, G. Scoles and J. C. Ruiz-Suárez, J. Phys. Chem. 94 (1990) 8511; G.Y. Liu, G.N. Robinson, G. Scoles and P.A. Heiney, Surf. Sci. 262 (1992) 409.
- [13] D.R. Jung, J. Cui, D.R. Frankl, G. Ihm, H.Y. Kim and M.W. Cole, Phys. Rev. B 40 (1989) 11 893.
- [14] D.R. Jung, J. Cui and D.R. Frankl, Phys. Rev. B 43 (1991) 10 042.
- [15] G. Parschau and K.H. Rieder, Surf. Sci. Lett. 257 (1991) L628.
- [16] R. Heather and H. Metiu, J. Chem. Phys. 86 (1987) 5009.
- [17] R. Heather, Comput. Phys. Commun. 63 (1991) 446.
- [18] V. Engel and H. Metiu, J. Chem. Phys. 92 (1990) 2317.
- [19] D. Eichenauer and J.P. Toennies, Surf. Sci. 197 (1988) 267.
- [20] A.J. Stone, private communication (1993).
- [21] T.N. Zolotoukhina and S. Kotake, J. Chem. Phys. 99 (1993) 2855.
- [22] F.A. Gianturco, N. Sanna and S. Serna-Molinera, Mol. Phys. 81 (1994) 421.
- [23] H. Jónsson, J.H. Weare, T.H. Ellis and G. Scoles, Surf. Sci. 180 (1987) 353.
- [24] K.D. Gibson, C. Cerjan, J.C. Light and S.J. Sibener, J. Chem. Phys. 88 (1988) 7911.
- [25] R. Meyer, J. Chem. Phys. 52 (1970) 2053.
- [26] R. Kosloff, in: NATO ARW Proceedings on Grid Methods in Atomic and Molecular Quantum Calculation, ed. C. Cerjan (Kluwe Academic, Dordrecht, The Netherlands, 1993) p. 175.

- [27] D.T. Colbert and W.H. Miller, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 1982.
- [28] D. Lemoine, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 4343.
- [29] M.N. Carré and D. Lemoine, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 5305.
- [30] R.C. Mowrey and D.J. Kouri, *Comput. Phys. Commun.* 63 (1991) 100.
- [31] D. Lemoine and G.C. Corey, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 6175.
- [32] C. Leforestier, *Chem. Phys.* 87 (1984) 241.
- [33] H. Tal-Ezer and R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 3967.
- [34] M.D. Feit, J.A. Fleck, Jr., and A. Steiger, *J. Comp. Phys.* 47 (1982) 412.
- [35] D. Kosloff and R. Kosloff, *J. Comp. Phys.* 52 (1983) 35.
- [36] J.P. Coulomb, K. Madih, B. Croset and H.J. Lauter, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 1536.
- [37] C. Girard and C. Girardet, *Chem. Phys. Lett.* 138 (1987) 83; A. Lakhlifi and C. Girardet, *Surf. Sci.* 241 (1991) 400.
- [38] A. Alavi, *Mol. Phys.* 71 (1990) 1173.
- [39] J.Z. Lareze, J.M. Hastings, L. Passell, D. Smith and D. Richter, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 6997.
- [40] J.M. Gay, P. Stocker, D. Degenhardt and H.J. Lauter, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 1195.
- [41] M. Sidoumou, V. Panella and J. Suzanne, *J. Chem. Phys.* (1994) in press.
- [42] D.A. Arthur, D.L. Meixner, M. Boudart and S.M. George, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 8521.
- [43] A. Allouche, D. Ferro, C. Pisani and C. Girardet, *Surf. Sci.*, submitted.
- [44] S. Picaud, A. Lakhlifi and C. Girardet, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 3488.

Table 1. Bound-state energies  $-\epsilon_n$  (meV) for both the upright and bent CO configurations.

n	upright	bent
0	13.36	13.52
1	7.46	7.62
2	3.73	3.86
3	1.63	1.71
4	0.59	0.63
5	0.16	0.18
6	0.03	0.03

Table 2.  $\alpha_k$  and  $\rho_k$  coefficients.

k	$\alpha_k$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )		$\rho_k$ ( $\text{\AA}$ )	
	carbon	oxygen	carbon	oxygen
0	3.3244	4.0130	3.2060	2.9276
1	0	0	-0.1052	-0.0857
2	0	0	0.0848	0.0359
3	0	0	0.0229	-0.0086

## FIGURE CAPTIONS

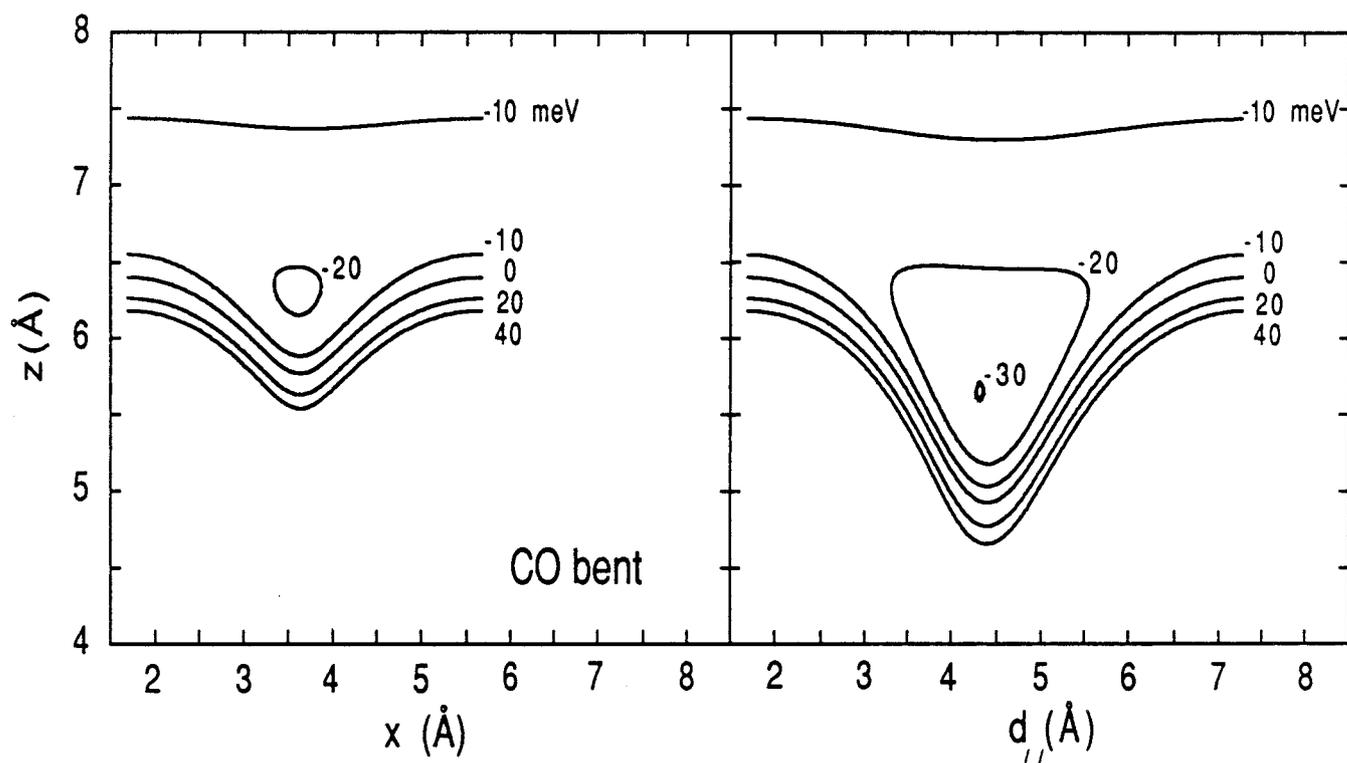
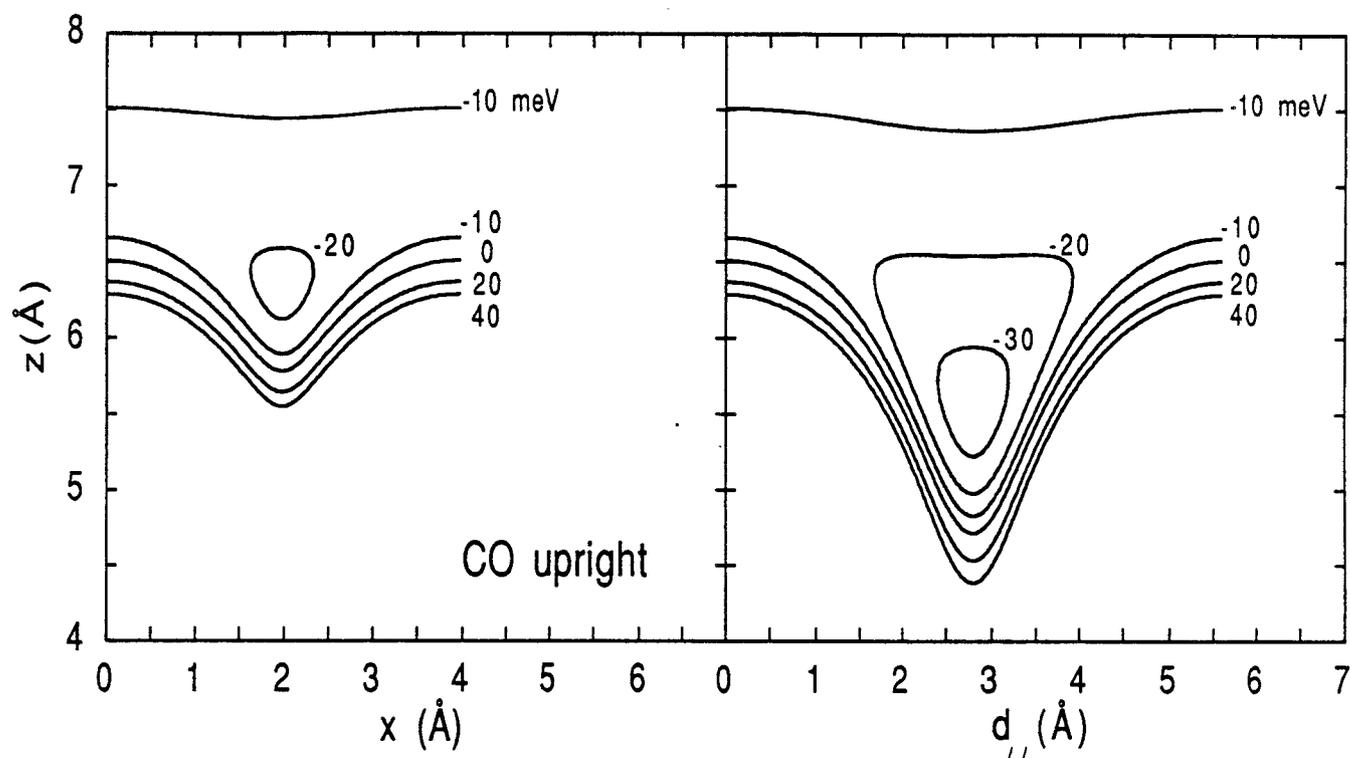
Fig. 1: Potential energy contours for He scattering from (1x1)CO/NaCl(100) in two selected planes perpendicular to the surface. The left and right panels pertain to the least and to the most corrugated planes, respectively. The upper and lower sets of panels correspond to the upright and bent CO configurations, respectively.

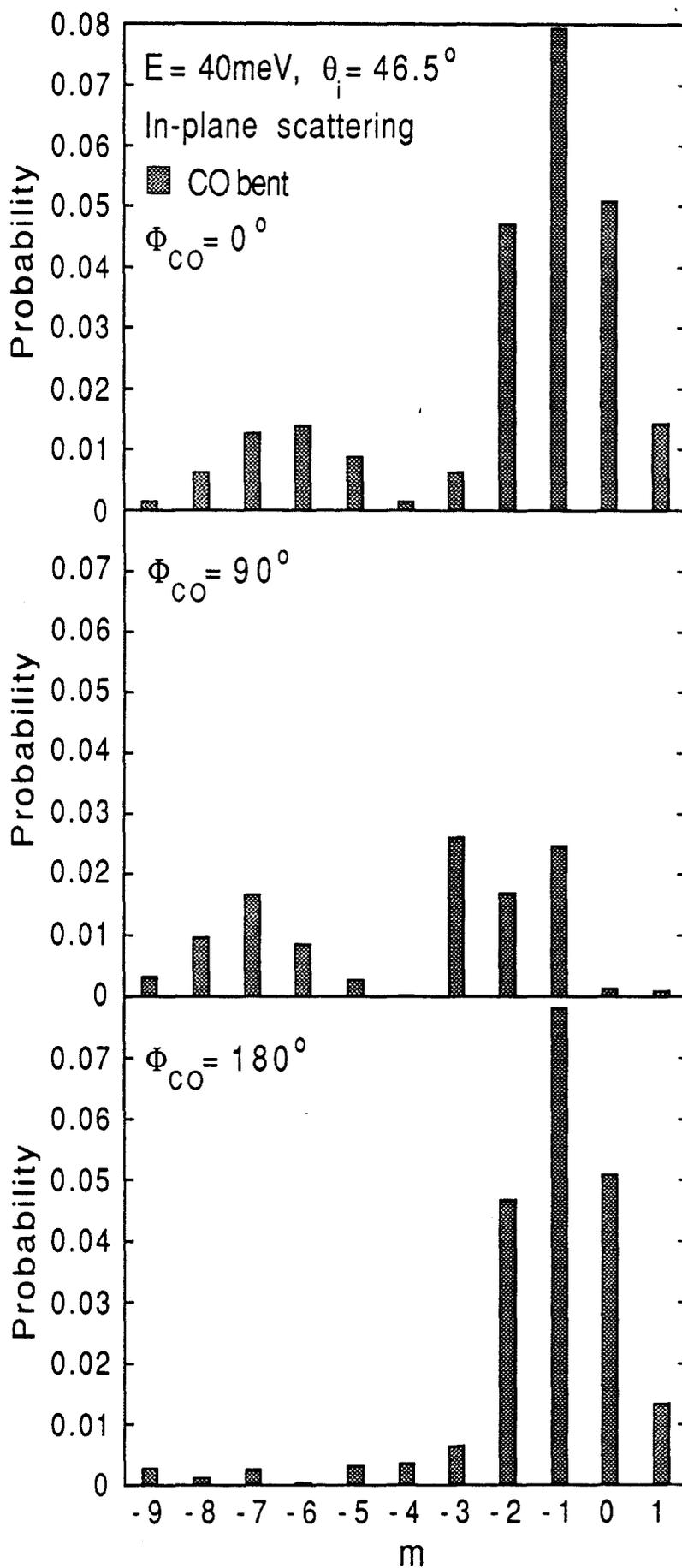
Fig. 2: Diffraction spectra for in-plane scattering along a Na row within the bent CO configuration, at a collision energy of 40 meV and an incidence angle of  $46.5^\circ$ . The set of panels pertains to the four azimuthal orientations simultaneously probed in the presence of domains.  $\Phi_{\text{CO}}=0^\circ$  ( $180^\circ$ ) corresponds to He travelling along the CO axes as coming from the left (right) in the lower left panel of Fig. 1. The  $\Phi_{\text{CO}}=270^\circ$  spectrum is not represented since it is equivalent to the  $\Phi_{\text{CO}}=90^\circ$  one for in-plane scattering.

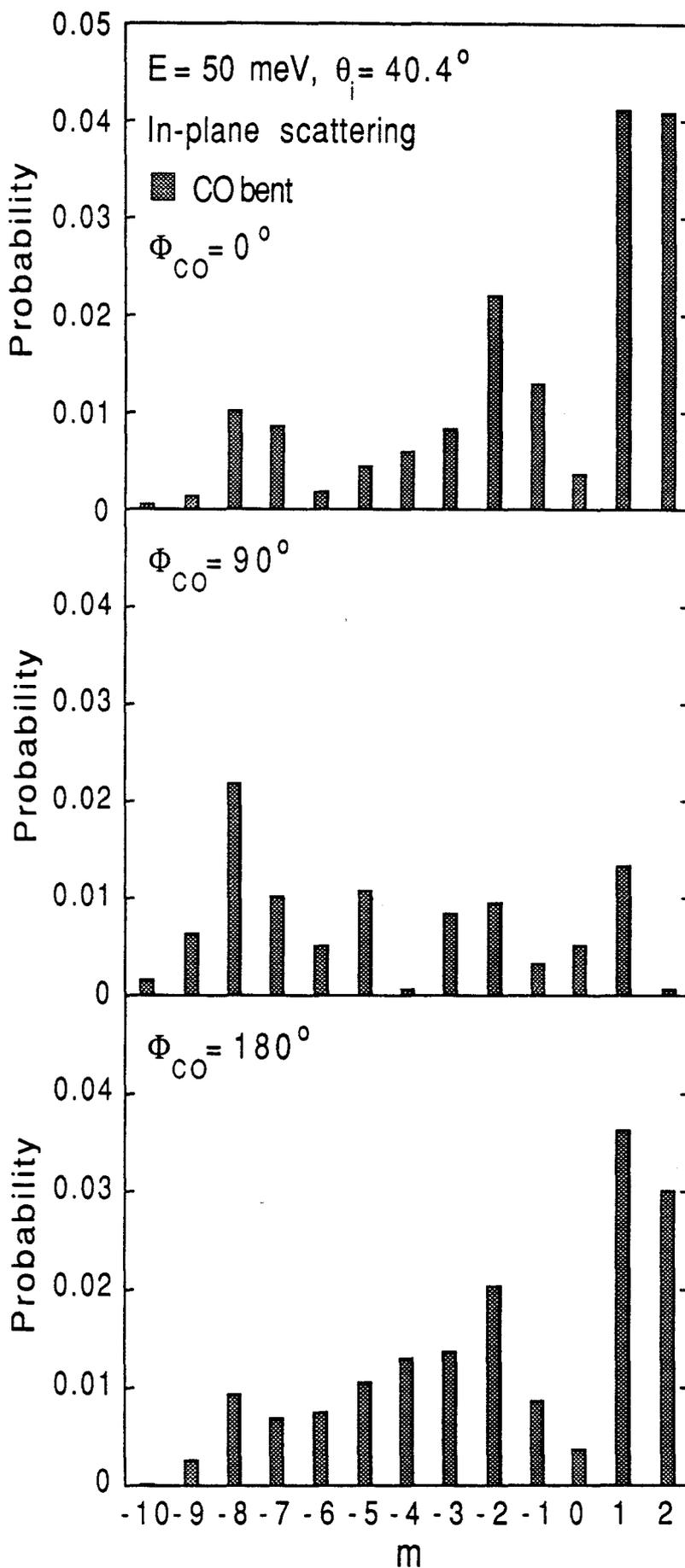
Fig. 3: Same as Fig. 2 but for a collision energy of 50 meV and an incidence angle of  $40.4^\circ$ .

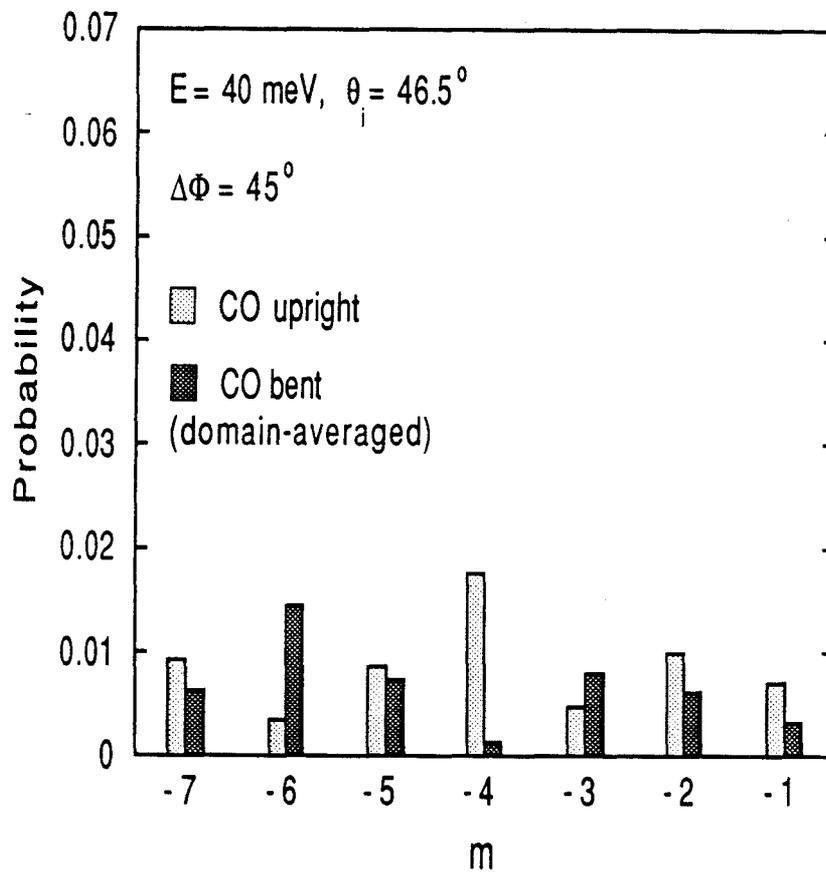
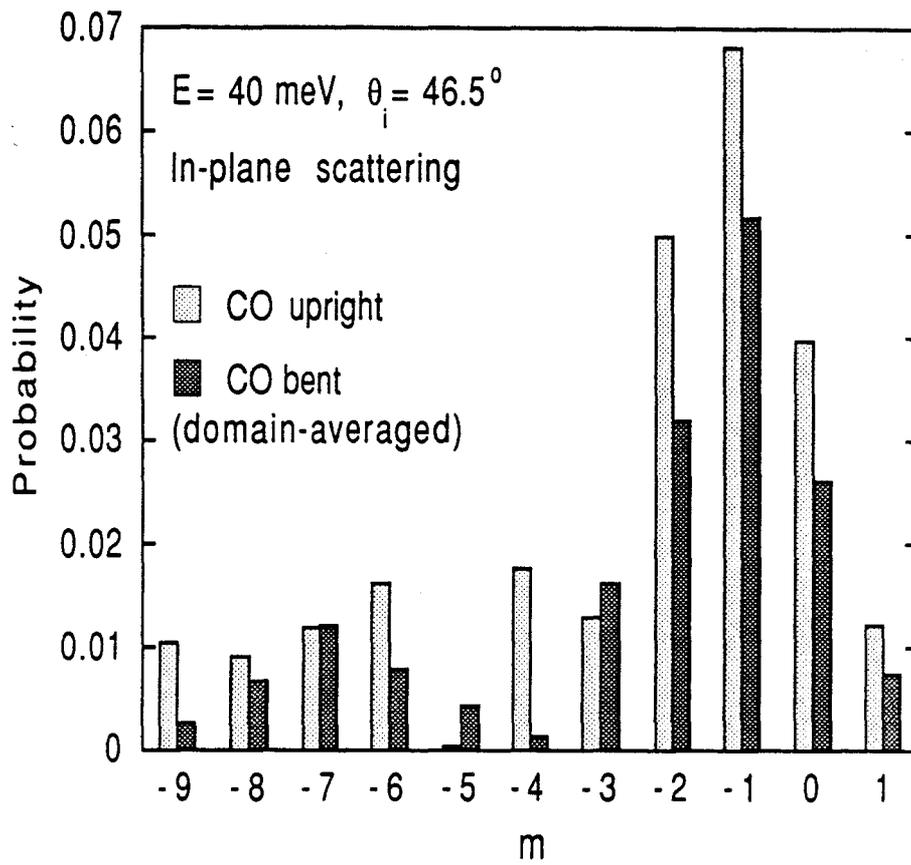
Fig. 4: Diffraction spectra at a collision energy of 40 meV. The light and dark bars correspond to the upright and bent CO configurations, respectively. The bent CO results include an average over the four possible domains. The upper panel depicts in-plane scattering whereas the lower panel pertains to He scattering out-of-plane with an angle of  $45^\circ$ .

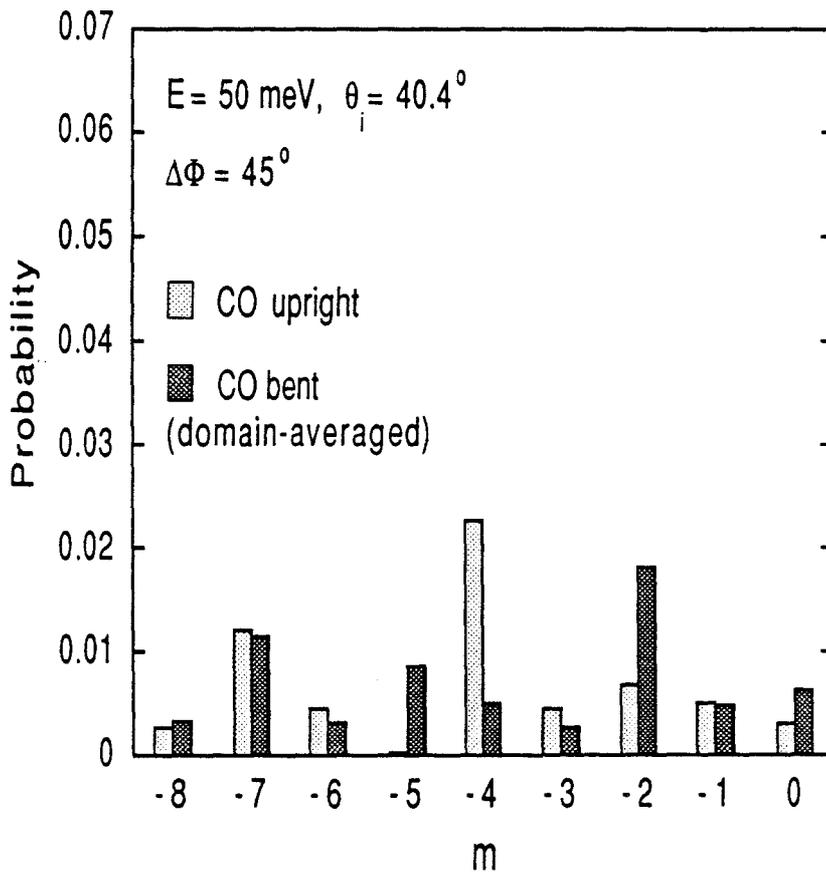
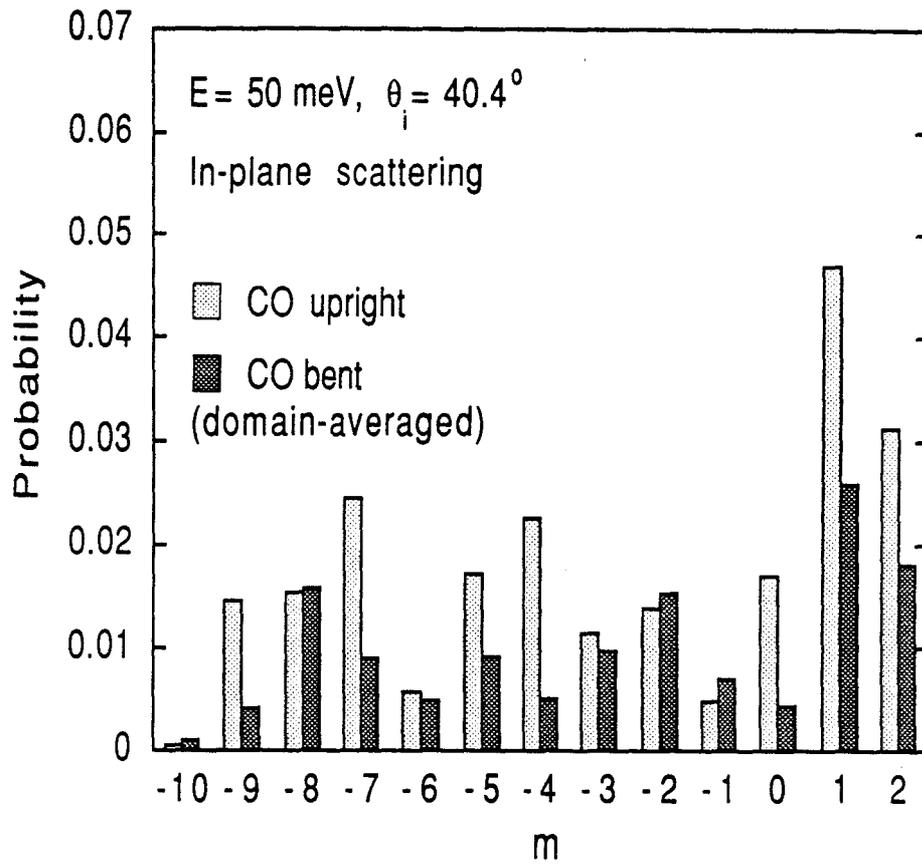
Fig. 5: Same as Fig. 4 but for a collision energy of 50 meV.











# CONCLUSION

## CONCLUSION

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié d'un point de vue théorique la diffusion de l'hélium par un défaut de surface d'une part, et par une monocouche moléculaire d'autre part. Dans les deux cas, nous avons effectué des calculs réalistes de la diffusion He/surface dans le but de pouvoir exploiter pleinement les données expérimentales. Nous faisons ici le bilan des résultats marquants obtenus et nous indiquons les prolongements potentiels de nos travaux.

Le défaut de surface considéré est une molécule CO adsorbée sur Pt(111). Nos simulations de la collision avec CO/Pt(111) constituent les premiers calculs exacts à trois dimensions de la diffusion diffractive de He, pour des potentiels d'interaction raisonnables. L'analyse des intensités de diffusion obtenues apporte les points nouveaux suivants:

(i) une étude réaliste, c'est-à-dire quantique et à trois dimensions, est nécessaire pour interpréter correctement les positions et les intensités relatives des pics expérimentaux.

(ii) les positions des maxima de Fraunhofer sont remarquablement stables lorsque l'énergie de collision varie; ceci constitue un moyen de les distinguer facilement des maxima arcs-en-ciel.

(iii) les deux potentiels utilisés pour représenter l'interaction He-CO conduisent à des résultats fortement différents, démontrant ainsi la grande sensibilité de la sonde He.

Par ailleurs, nous mettons en évidence que les oscillations observées dans les expériences du groupe de J.P. Toennies (Göttingen) peuvent être attribuées pour la plupart à des effets arcs-en-ciel, plutôt qu'à la diffraction de Fraunhofer.

Afin de rendre possible une comparaison directe avec les résultats expérimentaux, il est nécessaire de réaliser des simulations pour des incidences non-normales de He. Ces calculs, qui impliquaient jusqu'alors un coût numérique très important, deviennent faisables sur une simple station de travail grâce à l'emploi de la transformée de Bessel discrète développée par D. Lemoine en coordonnées cylindriques. En effet, la symétrie azimutale du défaut permet de traiter numériquement la diffusion comme un problème à deux dimensions, dans une représentation  $(r, \phi, z)$ .

Toujours dans le cadre des collisions entre He et une surface désordonnée, un projet de collaboration existe avec l'équipe de C. Henry (CRMC2, Marseille) qui s'intéresse à la nucléation et à la croissance des agrégats de palladium sur

MgO(100). Il s'agirait dans ce cas de simuler la diffusion de l'hélium sur de petits agrégats dans le but de les caractériser. Cette technique de sonde prend tout son intérêt du fait que les petits agrégats ne sont pas observables par les méthodes classiques de microscopie électronique.

Le deuxième sujet traité dans cette thèse concerne une monocouche de molécules CO adsorbées dans la phase (1x1) sur NaCl(100). Ce sujet est original dans la mesure où peu d'études de diffusion d'hélium ont été réalisées dans le but de sonder la structure d'équilibre d'une monocouche moléculaire. Nos simulations de la diffusion par CO(1x1)/NaCl(100) sont les premières réalisées sur ce système qui possède un puits de potentiel très profond pour He. L'objectif de nos travaux était de tester la sensibilité de l'hélium à l'angle d'inclinaison des axes CO vis-à-vis de la normale à la surface.

Les intensités de diffraction que nous avons obtenues avec  $\theta_{CO} = 0^\circ$  et avec  $\theta_{CO} = 42^\circ$  présentent des différences bien marquées. Ceci est la conséquence de deux effets conjugués: 1) l'hélium est sensible aux variations de l'ondulation de la surface en fonction de  $\theta_{CO}$  et 2) l'hélium sonde des molécules avec des orientations diverses lorsque  $\theta_{CO} \neq 0^\circ$ , ce qui n'est pas le cas lorsque  $\theta_{CO} = 0^\circ$ . En conclusion, l'analyse des intensités de diffraction expérimentales doit permettre de déterminer si les axes CO sont inclinés ou non vis-à-vis du substrat ionique. Pour cela, les mesures devraient être effectuées pour plusieurs énergies de collision et le long de différents azimuts.

La poursuite de ces travaux consiste à engager une collaboration avec des expérimentateurs. Nous sommes conscients que le système étudié est un cas difficile car l'interaction entre l'hélium et la monocouche ne dépend que modérément de  $\theta_{CO}$ . Il est donc important de s'assurer de la bonne précision des potentiels utilisés. Aussi faudrait-il, dans un premier temps, confronter les intensités de diffraction théoriques et expérimentales pour la phase d'adsorption (2x1), dont la structure semble connue sans ambiguïté.

Au-delà du cas de la monocouche CO adsorbée sur NaCl(110), beaucoup d'autres systèmes monocouche/substrat peuvent être traités de manière analogue. En effet, nos calculs prouvent que la diffusion de l'hélium est une technique adéquate pour sonder des monocouches formées de molécules telles que CH<sub>4</sub> ou NH<sub>3</sub>, dont le potentiel d'interaction avec l'hélium est plus anisotrope que He-CO. Nous projetons d'effectuer des calculs d'état lié pour l'interaction He-CH<sub>4</sub>/MgO(100) à partir de potentiels modélisés par l'équipe de C. Girardet. Pour ce système, une étude antérieure a déjà montré que la comparaison entre les énergies

d'état lié expérimentales et théoriques est un moyen de déterminer la géométrie d'adsorption.

Notons pour finir que plusieurs centres de recherche utilisent la technique de sonde des surfaces par jet d'hélium en France (le CEA de Saclay et le CRMC2 de Marseille) ou en Europe (par exemple à Göttingen et à Jülich en Allemagne, à Lausanne en Suisse). L'expérience acquise au cours de cette thèse permet d'envisager des collaborations avec ces divers centres expérimentaux. Cependant, les applications concernées ne doivent pas mettre en jeu des processus de collision pour lesquels le rôle des vibrations thermiques de la surface est primordial.

L'absence du couplage avec les phonons constitue la seule limitation actuelle dans nos modèles de diffusion d'hélium, si l'on ne tient pas compte du problème crucial posé par la détermination des potentiels d'interaction. Néanmoins, la prise en compte des vibrations de la surface fait partie des développements futurs que nous envisageons.