LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES LASERS, ATOMES ET MOLÉCULES Université des Sciences et Technologies de Lille I

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

Docteur en Physique de l'Université des Sciences et Technologies de Lille I Dans la spécialité : Lasers, Molécules, et Rayonnement Atmosphérique

par

SVEN NAVE

Dynamique quantique des collisions atome-adsorbat; molécule-surface

Soutenue le 7 juin 2004 devant la commission d'examen

М. Marc CHATELET М. Didier LEMOINE Brigitte POUILLY Mme М. Jean-Michel ROBBE М. Antoine SALIN Mme

École Polytechnique de Palaiseau Rapporteur Université de Toulouse III Directeur Université de Lille I Examinateur Université de Lille I Examinateur Université de Bordeaux I Rapporteur Dominique TEILLET-BILLY Université de Paris-Sud Orsay Examinateur

 N° d'ordre : 3461

Remerciements

Je tiens ici à remercier les nombreuses personnes ayant contribué à ce travail de thèse, et plus généralement tous ceux qui ont rendu si agréable mon séjour au laboratoire PhLAM. C'est également à tous mes amis et à ma famille que s'adressent ces remerciements, pour m'avoir soutenu pendant toutes ces années.

Cette thèse a été effectuée au laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL). Je remercie Monsieur le Professeur Jean-Michel Robbe, directeur de ce laboratoire, de m'y avoir accueilli, et de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse.

Je remercie mon directeur de thèse, Monsieur Didier Lemoine, Chargé de Recherche au CNRS, d'avoir dirigé mes recherches et de m'avoir proposé un sujet passionnant. Je veux lui exprimer toute ma gratitude pour le climat d'amicale et stimulante collaboration qui s'est établi entre nous.

Messieurs Antoine Salin, Directeur de Recherche au CNRS (Laboratoire de Physicochimie Moléculaire - Talence) et Marc Chatelet, Directeur de Recherche au CNRS (École Polytechnique de Palaiseau), ont eu l'obligeance d'accepter de juger ce travail et de participer au jury. Je leur en suis vivement reconnaissant et les remercie de l'attention qu'ils ont su porter à ce travail.

Je voudrais également remercier respectueusement Mesdames Brigitte Pouilly, Professeur à l'USTL, et Dominique Teillet-Billy, Directrice de Recherche au CNRS, d'avoir accepté d'être membres du jury de cette thèse.

Merci à Monsieur Geert-Jan Kroes, Professeur à l'Université de Leyde (Pays-Bas), de m'avoir accueilli pendant deux mois au laboratoire Gorlaeus, dans le cadre d'un projet de collaboration CNRS-NWO. Merci aussi à Marc Somers, Sikke Kingma et Ernst Pijper pour la collaboration et les discussions que nous avons eues.

Merci aussi à tous les membres du PhLAM ayant contribué par leur sympathie à rendre mon séjour au sein de ce laboratoire agréable. Je pense en particulier aux membres de l'équipe de dynamique moléculaire, dont Maurice Monnerville, Stéphane Briquez, Jean-Pierre Flament, Denis Duflot, Joël Schamps, Céline Toubin, et enfin Brigitte Pouilly, responsable de cette équipe.

Je tiens également à saluer mes camarades thésards ou ex-thésards pour leur amitié, et plus particulièrement Fabrice, Sylvain, Eric et Bilal. La bonne ambiance régnant dans ce groupe constitue un soutien moral important.

Je souhaite aussi remercier mes amis qui m'ont soutenu, et qui ont répondu présent, dans les moments difficiles comme dans les bons : Manu, Greg, Rebecca, Steph & Samir.

Il me faut faire maintenant une place toute particulière à mes parents et à mes proches. Je profite en cette occasion pour exprimer mon attachement profond et ma très sincère reconnaissance à mes parents qui m'ont soutenu au cours de ces longues années d'études; C'est à eux que je dédie ce travail.

 \dot{A} mes parents,

 \dot{A} ma famille

ABSTRACT

"Quantum dynamics of atom-adsorbate and of molecule-surface collisions"

Two quantum mechanical theories are applied to the scattering of atoms from single surface defects. The most complete, a wave packet method, allows the first realistic comparison with the experimental measurements of helium atom scattering from CO/Cu(100) and CO/Pt(111). The second approach is gas phase-like, which relies on the concept of a mirror surface and on a "close coupling" formalism. The combined use of the two approaches enables the unambiguous interpretation of most experimental peaks.

The second part of the thesis concerns the study of dissociative collisions of H_2 and D_2 with Cu(111), using six-dimensional quantum wave packets. The calculations of the dissociative adsorption and of the rovibrational (de-) excitation of the scattered molecules are analysed and compared to the experiments, as a function of the interaction model, as well as of the initial vibrational state of the molecule and of its isotopic species.

KEYWORDS : Collisions, Molecular dynamics, He scattering, Surface point defect, Adsorbate, Molecular dissociation, Molecular rotation-vibration, Quantum theory, Schrödinger equation, Hamiltonian, Quantum wave packet, Discrete transforms, Close coupling method.

RÉSUMÉ

"Dynamique quantique des collisions atome-adsorbat; molécule-surface"

Deux théories quantiques sont appliquées à la diffusion d'un atome par un défaut de surface ponctuel. La plus complète, une méthode de paquet d'ondes, permet la première comparaison théorie-expérience réaliste de la diffusion de He par CO/Cu(100) et CO/Pt(111). La seconde approche de type phase gazeuse, repose sur l'approximation d'une surface miroir, avec un formalisme d'états couplés. L'utilisation combinée des deux approches donne une interprétation sans ambiguïté de la plupart des pics expérimentaux.

La seconde partie de la thèse concerne l'étude des collisions dissociatives de H_2 et D_2 avec Cu(111), à six dimensions, en paquets d'ondes quantiques. Les calculs de l'adsorption dissociative et de l'excitation ou la désexcitation rovibrationnelle des molécules diffusées, sont analysés et comparés avec les expériences, en fonction du modèle d'interaction, de l'état vibrationnel initial de la molécule et de son espèce isotopique.

MOTS-CLÉS : Collisions, Dynamique moléculaire, Diffusion de He, Défaut ponctuel de surface, Adsorbat, Dissociation moléculaire, Rotation-vibration moléculaire, Théorie quantique, Équation de Schrödinger, Hamiltonien, Paquet d'ondes quantique, Transformations discrètes, Méthode des états couplés.

Table des matières

Remerciements	3
Table des matières	9
Introduction	15

I Études quantiques de la diffusion de l'hélium par CO/Cu(100) et CO/Pt(111) 19

1	\mathbf{Les}	différe	ents mécanismes de diffusion et processus physiques	21
	1.1	Collisi	ons en phase gazeuse	21
		1.1.1	Rappels de mécanique classique	22
			1.1.1.1 Le paramètre d'impact	22
			1.1.1.2 L'angle de déflexion	22
		1.1.2	Effet arc-en-ciel et effet gloire	24
		1.1.3	Point de vue semi-classique	25
	1.2	Collisi	ons atome-surface	27
		1.2.1	Diffusion élastique	27
			1.2.1.1 Diffusion relative au cristal	27
			1.2.1.2 Diffusion par un défaut (diffusion élastique incohérente) .	28
		1.2.2	Diffusion inélastique incohérente	32
		1.2.3	Section efficace de diffusion	33
	1.3	Conclu	usion	34
2	Étu	des ex	périmentales	35
	2.1	Techn	iques expérimentales et généralités	36
		2.1.1	Choix d'une sonde expérimentale; pourquoi He?	36
		2.1.2	Le substrat	38
		2.1.3	La maille élémentaire	38
		2.1.4	Étude du désordre en surface	38
	2.2	Expér	iences de Lahee <i>et al.</i>	40
		2.2.1	Dispositif expérimental	40
		2.2.2	Influence de la température de surface; approximation de la surface	
			rigide	43
		2.2.3	Invariance par rotation selon ϕ ; approximation de la surface plate .	44
		2.2.4	Interprétation de la distribution angulaire de l'intensité élastique	
			incohérente	45

	2.3	Expér	iences de	Toennies et al.		46
		2.3.1	Expérier	nces de diffusion de He par $CO/Cu(100)$		46
		2.3.2	Expérier	nces de diffusion de He par $CO/Pt(111)$		47
	2.4	Concl	usion	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		49
3	Thé	éorie q	uantique	e de la diffusion; l'approche indépendante du temp	\mathbf{s}	51
	3.1	Les di	verses app	proximations		52
		3.1.1	Approxi	mation de Born-Oppenheimer	•••	53
		3.1.2	Approxi	mation adiabatique		54
		3.1.3	Approxi	mation d'une surface rigide		55
	3.2	Appro	oche des é	tats couplés		56
		3.2.1	Collision	ns atome-défaut ponctuel de surface		57
			3.2.1.1	Base de Fourier		57
			3.2.1.2	Obtention des équations couplées		58
			3.2.1.3	Analyse asymptotique		61
		3.2.2	Collision	ns atome-molécule		63
			3.2.2.1	Obtention des équations couplées radiales		63
			3.2.2.2	Analyse asymptotique		69
			3.2.2.3	Conclusion		70
		3.2.3	Collision	ns atome-adsorbat		71
			3.2.3.1	Approximation d'une surface-miroir		71
			3.2.3.2	Développement du potentiel sur une base de Legendre		74
	3.3	Concl	usion			75
	-					
4	For	malisn	ie quanti	ique de la diffusion ; l'approche dépendante du tem	\mathbf{ps}	77
4	For: 4.1	malisn L'opéi	ne quanti rateur d'é	ique de la diffusion ; l'approche dépendante du tem volution	ps 	77 79
4	For: 4.1 4.2	malism L'opéi Repré	ne quanti cateur d'é- sentation	ique de la diffusion ; l'approche dépendante du tem volution	i ps 	77 79 80
4	For: 4.1 4.2	malisn L'opéi Repré 4.2.1	ne quant cateur d'é sentation Méthode	ique de la diffusion; l'approche dépendante du tem volution	 	77 79 80 81
4	For: 4.1 4.2	malisn L'opéi Repré 4.2.1 4.2.2	ne quanti cateur d'é- sentation Méthode Méthode	ique de la diffusion; l'approche dépendante du tem volution	 	77 79 80 81 81
4	For: 4.1 4.2	malisn L'opéi Repré 4.2.1 4.2.2	ne quanti cateur d'ér sentation Méthode 4.2.2.1	ique de la diffusion; l'approche dépendante du tem volution	ips 	77 79 80 81 81 81
4	For: 4.1 4.2	malisn L'opér Repré 4.2.1 4.2.2	ne quanti cateur d'év sentation Méthode 4.2.2.1 4.2.2.2	ique de la diffusion ; l'approche dépendante du tem volution	 	 77 79 80 81 81 81 85
4	For: 4.1 4.2	malisn L'opéi Repré 4.2.1 4.2.2	ne quanti rateur d'ér sentation Méthode 4.2.2.1 4.2.2.2 4.2.2.3	ique de la diffusion; l'approche dépendante du tem volution	i ps	 77 79 80 81 81 81 85 87
4	For: 4.1 4.2	malisn L'opéi Repré 4.2.1 4.2.2 Descri	ne quanti rateur d'é sentation Méthode 4.2.2.1 4.2.2.2 4.2.2.3 .ption tem	ique de la diffusion ; l'approche dépendante du tem volution	ips 	 77 79 80 81 81 81 85 87 87
4	For: 4.1 4.2 4.3	malism L'opéi Repré 4.2.1 4.2.2 Descri 4.3.1	ne quanti rateur d'ér sentation Méthode 4.2.2.1 4.2.2.2 4.2.2.3 .ption tem Propaga	ique de la diffusion; l'approche dépendante du tem volution	aps	77 79 80 81 81 81 85 87 87 87
4	For: 4.1 4.2	malism L'opéi Repré 4.2.1 4.2.2 Descri 4.3.1 4.3.2	ne quanti rateur d'é sentation Méthode 4.2.2.1 4.2.2.2 4.2.2.3 .ption tem Propaga Propaga	ique de la diffusion; l'approche dépendante du tem volution	a ps	 77 79 80 81 81 81 85 87 87 88 89
4	For: 4.1 4.2	malism L'opér Repré 4.2.1 4.2.2 Descri 4.3.1 4.3.2 4.3.3	ne quanti rateur d'é sentation Méthode 4.2.2.1 4.2.2.2 4.2.2.3 iption tem Propaga Propaga Propaga	ique de la diffusion ; l'approche dépendante du tem volution	ips 	77 79 80 81 81 81 85 87 87 88 89 90
4	For: 4.1 4.2 4.3	malisn L'opéi Repré 4.2.1 4.2.2 Descri 4.3.1 4.3.2 4.3.3 Repré	ne quanti rateur d'ér sentation Méthode 4.2.2.1 4.2.2.2 4.2.2.3 iption tem Propaga Propaga Sentations	ique de la diffusion ; l'approche dépendante du tem volution	aps 	 77 79 80 81 81 85 87 87 88 89 90 93
4	For: 4.1 4.2 4.3 4.4	malism L'opéi Repré 4.2.1 4.2.2 Descri 4.3.1 4.3.2 4.3.3 Repré 4.4.1	ne quanti rateur d'é sentation Méthode 4.2.2.1 4.2.2.2 4.2.2.3 iption tem Propaga Propaga Propaga sentations Transfor	ique de la diffusion ; l'approche dépendante du tem volution	aps 	 77 79 80 81 81 85 87 87 88 89 90 93 93
4	For: 4.1 4.2 4.3	malism L'opér Repré 4.2.1 4.2.2 Descri 4.3.1 4.3.2 4.3.3 Repré 4.4.1	ne quanti rateur d'ér sentation Méthode 4.2.2.1 4.2.2.2 4.2.2.3 iption tem Propaga Propaga Propaga sentations Transfor 4.4.1.1	ique de la diffusion ; l'approche dépendante du tem volution	ps	 77 79 80 81 81 85 87 87 88 89 90 93 93
4	For: 4.1 4.2 4.3 4.4	malism L'opéi Repré 4.2.1 4.2.2 Descri 4.3.1 4.3.2 4.3.3 Repré 4.4.1	ne quanti rateur d'é sentation Méthode 4.2.2.1 4.2.2.2 4.2.2.3 iption tem Propaga Propaga Sentations Transfor 4.4.1.1	ique de la diffusion ; l'approche dépendante du tem volution	aps 	 77 79 80 81 81 85 87 88 89 90 93 93 94
4	For: 4.1 4.2 4.3 4.4	malism L'opér Repré 4.2.1 4.2.2 Descri 4.3.1 4.3.2 4.3.3 Repré 4.4.1	ne quanti rateur d'é sentation Méthode 4.2.2.1 4.2.2.2 4.2.2.3 iption tem Propaga Propaga Propaga sentations Transfor 4.4.1.1 4.4.1.2	ique de la diffusion ; l'approche dépendante du tem volution	ps	 77 79 80 81 81 85 87 87 88 89 90 93 93 93 94 95
4	For: 4.1 4.2 4.3 4.4	malism L'opéi Repré 4.2.1 4.2.2 Descri 4.3.1 4.3.2 4.3.3 Repré 4.4.1	ne quanti rateur d'é sentation Méthoda 4.2.2.1 4.2.2.2 4.2.2.3 iption tem Propaga Propaga Propaga sentations Transfor 4.4.1.1 4.4.1.2 4.4.1.3	ique de la diffusion ; l'approche dépendante du tem volution	aps 	 77 79 80 81 81 85 87 88 89 90 93 93 93 94 95 97
4	For: 4.1 4.2 4.3 4.4	malism L'opéi Repré 4.2.1 4.2.2 Descri 4.3.1 4.3.2 4.3.3 Repré 4.4.1	ne quanti rateur d'é sentation Méthode 4.2.2.1 4.2.2.2 4.2.2.3 iption tem Propaga Propaga Propaga sentations Transfor 4.4.1.1 4.4.1.2 4.4.1.3 4.4.1.4	ique de la diffusion ; l'approche dépendante du teme volution	aps 	 77 79 80 81 81 85 87 87 88 89 90 93 93 93 94 95 97 97
4	For: 4.1 4.2 4.3 4.4	malism L'opér Repré 4.2.1 4.2.2 Descri 4.3.1 4.3.2 4.3.3 Repré 4.4.1	ne quanti cateur d'é sentation Méthode 4.2.2.1 4.2.2.2 4.2.2.3 iption tem Propaga Propaga Propaga Sentations Transfor 4.4.1.1 4.4.1.2 4.4.1.3 4.4.1.4 4.4.1.5	ique de la diffusion ; l'approche dépendante du teme volution	ps	 77 79 80 81 81 85 87 87 88 89 90 93 93 93 94 95 97 97 98
4	For: 4.1 4.2 4.3 4.4	malism L'opéi Repré 4.2.1 4.2.2 Descri 4.3.1 4.3.2 4.3.3 Repré 4.4.1	ne quanti rateur d'é sentation Méthoda 4.2.2.1 4.2.2.2 4.2.2.3 iption tem Propaga Propaga Propaga sentations Transfor 4.4.1.1 4.4.1.2 4.4.1.3 4.4.1.4 4.4.1.5 Transfor	ique de la diffusion ; l'approche dépendante du tem volution	aps 	 77 79 80 81 81 85 87 88 89 90 93 93 93 94 95 97 98 99
4	For: 4.1 4.2 4.3 4.4	malism L'opéi Repré 4.2.1 4.2.2 Descri 4.3.1 4.3.2 4.3.3 Repré 4.4.1	ne quanti rateur d'é sentation Méthode 4.2.2.1 4.2.2.2 4.2.2.3 iption tem Propaga Propaga Propaga Sentations Transfor 4.4.1.1 4.4.1.2 4.4.1.3 4.4.1.4 4.4.1.5 Transfor 4.4.2.1	ique de la diffusion; l'approche dépendante du tem volution	i · · ·	 77 79 80 81 81 85 87 87 88 89 90 93 93 93 94 95 97 98 99

		4.4.2.2 Décomposition de la fonction d'onde initia	ale 102
		4.4.2.3 Propriétés de symétrie sous incidence nor	nale 102
		4.4.2.4 Traitement asymptotique simplifié	103
	4.5	5 Réflexion du paquet d'ondes en bordure de grille et potent	iel optique 103
		4.5.1 Réflexion et transmission du paquet d'ondes	103
		4.5.2 Potentiel optique	104
	4.6	6 Analyse du paquet d'ondes	104
		4.6.1 Méthode de la matrice de diffusion	105
		4.6.2 Méthode de flux	107
	4.7	7 Application aux problèmes He-CO/Cu(100) et He-CO/Pt(111) 108
	4.8	8 Conclusion	108
5	Les	es modèles d'interaction He-CO/Cu (100) et He-CO/P	t(111) 111
	5.1	1 Modèle d'interaction adsorbat/substrat	111
	5.2	2 Potentiel d'interaction hélium-substrat	112
		5.2.1 Potentiel d'interaction He-Cu (100)	113
		5.2.2 Potentiel d'interaction $\operatorname{He-Pt}(111) \ldots \ldots \ldots$	114
	5.3	3 Potentiel d'interaction He-CO en phase gazeuse	115
		5.3.1 Potentiel d'interaction de Lennard-Jones	115
		5.3.2 Potentiel d'interaction de Thomas, Kraemer et Die	cksen 116
		5.3.3 Potentiel d'interaction de Heijmen <i>et al.</i>	
	5.4	4 Potentiel d'interaction total	
		5.4.1 Potentiel d'interaction total He-CO/Cu(100)	
		5.4.2 Potentiel d'interaction total $\text{He-CO/Pt}(111)$	118
6	Sim	mulations quantiques de la diffusion de He, résultats et	interprétations 121
	6.1	I Critères de convergence pour la méthode dépendante du te	mps 122
		6.1.1 Grilles spatiales	
	<u> </u>	6.1.2 Grille temporelle	
	0.2	2 Generalites concernant la methode des états couples $CO_{1}(G_{1}(100))$	
	0.3	5 Etude de la diffusion de He sur $CO/Cu(100)$	
		6.2.2 Dependent de convergence pour la méthode dépen	120
		6.2.2 Paramètres de convergence pour la méthode des ét	tante du temps . 127
		6.3.4 Propagation pour une ánorgio d'incidence de 20 m	V of up angle
		d'incidence de 60°	130 tet ull aligie
		6.3.5 Résultats obtenus pour une énergie d'incidence de	$20 \text{ meV} \qquad 133$
		6.3.5.1 Introduction	133
		6352 Comparaison des modèles à deux et à troi	s dimensions 133
		6 3 5 3 Comparation des induces à deux et à troit	ion de l'énergie
		sous incidence normale	135
		6.3.5.4 Confrontation des calculs quantiques avec	les expériences 136
		6.3.5.5 Conclusion	136
		6.3.6 Bésultats obtenus pour les autres énergies d'incide	nce à l'aide du
		formalisme dépendant du temps	
		6.3.7 Comparaison avec les résultats obtenus dans l'apr	roche en phase
		gazeuse	157
			•••

6.4	Étude	de la diffusion de He sur $CO/Pt(111)$
	6.4.1	Positions des pics expérimentaux
	6.4.2	Paramètres de convergence pour la méthode dépendante du temps . 161
	6.4.3	Paramètres de convergence pour la méthode des états couplés 161
	6.4.4	Résultats obtenus à l'aide du formalisme dépendant du temps 164
	6.4.5	Comparaison avec les résultats obtenus dans l'approche en phase
		gazeuse
6.5	Conclu	18ion

II Études quantiques de la dissociation de H_2 et D_2 sur la face (111) du cuivre 169

7	Mé	canism	les de dissociation et de recombinaison moléculaire	171
	7.1	Mécar	nismes de recombinaison moléculaire (désorption associative)	. 171
		7.1.1	Mécanisme de Langmuir - Hinshelwood	. 171
		7.1.2	Mécanisme Eley - Rideal et collision indirecte d'atomes chauds	. 173
	7.2	Mécar	nismes de dissociation moléculaire (adsorption dissociative)	. 174
		7.2.1	Mécanisme de dissociation de type activée	. 174
		7.2.2	Mécanisme de dissociation de type non-activée	. 175
	7.3	Étude	s expérimentales de H_2 + Cu(111) et D_2 + Cu(111)	. 175
		7.3.1	Maille élémentaire	. 177
		7.3.2	Expériences de désorption moléculaire de Rettner <i>et al.</i>	. 177
			7.3.2.1 Dispositif expérimental	. 177
			7.3.2.2 Mesures de désorption associative	. 179
			7.3.2.3 Fonction d'adsorption et adsorption dissociative <i>indirecte</i>	. 180
		7.3.3	Expériences d'adsorption dissociative directe de Rettner et al.	. 183
			7.3.3.1 Principe	. 184
			7.3.3.2 Mesures directes d'adsorption dissociative	. 185
		7.3.4	Conclusion	. 186
8	Thé	orie q	uantique de la dissociation moléculaire à six degrés de liberte	é189
	8.1	Les di	verses approximations	. 189
		8.1.1	Équation de Schrödinger et approximations usuelles	. 189
		8.1.2	Approximation de la surface rigide et système de coordonnées	. 190
		8.1.3	Expression du hamiltonien	. 192
		8.1.4	Traitement de la maille élémentaire non-orthogonale	. 193
		8.1.5	Approximation du hamiltonien à quatre dimensions	. 196
			8.1.5.1 Réduction du hamiltonien à quatre variables $Z, r, x, \text{ et } y$	196
			8.1.5.2 Réduction du hamiltonien à quatre variables Z, r, θ , et ϕ	196
	8.2	Propri	iétés de symétrie	. 197
		8.2.1	Propriété d'invariance par permutation	. 197
		8.2.2	Symétrie de translation	. 197
	8.3	Forma	disme quantique dépendant du temps à six dimensions	. 198
		8.3.1	Base de produit direct	. 200
			8.3.1.1 Transformée de Gauss-Legendre unitaire en coordonnées	
			sphériques	. 200
			8.3.1.2 Transformées de Fourier selon x, y, Z , et r	. 201

			8.3.1.3	Fonctions de base de la représentation DVR	. 201
			8.3.1.4	L'opérateur d'évolution	. 202
			8.3.1.5	Relation de propagation	. 203
		8.3.2	Base de	produit non-direct	. 203
			8.3.2.1	Transformée de Gauss-Legendre-Fourier non-unitaire en	
				coordonnées sphériques	. 204
			8.3.2.2	Fonctions de base de la représentation DVR généralisée.	. 205
			8.3.2.3	Représentation primaire	. 206
			8.3.2.4	L'opérateur d'évolution	. 206
			8.3.2.5	Relation de propagation	. 206
			8.3.2.6	Coût numérique	. 207
		8.3.3	Réducti	on du nombre de points de grille pour H_2 et D_2	. 207
		8.3.4	Choix d	'une fonction d'onde initiale	. 209
		8.3.5	Analyse	asymptotique	. 209
	8.4	Les po	otentiels o	$I'interaction H_2 + Cu(111) \text{ et } D_2 + Cu(111) \dots \dots \dots$. 211
	0	8.4.1	Potentie	el d'interaction de Dai et Zhang	. 212
		8.4.2	Potentie	el d'interaction de Persson <i>et al.</i>	. 212
		8.4.3	Conclus	ion	. 214
9	Sim	ulatio	ns quant	ciques des collisions réactives, résultats et interprét	a-
	tion	IS			217
	9.1	Param	nètres de	convergence	. 217
	9.2	Résult	tats		. 221
	9.3	Conch	usion		. 241
\mathbf{A}	Les	coeffi	cients d	e Clebsch-Gordan	243
_	_		~ -		
В	Pro	pagate	eurs Spla	it Operator	245
	B.1	Propa	gateur SC	OP du premier ordre	. 245
	B.2	Propa	gateur SC	OP du second ordre	. 246
	B.3	Propa	gateur SC	OP du quatrième ordre	. 247
	B.4	Repré	sentation	matricielle pour une base de produit direct	. 247
С	Les	fonct	ions de	Bessel	249
C	C.1	Équat	ion différ	entielle de Bessel	. 249
	C.2	Propri	iétés des t	fonctions de Bessel	. 252
	C.3	Zéros	des fonct	ions de Bessel cylindriques	. 254
	C.4	Forme	s asympt	otiques	. 256
				1	
D	Les	polyn	ômes de	Legendre et les fonctions de Legendre associées	257
	D.1	Équat	ion différ	entielle de Legendre	. 257
	D.2	Propri	iétés des j	polynômes de Legendre	. 258
	D.3	Zéros	des polyr	nômes de Legendre	. 259
	D.4	Équat	ion différ	entielle de Legendre associée	. 260
	D.5	Propri	iétés des i	fonctions de Legendre associées	. 261
	D.6	Théor	ème d'ad	dition des harmoniques sphériques	. 262
\mathbf{E}	Lex	ique			265

Bibliographie

267

Introduction

Ce travail de thèse a été effectué au laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL). Il est scindé en deux projets distincts concernant la dynamique des collisions de molécules ou d'atomes légers sur des surfaces. La première partie est relative à l'étude de la diffusion de l'hélium par des surfaces métalliques comportant des défauts, tandis que la seconde porte sur les collisions dissociatives de molécules diatomiques par la face (111) du cuivre. Ce second projet rentre dans le cadre d'une coopération CNRS-NWO avec l'équipe de Geert-Jan Kroes, située à l'université de Leyde, au Pays-Bas.

La dynamique quantique s'est considérablement développée ces quinze dernières années, notamment grâce à l'apparition d'ordinateurs de plus en plus puissants et à la conception d'algorithmes de calcul de plus en plus performants. Cette dynamique des systèmes quantiques atomiques et moléculaires est décrite par l'équation de Schrödinger qui peut se présenter sous deux formes : indépendante ou dépendante du temps. La solution de cette équation n'est généralement pas analytique. Pour la plupart des processus physiques elle requiert l'utilisation d'un certain nombre d'approximations et est calculée par simulation numérique. La première approximation effectuée est l'approximation de Born-Oppenheimer, selon laquelle on sépare les mouvements électroniques et nucléaires. La résolution de la partie électronique donne généralement ce que l'on appelle une surface d'énergie potentielle, ou PES "Potential Energy Surface" dans la littérature anglophone. Dans le cadre de cette thèse, seule la résolution de l'équation de Schrödinger relative au mouvement des noyaux a été envisagée. Selon l'approche utilisée, indépendante ou dépendante du temps, la détermination des solutions se ramène respectivement à un problème aux conditions aux limites ou aux conditions initiales. Les méthodes indépendantes du temps reposent sur la résolution d'un système d'équations différentielles couplées pour une énergie donnée. Les méthodes dépendantes du temps consistent à propager temporellement la fonction d'onde du système, sous la forme d'un paquet d'ondes possédant une largeur énergétique ΔE . L'élaboration d'algorithmes efficaces pour la propagation spatiale et temporelle de la fonction d'onde, ainsi que l'augmentation des performances des ordinateurs ont permis l'important développement des méthodes dépendantes du temps, ou méthodes de paquet d'ondes, ces dix dernières années. En particulier, elles sont aujourd'hui appliquées à l'étude de systèmes non plus modèles mais physiques.

Les méthodes de paquet d'ondes présentent divers intérêts. D'une part, elles sont relativement simples à mettre en oeuvre et permettent la visualisation des processus étudiés au cours du temps, offrant ainsi une compréhension plus intuitive des phénomènes. D'autre part, le nombre de ressources informatiques nécessaires à leur implémentation augmente généralement moins vite avec le nombre de degrés de liberté du système que pour les méthodes indépendantes du temps. La simplicité des méthodes de paquet d'ondes a permis l'étude de processus variés tels que les collisions atome-molécule, molécule-molécule, atome-surface ou molécule-surface, mais également les processus d'interaction matièrerayonnement tels que la photo-dissociation, la diffusion Raman ou la désorption photoinduite, ainsi que différents processus faisant intervenir des phénomènes non-linéaires. La mise en oeuvre de ces méthodes est réalisée en trois étapes : construction de l'état initial du système, propagation de la fonction d'onde correspondante, puis analyse de la fonction d'onde propagée pour la détermination des grandeurs physiques souhaitées.

La réponse de la surface d'un solide soumis à des collisions dans le domaine des énergies thermiques constitue une signature du système sondé. Ce point est presque idéalement illustré par la diffusion d'atomes d'hélium qui possède une très grande sensibilité aux ondulations et défauts de surface, associé au fait que He ne pénètre pas dans le cristal, ne se chimisorbe pas et s'avère non destructif. Cette technique permet en particulier de caractériser la géométrie de molécules adsorbées [1]. En 1996, le groupe allemand de J. P. Toennies à Göttingen a mesuré la distribution en intensité de faisceaux d'hélium diffusés par des molécules CO adsorbées sur la surface (100) du cuivre [2]. Plus récemment, le groupe de Toennies a publié de nouvelles mesures de la distribution angulaire de He pour CO/Pt(111) [3]. Des modèles théoriques collisionnels prédisent des effets d'interférences quantiques analogues à la diffraction de Fraunhofer et aux arcs-en-ciel en optique [1, 4]. La première partie de ce travail de thèse consiste donc à réaliser des simulations collisionnelles afin de permettre une comparaison fine avec les expériences effectuées sur les systèmes CO/Cu(100) et CO/Pt(111). Les échelles des phénomènes observés étant de l'ordre des unités atomiques (angström, électron volt), c'est-à-dire comparable à la longueur d'onde de De Bröglie associée à l'hélium qui est relativement grande ($\lambda = 2\pi\hbar/\sqrt{2ME} \approx 1$ Å pour E = 20 meV); un traitement quantique de la diffusion est donc nécessaire pour résoudre de façon satisfaisante le problème étudié.

Dans un premier chapitre introductif, on présentera de façon générale les différents mécanismes de diffusion pour les collisions en phase gazeuse ainsi que pour les collisions avec une surface (collisions élastique, inélastique, diffraction de Bragg, Fraunhofer, etc...). Les expériences de diffusion de Lahee et al. ainsi que celles du groupe de Toennies seront détaillées dans un second chapitre. De ces observations expérimentales découleront plusieurs approximations que nous emploierons dans les modèles théoriques. Afin d'interpréter les pics obtenus dans la distribution, nous avons utilisé conjointement des modèles quantiques dépendants et indépendants du temps. Les méthodes indépendantes du temps adaptées à la diffusion par une surface rigide seront présentées dans le troisième chapitre. Nous verrons ainsi qu'il est possible de ramener un problème collisionnel avec une surface en un problème en phase gazeuse. Les résultats obtenus avec ce dernier modèle seront comparés d'une part avec les résultats expérimentaux, et d'autre part avec les calculs de paquet d'ondes dépendant du temps. Dans le quatrième chapitre, nous verrons que les méthodes dépendantes du temps nécessitent une représentation de la matrice hamiltonienne, qui s'effectue au moyen de matrices de transformation entre les espaces direct et réciproque. On remarquera que grâce aux propriétés de symétrie, il est possible de réduire un problème tridimensionnel à un problème bidimensionnel en utilisant des matrices de transformation discrète de type Bessel. Les différents types de propagateurs envisagés pour l'évolution temporelle de la fonction d'onde associée à l'atome d'hélium seront également discutés dans ce chapitre. On verra ensuite comment il est possible de calculer la distribution angulaire de la diffusion par une méthode de flux. Dans le cinquième chapitre de ce mémoire seront détaillés les différents potentiels d'interaction entre l'hélium et les systèmes CO/Cu(100) et CO/Pt(111). Plusieurs simulations collisionnelles seront présentées dans le sixième chapitre, visant dans un premier temps à étudier l'évolution du paquet d'ondes au cours de la collision, puis à comparer les méthodes tridimensionnelles et bidimensionnelles, et enfin à analyser la dépendance de la distribution angulaire en fonction de l'énergie d'incidence de l'hélium. On terminera par une confrontation directe des calculs quantiques avec les expériences pour différentes valeurs de l'énergie d'incidence.

La seconde partie de cette thèse sera consacrée à l'étude des collisions dissociatives de H_2 et D_2 sur la face (111) du cuivre. L'adsorption dissociative de molécules par une surface joue un rôle important dans de nombreuses applications, par exemple pour le stockage de l'hydrogène sur les métaux. Elle peut aussi être une étape clé dans la catalyse hétérogène, en particulier lorsque la dissociation de l'un des réactifs est activée (endothermique). Dans ce cas, elle devient également une étape limitant le taux de réaction global, par exemple la dissociation de N_2 dans la synthèse de NH_3 . Par ailleurs, la dissociation de H_2 sur des surfaces métalliques constitue un système modèle, pour deux raisons. Premièrement, des travaux théoriques et expérimentaux sur la dissociation activée ont montré que les phonons n'ont pas d'influence majeure sur la réaction, et que l'effet de la température de surface (T_s) sur la réaction peut être modélisé de façon simple. De plus, on peut supposer que les excitations de paires électron-trou n'ont pas d'effets notables sur la réaction, ou bien que les effets sont du même ordre que ceux dus à l'agitation thermique des atomes de surface. En conséquence, la réaction peut être traitée dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, en négligeant le couplage avec les phonons. Deuxièmement, du fait que l'hydrogène est un atome léger, il est maintenant possible de traiter quantiquement les six degrés de liberté du mouvement du centre de masse de H_2 , sans aucune approximation.

Dans le septième chapitre de ce mémoire seront tout d'abord présentés les divers mécanismes de recombinaison et de dissociation moléculaire. Le premier mécanisme de recombinaison moléculaire est celui de Langmuir-Hinshelwood, où les deux partenaires de la collision sont préalablement adsorbés sur la surface, tandis que le second est le mécanisme Eley-Rideal, où la recombinaison se fait par impact direct d'une particule issue de la phase gazeuse avec un adsorbat. Il existe deux grandes catégories de mécanismes de dissociation moléculaire, activée ou non-activée, selon qu'une barrière de potentiel doit être franchie ou non pour accéder au canal de réaction. Le type de mécanisme, activé ou non, est inhérent à la surface étudiée, et en particulier au potentiel d'interaction entre la molécule incidente et la surface. Ensuite, après quelques rappels sur les structures cristallines des surfaces de cuivre, seront exposés les détails des expériences de désorption moléculaire de H_2 et D_2 du groupe de Rettner *et al.*, résolues en fonction de l'état interne et de l'énergie de translation (ou du temps de vol) de la molécule. La relation entre les probabilités de désorption associative déterminées par les spectres de temps de vol, et les probabilités d'adsorption dissociative, se fait grâce au principe de la balance détaillée. A la fin de ce chapitre seront finalement présentés les résultats d'adsorption dissociative obtenus par le même groupe. Ensuite, dans le huitième chapitre, la théorie quantique de la dissociation moléculaire à six degrés de liberté sera décrite. Cette théorie permet d'obtenir les probabilités de dissociation et de diffusion inélastique, en fonction de l'énergie cinétique et de l'état interne de la molécule incidente. Une fois de plus, plusieurs approximations seront employées dans ce modèle théorique, dont notamment l'approximation

de la surface rigide. Dans le cadre de cette approximation, on fige les atomes de la surface dans leurs positions d'équilibre, ce qui revient aussi à négliger le couplage avec les phonons. Un traitement de la maille primitive non-orthogonale adapté à la face (111) du cuivre a également été utilisé. Finalement, avant d'aborder le dernier chapitre de ce mémoire, les surfaces d'énergie potentielle modélisant l'interaction entre H_2 (ou D_2) avec la surface, seront exposées. Quant au neuvième et dernier chapitre de ce manuscrit de thèse, il regroupe l'ensemble des résultats obtenus pour ces systèmes, sous la forme d'un article qui sera prochainement publié dans la revue : Journal of Chemical Physics. Dans cet article, les calculs de l'adsorption dissociative et de l'excitation ou la désexcitation rovibrationnelle des molécules diffusées, sont analysés et comparés avec les expériences, en fonction du modèle d'interaction, de l'état vibrationnel initial de la molécule et de son espèce isotopique.

Première partie

Études quantiques de la diffusion de l'hélium par CO/Cu(100) et CO/Pt(111)

Chapitre 1

Les différents mécanismes de diffusion et processus physiques

Sommaire

1.1 Coll	isions en phase gazeuse 21
1.1.1	Rappels de mécanique classique
1.1.2	Effet arc-en-ciel et effet gloire
1.1.3	Point de vue semi-classique
1.2 Coll	isions atome-surface 27
1.2.1	Diffusion élastique
1.2.2	Diffusion inélastique incohérente 32
1.2.3	Section efficace de diffusion
1.3 Con	clusion

Avant d'étudier le formalisme quantique de la diffusion, il est utile de rappeler quelques notions sur la diffusion elle-même, dont certaines sont bien connues en optique. L'objet de ce chapitre est de décrire de façon non exhaustive les différents mécanismes de diffusion que l'on peut observer lors d'une collision en phase gazeuse de type atome-atome, ou lors d'une collision avec une surface.

1.1 Collisions en phase gazeuse

On peut classer les collisions entre un gaz rare et une molécule en deux catégories; les collisions élastiques, et les collisions inélastiques. Dans le premier cas de figure, les états internes des partenaires de la collision restent inchangés, seules les impulsions subissent des modifications. Dans le second cas, les impulsions et les états internes des partenaires peuvent subir des changements. On supposera que le système est isolé, c'est-à-dire que dans les deux cas, l'énergie totale se conserve.

Le but de cette partie est de fournir les idées de base de la théorie des collisions dans un contexte familier qui est celui de l'approche classique. Dans cette description, les particules sont considérées comme des objets classiques qui obéissent aux équations de la mécanique classique. Il est clair que cette approche ne permettra pas de décrire précisément les collisions inélastiques pour lesquelles il existe des transitions entre états internes. En effet, ceux-ci ne sont définis que dans le cadre de la mécanique quantique. Néanmoins, ce formalisme classique permet de décrire correctement l'aspect qualitatif des phénomènes et permet de mieux appréhender des notions fondamentales telles que le paramètre d'impact, la section efficace, etc... Il permet en effet d'avoir accès à des ordres de grandeur pour ces paramètres importants. Plusieurs mécanismes de diffusion seront ensuite décrits à l'aide du paramètre d'impact b, tels que les effets gloire et les effets arc-en-ciel. Dans la suite, on se placera dans le cadre d'une collision élastique entre deux atomes, dont la masse réduite est μ et l'énergie cinétique relative est $E_{\mu} = \frac{1}{2}\mu v_{\mu}^2$. On supposera que la particule fictive de masse μ n'a pas de structure interne. Dans le référentiel du laboratoire, cette particule fictive est animée d'un mouvement rectiligne uniforme dont l'énergie cinétique E_G est constante (car il y a conservation de la quantité de mouvement).

1.1.1 Rappels de mécanique classique

1.1.1.1 Le paramètre d'impact

Le moment cinétique orbital est défini par : $\overrightarrow{L} = \overrightarrow{\rho} \wedge \overrightarrow{p_{\mu}}$, où $|\overrightarrow{\rho}|$ est la distance de séparation entre les deux partenaires de la collision, et où $\overrightarrow{p_{\mu}} = \mu \overrightarrow{v_{\mu}}$ est l'impulsion de la particule fictive de masse μ . Puisque la particule de masse fictive μ est supposée sans structure interne, le moment cinétique total correspond donc au moment cinétique orbital. Celui-ci est une constante du mouvement et se conserve donc au cours du temps. La force s'exerçant entre les deux particules est donc centrale et est colinéaire à $\overrightarrow{\rho}$:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \overrightarrow{\rho} \wedge \overrightarrow{F_{\mu}} = \overrightarrow{0}$$
(1.1)

 \overrightarrow{L} étant toujours perpendiculaire à $\overrightarrow{\rho}$ et à $\overrightarrow{v_{\mu}}$, la trajectoire de la particule restera toujours dans le plan défini par les conditions initiales $\overrightarrow{\rho_0}$ et $\overrightarrow{v_{\mu 0}}$. C'est le plan (x, y) défini par les vecteurs $\overrightarrow{e_x}$ et $\overrightarrow{e_y}$. Le moment cinétique est donc dirigé suivant le vecteur unitaire $-\overrightarrow{e_z}$. Il est alors plus commode de caractériser le mouvement de la particule dans ce plan, par les coordonnées polaires ρ et ϕ (voir figure 1.1). On définit alors le paramètre d'impact bcomme la distance du centre diffuseur perpendiculairement à la droite donnant la direction de $\overrightarrow{p_{\mu 0}}$. On montre que la norme L du moment cinétique est reliée au paramètre d'impact b par la relation :

$$L = |\overrightarrow{L}| = |\overrightarrow{\rho_0} \wedge \overrightarrow{p_{\mu_0}}| = \rho_0 p_{\mu_0} \sin(\alpha_0) = p_{\mu_0} b$$
(1.2)

où

$$b = \rho_0 \sin(\alpha_0) = \frac{L}{\mu v_{\mu_0}} = \frac{L}{\sqrt{2\mu (E - E_G)}} = cste$$
 (1.3)

En mécanique classique, plus le paramètre d'impact est grand, plus la trajectoire classique est éloignée du centre diffuseur. Ce paramètre est directement proportionnel au module du moment cinétique L, et est entièrement défini par les conditions initiales du système.

1.1.1.2 L'angle de déflexion

L'énergie totale de la collision s'écrit :



FIG. 1.1 – Trajectoire classique pour un centre diffuseur répulsif avec un paramètre d'impact b, une énergie initiale E, et une vitesse relative initiale $\overrightarrow{\nu_{\mu_0}}$. $\overrightarrow{\rho_m}$ est la distance minimum d'approche pour le paramètre b et l'énergie E, tandis que $\chi(b, E)$ est l'angle de déflexion.

$$E = E_G + \frac{1}{2}\mu v_{\mu}^2 + V(\rho)$$

= $E_G + \frac{1}{2}\mu\dot{\rho}^2 + \frac{L^2}{2\mu\rho^2} + V(\rho)$ (1.4)

où $\frac{1}{2}\mu\dot{\rho}^2$ est l'énergie cinétique radiale, et $\frac{L^2}{2\mu\rho^2}$ représente l'énergie cinétique de rotation ou énergie centrifuge. $V(\rho)$ est le potentiel d'interaction entre les deux particules, et ne dépend que de ρ puisque la force est centrale. L'équation 1.4 peut encore s'écrire sous la forme :

$$E = \frac{1}{2}\mu\dot{\rho}^{2} + V_{eff}(\rho)$$
(1.5)

où $V_{eff}(\rho) = E_G + \frac{L^2}{2\mu\rho^2} + V(\rho)$ est un potentiel effectif de façon à faire disparaître toute dépendance angulaire dans l'équation 1.4. À partir de ce potentiel effectif on peut introduire la notion de distance minimum d'approche encore appelée point tournant classique. Ce point noté ρ_m est défini par la relation suivante :

$$V_{eff}(\rho_m) = E \Rightarrow \left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{\rho_m} = 0$$
 (1.6)

Pour une énergie totale donnée, la particule ne peut pas pénétrer dans la région $\rho < \rho_m$, c'est la région classiquement interdite. À partir de la relation 1.5 on en déduit :

$$\dot{\rho}(t) = \pm \sqrt{\frac{2\left(E - V_{eff}(\rho(t))\right)}{\mu}}$$
(1.7)

Le signe – correspond à la première partie de la trajectoire, car la particule s'approche du centre diffuseur. La distance $\rho(t)$ diminue et est comprise entre $+\infty$ et ρ_m . Le signe + correspond à la deuxième partie de la trajectoire où la particule s'éloigne du centre diffuseur. la distance $\rho(t)$ augmente et est comprise entre ρ_m et $+\infty$ (voir figure 1.1). Puisque $\vec{v}_{\mu} = \dot{\rho} \vec{e}_{\rho} + \rho \dot{\phi} \vec{e}_{\phi}$, on peut montrer que $L = -\mu \rho^2 \dot{\phi}$, et à partir de la relation 1.7 on en déduit :

$$\frac{d\phi}{d\rho} = \frac{\dot{\phi}}{\dot{\rho}} = \pm \frac{L}{\rho^2 \sqrt{2\mu \left(E - V_{eff}(\rho)\right)}}$$
(1.8)

La racine positive correspond à la première partie de la trajectoire pour ρ compris entre $+\infty$ et ρ_m . On intègre cette dernière relation entre $+\infty$ et ρ_m sur la première partie de la trajectoire pour obtenir :

$$\phi(\rho_m) = \phi(+\infty) + \int_{+\infty}^{\rho_m} \frac{L}{\rho^2 \sqrt{2\mu \left(E - V_{eff}(\rho)\right)}} d\rho$$
(1.9)

Puisque l'angle de déflexion $\chi(L, E)$ vaut $2\alpha(\rho_m) + \pi = 2\phi(\rho_m) - \pi$ et $\phi(+\infty) = \pi$, on en déduit :

$$\chi(L,E) = \pi - 2 \int_{\rho_m}^{+\infty} \frac{L}{\rho^2 \sqrt{2\mu \left(E - V_{eff}(\rho)\right)}} d\rho$$
(1.10)

Celui-ci peut encore s'écrire en fonction du paramètre d'impact b:

$$\chi(b,E) = \pi - 2 \int_{\rho_m}^{+\infty} \frac{b}{\rho^2 \sqrt{1 - \frac{V(\rho)}{E - E_G} - \frac{b^2}{\rho^2}}} d\rho$$
(1.11)

On peut montrer que l'angle de déflexion et le paramètre d'impact b sont reliés à la section efficace différentielle par la relation (voir Levine et Bernstein [5] page 72) :

$$\frac{d\sigma(\chi,b)}{d\Omega} = \left| \frac{b}{\sin \chi \frac{d\chi}{db}} \right|$$
(1.12)

où $d\Omega = \sin \chi d\chi d\alpha$ est l'angle solide. Dans cette relation, il apparaît donc deux types de singularités; pour $\frac{d\chi}{db} = 0$ et sin $\chi = 0$. La première correspond à un effet arc-en-ciel, la seconde à un effet gloire. En ces points de singularité, on obtient donc des maxima dans l'intensité de diffusion.

1.1.2 Effet arc-en-ciel et effet gloire

La figure 1.2, tirée de la référence [5], représente plusieurs trajectoires classiques pour un potentiel réaliste. Quand le paramètre d'impact est grand, la distance d'approche minimum est élevée et donc la particule ne s'approche pas trop près du centre diffuseur. La particule n'est alors sensible qu'à la longue portée du potentiel, c'est-à-dire à la partie attractive de ce dernier. Dans ce cas, pour un potentiel attractif, la particule est déviée du coté du centre diffuseur et l'angle de déflexion est négatif. Sur la figure 1.2, on constate que la distance minimum d'approche diminue quand b diminue. Lorsque le paramètre d'impact décroît, la particule peut s'approcher plus près du centre diffuseur et ressentir la partie répulsive du potentiel. La particule est donc déviée du coté opposé au centre diffuseur.



FIG. 1.2 – Trajectoires classiques pour un potentiel d'interaction réaliste, en fonction du paramètre d'impact réduit b^* . Ce dernier correspond à $b^* = b/\rho_e$, où ρ_e est la position du minimum de potentiel par rapport au centre diffuseur. b_g^* et b_r^* sont respectivement les paramètres d'impact réduits lorsque l'on est en présence d'un effet gloire et d'un effet arc-en-ciel. Figure tirée de la référence [5], page 70.

La conséquence de ces deux effets est que l'angle de déflexion χ va diminuer jusqu'à une valeur minimum χ_r , puis va commencer à augmenter au fur et à mesure que *b* continue de décroître. L'angle de déflexion passe donc par un minimum χ_r , et $\left(\frac{d\chi}{db}\right)_{\chi_r} = 0$; c'est l'effet arc-en-ciel (voir figure 1.3). Quand *b* diminue encore, l'angle de déflexion augmente, puis passe par 0, on est alors en présence d'un effet gloire. Lorsque le paramètre d'impact *b* tend vers 0, l'angle de déflexion atteint alors son maximum, π , car la particule rebondit sur le mur répulsif du potentiel et repart en sens inverse.

1.1.3 Point de vue semi-classique

Dans une approche semi-classique, le paramètre d'impact est directement relié au moment cinétique total J et à l'impulsion¹ de la particule $p = \hbar k$ par :

$$b = \frac{\hbar\sqrt{J(J+1)}}{p} = \frac{\sqrt{J(J+1)}}{k}$$
(1.13)

Ainsi, les grands nombres quantiques J correspondent à des paramètres d'impacts élevés en terme de trajectoires classiques.

¹*Remarque* : Puisque l'impulsion \overrightarrow{p} et le vecteur d'onde \overrightarrow{k} sont proportionnels ($\overrightarrow{p} = \hbar \overrightarrow{k}$), on utilisera indifféremment l'un ou l'autre terme dans la suite de ce mémoire.



FIG. 1.3 – Angle de déflexion χ en radians en fonction du paramètre d'impact *b* dans le cas d'un potentiel d'interaction réaliste, pour une énergie de collision donnée. b_g et b_r sont respectivement les paramètres d'impact lorsque l'on est en présence d'un effet gloire et d'un effet arc-en-ciel. Figure tirée de la référence [5], page 71.

1.2 Collisions atome-surface

Comme nous l'avons vu, il existe deux types de diffusion, élastique et inélastique, du point de vue de la conservation de l'énergie translationnelle du centre de masse. Dans ce qui suit, nous ne nous intéresserons qu'à la diffusion dans le plan d'incidence (x0z), perpendiculaire à la surface et contenant le jet d'atomes incidents. Nous verrons que pour les collisions atome-surface, il existe des phénomènes analogues à ceux observés en phase gazeuse.

1.2.1 Diffusion élastique

1.2.1.1 Diffusion relative au cristal

Diffraction de Bragg (diffusion élastique cohérente)

Lorsqu'une surface est relativement propre et régulière, le phénomène dominant de la diffusion hors spéculaire est la diffraction de Bragg. Celle-ci est due à la périodicité du réseau. La diffraction des atomes d'hélium par un réseau cristallin est régie par la même loi que celle des rayons X :

$$\Delta K = k_f \sin(\theta_f) - k_i \sin(\theta_i) \tag{1.14}$$

où $\overrightarrow{k_i}$ et $\overrightarrow{k_f}$ sont les vecteurs d'onde initial et final (diffusé) contenus dans le plan d'incidence. Dans le cas de la diffusion élastique, ils sont bien évidemment égaux en module, mais ont une direction différente. θ_i et θ_f sont les angles que font les vecteurs d'onde par rapport à la normale à la surface. Ici, $\overrightarrow{\Delta K}$ représente la différence des vecteurs d'onde parallèlement à la surface, avec $\overrightarrow{\Delta K} = \overrightarrow{G_{mn}}$, où $\overrightarrow{G_{mn}}$ est un vecteur du réseau réciproque de la surface. On peut réécrire cette relation sous la forme :

$$\frac{G_{mn}}{k_i} = \sin(\theta_f) - \sin(\theta_i) \quad avec \quad \overrightarrow{G_{mn}} = \left(m\frac{2\pi}{a_x}, n\frac{2\pi}{a_y}\right) \tag{1.15}$$

où $\overrightarrow{a_x}$ et $\overrightarrow{a_y}$ sont les vecteurs directeurs de la maille cristalline élémentaire.

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 diffraction de Bragg permet entre autre de connaître l'arrangement des atomes de la maille cristalline. *Remarque* : Dans le cas où $\vec{k_f}$ a une direction quelconque (hors plan d'incidence), on a alors la relation plus générale :

$$\overrightarrow{K_f} = \overrightarrow{K_i} + \overrightarrow{G_{mn}} \tag{1.16}$$

où $\overrightarrow{K_i}$ et $\overrightarrow{K_f}$ sont respectivement les vecteurs d'onde initial et final parallèles à la surface.

Effet arc-en-ciel (diffusion élastique incohérente)

Généralement, un atome d'hélium incident n'a qu'un seul point d'impact sur la surface. Cependant, 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 peuvent être modulés en intensité par des maxima "arc-en-ciel". La formation d'un arc-enciel est un mécanisme bien connu en optique et qui a été mis en évidence dans les systèmes de collision atome/surface de forte ondulation. Contrairement à la diffraction, cet effet ne



FIG. 1.4 – 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. Figure tirée de la référence [6].

nécessite pas une périodicité à longue portée et peut s'expliquer phénoménologiquement en termes de trajectoires classiques. Prenons l'exemple d'un jet de particules diffusé par 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 (voir figure 1.4 tirée de la référence [6]). Il existe donc une structure d'interférences constructives et destructives (cf. arc-en-ciel en optique avec possibilité d'arcs-en-ciel surnuméraires, c'est-à-dire secondaires ou tertiaires, etc...). Cet effet se greffe sur le phénomène de diffraction.

À l'instar de la diffraction, les effets arc-en-ciel sont donc 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.

1.2.1.2 Diffusion par un défaut (diffusion élastique incohérente)

Diffraction et effet arc-en-ciel type "phase gazeuse"

On définit une intensité de diffusion comme le carré de l'amplitude de diffusion, soit $I = F^2$. Cette amplitude de diffusion peut être exprimée de différentes manières dans le cas où l'on suppose que le défaut est représentable par un hémisphère. En considérant que la surface se comporte comme un miroir parfait, Heuer et Rice [7] et Lemoine [8, 9] ont montré plusieurs points importants dans la diffusion d'atomes par des adsorbats isolés :

- L'amplitude de diffusion peut s'écrire comme la différence des amplitudes de diffusion pour une collision atome-molécule en phase gazeuse (voir figure 1.5 pour un potentiel isotrope). L'amplitude de diffusion s'écrit :



FIG. 1.5 – Schéma de construction des trajectoires dans le cadre d'une surface miroir, ce qui conduit à la représentation d'une sphère libre en phase gazeuse.

$$F(\overrightarrow{k_f}, \overrightarrow{k_i}) = f(\overrightarrow{k_f}, \overrightarrow{k_i}) - f(\overrightarrow{k_f}, \overrightarrow{k_s}) = f(\theta_1) - f(\theta_2)$$
(1.17)

La première amplitude de diffusion correspond à l'approche incidente $\overrightarrow{k_i}$ (collision simple avec l'hémisphère), et la seconde à l'approche symétrique $\overrightarrow{k_s}$ par rapport au plan miroir (collision double avec l'hémisphère et la surface).

- L'amplitude de diffusion par une sphère libre en phase gazeuse peut être calculée à l'aide d'un potentiel attractif représentant l'interaction hélium-CO isotrope. Ce modèle prédit plutôt bien les phénomènes de diffraction. Celui-ci est dit de "sphère molle" par opposition à celui de sphère dure.

De plus, cette technique rend compte d'un effet arc-en-ciel de type phase gazeuse, dû à l'interaction de van der Waals entre He et CO (voir référence [8]), c'est-à-dire celui décrit dans le paragraphe 1.1.2.

- Dans le cas où l'on considère une sphère dure, il existe une formule analytique pour décrire l'amplitude de diffusion (voir références [7–9]). Celle-ci s'écrit :

$$F(\overrightarrow{k_f}, \overrightarrow{k_i}) = f(\overrightarrow{k_f}, \overrightarrow{k_i}) - f(\overrightarrow{k_f}, \overrightarrow{k_s}) = \frac{i}{k_i} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \frac{j_l(k_i a)}{h_l(k_i a)} \left[P_l(\overrightarrow{k_f}, \overrightarrow{k_i}) - P_l(\overrightarrow{k_f}, \overrightarrow{k_s}) \right]$$
(1.18)

 j_l et h_l sont les fonctions de Bessel sphériques et de Hankel (voir annexe C). P_l est un polynôme de Legendre et a est le rayon de la sphère. En général, cette formulation analytique représente assez mal la figure de diffraction, car elle néglige l'influence du puits de potentiel.

Diffraction de Fraunhofer

Une modélisation approchée de la diffraction donne l'expression analytique suivante [1] :



FIG. 1.6 – Effet arc-en-ciel à collision simple, figure tirée de la référence [4]. L'hélium heurte le point d'inflection à proximité de CO ($E_i = 11.4 \text{ meV}$). La flèche désigne ce point d'inflexion dans l'équipotentielle du point tournant classique.

$$I = \left[\frac{1 + \cos(\theta_f)}{\sin(\theta_f)} J_1\left(k_i R_0 \sin(\theta_f)\right)\right]^2$$
(1.19)

 R_0 est le rayon de la demi-sphère et J_1 est une fonction de Bessel cylindrique d'ordre 1. Il faut cependant remarquer que cette expression n'est valable que si $k_i R_0 > 1$. Cette formulation simplifiée analogue à la diffraction de Fraunhofer en optique permet de localiser le premier pic de diffraction.

Effets arc-en-ciel spécifiques à la surface

Les collisions avec la surface dans le voisinage du défaut, peuvent également participer aux effets arc-en-ciel. Il en existe trois types (voir les travaux de Yinnon *et al.*, référence [4]), représentés par les figures 1.6, 1.7 et 1.8 en termes de trajectoires classiques. Les flèches désignent les points d'inflexion dans l'équipotentielle du point tournant classique.

Comme précédemment ces effets arc-en-ciel sont dus à la diffusion du jet atomique dans une direction préférentielle de l'espace, ceci se traduit par un accroissement de l'intensité mesurée dans cette direction. Le premier effet arc-en-ciel représenté par la figure 1.6 est appelé effet arc-en-ciel à collision simple, car l'atome d'hélium ne subit qu'une seule collision au niveau d'un point d'inflexion situé à proximité de CO. Le second et le dernier effet arc-en-ciel (figures 1.7 et 1.8) sont des effets arc-en-ciel à collision double. Sur la figure 1.8, l'hélium heurte un point d'inflexion à proximité de CO puis rebondit sur la molécule. La différence entre ces deux derniers effets concerne essentiellement la valeur de ΔK qui est plus élevée pour la figure 1.7. Les valeurs de ΔK mesurées pour chaque pic de diffusion pourront donc nous renseigner sur le type d'effet arc-en-ciel observé.

En conclusion, la diffusion élastique d'un atome d'hélium par une surface désordonnée n'est plus restreinte aux pics de diffraction de Bragg. On obtient une intensité de diffusion "diffuse", c'est-à-dire répartie dans tout l'espace (voir figure 1.9). Tout se passe comme



FIG. 1.7 – Effet arc-en-ciel à collision double, figure tirée de la référence [4]. L'hélium heurte le point d'inflection de CO, puis la surface métallique ($E_i = 11.4 \text{ meV}$). La flèche désigne ce point d'inflexion dans l'équipotentielle du point tournant classique.



FIG. 1.8 – Effet arc-en-ciel à collision double, figure tirée de la référence [4]. L'hélium heurte le point d'inflection à proximité de CO, puis rebondit sur la molécule ($E_i = 20 \text{ meV}$). La flèche désigne ce point d'inflexion dans l'équipotentielle du point tournant classique.



FIG. 1.9 – Dans le cas d'une surface propre et ordonnée, la diffusion est limitée aux pics de diffraction de Bragg (a). La présence d'un défaut de surface induit un continuum d'états de diffraction "diffus", c'est-à-dire répartis dans tout l'espace (b).

si on était en présence d'un continuum d'états de diffraction. Pour le cas des métaux de face (111) et (100), la diffraction de Fraunhofer et les effets arc-en-ciel relatifs au défaut ont généralement des intensités de diffusion nettement plus élevées que la diffraction de Bragg (intensité relative environ 10^{-3} plus faible), si bien que cette dernière pourra être négligée.

1.2.2 Diffusion inélastique incohérente

Grâce à la diffusion inélastique résolue en énergie, on peut déterminer les modes de vibration des phonons de la surface. En effet, le potentiel d'interaction entre l'hélium et la surface varie en fonction du temps, et ceci est dû aux mouvements thermiques des atomes du cristal. En conséquence, l'atome peut échanger de l'énergie avec la surface de température T_s , sous forme de transfert à un ou plusieurs phonons. Si N phonons de pulsations respectives ω_n , (n = 1, ..., N) sont échangés au cours de la collision, la loi de conservation de l'énergie impose :

$$E_f = E_i + \sum_{n=1}^{N} \left(\pm \frac{h}{2\pi} \omega_n \right) \tag{1.20}$$

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

$$\overrightarrow{K_f} = \overrightarrow{K_i} + \overrightarrow{G_{mn}} + \sum_{n=1}^{N} \overrightarrow{Q_n}$$
(1.21)

où les vecteurs intervenant dans l'expression précédente sont les composantes parallèles à



FIG. 1.10 – Collision d'un atome d'hélium avec une molécule CO adsorbée. On suppose que la section efficace de diffusion est un disque d'aire Σ .

la surface. De même, $\overrightarrow{Q_n}$ est la composante parallèle à la surface du vecteur d'onde $\overrightarrow{q_n}$ du $n^{\grave{e}me}$ phonon.

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 :

- Le pic spéculaire et les pics de diffraction de Bragg sont atténués par rapport aux valeurs qu'ils auraient si la surface était rigide.

- On observe un élargissement des pics de Bragg et un signal diffus incohérent qui correspond à la diffusion inélastique.

1.2.3 Section efficace de diffusion

La notion de section efficace est issue de la théorie de la diffusion en phase gazeuse. Poelsema, Comsa et leurs collaborateurs ont été les premiers, en 1982, à introduire la notion de section efficace pour le cas des molécules adsorbées sur un substrat métallique faiblement ondulé. D'après Poelsema, si on note I_0 l'intensité du pic spéculaire, Σ l'aire de perturbation à la surface associée à une molécule isolée (section efficace effective), et τ le taux de recouvrement (c'est-à-dire le nombre de molécules adsorbées divisé par le nombre d'atomes de la surface métallique) on a alors la relation (voir référence [10]) :

$$1 - I_0 = \Sigma \tau \tag{1.22}$$

On a considéré que le pic spéculaire était normalisé à 1 dans le cas d'une surface métallique pure $(I_0 = 1 \text{ pour } \tau = 0)$. Si la répartition des molécules CO est statistique, on peut supposer que l'intensité spéculaire suit la loi suivante :

 $I_0 = e^{-\Sigma\tau}$ avec $\Sigma = \frac{\sigma}{\cos(\theta_i)}$ où σ est la section efficace de diffusion sous incidence normale (voir figure 1.10).

1.3 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que la présence d'adsorbats distribués de manière aléatoire induit un signal élastique incohérent "diffus", i.e., réparti dans tout l'espace, qui s'accompagne d'une chute de l'intensité des pics de diffraction. La distribution angulaire de diffusion présente plusieurs maxima provenant de mécanismes différents, tels que la diffraction de Fraunhofer ou les effets arc-en-ciel similaires à ceux observés en phase gazeuse. Ces effets dépendent fortement de la géométrie de l'adsorbat [4] et peuvent nous renseigner sur sa taille et sa position au-dessus de la surface. Dans le prochain chapitre seront présentées les techniques de jet d'hélium pour sonder les surfaces, ainsi que plusieurs résultats expérimentaux.

Chapitre 2

Études expérimentales

Sommaire

2.1	Tech	niques expérimentales et généralités	36
	2.1.1	Choix d'une sonde expérimentale; pour quoi He?	36
	2.1.2	Le substrat	38
	2.1.3	La maille élémentaire	38
	2.1.4	Étude du désordre en surface	38
2.2	Expe	ériences de Lahee <i>et al.</i>	40
	2.2.1	Dispositif expérimental	40
	2.2.2	Influence de la température de surface ; approximation de la sur-	
		face rigide	43
	2.2.3	Invariance par rotation selon $\phi;$ approximation de la surface plate	44
	2.2.4	Interprétation de la distribution angulaire de l'intensité élastique	
		incohérente	45
2.3	\mathbf{Exp}	ériences de Toennies <i>et al.</i>	46
	2.3.1	Expériences de diffusion de He par $CO/Cu(100)$	46
	2.3.2	Expériences de diffusion de He par $CO/Pt(111)$	47
2.4	Con	clusion	49

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. Notamment, l'essor des jets supersoniques a permis l'emploi de jets d'hélium quasi monoénergétiques ($\Delta E/E$ 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°. 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 [11] 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 celle du faisceau incident.

Diverses propriétés des surfaces peuvent être étudiées par diffusion de l'hélium. La diffraction de Bragg permet de connaître l'arrangement des atomes de la maille cristalline, ou la structure d'une monocouche adsorbée. 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 [11]. La diffusion élastique incohérente résultante rend compte de la géométrie et de la distribution des défauts.

Parmi les techniques possibles pour sonder les surfaces, la diffusion de l'hélium est donc l'une des plus appropriées pour étudier des atomes ou des molécules adsorbés sur un substrat. En 1982, Poelsema, Comsa et leurs collaborateurs ont entrepris une série d'expériences de diffusion d'hélium sur le système CO/Pt(111). Il se sont intéressés exclusivement à l'intensité du pic spéculaire en fonction du taux de recouvrement τ 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) [1]. 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) [4].

Puis, en 1996, le groupe allemand de Toennies à Göttingen a mesuré la distribution en intensité de faisceaux d'hélium diffusés par des molécules CO isolément adsorbées sur la surface (100) du cuivre [2]. Et, plus récemment, le groupe de Toennies a publié de nouvelles mesures de la distribution angulaire de He pour CO/Pt(111) [3].

Dans ces expériences, on mesure les "temps de vol" des atomes d'hélium ionisés, ce qui permet de caractériser leurs distributions de vitesse, et ainsi de pouvoir différencier les contributions inélastiques de la diffusion élastique. Dans les conditions expérimentales, les contributions inélastiques correspondent à une perte d'énergie des atomes d'hélium via la création de phonons. 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. Il est donc plus judicieux de travailler à basse température (≤ 100 K) afin de minimiser la contribution inélastique.

2.1 Techniques expérimentales et généralités

2.1.1 Choix d'une sonde expérimentale; pourquoi He?

Pour étudier des systèmes physisorbés, on peut employer un jet de particules qui fait office de sonde. La question est de trouver une sonde sensible et non destructrice de façon à ne pas perturber l'équilibre délicat que forment l'adsorbat et le substrat. Pour l'étude de l'adsorption d'un gaz sur un substrat, la technique de diffusion d'atomes thermiques d'hélium (HAS de Helium Atom Scattering en anglais) semble la mieux adaptée aujourd'hui. Contrairement aux électrons et aux neutrons, ces atomes de faible énergie (< 100 meV) ne pénètrent pas le cristal, et de plus, ne se chimisorbent pas et s'avèrent non destructifs [11]. Ensuite, la sensibilité de l'hélium aux propriétés de surface est très bonne puisque la longueur d'onde de De Bröglie associée est de 1 Å pour une énergie de 20 meV. Bien que la technique HAS pour étudier les surfaces soit très ancienne, les récents progrès des



FIG. 2.1 – Deux types de sondes envisageables pour analyser les surfaces : les électrons (a), et les atomes d'hélium (b). Tandis que les électrons peuvent traverser plusieurs couches atomiques du substrat (a) avant de repartir dans la phase gazeuse, les atomes d'hélium "rebondissent" sur le potentiel répulsif (b), situé à environ 3 Å au-dessus de la première rangée d'atomes de la surface. Les isocontours représentent les zones d'égales densités électroniques.

sources monochromatiques d'He, combinés aux techniques de l'ultra vide [11], ont encore accru l'intérêt de cette sonde.

Il existe d'autres techniques bien connues telles que la diffraction d'électrons lents ou la microscopie par effet tunnel. Dans les expériences de diffraction d'électrons lents, un faisceau d'électrons d'énergie $E_i \sim 10 - 100$ 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 2 ou 3 couches d'atomes (voir figure 2.1 (a) tirée de la référence [11] page 61), 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. En conséquence, la diffusion de l'hélium est mieux adaptée que la diffraction d'électrons lents pour étudier les défauts de surface ou les monocouches adsorbées.

À l'instar de la diffusion de l'hélium, la microscopie par effet tunnel [11] 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 en temps réel, sur la géométrie et la distribution statistique des défauts, sur n'importe quel type de surface.

En revanche, les techniques de sonde basées sur les rayons X ou les neutrons sont moins bien adaptées à l'étude des surfaces, car ceux-ci pénètrent fortement à l'intérieur du cristal et la déconvolution des signaux provenant de la surface et du volume est en général difficile.

2.1.2 Le substrat

Du point de vue expérimental et à l'échelon nanoscopique, la surface d'un cristal est formée d'un assemblage d'atomes qui peut, selon les conditions physiques (préparation, température, pression), être désordonné ou partiellement ordonné et périodique, avec des défauts plus ou moins importants. Si le déplacement des atomes de surface par rapport à leurs positions cristallines est important et sans ordre latéral apparent, la surface est amorphe. En fait, pour la plupart des cristaux, il apparaît un ordre dans l'arrangement atomique et cet ordre est d'autant plus apparent que la surface est préparée soigneusement, par exemple en clivant un cristal sous vide et/ou en effectuant des attaques chimiques ou des bombardements ioniques. Selon les cas, cet arrangement est différent de celui du volume et on dit que la surface est reconstruite. Pour les substrats ioniques, cette reconstruction peut être tridimensionnelle, c'est-à-dire qu'elle peut s'effectuer parallèlement et perpendiculairement au plan de la surface. Par exemple, les substrat ioniques MgO ou NaCl sont connus pour se reconstruire perpendiculairement à la surface, les anions et les cations tendant à s'écarter de leur plan commun. Pour les substrats métalliques, par exemple le platine, la surface (111) du cristal est préparée en bombardant celle-ci par des ions d'argon à haute énergie (900 eV) et à haute température (1100 - 1200 K) [3]. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que la spectroscopie Auger ne révèle plus aucune trace de contamination de la surface ($\Theta < 0.01$). Cette dernière est considérée comme étant "propre" lorsque la distribution angulaire en intensité de diffusion de l'hélium ne présente qu'un seul pic intense : le spéculaire.

2.1.3 La maille élémentaire

La maille élémentaire tridimensionnelle d'un cristal de cuivre ou de platine est une maille cubique à faces centrées. Pour la face (100) du substrat Cu, la cellule primitive est un carré de cotés $a_x = a_y = 3.61/\sqrt{2} = 2.56$ Å, qui contient un atome par maille (voir figure 2.2 (a)).

Pour la face (111) du substrat Pt, la cellule primitive est un losange de cotés $a_x = a_y = 3.92/\sqrt{2} = 2.77 \text{ Å}$ (voir références [12] p.3, [13] p.2265, et [14] p.4524), d'angle $\gamma = 60^{\circ}$, et contient un atome par maille (voir figure 2.2 (b)).

Nous verrons par la suite que les expériences réalisées sur ces deux surfaces ont montré que la molécule CO s'adsorbe directement sur un atome du substrat, et ce, perpendiculairement à la surface.

2.1.4 Étude du désordre en surface

Un domaine d'application important de la diffusion de l'hélium est l'étude du désordre en surface. Une surface cristalline n'est jamais parfaitement ordonnée, car elle comporte des défauts qui détruisent localement ses propriétés de périodicité. Il peut s'agir de défauts de structure (marches, lacunes, adatomes, etc...) (voir figure 2.3), qui sont toujours présents, et en densité croissante avec la température, car ils sont inhérents à l'équilibre thermodynamique de la surface. Les défauts peuvent aussi être de type chimique, lorsque des impuretés atomiques ou moléculaires s'adsorbent (adatomes, îlots, agrégats, etc...) (voir figure 2.3).

La présence de défauts modifie certaines propriétés de la surface. Notamment, ils jouent un rôle majeur dans les réactions chimiques en surface. L'étude des défauts de surface est



FIG. 2.2 - (a) Cellule primitive de la face (100) du cuivre. (b) Cellule primitive de la face (111) du platine.



FIG. 2.3 – Schémas représentant quelques types de défauts de structure du réseau cristallin, lacune (a), îlot (b), agrégat (c), adatome ou admolécule (d).

donc justifiée et, depuis une dizaine d'années, les travaux expérimentaux et théoriques sur ce thème se sont multipliés.

Le processus principal qui donne accès à l'étude du désordre en surface est la diffusion élastique incohérente de l'hélium par les imperfections locales de la surface. Le point essentiel, qui fait la force de la technique HAS dans ce domaine d'étude, est que la diffusion par ces défauts est caractérisée par une section efficace très importante, de l'ordre de 100 à 200 Å² par défaut ponctuel, beaucoup plus grande que pour n'importe quelle autre particule sonde. Cette grande sensibilité de l'hélium à toute perturbation locale du potentiel périodique de la surface a été longtemps considérée comme un sérieux handicap pour mener à bien des études structurales, surtout lorsque les processus de nettoyage des surfaces et les technique HAS un outil très performant pour titrer de très faibles quantités d'impuretés ou pour donner des informations sur la géométrie et la distribution
latérale des défauts en surface. La diffusion de l'hélium est également de plus en plus utilisée pour contrôler les phénomènes de croissance de cristaux. De plus, en raison de sa non réactivité chimique avec les atomes de la surface et des faibles énergies utilisées, ni les espèces les plus faiblement physisorbées, ni les structures les plus délicates, ne sont perturbées significativement par la mesure HAS. Cette technique a déjà montré qu'elle pouvait suivre, sur les métaux, *in situ* et en continu un grand nombre de mécanismes comme la formation d'îlots, la création de défauts par pulvérisation ionique, la croissance couche par couche par dépôt de vapeur chimique, le dépôt d'agrégats ionisés, la migration de molécules adsorbées, les cinétiques d'adsorption et de désorption, et beaucoup d'autres. La microscopie à effet tunnel offre des avantages similaires à la sonde HAS pour inspecter à l'échelle atomique les surfaces désordonnées, puisqu'elle permet d'observer directement les imperfections du réseau cristallin. Cependant, de par sa résolution purement atomique, elle restreint son étude à des domaines microscopiques de la surface.

2.2 Expériences de Lahee *et al.*

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. En 1987, Lahee, Manson, Toennies et Wöll [1] ont mesuré la distribution angulaire des intensités de diffusion pour le système He-CO/Pt(111), en régime d'adsorption isolée ($\tau = 0.05$). Ils ont pu mettre en évidence, pour la première fois, des structures dans la figure de diffusion dues à la présence de molécules adsorbées sur un substrat métallique. Les figures 2.4, 2.6, et 2.7 montrent leurs résultats pour différentes conditions d'incidence et de températures de surface.

2.2.1 Dispositif expérimental

Dans leurs expériences, la source d'hélium et le détecteur ont des positions fixes, tandis que l'orientation du cristal peut être changée. Ainsi, l'angle d'incidence θ_i et l'angle de diffusion θ_f varient, tandis que $\theta_{SD} = \theta_i + \theta_f$ a une valeur fixée (voir figure 2.5). Les mesures des intensités de diffusion sont toujours effectuées dans le plan d'incidence, perpendiculaire à la surface. Le transfert d'impulsion ΔK de l'hélium au cours de la collision est relié à θ_f par la formule :

$$\Delta K = k_f \sin(\theta_f) - k_i \sin(\theta_i) \tag{2.1}$$

Lorsque l'on ne s'intéresse qu'à la diffusion élastique dans le plan d'incidence, cette dernière relation s'écrit :

$$\Delta K = k_i \left(\sin(\theta_{SD} - \theta_i) - \sin(\theta_i) \right) \tag{2.2}$$

L'énergie du faisceau d'hélium incident peut varier de 8 à 65 meV, en modulant respectivement la température de la source de 40 à 300 K. Sur les courbes 2.4, 2.6, et 2.7, les intensités de diffusion sont reportées suivant une échelle logarithmique.

La courbe inférieure ("without CO") de la figure 2.4 a été obtenue à partir d'une surface de platine "propre", avec $E_i = 49.2$ meV et $\theta_{SD} = 70^\circ$, et pour une température de surface $T_s = 100$ K. Pour une diffusion de l'hélium le long du plan situé à 10° de l'azimut $\langle 112 \rangle$,



FIG. 2.4 – Courbes tirées de la référence [1]. Influence de l'adsorption de CO sur la distribution angulaire des intensités de diffusion mesurées à 10° de l'azimut (112) 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 : $E_i = 49.2 \text{ meV}, \theta_{SD} = 70^\circ \text{ et } T_s = 100 \text{ K}.$



FIG. 2.5 – Dispositif expérimental tiré de la référence [1], page 7195. Les axes X et Y sont les axes principaux de la surface. L'axe Z est confondu avec la normale à la surface. Les mesures de diffusion se font dans le plan d'incidence contenant la source et le détecteur.

aucun pic de diffraction n'est observé et l'intensité décroît de façon quasi-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 $\Delta K \leq 1.3 \text{ Å}^{-1}$ et processus multiphonons au-delà) [1], et dans une moindre mesure, à la diffusion incohérente par des défauts résiduels.

La courbe supérieure ("with CO") de la figure 2.4 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, la diffusion par les défauts donne une distribution angulaire plus diffuse avec une chute de l'intensité dans le voisinage du pic spéculaire. On observe une nette augmentation de l'intensité de diffusion incohérente au-delà de $\Delta K = 3 \text{ Å}^{-1}$ ainsi qu'une structure oscillatoire marquée. Dans 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 indique que les molécules sont statistiquement isolées les unes des autres jusqu'à cette limite. Au-delà, elles commencent à former des îlots suffisamment grands pour produire 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. D'après leurs résultats, la diffusion de l'hélium par les molécules CO elles-mêmes, produit peu de transferts 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 2.4. Étant 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 2.4 au-delà de $\Delta K = 3$ Å⁻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 $I = f(\Delta K)$.

2.2.2 Influence de la température de surface ; approximation de la surface rigide

Les courbes présentées sur la figure 2.6 ont été obtenues avec $E_i = 20$ meV et $\theta_{SD} = 70^\circ$, 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 molécules CO s'atténue, car la contribution élastique incohérente devient trop faible vis-à-vis de la contribution inélastique pour être visualisée. Donc, pour étudier des particules adsorbées par diffusion de l'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. En vertu de ces résultats, il est raisonnable de négliger les phonons dans les modèles numériques mis en place pour traiter la diffusion de l'hélium par CO/Cu(100) et CO/Pt(111). Cette approximation consiste non seulement à négliger les transferts avec les phonons, mais également



FIG. 2.6 – Courbes tirées de la référence [1]. 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 de la diffusion de l'hélium, le long de l'axe situé à 10° de l'azimut $\langle 112 \rangle$, sont : $E_i = 20$ meV et $\theta_{SD} = 70^\circ$.

à considérer le potentiel d'interaction He-CO/substrat comme indépendant du temps.

2.2.3 Invariance par rotation selon ϕ ; approximation de la surface plate

Lahee *et al.* ont vérifié que les intensités de diffusion incohérente sont indépendantes de la direction azimutale choisie pour effectuer les mesures. Dans la figure 2.7, les deux courbes expérimentales correspondent aux mêmes conditions de diffusion, c'est-à-dire $E_i = 49.2 \text{ meV}, \theta_{SD} = 90^\circ$ et $T_s = 100 \text{ K}$; 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° par rapport à l'azimut $\langle 112 \rangle$. Ces courbes sont superposables, à l'exception du pic de Bragg du 1^{er} ordre de la diffusion de He par CO/Pt(111), qui apparaît pour l'azimut $\langle 112 \rangle$. Il y a donc une symétrie axiale dans la diffusion par CO, ce qui confirme l'idée communément admise que l'axe de la molécule adsorbée est perpendiculaire au substrat. De plus, il est clair que le pic de Bragg, de faible intensité et de largeur très étroite, ne perturbe pratiquement pas la figure de diffusion. En conséquence, on négligera l'ondulation de la surface dans notre



FIG. 2.7 – Courbes tirées de la référence [1]. 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 (112) du platine, on observe le pic de diffraction du 1^{er} ordre de la diffusion de He par CO/Pt(111). Dans la courbe inférieure, obtenue pour un décalage de 10° par rapport à l'azimut (112), seules les structures oscillatoires sont visibles. Les conditions de la diffusion sont : $E_i = 49.2$ meV, $\theta_{SD} = 90^\circ$ et $T_s = 100$ K.

modèle d'interaction, qui présente ainsi une symétrie cylindrique par rapport à l'axe $\overrightarrow{e_z}$ (voir paragraphe 5.2).

2.2.4 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 existantes 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 leurs origines. D'après les travaux de Lahee *et al.* [1], elles sont dues à la diffraction de Fraunhofer, lorsque l'hélium heurte la protubérance que représente la molécule CO sur le substrat plat. Cependant, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.2.1.2, l'étude théorique plus complète de Yinnon, Kosloff et Gerber [4], montre qu'elles proviennent également de processus arc-en-ciel, lorsque l'on s'écarte de la région spéculaire. Cependant, D. Lemoine a montré que le premier pic observé en partant du spéculaire est un effet arc-en-ciel dû à l'interaction de van der Waals entre He et CO (voir référence [8]). Chacun de ces phénomènes (diffraction de Fraunhofer et processus arc-en-ciel) est sensible à un aspect différent du potentiel d'interaction He-CO/Pt(111). Il est donc 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 ΔK à laquelle est mesuré chaque maximum observé est indépendante de T_s . Une approche théorique dans laquelle on néglige les vibrations de la surface et de CO, suffit pour interpréter l'apparition d'un maximum d'intensité à un transfert d'impulsion ΔK donné. L'amplitude des oscillations est plus difficile à évaluer par le calcul à cause de l'influence des transferts inélastiques sur les intensités de diffusion.

2.3 Expériences de Toennies et al.

2.3.1 Expériences de diffusion de He par CO/Cu(100)

Afin de clarifier l'origine des diverses oscillations observées dans les courbes en intensité de diffusion, le groupe allemand de J. P. Toennies à Göttingen a réalisé d'autres expériences de diffusion de l'hélium. C'est ainsi qu'en 1996, ce groupe a mesuré la distribution en intensité de faisceaux d'hélium diffusés par des molécules CO isolément adsorbées sur la surface (100) du cuivre [2], pour une large gamme d'énergies d'incidence, comprises entre 9.4 et 100 meV. Cette gamme d'énergies a été obtenue en faisant varier la température de la source respectivement de 62 K à 450 K. Le jet d'hélium employé est quasi monoénergétique, la dispersion en énergie étant très faible ($\Delta E/E \approx 0.02$), et l'angle entre la source et le détecteur est fixé à $\theta_{SD} = \theta_i + \theta_f = 95.8^\circ$ pour toutes les énergies. L'alignement du cristal de cuivre est réalisé avec une précision inférieure à 0.25°. Ce dernier a été poli mécaniquement, puis introduit dans une cuve où règne un vide intense. Afin de préparer correctement l'échantillon, celui-ci est chauffé à 750 K et sa face (100) est bombardée par des ions d'argon à haute énergie (750 V et $1 \,\mu A/cm^2$). Cette procédure est répétée jusqu'à ce que la spectroscopie Auger ne révèle plus aucune trace de contamination de la surface (contamination inférieure à 0.5%). Cette décontamination est confirmée à l'aide de la diffusion élastique et inélastique de l'hélium. La surface est en effet considérée comme étant "propre" lorsque la distribution angulaire en intensité de diffusion de l'hélium ne présente qu'un seul pic intense; le spéculaire. L'échantillon est ensuite exposé au monoxyde de carbone dans une chambre à faible pression (10^{-8} mbar) et à 120 K. Le taux de recouvrement τ des molécules CO est de 0.028. Afin de réduire les processus de diffusion inélastique, la surface est maintenue à une température $T_s = 50$ K. Celle-ci est contrôlée à l'aide d'un thermocouple Ni - CrNi attaché sur le coté du cristal. Sur la figure 2.8 est reportée la courbe expérimentale obtenue pour une énergie d'incidence de 30.1 meV. On peut y distinguer quatre oscillations de chaque coté du pic spéculaire.

Pour interpréter les différents pics observés sur les courbes expérimentales, le modèle d'hémisphère dur a de nouveau été invoqué par Toennies *et al.* [2, 15, 16] sans doute en raison de sa simplicité. Néanmoins, le modèle de mur dur n'est pas satisfaisant car il néglige tout effet d'interférence ou de contamination provenant de la diffusion de He dans la zone attractive de l'interaction avec le défaut de surface [8, 17]. De plus, afin de retrouver les



FIG. 2.8 – Distribution expérimentale obtenue pour une énergie d'incidence $E_i = 30.1$ meV. Celle-ci est enregistrée le long de l'azimut (100) du cuivre (100) pour un taux de recouvrement de CO $\tau = 0.028$, et une température de surface $T_s = 50$ K. L'angle séparant la source du détecteur est fixé à $\theta_{SD} = 95.8^{\circ}$. Ces résultats sont obtenus à partir de la référence [2].

pics expérimentaux, ce modèle exige une forte variation du rayon de l'hémisphère dur en fonction de l'énergie d'incidence [2, 15], ce qui n'est physiquement pas acceptable.

2.3.2 Expériences de diffusion de He par CO/Pt(111)

Plus récemment, le groupe de Toennies a publié de nouvelles mesures de la distribution angulaire de He pour CO/Pt(111) [3]. Celles-ci ont été enregistrées pour une large gamme d'énergies d'incidence comprises entre 5.25 et 62.1 meV, l'angle séparant la source du détecteur étant fixé à $\theta_{SD} = 95.8^{\circ}$.

L'échantillon dans sa préparation est chauffé à 1100 – 1200 K, et sa face (111) est bombardée par des ions d'argon à haute énergie (900 eV). Cette procédure est répétée jusqu'à ce que la spectroscopie Auger ne révèle plus aucune trace de contamination de la surface (contamination Θ inférieure à 0.01). Cette décontamination est confirmée à l'aide de la diffusion élastique et inélastique de l'hélium. La surface est maintenue à une température $T_s = 50$ K, et le taux de recouvrement τ des molécules CO est de 0.03.

Du fait de la légèreté des atomes d'hélium, les processus inélastiques avec la surface se font surtout dans un régime à un seul phonon¹. En conséquence, les contributions élas-

¹*Remarque* : 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 Distorded Wave Born Approximation), mais il existe aussi des méthodes exactes. La diffusion inélastique de l'hélium est très utilisée pour déterminer les courbes de dispersion des phonons $\omega(\vec{Q})$ correspondants aux modes localisés de surface (tels que les modes Rayleigh). En effet, les transitions à un phonon de ces modes se manifestent



FIG. 2.9 – Figure tirée de la référence [3], page 10539. Il s'agit d'une série de 21 spectres de temps de vol mesurés pour un taux de recouvrement $\tau \approx 0.03 \text{ CO/Pt}(111)$, et pour des angles d'incidence compris entre $\theta_i = 51.4^{\circ}$ et $\theta_i = 61.4^{\circ}$. L'énergie d'incidence est $E_i = 62.1$ meV, et les mesures s'effectuent le long de l'azimut $\langle 11\bar{2} \rangle$ de Pt(111). La température de la surface est $T_s = 50$ K. L'intensité du pic élastique décroît rapidement à partir du spéculaire $\theta_i = 47.9^{\circ}$ (non présent sur le graphique), et montre plusieurs oscillations repérées par les flèches. Le pic repéré par une étoile ($\theta_i = 58.4^{\circ}$) est un pic de diffraction de Bragg.

tiques et inélastiques peuvent être clairement séparées dans les expériences de temps de vol. Contrairement aux expériences précédentes [1, 2] dans lesquelles les distributions élastiques étaient approximées par les distributions en intensité totale, les mesures de temps de vol ont été utilisées ici afin d'extraire seulement la diffusion élastique. La contribution élastique des expériences de temps de vol a donc été séparée de la composante inélastique, ce qui a permis d'obtenir des distributions angulaires mieux résolues.

Sur la figure 2.9 est représentée une sélection de 21 spectres de temps de vol parmi 185, mesurés le long de l'azimut $\langle 11\overline{2} \rangle$ de Pt(111), pour une énergie d'incidence $E_i = 62.1$ meV, et pour une température de surface $T_s = 50$ K.

Chaque spectre correspond à un temps de mesure de 2 minutes, ceux-ci sont séparés par un pas angulaire de 0.5° , et ont plusieurs propriétés communes :

- 1 pic élastique intense (noté E), à un temps de vol de $1150 \, \mu s$.

- 1 pic inélastique de faible intensité (noté T) induit par la molécule CO, à un temps de vol de 1190 μs . Celui-ci correspond à un mode de vibration de la molécule CO parallèlement à la surface avec une énergie $\hbar \omega = 5.94$ meV.

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 - 30 meV) ont pu ainsi être déterminées pour une grande variété de surfaces. La diffusion inélastique de l'hélium s'avère être une technique idéale pour ce type d'étude.



FIG. 2.10 – Distribution expérimentale obtenue pour une énergie d'incidence $E_i = 62.1$ meV. Celle-ci est enregistrée le long de l'azimut $\langle 11\bar{2} \rangle$ du platine (111) pour un taux de recouvrement de CO $\tau = 0.03$, et une température de surface $T_s = 50$ K. L'angle séparant la source du détecteur est fixé à $\theta_{SD} = 95.8^{\circ}$. Ces résultats sont obtenus à partir de la référence [3].

En plus de ces propriétés, certains spectres (51.4°, 51.9° et 52.4°) présentent un pic inélastique supplémentaire induit par le substrat Pt(111). Celui-ci est noté RW pour "Rayleigh Wave". L'ensemble de ces résultats montre que le signal HAS total (utilisé en 1987 pour CO/Pt(111) [1] et en 1996 pour CO/Cu(100) [2]) est une bonne approximation au signal élastique. Sur la figure 2.10 est reportée la courbe expérimentale de diffusion élastique obtenue pour une énergie d'incidence de 62.1 meV. On peut y distinguer plusieurs oscillations, ainsi que deux pics de diffraction de Bragg, de chaque coté du pic spéculaire. Pour interpréter les différents pics observés sur les courbes expérimentales, un potentiel He-CO basé sur les travaux de Thomas, Kraemer et Diercksen [18] (voir paragraphe 5.3.2), associé à un calcul "close coupling" basé sur le concept de surface-miroir (voir paragraphe 1.2.1.2), a été employé par Toennies *et al.* [3]. Néanmoins, ce potentiel, relativement ancien (1980) n'est pas aussi précis que le potentiel plus récent de Heijmen *et al.* (1997) [19], que nous avons pu utiliser dans nos calculs dépendants et indépendants du temps (voir chapitre 6).

2.4 Conclusion

En 1987, Lahee et collaborateurs [1] ont publié les premières mesures de distribution angulaire de l'intensité de diffusion de He par des défauts ponctuels de surface, ceuxci étant générés par des molécules CO isolément adsorbées sur la face Pt(111). Ils ont interprété les résultats à l'aide du modèle purement diffractif d'un hémisphère dur, posé sur une surface plate [1]. En 1996, des expériences sur l'adsorption de molécules CO sur une face Cu(100) ont donné des distributions angulaires mieux résolues [2]. Le modèle d'hémisphère dur a de nouveau été invoqué, sans doute en raison de sa simplicité, afin d'interpréter les oscillations des courbes expérimentales [2, 15]. Néanmoins, le modèle de mur dur n'est pas satisfaisant car il néglige tout effet d'interférence ou de contamination provenant de la diffusion de He dans la zone attractive de l'interaction avec le défaut de surface [8, 17]. De plus, afin de retrouver les pics expérimentaux, ce modèle exige une forte variation du rayon de l'hémisphère dur en fonction de l'énergie d'incidence [2, 15], ce qui n'est physiquement pas acceptable.

Les progrès expérimentaux ont stimulé les études théoriques. Dans les deux prochains chapitres, nous développerons les formalismes quantiques adaptés à la diffusion de l'hélium à faible énergie. 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 usuelle de mur dur. À partir d'un potentiel donné, il est possible de simuler de manière exacte la diffusion de l'hélium par une surface rigide, bien ordonnée ou comportant des défauts. 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.

Chapitre 3

Théorie quantique de la diffusion; l'approche indépendante du temps

Sommaire

3.1 Les	diverses approximations 52	2
3.1.1	Approximation de Born-Oppenheimer	3
3.1.2	Approximation adiabatique	4
3.1.3	Approximation d'une surface rigide	5
3.2 App	roche des états couplés 50	6
3.2.1	Collisions atome-défaut ponctuel de surface	7
3.2.2	Collisions atome-molécule	3
3.2.3	Collisions atome-adsorbat	1
3.3 Con	clusion $\ldots \ldots .$	5

Afin de caractériser les premières distributions en intensité de diffusion de l'hélium sur CO/Pt(111) mesurées par Lahee et al. en 1987 [1], plusieurs approches théoriques ont été employées. Le modèle du mur dur, associé à des méthodes de calculs semi-classiques, a été l'un des premiers à avoir été utilisé, sans doute en raison de sa simplicité [1]. Yinnon, Kosloff et Gerber ont été les premiers en 1988, à proposer une étude basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour interpréter la diffusion de He sur CO/Pt(111) [4]. Dans leurs calculs, ils ont utilisé le potentiel de Jónsson *et al.* [20] pour représenter l'interaction He-CO, ainsi qu'un potentiel de Morse pour l'interaction He-Pt(111). Pour des raisons de coût numérique, les calculs de paquet d'ondes ont été limités à deux dimensions. Grâce à des calculs de trajectoires classiques complémentaires, leur étude a révélé plusieurs effets importants [4] (voir paragraphe 1.2.1.2). En 1994, Carré et Lemoine ont entrepris la première étude quantique à trois dimensions de la diffusion, pour un potentiel d'interaction réaliste [10, 17]. Leur but n'était pas d'effectuer une comparaison directe avec les résultats expérimentaux de Lahee *et al.*, car, pour limiter le coût numérique de la simulation, ils ont choisi une incidence normale à la surface. Depuis, les méthodes numériques ont été fortement améliorées, en particulier pour les approches dépendantes du temps. Dans cette thèse, les deux formes de l'équation de Schrödinger, dépendante et indépendante du temps, sont utilisées afin d'effectuer une comparaison fine avec les expériences récentes de Toennies et al. sur le cuivre [2] et le platine [3].

L'approche indépendante du temps est la méthode dite des états couplés ("close coupling" en anglais). L'équation de Schrödinger peut être reformulée en un système de Néquations couplées, où N est le nombre de fonctions de base. Ce nombre est théoriquement infini. En pratique, on effectue une troncature finie de manière à assurer la convergence des résultats, sans allonger les temps de calcul de manière prohibitive.

La seconde méthode de résolution qui sera exposée au prochain chapitre, est la technique dite de paquet d'ondes. Elle consiste à propager au cours du temps un paquet d'ondes, de forme gaussienne, construit comme une superposition d'ondes planes. Le calcul de la fonction d'onde de la particule à l'instant t, $\Psi(\vec{R}, t_0)$, s'effectue au moyen de transformées de Fourier rapides, qui accélèrent les calculs numériques. Cette technique ne fait pas nécessairement référence à la périodicité de la surface et elle est utilisée en particulier pour étudier les collisions sur les surfaces présentant des défauts [4, 17].

Bien que les techniques de résolution de l'équation de Schrödinger soient de plus en plus performantes, il reste nécessaire d'effectuer des approximations afin de pouvoir la résoudre. En effet, le nombre de degrés de liberté du système étant souvent très important, la séparation des mouvements nucléaires et électroniques s'avère indispensable. Cette approximation, appelée "approximation de Born-Oppenheimer", sera présentée ci-dessous.

3.1 Les diverses approximations

Pour une molécule ou un atome interagissant avec une surface, l'équation de Schrödinger dépendante du temps s'écrit :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Theta(\overrightarrow{Q},\overrightarrow{q},t) = \hat{H}\Theta(\overrightarrow{Q},\overrightarrow{q},t)$$
(3.1)

où $\Theta(\overrightarrow{Q}, \overrightarrow{q}, t)$ est la fonction d'onde totale du système¹, \overrightarrow{q} et \overrightarrow{Q} désignant respectivement l'ensemble des coordonnées des électrons et des noyaux. \widehat{H} est le hamiltonien du système, incluant les opérateurs d'énergie cinétique et potentielle, agissant sur les coordonnées \overrightarrow{q} et \overrightarrow{Q} .

En l'absence de perturbation externe, un champ électromagnétique par exemple, \hat{H} ne dépend pas du temps. Chaque fonction propre de \hat{H} , $\Omega(\vec{Q}, \vec{q}, t)$ associée à l'énergie totale E_T , est alors séparable en un produit de deux facteurs :

$$\Omega(\overrightarrow{Q}, \overrightarrow{q}, t) = \Theta(\overrightarrow{Q}, \overrightarrow{q}; E_T) \exp\left(-i\frac{E_T}{\hbar}t\right)$$
(3.2)

Le premier facteur, indépendant du temps, représente l'état stationnaire du système d'énergie E_T . Le deuxième, dépendant du temps, permet de décrire l'évolution temporelle du système en modifiant la phase de la fonction d'onde stationnaire.

La fonction d'onde $\Theta(\vec{Q}, \vec{q}; E_T)$ est solution de l'équation de Schrödinger stationnaire :

$$\hat{H}\Theta(\overrightarrow{Q}, \overrightarrow{q}; E_T) = E_T\Theta(\overrightarrow{Q}, \overrightarrow{q}; E_T)$$
(3.3)

¹*Remarque* : Le principe de superposition permet d'affirmer que le système peut être décrit par un paquet d'ondes, $\Theta(\vec{Q}, \vec{q}, t)$, qui résulte de la superposition des fonctions propres, $\Omega(\vec{Q}, \vec{q}, t)$, de l'équation de Schrödinger dépendante du temps.

Le système étudié est complètement déterminé par les solutions de cette équation. Dans cette première partie, nous allons décrire les problèmes associés à la résolution de cette équation, ainsi que les différentes approximations employées.

3.1.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de traiter les mouvements électronique et nucléaire séparément. Elle repose sur le fait que la masse d'un électron est beaucoup plus petite que la masse d'un noyau ($m_{proton}/m_e \approx 1836$), alors que les forces agissant sur ces particules sont du même ordre de grandeur. Il s'ensuit que le mouvement nucléaire est beaucoup plus lent que le mouvement électronique. On peut donc considérer que les électrons s'adaptent instantanément, adiabatiquement, au mouvement des noyaux, ce qui nous permet de traiter le mouvement électronique pour une configuration fixe des noyaux. Aussi, on écrit le hamiltonien de l'équation précédente sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{Q}) + \hat{H}_{el}(\vec{Q}, \vec{q})$$
(3.4)

où $\hat{T}_n(\vec{Q})$ est l'opérateur d'énergie cinétique régissant le mouvement de l'ensemble des N noyaux et $\hat{H}_{el}(\vec{Q}, \vec{q})$ est l'opérateur hamiltonien électronique qui rassemble toutes les contributions électroniques ainsi que les termes d'interaction noyau-noyau à l'énergie totale du système. Le hamiltonien électronique s'écrit comme suit :

$$\hat{H}_{el}(\overrightarrow{Q}, \overrightarrow{q}) = \hat{T}_{e}(\overrightarrow{q}) + \hat{W}_{e-e}(\overrightarrow{q}) + \hat{W}_{n-e}(\overrightarrow{Q}, \overrightarrow{q}) + \hat{W}_{n-n}(\overrightarrow{Q})$$
(3.5)

où $\hat{T}_e(\overrightarrow{q})$ représente l'opérateur d'énergie cinétique des M électrons, $\hat{W}_{e-e}(\overrightarrow{q})$ le potentiel d'interaction entre les M électrons, $\hat{W}_{n-e}(\overrightarrow{Q}, \overrightarrow{q})$ le potentiel d'interaction entre les Nnoyaux et les M électrons, et $\hat{W}_{n-n}(\overrightarrow{Q})$ l'interaction entre les N noyaux.

Une description complète du système moléculaire nécessite donc le traitement de M électrons et N noyaux en interaction. On comprend alors aisément que pour la plupart des systèmes la résolution analytique de l'équation 3.3 est impossible. On est donc amené à introduire un certain nombre d'approximations qui vont nous permettre de résoudre numériquement cette équation.

On associe à chaque état électronique j du système une fonction d'onde électronique $\Phi_j^{el}(\vec{Q}; \vec{q})$. Cette fonction d'onde, qui ne dépend plus que paramétriquement des coordonnées nucléaires, est fonction propre de $\hat{H}_{el}(\vec{Q}, \vec{q})$:

$$\hat{H}_{el}(\overrightarrow{Q}, \overrightarrow{q}) \Phi_j^{el}(\overrightarrow{Q}; \overrightarrow{q}) = V_j(\overrightarrow{Q}) \Phi_j^{el}(\overrightarrow{Q}; \overrightarrow{q})$$
(3.6)

et $V_j(\vec{Q})$ représente l'énergie associée à l'état électronique j pour la configuration \vec{Q} . L'ensemble des fonctions d'onde électroniques $\left\{ \Phi_j^{el}(\vec{Q}; \vec{q}) \right\}$ forme une base complète, que l'on peut choisir orthonormée, appelée "base adiabatique".

On prendra soin de noter que, à cause de la dépendance de $\hat{W}_{n-e}(\vec{Q}, \vec{q})$ et $\hat{W}_{n-n}(\vec{Q})$ sur \vec{Q} , le hamiltonien électronique $\hat{H}_{el}(\vec{Q}, \vec{q})$ dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires. Il ne commute donc pas avec l'opérateur $\hat{T}_n(\vec{Q})$, et comme ces deux opérateurs apparaissent dans le hamiltonien total \hat{H} , les mouvements électroniques et nucléaires ne sont pas séparables, c'est-à-dire que, rigoureusement, on ne peut pas écrire la fonction d'onde totale $\Theta(\vec{Q}, \vec{q})$ sous la forme d'un produit de deux fonctions d'onde séparées, l'une pour les noyaux, l'autre pour les électrons. L'approximation de Born-Oppenheimer propose cependant une telle forme de produit pour la fonction d'onde totale. Dans cette approximation, la fonction d'onde stationnaire $\Theta(\vec{Q}, \vec{q})$ peut ainsi être représentée par un développement sur la base adiabatique :

$$\Theta(\overrightarrow{Q}, \overrightarrow{q}) = \sum_{j} \Phi_{j}^{el}(\overrightarrow{Q}; \overrightarrow{q}) \Psi_{j}(\overrightarrow{Q})$$
(3.7)

où les coefficients $\Psi_j(\vec{Q})$ du développement sont les fonctions d'onde nucléaires. Bien que le hamiltonien électronique soit diagonal dans la base adiabatique, le hamiltonien total \hat{H} reste non séparable par rapport aux mouvements électronique et nucléaire (les distributions électroniques influencent le mouvement des noyaux). En effet, l'équation de Schrödinger 3.3 se développe sous la forme :

$$\left(\hat{T}_n(\overrightarrow{Q}) + \hat{H}_{el}(\overrightarrow{Q}, \overrightarrow{q})\right) \sum_j \Phi_j^{el}(\overrightarrow{Q}; \overrightarrow{q}) \Psi_j(\overrightarrow{Q}) = E_T \sum_j \Phi_j^{el}(\overrightarrow{Q}; \overrightarrow{q}) \Psi_j(\overrightarrow{Q})$$
(3.8)

En multipliant à gauche par $\Phi_k^{el*}(\overrightarrow{Q}; \overrightarrow{q})$, en intégrant sur les coordonnées électroniques, et en exprimant $\hat{T}_n(\overrightarrow{Q})$ selon :

$$\hat{T}_{n}(\vec{Q}) = -\frac{\hbar^{2}}{2} \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{M_{i}} \nabla_{Q_{i}}^{2}$$
(3.9)

on obtient un système d'équations couplées :

$$\hat{T}_{n}\Psi_{k} + \hat{V}_{k}\Psi_{k} - \frac{\hbar^{2}}{2}\sum_{i=1}^{3N}\frac{1}{M_{i}}\sum_{j}\left[\Psi_{j}\left\langle\Phi_{k}^{el}\right|\nabla_{Q_{i}}^{2}\left|\Phi_{j}^{el}\right\rangle + 2\left\langle\Phi_{k}^{el}\right|\nabla_{Q_{i}}\left|\Phi_{j}^{el}\right\rangle\nabla_{Q_{i}}\Psi_{j}\right] = E_{T}\Psi_{k}$$
(3.10)

Le hamiltonien total n'est pas diagonal dans la représentation adiabatique. Les états électroniques sont couplés par l'intermédiaire de l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire \hat{T}_n , et donnent ainsi naissance aux termes de couplage dynamique :

 \hat{T}_n , et donnent ainsi naissance aux termes de couplage dynamique : $\langle \Phi_k^{el} | \nabla_{Q_i} | \Phi_j^{el} \rangle$ et $\langle \Phi_k^{el} | \nabla_{Q_i}^2 | \Phi_j^{el} \rangle$. Ces éléments sont également appelés termes de couplage non-adiabatique. La présence de ceux-ci rend l'équation de Schrödinger extrêmement difficile à résoudre de manière exacte. En effet, l'évaluation des termes de couplage (calcul des dérivées première et seconde des $\Phi_j^{el}(\vec{Q}; \vec{q})$ par rapport à toutes les coordonnées nucléaires) est un travail généralement très coûteux en temps de calcul, et leur présence suppose que la dynamique des noyaux soit décrite simultanément sur plusieurs états électroniques couplés. Un tel type de calcul ne peut être réalisé que pour des systèmes dont le nombre de particules est relativement restreint.

3.1.2 Approximation adiabatique

L'approximation adiabatique consiste à négliger les termes de couplages entre états électroniques (termes non-adiabatiques). Elle peut être justifiée par le fait que les électrons s'adaptent de manière adiabatique au mouvement des noyaux, ce qui revient à supposer que les distributions électroniques $\Phi_j^{el}(\vec{Q}; \vec{q})$ décrivent le même état électronique quel que soit \vec{Q} , ou encore que leur amplitude varie peu avec \vec{Q} . On peut donc négliger les dérivées de $\Phi_j^{el}(\overrightarrow{Q}; \overrightarrow{q})$ par rapport à \overrightarrow{Q} , et donc tous les termes de couplages, diagonaux et non-diagonaux, dans l'équation 3.10. On définit ainsi l'équation de Schrödinger nucléaire régissant le mouvement des noyaux :

$$\left(\hat{T}_n(\vec{Q}) + \hat{V}_k(\vec{Q})\right)\Psi_k(\vec{Q}) = E\Psi_k(\vec{Q})$$
(3.11)

où E représente une valeur approchée de l'énergie totale E_T dans le cadre des approximations précédentes.

On remarque que la valeur propre du hamiltonien électronique s'interprète comme l'énergie potentielle du mouvement nucléaire. Les noyaux se meuvent dans le potentiel $V_k(\vec{Q})$ créé par les électrons et les noyaux. En négligeant les couplages entre états électroniques, on a éliminé toute possibilité de transition non-radiative entre ceux-ci. La dynamique des noyaux dans un potentiel électronique donné n'est alors plus affectée par la dynamique des noyaux dans les autres potentiels.

Dans le cadre de l'approximation adiabatique, on détermine les solutions $V_j(\vec{Q})$ de l'équation de Schrödinger électronique 3.6, pour chaque état électronique j et pour chaque configuration des noyaux \vec{Q} à prendre en compte. La résolution de cette équation est du ressort de la chimie quantique. Les méthodes de calcul les plus exactes sont dites *ab initio*, car elles ne nécessitent pas l'introduction de données expérimentales (si ce n'est la masse des atomes et la charge de l'électron). En calculant $V_j(\vec{Q})$ pour un ensemble de configurations nucléaires, on obtient ce que l'on appelle une surface d'énergie potentielle (Potential Energy Surface ou PES en anglais). Dans la plupart des cas, on ne retiendra qu'une seule surface d'énergie potentielle, celle de plus basse énergie $V_{j=0}(\vec{Q})$, que l'on notera $V(\vec{Q})$. Une description détaillée des méthodes permettant de résoudre l'équation de Schrödinger électronique ne rentre pas dans le cadre de ce mémoire, qui porte sur la dynamique des noyaux, celle-ci prenant place sur la surface d'énergie potentielle $V(\vec{Q})$. L'équation de Schrödinger nucléaire sera dorénavant notée :

$$\left(\hat{T}_n(\vec{Q}) + \hat{V}(\vec{Q})\right)\Psi(\vec{Q}) = E\Psi(\vec{Q})$$
(3.12)

Actuellement, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est sans doute la méthode de choix, combinant une assez bonne précision et une relative efficacité, pour caractériser $V(\vec{Q})$ en vue d'un calcul de dynamique collisionnelle molécule-surface. Souvent, ces calculs DFT font appel à deux ingrédients importants, l'approximation du gradient généralisé (GGA), et l'utilisation d'un modèle périodique, bidimensionnel (représentation en dalle), ou tridimensionnel, permettant de décrire le système adsorbat-substrat. La détermination des surfaces d'énergie potentielle pour He-CO/Cu(100), He-CO/Pt(111) et H_2 + Cu(111), sera présentée dans les chapitres 5 et 8.

3.1.3 Approximation d'une surface rigide

Pour résoudre l'équation 3.12 en mécanique quantique, une approximation supplémentaire doit être faite, car les degrés de liberté \vec{Q} représentent aussi les vibrations des atomes de surface. Dans le cadre de cette approximation, on fige les atomes de la surface dans leurs positions d'équilibre, ce qui revient aussi à négliger le couplage avec les phonons. Grâce à cette approximation, on peut alors résoudre exactement le problème de la dynamique du centre de masse de la particule diffusée par la surface. Dans l'étude de la diffusion de l'hélium par CO/Cu(100) ou CO/Pt(111), on réduit ainsi le nombre de degrés



FIG. 3.1 – Système de coordonnées envisagé pour la dissociation d'une molécule H_2 par une surface. $\vec{R} = \{x, y, Z\}$ désigne la position du centre de masse de la molécule d'hydrogène par rapport à la surface. La distance de séparation r entre les deux atomes, ainsi que les angles polaire θ , et azimutal ϕ , sont indiqués en plus des coordonnées cartésiennes de chaque atome A et B.

de liberté à trois. Le vecteur position \overrightarrow{Q} sera alors simplement noté $\overrightarrow{R} = \{x, y, z\}$ pour décrire la position du centre de masse de la particule incidente, par rapport à la surface, en coordonnées cartésiennes. Pour les collisions réactives de H_2 avec la face (111) du cuivre, le nombre de degrés de liberté est de six, avec $\overrightarrow{Q} = \{\overrightarrow{R}, \overrightarrow{r}\}$, où $\overrightarrow{r} = \{r, \theta, \phi\}$ est le vecteur représentant les coordonnées internes de la molécule en coordonnées sphériques. Le hamiltonien décrivant le mouvement de la molécule peut s'écrire :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\overrightarrow{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\overrightarrow{r}}^2 + \hat{V}(\overrightarrow{R}, \overrightarrow{r})$$
(3.13)

où M est la masse de la molécule, μ sa masse réduite ($\mu = \frac{m_H^2}{2m_H}$, avec m_H la masse d'un atome H), et $\hat{V}(\vec{R}, \vec{r})$ l'opérateur d'énergie potentielle. La figure 3.1 représente schématiquement les six degrés de liberté de la molécule d'hydrogène par rapport à la surface de cuivre, où r est la distance entre les deux atomes, θ est l'angle polaire, et ϕ l'angle azimutal.

3.2 Approche des états couplés

La dynamique des noyaux peut être caractérisée par différentes approches : statistique, classique, semi-classique et quantique. Dans le cadre de cette thèse, seule l'approche quantique a été retenue. L'évolution d'un système moléculaire étant régie par les lois de la mécanique quantique, la description la plus précise de la dynamique des noyaux est celle donnée par les méthodes quantiques, parmi lesquelles on peut distinguer deux types d'approches, dépendante et indépendante du temps. L'approche indépendante du temps consiste à résoudre l'équation aux valeurs propres de Schrödinger nucléaire :

$$\hat{H}\Psi(\vec{R};E) = E\Psi(\vec{R};E) \tag{3.14}$$

où $\Psi(\vec{R}; E)$ représente la fonction d'onde stationnaire du système pour l'énergie E et pour l'ensemble des coordonnées nucléaires, que l'on note \vec{R} . Il existe un très grand nombre de méthodes permettant de résoudre l'équation 3.14. Dans le cas d'un système lié, la méthode la plus directe est la méthode variationnelle. Elle consiste à développer $\Psi(\vec{R}; E)$ sur une base dite spectrale, de N fonctions (généralement fonctions propres d'un hamiltonien d'ordre zéro) et à diagonaliser le hamiltonien dans cette base pour en obtenir les valeurs propres et fonctions propres. Pour l'étude de la dynamique de la diffusion d'une particule avec ou sans réaction, l'approche variationnelle est celle dite des états couplés. La fonction d'onde $\Psi(\vec{R}; E)$ est développée sur une base finie de N fonctions propres d'un hamiltonien associé aux fragments isolés A+B pour une collision atome-atome ou AB+Cpour une collision molécule-atome. On obtient un système d'équations couplées que l'on résout pour chaque énergie E, en imposant aux coefficients du développement de satisfaire les conditions aux limites. Asymptotiquement, la projection sur les états stationnaires permet d'extraire les éléments de la matrice de diffusion $\mathbf{S}(E)$. L'effort de calcul associé à l'approche des états couplés est proportionnel à N^3 , ce qui la rend difficilement applicable dans le cas de gros systèmes, et ce d'autant plus si ces systèmes possèdent des puits profonds d'énergie potentielle. D'autres sources de difficultés concernent le traitement de continuums d'états finals, et bien sûr le fait que les calculs doivent être répétés pour chacune des énergies souhaitées. L'approche des états couplés est présentée ci-dessous pour la diffusion d'atomes par une surface. Elle sera ensuite détaillée pour une collision atomemolécule en phase gazeuse, ce qui nous servira de support pour un traitement simplifié de la diffusion d'un atome par un adsorbat moléculaire posé sur une surface miroir, en 3.2.3.

3.2.1 Collisions atome-défaut ponctuel de surface

3.2.1.1 Base de Fourier

Supposons dans un premier temps que l'on traite un système unidimensionnel dont la variable d'espace est x. On choisit de développer la fonction d'onde nucléaire $\Psi(x)$ dans la base asymptotique, c'est-à-dire celle des fonctions propres $\{\Phi_m(x)\}_N$ de l'opérateur laplacien $\Delta_x = \frac{\partial^2}{\partial x^2}$. Cette base est dite asymptotique car les $\{\Phi_m(x)\}_N$ sont aussi fonctions propres de \hat{H} lorsque l'énergie potentielle V(x) devient négligeable. Les fonctions propres $\{\Phi_m(x)\}_N$ sont orthonormées et sont définies comme suit :

$$\Phi_m(x) = \frac{\exp\left(ih_{x_m}x\right)}{\sqrt{L_x}} \tag{3.15}$$

où L_x est un segment en dehors duquel $\Psi'(x)$ est négligeable. Les valeurs propres associées à ces fonctions valent $-h_{x_m}^2 = -\left(m\frac{2\pi}{L_x}\right)^2$, avec $m = -\frac{N}{2}, ..., \frac{N}{2} - 1$ ou $m = -\frac{N}{2} + 1, ..., \frac{N}{2}$, pour N pair. La discrétisation des valeurs propres s'obtient par l'application des relations d'orthogonalité des ondes planes :

$$\langle \Phi_m | \Phi_{m'} \rangle = \int_0^{L_x} \Phi_m^*(x) \Phi_{m'}(x) dx = \delta_{mm'}$$
 (3.16)

L'énergie cinétique maximale représentée par cette base est obtenue pour $m = -\frac{N}{2}$ ou $\frac{N}{2}$ et vaut :

$$T_{x_{max}} = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{N\pi}{L_x}\right)^2 \tag{3.17}$$

où M est la masse de la particule incidente. Ceci peut être une contrainte dans le cas où l'on souhaite étudier un problème collisionnel pour une énergie d'incidence supérieure à l'énergie maximale représentée selon x. On peut alors augmenter le nombre N de fonctions de base, mais ce choix n'est pas judicieux puisqu'il alourdit inutilement le problème. D'après Kroes et Mowrey [21], il est préférable de centrer les valeurs propres autour du vecteur d'onde initial k_{x_i} en utilisant la base de fonctions propres $\{\langle x|m\rangle\}_N$, telles que :

$$\langle x|m\rangle = \exp\left(ik_{x_i}x\right)\Phi_m(x) \tag{3.18}$$

Les valeurs propres sont alors définies par $-k_{x_m}^2 = -(k_{x_i} + h_{x_m})^2$, et l'énergie cinétique maximale représentée dans cette nouvelle base vaut :

$$T_{x_{max}} \begin{cases} = \frac{\hbar^2}{2M} \left(k_{x_i} + \frac{N\pi}{L_x} \right)^2 & si \quad k_{x_i} \ge 0 \\ = \frac{\hbar^2}{2M} \left(k_{x_i} - \frac{N\pi}{L_x} \right)^2 & si \quad k_{x_i} \le 0 \end{cases}$$
(3.19)

L'énergie cinétique minimale est quant à elle donnée par :

$$T_{x_{min}} \begin{cases} = \frac{\hbar^2}{2M} \left(k_{x_i} - \frac{N\pi}{L_x} \right)^2 & si \quad \frac{N\pi}{L_x} < k_{x_i} \\ \approx 0 & si \quad \frac{N\pi}{L_x} \ge k_{x_i} \end{cases} \text{ pour } k_{x_i} \ge 0 \tag{3.20}$$

$$T_{x_{min}} \begin{cases} = \frac{\hbar^2}{2M} \left(k_{x_i} + \frac{N\pi}{L_x} \right)^2 & si \quad \frac{N\pi}{L_x} < |k_{x_i}| \\ \approx 0 & si \quad \frac{N\pi}{L_x} \ge |k_{x_i}| \end{cases} \quad pour \quad k_{x_i} \le 0 \tag{3.21}$$

3.2.1.2 Obtention des équations couplées

Dans le cadre de l'approximation d'une surface rigide, l'étude de la diffusion d'un atome d'hélium par un adsorbat figé sur un substrat peut se réduire à un problème à trois degrés de liberté. L'équation de Schrödinger nucléaire indépendante du temps 3.14 se met alors sous la forme :

$$\left(\hat{T}(\vec{R}) + \hat{V}(\vec{R})\right)\Psi(\vec{R}; E) = E\Psi(\vec{R}; E)$$
(3.22)

où E est l'énergie de collision égale à $\frac{\hbar^2 k_i^2}{2M}$, avec M la masse de l'atome d'hélium. Cette valeur est aussi égale à $\frac{\hbar^2 k_f^2}{2M}$ puisque l'on néglige les transferts d'énergie avec la surface, la collision étant élastique. k_i et k_f sont respectivement les modules des vecteurs d'onde initial et final, et ils sont égaux ($k_i = k_f = k$). $\hat{T}(\vec{R})$ désigne l'opérateur d'énergie cinétique associé au gaz rare. En coordonnées cartésiennes, $\vec{R} = \{x, y, z\}$ décrit la position de l'hélium par rapport à la surface, et l'opérateur d'énergie cinétique s'écrit :

$$\hat{T}(\vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\vec{R}} = -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\Delta_x + \Delta_y + \Delta_z\right)$$
(3.23)

où Δ_u avec $\{u = x, y, z\}$, sont les opérateurs laplacien associés à chacune des coordonnées. Dans l'approche des états couplés, on choisit de développer la fonction d'onde dans la base des fonctions propres du laplacien pour le mouvement de He dans le plan parallèle à la surface. Le vecteur d'état associé à cette fonction d'onde s'écrit alors :

$$|\Psi(z;E)\rangle = \sum_{m} \sum_{n} \chi_{mn,00}(z;E) |m,n\rangle$$
(3.24)

où l'on considère les coefficients du développement comme des fonctions dépendantes de z, que l'on notera $\{\chi_{mn,00}(z; E)\}_{N_{xy}}$. La base de diffusion $\{\langle x, y | m, n \rangle\}_{N_{xy}}$ se compose d'ondes planes :

$$\langle x, y | m, n \rangle = \langle x, y | (|m\rangle \otimes |n\rangle) = \exp\left(i\left(k_{x_i}x + k_{y_i}y\right)\right)\Phi_m(x)\Phi_n(y) \tag{3.25}$$

où k_{x_i} et k_{y_i} sont les composantes du vecteur d'onde initial dans les directions x et y. On peut remarquer que selon k_x et k_y , l'énergie de la particule qui diffuse est quantifiée. Ceci est une conséquence directe de la périodicité artificielle de la grille de dimension L_x par L_y . Dans un calcul numérique, les dimensions des grilles choisies sont bien plus grandes que les dimensions de la maille élémentaire de la surface cristalline. En effet, la présence d'un défaut de surface, par exemple une molécule CO, vient briser la périodicité de la maille cristalline de dimension a_x par a_y . Les fonctions $\{\langle x, y | m, n \rangle\}_{N_{xy}}$ sont fonctions propres de l'opérateur laplacien $\Delta_{xy} = \Delta_x + \Delta_y = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$, avec les valeurs propres :

$$-\left[\left(k_{x_{i}}+h_{x_{m}}\right)^{2}+\left(k_{y_{i}}+h_{y_{n}}\right)^{2}\right]=-\left(\overrightarrow{K_{i}}+\overrightarrow{H_{mn}}\right)^{2}=-\overrightarrow{K_{mn}}^{2}=-K_{mn}^{2}$$
(3.26)

où les vecteurs $\overrightarrow{H_{mn}}$ correspondent aux vecteurs du réseau réciproque de la maille $L_x L_y$. Ces vecteurs sont analogues aux vecteurs $\overrightarrow{G_{mn}}$ du réseau réciproque associé à la maille élémentaire $a_x a_y$ du cristal.

Bien que ces fonctions de base $\{\langle x, y | m, n \rangle\}_{N_{xy}}$ soient solutions de l'équation de Schrödinger dans la zone asymptotique, nous verrons que seule une combinaison linéaire de ces fonctions est une solution physiquement acceptable dans la zone asymptotique. En effet, en vertu du principe de superposition, toute combinaison linéaire de fonctions propres est également solution de l'équation de Schrödinger dans la zone asymptotique, où le potentiel est négligeable. Néanmoins, cette condition est une condition nécessaire dans la zone d'interaction, puisque les fonctions de base prises individuellement ne sont plus fonctions propres dans cette zone. Après insertion du développement 3.24 dans l'équation 3.22, le calcul des éléments $\langle m, n | (\hat{H} - E\hat{I}) | \Psi(z; E) \rangle = 0$ donne le système d'équations couplées suivant :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2}{dz^2} + \frac{\hbar^2}{2M}K_{mn}^2 - E\right)\chi_{mn,00}(z;E) + \sum_{m'}\sum_{n'}V_{mn,m'n'}(z)\chi_{m'n',00}(z;E) = 0 \quad (3.27)$$

avec

$$V_{mn,m'n'}(z) = \langle m, n | \hat{V} | m', n' \rangle = \int \int \Phi_m^*(x) \Phi_n^*(y) V(x, y, z) \Phi_{m'}(x) \Phi_{n'}(y) dx dy \quad (3.28)$$

où $\overrightarrow{K_{mn}} = \overrightarrow{K_i} + \overrightarrow{H_{mn}}$ est le vecteur d'onde associé à $|m, n\rangle$. L'effort numérique pour résoudre les N_{xy} équations couplées 3.27 est proportionnel à N_{xy}^3 . La résolution de ces équations différentielles couplées peut se faire en trois étapes :

(1) On exprime tout d'abord les équations 3.27 sous la forme matricielle :

$$\left[\mathbf{I}\frac{d^2}{dz^2} + \mathbf{W}(z; E)\right]\mathbf{F}(z; E) = \mathbf{0}$$
(3.29)

où les éléments de la matrice des vecteurs d'onde, $\mathbf{W}(z; E)$, sont donnés par :

$$W_{mn,m'n'}(z;E) = \frac{2M}{\hbar^2} E \delta_{mm'} \delta_{nn'} - K^2_{mn,m'n'} - \frac{2M}{\hbar^2} V_{mn,m'n'}(z)$$
(3.30)

$$et \quad \mathbf{W}(z;E) = \mathbf{k}^2(E) - \mathbf{K}^2 - \frac{2M}{\hbar^2} \mathbf{V}(z)$$
(3.31)

avec $K_{mn,m'n'}^2 = K_{mn}^2 \delta_{mm'} \delta_{nn'}$. La matrice $\mathbf{F}(z; E)$ est une matrice carrée de dimension N_{xy}^2 , contenant les éléments $\{\chi_{mn,m'n'}(z; E)\}_{N_{xy}^2}$. Chacune des N_{xy} colonnes est une solution linéairement indépendante du problème, correspondante à l'un des N_{xy} états initiaux $\overrightarrow{K_i} + \overrightarrow{H_{m'n'}}$.

Remarque : Une fois la matrice $\mathbf{F}(z; E)$ obtenue, on ne retiendra que la solution pour l'état initial $\overrightarrow{K_i}$, c'est-à-dire pour $\overrightarrow{H_{m'n'}} = \overrightarrow{H_{00}} = \overrightarrow{0}$.

La diagonalisation de la matrice des vecteurs d'onde $\mathbf{W}(z; E)$, nous donne la matrice diagonale des vecteurs d'onde adiabatiques $\mathbf{k}^2(z; E)$:

$$\mathbf{k}^{2}(z; E) = \mathbf{T}^{-1}(z)\mathbf{W}(z; E)\mathbf{T}(z)$$
(3.32)

où $\mathbf{k}^2(z; E)$ représente $\mathbf{W}(z; E)$ dans la nouvelle base, et où $\mathbf{T}(z)$ est la matrice de passage de la nouvelle vers l'ancienne base. La matrice de passage $\mathbf{T}(z)$ contient l'ensemble des vecteurs propres ordonnés en colonnes. Les vecteurs propres définissent les états adiabatiques locaux, qui sont les transformations des états de diffusion $\{|m,n\rangle\}_{N_{xy}}$, utilisés pour développer le vecteur d'état associé à la fonction d'onde. La matrice diagonale des énergies adiabatiques est définie par :

$$\mathbf{e}(z; E) = \mathbf{T}^{-1}(z)\mathbf{V}(z; E)\mathbf{T}(z)$$
(3.33)

Ainsi, après diagonalisation, l'expression 3.29 devient :

$$\left[\mathbf{I}\frac{d^2}{dz^2} + \mathbf{k}^2(z; E)\right]\mathbf{f}(z; E) = \mathbf{0} \quad avec \quad \mathbf{f}(z; E) = \mathbf{T}^{-1}(z)\mathbf{F}(z; E)$$
(3.34)

Néanmoins, il n'est dans la pratique pas possible de diagonaliser analytiquement la matrice $\mathbf{W}(z; E)$ en une seule opération quel que soit z, mais il est possible de le faire sur des intervalles réguliers.

(2) On peut obtenir numériquement la matrice des solutions, $\mathbf{F}(z; E)$, en propageant celleci. Cette propagation commence à partir d'une valeur $z = z_{min}$, choisie à l'intérieur du point tournant classique le plus profond. En $z = z_{min}$, c'est-à-dire à l'intérieur du mur répulsif, la fonction d'onde doit être nulle : $\Psi(z = z_{min}) = 0$. La résolution de ces équations peut se faire par exemple à l'aide d'un algorithme "potential following" originellement développé par Gordon [22, 23]. Dans une méthode "potential following", le domaine d'intégration est tout d'abord partitionné en une série d'intervalles, le $n^{\text{ème}}$ intervalle étant défini de $z = z_n$ à $z = z_{n+1}$. On peut alors construire une matrice de transformation, \mathbf{T}_n , choisie afin de diagonaliser $\mathbf{W}(z; E)$ au centre de l'intervalle $z = z_{n+1/2}$. Si nous supposons que $\mathbf{W}(z; E)$ est réelle et symétrique, comme c'est souvent le cas, alors \mathbf{T}_n est orthogonale et nous avons :

$$\mathbf{T}_{n}^{T}\mathbf{W}(z_{n+1/2}; E)\mathbf{T}_{n} = \mathbf{k}_{n}^{2}(E)$$
(3.35)

où $\mathbf{k}_n^2(E)$ est une matrice diagonale. Puisque \mathbf{T}_n ne dépend pas de z à l'intérieur de l'intervalle, la matrice des solutions et sa dérivée sont transformées dans la "base adiabatique locale" selon :

$$\mathbf{F}_n(z; E) = \mathbf{T}_n^T \mathbf{F}(z; E) \tag{3.36}$$

$$\mathbf{F}'_{n}(z;E) = \mathbf{T}^{T}_{n}\mathbf{F}'(z;E)$$
(3.37)

Un propagateur pour le n^{eme} intervalle peut être défini comme un bloc de matrices qui connecte la matrice des solutions, $\mathbf{F}_n(z; E)$, et sa dérivée, $\mathbf{F}'_n(z; E)$, aux points limites de l'intervalle, z_n et z_{n+1} . Le propagateur standard, bien connu dans la théorie des équations différentielles, est la matrice de *Cauchy*, \mathbf{C} , ce qui nous donne :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{F}_n(z_{n+1}; E) \\ \mathbf{F}'_n(z_{n+1}; E) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{C}_1^{(n)} & \mathbf{C}_2^{(n)} \\ \mathbf{C}_3^{(n)} & \mathbf{C}_4^{(n)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{F}_n(z_n; E) \\ \mathbf{F}'_n(z_n; E) \end{bmatrix}$$
(3.38)

où $\mathbf{C}_{1}^{(n)}$ à $\mathbf{C}_{4}^{(n)}$ sont des matrices carrées dont l'ordre est égal au nombre de canaux N_{xy} . Celles-ci correspondent respectivement aux matrices \mathbf{A}_{n} , \mathbf{B}_{n} , \mathbf{C}_{n} , et \mathbf{D}_{n} définies dans la référence [24]. Pour les méthodes "potential-following" le potentiel est approximé alors que les solutions (pour ce potentiel approximé) sont exactes. Le passage de la base adiabatique locale associée à l'intervalle n à celle associée à l'intervalle n + 1, se fait au moyen de la transformation ci-dessous :

$$\mathbf{F}_{n+1}(z_{n+1}; E) = \mathbf{T}_{n+1}^T \mathbf{F}(z_{n+1}; E)$$
(3.39)

$$= \mathbf{T}_{n+1}^T \mathbf{T}_n \mathbf{F}_n(z_{n+1}; E) \tag{3.40}$$

(3) Une fois la matrice des solutions $\mathbf{F}(z; E)$ obtenue, on peut se ramener aux fonctions $\{\chi_{mn,m'n'}(z; E)\}_{N_{xy}^2}$, et ainsi construire la fonction d'onde nucléaire pour l'état initial souhaité (m' = n' = 0), à partir de la relation 3.24. Il reste maintenant à analyser cette fonction d'onde afin d'en extraire les probabilités de diffusion dans chaque direction de l'espace.

3.2.1.3 Analyse asymptotique

Lorsque la distance z est suffisamment grande pour que le potentiel d'interaction soit négligeable, c'est-à-dire dans la zone asymptotique (en $z = z_{\infty}$), le vecteur d'état associé à la fonction d'onde se met sous la forme :

$$|\Psi(z;E)\rangle_{z=z_{\infty}} = \exp\left(-i|k_{z_{i}}|z_{\infty}\right)|0,0\rangle$$
$$-\sum_{m}\sum_{n}\sqrt{\frac{|k_{z_{i}}|}{k_{z_{f}}}}S_{mn\leftarrow00}(E)\exp\left(+ik_{z_{f}}z_{\infty}\right)|m,n\rangle \qquad (3.41)$$

où le vecteur d'onde initial k_{z_i} peut être obtenu à partir de la conservation de l'énergie :

$$E_{z_i} = \frac{\hbar^2 k_{z_i}^2}{2M} = E - (E_{x_i} + E_{y_i}) = E - \frac{\hbar^2}{2M} \left(k_{x_i}^2 + k_{y_i}^2 \right)$$
(3.42)

 E_{z_i} est l'énergie cinétique translationnelle initiale de He selon z lorsque le vecteur d'onde parallèle à la surface est dans l'état initial $\vec{K_i}$.

Dans l'expression 3.41, le vecteur d'onde initial k_{z_i} est négatif pour indiquer que le gaz rare se déplace vers la surface. Il est à noter que d'après la relation 3.42, ce vecteur d'onde initial dépend explicitement de l'état initial $\overrightarrow{K_i}$ de l'atome d'hélium. Une expression analogue lie k_{z_f} et l'état final $\overrightarrow{K_f}$:

$$E_{z_f} = \frac{\hbar^2 k_{z_f}^2}{2M} = E - \left(E_{x_f} + E_{y_f}\right) = E - \frac{\hbar^2}{2M} \left[\left(k_{x_i} + m\frac{2\pi}{L_x}\right)^2 + \left(k_{y_i} + n\frac{2\pi}{L_y}\right)^2 \right] \quad (3.43)$$

 et

$$k_{z_f} = \sqrt{\frac{2M}{\hbar^2}E - \left[\left(k_{x_i} + m\frac{2\pi}{L_x}\right)^2 + \left(k_{y_i} + n\frac{2\pi}{L_y}\right)^2\right]}$$
(3.44)

Le vecteur d'onde k_{z_f} est par convention positif pour indiquer que le gaz rare diffusé s'éloigne de la surface. Il dépend explicitement des nombres quantiques m et n, ainsi que de l'énergie de collision élastique E. Le nombre de canaux de sortie accessibles est limité par la loi de conservation de l'énergie :

$$\left|k_{x_{f}}\right| = \left|k_{x_{i}} + m\frac{2\pi}{L_{x}}\right| \leq \frac{\sqrt{2ME}}{\hbar} \tag{3.45}$$

$$\left|k_{y_{f}}\right| = \left|k_{y_{i}} + n\frac{2\pi}{L_{y}}\right| \leq \frac{\sqrt{2ME}}{\hbar}$$

$$(3.46)$$

Un canal de diffusion est dit "ouvert" lorsqu'il est énergétiquement accessible.

Les termes $\{S_{mn \leftarrow 00}(E)\}_{N_{xy}}$ dans l'expression 3.41 sont des éléments de la matrice de diffusion $\mathbf{S}(E)$. Afin d'extraire ces éléments, on projette le vecteur $|\Psi(z; E)\rangle$ obtenu en $z = z_{\infty}$ sur un état final $\langle m, n |$:

$$\langle m, n | \Psi(z; E) \rangle_{z=z_{\infty}} = \exp(-i |k_{z_i}| z_{\infty}) \,\delta_{0m} \delta_{0n} - \sqrt{\frac{|k_{z_i}|}{k_{z_f}}} S_{mn \leftarrow 00}(E) \exp(+ik_{z_f} z_{\infty})$$

= $\chi_{mn,00}(z_{\infty}; E)$ (3.47)

Les fonctions d'onde asymptotiques $\{\chi_{mn,00}(z_{\infty}; E)\}_{N_{xy}}$ pour les canaux ouverts s'écrivent donc comme la différence d'une onde entrante et d'une onde sortante modulée par un élément de la matrice de diffusion $\mathbf{S}(E)$, et par conséquent :

$$S_{mn\leftarrow00}(E) = \sqrt{\frac{k_{z_f}}{|k_{z_i}|}} \exp\left(-ik_{z_f} z_{\infty}\right) \left[\exp\left(-i|k_{z_i}| z_{\infty}\right) \delta_{0m} \delta_{0n} - \chi_{mn,00}(z_{\infty}; E)\right]$$
(3.48)

À partir des éléments $S_{mn \leftarrow 00}(E)$ de la matrice de diffusion $\mathbf{S}(E)$, on calcule aisément les probabilités de transition dans chaque canal de diffusion pour une énergie de collision E:

$$P_{00\to mn}(E) = |S_{mn\leftarrow 00}(E)|^2 \tag{3.49}$$

L'effort numérique de la méthode "close coupling" est proportionnel à N_{xy}^3 , N_{xy} étant le nombre total des canaux pris en compte (au maximum, $N_{xy} = N_x N_y$). Cette méthode est mal adaptée pour traiter un problème où N_{xy} 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 diffusion 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 proportionnel à $N_{xyz} \log(N_{xyz})$, si bien que le gain de temps de calcul peut être considérable par rapport à la méthode des équations couplées lorsque N_{xy} est grand. Néanmoins, il peut être utile d'effectuer des calculs "close coupling" en phase gazeuse, en ne considérant que l'interaction He-CO, afin d'évaluer dans quelle mesure certaines propriétés des courbes en intensité de diffusion peuvent être propres à l'adsorbat, et d'autres spécifiques à la surface.

3.2.2 Collisions atome-molécule

3.2.2.1 Obtention des équations couplées radiales

Pour décrire une collision entre un gaz rare et une molécule diatomique en phase gazeuse, c'est-à-dire dans le cas d'un problème à neuf degrés de liberté, on décompose le hamiltonien de l'expression 3.14 comme suit :

$$\hat{H} = \hat{T}_{He/CO}(\vec{R}) + \hat{T}_{CO}(\vec{r}) + \hat{T}_{sys}(x, y, z) + \hat{V}(R, \beta, \alpha)$$
(3.50)

Dans cette expression, $\hat{T}_{sys}(x, y, z)$ est l'opérateur d'énergie cinétique associé au centre de masse du système triatomique. Si le système triatomique est isolé, alors le centre de masse se déplace selon un mouvement rectiligne uniforme. On se placera dans le repère du centre de masse de ce système, où ce terme d'énergie cinétique disparaît.

Dans l'expression 3.50, $\hat{T}_{He/CO}(\vec{R})$ désigne l'opérateur d'énergie cinétique associé au mouvement relatif du gaz rare par rapport au centre de masse de la molécule CO. On a fait le choix de se placer en coordonnées sphériques $\vec{R} = \{R, \theta, \phi\}$, où R est la distance entre le gaz rare et le centre de masse de la molécule. θ et ϕ sont les angles polaire et azimutal qui décrivent l'orientation de \overrightarrow{R} dans le système de coordonnées fixé dans l'espace $\{\overrightarrow{e_x}, \overrightarrow{e_y}, \overrightarrow{e_z}\}$. Cet opérateur s'écrit :

$$\hat{T}_{He/CO}(\vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\Delta_R + \frac{\Delta_{\theta,\phi}}{R^2} \right)$$
(3.51)

où $\Delta_{\overrightarrow{R}}$ est l'opérateur laplacien et μ la masse réduite des partenaires de la collision. Ce laplacien comporte une partie radiale Δ_R , ainsi qu'une partie purement angulaire $\Delta_{\theta,\phi}$ factorisée par $\frac{1}{R^2}$:

$$\Delta_R = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) = \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} = \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \hat{R}$$
(3.52)

$$\Delta_{\theta,\phi} = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$
(3.53)

On définit alors l'opérateur moment cinétique angulaire \hat{l} du mouvement relatif du gaz rare par rapport à la molécule, par :

$$\hat{l}^2 = -\hbar^2 \Delta_{\theta,\phi} \tag{3.54}$$

Les fonctions propres de cet opérateur sont les harmoniques sphériques $Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$, et les valeurs propres $\hbar^2 l(l+1)$. La quantité $\hbar m_l$ est la projection du moment cinétique angulaire \overrightarrow{l} sur l'axe fixe $\overrightarrow{e_z}$.

Dans la relation 3.50, $\hat{T}_{CO}(\vec{r})$ représente l'opérateur d'énergie cinétique de la molécule diatomique, avec $\vec{r} = \{r, \theta_M, \phi_M\}$, où r est la distance internucléaire de la molécule, θ_M et ϕ_M sont les angles polaire et azimutal qui décrivent l'orientation de \vec{r} dans le système de coordonnées fixé dans l'espace $\{\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z\}$. Pour simplifier, on se placera dans le cas d'un rotateur rigide, et dans cette approximation, $\hat{T}_{CO}(\vec{r})$ décrit simplement le hamiltonien rotationnel de la molécule. Par analogie avec le développement précédent, les fonctions propres de cet opérateur sont aussi des harmoniques sphériques. On note $Y_j^{m_j}(\theta_M, \phi_M)$ les fonctions propres liées à cet opérateur, et $\hbar^2 j(j+1)$ les valeurs propres qui lui sont associées. Le vecteur \vec{j} représente le moment cinétique rotationnel de la molécule CO et $\hbar m_j$ sa projection sur l'axe fixe \vec{e}_z .

Le hamiltonien s'écrit alors :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \hat{R} + \frac{\hat{l}^2}{2\mu R^2} + \frac{\hat{j}^2}{2mr_e^2} + \hat{V}(R,\beta,\alpha)$$
(3.55)

où r_e est la distance d'équilibre entre les deux atomes constituant la molécule CO, et m sa masse réduite. $\hat{V}(R, \beta, \alpha)$ est l'opérateur d'énergie potentielle entre l'hélium et la molécule CO, dans le repère du centre de masse du système triatomique. Les angles β et α décrivent l'orientation de CO dans ce dernier repère. Ce potentiel est la solution de l'équation de Schrödinger électronique, dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Dans le cas d'une molécule diatomique, donc à symétrie cylindrique, l'opérateur $\hat{V}(R, \beta, \alpha)$ ne dépend pas explicitement de α , et celui-ci sera noté $\hat{V}(R, \beta)$.

On définit le moment cinétique total \vec{J} comme la somme du moment cinétique orbital \vec{l} du mouvement relatif et du moment cinétique rotationnel \vec{j} de la molécule :

$$\vec{J} = \vec{j} + \vec{l} \tag{3.56}$$

Dans la mesure où, au cours de la collision, le moment cinétique total du système \vec{J} et sa projection $\hbar M$ sur un axe fixe $\vec{e_z}$ de l'espace sont conservés, il est judicieux d'utiliser comme base de développement des états qui soient vecteurs propres de \hat{J}^2 et de \hat{J}_z . On définit donc un nouvel ensemble complet d'opérateurs qui commutent (ECOC) : $\left\{\hat{H}, \hat{j}^2, \hat{l}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\right\}$, et dont les vecteurs propres communs sont $|(j, l), J, M\rangle$. Ces derniers se développent en fonction des vecteurs propres de la base découplée :

$$|(j,l), J, M\rangle = \sum_{m_j=-j}^{j} \sum_{m_l=-l}^{l} \langle j, m_j, l, m_l | (j,l), J, M\rangle | j, m_j\rangle \otimes |l, m_l\rangle$$
(3.57)

où $\langle j, m_j, l, m_l | (j, l), J, M \rangle$ est un coefficient de Clebsch-Gordan (voir annexe A). Les règles de sélection sur M et J sont respectivement :

$$M = m_j + m_l, \quad -J \le M \le J \tag{3.58}$$

 et

$$|j-l| \le J \le j+l \tag{3.59}$$

Le vecteur d'état associé à la fonction d'onde nucléaire $\Psi(\vec{R}, \vec{r}; E)$ dépendante de l'état initial j_0, l_0 , est développé dans la base asymptotique formée par les kets $|(j, l), J, M\rangle$, de la manière suivante :

$$|\Psi(R;E)\rangle = \sum_{J} \sum_{M} \sum_{j} \sum_{l} \frac{1}{R} \chi^{JM}_{jl,j_0l_0}(R;E) |(j,l), J, M\rangle$$
(3.60)

Il peut être considéré comme une sommation d'états partiels sur J et sur M:

$$|\Psi(R;E)\rangle = \sum_{J} \sum_{M} |\Psi^{JM}(R;E)\rangle$$
(3.61)

avec
$$|\Psi^{JM}(R;E)\rangle = \sum_{j} \sum_{l} \frac{1}{R} \chi^{JM}_{jl,j_0l_0}(R;E) |(j,l), J, M\rangle$$
 (3.62)

où les sommations sur j et l satisfont la règle de sélection 3.59 par rapport à J. Les nombres quantiques J et M sont conservés au cours de la collision, et par conséquent les états partiels $|\Psi^{JM}(R; E)\rangle$ et $|\Psi^{J'M'}(R; E)\rangle$ ne sont pas couplés entre eux par le potentiel. On peut donc établir un jeu d'équations couplées propre à chaque état partiel d'ordre J, M. La projection sur un état final $\langle (j', l'), J, M |$, de l'action du hamiltonien sur un état partiel d'ordre J, M donne :

$$\langle (j',l'), J, M | \left(\hat{T}_{He/CO} + \hat{T}_{CO} \right) \left| \Psi^{JM}(R;E) \right\rangle = -\frac{1}{R} \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \chi^{JM}_{j'l',j_0 l_0}(R;E) + \frac{1}{R} \frac{\hbar^2 l'(l'+1)}{2\mu R^2} \chi^{JM}_{j'l',j_0 l_0}(R;E) + \frac{1}{R} \frac{\hbar^2 j'(j'+1)}{2m r_e^2} \chi^{JM}_{j'l',j_0 l_0}(R;E) (3.63)$$

 et

$$\langle (j',l'), J, M | \hat{V} | \Psi^{JM}(R;E) \rangle = \frac{1}{R} \sum_{j} \sum_{l} V^{J}_{j'l',jl}(R) \chi^{JM}_{jl,j_0l_0}(R;E)$$
(3.64)

avec
$$V_{j'l',jl}^{J}(R) = \langle (j',l'), J, M | \hat{V} | (j,l), J, M \rangle$$
 (3.65)

De même :

$$\langle (j', l'), J, M | E | \Psi^{JM}(R; E) \rangle = \frac{1}{R} E \chi^{JM}_{j'l', j_0 l_0}(R; E)$$
 (3.66)

Ainsi, les coefficients du développement $\{\chi_{j'l',j_0l_0}^{JM}(R;E)\}$ sont les solutions d'un jeu d'équations différentielles couplées radiales :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 l'(l'+1)}{2\mu R^2} + \frac{\hbar^2 j'(j'+1)}{2mr_e^2} - E\right)\chi_{j'l',j_0l_0}^{JM}(R;E) + \sum_j \sum_l V_{j'l',jl}^J(R)\chi_{jl,j_0l_0}^{JM}(R;E) = 0 \quad (3.67)$$

où les fonctions $\{\chi_{j'l',j_0l_0}^{JM}(R;E)\}$ sont 2J+1 fois dégénérées par rapport au nombre quantique M.

L'équation 3.67 peut encore s'écrire sous la forme matricielle :

$$\left[-\mathbf{I}\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{\mathbf{l}^2}{2\mu R^2} + \frac{\mathbf{j}^2}{2mr_e^2} - E\mathbf{I}\right]\mathbf{F}^{JM}(R;E) + \mathbf{V}^J(R)\mathbf{F}^{JM}(R;E) = \mathbf{0}$$
(3.68)

où la matrice $\mathbf{F}^{JM}(R; E)$ est une matrice carrée, contenant les éléments $\{\chi_{j'l',jl}^{JM}(R; E)\}$, dont chaque colonne représente une solution linéairement indépendante du problème, correspondante à un état initial j, l différent. l et **j** sont respectivement les expressions matricielles des opérateurs moments cinétiques \hat{l} et \hat{j} dans la base variationnelle. Sous sa formulation plus compacte, l'équation 3.68 devient :

ous sa formulation plus compacte, l'equation 3.68 devient :

$$\left[\mathbf{I}\frac{d^2}{dR^2} + \mathbf{W}^J(R; E)\right]\mathbf{F}^{JM}(R; E) = \mathbf{0}$$
(3.69)

où la matrice des vecteurs d'onde, $\mathbf{W}^{J}(R; E)$, s'écrit :

$$\mathbf{W}^{J}(R;E) = \frac{2\mu}{\hbar^{2}} \left(E\mathbf{I} - \frac{\mathbf{j}^{2}}{2mr_{e}^{2}} \right) - \frac{\mathbf{l}^{2}}{\hbar^{2}R^{2}} - \frac{2\mu}{\hbar^{2}} \mathbf{V}^{J}(R)$$
(3.70)

$$= \mathbf{k}^{2}(E, j) - \frac{\mathbf{l}^{2}}{\hbar^{2}R^{2}} - \frac{2\mu}{\hbar^{2}} \mathbf{V}^{J}(R)$$
(3.71)

et où $\mathbf{k}(E, j)$ est une matrice diagonale contenant les vecteurs d'onde asymptotiques. Pour résoudre ces équations, plusieurs algorithmes ont été historiquement développés, ils peuvent être classés en deux catégories :

(1) "Solution-following methods". Dans ces méthodes, on approxime la matrice des solutions des équations couplées, $\mathbf{F}^{JM}(R; E)$, par un développement en série, puis on résout exactement l'équation 3.69. Cette démarche est similaire aux techniques numériques usuelles de résolution des équations différentielles ordinaires (Runge-Kutta [25], Euler, ou encore Adams-Moulton).

(2) "Potential-following methods". Ici, on approxime la matrice $\mathbf{W}^{J}(R; E)$ par une série de constantes ou de segments linéaires. Dans ces régions locales, les équations couplées approximées peuvent être résolues exactement.

Dans les méthodes "solution-following", les solutions sont approximées, alors que le potentiel est calculé exactement. Tandis que pour les méthodes "potential-following" le potentiel est approximé alors que les solutions (pour ce potentiel approximé) sont exactes. Aucune de ces deux méthodes n'est supérieure à l'autre en terme de précision et d'efficacité sur tout le domaine de séparation internucléaire. Plutôt que de résoudre le problème en utilisant qu'une seule des deux méthodes, il est judicieux de combiner une méthode "solution-following" lorsque R est petit, avec une méthode "potential-following" lorsque R est grand. Cette approche hybride est implémentée dans le programme Hibridon [26] pour résoudre efficacement les équations couplées radiales. Une méthode "solution-following" est utilisée lorsque la distance R est faible, où le potentiel internucléaire He-CO varie rapidement, tandis qu'une méthode "potential-following" est utilisée à longue portée (c'est-à-dire lorsque R est grand), où le potentiel varie plus doucement par rapport à la longueur d'onde locale de De Bröglie des partenaires de la collision. Néanmoins, à longue distance, les solutions peuvent osciller très fortement dans beaucoup de problèmes.

La méthode "solution-following" employée par Hibridon est basée sur le propagateur "log-derivative" de Johnson [27], amélioré en 1986 par Manolopoulos [28]. Lorsque R devient grand, le programme fait appel à un algorithme "potential-following" basé sur les travaux de Gordon [22, 23], modifié en 1984 et en 1987 par Alexander et Manolopoulos [24, 29]. Cet algorithme dit de Airy consiste à propager directement la dérivée logarithmique de $\mathbf{F}^{JM}(R; E)$, plutôt que de propager la matrice des solutions et sa dérivée. Ces deux approches où l'on propage la dérivée logarithmique de $\mathbf{F}^{JM}(R; E)$ permettent d'éliminer les problèmes de stabilité numérique, qui peuvent survenir lorsque le domaine d'intégration commence profondément dans une région classiquement interdite. Si la matrice des solutions est propagée explicitement, chaque colonne devient rapidement dominée par des canaux fermés, et la dépendance linéaire des solutions est alors détruite. Pour un couple J, M donné, on pose $\mathbf{Y}(R; E)$ la dérivée logarithmique de $\mathbf{F}(R; E)$:

$$\mathbf{Y}(R;E) = \frac{d}{dR} \ln\left(\mathbf{F}(R;E)\right) = \mathbf{F}'(R;E)\mathbf{F}^{-1}(R;E)$$
(3.72)

et sa dérivée première par rapport à R :

$$\mathbf{Y}'(R;E) = \mathbf{F}''(R;E)\mathbf{F}^{-1}(R;E) - \mathbf{F}'^{2}(R;E)\mathbf{F}^{-2}(R;E)$$
(3.73)

$$= \mathbf{F}''(R; E)\mathbf{F}^{-1}(R; E) - \mathbf{Y}^{2}(R; E)$$
(3.74)

Or, l'équation 3.69 peut se réécrire :

$$\mathbf{F}''(R;E)\mathbf{F}^{-1}(R;E) = -\mathbf{W}(R;E)$$
(3.75)

et en remplaçant cette dernière relation dans $\mathbf{Y}'(R; E)$, on obtient l'équation matricielle de *Ricatti* :

$$\mathbf{Y}'(R;E) = -\mathbf{W}(R;E) - \mathbf{Y}^2(R;E)$$
(3.76)

Dans la plupart des problèmes de diffusion inélastique, la matrice de couplage $\mathbf{W}(R; E)$ est réelle et symétrique. On peut alors remarquer que si l'on prend la transposée de l'équation précédente, alors $\mathbf{Y}^T(R; E)$ est également solution de cette équation différentielle du premier ordre obtenue pour $\mathbf{Y}(R; E)$. Étant donné que sa valeur initiale est symétrique et la solution est unique, alors la matrice $\mathbf{Y}(R; E)$ est symétrique pour tout R, $\mathbf{Y}^T(R; E) = \mathbf{Y}(R; E)$.

La première approche employée par Alexander en 1984 pour propager la dérivée logarithmique de $\mathbf{F}(R; E)$, est basée sur l'algorithme de Gordon, dont le propagateur est une matrice de *Cauchy*, **C**, telle que :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{F}_n(R_{n+1}; E) \\ \mathbf{F}'_n(R_{n+1}; E) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{C}_1^{(n)} & \mathbf{C}_2^{(n)} \\ \mathbf{C}_3^{(n)} & \mathbf{C}_4^{(n)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{F}_n(R_n; E) \\ \mathbf{F}'_n(R_n; E) \end{bmatrix}$$
(3.77)

ce qui peut encore s'écrire :

=

$$\mathbf{F}_{n}(R_{n+1}; E) = \mathbf{C}_{1}^{(n)} \mathbf{F}_{n}(R_{n}; E) + \mathbf{C}_{2}^{(n)} \mathbf{F}_{n}'(R_{n}; E)$$
(3.78)

$$\mathbf{F}'_{n}(R_{n+1}; E) = \mathbf{C}_{3}^{(n)} \mathbf{F}_{n}(R_{n}; E) + \mathbf{C}_{4}^{(n)} \mathbf{F}'_{n}(R_{n}; E)$$
(3.79)

On peut alors exprimer $\mathbf{F}_n^{-1}(R_{n+1}; E)$ et $\mathbf{F}'_n(R_{n+1}; E)$ en fonction de $\mathbf{Y}_n(R_n; E)$:

$$\mathbf{F}_{n}^{-1}(R_{n+1}; E) = \mathbf{F}_{n}^{-1}(R_{n}; E) \left(\mathbf{C}_{1}^{(n)} + \mathbf{C}_{2}^{(n)}\mathbf{Y}_{n}(R_{n}; E)\right)^{-1}$$
(3.80)

$$\mathbf{F}_{n}'(R_{n+1};E) = \left(\mathbf{C}_{3}^{(n)} + \mathbf{C}_{4}^{(n)}\mathbf{Y}_{n}(R_{n};E)\right)\mathbf{F}_{n}(R_{n};E)$$
(3.81)

d'où l'équation de propagation de la matrice symétrique $\mathbf{Y}_n(R_n; E)$ au point n+1:

$$\mathbf{Y}_{n}(R_{n+1}; E) = \mathbf{F}'_{n}(R_{n+1}; E)\mathbf{F}_{n}^{-1}(R_{n+1}; E)$$
(3.82)

$$= \left(\mathbf{C}_{3}^{(n)} + \mathbf{C}_{4}^{(n)} \mathbf{Y}_{n}(R_{n}; E) \right) \left(\mathbf{C}_{1}^{(n)} + \mathbf{C}_{2}^{(n)} \mathbf{Y}_{n}(R_{n}; E) \right)^{-1}$$
(3.83)

$$= \left(\mathbf{C}_{1}^{(n)} + \mathbf{Y}_{n}(R_{n}; E) \mathbf{C}_{2}^{(n)} \right)^{-1} \left(\mathbf{C}_{3}^{(n)} + \mathbf{Y}_{n}(R_{n}; E) \mathbf{C}_{4}^{(n)} \right)$$
(3.84)

À partir des expressions de la matrice des solutions et de sa dérivée dans la "base adiabatique locale", $\mathbf{F}_n(R; E) = \mathbf{T}_n^T \mathbf{F}(R; E)$, et $\mathbf{F}'_n(R; E) = \mathbf{T}_n^T \mathbf{F}'(R; E)$, on peut facilement exprimer $\mathbf{Y}_n(R; E)$ dans cette base :

$$\mathbf{Y}_n(R;E) = \mathbf{T}_n^T \mathbf{Y}(R;E) \mathbf{T}_n \tag{3.85}$$

Le passage de la base adiabatique locale associée à l'intervalle n à celle associée à l'intervalle n + 1, se fait au moyen de la transformation suivante :

$$\mathbf{Y}_{n+1}(R_{n+1}; E) = \mathbf{T}_{n+1}^T \mathbf{Y}(R_{n+1}; E) \mathbf{T}_{n+1}$$
(3.86)

$$= \mathbf{T}_{n+1}^T \mathbf{T}_n \mathbf{Y}_n(R_{n+1}; E) \mathbf{T}_n^T \mathbf{T}_{n+1}$$
(3.87)

À partir des conditions aux limites que l'on impose sur la fonction d'onde Ψ en $R = R_{min}$, on "propage" la dérivée logarithmique de la matrice des solutions, $\mathbf{Y}(R; E)$, selon la coordonnée R, pour chaque valeur de J.

Une fois les solutions $\{\chi_{j'l',jl}^{JM}(R; E)\}$ obtenues, on peut bâtir la fonction d'onde nucléaire pour l'état initial j, l souhaité, en utilisant la relation 3.60. Il reste alors à analyser cette fonction d'onde afin de déterminer les probabilités de diffusion de l'hélium dans une direction donnée de l'espace.

3.2.2.2 Analyse asymptotique

Lorsque la distance entre particules R devient suffisamment grande pour que les éléments de matrice du potentiel d'interaction soient négligeables devant le terme centrifuge $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2}$, l'état associé à la fonction d'onde partielle d'ordre J, M se met sous la forme :

$$\begin{aligned} \left| \Psi^{JM}(R;E) \right\rangle_{R=R_{\infty}} &= \frac{1}{R} \exp\left(-i \left| k_{R_{i}} \right| R_{\infty} + \frac{i l \pi}{2} \right) \left| (j,l) , J, M \right\rangle \\ &- \frac{1}{R} \sum_{j'} \sum_{l'} \sqrt{\frac{|k_{R_{i}}|}{k_{R_{f}}}} S^{J}_{j'l' \leftarrow jl}(E) \exp\left(+i k_{R_{f}} R_{\infty} - \frac{i l' \pi}{2} \right) \left| (j',l') , J, M \right\rangle \end{aligned}$$

$$(3.88)$$

où le vecteur d'onde initial k_{R_i} peut être obtenu à partir de la conservation de l'énergie :

$$E_{R_i} = \frac{\hbar^2 k_{R_i}^2}{2\mu} = E - E_j \tag{3.89}$$

 E_{R_i} est l'énergie cinétique translationnelle initiale de He quand la molécule CO est dans l'état rotationnel j, et E_j est l'énergie interne de la molécule CO dans l'état j. Dans l'expression 3.88, le vecteur d'onde initial k_{R_i} est négatif pour indiquer que le gaz rare se déplace vers le centre du repère. Il est à noter que d'après la relation 3.89, ce vecteur d'onde initial dépend explicitement de l'état initial j de la molécule CO. Une expression analogue lie k_{R_f} et l'état rotationnel final j':

$$E_{R_f} = \frac{\hbar^2 k_{R_f}^2}{2\mu} = E - E_{j'} \tag{3.90}$$

Les termes $\{S_{j'l' \leftarrow jl}^J(E)\}$ dans l'expression 3.88 sont les éléments de la matrice de diffusion $\mathbf{S}(E)$. Afin d'extraire ces éléments, on projette le vecteur $|\Psi^{JM}(R;E)\rangle$ obtenu en $R = R_{\infty}$ sur un état final $\langle (j',l'), J, M |$:

$$\left\langle (j',l'), J, M | \Psi^{JM}(R;E) \right\rangle_{R=R_{\infty}} = \frac{1}{R} \exp\left(-i |k_{R_{i}}| R_{\infty} + \frac{il\pi}{2}\right) \delta_{jj'} \delta_{ll'} - \frac{1}{R} \sqrt{\frac{|k_{R_{i}}|}{k_{R_{f}}}} S^{J}_{j'l' \leftarrow jl}(E) \exp\left(+ik_{R_{f}}R_{\infty} - \frac{il'\pi}{2}\right) = \frac{1}{R} \chi^{JM}_{j'l',jl}(R_{\infty};E)$$
(3.91)

et par conséquent,

$$S_{j'l' \leftarrow jl}^{J}(E) = \sqrt{\frac{k_{R_f}}{|k_{R_i}|}} \exp\left(-ik_{R_f}R_{\infty} + \frac{il'\pi}{2}\right)$$
$$\times \left[\exp\left(-i|k_{R_i}|R_{\infty} + \frac{il\pi}{2}\right)\delta_{jj'}\delta_{ll'} - \chi_{j'l',jl}^{JM}(R_{\infty};E)\right]$$
(3.92)

Les quantités mesurées au cours d'une expérience de collision sont les sections efficaces. Mais ces quantités dépendent bien évidemment du type d'expérience réalisée et particulièrement de la sélectivité de la source et du détecteur utilisés. La section efficace différentielle est définie par le rapport entre le flux de particules diffusées par unité d'angle solide et le flux incident de particules. Dans cette définition, l'angle solide est centré sur l'angle de diffusion θ mesuré dans le système du centre de masse. L'angle θ correspond à l'angle défini par le vecteur d'onde initial $\overrightarrow{k_{R_i}}$ et le vecteur d'onde final $\overrightarrow{k_{R_f}}$. Si, au cours de l'expérience, les sous-niveaux magnétiques m_j et m'_j ne peuvent être résolus, l'intensité diffusée correspond à la section efficace différentielle moyennée sur m_j et intégrée sur m'_j [30] :

$$\frac{d\sigma_{i\to f}(\theta)}{d\Omega} = \frac{d\sigma_{j\to j'}(\theta)}{d\Omega} = \frac{1}{2j+1} \frac{k_{R_f}}{k_{R_i}} \sum_{m_j} \sum_{m'_j} \left| f_{jm_j \to j'm'_j}(\theta) \right|^2$$
(3.93)

où $f_{jm_j \to j'm'_i}(\theta)$ est l'amplitude de diffusion :

$$f_{jm_{j}\to j'm'_{j}}(\theta) = \sum_{J} \sum_{l} \sum_{l'} \sum_{l'} (i)^{l-l'} \sqrt{(2l+1)\pi} (2J+1) \begin{pmatrix} j & J & l \\ m_{j} & -m_{j} & 0 \end{pmatrix} \\ \times \begin{pmatrix} j' & J & l' \\ m'_{j} & -m_{j} & m'_{l} \end{pmatrix} T^{J}_{jl,j'l'} Y^{m'_{l}}_{l'}(\theta)$$
(3.94)

où $\begin{pmatrix} \cdots \\ \cdots \end{pmatrix}$ est un symbole 3*j*.

Les éléments de la matrice de transition \mathbf{T} sont reliés à ceux de la matrice de diffusion \mathbf{S} par la relation :

$$T^{J}_{jl,j'l'} = \delta_{jj'} \delta_{ll'} - S^{J}_{j'l' \leftarrow jl}$$
(3.95)

3.2.2.3 Conclusion

On peut finalement résumer la méthode "close coupling" en quatre étapes :

(1) Évaluation des intégrales du potentiel sur la variable β afin d'obtenir les éléments des matrices $\mathbf{V}^{J}(R)$ pour chaque valeur de J.

(2) Détermination du jeu de fonctions $\{\chi_{j'l',jl}^{JM}(R;E)\}$ pour chaque onde partielle d'ordre J, M par la résolution des équations couplées pour une énergie de collision E donnée.

(3) Extraction des éléments de la matrice de diffusion $\mathbf{S}(E)$ à partir des solutions des équations couplées, $\{\chi_{j'l',jl}^{JM}(R;E)\}$.

(4) Construction de la section efficace différentielle à partir de la matrice $\mathbf{S}(E)$, afin d'obtenir la probabilité de diffusion dans une direction θ donnée.

Il y a autant de calculs "close coupling" à effectuer que de valeurs de J prises en compte pour bâtir la fonction d'onde nucléaire. Dans une description semi-classique, le moment cinétique total J correspond au paramètre d'impact évoqué dans le premier chapitre. Il est à noter que plusieurs approximations peuvent être envisagées dans Hibridon, notamment les approximations "coupled-states" (CS) [30, 31] et "infinite-order-sudden" (IOS) [30, 31] qui ne seront pas développées ici.

3.2.3 Collisions atome-adsorbat

3.2.3.1 Approximation d'une surface-miroir

Les études indépendantes de Jónsson *et al.* [32], et de Heuer et Rice [7] ont été les premières à montrer qu'il était possible de ramener un calcul de diffusion d'atomes par des défauts isolés à un calcul de type atome-molécule en phase gazeuse. En effet, la diffusion d'un atome par un adsorbat peut être considérée comme l'interférence entre deux évènements en phase gazeuse. Si l'on suppose que la surface se comporte comme un miroir parfait, l'amplitude de diffusion peut s'écrire comme la différence des amplitudes de diffusion pour une collision atome-molécule en phase gazeuse. L'amplitude de diffusion s'écrit :

$$F(\overrightarrow{k_f}, \overrightarrow{k_i}) = f(\overrightarrow{k_f}, \overrightarrow{k_i}) - f(\overrightarrow{k_f}, \overrightarrow{k_s})$$
(3.96)

La première amplitude de diffusion correspond à l'approche incidente $\overrightarrow{k_i}$ (collision simple avec l'adsorbat), et la seconde à l'approche symétrique $\overrightarrow{k_s}$ par rapport au plan miroir (collision double avec l'adsorbat et la surface).

Cette approche a été utilisée par Manson, Toennies *et al.* [1, 2] afin de reproduire la distribution angulaire de la diffusion de He par CO adsorbé sur Pt ou Cu. Ils se sont limités à un potentiel de mur dur, ainsi qu'à une forme hémisphérique de l'adsorbat (voir figure 1.5). Plus tard, Lemoine [8] a étendu cette méthode au cas d'un potentiel isotrope réaliste, possédant un puits attractif. Cette technique a permis de montrer que le premier pic de la distribution est un effet arc-en-ciel dû à l'interaction de van der Waals entre He et CO [5]. Récemment, une approche similaire a été proposée par Choi *et al.* [3, 16], elle aussi basée sur une surface se comportant comme un miroir parfait. L'équivalence entre leur méthode et celle proposée par Heuer et Rice, a été mise en évidence par Lemoine [9] pour un hémisphère dur.

La relation 3.96 est également valable dans le cas d'un potentiel anisotrope, à condition que celui-ci soit symétrisé par rapport au plan miroir. Cette construction forme une molécule homonucléaire virtuelle en phase gazeuse (cf. figure 3.3). Celle-ci sera notée symboliquement O - CC - O, lorsque l'adsorbat est une molécule CO. L'amplitude de diffusion de He par la molécule virtuelle O - CC - O en phase gazeuse, peut être calculée à l'aide d'un nouvel opérateur d'énergie potentielle, noté $\hat{V}^{sym}(\overrightarrow{R_m})$:

$$\hat{V}^{sym}(\overrightarrow{R_m}) = \begin{cases} \hat{V}_{He-CO}\left(\rho, z_m - z_{ma}\right) & si \quad z_m \ge 0\\ \hat{V}_{He-CO}\left(\rho, -z_m - z_{ma}\right) & si \quad z_m < 0 \end{cases}$$
(3.97)

où $\overrightarrow{R_m} = \overrightarrow{R_0} - \overrightarrow{Z_{CO}} + \overrightarrow{R_{ma}}$ décrit la position de l'hélium par rapport au nouveau repère, dont l'origine est celle du plan miroir. $\overrightarrow{R_0}$ est la position de l'hélium par rapport au plan z = 0 défini par la première rangée d'atomes de la surface métallique. $\overrightarrow{Z_{CO}}$ et $\overrightarrow{R_{ma}}$ sont respectivement les positions du centre de masse de la molécule CO par rapport au plan z = 0 et par rapport au plan miroir (voir figure 3.2).



FIG. 3.2 – Molécule virtuelle O - CC - O. $\overrightarrow{R_0}$ et $\overrightarrow{R_m}$ ($\overrightarrow{Z_{CO}}$ et $\overrightarrow{R_{ma}}$) sont les positions de l'hélium (du centre de masse de CO) par rapport au plan z = 0 défini par la première rangée d'atomes de la surface métallique, et par rapport au plan miroir, respectivement.

Ce calcul peut être effectué en utilisant la méthode "close coupling" exposée dans le paragraphe précédent. L'effet miroir pour un potentiel attractif réaliste entre He et CO est présenté sur la figure 3.3.

Puisque $\overrightarrow{k_f}$. $\overrightarrow{k_i} = k_i^2 \cos(\theta_1)$ et $\overrightarrow{k_f}$. $\overrightarrow{k_s} = k_i^2 \cos(\theta_2)$, l'expression 3.96 peut encore s'écrire en fonction des angles de diffusion θ_1 et θ_2 définis par la figure 3.3 :

$$F(\overrightarrow{k_f}, \overrightarrow{k_i}) = f(\overrightarrow{k_f}, \overrightarrow{k_i}) - f(\overrightarrow{k_f}, \overrightarrow{k_s}) = f(\theta_1) - f(\theta_2)$$
(3.98)

où

$$\theta_1 + \theta_2 = \pi - 2\theta_i \tag{3.99}$$

$$\theta_1 - \theta_2 = \pi - 2\theta_f \tag{3.100}$$

Dans les conditions expérimentales où $\theta_{SD} = \theta_i + \theta_f = 95.8^\circ$, l'expression 3.98 peut encore s'écrire sous la forme :

$$F(\overrightarrow{k_f}, \overrightarrow{k_i}) = f(\pi - \theta_{SD}) - f(\theta_{SD} - 2\theta_i)$$
(3.101)

où $\theta_1 = \pi - \theta_{SD}$ et $\theta_2 = \theta_f - \theta_i = \theta_{SD} - 2\theta_i$. Le premier terme, $f(\pi - \theta_{SD})$, de la relation 3.101 est donc une constante. L'angle de séparation entre la source et le détecteur étant fixé à 95.8°, les directions d'incidence θ_i inférieures à 5.8° ne sont pas accessibles, puisqu'elles correspondent à une position du détecteur dans la surface. Ainsi, les angles d'incidence θ_i physiquement accessibles sont compris entre 5.8° et 90°, ce qui est équivalent à un angle de diffusion θ_2 compris entre 84.2° et -84.2° .

L'opérateur d'énergie potentielle $\hat{V}^{sym}(\overline{R_m})$ présente une symétrie cylindrique, ce qui nous permet d'écrire : $f(\theta_2) = f(-\theta_2) = f(|\theta_2|)$. Dans cette approche phase gazeuse, l'amplitude de diffusion est donc symétrique par rapport au pic spéculaire obtenu pour $\theta_{i_s} = \theta_{SD}/2 = 47.9^{\circ}$ (c'est-à-dire pour $\theta_2 = 0^{\circ}$) :

$$F(\theta_i) = f(\pi - \theta_{SD}) - f(|\theta_{SD} - 2\theta_i|)$$
(3.102)



FIG. 3.3 – Représentation schématique du modèle d'hémisphère posé sur un miroir parfait, pour $\theta_{SD} = \theta_i + \theta_f = 95.8^\circ$, et des trajectoires classiques correspondant aux deux types d'évènement en phase gazeuse. Les équipotentielles en pointillés (-1, -2.75, -1 meV) représentent la région attractive, tandis que les équipotentielles en traits pleins (0, 10, 20 meV) représentent la région répulsive de l'interaction de l'hélium avec la molécule virtuelle O - CC - O. Le potentiel d'interaction He-CO employé est issu des travaux de Heijmen *et al.* [19], pour $z_{ma} = 0$.

On pourra donc se limiter au calcul des sections efficaces différentielles $I(\theta_i)$ pour les angles de diffusion θ_2 compris entre 0 et $\pi - \theta_{SD}$ (soit θ_i compris entre $\theta_{SD}/2$ et $\theta_{SD} - \pi/2$), l'autre partie de la distribution étant obtenue par symétrie.

En supposant un moment cinétique initial j de la molécule nul, la section différentielle totale $I_{tot}(\theta_i)$ s'exprime comme la somme des sections efficaces $I_{j \to j'}(\theta_i)$, avec j' pair :

$$I_{tot}(\theta_i) = \sum_{j'} I_{0 \to j'}(\theta_i)$$
(3.103)

où

$$I_{j \to j'}(\theta_i) = \frac{1}{2j+1} \frac{k_{R_f}}{k_{R_i}} \sum_{m_j} \sum_{m'_j} \left| f_{jm_j \to j'm'_j}(\pi - \theta_{SD}) - f_{jm_j \to j'm'_j}(|\theta_{SD} - 2\theta_i|) \right|^2 \quad (3.104)$$

Les amplitudes de diffusion $f_{jm_j \to j'm'_i}(\theta)$ sont définies par la relation 3.94.

3.2.3.2 Développement du potentiel sur une base de Legendre

Afin de résoudre efficacement les équations "close coupling" 3.67, il est avantageux de décomposer le potentiel d'interaction sur une base d'harmoniques sphériques :

$$V^{sym}(\overrightarrow{R_m}) = \sum_{\lambda} \sum_{\mu} V^{sym}_{\lambda,\mu}(R_m) Y^{\mu}_{\lambda}(\beta_m, \alpha)$$
(3.105)

où β_m est l'angle entre l'axe moléculaire et le vecteur $\overrightarrow{R_m}$ dont l'origine se situe au plan miroir (voir figure 3.2), et α est l'angle azimutal.

Puisque la molécule virtuelle est homonucléaire, la sommation ne se fait que sur les valeurs de λ et μ telles que $\lambda + \mu$ soit pair. De plus, dans le repère de la molécule, $V^{sym}(\overrightarrow{R_m})$ ne dépend pas de l'angle azimutal α , les coefficients du développement 3.105 n'existent donc que pour $\mu = 0$:

$$V^{sym}(\overrightarrow{R_m}) = \sum_{\lambda = pair} V^{sym}_{\lambda,0}(R_m) Y^0_{\lambda}(\beta_m)$$
(3.106)

Le potentiel d'interaction $V^{sym}(\overrightarrow{R_m})$ entre l'hélium et la molécule virtuelle O - CC - O peut donc se décomposer sur une base de polynômes de Legendre (voir annexe D) :

$$V^{sym}(\overrightarrow{R_m}) = V^{sym}(R_m, \beta_m) = \sum_{\lambda = pair} V_{\lambda}^{sym}(R_m) P_{\lambda}(\cos \beta_m)$$
(3.107)

où

$$V_{\lambda}^{sym}(R_m) = \sqrt{\frac{2\lambda+1}{4\pi}} V_{\lambda,0}^{sym}(R_m)$$
(3.108)

 et

$$P_{\lambda}(\cos\beta_m) = \sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}} Y^0_{\lambda}(\beta_m)$$
(3.109)

Les composantes $V_{\lambda}^{sym}(R_m)$ sont des potentiels unidimensionnels qui ne dépendent que de la coordonnée R_m :

$$V_{\lambda}^{sym}(R_m) = \frac{2\lambda + 1}{2} \int_{-1}^{1} V^{sym}(R_m, \beta_m) P_{\lambda}(\cos\beta_m) d\cos\beta_m$$
(3.110)

Dans le cas d'une molécule homonucléaire, cette dernière expression devient :

$$V_{\lambda}^{sym}(R_m) = (2\lambda + 1) \int_0^1 V^{sym}(R_m, \beta_m) P_{\lambda}(\cos\beta_m) d\cos\beta_m$$
(3.111)

Pour un calcul "close coupling", cette décomposition sur une base de polynômes de Legendre permet de ne conserver que quelques termes du développement de $V^{sym}(\overrightarrow{R_m})$. En ne conservant que le terme isotrope $\lambda = 0$, le potentiel $V^{sym}(\overrightarrow{R_m})$ présente alors une symétrie sphérique et s'écrit :

$$V^{sym}(\overrightarrow{R_m}) \approx V^{sym}_{\lambda=0}(R_m)P_0(\cos\beta_m) = V^{sym}_{\lambda=0}(R_m)$$
(3.112)

Dans un tel cas de figure, O - CC - O ne se comporte plus comme une molécule virtuelle, mais comme un atome virtuel.

3.3 Conclusion

La méthode "close coupling" en phase gazeuse présente plusieurs avantages par rapport à la méthode "close coupling" exposée dans le paragraphe 3.2.1. Tout d'abord, en phase gazeuse, Hibridon utilise les algorithmes de propagation très efficaces de Manolopoulos et Alexander [28, 29]. Deuxièmement, un calcul en phase gazeuse permet de prendre en compte le mouvement rotationnel de la molécule, alors que CO est figé dans l'approche cartésienne. Ceci permet par exemple d'estimer dans quelle proportion des fluctuations rotationnelles de la molécule virtuelle O - CC - O autour de l'axe $\vec{e_z}$ sont possibles. On peut également estimer quel est le rôle de l'anisotropie du potentiel dans la distribution en intensité de diffusion en ne conservant que le terme isotrope $V_{\lambda=0}^{sym}(R_m)$. Finalement, cette méthode permet d'attribuer un effet arc-en-ciel propre à la phase gazeuse, noté R_0 [5, 8, 33].
Chapitre 4

Formalisme quantique de la diffusion ; l'approche dépendante du temps

Sommaire

4.1 L'op	pérateur d'évolution	79
4.2 Rep	résentation spatiale de la fonction d'onde	80
4.2.1	Méthode des différences finies	81
4.2.2	Méthode pseudo-spectrale	81
4.3 Description temporelle et propagateurs		
4.3.1	Propagateur "Second Order Differencing"	88
4.3.2	Propagateur "Split Operator"	89
4.3.3	Propagateur global : méthode de Chebychev	90
4.4 Représentations tridimensionnelles du hamiltonien 93		
4.4.1	Transformée de Fourier tridimensionnelle en coordonnées carté-	
	siennes	93
4.4.2	Transformée de Fourier-Bessel en coordonnées cylindriques	99
4.5 Réflexion du paquet d'ondes en bordure de grille et potentiel		
\mathbf{opti}	$\mathbf{que} \cdot \cdot$	103
4.5.1	Réflexion et transmission du paquet d'ondes	103
4.5.2	Potentiel optique	104
4.6 Analyse du paquet d'ondes		
4.6.1	Méthode de la matrice de diffusion	105
4.6.2	Méthode de flux	107
4.7 Application aux problèmes $He-CO/Cu(100)$ et $He-CO/Pt(111)108$		
4.8 Conclusion		

Dans le cadre des approximations de Born-Oppenheimer et adiabatique évoquées dans le paragraphe 3.1, l'approche dépendante du temps consiste à résoudre l'équation de Schrödinger nucléaire dépendante du temps :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{R},t) = \hat{H}(t)\Psi(\vec{R},t)$$
(4.1)

où $\Psi(\vec{R},t)$ est la fonction d'onde nucléaire du système et \vec{R} désigne l'ensemble des coordonnées du noyau de l'atome d'hélium. Le hamiltonien $\hat{H}(t)$ est composé du terme cinétique noté \hat{H}_0 , faisant intervenir des dérivations du second ordre, et du terme potentiel noté $\hat{V}(t)$ dépendant uniquement des coordonnées \vec{R} , et éventuellement du temps t, et dont l'action sur la fonction d'onde est une simple multiplication. Résoudre 4.1 consiste à fixer les conditions initiales du système, $\Psi(\vec{R},t=0)$, et à propager le paquet d'ondes pendant un temps suffisamment long pour couvrir toute la durée du phénomène étudié. L'analyse du paquet d'ondes permet alors d'avoir accès aux mêmes grandeurs physiques que celles données par les fonctions d'onde stationnaires (éléments de la matrice de diffusion $\mathbf{S}(E)$). En effet, la fonction d'onde indépendante du temps $\Psi(\vec{R},t)$ par une transformée de Fourier temps-énergie :

$$a(E)\Psi(\vec{R};E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_0^\infty \Psi(\vec{R},t) \exp\left(i\frac{E}{\hbar}t\right) dt$$
(4.2)

où a(E) est une fonction dépendante de l'énergie E. Cette fonction est reliée à la transformée de Fourier d'une gaussienne G(z) décrivant l'étalement du paquet d'ondes initial $\Psi(\vec{R}, t=0)$ selon la coordonnée z.

Les méthodes dépendantes du temps ont connu un essor considérable ces quinze dernières années, grâce aux développements des méthodes de grille, mais aussi grâce aux méthodes fournissant une représentation approchée, voire exacte, de l'opérateur d'évolution. Combinées à l'utilisation des transformées de Fourier rapide ("Fast Fourier Transform"), ces méthodes permettent de représenter et de propager un paquet d'ondes avec une très grande précision et un effort de calcul proportionnel à $N \log(N)$, où N est le nombre de points de grille de la DVR (cf. 4.2.2.1). En plus de cette loi d'échelle favorable pour l'étude de gros systèmes, le principal avantage des méthodes dépendantes du temps est de fournir à partir d'une propagation unique la dépendance en énergie de toutes les grandeurs physiques pour un large domaine d'énergie (celui contenu dans le paquet d'ondes initial). D'autres avantages tels qu'un traitement simple des systèmes possédant un ou plusieurs continuum d'énergie ont rendu ces méthodes plus efficaces que les méthodes de type "close coupling" dans de nombreux cas. Enfin, on peut aussi les préférer parce qu'elles permettent de visualiser en temps réel l'évolution du système, ce qui peut simplifier l'interprétation des mécanismes physiques par rapport à la vision stationnaire fournie par les méthodes indépendantes du temps. Ce sont toutes ces raisons qui nous ont conduit à étudier les processus de diffusion et de collision réactive (dans la seconde partie de ce mémoire) par des méthodes de dynamique dépendantes du temps. Les méthodes dépendantes du temps employées dans le cadre de cette thèse sont dites exactes, puisqu'il est en théorie possible de construire un schéma de propagation pour lequel l'erreur provient uniquement de l'utilisation des FFT ("Fast Fourier Transform"). On notera qu'il existe depuis peu des méthodes dépendantes du temps dites approchées, appelées MCTDH ("Multi Configuration Time Dependent Hartree") [34]. Ces méthodes sont particulièrement efficaces pour l'étude de systèmes possédant de nombreux degrés de liberté, mais elles requièrent que le paquet d'ondes reste fortement localisé tout au long de la réaction.

Dans ce chapitre, on présentera les méthodes les plus courantes pour la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps. La mise en oeuvre de ces méthodes nécessite dans un premier temps le choix d'une représentation spatiale. La fonction d'onde initiale est construite dans cette représentation puis propagée à l'aide de l'opérateur d'évolution temporelle présenté dans le paragraphe 4.1. Les différentes représentations spatiales possibles ainsi que l'action du hamiltonien sur la fonction d'onde dans ces représentations seront décrits en seconde partie de ce chapitre. Les équations seront données pour un système à une dimension spatiale z afin de simplifier les notations. Dans la troisième partie seront présentées les principales approximations sur l'opérateur d'évolution du système, permettant ainsi la propagation temporelle du paquet d'ondes. Ces techniques seront ensuite étendues aux problèmes à trois dimensions dans la quatrième partie. En pratique, les représentations spatiales sont généralement tronquées à des distances finies et la fonction d'onde est limitée à la région de l'espace ainsi définie. En particulier, lorsqu'elle atteint les bords de cette région elle subit des réflexions artificielles qui peuvent perturber l'analyse. Les techniques permettant d'éviter ces réflexions seront détaillées en cinquième partie. Les principes généraux des méthodes d'analyse de la fonction d'onde seront présentés en détail dans la sixième partie. Et enfin, l'application aux problèmes He-CO/Cu(100) et He-CO/Pt(111) sera décrite à la fin de ce chapitre.

4.1 L'opérateur d'évolution

L'équation de Schrödinger dépendante du temps 4.1 peut s'écrire formellement :

$$\Psi(\vec{R},t) = \hat{U}(t,t_0)\Psi(\vec{R},t_0)$$
(4.3)

où l'opérateur $\hat{U}(t, t_0)$ est unitaire et doit satisfaire les relations suivantes :

$$i\hbar \frac{d}{dt}\hat{U}(t,t_0) = \hat{H}(t)\hat{U}(t,t_0)$$

$$(4.4)$$

$$\hat{U}(t_0, t_0) = \hat{U}(t, t) = \hat{I}$$
(4.5)

Cet opérateur d'évolution $\hat{U}(t, t_0)$ est donné par la relation itérative :

$$\hat{U}(t,t_0) = \hat{U}(t_0,t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t')\hat{U}(t',t_0)dt'$$
(4.6)

dont le développement à l'ordre n s'exprime selon :

$$\hat{U}(t,t_{0}) = \hat{I} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_{0}}^{t} \hat{H}(t') dt' + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^{2} \int_{t_{0}}^{t} \left[\int_{t_{0}}^{t'} \hat{H}(t') \hat{H}(t'') dt''\right] dt' + \dots \\
+ \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^{n} \int_{t_{0}}^{t} \left[\int_{t_{0}}^{t'} \dots \left[\int_{t_{0}}^{t^{(n-1)}} \hat{H}(t') \hat{H}(t'') \dots \hat{H}(t^{(n)}) dt^{(n)}\right] \dots dt''\right] dt' \\
+ \hat{O}(\Delta t^{n+1})$$
(4.7)

Les méthodes dépendantes du temps ou méthodes de paquet d'ondes, reposent sur la résolution de l'équation 4.3 pour la détermination de la fonction d'onde du système à l'instant t. Cette résolution est effectuée en deux étapes : tout d'abord la construction de la fonction d'onde au temps initial t_0 , généralement choisi comme origine des temps $(t_0 = 0)$, puis la propagation temporelle de cette fonction initiale jusqu'au temps t à l'aide

du propagateur $\hat{U}(t, t_0)$. La fonction d'onde finale est ensuite analysée pour la détermination des grandeurs physiques souhaitées. On s'intéresse plus particulièrement à l'étude de systèmes collisionnels dont le hamiltonien ne dépend pas explicitement du temps (approximation de la surface rigide, voir paragraphe 2.2.2). Dans ce cas, l'équation 4.4 s'intègre sans difficultés ; en tenant compte de la condition initiale 4.5, l'opérateur d'évolution s'écrit simplement¹ :

$$\hat{U}(t,t_0) = \exp\left(-i\frac{\hat{H}}{\hbar}(t-t_0)\right)$$
(4.9)

La fonction d'onde initiale est composée du produit d'une fonction décrivant l'état initial de la particule, par un paquet d'ondes décrivant les coordonnées dynamiques. Elle est propagée en espace et en temps selon l'équation 4.3 puis analysée. En pratique, l'opérateur d'évolution, fonction exponentielle de l'opérateur \hat{H} , ne peut être utilisé que dans la représentation diagonale du hamiltonien. La diagonalisation de cet opérateur n'est pas directement envisageable, le nombre de fonctions de base nécessaires pour la description des systèmes étudiés en physique atomique et moléculaire étant bien trop important. La résolution de l'équation de Schrödinger nécessite alors une approximation de l'opérateur d'évolution du système. Cette approximation implique généralement l'évaluation de l'action de l'opérateur \hat{H} sur la fonction d'onde.

4.2 Représentation spatiale de la fonction d'onde

Avant de propager le paquet d'ondes associé à l'atome ou à la molécule que l'on souhaite étudier, il faut tout d'abord définir une représentation spatiale sur laquelle cette fonction d'onde sera décomposée. Cette représentation peut être simplement la discrétisation du paquet d'ondes sur des points de grille régulièrement espacés, ou alors sa décomposition sur une base de fonctions élémentaires. La fonction d'onde peut être par exemple développée en une série de Fourier, c'est-à-dire sur une base d'ondes planes. Dans la seconde partie de ce mémoire, afin de traiter la dissociation de H_2 ou D_2 par des surfaces métalliques, nous verrons que la fonction d'onde peut aussi être décomposée sur des bases plus complexes, comme une base de polynômes de Legendre ou d'harmoniques sphériques. On utilisera uniquement des fonctions de base indépendantes du temps, mais on peut cependant souligner qu'il existe des méthodes plus récentes, notamment MCTDH [34], dont les fonctions de base sont des produits de fonctions dépendantes du temps.

$$\hat{B}(t,t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t')dt'\right) = \exp\left(\hat{A}(t)\right)$$
(4.8)

En réalité, il n'est est rien; en effet, les dérivations ne peuvent pas toujours être effectuées selon les règles valables pour des fonctions ordinaires. Par exemple, lorsque $\hat{A}(t)$ dépend du temps de manière quelconque, la dérivée d'un opérateur de la forme exp $(\hat{A}(t))$ n'est généralement pas égale à $\hat{A}'(t) \exp(\hat{A}(t))$. En effet, on peut voir en développant exp $(\hat{A}(t))$ en série entière de $\hat{A}(t)$ que, pour que l'égalité soit réalisée, il faut que $\hat{A}(t)$ et $\frac{d\hat{A}(t)}{dt}$ commutent. Par conséquent $i\hbar \frac{d}{dt}\hat{B}(t,t_0) \neq \hat{H}(t)\hat{B}(t,t_0)$.

¹*Remarque* : Lorsque \hat{H} dépend du temps, on pourrait être tenté de croire, par analogie avec la formule 4.9, que l'opérateur d'évolution est égal à l'opérateur $\hat{B}(t, t_0)$ défini par :

4.2.1 Méthode des différences finies

La méthode des différences finies est une méthode locale, la fonction d'onde est représentée sur une grille de points z_{α} , régulièrement espacés de Δz :

$$\Psi = (\Psi(z_1, t), \dots, \Psi(z_N, t)) \tag{4.10}$$

L'action de l'opérateur d'énergie potentielle \hat{V} est alors le simple produit de la fonction d'onde par le potentiel, évalué aux points z_{α} de la grille. L'opérateur de seconde dérivation intervenant dans la partie cinétique du hamiltonien est calculé par la relation :

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2}\Psi(z,t)\right)_{z=z_{\alpha}} = \frac{\Psi(z_{\alpha+1},t) - 2\Psi(z_{\alpha},t) + \Psi(z_{\alpha-1},t)}{\Delta z^2} + O'(\Delta z^2,t)$$
(4.11)

obtenue à l'aide des développements de Taylor en $O(\Delta z^4, t)$ de $\Psi(z_{\alpha+1}, t)$ et de $\Psi(z_{\alpha-1}, t)$ au voisinage de $z = z_{\alpha}$. La relation 4.11 est dite relation des différences finies à trois points. La précision peut être améliorée en utilisant les développements de Taylor d'ordres supérieurs, conduisant à des relations des différences finies à n points.

Pour un système lié, l'équation de Schrödinger indépendante du temps se ramène à la résolution d'un problème aux valeurs propres standard, dans lequel la matrice **H** représentant le hamiltonien \hat{H} est d'éléments nuls à l'extérieur d'une bande diagonale dont la largeur dépend du nombre de points inclus dans l'évaluation de la dérivée seconde.

Les méthodes de différences finies présentent l'avantage d'éviter les calculs analytiques des éléments de la matrice **H** et sont simples à mettre en oeuvre. L'approximation par une relation locale des opérateurs non-locaux de dérivation peut conduire à des erreurs cumulées relativement importantes si le pas de grille Δz n'est pas choisi suffisamment petit.

4.2.2 Méthode pseudo-spectrale

Dans un premier temps, on rappelle le principe des méthodes pseudo-spectrales (ou de collocation orthogonale), très efficaces d'un point de vue numérique pour calculer avec une grande précision l'action du hamiltonien sur la fonction d'onde. Chaque dimension du système moléculaire pouvant être traitée séparément, on se limitera pour décrire ces méthodes à un système à une dimension z. On présentera ensuite l'application des méthodes pseudo-spectrales pour des systèmes ne faisant intervenir que trois degrés de liberté dans la fonction d'onde nucléaire associée à l'atome d'hélium.

4.2.2.1 Représentations FBR-DVR

L'une des approches les plus connues pour déterminer les solutions d'un problème de mécanique quantique est la méthode variationnelle. En effet, cette méthode consiste à développer les solutions de l'équation de Schrödinger nucléaire sur une base de N fonctions orthonormées, les coefficients étant déterminés par diagonalisation dans le cas d'un système lié. La représentation où l'on exprime les différents opérateurs (énergie cinétique, énergie potentielle) est connue sous le nom de "Variational Basis Representation" (VBR) ou encore "représentation spectrale". Cette représentation a été longuement utilisée, notamment dans les méthodes "close coupling", pour la résolution des problèmes de diffusion

élastique et inélastique par une méthode quantique indépendante du temps (cf. chapitre 3). Durant ces quinze dernières années, avec l'avènement des méthodes dites de grille, de nouveaux schémas numériques ont été mis au point [35–38]. Light *et al.* [35, 36] ont montré que l'on peut construire une représentation nommée "Finite Basis Representation" (FBR) qui constitue une approximation de la VBR. De plus, cette représentation (FBR) est isomorphe d'une représentation appelée "Discrete Variable Representation" (DVR). Depuis le début des années 80, la DVR a connu un essor considérable. Son développement a accru, de manière significative, l'efficacité du traitement quantique de divers problèmes de mécanique quantique, parmi lesquels on peut citer le calcul des états vibrationnels liés de molécules triatomiques, l'étude des problèmes de diffusion ou encore le traitement de la prédissociation. Dans ce paragraphe, on expose en détail le principe de la méthode FBR-DVR, ainsi que les expressions matricielles du hamiltonien dans ces représentations.

Soit \hat{H} le hamiltonien du système, que l'on écrit sous la forme générale $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$. \hat{H}_0 est un hamiltonien d'ordre zéro contenant les opérateurs différentiels, et \hat{V} est l'opérateur d'énergie potentielle. L'approche la plus directe pour représenter numériquement la fonction d'onde du système $\Psi(z)$ consiste à développer $\Psi(z)$ sur une base tronquée (donc finie) de N fonctions orthogonales $\{\Phi_j(z)\}_N$, généralement choisies comme fonctions propres de \hat{H}_0 et connues analytiquement :

$$\Psi(z) \approx \sum_{j=1}^{N} a_j \Phi_j(z) \tag{4.12}$$

On obtient ainsi un développement approché (la base est finie) et continu de la fonction d'onde. Les coefficients $\{a_j\}_N$ constituent l'expression vectorielle de $\Psi(z)$ dans la VBR (ou "représentation spectrale"). Dans le cas d'un système lié, ces coefficients peuvent être déterminés par diagonalisation du hamiltonien dans la représentation spectrale. On obtient ainsi les fonctions propres de \hat{H} et les valeurs propres associées. Cette méthode variationnelle nécessite cependant de stocker l'expression des différents opérateurs dans la VBR, et d'évaluer numériquement les éléments de matrice associés à l'opérateur d'énergie potentielle. Dans cette VBR, le calcul des éléments de matrice de l'opérateur \hat{V} , local en représentation des coordonnées z est donné par :

$$V_{ij}^{VBR} = \langle \Phi_i | \mathbf{V}^{VBR} | \Phi_j \rangle = \int \Phi_i^*(z) V(z) \Phi_j(z) dz$$
(4.13)

Cette dernière intégrale peut être approchée de façon quasi exacte à l'aide d'une quadrature de Gauss. On peut en effet réécrire V_{ij}^{VBR} sous la forme :

$$V_{ij}^{VBR} = \int W(z) \frac{\Phi_i^*(z)}{\sqrt{W(z)}} V(z) \frac{\Phi_j(z)}{\sqrt{W(z)}} dz = \int W(z) P_i^*(z) V(z) P_j(z) dz$$
(4.14)

où W(z) est la fonction poids relative à une famille de polynômes orthogonaux $\{P_j(z)\}_N$. Soit $\{z_\alpha\}_N$ l'ensemble des points de la quadrature de Gauss associée aux polynômes $\{P_j(z)\}_N$. Ces points sont les zéros du polynôme $P_{N+1}(z)$ de plus haut degré, obtenus en diagonalisant l'opérateur position \hat{z} dans la base des $\{\Phi_j(z)\}_N$ [39, 40]. $\{\Omega_\alpha\}_N$ représente l'ensemble des poids de la quadrature associés aux points $\{z_\alpha\}_N$. On a ainsi :

$$V_{ij}^{VBR} \approx \sum_{\alpha=1}^{N} \Omega_{\alpha} \frac{\Phi_i^*(z_{\alpha})}{\sqrt{W(z_{\alpha})}} V(z_{\alpha}) \frac{\Phi_j(z_{\alpha})}{\sqrt{W(z_{\alpha})}}$$
(4.15)

Si l'on pose :

$$\omega_{\alpha} = \frac{\Omega_{\alpha}}{W(z_{\alpha})}, \quad T_{i\alpha}^{\dagger} = \sqrt{\omega_{\alpha}} \Phi_i^*(z_{\alpha}), \quad et \quad T_{\alpha j} = \sqrt{\omega_{\alpha}} \Phi_j(z_{\alpha})$$
(4.16)

avec $\{\omega_{\alpha}\}_N$ l'ensemble des poids "normalisés" de la quadrature, l'équation 4.15 devient :

$$V_{ij}^{VBR} \approx \sum_{\alpha=1}^{N} T_{i\alpha}^{\dagger} V(z_{\alpha}) T_{\alpha j} = V_{ij}^{FBR}$$
(4.17)

Cette approximation de la VBR est notée FBR (ou "Finite Basis Representation"). L'équation 4.17 se met sous la forme matricielle suivante :

$$\mathbf{V}^{FBR} = \mathbf{T}^{\dagger} \mathbf{V} \mathbf{T} \tag{4.18}$$

Par ailleurs, on peut montrer que la matrice \mathbf{T} est unitaire dans une base de produit direct (par exemple une base de Fourier), c'est-à-dire $\mathbf{T}^{-1} = \mathbf{T}^{\dagger}$, d'où $\mathbf{T}^{\dagger}\mathbf{T} = \mathbf{T}\mathbf{T}^{\dagger} = \mathbf{I}$. Cette transformation connecte à la FBR une représentation discrète notée DVR (ou "Discrete Variable Representation"), dont les fonctions de base seront explicitées un peu plus loin. On peut utiliser cette transformation pour donner l'expression des éléments de matrice du potentiel dans la DVR, sous la forme matricielle suivante :

$$\mathbf{V}^{DVR} = \mathbf{T}\mathbf{V}^{FBR}\mathbf{T}^{\dagger} \tag{4.19}$$

ce qui revient à définir comme éléments de matrice :

$$V_{\alpha\alpha'}^{DVR} = V(z_{\alpha})\delta_{\alpha\alpha'} \tag{4.20}$$

puisque **T** est unitaire. Ainsi, le potentiel **V** est supposé diagonal dans la DVR, ce qui n'est pas formellement le cas. Seul l'opérateur coordonnée \hat{z} est rigoureusement diagonal dans cette représentation. La matrice diagonale \mathbf{V}^{DVR} est donc une approximation de la matrice pseudo-diagonale **V**. Cette approximation est l'analogue de la quadrature gaussienne utilisée dans la FBR pour évaluer les éléments de matrice du potentiel (cf. équation 4.15).

De même, l'opérateur d'énergie cinétique est défini dans la DVR sous la forme matricielle suivante :

$$\mathbf{H}_{0}^{DVR} = \mathbf{T}\mathbf{H}_{0}\mathbf{T}^{\dagger} \tag{4.21}$$

où \mathbf{H}_0 est la matrice représentant l'opérateur \hat{H}_0 dans la FBR.

On a ainsi construit, à partir de la FBR, une représentation dans laquelle tout opérateur local en représentation des coordonnées est pseudo-diagonal. Cette représentation est la DVR. La matrice \mathbf{T}^{\dagger} permet de transformer un vecteur d'état exprimé dans la DVR vers la FBR.

Les coefficients $\{b_j\}_N$ du développement ci-dessous constituent l'expression vectorielle de la fonction d'onde $\Psi(z)$ dans la FBR :

$$\left|\Psi^{FBR}\right\rangle = \sum_{j=1}^{N} b_j \left|\Phi_j\right\rangle \tag{4.22}$$

où $b_j \approx a_j$. Les fonctions de base $\{\Phi_j(z)\}_N$ étant choisies comme fonctions propres de \hat{H}_0 , cet opérateur est diagonal dans les représentations VBR et FBR. En effet, puisque la base des $\{\Phi_j(z)\}_N$ est orthonormée et $\mathbf{T}^{\dagger}\mathbf{T} = \mathbf{I}$, on a :

$$H_{0_{ij}}^{VBR} = \langle \Phi_i | \mathbf{H}_0^{VBR} | \Phi_j \rangle = \int \Phi_i^*(z) \hat{H}_0 \Phi_j(z) dz = \varepsilon_j \delta_{ij}$$
(4.23)

$$H_{0_{ij}} = \langle \Phi_i | \mathbf{H}_0 | \Phi_j \rangle = \sum_{\alpha=1}^N T_{i\alpha}^{\dagger} \hat{H}_0 T_{\alpha j} = \varepsilon_j \sum_{\alpha=1}^N T_{i\alpha}^{\dagger} T_{\alpha j} = \varepsilon_j \delta_{ij}$$
(4.24)

où ε_j est la valeur propre associée à l'opérateur \hat{H}_0 . Considérons maintenant l'action de cet opérateur sur $|\Psi^{FBR}\rangle$:

$$\left\langle \Phi_{j} \right| \mathbf{H}_{0} \left| \Psi^{FBR} \right\rangle = \sum_{i=1}^{N} b_{i} \left\langle \Phi_{j} \right| \mathbf{H}_{0} \left| \Phi_{i} \right\rangle = \sum_{i=1}^{N} b_{i} \varepsilon_{i} \delta_{ij} = b_{j} \varepsilon_{j}$$
(4.25)

On voit ainsi que le calcul de l'action d'un opérateur diagonal dans la FBR consiste à multiplier les coefficients $\{b_j\}_N$ par les valeurs propres associées à cet opérateur.

Il reste maintenant à définir les fonctions de base de la DVR. Pour cela, considérons les coefficients $\{a_j\}_N$ du développement 4.12. Leur expression est donnée par :

$$a_j = \langle \Phi_j | \Psi \rangle = \int \Phi_j^*(z) \Psi(z) dz$$
(4.26)

Cette intégrale peut, de la même manière que précédemment être approchée par une quadrature de Gauss :

$$a_j \approx \sum_{\alpha=1}^N \omega_\alpha \Phi_j^*(z_\alpha) \Psi(z_\alpha) = b_j \tag{4.27}$$

En insérant la relation 4.27 dans l'équation 4.12, on obtient :

$$\Psi(z) \approx \sum_{j=1}^{N} \sum_{\alpha=1}^{N} \omega_{\alpha} \Phi_{j}^{*}(z_{\alpha}) \Psi(z_{\alpha}) \Phi_{j}(z)$$
(4.28)

Cette dernière relation correspond au développement de la fonction d'onde $\Psi(z)$ sur les fonctions de base $\{\Gamma_{\alpha}(z)\}_{N}$ de la DVR :

$$\Psi(z) \approx \sum_{\alpha=1}^{N} \Psi_{\alpha} \Gamma_{\alpha}(z)$$
(4.29)

où Ψ_{α} et $\Gamma_{\alpha}(z)$ s'expriment comme suit :

$$\Psi_{\alpha} = \sqrt{\omega_{\alpha}} \Psi(z_{\alpha}) \tag{4.30}$$

$$\Gamma_{\alpha}(z) = \sum_{j=1}^{N} \sqrt{\omega_{\alpha}} \Phi_j^*(z_{\alpha}) \Phi_j(z) = \sum_{j=1}^{N} T_{j\alpha}^{\dagger} \Phi_j(z)$$
(4.31)

Ainsi, les coefficients $\{\Psi_{\alpha}\}_N$ du développement 4.29 constituent l'expression vectorielle de la fonction d'onde $\Psi(z)$ dans la DVR :

$$\left|\Psi^{DVR}\right\rangle = \sum_{\alpha=1}^{N} \Psi_{\alpha} \left|\Gamma_{\alpha}\right\rangle \tag{4.32}$$

On peut montrer que les fonctions $\{\Gamma_{\alpha}(z)\}_{N}$ forment une base orthonormée si **T** est unitaire. On remarque alors, que dans l'expression 4.29, la fonction d'onde $\Psi(z)$ est construite comme une somme sur les points de quadrature α , alors que dans l'expression 4.12, cette même fonction est construite comme une somme sur les fonctions de base $\{\Phi_{j}(z)\}_{N}$. Lorsque le nombre de fonctions de base devient suffisamment grand dans chacune des représentations, on a bien évidemment :

$$\Psi(z) \approx \sum_{j=1}^{N} b_j \Phi_j(z) = \sum_{\alpha=1}^{N} \Psi_\alpha \Gamma_\alpha(z)$$
(4.33)

où la dernière égalité est vérifiée quel que soit N.

Ainsi, dans la FBR, l'action du hamiltonien sur $|\Psi^{FBR}\rangle$ s'exprime sous la forme matricielle :

$$\mathbf{H}^{FBR} \left| \Psi^{FBR} \right\rangle = \left(\mathbf{H}_0 + \mathbf{T}^{\dagger} \mathbf{V} \mathbf{T} \right) \left| \Psi^{FBR} \right\rangle \tag{4.34}$$

Dans cette relation, les transformations \mathbf{T} et \mathbf{T}^{\dagger} , permettent d'exprimer la matrice \mathbf{V} dans la FBR. On peut également appliquer \mathbf{T} à droite de la relation, permettant ainsi d'exprimer $|\Psi^{FBR}\rangle$ dans la DVR. Ces deux points de vue, mathématiquement équivalents, auront leur importance par la suite, notamment dans le cas d'un traitement asymptotique simplifié de la fonction d'onde (voir paragraphes 4.4.1.5 et 4.4.2.4).

4.2.2.2 Base pseudo-spectrale de Fourier

Dans un schéma de Fourier, c'est-à-dire un schéma pour lequel les points de quadrature sont équidistants et espacés de Δz , et dont les poids relatifs sont constants, les fonctions de la base pseudo-spectrale sont des ondes planes et sont orthogonales :

$$\Phi_j(z) = \frac{\exp\left(ik_{z_j}z\right)}{\sqrt{L_z}} \tag{4.35}$$

Ainsi, la matrice de transformation \mathbf{T}^{\dagger} définie par 4.16 devient une matrice de transformée de Fourier discrète, notée \mathbf{F}^{\dagger} , et dont les éléments sont définis par :

$$F_{j\alpha}^{\dagger} = \sqrt{\omega_{\alpha}} \Phi_{j}^{*}(z_{\alpha}) = \sqrt{\Delta z} \frac{\exp\left(-ik_{z_{j}}z_{\alpha}\right)}{\sqrt{L_{z}}} = \frac{\exp\left(-ik_{z_{j}}z_{\alpha}\right)}{\sqrt{N}}$$
(4.36)

Les relations de transformation entre la FBR et la DVR sont les suivantes : $|\Psi^{FBR}\rangle = \mathbf{F}^{\dagger} |\Psi^{DVR}\rangle$ et $|\Psi^{DVR}\rangle = \mathbf{F} |\Psi^{FBR}\rangle$. L'ensemble des couples $\{z_{\alpha}, \omega_{\alpha} = \Delta z\}_{N}$ est une quadrature de Gauss adaptée à la base pseudo-spectrale $\{\Phi_{j}(z)\}_{N}$, et le produit matriciel

 $\mathbf{F}^{\dagger}\mathbf{F} = \mathbf{I}$ reflète l'orthonormalité de cette base pseudo-spectrale dans la représentation FBR. De plus, $\mathbf{FF}^{\dagger} = \mathbf{I}$, c'est-à-dire \mathbf{F} est unitaire, et les fonctions propres $\{\Gamma_{\alpha}(z)\}_{N}$ de l'opérateur coordonnée \hat{z} forment aussi une base orthonormale.

Lorsque N est pair, la grille des coordonnées est définie de la manière suivante :

$$z_{\alpha} = z_1 + (\alpha - 1)\Delta z \quad avec \quad \alpha = 1, \dots, N \tag{4.37}$$

De même, le vecteur d'onde k_{z_i} est décrit par :

$$k_{z_j} = j \frac{2\pi}{L_z} \quad pour \quad j = -\frac{N}{2} + 1, ..., \frac{N}{2}$$
 (4.38)

L'énergie cinétique d'un corpuscule associé à une onde plane étant $E = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2M}$ où M est la masse de la particule, les éléments diagonaux de l'opérateur d'énergie cinétique sont donc définis sur une parabole, les maxima de l'énergie cinétique étant obtenus pour $j = \pm \frac{N}{2}$ et valent $E_{max} = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{N\pi}{L_z}\right)^2 = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi}{\Delta z}\right)^2$.

On peut montrer qu'en chaque point de quadrature α' , les fonctions $\{\Gamma_{\alpha}(z)\}_N$ sont rigoureusement égales à $\frac{1}{\sqrt{\Delta z}}\delta_{\alpha\alpha'}$ quel que soit N. En effet, dans la base des ondes planes, $\Gamma_{\alpha}(z_{\alpha'})$ s'écrit :

$$\Gamma_{\alpha}(z_{\alpha'}) = \sum_{j=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} \sqrt{\omega_{\alpha}} \Phi_j^*(z_{\alpha}) \Phi_j(z_{\alpha'}) = \frac{\sqrt{\Delta z}}{L_z} \sum_{j=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} \exp\left(ik_{z_j}(\alpha'-\alpha)\Delta z\right)$$
(4.39)

ce qui est égal² à une sommation continue sur k_z entre $-\frac{N\pi}{L_z}$ et $\frac{N\pi}{L_z}$ (voir référence [41]) :

$$\Gamma_{\alpha}(z_{\alpha'}) = \frac{\sqrt{\Delta z}}{L_z} \int_{-\frac{N\pi}{L_z}}^{\frac{N\pi}{L_z}} \frac{L_z}{2\pi} \exp\left(ik_z(\alpha'-\alpha)\frac{L_z}{N}\right) dk_z = \frac{1}{\sqrt{\Delta z}}\delta_{\alpha\alpha'}$$
(4.40)

Ce résultat était prévisible, puisqu'aux points de quadrature,

$$\sum_{\alpha=1}^{N} \Psi_{\alpha} \Gamma_{\alpha}(z_{\alpha'}) = \sum_{\alpha=1}^{N} \sqrt{\Delta z} \Psi(z_{\alpha}) \frac{1}{\sqrt{\Delta z}} \delta_{\alpha\alpha'} = \Psi(z_{\alpha'})$$
(4.41)

Dans le cas où le nombre N de fonctions de base devient important, les relations 4.31 et 4.29 tendent respectivement vers :

$$\Gamma_{\alpha}(z) \approx \frac{1}{\sqrt{\Delta z}} \frac{\sin\left(\frac{\pi}{\Delta z}(z-z_{\alpha})\right)}{\frac{\pi}{\Delta z}(z-z_{\alpha})}$$
(4.42)

 et

$$\Psi(z) \approx \sum_{\alpha=1}^{N} \Psi(z_{\alpha}) \frac{\sin\left(\frac{\pi}{\Delta z}(z-z_{\alpha})\right)}{\frac{\pi}{\Delta z}(z-z_{\alpha})}$$
(4.43)

Cette dernière relation est encore connue sous le nom de "formule d'interpolation de Shanon". Les fonctions $\{\Gamma_{\alpha}(z)\}_N$ tendent ici vers des sinus cardinaux (la partie imaginaire étant négligeable lorsque N est grand).

 $^{^2}Remarque$: Cette égalité n'est vraie qu'aux points de quadrature.

4.2.2.3 Action du hamiltonien sur la fonction d'onde

Une première méthode consiste à travailler dans la VBR. Dans cette représentation, la matrice représentative de l'opérateur d'énergie cinétique, \hat{H}_0 , est diagonale. De ce fait, l'évaluation de l'action de \hat{H}_0 sur la fonction d'onde est facile et peu coûteuse. Au contraire, comme nous l'avons vu précédemment, la matrice représentative de l'opérateur d'énergie potentielle, \hat{V} , n'est pas diagonale dans la VBR. Il est alors nécessaire d'évaluer les éléments V_{ij}^{VBR} , à l'aide de la méthode variationnelle et de calculer l'intégrale selon la relation 4.13. Il suffit ensuite de faire agir \mathbf{V}^{VBR} sur $|\Psi^{VBR}\rangle$. Globalement, le coût numérique croît proportionnellement à N^2 .

La deuxième méthode est l'approche pseudo-spectrale, dans la représentation FBR, qui consiste à effectuer l'opération $(\mathbf{F}^{\dagger}\mathbf{VF})|\Psi^{FBR}\rangle$ en trois étapes distinctes :

(1) On fait agir la transformation **F** sur le vecteur $|\Psi^{FBR}\rangle$ afin d'exprimer celui-ci dans la DVR;

(2) On applique la matrice V supposée diagonale sur $|\Psi^{DVR}\rangle$;

(3) On ramène le vecteur d'état résultant dans la FBR grâce à la transformation \mathbf{F}^{\dagger} ; 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. L'action du hamiltonien dans la FBR s'écrit donc de la façon suivante :

$$\mathbf{H}^{FBR} \left| \Psi^{FBR} \right\rangle = \left(\mathbf{H}_0 + \mathbf{F}^{\dagger} \mathbf{V} \mathbf{F} \right) \left| \Psi^{FBR} \right\rangle \tag{4.44}$$

NB : L'action du hamiltonien sur la fonction d'onde peut être évaluée aussi bien dans la FBR, comme le montre l'expression 4.44, que dans la DVR où l'on dispose d'une expression équivalente :

$$\mathbf{H}^{DVR} \left| \Psi^{DVR} \right\rangle = \left(\mathbf{F} \mathbf{H}_0 \mathbf{F}^{\dagger} + \mathbf{V} \right) \left| \Psi^{DVR} \right\rangle \tag{4.45}$$

Cependant, en choisissant de travailler dans la FBR, on bénéficie des avantages qu'apportent un traitement asymptotique simplifié (voir paragraphes 4.4.1.5 et 4.4.2.4).

4.3 Description temporelle et propagateurs

Notre système est dynamique, et le potentiel ne dépend pas explicitement du temps (approximation de la surface non-vibrante, voir paragraphe 2.2.2). On peut donc soit choisir de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, mais l'effort de calcul est proportionnel à N^3 , ou alors résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps, qui ne fait intervenir qu'un seul état initial physique. Cette dernière méthode consiste à propager la fonction d'onde associée à l'atome d'hélium, dont la solution générale est, comme nous l'avons vu, définie par :

$$\Psi(\vec{R},t) = \exp\left(-i\frac{\hat{H}}{\hbar}(t-t_0)\right)\Psi(\vec{R},t_0)$$
(4.46)

où \overrightarrow{R} représente l'ensemble des coordonnées nucléaires. Cette équation ne possède pas de solution analytique, et une forme approchée de l'opérateur d'évolution est nécessaire pour la résolution numérique. Il existe deux types d'approche possibles : une approche globale, qui consiste à effectuer la propagation du paquet d'ondes en un seul pas de temps (équation 4.46), et une approche récurrente où la propagation est effectuée sur des petits intervalles de temps Δt successifs jusqu'à $T = N_t \Delta t$:

$$\Psi(\vec{R}, t + \Delta t) = \exp\left(-i\frac{\hat{H}}{\hbar}\Delta t\right)\Psi(\vec{R}, t)$$
(4.47)

Pour faire évoluer la fonction d'onde temporellement, on dispose donc d'une variété d'algorithmes différents. Ils peuvent être alors 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 Δt . Dans ce but, on effectue un développement limité de l'opérateur d'évolution $\hat{U}(t)$ en fonction de Δt . 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 2nd ordre, appelé propagateur SOD (Second Order Differencing scheme). Le principe de ce propagateur est détaillé dans le paragraphe 4.3.1. Ce type d'algorithme peut être utile pour traiter le cas d'un potentiel dynamique $\hat{V}(\vec{R},t)$ (par exemple lorsque l'on veut étudier une surface vibrante). 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 Δt . Un autre propagateur à petit pas de temps couramment utilisé est le Split Operator Propagator (SOP) au premier ou au second ordre. Ce dernier sera détaillé dans le paragraphe 4.3.2. Les propagateurs à petits pas de temps ont l'inconvénient de cumuler l'erreur de propagation commise à chaque pas de temps Δt . Aussi, lorsque l'on a affaire à un potentiel statique, on peut faire appel à un propagateur global, plus précis, mais aussi plus coûteux en temps de calcul. Dans ce type d'algorithme, l'opérateur d'évolution U(t) est développé en série polynomiale en fonction d'un intervalle de temps Δt quelconque. La propagation temporelle de la fonction d'onde peut se faire globalement, c'est-à-dire en une seule étape. Un des propagateurs globaux les plus utilisés est le propagateur de Chebychev, où l'opérateur d'évolution est développé en polynômes de Chebychev. Celui-ci sera détaillé dans le paragraphe 4.3.3.

4.3.1 Propagateur "Second Order Differencing"

La méthode de type Second Order Differencing (SOD) a été utilisée par Kosloff et ses collaborateurs dans leurs calculs dépendants du temps (Kosloff et Kosloff [42], Kosloff et Cerjan [43]). La relation de propagation 4.3 permet d'écrire :

$$\Psi(\vec{R}, t + \Delta t) = \hat{U}(t + \Delta t, t)\Psi(\vec{R}, t) = \exp\left(-i\frac{\hat{H}}{\hbar}\Delta t\right)\Psi(\vec{R}, t)$$
(4.48)

$$\Psi(\vec{R}, t - \Delta t) = \hat{U}(t - \Delta t, t)\Psi(\vec{R}, t) = \exp\left(i\frac{\hat{H}}{\hbar}\Delta t\right)\Psi(\vec{R}, t)$$
(4.49)

Effectuant la soustraction de ces deux relations et utilisant les développements de Taylor au second ordre des opérateurs d'évolution, la fonction d'onde au temps $t + \Delta t$ s'écrit :

$$\Psi(\vec{R}, t + \Delta t) = \Psi(\vec{R}, t - \Delta t) - \left(2i\frac{\hat{H}}{\hbar}\Delta t\right)\Psi(\vec{R}, t) + O(\vec{R}, \Delta t^3)$$
(4.50)

Cette relation est équivalente à celle obtenue par la méthode des différences finies, où la dérivée temporelle dans l'équation de Schrödinger 4.1 est évaluée par la méthode des différences finies à trois points :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{R},t) = i\hbar\frac{\Psi(\vec{R},t+\Delta t) - \Psi(\vec{R},t-\Delta t)}{2\Delta t} + O'(\vec{R},\Delta t^2)$$
(4.51)

Dans cette approche à trois points, on a effectué des développements de Taylor au second ordre de $\Psi(\vec{R}, t + \Delta t)$ et de $\Psi(\vec{R}, t - \Delta t)$ au voisinage de t. Connaissant $\Psi(\vec{R}, t = 0)$, l'utilisation de la relation 4.50 requiert la détermination préalable de $\Psi(\vec{R}, -\Delta t)$, généralement effectuée par l'algorithme de Runge et Kutta [25]. Cette méthode nécessite un pas de propagation temporelle relativement faible mais présente l'avantage d'être très simple à mettre en oeuvre.

Il est aussi possible de définir une limite de stabilité Δt_s à partir du domaine d'énergie ΔE du système sur lequel on veut avoir des informations :

$$\Delta t < \Delta t_s = \frac{\pi \hbar}{\Delta E} \tag{4.52}$$

où ΔE est le domaine spectral de $H\Psi$, soit $\lambda_{max} - \lambda_{min}$.

4.3.2 Propagateur "Split Operator"

La méthode SOP initialement développée au second ordre par M. D. Feit et J. A. Fleck [44] repose sur une forme symétrique de l'opérateur d'évolution :

$$\exp\left(-i\frac{\hat{H}}{\hbar}\Delta t\right) = \exp\left(-i\frac{\hat{H}_{0}+\hat{V}}{\hbar}\Delta t\right)$$
$$= \exp\left(-i\frac{\hat{H}_{0}}{2\hbar}\Delta t\right)\exp\left(-i\frac{\hat{V}}{\hbar}\Delta t\right)\exp\left(-i\frac{\hat{H}_{0}}{2\hbar}\Delta t\right)$$
$$+ \hat{O}(\Delta t^{3}) \tag{4.53}$$

l'erreur provenant de la non-commutativité des opérateurs d'énergie cinétique \hat{H}_0 et d'énergie potentielle \hat{V} (voir annexe B). Dans la représentation FBR, cet opérateur s'exprime sous la forme matricielle suivante :

$$\left[\mathbf{U}(\Delta t)\right]^{FBR} = \exp\left(-i\frac{\mathbf{H}_{0}}{2\hbar}\Delta t\right)\exp\left(-i\frac{\mathbf{V}^{FBR}}{\hbar}\Delta t\right)\exp\left(-i\frac{\mathbf{H}_{0}}{2\hbar}\Delta t\right) + \boldsymbol{O}(\Delta t^{3}) \quad (4.54)$$

En découplant les opérateurs cinétique et potentiel, il est alors possible d'appliquer séparément chacun de ces opérateurs au paquet d'ondes. On peut ainsi tirer parti du fait qu'il existe pour chaque opérateur une représentation dans laquelle cet opérateur est diagonal et dont l'action sur le vecteur d'état associé au paquet d'ondes se résume alors à une simple multiplication. On peut en effet montrer que pour une base de produit direct, par exemple une base de Fourier, l'opérateur $\exp\left(-i\frac{\mathbf{V}^{FBR}}{\hbar}\Delta t\right)$, où $\mathbf{V}^{FBR} = \mathbf{F}^{\dagger}\mathbf{VF}$, est équivalent à l'opérateur $\mathbf{F}^{\dagger}\exp\left(-i\frac{\mathbf{V}}{\hbar}\Delta t\right)\mathbf{F}$ (voir annexe B), où \mathbf{F}^{\dagger} et \mathbf{F} agissent sur le vecteur d'état.

Dans leurs travaux, Feit et Fleck ont utilisé la représentation de Fourier de la fonction d'onde. L'opérateur \hat{H}_0 est diagonal en représentation des impulsions (FBR), et la première partie cinétique de l'opérateur d'évolution est donc appliquée par simple multiplication sur $|\Psi^{FBR}(t)\rangle$. Le vecteur est ensuite exprimé en représentation spatiale (DVR) par transformation de Fourier pour l'application de la partie potentielle de l'opérateur d'évolution. L'opérateur \hat{V} est supposé diagonal dans la représentation spatiale, et l'opérateur d'évolution associé peut être appliqué par simple multiplication sur le vecteur d'état dans la DVR. Enfin, une transformée de Fourier inverse permet de repasser en représentation des impulsions (FBR) afin d'appliquer la deuxième partie cinétique de l'opérateur d'évolution. Ces transformations sont efficacement réalisées par un algorithme FFT (Fast Fourier Transform). Cette méthode, initialement développée pour une coordonnée cartésienne, sera ensuite étendue aux systèmes tridimensionnels cartésiens et cylindriques dans la prochaine partie de ce chapitre. Dans la FBR, l'action de l'opérateur d'évolution sur $|\Psi^{FBR}(t)\rangle$, pour un pas de temps Δt , s'écrit alors :

$$\left|\Psi^{FBR}(t+\Delta t)\right\rangle \approx \exp\left(-i\frac{\mathbf{H}_{0}}{2\hbar}\Delta t\right)\mathbf{F}^{\dagger}\exp\left(-i\frac{\mathbf{V}}{\hbar}\Delta t\right)\mathbf{F}\exp\left(-i\frac{\mathbf{H}_{0}}{2\hbar}\Delta t\right)\left|\Psi^{FBR}(t)\right\rangle$$
(4.55)

Le schéma de calcul associé à cette méthode est stable, dans le sens où l'erreur cumulée à chaque pas de temps reste bornée, et il conserve la norme du paquet d'ondes. L'erreur inhérente à cette méthode, issue de la non-commutativité des opérateurs \hat{H}_0 et \hat{V} , est proportionnelle à Δt^3 (voir annexe B), et s'accumule à chaque pas de temps dans la phase et l'énergie du paquet d'ondes. Il est donc nécessaire pour fixer la valeur de Δt de trouver un compromis. En effet, plus Δt est grand plus l'erreur commise à chaque pas de temps est grande mais cumulée peu de fois, plus Δt est petit et plus l'erreur est petite mais cumulée un grand nombre de fois.

L'erreur est du même ordre que dans l'approche SOD, mais cette méthode présente l'avantage d'évaluer directement l'action des différents opérateurs constituant le hamiltonien dans leur représentation diagonale. En pratique elle est de meilleure précision que la méthode SOD pour un même pas de temps Δt .

4.3.3 Propagateur global : méthode de Chebychev

Les deux méthodes de propagation précédentes nécessitent l'utilisation de pas de temps Δt suffisamment petits. Le propagateur global le plus employé est celui de Chebychev, et dans ce cas, Δt peut représenter le temps total de l'évolution du système. Cette méthode, développée par H. Tal-Ezer et R. Kosloff [45] consiste à approximer l'opérateur d'évolution par un développement en série de polynômes de Chebychev $\{T_n(x)\}_{N_c}$ (que l'on a choisis réels³) :

³*Remarque* : Dans l'article original de Kosloff *et al.* [45], les formules sont données en fonction des polynômes de Chebychev complexes $\varphi_n(\omega)$, qui sont reliés aux polynômes de Chebychev réels par $\varphi_n(\omega)$ =

$$\exp\left(-i\frac{\hat{H}}{\hbar}\Delta t\right) \approx \sum_{n=0}^{N_c-1} a_n T_n(\hat{H}_{norm})$$
(4.56)

Ces polynômes sont orthogonaux si x appartient au domaine [-1, 1], et ils vérifient la relation de récurrence :

$$T_{n+1}(\hat{H}_{norm}) = 2\hat{H}_{norm}T_n(\hat{H}_{norm}) - T_{n-1}(\hat{H}_{norm})$$
(4.57)

avec $T_0(x) = 1$ et $T_1(x) = x$. Le hamiltonien du système doit être normalisé selon H_{norm} , de telle sorte que son domaine de valeurs propres soit égal à l'intervalle [-1, 1]. Celui-ci s'écrit :

$$\hat{H}_{norm} = \frac{2}{\Delta\lambda} \left[\hat{H} - \frac{\lambda_{max} + \lambda_{min}}{2} \hat{I} \right] = \frac{2\hat{\mathcal{H}}}{\Delta\lambda}$$
(4.58)

où $\Delta \lambda = \lambda_{max} - \lambda_{min}$ est le domaine de valeurs propres du système pouvant être représenté par les grilles de la DVR :

$$\lambda_{max} = T_{max} + V_{max}, \quad et \quad \lambda_{min} = V_{min} \tag{4.59}$$

À l'aide des relations d'orthogonalité des polynômes $\{T_n(x)\}_{N_c}$, on peut montrer que les coefficients du développement $\{a_n\}_{N_c}$ sont donnés par :

$$a_n = e^{-i(\chi+\xi)} (-i)^n (2 - \delta_{n0}) J_n(\chi)$$
(4.60)

avec $J_n(\chi)$ une fonction de Bessel cylindrique de première espèce. Les coefficients χ et ξ sont définis tels que :

$$\chi = \frac{\Delta t \Delta \lambda}{2\hbar}, \quad \xi = \frac{\Delta t \lambda_{min}}{\hbar}, \quad et \quad \chi + \xi = \frac{\Delta t}{2\hbar} (\lambda_{max} + \lambda_{min}) \tag{4.61}$$

L'opérateur d'évolution $\hat{U}(\Delta t)$ s'écrit alors :

$$\hat{U}(\Delta t) = \exp\left(-i\frac{\hat{H}}{\hbar}\Delta t\right) = e^{-i(\chi+\xi)}\exp\left(-i\frac{\hat{\mathcal{H}}}{\hbar}\Delta t\right)$$
(4.62)

$$\approx e^{-i(\chi+\xi)} \sum_{n=0}^{N_c-1} (-i)^n (2-\delta_{n0}) J_n(\chi) T_n(\hat{H}_{norm}) \quad (4.63)$$

Les fonctions de Bessel $J_n(\chi)$ sont exponentiellement décroissantes pour $n > \chi$, et le développement converge donc rapidement avec n. Notant :

$$\phi_n = T_n(\hat{H}_{norm})\Psi(\vec{R}, 0) \tag{4.64}$$

l'action des polynômes de Chebychev sur la fonction d'onde initiale est donnée par les relations de récurrence :

 $i^n T_n(-i\omega) = (-i)^n T_n(i\omega)$, où $\omega \in [-i,i]$. Il est à noter que la relation de récurrence des polynômes de Chebychev complexes diffère de la relation pour les polynômes de Chebychev réels par un changement de signe (cf. équation 2.9 de [45]).

$$\phi_0 = \Psi(\vec{R}, 0) \tag{4.65}$$

$$\phi_1 = \hat{H}_{norm} \Psi(\vec{R}, 0) \tag{4.66}$$

$$\phi_{n+1} = 2H_{norm}\phi_n - \phi_{n-1} \tag{4.67}$$

Si le nombre de polynômes N_c introduit dans le développement est suffisamment grand, on peut montrer que la forme approchée de l'opérateur d'évolution est en fait exacte. En effet, si on tronque le développement à l'ordre n tel que $\chi < n < N_c - 1$, les coefficients du développement $\{a_k\}_{N_c}$ tels que $k = n+1, ..., N_c - 1$ décroissent exponentiellement vers zéro (cette propriété est issue du fait qu'une fonction de Bessel $J_n(\chi)$ telle que $n > \chi$ décroît exponentiellement vers zéro). En pratique, pour χ fixé, on choisit le nombre N_c de polynômes tel que $a_{N_c} - a_{N_c-1}$ soit inférieur à la précision désirée pour le calcul. L'erreur liée à la propagation du paquet d'ondes par la méthode de Chebychev est alors uniquement liée au calcul de l'action du hamiltonien sur le paquet d'ondes.

D'après la relation de récurrence 4.57, on voit que chaque polynôme introduit dans le développement implique le calcul de l'action du hamiltonien sur le paquet d'ondes, opération nécessitant plusieurs multiplications matricielles et appels à la FFT. On aura donc tout intérêt pour conserver des temps de calculs raisonnables à limiter le nombre de polynômes de Chebychev, ce qui revient à minimiser la valeur prise par le coefficient χ . Ce coefficient étant proportionnel au domaine d'énergie $\Delta\lambda$, la manière de procéder la plus directe est de considérer que T_{max} est fixé par les pas de grilles de la DVR :

$$T_{max} = T_{x_{max}} + T_{y_{max}} + T_{z_{max}}$$
(4.68)

$$T_{max} = \frac{\hbar^2}{2M} \left(K_i^2 + \frac{\pi^2}{\Delta x^2} + \frac{\pi^2}{\Delta y^2} + \frac{\pi^2}{\Delta z^2} \right)$$
(4.69)

puis on tronque la valeur maximale du potentiel à $V_{max} = T_{max}$. Le problème est qu'une telle procédure surestime fortement la valeur de λ_{max} (et donc de N_c) puisque l'on a considéré que tous les termes du hamiltonien pouvaient prendre simultanément leur valeur maximale. Il apparaît plus judicieux d'optimiser la valeur de λ_{max} selon une approche plus spécifique au système considéré, basée par exemple sur la conservation de l'énergie totale du système. *Remarque* : une sous-estimation de la largeur de cette gamme énergétique rend l'algorithme instable.

Par ailleurs, on remarque que le coefficient χ est aussi proportionnel au pas de temps Δt . Si la méthode d'analyse du paquet d'ondes nécessite juste de connaître les états initial et final du système, on peut alors utiliser le propagateur de Chebychev comme un propagateur global [10, 17]. Le nombre de polynômes requis est alors relativement important, mais la propagation du paquet d'ondes n'est effectuée qu'une seule fois. Notons que dans ce cas, cette approche ne peut pas être utilisée pour les processus dans lesquels le hamiltonien dépend explicitement du temps. En revanche, si on a besoin d'analyser le paquet d'ondes au cours du temps (pour calculer un flux par exemple), il est alors nécessaire d'employer le propagateur de Chebychev comme un propagateur à petit pas de temps [43, 46, 47]. Le nombre de polynômes requis pour chaque pas de temps est bien sûr inférieur à celui requis dans l'approche globale, mais si l'on tient compte de tous les pas de temps utilisés pour la propagation ce nombre devient très nettement supérieur.

Dans ce cas de figure la méthode de Chebychev reste plus efficace en terme de précision que la méthode SOP, mais en terme de temps de calcul et d'espace mémoire elle devient beaucoup moins performante. La méthode SOP est en pratique environ cinq fois plus performante que la méthode de Chebychev [33].

4.4 Représentations tridimensionnelles du hamiltonien

Revenons à présent au problème à trois dimensions de la diffusion d'un atome par une surface. La généralisation du formalisme FBR-DVR au cas à plusieurs dimensions ne présente pas de difficultés dans un repère cartésien. Nous allons voir qu'il est aussi possible de représenter la fonction d'onde dans un repère cylindrique, et ainsi de bénéficier de réductions de taille et de temps de calcul dans le cadre d'une symétrie cylindrique.

4.4.1 Transformée de Fourier tridimensionnelle en coordonnées cartésiennes

Dans cette représentation, la FBR tridimensionnelle est constituée de produits directs de FBR à une dimension, et il en est de même pour la DVR. La matrice de transformation globale 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 s'écrit :

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\Delta_x + \Delta_y + \Delta_z \right) \tag{4.70}$$

et ses fonctions propres sont des produits d'ondes planes selon les directions x, y, et $z : \Phi(x)\Phi(y)\Phi(z)$.

À chaque degré de liberté translationnel, on associe une FBR à une dimension. Par exemple, pour la translation suivant x, on définit une base pseudo-spectrale $\{\Phi_m(x)\}_{N_x}$ formée de N_x fonctions de Fourier normalisées :

$$\Phi_m(x) = \frac{\exp\left(ik_{x_m}x\right)}{\sqrt{L_x}} \tag{4.71}$$

On procède de façon similaire pour les ondes planes selon y et z. Dans la base pseudospectrale à trois dimensions $\{\Phi_m(x)\Phi_n(y)\Phi_j(z)\}_{N_xN_yN_z}$, l'opérateur d'énergie cinétique est diagonal et ses éléments sont :

$$H_{0_{mnj,m'n'j'}} = \frac{\hbar^2}{2M} \left(k_{x_m}^2 \delta_{mm'} + k_{y_n}^2 \delta_{nn'} + k_{z_j}^2 \delta_{jj'} \right)$$
(4.72)

L'ensemble des valeurs discrètes $\{k_{x_m}, k_{y_n}, k_{z_j}\}_{N_x N_y N_z}$ 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, comme nous l'avons vu, 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 globale \mathbf{T} s'écrit $\mathbf{T} = \mathbf{F}_x \mathbf{F}_y \mathbf{F}_z$, où \mathbf{F}_x , \mathbf{F}_y , et \mathbf{F}_z désignent respectivement les matrices de transformation de Fourier à une dimension selon x, y, et z. Dans un repère $\{\vec{e_x}, \vec{e_y}, \vec{e_z}\}$ orthonormé, les transformations $\mathbf{F}_x, \mathbf{F}_y$, et \mathbf{F}_z commutent, mais leur ordre retenu, $\mathbf{T} = \mathbf{F}_x \mathbf{F}_y \mathbf{F}_z$, permet d'appliquer un traitement asymptotique simplifié (voir paragraphe 4.4.1.5).

Le long de l'axe x, par exemple, les N_x points de la quadrature sont régulièrement répartis sur le segment de longueur L_x considéré, et le poids associé à chaque point est égal à $\frac{L_x}{N_x} = \Delta x$. Les éléments de la matrice de passage \mathbf{F}_x^{\dagger} sont :

$$F_{x_{m\alpha}}^{\dagger} = \sqrt{\omega_{\alpha}} \Phi_m^*(x_{\alpha}) = \sqrt{\Delta x} \frac{\exp\left(-ik_{x_m}x_{\alpha}\right)}{\sqrt{L_x}} = \frac{\exp\left(-ik_{x_m}x_{\alpha}\right)}{\sqrt{N_x}}$$
(4.73)

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 de l'opérateur d'énergie potentielle $\hat{V}(x, y, z)$ du système est supposée diagonale (voir relation 4.20), et les éléments s'écrivent :

$$V^{DVR}_{\alpha\beta\gamma,\alpha'\beta'\gamma'} = V(x_{\alpha}, y_{\beta}, z_{\gamma})\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{\beta\beta'}\delta_{\gamma\gamma'}$$
(4.74)

Pour propager la fonction d'onde, on utilisera un propagateur à petit pas de temps au second ordre, décrit dans le paragraphe 4.3.2, qui est en pratique cinq fois plus rapide que le propagateur global de Chebychev. Des calculs de diffusion utilisant le propagateur global de Chebychev ont été effectués par exemple par M. N. Carré et D. Lemoine sur la face (111) du platine sous incidence normale (voir références [10, 17]).

Dans le cadre du formalisme FBR-DVR appliqué à la diffusion, l'équation 4.55 devient :

$$\begin{aligned} \left| \Psi^{FBR}(t + \Delta t) \right\rangle &\approx \exp\left(-i\frac{\mathbf{H}_{0}}{2\hbar}\Delta t\right) \mathbf{F}_{z}^{\dagger}\mathbf{F}_{y}^{\dagger}\mathbf{F}_{x}^{\dagger} \exp\left(-i\frac{\mathbf{V}}{\hbar}\Delta t\right) \\ &\times \mathbf{F}_{x}\mathbf{F}_{y}\mathbf{F}_{z} \exp\left(-i\frac{\mathbf{H}_{0}}{2\hbar}\Delta t\right) \left| \Psi^{FBR}(t) \right\rangle \end{aligned} \tag{4.75}$$

Soit $N = N_x N_y N_z$ le nombre total de points de grille. À chaque pas de temps, le calcul de l'action de l'opérateur d'évolution sur la fonction d'onde se résume donc à :

- Trois opérations de multiplication vecteur-vecteur pour évaluer d'une part l'action des deux demi-opérateurs d'évolution énergie cinétique exp $\left(-i\frac{\mathbf{H}_{0}}{2\hbar}\Delta t\right)\left|\Psi^{FBR}\right\rangle$ diagonaux dans la FBR, et d'autre part l'action de l'opérateur d'évolution énergie potentielle *supposé diagonal* dans la DVR, exp $\left(-i\frac{\mathbf{V}}{\hbar}\Delta t\right)\left|\Psi^{DVR}\right\rangle$, soit 3N multiplications;

- Six 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 $2N \log(N)$.

Le coût numérique global est donc proportionnel à $2N \log(N)$ à chaque pas de temps.

4.4.1.1 Construction 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 Δk_x , Δk_y , et Δk_z les espacements de la grille des impulsions respectivement selon k_x , k_y , et k_z . Les points $\{k_{x_m}, k_{y_n}, k_{z_j}\}_{N_x N_y N_z}$ utilisés dans le calcul de diffusion sont définis de la façon suivante :

$$k_{x_m} = k_{x_i} + m \frac{2\pi}{L_x}$$
 pour $m = -\frac{N_x}{2} + 1, ..., \frac{N_x}{2}$ (4.76)

$$k_{y_n} = k_{y_i} + n \frac{2\pi}{L_y}$$
 pour $n = -\frac{N_y}{2} + 1, ..., \frac{N_y}{2}$ (4.77)

$$k_{z_j} = j \frac{2\pi}{L_z}$$
 pour $j = -\frac{N_z}{2} + 1, ..., \frac{N_z}{2}$ (4.78)

Les points $\{k_{x_m}, k_{y_n}\}_{N_xN_y}$ de la grille correspondent aux vecteurs $\overrightarrow{K_i} + \overrightarrow{H_{mn}}$, où les $\overrightarrow{H_{mn}}$ sont les vecteurs du réseau réciproque de la maille L_xL_y , qui, rappelons le, en raison de la brisure de la périodicité engendrée par la présence du défaut de surface, est choisie bien plus grande que la maille élémentaire a_xa_y du cristal. Le nombre de canaux (m, n)inclus dans le calcul est fixé par N_x et N_y . Tous les états de diffusion couplés au cours de la diffusion doivent être pris en compte. L'espacement Δk_z de la grille selon k_z doit être suffisamment petit, et le nombre 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 Δx , Δy , et Δz 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 définis comme suit :

$$x_{\alpha} = \left(-\frac{N_x}{2} + \alpha - 1\right) \Delta x \quad avec \quad \alpha = 1, ..., N_x \tag{4.79}$$

$$y_{\beta} = \left(-\frac{N_y}{2} + \beta - 1\right) \Delta y \quad avec \quad \beta = 1, ..., N_y \tag{4.80}$$

$$z_{\gamma} = z_1 + (\gamma - 1)\Delta z \qquad avec \qquad \gamma = 1, ..., N_z \tag{4.81}$$

Les paramètres L_z et z_1 doivent être choisis de telle sorte que la grille englobe la zone d'interaction de l'opérateur d'énergie potentielle $\hat{V}(x, y, z)$, plus une portion asymptotique. La densité de la grille spatiale est directement reliée à l'énergie maximale prise en compte dans le calcul, selon chaque direction respectivement. Selon z par exemple, l'impulsion maximale représentée est $k_{z_{max}} = \frac{N_z}{2} \frac{2\pi}{L_z} = \frac{\pi}{\Delta z}$. En pratique, l'espacement Δz 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.

4.4.1.2 Choix d'une fonction d'onde initiale

Dans une représentation cartésienne, la fonction d'onde initiale s'écrit comme le produit direct d'ondes planes en x et y, et d'un paquet d'ondes représenté par une gaussienne en z et en k_z . Si l'on note $\overrightarrow{k_{i_0}} = (k_{x_i}, k_{y_i}, k_{z_0})$ le vecteur d'onde incident initial moyen, et z_0 la position initiale en z du centre de la gaussienne, la fonction d'onde à l'instant t = 0s'écrit :

$$\Psi(\overrightarrow{R}, t=0) = \frac{\exp\left(ik_{x_i}x\right)}{\sqrt{L_x}} \frac{\exp\left(ik_{y_i}y\right)}{\sqrt{L_y}} \frac{1}{\sqrt{\sigma\sqrt{2\pi}}} \exp\left(\frac{-(z-z_0)^2}{4\sigma^2}\right) \exp\left(ik_{z_0}z\right) = P(\rho)G(z)$$
(4.82)

où k_{z_0} a une valeur algébrique négative de sorte que l'onde initiale se propage vers la surface. σ est la demi-largeur (ou écart type) du module au carré de la gaussienne, $|G(z)|^2$, qu'il convient d'ajuster de manière à contrôler l'étalement de la distribution à la fois dans l'espace des distances (2σ) et dans celui des vecteurs d'onde $(1/\sigma)$. En effet, 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. La transformée de Fourier du paquet d'ondes initial G(z) est une gaussienne centrée en k_{z_0} . Si l'on note $G(k_z)$ la transformée de Fourier de G(z), on obtient :

$$G(k_z) = \left(\frac{2\sigma^2}{\pi}\right)^{1/4} \exp\left(-\sigma^2(k_z - k_{z_0})^2\right) \exp\left(-i(k_z - k_{z_0})z_0\right)$$
(4.83)

où k_{z_0} est la valeur moyenne des vecteurs d'onde incidents présents dans la distribution gaussienne $G(k_z)$, et il est aussi lié à la vitesse de groupe du paquet d'ondes.

Ainsi définie, la fonction d'onde est complètement délocalisée en x et y, dans l'espace des distances, si bien que l'on échantillonne uniformément la surface $L_x L_y$. Le paquet d'ondes initial doit être placé suffisamment loin dans la zone asymptotique, et la grille en z doit être définie de manière à contenir tout le paquet d'ondes ainsi que la zone d'interaction. On peut remarquer que le paquet d'ondes dépendant du temps est équivalent à l'expression 3.24, à condition de considérer des fonctions $\{\chi_{mn,00}\}_{N_xN_y}$ qui dépendent du temps, soit :

$$\Psi(\vec{R},t) = \sum_{m} \sum_{n} \chi_{mn,00}(z,t) \langle x, y | m, n \rangle$$
(4.84)

À l'instant t = 0, seul l'état $|m, n\rangle = |0, 0\rangle$ est peuplé, et donc seul le terme $\chi_{00,00}(z, t = 0)$ de ce développement subsiste :

$$\Psi(\vec{R}, t=0) = \chi_{00,00}(z, t=0) \langle x, y|0, 0 \rangle$$
(4.85)

Ainsi en t = 0, la fonction $\chi_{00,00}(z, t = 0)$ s'identifie à la gaussienne G(z) de la relation 4.82. Il faut noter que, contrairement à la méthode "close coupling", où il faut réaliser un calcul pour chaque énergie E souhaitée, on travaille ici avec tout un domaine d'énergie de collision $E = \frac{\hbar^2}{2M} (K_i^2 + k_z^2)$, où k_z appartient au domaine d'impulsion tel que l'amplitude $G(k_z)$ soit non négligeable. 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 correspondants à des énergies initiales différentes. Nous verrons ce point en détail dans le paragraphe 4.6 concernant l'analyse de la fonction d'onde. On peut choisir $\vec{k_i}$ dans le plan d'incidence défini par (x0z), k_{y_i} étant dans ce cas nul. Une fois les conditions initiales définies, il reste à faire agir l'opérateur d'évolution $\hat{U}(\Delta t)$ sur $\Psi(\vec{R}, t = 0)$. L'opérateur d'évolution retenu est le propagateur Split Operator défini en 4.3.2 car il s'est avéré être le plus performant pour ce type de calcul. Le temps de collision $N_t\Delta t$ doit être suffisamment long pour que la fonction d'onde finale $\Psi(\vec{R}, N_t\Delta t)$ se retrouve totalement dans la zone asymptotique après diffusion par la surface.

4.4.1.3 Propriétés de symétrie sous incidence non-normale

Le coût numérique peut être réduit de façon importante lorsque le problème possède certaines propriétés de symétrie. Le potentiel He-CO/Cu(100) présente une symétrie radiale C^z_{∞} , ce qui implique :

$$\hat{V}(-x,y,z) = \hat{V}(x,-y,z) = \hat{V}(y,x,z) = \hat{V}(x,y,z)$$
(4.86)

Cette symétrie radiale permet de réduire le nombre de points de grille dans un calcul de diffusion. En effet, sous incidence non-normale, lorsque le vecteur d'onde initial est contenu dans le plan (x0z) perpendiculaire à l'axe $\overrightarrow{e_y}$, la fonction d'onde possède les propriétés ci-dessous :

$$\Psi(x, -y, z) = \Psi(x, y, z) \tag{4.87}$$

$$\Psi(k_x, -k_y, k_z) = \Psi(k_x, k_y, k_z)$$
(4.88)

On peut alors réduire le nombre de points de grille selon y à $N_{y_s} = \frac{N_y}{2} + 1$. La transformée de Fourier FFT \mathbf{F}_y peut être alors remplacée par une transformée de Fourier en cosinus FCT "Fast Cosine Transform" \mathbf{C}_y . \mathbf{C}_y est symétrique et donc égal à son propre inverse [48]. La relation 4.75 devient alors :

$$\begin{aligned} \left| \Psi^{FBR}(t + \Delta t) \right\rangle &\approx \exp\left(-i\frac{\mathbf{H}_{0}}{2\hbar}\Delta t\right) \mathbf{F}_{z}^{\dagger}\mathbf{C}_{y}\mathbf{F}_{x}^{\dagger}\exp\left(-i\frac{\mathbf{V}}{\hbar}\Delta t\right) \\ &\times \mathbf{F}_{x}\mathbf{C}_{y}\mathbf{F}_{z}\exp\left(-i\frac{\mathbf{H}_{0}}{2\hbar}\Delta t\right) \left| \Psi^{FBR}(t) \right\rangle \end{aligned} \tag{4.89}$$

Le schéma FCT permet de réduire par un facteur deux à la fois la grille selon y ainsi que le temps de calcul global.

4.4.1.4 Propriétés de symétrie sous incidence normale

Sous incidence normale, lorsque $N_x = N_y$, et lorsque le problème présente un potentiel d'interaction à symétrie radiale C_{∞}^z , la fonction d'onde a les propriétés de symétrie suivantes :

$$\Psi(-x, y, z) = \Psi(x, -y, z) = \Psi(y, x, z) = \Psi(x, y, z)$$
(4.90)

$$\Psi(-k_x, k_y, k_z) = \Psi(k_x, -k_y, k_z) = \Psi(k_y, k_x, k_z) = \Psi(k_x, k_y, k_z)$$
(4.91)

On peut alors à la fois remplacer les FFT selon x et y par les FCT \mathbf{C}_x et \mathbf{C}_y dans la relation 4.75 :

$$\begin{aligned} \left| \Psi^{FBR}(t + \Delta t) \right\rangle &\approx \exp\left(-i\frac{\mathbf{H}_{0}}{2\hbar}\Delta t\right) \mathbf{F}_{z}^{\dagger}\mathbf{C}_{y}\mathbf{C}_{x}\exp\left(-i\frac{\mathbf{V}}{\hbar}\Delta t\right) \\ &\times \mathbf{C}_{x}\mathbf{C}_{y}\mathbf{F}_{z}\exp\left(-i\frac{\mathbf{H}_{0}}{2\hbar}\Delta t\right) \left| \Psi^{FBR}(t) \right\rangle \end{aligned} \tag{4.92}$$

La taille de la grille est alors environ huit fois plus petite que la grille initiale :

$$\frac{N_{y_s}(N_{y_s}+1)}{2} = \frac{\left(\frac{N_y}{2}+1\right)\left(\frac{N_y}{2}+2\right)}{2} \approx \frac{N_{xy}}{8}$$
(4.93)

Le temps de calcul global est également réduit par un facteur proche de huit.

4.4.1.5 Traitement asymptotique simplifié

Un traitement asymptotique simplifié [49, 50] similaire à celui développé dans le schéma de Chebychev peut être étendu au propagateur à petit pas de temps SOP. Après avoir appliqué $\mathbf{F}_z \exp\left(-i\frac{\mathbf{H}_0}{2\hbar}\Delta t\right)$ sur $|\Psi^{FBR}(t)\rangle$, il n'est en effet pas nécessaire de transformer explicitement le vecteur d'état résultant vers la DVR en y puis en x pour $z \ge z_{\infty}$, puisque le couplage des états $|m, n\rangle$ et $|m', n'\rangle$ par le potentiel est négligeable dans la zone asymptotique. Il suffit simplement de précalculer les éléments matriciels de \mathbf{V} dans la représentation mixte $FBR\{k_x, k_y\}$ -DVR $\{z\}$ pour $z \ge z_{\infty}$, dont les éléments diagonaux sont donnés par la règle bidimensionnelle trapézoïdale :

$$\overline{V}_{mn\gamma,mn\gamma} = \left[\mathbf{C}_y \mathbf{F}_x^{\dagger} \mathbf{V} \mathbf{F}_x \mathbf{C}_y \right]_{mn\gamma,mn\gamma} = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{\alpha=1}^{N_x} \sum_{\beta=1}^{N_y} V(x_\alpha, y_\beta, z \ge z_\infty)$$
$$= \overline{V}(z \ge z_\infty)$$
(4.94)

où $\gamma \geq \gamma_{\infty}$. Les éléments en dehors de la diagonale, $\overline{V}_{mn\gamma,m'n'\gamma}$, tendent vers 0 puisque dans la zone asymptotique l'ondulation du potentiel est négligeable selon les directions x et y. De plus, la relation 4.94 ne dépend plus des indices m et n. Par exemple, pour la variable x, on obtient :

$$\overline{V}_{m\beta\gamma,m\beta\gamma} = \left[\mathbf{F}_{x}^{\dagger}\mathbf{V}\mathbf{F}_{x}\right]_{m\beta\gamma,m\beta\gamma} = \sum_{\alpha=1}^{N_{x}} F_{x_{m\alpha}}^{\dagger}V(x_{\alpha}, y, z \ge z_{\infty})F_{x_{\alpha m}}$$

$$= \sum_{\alpha=1}^{N_{x}} \Delta x \Phi_{m}^{*}(x_{\alpha})V(x_{\alpha}, y, z \ge z_{\infty})\Phi_{m}(x_{\alpha}) = \sum_{\alpha=1}^{N_{x}} \Delta x \frac{V(x_{\alpha}, y, z \ge z_{\infty})}{L_{x}}$$

$$= \frac{1}{N_{x}} \sum_{\alpha=1}^{N_{x}} V(x_{\alpha}, y, z \ge z_{\infty}) = \overline{V}(y, z \ge z_{\infty})$$

$$(4.95)$$

où $\gamma \geq \gamma_{\infty}$. Reprenons maintenant l'expression de l'opérateur $\mathbf{C}_{y}\mathbf{F}_{x}^{\dagger}\exp\left(-i\frac{\mathbf{V}}{\hbar}\Delta t\right)\mathbf{F}_{x}\mathbf{C}_{y}$ dans l'approche SOP. Pour $z \geq z_{\infty}$, on a donc :

$$\mathbf{C}_{y}\mathbf{F}_{x}^{\dagger}\exp\left(-i\frac{\mathbf{V}}{\hbar}\Delta t\right)\mathbf{F}_{x}\mathbf{C}_{y}\approx\exp\left(-i\frac{\overline{\mathbf{V}}}{\hbar}\Delta t\right)$$
(4.96)

où $\overline{\mathbf{V}}$ est une matrice diagonale contenant les éléments $\overline{V}(z \ge z_{\infty})$. Cette fois-ci, au lieu d'effectuer les transformations $\mathbf{F}_x \mathbf{C}_y$ à droite sur le vecteur d'état, celles-ci sont utilisées conjointement avec $\mathbf{C}_y \mathbf{F}_x^{\dagger}$ pour transformer les éléments de \mathbf{V} tels que $z \ge z_{\infty}$ dans la représentation mixte $\text{FBR}\{k_x, k_y\}$ -DVR $\{z\}$ (voir annexe B).

Dans cette approche, on applique donc tout d'abord $\mathbf{F}_{z} \exp\left(-i\frac{\mathbf{H}_{0}}{2\hbar}\Delta t\right) \operatorname{sur} |\Psi^{FBR}(t)\rangle$ afin d'exprimer le vecteur d'état dans la représentation mixte FBR{ k_{x}, k_{y} }-DVR{z}. Puis, on transforme le vecteur d'état résultant à l'aide de $\mathbf{C}_{y}\mathbf{F}_{x}^{\dagger}\exp\left(-i\frac{\mathbf{V}}{\hbar}\Delta t\right)\mathbf{F}_{x}\mathbf{C}_{y}$ pour les composantes $z < z_{\infty}$, et à l'aide de $\exp\left(-i\frac{\overline{\mathbf{V}}}{\hbar}\Delta t\right)$ pour les composantes $z \geq z_{\infty}$. On applique ensuite l'opérateur $\exp\left(-i\frac{\mathbf{H}_{0}}{2\hbar}\Delta t\right)\mathbf{F}_{z}^{\dagger}$ afin d'obtenir $|\Psi^{FBR}(t + \Delta t)\rangle$.

4.4.2 Transformée de Fourier-Bessel en coordonnées cylindriques

Dans le cas d'un problème à symétrie cylindrique, il est préférable d'exprimer l'opérateur d'énergie cinétique en fonction des coordonnées cylindriques :

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\Delta_{\rho,\phi} + \Delta_z \right) \tag{4.97}$$

avec

$$\Delta_{\rho,\phi} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad et \quad \Delta_z = \frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{4.98}$$

où les fonctions propres de l'opérateur $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ sont les ondes planes $\{\Phi_l^F(z)\}_{N_z}$. Quant aux fonctions propres de l'opérateur $\Delta_{\rho,\phi}$, elles s'expriment comme le produit d'une fonction de Bessel normalisée et d'une onde plane : $\Phi_{j\nu}(\rho,\phi) = \Phi_{j\nu}^B(\rho)\Phi_{\nu}^F(\phi)$. Ces deux fonctions sont orthonormées respectivement sur le segment $[0, L_{\rho}]$ et sur la section angulaire $[0, 2\pi]$, et elles s'expriment de la façon suivante :

$$\Phi_{j\nu}^{B}(\rho) = n_{j\nu} J_{\nu}(k_{\rho_{j}}\rho) \quad et \quad \Phi_{\nu}^{F}(\phi) = \frac{\exp(i\nu\phi)}{\sqrt{2\pi}}$$
(4.99)

avec $n_{j\nu} = \frac{\sqrt{2}}{L_{\rho}|J_{\nu+1}(s_{j}^{\nu})|}$, où s_{j}^{ν} est le $j^{\grave{e}me}$ zéro non-nul de la fonction de Bessel d'ordre ν considérée, $j = 1, ..., N_{\rho}$, et $k_{\rho_{j}}L_{\rho} = s_{j}^{\nu}$.

 L_{ρ} est la longueur de la grille en ρ et $J_{\nu}(k_{\rho_j}\rho)$ est une fonction de Bessel cylindrique d'ordre ν qui s'annule en $\rho = L_{\rho}$. Les valeurs propres de ces deux opérateurs laplacien $\Delta_{\rho,\phi}$ et Δ_z sont respectivement $-k_{\rho_j}^2$ et $-k_{z_l}^2$. Les fonctions propres de $\Delta_{\rho,\phi}$ ne sont pas de produit direct, car la fonction radiale dépend de ν , variable conjugué de ϕ . Cette base est dite base de produit non-direct⁴.

Au lieu de traiter le problème à l'aide de trois transformées de Fourier comme précédemment, on utilise maintenant deux transformées de Fourier et une transformée de Bessel. De plus, lorsque le problème présente une symétrie radiale, c'est-à-dire lorsque le potentiel d'interaction ne dépend pas de ϕ , la transformée de Fourier concernant la variable ϕ n'a plus lieu d'être. Ainsi, on peut simplifier la résolution d'un problème à trois dimensions en N_{ν} problèmes numériques à deux dimensions pour chaque valeur du nombre quantique ν . De ce fait, on adoptera dans la suite une notation qui négligera

 $^{{}^{4}}Remarque$: Pour une base de produit direct, la matrice de transformation multidimensionnelle entre la FBR et la DVR peut être écrite comme le produit direct de matrices de transformation unidimensionnelle. Chaque matrice de transformation unidimensionnelle peut être obtenue en diagonalisant l'opérateur coordonnée dans la base spectrale. Les valeurs propres sont les points de grille de la DVR, tandis que la matrice de transformation entre les deux représentations est donnée par la matrice des vecteurs propres. Cette approche ne peut pas être utilisée dans une représentation de produit non-direct.

la dépendance en ϕ . Ce développement en transformées de Bessel discrètes est dû à D. Lemoine (voir références [51–54]). La matrice de transformation de Bessel a l'avantage d'être symétrique et ses éléments s'expriment de la manière suivante :

$$B_{j\alpha}^{\nu} = n_{j\nu} n_{\alpha\nu} J_{\nu}(k_{\rho_j} \rho_{\alpha}) = \sqrt{\omega_{\alpha}} \Phi_{j\nu}^B(\rho_{\alpha})$$
(4.100)

avec $n_{\alpha\nu} = \frac{\sqrt{2}}{K_{\rho}|J_{\nu+1}(s_{\alpha}^{\nu})|}$, où $K_{\rho}\rho_{\alpha} = s_{\alpha}^{\nu}$, et $K_{\rho}L_{\rho} = s_{N_{\rho}+1}^{\nu}$ [52, 54]. Par analogie avec la méthode de Fourier, l'ensemble $\{\rho_{\alpha}, \omega_{\alpha} = n_{\alpha\nu}^2\}_{N_{\rho}}$ caractérise la quadrature de Bessel pour chaque transformation discrète de Bessel (DBT) d'ordre ν . La relation 4.100 peut encore s'écrire :

$$B_{j\alpha}^{\nu} = \frac{2}{s_{N_{\rho}+1}^{\nu}} \frac{J_{\nu} \left(\frac{s_{j}^{\nu} s_{\alpha}^{\nu}}{s_{N_{\rho}+1}^{\nu}}\right)}{\left|J_{\nu+1}(s_{j}^{\nu})J_{\nu+1}(s_{\alpha}^{\nu})\right|}$$
(4.101)

La précision de cette transformée est gaussienne [52, 54]. Il a été montré dans la référence [54] que ces DBT sont quasiment orthogonales, et peuvent être orthogonalisées très facilement. En effet, la matrice \mathbf{B}^{ν} n'est généralement pas unitaire, sauf pour $\nu = 1/2$, où la transformée discrète de Bessel est équivalente à une transformée discrète de Fourier en sinus. La matrice de recouvrement $\mathbf{B}^{\nu\dagger}\mathbf{B}^{\nu}$ dans la FBR n'est donc pas rigoureusement égale à la matrice identité pour $\nu \neq 1/2$ (voir référence [52]), mais la déviation en est très faible, ce qui permet une orthogonalisation rigoureuse [54].

Dans la base pseudo-spectrale de produit direct à deux dimensions $\left\{\Phi_{j\nu}^{B}(\rho)\Phi_{l}^{F}(z)\right\}_{N_{\rho}N_{z}}$, pour une valeur de ν fixée, l'opérateur d'énergie cinétique est diagonal et ses éléments sont :

$$H_{0_{jl,j'l'}} = \frac{\hbar^2}{2M} \left(k_{\rho_j}^2 \delta_{jj'} + k_{z_l}^2 \delta_{ll'} \right)$$
(4.102)

L'ensemble des valeurs discrètes $\{k_{\rho_j}, k_{z_l}\}_{N_{\rho}N_z}$ constitue une grille bidimensionnelle 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, comme nous l'avons vu, équivalente à la règle trapézoïdale, c'est-à-dire que selon la variable z, les points de quadrature sont régulièrement espacés et de poids identiques Δz .

La transformation qui fait passer de la FBR à la DVR est une transformation de Fourier-Bessel à deux dimensions. La matrice de transformation globale \mathbf{T} s'écrit $\mathbf{T} = \mathbf{B}^{\nu} \mathbf{F}_{z}$, où \mathbf{B}^{ν} et \mathbf{F}_{z} désignent respectivement la matrice de transformation de Bessel à une dimension selon ρ , et la matrice de transformation de Fourier selon z. Les transformations \mathbf{B}^{ν} et \mathbf{F}_{z} commutent, mais leur ordre retenu, $\mathbf{T} = \mathbf{B}^{\nu} \mathbf{F}_{z}$, permet d'appliquer un traitement asymptotique simplifié (voir paragraphe 4.4.2.4).

L'ensemble des points de quadrature, i.e., $\{\rho_{\alpha}, z_{\beta}\}_{N_{\rho}N_z}$, représente une grille bidimensionnelle 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 Bessel sur la coordonnée ρ et par une transformation de Fourier selon la coordonnée z. Dans la DVR, la matrice représentative de l'opérateur d'énergie potentielle $\hat{V}(\rho, z)$ du système est supposée diagonale (voir relation 4.20). Les éléments de cette matrice s'écrivent :

$$V^{DVR}_{\alpha\beta,\alpha'\beta'} = V(\rho_{\alpha}, z_{\beta})\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{\beta\beta'}$$
(4.103)

Pour propager la fonction d'onde partielle d'ordre ν sur un pas de temps Δt , comme dans le cas de la transformée de Fourier 3D, on utilisera un propagateur à petit pas de temps SOP du second ordre :

$$\left[\mathbf{U}_{\nu}(\Delta t)\right]^{FBR} = \exp\left(-i\frac{\mathbf{H}_{0\nu}}{2\hbar}\Delta t\right)\exp\left(-i\frac{\mathbf{V}_{\nu}^{FBR}}{\hbar}\Delta t\right)\exp\left(-i\frac{\mathbf{H}_{0\nu}}{2\hbar}\Delta t\right) + \boldsymbol{O}(\Delta t^{3})$$
(4.104)

Pour chaque onde partielle ν considérée dans le développement de la fonction d'onde, on a :

$$\begin{aligned} \left|\psi_{\nu}^{FBR}(t+\Delta t)\right\rangle &\approx \exp\left(-i\frac{\mathbf{H}_{0\nu}}{2\hbar}\Delta t\right)\mathbf{F}_{z}^{\dagger}\mathbf{B}^{\nu}\exp\left(-i\frac{\mathbf{V}_{\nu}}{\hbar}\Delta t\right) \\ &\times \mathbf{B}^{\nu}\mathbf{F}_{z}\exp\left(-i\frac{\mathbf{H}_{0\nu}}{2\hbar}\Delta t\right)\left|\psi_{\nu}^{FBR}(t)\right\rangle \end{aligned} \tag{4.105}$$

Soit $N = N_{\rho}N_z$ le nombre total de points de grille. À chaque pas de temps, le calcul de l'action de l'opérateur d'évolution sur la fonction d'onde partielle se résume donc à :

- Trois opérations de multiplication vecteur-vecteur pour évaluer d'une part l'action des deux demi-opérateurs d'évolution énergie cinétique exp $\left(-i\frac{\mathbf{H}_{0\nu}}{2\hbar}\Delta t\right)\left|\psi_{\nu}^{FBR}\right\rangle$ diagonaux dans la FBR, et d'autre part l'action de l'opérateur d'évolution énergie potentielle *supposé diagonal* dans la DVR, exp $\left(-i\frac{\mathbf{V}_{\nu}}{\hbar}\Delta t\right)\left|\psi_{\nu}^{DVR}\right\rangle$, soit 3N multiplications; - Deux transformations de Fourier à une dimension selon z pour faire passer la fonction

- Deux transformations de Fourier à une dimension selon z pour faire passer la fonction d'onde partielle d'une représentation à une autre et vice versa. 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 $2N \log(N_z)$;

- Deux transformations de Bessel discrètes à une dimension selon ρ afin de faire passer la fonction d'onde partielle d'une représentation à une autre et vice versa, soit un coût numérique proportionnel à $2NN_{\rho}$ (en l'absence de traitement asymptotique simplifié, cf. 4.4.2.4).

Le coût numérique global est donc proportionnel à $2N(N_{\rho} + \alpha \log(N_z))$ à chaque pas de temps et pour chaque ordre ν du développement.

4.4.2.1 Construction de la grille des impulsions et de la grille des coordonnées

Les grilles en z et en k_z sont définies de la même façon que pour la méthode Fourier 3D. Pour chaque onde partielle d'ordre ν considérée dans le développement de la fonction d'onde, il faut définir une nouvelle grille des impulsions $\{k_{\rho_j}\}_{N_{\rho}}$, puisque les k_{ρ_j} dépendent du nombre quantique ν :

$$k_{\rho_j} = \frac{s_j^{\nu}}{L_{\rho}} \quad pour \quad j = 1, ..., N_{\rho} \tag{4.106}$$

où s_j^{ν} est le $j^{\grave{e}me}$ zéro de la fonction de Bessel d'ordre ν considérée.

Afin de satisfaire la transformée de Bessel, la grille des coordonnées en ρ doit être bâtie de la façon suivante :

$$\rho_{\alpha} = \frac{s_{\alpha}^{\nu}}{K_{\rho}} = \frac{s_{\alpha}^{\nu}}{s_{N_{\rho}+1}^{\nu}} L_{\rho} \quad avec \quad \alpha = 1, ..., N_{\rho} \quad et \quad K_{\rho} = \frac{s_{N_{\rho}+1}^{\nu}}{L_{\rho}} \tag{4.107}$$

Contrairement à une grille de Fourier, cette grille de Bessel n'est pas espacée régulièrement. De plus, comme pour la grille des impulsions en k_{ρ} , la grille des coordonnées en ρ dépend aussi de ν . Il faut donc redéfinir la matrice de potentielle pour chaque ordre ν .

4.4.2.2 Décomposition de la fonction d'onde initiale

En coordonnées cylindriques, lorsque le problème présente une symétrie radiale, on décompose l'onde plane incidente en x et y, en une série d'ondes cylindriques d'ordre ν . Chaque onde cylindrique s'écrit comme le produit d'une fonction de Bessel en ρ et d'une onde plane en ϕ [55, 56]. La fonction d'onde initiale s'écrit alors :

$$\Psi(\rho, z, t = 0) = \sum_{\nu = -\infty}^{\infty} c_{\nu} \psi_{\nu}(\rho, z, t = 0) \frac{\exp(i\nu\phi)}{\sqrt{2\pi}}$$
(4.108)

avec

$$\psi_{\nu}(\rho, z, t=0) = \frac{i^{|\nu|}}{c_{\nu}} \sqrt{\frac{2\pi}{A}} J_{|\nu|}(k_{\rho_i}\rho) G(z)$$
(4.109)

où $J_{\nu}(k_{\rho_i}\rho)$ est une fonction de Bessel cylindrique de première espèce. Les conditions aux limites en $\rho = L_{\rho}$ sur Ψ imposent $J_{\nu}(k_{\rho_i}L_{\rho}) = 0$ et $A = \pi L_{\rho}^2$. Les coefficients c_{ν} sont choisis de façon à normaliser chacune des fonctions ψ_{ν} indépendamment. Ils peuvent être calculés analytiquement à partir des propriétés d'orthogonalité des fonctions de Bessel et à partir de la relation de récurrence mise en place pour évaluer la dérivation résultante (voir les équations (12) et (13) de la référence [52]), ce qui conduit à :

$$c_{\nu}^{2} = \frac{2}{L_{\rho}^{2}} \int_{0}^{L_{\rho}} J_{|\nu|}^{2}(k_{\rho_{i}}\rho)\rho d\rho = J_{|\nu|+1}^{2}(k_{\rho_{i}}L_{\rho})$$
(4.110)

où $k_{\rho_i}^2 = k_{x_i}^2 + k_{y_i}^2$ représente le carré du vecteur d'onde initial, L_{ρ} la longueur de grille en ρ et ν l'ordre de la fonction de Bessel. Par symétrie, on ne considère que les ondes partielles d'ordre $\nu \geq 0$ dans le développement. Le vecteur d'onde incident $k_{\rho_i} = \frac{\sqrt{2ME}}{\hbar} \sin(\theta_i)$ étant une condition initiale, et puisque $k_{\rho_j} = \frac{s_j^{\nu}}{L_{\rho}}$, il faut donc modifier la longueur de grille L_{ρ} pour chaque ordre ν . Il faut en effet ajuster correctement les éléments $\{k_{\rho_j}\}_{N_{\rho}}$ afin de faire coïncider k_{ρ_i} avec l'un des points de grille. Des informations complémentaires sur les transformées discrètes de Bessel sont disponibles dans les références [52, 54, 56].

4.4.2.3 Propriétés de symétrie sous incidence normale

Sous incidence normale, seul le terme d'ordre zéro du développement subsiste, par raison de symétrie. Ainsi, la fonction d'onde initiale s'écrit :

$$\Psi(\rho, z, t = 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} c_0 \psi_0(\rho, z, t = 0)$$
(4.111)

De même, pour un instant t quelconque, la fonction d'onde ne nécessite pas d'ondes partielles d'ordre supérieur dans son développement :

$$\Psi(\rho, z, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} c_0 \psi_0(\rho, z, t)$$
(4.112)

Dans ce cas de figure, la méthodologie de Bessel discrète se révèle donc extrêmement efficace, puisqu'elle permet de réduire un problème tridimensionnel en un seul problème bidimensionnel pour $\nu = 0$.

4.4.2.4 Traitement asymptotique simplifié

Dans la zone asymptotique $(z \ge z_{\infty})$, le couplage des états j et j' par l'opérateur d'énergie potentielle $\hat{V}(\rho, z \ge z_{\infty})$ est négligeable. Par analogie avec le traitement asymptotique de Fourier exposé dans le paragraphe 4.4.1.5, on peut réaliser le même type de simplification dans la représentation mixte FBR $\{k_{\rho}\}$ -DVR $\{z\}$, en remplaçant l'équation 4.94 par :

$$\overline{V}_{j\beta,j\beta}^{\nu} = [\mathbf{B}^{\nu}\mathbf{V}_{\nu}\mathbf{B}^{\nu}]_{j\beta,j\beta} = \sum_{\alpha=1}^{N_{\rho}} B_{j\alpha}^{\nu}V(\rho_{\alpha}, z \ge z_{\infty})B_{\alpha j}^{\nu}$$
$$= \overline{V}_{j,j}^{\nu}(z \ge z_{\infty})$$
(4.113)

où $\beta \geq \beta_{\infty}$. Bien que ce traitement ne s'applique qu'à une seule dimension, l'économie en temps de calcul reste significative, puisque qu'une multiplication de type DBT requiert plus d'opérations qu'une FFT de même taille.

4.5 Réflexion du paquet d'ondes en bordure de grille et potentiel optique

4.5.1 Réflexion et transmission du paquet d'ondes

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. À cause du caractère périodique de la transformation de Fourier utilisée dans un calcul, on a $\Psi(x, y, z_1, t) =$ $\Psi(x, y, z_1 + L_z, t)$. 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. Il y a donc un phénomène de transmission. De même, si la grille n'est pas assez étendue suivant z, la fonction d'onde diffusée atteint son extrémité $z = z_1 + L_z$ et se trouve réfléchie artificiellement vers la région $z < z_1 + L_z$. Pour éviter des erreurs numériques, le point de départ z_1 et la longueur de grille L_z 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 : $\Psi(x, y, z_1, t) = \Psi(x, y, z_1 + L_z, t) = 0$. Ceci peut être contraignant lorsqu'une partie du paquet d'ondes reste piégée dans un puits de potentiel, et ne s'en échappe que très lentement avant de regagner la zone asymptotique. Il faut alors propager longtemps la fonction d'onde, et ainsi choisir des longueurs de grille très grandes pour que le paquet d'ondes puisse s'étendre sans réflexions sur les bords. On a alors recours à une technique qui consiste à "absorber" une partie de la fonction d'onde après que celle-ci ait été analysée dans la zone asymptotique. Ceci nous permet de choisir des grilles plus petites, tout en évitant les réflexions du paquet d'ondes sur les bords de celles-ci. On utilise ce que l'on appelle un "potentiel optique" [46].

4.5.2 Potentiel optique

Comme on l'a vu, l'utilisation des transformées de Fourier pour la propagation provoque un phénomène de transmission du paquet d'ondes lorsque celui-ci atteint la limite de la grille. En plus de ce phénomène de transmission, il existe le phénomène de réflexion, indépendant de l'utilisation des FFT, lié au fait que le bord de la grille est ressenti comme un potentiel infini par le paquet d'ondes. Ce phénomène de réflexion perturbe considérablement le système puisqu'il crée des états résonnants artificiels dont les caractéristiques dépendent de la taille de la grille.

Comme il est généralement impossible d'utiliser une grille assez grande pour que le paquet d'ondes n'en atteigne jamais les bords, on introduit un potentiel complexe \hat{V}_{opt} dans le hamiltonien, appelé potentiel absorbant ou potentiel optique. La forme donnée au potentiel optique est déterminante puisqu'un potentiel variant de manière trop brutale empêcherait certes le paquet d'ondes d'atteindre le bord de la grille (transmission nulle) mais provoquerait une réflexion du paquet d'ondes. Il faut donc optimiser la forme de \hat{V}_{opt} de manière à minimiser à la fois la réflexion et la transmission, tout en utilisant une longueur de grille aussi petite que possible. Pour les systèmes He-CO/Cu(100) et He-CO/Pt(111), on a utilisé une forme cubique :

$$\hat{V}_{opt}(z > z_f) = -i\varepsilon \left(\frac{z - z_f}{L_{opt}}\right)^3 \tag{4.114}$$

où z_f est le point où commence l'analyse de flux. Le paquet d'ondes initial ainsi que le point d'analyse de flux z_f doivent être contenus dans la zone asymptotique $z \ge z_{\infty}$ avec $z_{\infty} = z_{asy} = \min(z_0 - \sigma, z_f)$. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe 4.6.2. Le paramètre L_{opt} est défini par $L_{opt} = z_{N_z} - z_f$, où z_{N_z} est le dernier point de la grille en z. Le paramètre ε a la dimension d'une énergie. Ces deux derniers paramètres L_{opt} et ε sont optimisés par rapport au domaine d'énergie représentatif de la fonction a(E)(voir relation 4.2), ainsi que pour un critère d'erreur [57]. Ce potentiel optique est ajouté à $\overline{V}(z \ge z_{\infty})$ (équations 4.94 et 4.113). Il se comporte comme une fonction d'absorption de décroissance exponentielle, placée après le point d'analyse de flux lors du retour du paquet d'ondes. La fonction d'onde est absorbée au fur et à mesure que celle-ci est analysée en termes de flux ou de probabilité. La fonction d'absorption n'est effective qu'entre z_f et z_{N_z} , sur le segment L_{opt} . Par ce moyen, la taille de la grille en z est réduite de manière optimale.

On précisera enfin que plus l'énergie cinétique associée au mouvement des noyaux est faible, plus la longueur optique nécessaire pour absorber les différentes composantes du paquet d'ondes est grande, et donc plus la taille de la grille doit être augmentée.

4.6 Analyse du paquet d'ondes

Les méthodes d'analyse sont essentiellement basées sur des transformées de Fourier temps-énergie, effectuées pendant la propagation du paquet d'ondes sur un laps de temps t_{∞} . Le temps de propagation t_{∞} doit être suffisamment long pour que la fonction d'onde soit entièrement contenue dans la zone asymptotique après propagation. La première méthode exposée ici est basée sur la matrice de diffusion $\mathbf{S}(E)$ déjà évoquée dans le chapitre concernant les calculs indépendants du temps. La seconde méthode, plus performante, fait appel à la définition physique du flux. À partir de l'analyse du paquet d'ondes, on pourra ensuite extraire les probabilités de diffusion dans chaque direction de l'espace. Pour établir la distribution en intensité de diffusion, c'est-à-dire en fonction du transfert d'impulsion parallèle à la surface, on ne s'intéressera qu'à la distribution dans le plan d'incidence (x0z), c'est-à-dire pour les états de diffusion $|m, 0\rangle$, où $k_{y_f} = 0$.

4.6.1 Méthode de la matrice de diffusion

Reprenons l'équation de Schrödinger dépendante du temps 4.1 :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{R},t) = \hat{H}\Psi(\vec{R},t)$$
(4.115)

et, puisque \hat{H} ne dépend pas du temps, l'expression 4.115 peut se réécrire sous la forme :

$$\Psi(\vec{R},t) = \exp\left(-i\frac{\hat{H}}{\hbar}t\right)\Psi(\vec{R},t=0)$$
(4.116)

Une fonction d'onde $\Phi(\vec{R}; E)$ est reliée au paquet d'ondes dépendant du temps $\Psi(\vec{R}, t)$ par une transformée de Fourier temps-énergie :

$$\Phi(\vec{R}; E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\vec{R}, t) \exp\left(i\frac{E}{\hbar}t\right) dt$$
(4.117)

Nous verrons dans ce qui suit que cette fonction $\Phi(\vec{R}; E)$ est liée à la fonction d'onde indépendante du temps $\Psi(\vec{R}; E)$ définie dans l'équation 3.14, multipliée par un facteur dépendant de l'énergie E.

Considérons maintenant la fonction d'onde initiale $\Psi(\vec{R}, t = 0)$ comme une superposition d'états incidents $\Phi^+(\vec{R}; E)$:

$$\Psi(\vec{R}, t=0) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^+(\vec{R}; E) dE$$
(4.118)

où

$$\Phi^+(\overrightarrow{R}; E) = a(E) \exp\left(-i \left|k_z\right| z\right) \frac{\exp\left(ik_{x_i}x\right)}{\sqrt{L_x}} \frac{\exp\left(ik_{y_i}y\right)}{\sqrt{L_y}}$$
(4.119)

et où a(E) est une fonction dépendante de l'énergie E. Cette fonction est reliée à la transformée de Fourier d'une gaussienne G(z) décrivant l'étalement du paquet d'ondes initial $\Psi(\vec{R}, t = 0)$ selon la coordonnée z. a(E) est définie de telle sorte que a(E) = G(E), où

$$\int |G(E)|^2 dE = \int |G(k_z)|^2 dk_z = 1$$
(4.120)

et où $G(k_z)$ est la transformée de Fourier de G(z). Afin de satisfaire l'égalité précédente, la solution triviale consiste à poser $|G(E)|^2 dE = |G(k_z)|^2 dk_z$, et puisque $E = \frac{\hbar^2}{2M} (k_{\rho_i}^2 + k_z^2)$, on obtient finalement :

$$a(E) = G(E) = \sqrt{\frac{M}{\hbar^2 |k_z|}} G(k_z)$$
 (4.121)

La fonction a(E) doit être choisie de telle sorte que $\Psi(\vec{R}, t = 0) \approx 0$ pour $z \leq z_{\infty}$, il faut donc contrôler l'étalement de la gaussienne G(z) dans l'espace des distances avant de propager la fonction d'onde. Puisque $\Psi(\vec{R}, t = 0)$ est construite comme une superposition d'ondes planes incidentes (i.e., $k_z < 0$), $\Psi(\vec{R}, t)$ doit donc être nulle dans la zone d'interaction ($z \leq z_{\infty}$) pour t < 0. On peut donc remplacer la borne d'intégration $t = -\infty$ dans la relation 4.117 par t = 0:

$$\Phi(\vec{R}; E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_0^\infty \Psi(\vec{R}, t) \exp\left(i\frac{E}{\hbar}t\right) dt$$
(4.122)

En remplaçant 4.116 dans 4.122, cette dernière relation peut encore s'écrire :

$$\Phi(\vec{R}; E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_0^\infty \exp\left(-i\frac{\hat{H}}{\hbar}t\right) \Psi(\vec{R}, t=0) \exp\left(i\frac{E}{\hbar}t\right) dt$$
(4.123)

Lorsque $\hat{V} = \hat{0}$, c'est-à-dire en l'absence de potentiel d'interaction avec la surface, les fonctions propres du hamiltonien $(\hat{H} = \hat{H}_0)$ sont des ondes planes. On peut alors montrer que :

$$\Psi(\vec{R},t) = \exp\left(-i\frac{\hat{H}}{\hbar}t\right)\Psi(\vec{R},t=0) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^{+}(\vec{R};E)\exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right)dE \qquad (4.124)$$

Cette dernière relation est donc la transformée de Fourier inverse de $\Phi^+(\vec{R}; E)$, et en comparant l'expression 4.123 avec la transformée de Fourier de la relation 4.124, on en déduit $\Phi(\vec{R}; E) = \Phi^+(\vec{R}; E)$.

En l'absence de potentiel d'interaction, la relation 4.119 est bien évidemment équivalente à $\Phi^+(\vec{R}; E) = a(E)\Psi(\vec{R}; E)$. Ainsi, la transformée de Fourier $\Phi(\vec{R}; E)$ de la fonction d'onde dépendante du temps $\Psi(\vec{R}, t)$, est reliée à la fonction d'onde indépendante du temps $\Psi(\vec{R}; E)$ par :

$$\Phi(\vec{R}; E) = a(E)\Psi(\vec{R}; E) \tag{4.125}$$

En présence d'un potentiel d'interaction, on peut montrer que dans la zone asymptotique $z \ge z_{\infty}$ (voir référence [58]) :

$$\Phi(\vec{R}; E) = a(E) \exp\left(-i |k_z| z_{\infty}\right) \langle x, y|0, 0\rangle - a(E) \sum_{m} \sum_{n} \sqrt{\frac{|k_z|}{k_{z_f}}} S_{mn \leftarrow 00}(E) \exp\left(+ik_{z_f} z_{\infty}\right) \langle x, y|m, n\rangle \quad (4.126)$$

Cette relation est similaire à la relation 3.41 obtenue dans le chapitre sur les méthodes indépendantes du temps, multipliée par a(E). On peut en déduire les probabilités de diffusion dans un canal ouvert (m, n) à partir de la méthode déjà explicitée dans le chapitre 3.

4.6.2 Méthode de flux

Dans cette méthode, pour établir la distribution en intensité de diffusion, c'est-à-dire en fonction du transfert d'impulsion parallèle à la surface contenu dans le plan d'incidence (x0z), on fait appel à la définition physique du flux. Après collision, l'atome d'hélium repart dans la région asymptotique, c'est-à-dire loin de la surface. Cet instant, noté t_f , sera l'instant où débutera l'analyse de flux. On choisit donc d'effectuer l'analyse de flux à une distance z_f suffisamment éloignée de la surface, dans la zone asymptotique, telle que $z_{\infty} = z_{asy} = \min(z_0 - \sigma, z_f)$. Le paquet d'ondes initial, ainsi que le point z_f doivent tous les deux être contenus dans la zone asymptotique, où le couplage des états $|m, n\rangle$ et $|m', n'\rangle$ par le potentiel est négligeable. Dans la zone asymptotique, et d'après la définition du flux et de la référence [59], le flux est équivalent à la probabilité de diffusion dans le canal (m, n). Il s'écrit :

$$P_{mn}(E) = \frac{2\pi\hbar^2}{M} Im \left[\Psi_{mn}^*(z_f; E) \left(\frac{\partial \Psi_{mn}(z; E)}{\partial z} \right)_{z=z_f} \right]$$
(4.127)

Cette relation nécessite donc l'évaluation des transformées de Fourier temps-énergie de la fonction d'onde et de sa dérivée en z dans la représentation mixte $FBR\{k_x, k_y\}$ -DVR $\{z\}$ au point z_f :

$$\Psi_{mn}(z_f; E) = \frac{1}{2\pi\hbar a(E)} \int_{t_f}^{T_{max}} \Psi_{mn}(z_f, t) \exp\left(i\frac{E}{\hbar}t\right) dt$$
(4.128)

$$\left(\frac{\partial\Psi_{mn}(z;E)}{\partial z}\right)_{z=z_f} = \frac{1}{2\pi\hbar a(E)} \int_{t_f}^{T_{max}} \left(\frac{\partial\Psi_{mn}(z,t)}{\partial z}\right)_{z=z_f} \exp\left(i\frac{E}{\hbar}t\right) dt \qquad (4.129)$$

Remarque : La borne d'intégration t = 0 a été remplacée par $t = t_f$ puisque le flux est nul pour $t < t_f$. La borne d'intégration supérieure est choisie suffisamment grande, T_{max} , pour que le calcul puisse converger.

Au cours de l'analyse de flux, lors du retour du paquet d'ondes vers la zone asymptotique, à l'instant $t = t_f$, les intégrales 4.128 et 4.129 sont discrétisées selon Δt , et sont ainsi progressivement évaluées à chaque pas de temps. La dérivée de la fonction d'onde $\Psi_{mn}(z,t)$ par rapport à z au point z_f peut être obtenue à partir des FFT \mathbf{F}_z et \mathbf{F}_z^{\dagger} :

$$\frac{\partial \Psi_{mn}(z,t)}{\partial z} = \mathbf{D}^z \Psi_{mn}(z,t) = \left[\mathbf{F}_z(i\mathbf{k}_z)\mathbf{F}_z^{\dagger}\right] \Psi_{mn}(z,t)$$
(4.130)

ce qui donne en z_f :

$$\left(\frac{\partial \Psi_{mn}(z,t)}{\partial z}\right)_{z=z_f} = \left[\mathbf{F}_z(i\mathbf{k}_z)\mathbf{F}_z^{\dagger}\right]\Psi_{mn}(z_f,t)$$
(4.131)

Néanmoins, une méthode plus précise et plus efficace mise en place par Meyer [60] consiste à évaluer les éléments de la matrice \mathbf{D}^z définis par :

$$D_{fi\neq f}^{z} = (-1)^{i-f} \frac{2\pi}{L_{z}} \left(2f_{circ} \left[\frac{(i-f)\pi}{N_{z}} \right] \right)^{-1}$$
(4.132)

où f_{circ} est une fonction sinus (tangente) pour un nombre de points de grille N_z impair (pair) selon z. Cette méthode de flux permet d'obtenir des probabilités de diffusion sans résolution de phase. Lorsque celle-ci est utilisée en conjonction avec un potentiel optique, elle représente une méthode d'analyse qui permet de limiter la longueur de grille selon z de façon optimale.

4.7 Application aux problèmes He-CO/Cu(100) et He-CO/Pt(111)

Comme on l'a vu dans le paragraphe 2.2.1, les expériences se déroulent dans le cas où la source d'hélium et le détecteur ont des positions fixes, tandis que l'orientation du cristal peut être changée. Ainsi, l'angle d'incidence θ_i et l'angle de diffusion θ_f varient, tandis que $\theta_{SD} = \theta_i + \theta_f$ a une valeur fixée (voir figure 2.5). Les mesures des intensités de diffusion sont toujours effectuées dans le plan d'incidence, perpendiculairement à la surface, le long d'un azimut donné. Le transfert d'impulsion ΔK de l'hélium au cours de la collision est relié à θ_f par la formule :

$$\Delta K = k_f \sin(\theta_f) - k_i \sin(\theta_i) \tag{4.133}$$

Lorsque l'on ne s'intéresse qu'à la diffusion élastique dans le plan d'incidence, cette dernière relation s'écrit :

$$\Delta K = k_i \left(\sin(\theta_{SD} - \theta_i) - \sin(\theta_i) \right) \tag{4.134}$$

À une valeur de ΔK correspond donc une seule valeur de θ_i , définie par :

$$\theta_i = \frac{\theta_{SD}}{2} - \arcsin\left(\frac{\Delta K}{k_i \sqrt{2\left(1 + \cos(\theta_{SD})\right)}}\right) \tag{4.135}$$

Pour établir la distribution en intensité de diffusion $I = f(\Delta K)$, nous sommes donc contraint d'exécuter le programme de simulation collisionnelle pour plusieurs angles d'incidence θ_i correspondant à chaque valeur de ΔK considérée, et d'en extraire la valeur de l'intensité correspondante. Cette démarche représente donc un coût numérique important, puisqu'il faut réaliser autant de calculs complets de propagation de paquet d'ondes qu'il y a d'états ΔK souhaités.

Actuellement, la méthode dépendante du temps la plus efficace adaptée au problème de la diffusion de l'hélium par une surface adsorbée, est sans doute la méthode "Split Operator Propagator" combinée avec une analyse de flux. Les résultats obtenus par cette méthode pour He-CO/Cu(100) et He-CO/Pt(111) sont présentés dans le chapitre 6.

4.8 Conclusion

On a vu dans ce chapitre que les méthodes indépendantes du temps présentent plusieurs avantages indéniables par rapport aux méthodes "close coupling". Elles permettent d'une part, en un seul calcul, d'obtenir les probabilités de diffusion sur tout un domaine d'énergie de collision ΔE , défini par la fonction a(E). Les méthodes indépendantes du temps requièrent un calcul complet pour chaque énergie de collision E souhaitée. D'autre part, les méthodes dépendantes du temps proposent un effort de calcul proportionnel à N_{xyz}^2 ou $N_{xyz} \log(N_{xyz})$, contre N_{xy}^3 pour les méthodes indépendantes du temps. Un calcul dépendant du temps peut donc se résumer en quatre étapes :

(1) On choisit tout d'abord une fonction d'onde initiale $\Psi(\vec{R}, t = 0)$, placée dans la zone asymptotique, et dont l'étalement en z et en énergie E est optimum.

(2) On propage ensuite la fonction d'onde à l'aide d'une représentation de l'opérateur d'évolution, telle que le propagateur Split Operator.

(3a) Soit on effectue une transformation de Fourier temps-énergie lors de la propagation de la fonction d'onde, de façon à obtenir les solutions indépendantes du temps $\Psi(\vec{R}; E)$ sur le domaine d'énergie ΔE . Les éléments des matrices de diffusion $\mathbf{S}(E)$ sont ensuite extraits pour chaque énergie E du domaine ΔE , en se basant sur la forme asymptotique de la fonction d'onde définie par la relation 4.126 en $z \ge z_{\infty}$. Les probabilités de diffusion sont ensuite évaluées par la relation 3.49;

(3b) Soit on réalise un calcul de flux au point z_f à partir de l'instant t_f à l'aide de transformations de Fourier temps-énergie, de manière à obtenir directement les probabilités de diffusion dans chaque canal (m, n) pour chaque énergie E du domaine ΔE .

En ce qui concerne le système de coordonnées choisi, on peut noter plusieurs points importants :

(1) Sous incidence normale, un calcul collisionnel effectué dans la représentation cylindrique se révèle être aussi précis que dans la représentation cartésienne à trois dimensions [33]. De plus, un tel calcul est bien plus rapide, puisqu'il ne nécessite qu'une seule onde partielle dans le développement de la fonction d'onde (voir paragraphe 4.4.2.3). On se ramène donc à un seul calcul sur une grille bidimensionnelle, pour l'onde partielle d'ordre $\nu = 0$.

(2) Sous incidence non-normale, dans le cas de l'approche pseudo-spectrale de Fourier-Bessel, on doit modifier la longueur de grille L_{ρ} pour chaque ordre ν contenu dans le développement en ondes partielles. Il faut en effet ajuster correctement les éléments $\{k_{\rho j}\}_{N_{\rho}}$ afin de faire coïncider le vecteur d'onde initial k_{ρ_i} avec l'un des points de la grille. Une comparaison avec les expériences nécessite plusieurs calculs pour de grands angles d'incidence θ_i . Pour chacun des angles θ_i , la fonction d'onde se développe en une sommation sur plusieurs ondes partielles, et ce développement peut vite devenir assez important. Pour un angle d'incidence θ_i donné, il faut projeter chaque onde partielle sur les états de diffusion $|m, n\rangle$, puis effectuer une sommation sur ν afin d'extraire les probabilités de diffusion $P_{mn}(E)$. Ceci peut vite se révéler fastidieux, puisqu'il faut alors mettre en place une procédure d'interpolation. Par conséquent, nous n'utiliserons pas la méthodologie de Fourier-Bessel pour des calculs sous incidence non-normale.

Chapitre 5

Les modèles d'interaction He-CO/Cu(100) et He-CO/Pt(111)

Sommaire

5.1 Mo	dèle d'interaction adsorbat/substrat	
5.2 Potentiel d'interaction hélium-substrat		
5.2.1	Potentiel d'interaction He-Cu(100) $\ldots \ldots 113$	
5.2.2	Potentiel d'interaction He-Pt(111) $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 114$	
5.3 Potentiel d'interaction He-CO en phase gazeuse 115		
5.3.1	Potentiel d'interaction de Lennard-Jones	
5.3.2	Potentiel d'interaction de Thomas, Kraemer et Diercksen $\ .\ .\ .\ 116$	
5.3.3	Potentiel d'interaction de Heijmen <i>et al.</i>	
5.4 Potentiel d'interaction total		
5.4.1	Potentiel d'interaction total He-CO/Cu(100) $\dots \dots \dots$	
5.4.2	Potentiel d'interaction total He-CO/Pt(111) 118	

Dans cette étude, on souhaite réaliser des simulations collisionnelles de l'hélium sur les systèmes CO/Cu(100) et CO/Pt(111), et ceci afin de comparer la distribution en intensité de diffusion avec les expériences. Pour ce faire, il faut tout d'abord modéliser le potentiel d'interaction. On choisit le modèle semi-empirique de Ellis *et al.* [61]. Celuici possède deux contributions, la première est l'interaction hélium-substrat, la seconde est l'interaction hélium-CO. On se contentera ici de présenter les résultats obtenus par les différents groupes théoriques et expérimentaux [4, 12–14, 18, 19, 61], ainsi que les modifications apportées à ces surfaces par la modulation de certains de leurs paramètres.

5.1 Modèle d'interaction adsorbat/substrat

Les molécules CO se chimisorbent de façon non-dissociative sur les faces denses du cuivre et du platine. À faible taux de recouvrement, elles s'adsorbent statistiquement sur le substrat métallique dans la configuration donnée par la figure 5.1. L'axe moléculaire est perpendiculaire à la surface, le carbone pointant vers le substrat. D'après les références [61] et [12–14] les positions du centre de masse de la molécule CO sont respectivement $Z_{CO} =$


FIG. 5.1 – Schéma de la configuration de CO adsorbé sur Cu(100), à faible taux de recouvrement.

2.3 Å (4.347 a_0) par rapport au centre d'un atome de cuivre, et $Z_{CO} = 2.507$ Å (4.739 a_0) par rapport au centre d'un atome de platine. Sur la figure 5.1 sont représentés de façon schématique la molécule CO adsorbée sur la face (100) du cuivre, ainsi que le système de coordonnées utilisé.

r est la longueur de la molécule dans sa configuration d'équilibre par rapport au centre de chaque atome et Z_{CO} est la position du centre de masse de la molécule par rapport au plan de la surface. Cette description reste identique dans le cas du système CO/Pt(111).

5.2 Potentiel d'interaction hélium-substrat

Le potentiel d'interaction hélium-substrat présente deux contributions en fonction de la distance z de séparation entre l'atome d'hélium et la surface :

Lorsque l'atome d'hélium s'approche de la surface, il ressent d'abord une faible attraction dont sont responsables les forces de van der Waals à longue portée. Ceci est dû aux fluctuations de type dipôle-dipôle entre un atome d'hélium incident et les atomes du substrat. Ces forces d'interaction, souvent appelées forces de dispersion, décroissent en $1/z^3$, et sont donc de longue portée.

Puis, plus près de la surface, l'interaction devient fortement répulsive et l'atome est renvoyé dans la phase gazeuse. Cette répulsion, de courte portée, provient essentiellement du recouvrement de l'orbitale 1s de l'atome d'hélium avec le nuage électronique des atomes constituant la surface du substrat (exclusion de Pauli).

La partie répulsive du potentiel d'interaction dépend du lieu d'impact des atomes d'hélium sur le support : En général, les points tournants classiques sont plus éloignés de la surface pour les atomes d'hélium arrivant au-dessus plutôt qu'entre les atomes formant la première couche du substrat. Ceci confère au potentiel répulsif une modulation périodique parallèlement à la surface, qui reflète la densité des électrons de valence du substrat.

Le lieu des points tournants classiques suit une surface de densité électronique constante, où chaque point constitue classiquement un centre de diffusion. Cette surface est appelée fonction d'ondulation $\zeta(\vec{\rho})$, où $\vec{\rho}$ est un vecteur appartenant au plan de la surface. Pour les atomes d'hélium de faible énergie (10 à 60 meV), le point tournant est situé dans une région correspondant à une faible densité électronique de la surface 10^{-3} électron/Å³

environ, à quelques angströms des noyaux atomiques de la surface.

Dans le cadre de l'approximation où l'on néglige les phonons (voir paragraphe 2.2.2), les atomes du cristal ont des positions fixes, et le potentiel d'interaction V ne dépend que des coordonnées spatiales x, y, et z. Il est clair que le potentiel d'interaction hélium-substrat $V_{He-Sub}(x, y, z)$ est périodique dans le plan (x, y), suivant les dimensions \vec{a}_x et \vec{a}_y de la maille cristalline. Il est donc naturel de décomposer $V_{He-Sub}(x, y, z)$ en une série de Fourier de la façon suivante :

$$V_{He-Sub}(x,y,z) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} V_{mn}(z) \exp\left(i\overrightarrow{G_{mn}},\overrightarrow{\rho}\right)$$
(5.1)

Du point de vue d'un atome d'hélium de faible énergie qui sonde la surface, les faces denses du cuivre et du platine sont très faiblement ondulées selon les directions $\overrightarrow{e_x}$ et $\overrightarrow{e_y}$. La délocalisation relativement large des électrons de conduction du métal explique la très faible modulation du potentiel répulsif. Les diagrammes de diffraction de l'hélium sur les faces propres d'un substrat métallique se résument alors à un pic spéculaire très intense, accompagné de pics de diffraction bien plus faibles en intensité : les pics de diffraction du premier ordre sont en effet, déjà 3 à 4 ordres de grandeur moins intenses que le pic spéculaire.

De plus, l'ondulation induite par une molécule CO adsorbée est énorme en comparaison à celle du substrat. L'ondulation du métal sera donc négligée dans la construction du potentiel d'interaction hélium-substrat, et celui-ci ne dépendra que de la coordonnée z. Cette approximation de la surface plate a été justifiée au second chapitre (voir paragraphe 2.2.3), où les expériences ont montré que l'orientation du substrat n'a que très peu d'influence sur la distribution en intensité de diffusion, et donc que le problème présente une symétrie cylindrique. Il faut cependant remarquer que ceci n'est vrai que du point de vue de l'interaction entre l'hélium et une surface métallique. Dans le cas par exemple de l'interaction entre le cuivre et l'hydrogène, la surface apparaît alors fortement ondulée par rapport à ce dernier, et une telle approximation n'est plus valable.

5.2.1 Potentiel d'interaction He-Cu(100)

D'après les travaux de A. Chizmeshya et E. Zaremba (référence [62]), le potentiel d'interaction hélium-cuivre(100) comporte deux contributions. Comme nous l'avons vu, la première d'entre elle est une contribution attractive due aux forces de van der Waals, tandis que la seconde est une contribution répulsive.

- La partie répulsive du potentiel est définie d'après la référence [62] comme :

$$V_R(z) = V_0 (1 + \gamma z) e^{-\gamma z}$$
(5.2)

Ce potentiel d'interaction possède une portée assez courte et s'atténue donc très vite selon z.

- La partie attractive du potentiel est définie d'après la référence [61] comme étant $V_{vdW}(z)$, et s'écrit :

$$V_{vdW}(z) = -\frac{C_{vdW}}{(z - z_{vdW})^3} f_2 \left[b(z) \cdot (z - z_{vdW}) \right] = -\frac{C_{vdW}}{(z - z_{vdW})^3} f_2 \left[\left(\gamma - \frac{\gamma}{1 + \gamma z} \right) (z - z_{vdW}) \right]$$
(5.3)

où

$$b(z) = -\frac{d}{dz}\ln(V_R(z)) = \gamma - \frac{\gamma}{1 + \gamma z}$$
(5.4)

et $f_2(x)$ est une fonction d'atténuation, qui s'exprime par :

$$f_2(x) = 1 - e^{-x} \sum_{k=0}^{2} \frac{x^k}{k!} = 1 - e^{-x} \left(1 + x + \frac{x^2}{2} \right)$$
(5.5)

Cette formulation du paramètre b(z) a été établie par K. T. Tang et J. P. Toennies lors de leurs travaux sur les interactions entre les gaz rares et les surfaces métalliques (voir référence [63]). Ainsi défini, ce potentiel attractif de van der Waals est un potentiel d'interaction à grande portée.

Le potentiel d'interaction total $V_{He-Cu}(z)$ possède un minimum $V_{min} = -5.753$ meV situé à 2.99 Angströms au-dessus du jellium (bain d'électrons du métal), c'est-à-dire en $Z_{min} = Z_b + 2.99$ Å, où Z_b représente la position du jellium par rapport au plan z = 0. D'après J. Ellis, K. Hermann, F. Hofmann et J. P. Toennies (référence [61]), il faut également décaler cette courbe de potentiel d'une valeur corrective Z_{shift} .

Les valeurs optimisées de ces paramètres tirées des références [61, 62, 64] sont reportées ci-dessous :

$$V_{0} = 1.487 \text{ eV} \qquad C_{vdW} = 0.226 \text{ eV}.\text{\AA}^{3} = 1.529 \text{ eV}.a_{0}^{3}$$

$$\gamma = 2.718 \text{\AA}^{-1} = 1.438 a_{0}^{-1} \qquad z_{vdW} = 0.171 \text{\AA} = 0.324 a_{0}$$

$$Z_{b} = 0.814 \text{\AA} = 1.538 a_{0} \qquad Z_{shift} = 0.640 \text{\AA} = 1.209 a_{0}$$

La position Z_b du jellium contient déjà la petite correction de neutralité des charges de Nordländer et Harris, $\Delta Z_b = -0.0881$ Å (référence [61]).

Les premières comparaisons réalistes de calculs de paquet d'ondes quantique avec les expériences ont montré que la valeur Z_{shift} la mieux adaptée doit être nulle [33]. Ainsi, le minimum de potentiel se situe en $Z_{min} = 2.99 + 0.814 + 0 = 3.804$ Å (voir figure 5.2).

On fait ainsi apparaître deux zones, l'une d'interaction et l'autre asymptotique (c'est-àdire où le potentiel ne varie que de manière négligeable par rapport à l'énergie de collision). Ces deux domaines sont séparés par une valeur Z_{lim} qui vaut environ 10 Å, en fonction de l'énergie d'incidence. Le paquet d'ondes initial doit être placé suffisamment loin dans la zone asymptotique (voir figure 5.2).

5.2.2 Potentiel d'interaction He-Pt(111)

Le potentiel utilisé pour modéliser l'interaction entre l'hélium et le platine est un potentiel de Morse (voir référence [4]) et s'exprime de la manière suivante :

$$V_{He-Pt}(z) = D_s f(z) (f(z) - 2)$$
(5.6)

où

$$f(z) = \exp\left(-\alpha \left(z - Z_0 - Z_{shift}\right)\right) \tag{5.7}$$



FIG. 5.2 – Potentiel d'interaction hélium-cuivre(100) en meV. Le minimum est situé en $Z_{min} = 3.804$ Å, et vaut $V_{min} = -5.753$ meV. $Z_{lim} = 10$ Å délimite la zone d'interaction de la zone asymptotique, où le potentiel est négligeable. Le paquet d'ondes initial situé dans la zone asymptotique est centré en $z_0 = 14$ Å, et son module au carré a pour largeur $2\sigma = 2.6$ Å. z_f est la position du point d'analyse de flux lors du retour du paquet d'ondes, celle-ci permet de déterminer la distribution en intensité de diffusion.

Dans cette expression, Z_{shift} est une valeur corrective de la position du puits de potentiel qui se situe en $Z_{min} = Z_0 + Z_{shift}$. La valeur Z_0 est définie par $Z_0 = Z_m + Z_{CO}$. Lorsque $Z_{shift} = 0$, la distance Z_m correspond à la position du puits de potentiel par rapport au centre de masse de la molécule CO. Les valeurs de ces paramètres sont données par A. T. Yinnon, R. Kosloff et R. B. Gerber dans la référence [4]. Z_{CO} est déduit à partir des longueurs de liaison C-O et Pt-C données dans les références [12–14]. L'ensemble de ces paramètres est reporté ci-dessous :

$$D_s = 4 \text{ meV} \qquad Z_m = 1.218 \text{ Å} = 2.3 a_0 \qquad Z_0 = 3.725 \text{ Å} = 7.039 a_0$$

$$\alpha = 1.134 \text{ Å}^{-1} = 0.6 a_0^{-1} \qquad Z_{CO} = 2.507 \text{ Å} = 4.739 a_0 \qquad Z_{shift} = 0.40 \text{ Å} = 0.756 a_0$$

La petite correction $Z_{shift} = 0.40$ Å a été obtenue en comparant les calculs de paquet d'ondes aux résultats expérimentaux. Le minimum du puits de potentiel $V_{He-Pt}(z)$ se situe donc en $Z_{min} = Z_0 + Z_{shift} = 4.125$ Å, et vaut $V_{min} = -4$ meV.

5.3 Potentiel d'interaction He-CO en phase gazeuse

5.3.1 Potentiel d'interaction de Lennard-Jones

Historiquement, afin de représenter l'interaction hélium-CO, le modèle du mur dur hémisphérique a longtemps été utilisé, sans doute en raison de sa nature intuitive et simple. Celui-ci est défini par $V_{He-CO}(R > a) = 0$ et $V_{He-CO}(R \le a) = \infty$, où a est le rayon de la sphère représentant la molécule CO.

Les premiers modèles un peu plus élaborés représentant l'interaction He-CO isotrope sont dérivés d'une forme de Lennard-Jones :

$$V_{He-CO}(R) = \varepsilon \left[\left(\frac{R_{min}}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{min}}{R} \right)^{6} \right] = \frac{C_{12}}{R^{12}} - \frac{C_{6}}{R^{6}}$$
(5.8)

où ε est la profondeur du puits de potentiel, R_{min} sa position par rapport au centre de masse de la molécule CO, et R est la distance de séparation entre l'hélium et le centre de masse de la molécule. Cette forme de Lennard-Jones a été utilisée par Yinnon et al. [4] et par M. N. Carré et D. Lemoine [17] dans leurs travaux sur la diffusion de He par CO/Pt(111). Le premier couple de valeurs (ε, R_{min}) qu'ils ont employé pour représenter l'interaction He-CO ($\varepsilon = 2.37$ meV et $R_{min} = 3.5$ Å) correspond au potentiel en phase gazeuse de Butz et al. [65] (1971). Le second couple de paramètres utilisé a été initialement obtenu par Jónsson et al. en 1984 [20] ($\varepsilon = 1.38$ meV et $R_{min} = 4.3$ Å). Jónsson et al. ont en effet 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 [20, 32], et en utilisant un potentiel d'interaction He-CO de Lennard-Jones. Ce modèle prédit assez bien les valeurs des sections efficaces expérimentales de la diffusion He-CO/Pt(111), pour un angle d'incidence $\theta_i = 40^\circ$ et des énergies de collision comprises entre 6 et 12 meV (voir référence [10]). Cependant, il existe des potentiels d'interaction He-CO plus réalistes, comportant des termes anisotropes. Les deux potentiels anisotropes utilisés dans le cadre de cette thèse sont le potentiel de Thomas et al. [18] (1980), et le tout récent potentiel de Heijmen etal. [19] (1997).

5.3.2 Potentiel d'interaction de Thomas, Kraemer et Diercksen

L'un des premiers potentiels d'interaction réalistes He-CO anisotrope a été proposé par Thomas, Kraemer et Diercksen en 1980 (voir référence [18]). Celui-ci se décompose sur une base de polynômes de Legendre, et s'exprime en fonction des coordonnées de Jacobi (R, β) , où R est la distance séparant l'atome d'hélium du centre de masse de la molécule CO, et β est l'angle d'orientation de CO par rapport à l'axe R:

$$V_{He-CO}(R,\beta) = \sum_{\lambda=0}^{6} V_{\lambda}(R) P_{\lambda}(\cos\beta)$$
(5.9)

où

$$V_{\lambda}(R) = \sum_{i=1}^{5} a_{i\lambda} \exp(-b_{i\lambda}R) + c_{1\lambda}R^{-m_{1\lambda}}$$
(5.10)

Des calculs *ab initio* ont été effectués en fixant la longueur de liaison de la molécule CO à sa valeur expérimentale r = 1.128 Å. L'ensemble des paramètres $\{a_{i\lambda}, b_{i\lambda}, c_{i\lambda}, m_{1\lambda}\}$ est disponible à la page 134 de la référence [18] (voir résultats obtenus avec la base TZ-CISDQ).



FIG. 5.3 – Figure tirée de la référence [19]. Isocontours en cm^{-1} du potentiel d'interaction hélium-CO de Heijmen *et al.* [19], dans les coordonnées de Jacobi. L'axe des ordonnées ϑ correspond ici à l'angle β en degrés, et l'axe des abscisses représente la distance R en bohr.

5.3.3 Potentiel d'interaction de Heijmen *et al.*

Le calcul de chimie quantique le plus récent est celui de T. G. A. Heijmen, R. Moszynski, P. E. S. Wormer et Ad. van der Avoird (voir référence [19]). Les résultats sont exprimés en fonction des mêmes coordonnées de Jacobi (R, r, β) , voir figure 5.1. La longueur d'équilibre de CO a été déterminée à r = 2.132 bohr, soit r = 1.128 Å. Les isocontours de ce potentiel en cm^{-1} sont représentés sur la figure 5.3 pour r = 1.128 Å.

Le minimum de ce potentiel est obtenu pour $R_{min} = 6.53$ bohr (3.45 Å), $\beta_{min} = 48.4^{\circ}$, et vaut $V_{min} = -23.734 \, cm^{-1}$ (soit -2.94 meV).

5.4 Potentiel d'interaction total

La présence d'une molécule adsorbée modifie le potentiel He-substrat sur toute une zone entourant l'admolécule :

Cette présence perturbe plus ou moins localement la distribution de la densité électronique des atomes du substrat. De ce fait, les atomes d'hélium vont ressentir la présence des adsorbats comme une modification locale, sous forme de bosses ou de creux, du potentiel répulsif. Par ailleurs, les atomes d'hélium subissent les forces de van der Waals dues à la molécule CO, ce qui entraîne une modification prononcée du potentiel attractif au voisinage de la molécule adsorbée. Afin de caractériser le potentiel d'interaction total He-CO/substrat, nous allons supposer que la densité électronique des atomes du substrat n'est que faiblement perturbée par la présence de l'adsorbat, et que le potentiel propre à l'interaction He-substrat n'est quasiment pas modifié. En conséquence, le potentiel d'interaction total He-CO/substrat se réduit simplement à la somme des deux interactions He-substrat et He-CO.

Finalement, la présence d'un défaut de surface, par exemple une molécule CO, vient briser la périodicité de la maille cristalline de cotés a_x et a_y . Dans nos calculs, les dimensions des grilles choisies seront donc bien plus grandes que les dimensions de la maille élémentaire de la surface cristalline.

Contrairement au signal élastique cohérent observé dans le cas d'une surface propre, la présence d'adsorbats distribués de manière aléatoire induit un signal élastique incohérent "diffus", i.e., réparti dans tout l'espace, qui s'accompagne d'une chute de l'intensité des pics de diffraction.

5.4.1 Potentiel d'interaction total He-CO/Cu(100)

Le potentiel d'interaction complet He-CO/Cu(100) est donc défini par la somme des deux potentiels d'interaction He-CO et He-Cu(100). Il est à symétrie cylindrique, du fait que CO est adsorbé perpendiculairement à la surface supposée plate. La valeur optimale de Z_{CO} est tirée de la référence [61] et vaut 2.3 Å (4.347 a_0). La surface de potentiel totale obtenue à l'aide de l'interaction He-CO de Heijmen *et al.* [19] est représentée sur la figure 5.4. Le minimum du potentiel d'interaction He-CO/Cu(100) se situe aux coordonnées $\rho_{min} = 3.056$ Å, $Z_{min} = 3.822$ Å, et vaut $V_{min} = -8.557$ meV. Dans le cas du potentiel He-CO de Thomas *et al.* [18], le minimum est obtenu en $\rho_{min} = 3.562$ Å, $Z_{min} = 3.78$ Å, et vaut $V_{min} = -7.347$ meV (voir figure 5.5). Comme on peut le voir sur cette dernière figure, la taille apparente de la molécule CO ressentie par l'hélium est plus importante que dans le cas du potentiel He-CO de Heijmen *et al.*. Ceci a un effet non négligeable sur les positions des pics de diffraction de Fraunhofer. De plus, le puits de potentiel He-CO de Thomas *et al.* est moins profond que celui de Heijmen *et al.*, ce qui a pour conséquence d'atténuer le premier pic arc-en-ciel dû à l'interaction de van der Waals entre l'hélium et CO (voir chapitre 6).

5.4.2 Potentiel d'interaction total He-CO/Pt(111)

Comme précédemment, le potentiel d'interaction complet He-CO/Pt(111) est défini par la somme des deux potentiels d'interaction He-CO et He-Pt(111), et possède les mêmes propriétés de symétrie. La valeur optimale de Z_{CO} est tirée des références [12–14] et vaut 2.507 Å (4.739 a_0). La surface de potentiel totale obtenue à l'aide de l'interaction He-CO de Heijmen *et al.* [19] est représentée sur la figure 5.6. Le minimum du potentiel d'interaction He-CO/Pt(111) se situe aux coordonnées $\rho_{min} = 2.978$ Å, $Z_{min} = 4.125$ Å, et vaut $V_{min} = -6.814$ meV.



FIG. 5.4 – Isocontours en meV du potentiel d'interaction total He-CO/Cu(100) [33], basé sur les travaux de Toennies *et al.* [61] et de Heijmen *et al.* [19]. La molécule CO se situe le long de l'axe Z en $\rho = 0$. Les équipotentielles en traits pleins (0, 10, 20, 50, 100) représentent l'interaction répulsive, tandis que les équipotentielles en pointillés (-8 à -1) représentent la région attractive.



FIG. 5.5 – Isocontours en meV du potentiel d'interaction total He-CO/Cu(100), basé sur les travaux de Toennies *et al.* [61] et de Thomas *et al.* [18]. La molécule CO se situe le long de l'axe Z en $\rho = 0$. Les équipotentielles en traits pleins (0, 10, 20, 50, 100) représentent l'interaction répulsive, tandis que les équipotentielles en pointillés (-7 à -1) représentent la région attractive.



FIG. 5.6 – Isocontours en meV du potentiel d'interaction total He-CO/Pt(111), basé sur les travaux de [4, 12–14] et de Heijmen *et al.* [19]. La molécule CO se situe le long de l'axe Z en $\rho = 0$. Les équipotentielles en traits pleins (0, 10, 20, 50, 100) représentent l'interaction répulsive, tandis que les équipotentielles en pointillés (-6 à -1) représentent la région attractive.

Chapitre 6

Simulations quantiques de la diffusion de He, résultats et interprétations

Sommaire

6.1	Crit	ères de convergence pour la méthode dépendante du temps122
	6.1.1	Grilles spatiales
	6.1.2	Grille temporelle
6.2	Gén	éralités concernant la méthode des états couplés 125
6.3	Étu	de de la diffusion de He sur CO/Cu(100)
	6.3.1	Positions des pics expérimentaux
	6.3.2	Paramètres de convergence pour la méthode dépendante du temps 127
	6.3.3	Paramètres de convergence pour la méthode des états couplés . 129
	6.3.4	Propagation pour une énergie d'incidence de 20 meV, et un angle
		$d'incidence de 60^\circ \dots \dots$
	6.3.5	Résultats obtenus pour une énergie d'incidence de 20 meV 133
	6.3.6	Résultats obtenus pour les autres énergies d'incidence à l'aide
		du formalisme dépendant du temps
	6.3.7	Comparaison avec les résultats obtenus dans l'approche en phase
	,	gazeuse
6.4	\mathbf{Etu}	de de la diffusion de He sur $\mathrm{CO/Pt}(111)$ 159
	6.4.1	Positions des pics expérimentaux
	6.4.2	Paramètres de convergence pour la méthode dépendante du temps 161 $$
	6.4.3	Paramètres de convergence pour la méthode des états couplés . 161
	6.4.4	Résultats obtenus à l'aide du formalisme dépendant du temps . 164
	6.4.5	Comparaison avec les résultats obtenus dans l'approche en phase
		gazeuse
6.5	Con	clusion

Ce chapitre est consacré à l'étude de la diffusion de He sur CO/Cu(100) et He sur CO/Pt(111), par l'application de deux méthodes. Ces méthodes complémentaires permettent d'effectuer une comparaison fine avec les expériences. La première approche est la méthode quantique dépendante du temps exposée dans le quatrième chapitre, et la seconde méthode est l'approche "close coupling" en phase gazeuse exposée dans le troisième chapitre. Actuellement, la méthode dépendante du temps la plus efficace adaptée au problème de la diffusion de l'hélium par une surface adsorbée, est sans doute la méthode "Split Operator Propagator" combinée avec une analyse de flux. On se placera dans le cadre des approximations de la surface rigide et de la surface plate, justifiées dans le second chapitre, et les potentiels d'interaction employés sont ceux décrits dans le chapitre 5.

6.1 Critères de convergence pour la méthode dépendante du temps

6.1.1 Grilles spatiales

On rappelle que la présence d'un défaut de surface, par exemple une molécule CO, vient briser la périodicité de la maille cristalline de cotés a_x et a_y . Dans nos calculs, les dimensions des grilles choisies seront donc bien plus grandes que les dimensions de la maille élémentaire de la surface cristalline. Pour qu'un calcul puisse converger, il faut donc tout d'abord choisir des longueurs de grille suffisamment grandes pour que :

- L'espacement entre les points de la grille des vecteurs d'onde dans une direction u, défini par $2\pi/L_u$, soit suffisamment petit;

- La dérivée première de la fonction d'onde par rapport à x (ou y) soit négligeable en dehors du segment L_x (ou L_y);

- La zone asymptotique, où le potentiel d'interaction est négligeable, soit suffisamment large. Cette dernière condition sur L_z permet de réaliser correctement l'absorption de la fonction d'onde sortante.

Que ce soit pour Cu(100) ou Pt(111), les longueurs des grilles en x et y sont fixées à 176 bohr (93.14 Å), pour toutes les énergies. Cependant, après déflexion par l'adsorbat, une partie du paquet d'ondes peut se retrouver à diffuser le long de la surface, avec une énergie très faible perpendiculairement à celle-ci. Plus particulièrement, pour les énergies comparables à la profondeur du puits de potentiel ($E_i \leq 10 \text{ meV}$), une partie du paquet d'ondes reste piégée dans le puits, et ne s'en échappe qu'après un temps très long, très loin de l'adsorbat. Ainsi, pour les très basses énergies, ces longueurs sont insuffisantes pour obtenir une convergence parfaite pour les grands transferts d'impulsion. Néanmoins, ces longueurs restent suffisantes pour que la convergence soit assurée sur tout le domaine ΔK des courbes expérimentales. Pour toutes les énergies, l'espacement de la grille des vecteurs d'onde en k_x (ou k_y) est donc fixé à $\Delta k_x = 2\pi/L_x \approx 0.067 \text{ Å}^{-1} \approx 0.035 a_0^{-1}$. De même, la longueur de la grille des vecteurs d'onde en k_z (gal à $2\pi/L_z \approx 0.262 \text{ Å}^{-1} \approx 0.138 a_0^{-1}$.

Ensuite, le nombre de points N_u minimum dans chaque direction u doit au moins satisfaire les critères de convergence ci-dessous :

- Dans chaque direction de l'espace, il faut que l'énergie cinétique maximum représentée par la grille soit au moins supérieure ou égale à l'énergie cinétique maximum T_{max} du système étudié. Les pas de grille de la DVR sont donc aussi choisis à partir de l'énergie cinétique maximale T_{max} que l'on veut représenter sur la grille. La valeur de T_{max} est

liée d'une part à l'énergie cinétique contenue dans le paquet d'ondes initial ($\approx E_i$) et d'autre part à la profondeur du puits de potentiel visité par le paquet d'ondes (V_{min}) . En supposant que toute cette énergie cinétique puisse être convertie dans chaque direction de translation, le nombre de point N_u minimum doit donc au moins satisfaire la relation :

$$T_{u_{max}} = \frac{\hbar^2}{2M} \left(k_{u_i} + \frac{N_u \pi}{L_u} \right)^2 \ge T_{max}$$
(6.1)

- De plus, il faut qu'il y ait suffisamment de points N_u dans chaque direction u, pour que les conditions $k_{u_{m_{min}}} \leq k_{u_{f_{min}}} = -k_i$, et $k_{u_{mmax}} \geq k_{u_{f_{max}}} = k_i$ soient vérifiées (où k_i est le module du vecteur d'onde, qui se conserve au cours d'une collision élastique). Par exemple, selon la direction x, puisque le vecteur d'onde diffusé dans le canal m est défini par $k_{x_m} = k_{x_i} + h_{x_m}$, où $h_{x_m} = m2\pi/L_x$, les conditions sur N_x doivent satisfaire :

$$k_i \sin(\theta_i) - \frac{N_x}{2} \frac{2\pi}{L_x} \leq -k_i \tag{6.2}$$

$$k_i \sin(\theta_i) + \frac{N_x}{2} \frac{2\pi}{L_x} \ge k_i \tag{6.3}$$

ce qui conduit à la relation importante :

$$N_x \ge \frac{L_x k_i}{\pi} \left(1 + \sin(\theta_i)\right) \tag{6.4}$$

Il faut donc beaucoup plus de points selon x pour les grands angles d'incidence que pour un calcul sous incidence normale. Cette dernière loi de convergence sur N_x est généralement très bien suivie pour les énergies supérieures à 20 meV (voir figure 6.1). Lorsque le nombre de points n'est pas suffisant, il peut se produire des "fuites" du paquet d'ondes au niveau de l'adsorbat (voir figure 6.2). Dans ce type de calcul, le domaine des ΔK s'étend de $-\frac{N_x}{2}\frac{2\pi}{L_x}$ à $\frac{N_x}{2}\frac{2\pi}{L_x}$. Cependant, les ΔK accessibles sont seulement compris entre $-k_i - k_i \sin(\theta_i)$ et $k_i - k_i \sin(\theta_i)$, ce qui explique que la majorité des ΔK de la figure 6.1 sont négatifs. Pour satisfaire la transformée de Fourier rapide (FFT) selon la coordonnée x (ou y, z), le nombre de points N_x (ou N_y, N_z) n'est souvent factorisable que par les puissances des tous premiers nombres premiers : 2, 3, et 5. Les valeurs possibles - de 1 à 800 - sont reportées

6.1.2 Grille temporelle

dans le tableau 6.1.

Le pas de temps Δt utilisé pour la propagation est déterminé de manière un peu plus arbitraire. En effet, pour assurer la stabilité de la propagation (norme et énergie conservées), Feit et Fleck [66] recommandent d'utiliser un pas de temps Δt tel que $\Delta t \leq \pi \hbar/V_{max}$, où V_{max} est la valeur maximale du potentiel pour le système étudié. La valeur de coupure du potentiel, V_{max} , est choisie égale à la valeur maximum $T_{z_{max}}$ de l'énergie cinétique représentée sur la grille en z. Pour le système collisionnel étudié ici, le pas de temps Δt choisi correspond relativement bien à la limite donnée par Feit et Fleck. Néanmoins, il faut toujours s'assurer que Δt soit suffisamment petit pour que l'énergie maximum représentée sur la coordonnée temporelle, $E_{t_{max}}$, soit supérieure à l'énergie cinétique maximum T_{max} du système étudié :



FIG. 6.1 – Distributions angulaires de la diffusion de l'hélium par CO adsorbé sur Cu(100), en échelle logarithmique. L'angle d'incidence θ_i est de 60°, et l'énergie d'incidence du jet d'hélium est égale à 66.6 meV. Le potentiel d'interaction He-CO employé est celui de Heijmen *et al.* [19]. La courbe en trait plein correspond au calcul de paquet d'ondes pour $N_x = 675$, tandis que les courbes en pointillés et en tirés correspondent respectivement aux calculs pour $N_x = 640$ et $N_x = 576$. L'analyse de flux débute lorsque $\langle z \rangle$ est minimum, à l'instant $t_f = 122\Delta t$, et au point d'analyse $z_f = 12$ Å. Les autres paramètres sont tirés du tableau 6.3, figurant dans le prochain paragraphe. La convergence est assurée pour un nombre de points de l'ordre de 640, ce qui est conforme à la relation de convergence 6.4, où $N_x = 625$ pour $\theta_i = 60^\circ$.

1	2	3	4	5	6	8	9
10	12	15	16	18	20	24	25
27	30	32	36	40	45	48	50
54	60	64	72	75	80	81	90
96	100	108	120	125	128	135	144
150	160	162	180	192	200	216	225
240	243	250	256	270	288	300	320
324	360	375	384	400	405	432	450
480	486	500	512	540	576	600	625
640	648	675	720	729	750	768	800

TAB. 6.1 – Dans ce tableau sont reportées les valeurs possibles - de 1 à 800 -, du nombre de points requis pour satisfaire la transformée de Fourier rapide selon x (ou y, z), pour les algorithmes se limitant aux puissances des nombres premiers : 2, 3, et 5.



FIG. 6.2 – Représentation de la densité de probabilité de He dans le plan d'incidence, $|\Psi(x,z)|^2$, à l'instant $t_f = 122\Delta t$, lorsque $\langle z \rangle$ est minimum. L'énergie et l'angle d'incidence sont respectivement $E_i = 66.6$ meV et $\theta_i = 60^\circ$, et le potentiel d'interaction He-CO employé est celui de Heijmen *et al.* [19]. Les isocontours correspondent au calcul de paquet d'ondes pour $N_x = 576$, et les autres paramètres sont tirés du tableau 6.3, figurant dans le prochain paragraphe. D'après la relation de convergence 6.4, le nombre de points selon x est insuffisant, ce qui provoque des "fuites" du paquet d'ondes au niveau de l'adsorbat.

$$E_{t_{max}} = \frac{\pi\hbar}{\Delta t} \ge T_{max} \tag{6.5}$$

Enfin, la durée totale de propagation $T = N_t \Delta t$ doit être en théorie choisie suffisamment longue pour tenir compte de toute la durée de la collision, jusqu'à ce que le paquet d'ondes soit entièrement retourné dans la zone asymptotique.

6.2 Généralités concernant la méthode des états couplés

Dans cette approche en phase gazeuse, on considère un potentiel d'interaction entre He et une molécule virtuelle homonucléaire, schématiquement notée O - CC - O. Ce potentiel se décompose sur une base de polynômes de Legendre dont l'ordre maximum est fixé à $\lambda_{max} = 24$. Le potentiel étant symétrique par rapport au plan miroir (voir paragraphe 3.2.3), il ne subsiste donc que les termes pairs de ce développement, soit treize termes au total (une composante isotrope et douze composantes anisotropes).

On peut exploiter plus encore la symétrie homonucléaire de la molécule virtuelle O-CC-O. Lorsque cette dernière est dans un état rotationnel initial avec j pair, on exprime la fonction d'onde sur une base d'harmoniques sphériques ne contenant que les termes $Y_j^{m_j}(\theta_M, \phi_M)$ où j est pair. De même, lorsque l'état initial j est impair, la fonction d'onde est développée sur une base d'harmoniques sphériques où j est impair. On peut ainsi réduire par un facteur deux le nombre de fonctions rotationnelles. Ici, la molécule virtuelle

O-CC-O est dans l'état initial j = 0, et les états finals j possibles ne sont par conséquent que des états pairs.

6.3 Étude de la diffusion de He sur CO/Cu(100)

Cette partie concerne l'étude quantique de la collision de He sur CO/Cu(100) par les méthodes de propagation et d'analyse du paquet d'ondes décrites aux chapitres 3 et 4. On reporte dans un premier temps toutes les positions des pics expérimentaux, puis on présente ensuite tous les paramètres du calcul dépendant du temps, sélectionnés de manière à optimiser le compromis entre les contraintes physiques (liées à la surface de potentiel) et les contraintes numériques (liées à l'espace mémoire et surtout au temps de calcul). La stabilité du résultat est testée en faisant varier les différents paramètres du calcul autour de leurs valeurs initiales, déterminées selon le raisonnement exposé précédemment.

6.3.1 Positions des pics expérimentaux

Les positions des pics expérimentaux, exprimées en \AA^{-1} , sont reportées dans les tableaux ci-dessous pour toutes les énergies d'incidence de 9.4 à 100 meV¹. Le premier pic arc-en-ciel prédit par le calcul "close coupling", R_1 , ne figure pas dans les tableaux puisqu'il correspond à un transfert d'impulsion trop élevé qui n'a pu être mesuré expérimentalement. Les notations employées pour désigner les maxima expérimentaux, F_i et R_i , seront justifiées par la suite.

$E_i \ (meV)$	R_0	F_1	F_2	F_3	R_6	R_5	R_4	R_3	R_2
9.4	-0.80	-1.52	-2.16						
20	-0.72	-1.35	-2.08						
30.1	-0.70	-1.28	-1.94	-2.68					-4.30
40.3	-0.69	-1.23	-1.93	-2.63				-3.27	-5.24
66.6	-0.56	-1.10	-1.81	-2.42			-3.74	-5.19	-7.07
100	-0.45	-0.98	-1.68	-2.37	-2.83	-3.89	-5.48		

$E_i \ (meV)$	R_0	F_1	F_2	F_3	R_6	R_5	R_4	R_3	R_2
9.4	0.80	1.52	2.16						
20	0.73	1.33	2.04						
30.1	0.70	1.29	2.00	2.70					4.41
40.3	0.67	1.28	1.87	2.62				3.34	5.33
66.6	0.64	1.25	1.86	2.48			3.80	5.34	7.35
100	0.63	1.16	1.80	2.42	2.99	3.98	5.55		

¹*Remarque* : Pour $E_i = 100$ meV, les expériences n'ont été réalisées que sur un domaine angulaire restreint, de $-6 \text{ Å}^{-1} \text{ à } 6 \text{ Å}^{-1}$.

Paramètre	Description			
E_i	Énergie d'incidence (meV)	9.4	20	30.1
k_i	Module du vecteur d'onde incident (\AA^{-1})	4.243	6.189	7.592
z_0	Position du paquet d'ondes initial en z (Å)	14.0	14.0	14.0
σ	Paramètre du paquet d'ondes gaussien (\AA)	1.3	1.3	1.3
E_0	Énergie au centre de la gaussienne (meV)	$E_i \cos^2(\theta_i)$	$E_i \cos^2(\theta_i)$	$E_i \cos^2(\theta_i)$
z_{min}	Valeur de départ de la grille en z (Å)	0.0	0.0	0.0
Δz	Espacement de la grille en z (Å)	0.32	0.30	0.2666
N_z	Nombre de points de la grille en z	75	80	90
N_x	Nombre de points de la grille en x	324	384	486
N_y	Nombre de points de la grille en y	256	288	324
$L_x (L_y)$	Longueur de la grille en $x(y)$ (Å)	93.14	93.14	93.14
N_{tot}	Taille de la base de diffusion (en millions)	3.13	4.45	7.13
N_{Mo}	Taille de la mémoire (en Mega-octets)	35.88	50.97	81.58
Δt	Pas de temps (fs)	30	30	20
T	Temps de propagation maximum (fs)	15000	8820	10900
ε	Paramètre d'absorption (eV)	0.040	0.071	0.099
$ heta_{i_{max}}, heta_{i_{min}}$	Domaine angulaire d'incidence	$75.4^{\circ}, 20.4^{\circ}$	$66.4^{\circ}, 29.4^{\circ}$	$76.4^{\circ}, 19.4^{\circ}$
$\Delta K_{min}, \Delta K_{max}$	Domaine du transfert $\Delta K (\text{\AA}^{-1})$	-2.63, 2.63	-2.63, 2.63	-4.85, 4.85
N_{θ_i}	Nombre total d'angles d'incidence	79	79	145

TAB. 6.2 – Paramètres de convergence utilisés dans la méthode dépendante du temps, pour les énergies d'incidence comprises entre 9.4 et 30.1 meV.

6.3.2 Paramètres de convergence pour la méthode dépendante du temps

Les différents paramètres de convergence pour les énergies d'incidence comprises entre 9.4 et 100 meV sont reportés dans les tableaux 6.2 et 6.3.

Le montage utilisé par Toennies *et al.* est représenté par la figure 2.5. Comme on l'a vu dans le paragraphe 2.2.1, les expériences se déroulent dans le cas où la source d'hélium et le détecteur ont des positions fixes, tandis que l'orientation du cristal peut être changée. Ainsi, l'angle d'incidence θ_i et l'angle de diffusion θ_f varient, tandis que $\theta_{SD} = \theta_i + \theta_f$ a une valeur fixée (voir figure 2.5). Les mesures des intensités de diffusion sont toujours effectuées dans le plan d'incidence, perpendiculairement à la surface, le long d'un azimut donné. Lorsque l'on ne s'intéresse qu'à la diffusion élastique dans le plan d'incidence, le transfert d'impulsion ΔK de l'hélium au cours de la collision est relié à θ_f par la formule $\Delta K = k_i (\sin(\theta_{SD} - \theta_i) - \sin(\theta_i))$. À une valeur de ΔK correspond donc une seule valeur de θ_i , définie par :

$$\theta_i = \frac{\theta_{SD}}{2} - \arcsin\left(\frac{\Delta K}{k_i \sqrt{2\left(1 + \cos(\theta_{SD})\right)}}\right) \tag{6.6}$$

Pour établir la distribution en intensité de diffusion $I = f(\Delta K)$, nous sommes donc contraint d'exécuter le programme de simulation collisionnelle pour plusieurs angles d'incidence θ_i correspondant à chaque valeur de ΔK considérée, et d'en extraire la valeur de

Paramètre	Description			
E_i	Énergie d'incidence (meV)	40.3	66.6	100
k_i	Module du vecteur d'onde incident (\AA^{-1})	8.785	11.293	13.838
z_0	Position du paquet d'ondes initial en z (Å)	14.0	14.0	14.0
σ	Paramètre du paquet d'ondes gaussien (Å)	1.3	1.3	1.3
E_0	Énergie au centre de la gaussienne (meV)	$E_i \cos^2(\theta_i)$	$E_i \cos^2(\theta_i)$	$E_i \cos^2(\theta_i)$
z_{min}	Valeur de départ de la grille en z (Å)	0.0	0.0	0.0
Δz	Espacement de la grille en z (Å)	0.25	0.2222	0.1875
N_z	Nombre de points de la grille en z	96	108	128
N_x	Nombre de points de la grille en x	540	675	800
N_y	Nombre de points de la grille en y	360	400	480
$L_x (L_y)$	Longueur de la grille en $x(y)$ (Å)	93.14	93.14	93.14
N_{tot}	Taille de la base de diffusion (en millions)	9.38	14.65	24.68
N_{Mo}	Taille de la mémoire (en Mega-octets)	107.38	167.68	282.42
Δt	Pas de temps (fs)	20	10	10
Т	Temps de propagation maximum (fs)	9580	6980	3660
ε	Paramètre d'absorption (eV)	0.126	0.195	0.279
$ heta_{i_{max}}, heta_{i_{min}}$	Domaine angulaire d'incidence	$77.4^{\circ}, 18.4^{\circ}$	$79.9^{\circ}, 15.9^{\circ}$	$66.8^{\circ}, 29.0^{\circ}$
$\Delta K_{min}, \Delta K_{max}$	Domaine du transfert ΔK (Å ⁻¹)	-5.80, 5.80	-8.02, 8.02	-6.00, 6.00
N_{θ_i}	Nombre total d'angles d'incidence	173	239	179

TAB. 6.3 – Paramètres de convergence utilisés dans la méthode dépendante du temps, pour les énergies d'incidence comprises entre 40.3 et 100 meV.

Paramètre	Description			
E_i	Énergie d'incidence (meV)	9.4	20	30.1
E_{ic}	Énergie d'incidence (cm^{-1})	75.81	161.31	242.77
j	État quantique rotationnel initial de CO	0	0	0
$R_{m_{min}}$	Valeur de départ de la grille en $R(a_0)$	3.5	3.5	3.5
$R_{m_{max}}$	Valeur de fin de la grille en $R(a_0)$	50	50	50
ΔR_m	Espacement de la grille en $R(a_0)$	0.05	0.05	0.05
J_{max}	Valeur maximale de J	61	90	111
j_{max}	Valeur maximale de j	16	16	16
j_{maxa}	Valeur maximale de j analysée	4	8	10
$\Delta \overline{\theta}_2$	Résolution angulaire	0.25°	0.25°	0.25°

TAB. 6.4 – Paramètres de convergence utilisés dans l'approche des états couplés, pour les énergies d'incidence comprises entre 9.4 et 30.1 meV.

l'intensité correspondante. Cette démarche représente donc un coût numérique important, puisqu'il faut réaliser autant de calculs complets de propagation de paquet d'ondes qu'il y a d'états ΔK souhaités. Dans les tableaux 6.2 et 6.3, le nombre total d'angles d'incidence, N_{θ_i} , a été reporté pour chaque énergie.

D'après la relation de convergence 6.4, au plus l'angle d'incidence est grand, au plus il faut de points de grille selon x pour que le calcul puisse converger. Il apparaît donc judicieux de décomposer le domaine angulaire d'incidence en plusieurs sous-domaines, puisque l'on peut alors réduire le nombre de points jusqu'au minimum nécessaire pour assurer la convergence sur chaque sous-domaine. Le nombre de points figurant dans le tableau correspond à l'angle d'incidence le plus grand.

De façon à optimiser les résultats pour chaque angle d'incidence, une procédure détermine tout d'abord les points d'analyse de flux (t_f, z_f) où $\langle z \rangle$ est minimum, avant d'effectuer les calculs de propagation complets pour chacun des angles.

Remarque 1: Le substrat étant considéré comme infiniment lourd par rapport à l'hélium, on peut assimiler la masse réduite de He-CO/substrat avec la masse de He, fixée à 4.0026 u.m.a..

Remarque 2 : Sous incidence non-normale, lorsque le potentiel d'interaction présente une symétrie radiale, le nombre total de fonctions de base est défini par $N_{tot} = N_z N_x N_{y_s}$, où $N_{y_s} = \frac{N_y}{2} + 1$. La taille de la mémoire nécessaire, en Mega-octets, est liée au nombre de fonctions de base par la relation $N_{Mo} = \frac{12}{1024^2} N_{tot}$. Cette quantité de mémoire permet de stocker à la fois le paquet d'ondes complexe et le potentiel réel, en simple précision.

6.3.3 Paramètres de convergence pour la méthode des états couplés

Les différents paramètres de convergence pour les énergies d'incidence comprises entre 9.4 et 100 meV sont reportés dans les tableaux 6.4 et 6.5.

Remarque : Les masses de He et CO étant respectivement 4.0026 u.m.a. et 27.9942 u.m.a., la masse réduite entre He et CO est donc fixée à 3.5019 u.m.a.. La constante rotationnelle du rotateur rigide formé par la molécule virtuelle est prise égale à celle de CO, c'est-à-dire

Paramètre	Description			
E_i	Énergie d'incidence (meV)	40.3	66.6	100
E_{ic}	Énergie d'incidence (cm^{-1})	325.04	537.16	806.55
j	État quantique rotationnel initial de CO	0	0	0
$R_{m_{min}}$	Valeur de départ de la grille en $R(a_0)$	3.5	3.5	3.5
$R_{m_{max}}$	Valeur de fin de la grille en $R(a_0)$	50	50	50
ΔR_m	Espacement de la grille en $R(a_0)$	0.05	0.05	0.05
J_{max}	Valeur maximale de J	128	165	203
j_{max}	Valeur maximale de j	16	16	16
j_{maxa}	Valeur maximale de j analysée	12	14	16
$\Delta \theta_2$	Résolution angulaire	0.25°	0.25°	0.25°

TAB. 6.5 – Paramètres de convergence utilisés dans l'approche des états couplés, pour les énergies d'incidence comprises entre 40.3 et 100 meV.

 $b_{rot} = 1.9313 \, cm^{-1}.$

6.3.4 Propagation pour une énergie d'incidence de 20 meV, et un angle d'incidence de 60°

À titre d'exemple, et pour visualiser les différentes étapes de la propagation d'un paquet d'ondes quantique, un calcul a été effectué avec le modèle Fourier 3D, pour une énergie d'incidence de 20 meV et un angle d'incidence de 60°. Les différents paramètres employés figurent dans le tableau 6.2, où le nombre de points choisi selon x vérifie la loi de convergence 6.4. De plus, avec les paramètres de grille utilisés en x, y, z et en temps, les énergies cinétiques maximales représentables sur chacune des grilles sont respectivement 175.1 meV, 49.3 meV, 57.3 meV, et 68.9 meV. Les paramètres de grille sont donc bien choisis par rapport à l'énergie d'incidence.

La dispersion du paquet d'ondes, σ , est calculée numériquement pour chaque pas de temps, par l'emploi de $\sigma = \sqrt{\langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2}$, où

$$\langle z \rangle = \int \int \int \Psi^*(x, y, z) z \Psi(x, y, z) dx dy dz$$
(6.7)

 et

$$\langle z^2 \rangle = \int \int \int \Psi^*(x, y, z) z^2 \Psi(x, y, z) dx dy dz$$
 (6.8)

Sur les figures 6.3, 6.4, 6.5 (a), et 6.6 sont représentées les densités de probabilité de He dans le plan d'incidence, $|\Psi(x,z)|^2$, pour différentes étapes de la propagation. Le potentiel d'interaction He-CO employé est celui de Heijmen *et al.* [19]. Le paquet d'ondes s'étale de manière régulière jusqu'au point de collision (dans la zone d'interaction), puis se contracte, et repart ensuite vers la zone asymptotique en s'étalant de nouveau. L'analyse de flux débute lorsque $\langle z \rangle$ est minimum (voir graphes de la figure 6.5, où sont représentées les densités de probabilité de He dans les plans (x0z), (y0z), et (x0y)).



FIG. 6.3 – Représentation de la densité de probabilité de He dans le plan d'incidence, $|\Psi(x,z)|^2$, à l'instant t = 0. L'énergie et l'angle d'incidence sont respectivement $E_i = 20$ meV et $\theta_i = 60^\circ$. Les isocontours correspondent au calcul de paquet d'ondes effectué avec les paramètres tirés du tableau 6.2. Le paquet d'ondes est uniformément délocalisé selon x et y, et possède une forme gaussienne selon z. Le dégradé de couleurs suit la variation du carré de cette gaussienne, en allant du maximum représenté en rouge, jusqu'au minimum (défini à quelques %) représenté en noir. La dispersion du paquet d'ondes, $\sigma(t = 0)$, est égale à 1.3 Å, et $\langle z \rangle$ vaut 14 Å.



FIG. 6.4 – Représentation de la densité de probabilité de He dans le plan d'incidence, $|\Psi(x,z)|^2$, à l'instant $t = 40\Delta t$. L'énergie d'incidence, l'angle d'incidence, et les paramètres du calcul sont identiques à ceux de la figure 6.3. Le paquet d'ondes s'étale de manière régulière jusqu'au point de collision (dans la zone d'interaction), puis se déforme progressivement au niveau de l'adsorbat. La dispersion du paquet d'ondes, $\sigma(t = 40\Delta t)$, est égale à 1.56 Å, et $\langle z \rangle$ vaut 7.99 Å.



FIG. 6.5 – Représentations des densités de probabilité de He dans trois plans distincts, $|\Psi|^2$, à l'instant $t_f = 68\Delta t$ lorsque $\langle z \rangle$ est minimum. Le premier plan est le plan d'incidence, le second est le plan (y0z), et le dernier est le plan (x0y) situé en z = 6 Å. L'énergie d'incidence, l'angle d'incidence, et les paramètres du calcul sont identiques à ceux de la figure 6.3. Le paquet d'ondes a subi une déformation au niveau de l'adsorbat, $\langle z \rangle$ est minimum, et l'analyse de flux peut débuter. La dispersion du paquet d'ondes, $\sigma(t = 68\Delta t)$, est égale à 1.27 Å, et $\langle z \rangle$ vaut 4.49 Å.



FIG. 6.6 – Représentation de la densité de probabilité de He dans le plan d'incidence, $|\Psi(x,z)|^2$, à l'instant $t = 100\Delta t$, lorsque le paquet d'ondes retourne vers la zone asymptotique. L'énergie d'incidence, l'angle d'incidence, et les paramètres du calcul sont identiques à ceux de la figure 6.3. Le paquet d'ondes retourne vers la zone asymptotique, où il est analysé en terme de flux à travers une "surface" placée en $z_f = 12$ Å. La dispersion du paquet d'ondes, $\sigma(t = 100\Delta t)$, est égale à 2.04 Å, et $\langle z \rangle$ vaut 8.15 Å.

6.3.5 Résultats obtenus pour une énergie d'incidence de 20 meV

6.3.5.1 Introduction

On présente ici la première comparaison théorie-expérience détaillée, basée sur un potentiel d'interaction tridimensionnel réaliste, pour la diffusion 3D de He par CO/Cu(100) [33]. Deux théories quantiques de la diffusion sont utilisées. La plus sophistiquée est la méthode de paquet d'ondes quantique exposée dans le quatrième chapitre. La seconde méthode est l'approche "close coupling" de dimensionalité réduite, en phase gazeuse, exposée dans le troisième chapitre. Ces premiers résultats ont fait l'objet d'une publication d'un article dans la revue : Journal of Physics : Condensed Matter [33]².

Le potentiel d'interaction hélium-CO employé dans cette étude est celui de Heijmen *et al.* [19], étant donné que les résultats obtenus avec le potentiel de Thomas *et al.* [18] sont en moins bon accord avec l'expérience (voir figure 6.7).

6.3.5.2 Comparaison des modèles à deux et à trois dimensions

Sous incidence normale, d'après la figure 2 de la référence [33], il y a correspondance parfaite entre les modèles Fourier-Bessel et Fourier 3D, tandis que le modèle Fourier 2D ne correspond en aucun point. Bien qu'il soit à deux dimensions, le modèle Fourier-Bessel est équivalent au calcul en trois dimensions. Par rapport au modèle Fourier 3D, le gain de temps est d'environ 18 : 1 pour le modèle Fourier-Bessel, et environ 280 : 1 pour le modèle Fourier 2D. Il faut cependant remarquer que sous incidence normale, on

²*Remarque* : Dans l'article [33], \vec{R} est la position de l'hélium par rapport au plan z = 0 défini par la première rangée d'atomes de la surface métallique. Cette notation est différente de celle employée dans le chapitre 3, où la position est désignée par $\vec{R_0}$.



FIG. 6.7 – Distributions angulaires de la diffusion de l'hélium par CO adsorbé sur Cu(100), en échelle logarithmique. L'angle de séparation entre la source et le détecteur θ_{SD} est de 95.8°, et l'énergie d'incidence du jet d'hélium est égale à 20 meV. La courbe en trait plein correspond aux mesures expérimentales de Graham *et al.* [2], tandis que les courbes en pointillés et en tirés correspondent respectivement aux calculs de paquet d'ondes pour le potentiel d'interaction He-CO de Heijmen *et al.* [19], et de Thomas *et al.* [18], où $Z_{shift} = 0.00$ Å. Les flèches verticales désignent les positions des maxima expérimentaux. Les deux flèches pointant sur les épaulements proches du spéculaire n'indiquent que vaguement les emplacements des pics arc-en-ciel dus à l'interaction de van der Waals He-CO.

bénéficie de propriétés de symétrie supplémentaires, et les temps de calcul s'en trouvent donc considérablement réduits.

Par analogie avec les phénomènes de diffraction en optique, si l'on remplace un orifice diffractant de rayon L par une fente diffractante de longueur 2L, on observe le même niveau de désaccord pour $\Delta K < 3 \text{ Å}^{-1}$ que celui observé entre les modèles Fourier 3D et 2D.

6.3.5.3 Comportement de la distribution en fonction de l'énergie, sous incidence normale

Sur la figure 3 de la référence [33], les positions des pics notés F_1 et F_2 restent fixes quelle que soit l'énergie d'incidence, cette propriété est typique pour les maxima de la diffraction de Fraunhofer. Le modèle de sphère molle issue de la théorie de la diffusion en phase gazeuse rend bien compte de ces maxima (ceci a aussi été montré par D. Lemoine dans le cas d'une surface de platine (111), voir référence [8]). Les positions des pics de Fraunhofer sont directement reliées à la taille apparente de la molécule CO, c'est-à-dire celle que sonde l'hélium incident. Ici, on repère $\Delta K(F_1) \approx 1.80 \text{ Å}^{-1}$ et $\Delta K(F_2) \approx 2.75 \text{ Å}^{-1}$.

Les pics notés R_1 , R_2 et R_3 ont une origine différente. Il s'agit de pics arc-en-ciel qui sont caractérisés par des singularités dans un traitement classique de l'intensité de diffusion. Les singularités dans le modèle classique sont en fait reliées à des points d'inflexion dans l'équipotentielle du point tournant classique (voir chapitre 1). Par opposition, d'un "point de vue quantique", les trajectoires échantillonnant le voisinage d'un point d'inflexion interfèrent entre elles et, en conséquence, annulent la singularité. Les interférences constructives résultent en des maxima appelés "pics arc-en-ciel".

 R_1 est un effet arc-en-ciel à collision double (voir figure 1.7), avec l'impureté d'une part, et avec Cu(100) ensuite. Quant à R_2 , c'est aussi un effet arc-en-ciel à collision double, mais l'atome d'hélium heurte d'abord la surface métallique, puis rebondit sur la molécule CO (voir figure 1.8), et présente un transfert d'impulsion plus faible que celui de R_1 . L'autre arc-en-ciel localisé en $\Delta K \approx 3.70 \text{ Å}^{-1}$ provient d'une collision au voisinage de l'impureté où la partie attractive de l'interaction He-CO provoque une ondulation, et donc un point d'inflexion. C'est un effet arc-en-ciel à collision simple (voir figure 1.6). Ceci explique pourquoi R_2 correspond à un transfert d'impulsion bien plus important que ce dernier. Le pic noté R_0 est d'une origine totalement différente. Il a été montré par D. Lemoine, que cet effet est un effet similaire à celui obtenu en phase gazeuse dans les collisions atome-atome (voir référence [8]).

Sur la figure 3 de la référence [33], on peut voir la dépendance en énergie de l'intensité de diffusion. Il est clair que la figure de diffusion, dans son ensemble, se révèle très sensible à l'énergie de collision. Ce genre d'étude constitue donc un test sévère des modèles d'interaction atome diffusant-défaut/surface. En effet, l'intensité de tous les maxima ainsi que la localisation des effets arc-en-ciel, varient de manière très importante entre chacune des énergies de la figure 3. Un pic dû à un effet arc-en-ciel apparaît toujours dans la zone où les trajectoires ressortent parallèles dans un traitement classique, mais interfèrent dans l'approche quantique. Les effets arc-en-ciel sont très sensibles à la position de l'impureté au-dessus de la surface, et leurs localisations en fonction de l'énergie de collision, permet d'estimer la distance d'équilibre adsorbat-surface. Le seuil d'énergie pour l'apparition d'un pic arc-en-ciel, constitue une information simple et directement exploitable en ce sens. Par exemple, on peut voir sur la figure 3, que le troisième effet arc-en-ciel à collision double, R_3 , apparaît pour une énergie comprise entre 20 et 30 meV.

6.3.5.4 Confrontation des calculs quantiques avec les expériences

L'approche suivie par Graham *et al.*, consiste à faire correspondre les résultats obtenus pour le modèle d'hémisphère dur avec les expériences [2]. Ce modèle d'hémisphère dur, comme on l'a vu dans le premier chapitre, est le moins bien adapté à ce type de problème, et ne fait correspondre qu'un seul pic avec l'expérience. De plus, il exige une forte variation du rayon de l'hémisphère symbolisant le défaut pour une autre énergie d'incidence [2], ce qui n'est physiquement pas acceptable. On considère donc uniquement des calculs de diffusion pour des potentiels d'interaction He-CO réalistes.

En se basant sur les travaux de Ellis *et al.* (voir référence [61]), une première correction du potentiel d'interaction He-Cu(100), $Z_{shift} = 0.64$ Å, a été étudiée. Celle-ci a été obtenue pour le modèle d'interaction He-CO de Thomas *et al.* [18], en faisant correspondre un calcul de diffusion spéculaire avec les expériences mesurant l'intensité du pic spéculaire, en fonction de Δk_z . Cette forte correction porte le minimum du potentiel à $Z_{min} = 4.44$ Å.

Pour le potentiel d'interaction He-CO le plus réaliste [19], on a redéfini $Z_{shift} = 0.00 \text{ A}$, ce qui porte le minimum du potentiel He-Cu(100) à 3.80 Å. Avec cette valeur, les positions des pics de diffusion correspondent bien aux valeurs expérimentales pour une énergie d'incidence de 20 meV (voir figure 5 de la référence [33]). Pour cette énergie, il a failut réaliser 79 simulations collisionnelles, en faisant varier l'angle d'incidence de 66.4° à 29.4°. Le pic spéculaire ($\Delta K = 0$) est obtenu pour un angle d'incidence compris entre 47° et 48°. ce qui correspond bien à $\theta_{SD}/2 = 47.9^{\circ}$. Il faut également souligner que seules les positions des pics sont caractérisées ici, et non les amplitudes de diffusion. D'ailleurs, l'unité choisie pour les amplitudes de diffusion est arbitraire. Les pics observés sur la figure 5 sont notés F_1 et F_2 , puisque leurs positions varient très peu en fonction de l'énergie d'incidence. Quant à R_0 , il s'agit de l'effet arc-en-ciel dû à l'interaction de van der Waals He-CO. En ce qui concerne le modèle en phase gazeuse, celui-ci prédit relativement bien le pic arc-en-ciel R_0 , ainsi que les pics F_1 et F_2 (voir figure 6 de la référence [33]). Néanmoins, pour faire correspondre de manière précise les positions des pics calculées à celles des pics expérimentaux, il faut corriger la position du centre de masse de l'adsorbat d'une valeur z_{ma} égale à -0.6 bohr (≈ -0.32 A) (voir figure 6.8).

6.3.5.5 Conclusion

L'utilisation combinée du modèle phase gazeuse et du modèle de référence permet une interprétation sans ambiguïté de tous les pics expérimentaux. La diffusion proche de la réflexion spéculaire présente un pic "arc-en-ciel" (R_0) induit par les forces de van der Waals de l'interaction He-CO. En s'éloignant de la diffusion spéculaire, on trouve des pics de diffraction de Fraunhofer (F_i).

Sous incidence normale (voir figure 3 de la référence [33]), les positions des pics R_0 et F_i restent pratiquement inchangées en fonction du transfert d'impulsion parallèle à la surface, ΔK , lorsque l'on fait varier l'énergie de collision. Pour des valeurs intermédiaires



FIG. 6.8 – Sections efficaces différentielles de la diffusion de l'hélium par CO adsorbé sur Cu(100), en échelle logarithmique. L'angle de séparation entre la source et le détecteur θ_{SD} est de 95.8°, et l'énergie d'incidence du jet d'hélium est égale à 20 meV. Le modèle en phase gazeuse décrit par la figure 3.3 du chapitre 3, a été employé pour générer toutes les courbes. La courbe en trait plein correspond à la section efficace différentielle totale obtenue pour $z_{ma} = 0$ Å, tandis que la courbe en pointillés a été obtenue pour $z_{ma} = -0.32$ Å. Les flèches verticales désignent les positions des maxima expérimentaux, mais celle proche du spéculaire n'indique que vaguement l'emplacement du pic arc-en-ciel dû à l'interaction de van der Waals He-CO.

de ΔK , il existe un effet arc-en-ciel à collision simple, qui provient classiquement, de la diffusion par une cuvette dans l'équipotentielle du point tournant, au voisinage de la molécule adsorbée. La région des grands transferts d'impulsion correspond à des effets arc-en-ciel à collision double (R_i) , dotés de structures surnuméraires à grande énergie de collision. Les positions de ces pics arc-en-ciel se décalent vers les grands ΔK lorsque l'on augmente l'énergie.

INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING

JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER

J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 6263-6280

PII: S0953-8984(02)37189-3

Quantum mechanical studies of helium atom scattering from isolated CO molecules on metal surfaces

Sven Nave and Didier Lemoine

Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, UMR CNRS 8523, Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université de Lille 1, Bâtiment P5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

E-mail: Didier.Lemoine@univ-lille1.fr

Received 17 June 2001 Published 31 May 2002 Online at stacks.iop.org/JPhysCM/14/6263

Abstract

We review two distinct quantum mechanical theories of atomic scattering from a point defect, single adsorbate or vacancy, inducing a corrugation much larger than that of the crystal surface. They are both based upon unrestricted motion of the probe and involve a realistic interaction potential. The most sophisticated one is a pseudospectral wavepacket method that is presented in both Cartesian and cylindrical representations. The physically attractive, albeit more approximate, close-coupling gas phase approach is also considered. We report the first realistic comparison with the experimental measurements of helium atom scattering on CO/Cu(100), at a beam energy of 20 meV. The combined use of the gas phase and of the reference models enables the unambiguous interpretation of all experimental peaks.

1. Introduction

The first attempts to characterize the angular distribution of helium atom scattering (HAS) from single adsorbates were the seminal, theoretical studies of Yinnon *et al* [52] and of Heuer and Rice [20], which predicted interference patterns whose analysis could provide a wealth of information on the adsorbate geometry and interaction, in comparison with a conventional specular beam attenuation study that only yields global versus detailed properties. The first experimental observations of these interference patterns are due to Lahee *et al* [29] for CO/Pt(111), 15 years ago. Toennies and co-workers followed up with high-resolution measurements for CO either on Cu(100) [4, 18] or on Pt(111) [8]. In the experiments the diffraction signal from the bare metal surface is always found to be negligible and in addition, at a low, few per cent CO coverage, the in-plane scattering interference patterns do not vary appreciably relative to the beam azimuthal angle. Thereby, the metal surface corrugation can be ignored in the process

0953-8984/02/246263+18\$30.00 © 2002 IOP Publishing Ltd Printed in the UK

6263

S Nave and D Lemoine

under study. Time-of-flight (TOF) analysis at a few selected geometries revealed that the scattering is dominated by the elastic channel. It was also shown in the first experiments that the interference peak positions remain unaffected while increasing the crystal sample temperature. Moreover, the sample temperature could be lowered to 50 K in the two last experiments, thus reducing inelastic scattering processes. One further step was achieved in the last experiment on CO/Pt(111), for which full TOF measurements were performed in order to separate the elastic from the inelastic contributions (see the beautiful series of spectra in figure 1 of [8]). Yet, the scattering intensities are sensitive to most experimental parameters, and obviously to the details of the interaction between He and the chemisorbed molecule/metal system. Considering that nowadays state-of-the-art *ab initio* computations are not accurate enough to determine the interaction potential for He scattering from such a complex system, especially in the van der Waals (VdW) region, it is hopeless at present to reproduce the scattering intensities. The available experimental data have motivated a number of modelling studies aiming at interpreting the interference patterns [4, 6, 8, 10, 11, 18, 29, 35, 46, 48, 53]. All of these studies consistently made the approximations of a flat metal surface and of a rigid adsorbate/substrate system, and focused on reproducing the interference maximum positions in the angular distribution as a function of momentum transfer and of beam energy. As a result, all scattering mechanisms most likely to contribute were established, for example diffraction and reflection symmetry interferences (RSIs) [29], surface-induced rainbows [53] and gas-phase-like rainbows [35]. In addition, it was found to be crucial to resort to a fully quantum treatment of HAS [53], with unrestricted, three-dimensional motion of the probe [6] and for a realistic, attractive He-CO potential [35]. Still, it is not clear whether surface-induced rainbows or RSI actually contribute under the experimental conditions and depending on beam energy. Indeed, the three crucial requirements have not been fulfilled in a quantitative comparison with the experiments, apart from the recent study of CO/Pt(111) by Choi et al [8], who however assume a hard metal wall and use a pure gas phase potential, thus ignoring any surface-specific rainbow and any distortion mechanism from the van der Waals metal interaction. One reason is that the experimental distributions are recorded by rotating the sample in the scattering plane, with the source and detector kept at a fixed angle θ_{SD} , hence defining as many distinct pairs of incidence (θ_i) and scattering (θ_f) angles as angular recordings, and thus as many three-dimensional simulations in a quantum scattering approach involving a realistic surface interaction. The problem would become even more intricate in order to model the inelastic distributions. Yet, this difficulty was circumvented by Choi et al [9], who attempted to map the inelastic contributions from the measured elastic angular distribution for CO/Pt(111), owing to a simple theory of form factors.

The object of this paper is to first review two distinct quantum mechanical strategies, both based upon unrestricted motion of the atomic probe and involving a realistic interaction potential, and to then report the first realistic theory–experiment comparison for the CO/Cu(100) system. Following previous studies we make the approximations of a flat metal surface and of a rigid adsorbate/substrate system. Section 2 gives the details of the interaction potential. The best, albeit numerically expensive, strategy is a three-dimensional pseudospectral wavepacket method that is presented in section 3, in both Cartesian *and* cylindrical representations. The theory more generally applies to atomic scattering from a point defect, single adsorbate or vacancy, inducing a corrugation much larger than that of the crystal surface. Application to He scattering from CO/Cu(100) under normal incidence serves as a description of the contributing mechanisms and of their energy dependence, based on past interpretations. The physically attractive, albeit more approximate, close-coupling gas phase approach is considered in section 4. Section 5 focuses on the comparison with the experimental measurements on CO/Cu(100) at a beam energy of 20 meV, and furthermore gives the unambiguous interpretation of all experimental peaks owing to the combined use of the gas phase and of the reference models.

Quantum mechanical studies of helium atom scattering from isolated CO molecules on metal surfaces



Figure 1. Potential energy contours in meV for in-plane He scattering from CO adsorbed on Cu(100), based on the *ab initio* He–CO study of Heijmen *et al* [19]. CO lies along the *z* axis at $\rho = 0$. The solid (0, 10, 20, 50, 100) equipotentials reflect the repulsive interaction whereas the dashed [-8, -1] ones represent the attractive region.

2. Interaction potential

CO is known to adsorb at top sites of Cu(100) in the collinear sequence Cu–C–O with $d_{CuC} = 1.9 \pm 0.1$ Å and $d_{CO} = 1.15 \pm 0.1$ Å (see [14] and references therein). The measure of the CO separation does not differ from the equilibrium value of 1.13 Å found in the gas phase with sophisticated *ab initio* techniques [19]. Furthermore, no detectable He diffraction peak could be observed for the bare Cu(100) [14]. Therefore, the interaction potential for He scattering from an isolated CO adsorbate can be expressed as the sum $V(\mathbf{R}) = V_{\text{He-CO}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_{\text{CO}}) + V_{\text{He-Cu}(100)}(z)$, involving a gas phase He–CO potential and the interaction of He with Cu(100) assumed to be flat. $\mathbf{R} = (x, y, z)$ and $\mathbf{R}_{\text{CO}} = (0, 0, z_{\text{CO}})$ denote the position vectors of He and of the CO centre of mass, respectively; *z* is the He–surface distance and $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ is the lateral He–CO distance. Two distinct gas phase potentials are considered, namely the old one from Thomas, Kraemer and Diercksen (TKD) [51] and the most recent one from Heijmen *et al* [19]. Following Ellis *et al* [14], the He–surface interaction relies on the Chizmeshya–Zaremba potential [7] and on the Tang–Toennies van der Waals damping function $f_2(x) = 1 - e^{-x}(1 + x + \frac{x^2}{2})$ [50], thus defining

$$V_{\text{He-Cu(100)}}(z) = V_0(1+\gamma z)e^{-\gamma z} - \frac{C_{vdW}}{(z-z_{vdW})^3} f_2 \left[\left(\gamma - \frac{\gamma}{1+\gamma z} \right) (z-z_{vdW}) \right]$$

with $V_0 = 1.487$ eV, $\gamma = 2.718$ Å⁻¹, $C_{vdW} = 0.227$ eV Å³ and $z_{vdW} = 0.171$ Å. The He-surface potential is translated from z to $z - z_B - z_{shift}$ in order to account for the jellium edge-surface distance $z_B = 0.814$ Å and for a shift of the origin, which was found useful by Ellis *et al* to improve their fit with respect to the TKD potential. One should keep in mind that in terms of HAS angular distributions, setting a nonzero value to z_{shift} is equivalent to varying z_{CO} by the same amount. z_{CO} is set to the effective CO island height of 2.3 Å derived by Ellis *et al*, which tends to be slightly too small relative to the experimental values of d_{CuC}

S Nave and D Lemoine

and d_{CO} . Nonetheless, in view of the simplicity of the potential modelling, that is assuming that the gas phase interaction is not distorted by the surface interaction, an adjustable parameter is needed to locate CO with respect to the calculated He–surface potential and z_{shift} is just as good as any other choice. z_{shift} is the *only* adjustable parameter that will be used in our studies. Figure 1 displays a contour plot of the He–CO/Cu(100) potential generated with the gas phase interaction of Heijmen *et al* and $z_{shift} = 0$.

3. Pseudospectral wavepacket method

The time-dependent Schrödinger equation is solved with the initial wavefunction consisting of the product of a Gaussian wavepacket, G(z), for the probe motion normal to the surface,

$$G(z) = (2\pi\sigma^2)^{-1/4} \exp\left(-\frac{(z-z_0)^2}{4\sigma^2}\right) \exp(ik_{z_0}z),$$
(1)

and of a plane wave for its parallel motion, $P(\rho) = \exp(ik_{\rho_i}\rho)/A^{-1/2}$. A is the effective beam area and k_{ρ_i} is the incident momentum parallel to the surface. z_0 and σ are the average location and halfwidth (standard deviation) of G(z), and k_{z_0} its average momentum. G(z) is positioned in the asymptotic region and its momentum distribution corresponds to a wavepacket impinging on the surface. The Hamiltonian operator for a probe of mass M, is the sum of the kinetic energy operator, $T = -\hbar^2 - \Delta/2M$, that is diagonal in the $K = (k_x, k_y, k_z)$ momentum space, and of the potential energy operator, V, that is diagonal in the R coordinate space. The scattering wavefunction is expanded and propagated in a truncated momentum representation that is a finite set of the orthonormal eigenfunctions of the Laplacian operator, and thus diagonal asymptotically. The pseudospectral or orthogonal collocation approach [16, 17] consists in setting up the isomorphic transformation between the truncated momentum representation and a discrete coordinate representation (DCR), in which V is assumed diagonal. This assumption is minimized by the Gaussian quadrature underlying the discrete orthogonal transform and backtransform steps. The failure of this assumption is better known as 'aliasing' and can be avoided by augmenting the grid density in the DCR. In Cartesian coordinates the pseudospectral approach implied by the Laplacian eigenfunctions, is the well known Fourier method [24, 25, 41].

3.1. Cartesian representation (x, y, z)

The Laplacian eigenfunctions are three-dimensional direct products of normalized Fourier functions defined as $\Phi_m^F(u) = \exp(ik_{u_m}u)/\sqrt{L_u}$, on a segment L_u along u = x, y, z, with eigenvalues $-k_{u_m}^2$. The finite basis size, N_u , defines discrete Fourier transforms (DFTs)

$$F_{m\alpha}^{u\dagger} = \frac{\exp(-ik_{u_m}u_{\alpha})}{\sqrt{N_u}} = \sqrt{\omega_\alpha} \Phi_m^{F\star}(u_\alpha)$$
(2)

with equal weights and/or spacings $\omega_{\alpha} = \Delta u = L_u/N_u$ in the DCR. The trapezoidal rule underlying the DFT is of order $2N_u - 1$ for plane wave expansions [16, 17, 41] and relates to a Gauss–Chebychev quadrature [13, 42]. An additional asset is that the Fourier method can exploit the fast Fourier transform (FFT) algorithm to perform the requested DFTs [15–17, 23].

 $A = L_x L_y$ would be equivalent to the surface unit cell in a conventional atom-crystal interaction, but since the CO defect breaks the periodicity of the surface, it must correspond to a surface mesh, $\rho_{\alpha\beta} = (\alpha \Delta x, \beta \Delta y)$, the area beyond which the scattering contribution is purely specular relative to the CO-induced angular distribution. The radial symmetry of the interaction model suggests $L_x = L_y$ and $N_x = N_y$, with $-N_x/2 \le \alpha, \beta \le N_x/2$. Following Kroes and

Quantum mechanical studies of helium atom scattering from isolated CO molecules on metal surfaces

6267

Mowrey [28], the shifting theorem of Fourier analysis is used to treat any arbitrary angle of incidence. Simply, rather than Fourier expanding around $k_{\rho} = (k_x = 0, k_y = 0)$, the parallel momentum mesh, $k_{\rho_{mn}} = (k_{x_m}, k_{y_n})$, is centred around $k_{\rho} = k_{\rho_i}$, both along x and y, with Fourier spacings $\Delta k = 2\pi/L_x$. Since the momentum representation is our primary representation and since we are not concerned with any property of the wavefunction in the DCR, the $\exp(\pm i k_{\rho_i} \rho_{\alpha\beta})$ shifting and backshifting steps required within the DCR [28] can just be ignored. In addition to straightforwardly selecting the θ_i value of choice, this technique optimizes the momentum sampling at non-normal incidences. Furthermore, defining the scattering plane perpendicular to y, the reflection symmetry with respect to $k_y = 0$ or y = 0can be exploited by applying fast cosine transforms (FCTs) [5] in the symmetry-adapted cosine momentum basis or DCR of size $N_{x_s} = N_x/2 + 1$, instead of full FFTs along y [31]. When $N_x \gg 1$, as is the case here, the FCT scheme reduces by a factor of two both the overall threedimensional grid size and the execution time, apart from some additional overhead associated with the FCT.

The scattering wavefunction is evolved in time via the second-order split operator propagator (SOP) of Feit *et al* [15] owing to the following symmetric partitioning of the time evolution operator:

$$U(\Delta t) \approx \exp\left(-i\frac{T(K)\Delta t}{2\hbar}\right) F^{z\dagger} C^{y} F^{x\dagger} \exp\left(-i\frac{V(R)\Delta t}{\hbar}\right) F^{x} C^{y} F^{z} \exp\left(-i\frac{T(K)\Delta t}{2\hbar}\right) (3)$$

with DFT matrices F^{u} defined in equation (2), and where C^{y} designates the discrete cosine transform along y, which is its own inverse [5]. Under normal incidence an FCT scheme can also replace the FFT scheme along x and the reflection symmetry with respect to $k_y = k_x$ or y = x can be further exploited by working with a symmetry-needed grid of size $[N_{x_x}(N_{x_x}+1)]/2$ that is smaller than a full two-dimensional Fourier grid, by a factor of eight when $N_x \gg 1$ [31]. Although the SOP is much less sensitive to the spectral range spanned by the H operation than for example the Chebychev propagator [49], it is useful to apply an energy cut-off, E_{max} , to both the maximum potential [15] and kinetic [25] energies. Since parallel momentum transfer is very efficient in the present case and since the largest anisotropy occurs along z at the repulsive wall, whereby aliasing is more probable than along x or y, it is appropriate to choose $E_{max} = E_{z_{max}}$, which should be a good cut-off overestimate. As in [33, section 3.5], the energy cut-off also defines the number of 'active' k_{ρ} states, that is for $E_x + E_y \leq E_{max}$, thus reducing the labour associated with the transforms along z and with the kinetic energy multiplications. A simplified asymptotic treatment [30, 33] within the Chebychev scheme can also be adapted to the SOP. Within the K-primary representation there is no need to explicitly transform the wavefunction in the $\{x, y\}$ DCR in the asymptotic region, that is for $z \ge z_{\infty}$, since the potential coupling must be negligible. One only needs to precompute the diagonal matrix elements of V in the mixed (k_x, k_y, z) representation, which are straightforwardly given by the two-dimensional trapezoidal rule as

$$\overline{V}(z \ge z_{\infty}) = \frac{1}{N_x^2} \sum_{\alpha=1}^{N_x} \sum_{\beta=1}^{N_x} V(\rho_{\alpha\beta}, z),$$
(4)

and its SOP components $S_{mnmn}^V(z) = \exp(-i\frac{\overline{V}(z) \ge z_{\infty})\Delta t}{\hbar})$ that supersede $S^V(z) = C^y F^{x\dagger} \exp(-i\frac{V(R)\Delta t}{\hbar})F^x C^y$ for $z \ge z_{\infty}$ in equation (3). This results in diagonal multiplications for the potential energy operation for $z \ge z_{\infty}$, which represents a negligible numerical cost in comparison with the FCT/FFT savings. The savings are significant since the *x* and *y* transform lengths are much larger than the *z* one because of the lack of mesh periodicity, and thus computationally much more expensive. We use the estimate $z_{\infty} = \min(z_0 - \sigma, z_f)$

S Nave and D Lemoine

as both the initial wavepacket and the flux analysis performed at z_f (see below) should lie in the negligible-potential-coupling region.

In order to limit the extent of the spatial representation the outgoing wavefunction is absorbed near the grid edge at large positive z. One way to do this is to apply splitting functions after each time step when the atomic probe recedes into the asymptotic region [26]. Alternatively, one can introduce an optical potential in the absorbing region [27]. In the context of the second-order SOP the two techniques are equivalent [44]. However, within the K-primary representation the first technique requires an additional pair of FFTs along z at each time step. Therefore, we use an optical potential which we choose to be of cubic form, i.e.

$$V_{opt}(z > z_f) = -i\varepsilon \left(\frac{z - z_f}{L_{opt}}\right)^3$$

where $L_{opt} = z_{N_z} - z_f$, with strength (ε) and length (L_{opt}) parameters optimized with respect to the outgoing energy range and according to some error criterion [47]. In complement to the absorbing procedure a floating grid [33, 37, 38] along z can be used to bring the wavepacket into the interaction region in a first stage, and to achieve a minimal grid extent when absorption is turned on in the second stage. Once the absorbing procedure is started $V_{opt}(z > z_f)$ is added to $\overline{V}(z \ge z_{\infty})$, and a flux analysis [12, 54] is performed at z_f , just ahead of the absorption zone. The width of G(z) (cf equation (1)) defines the energy range available for post-collisional analysis. The energy-resolved probability for the probe to scatter with parallel momentum $k_{\rho_{mn}}$ is calculated as

$$P_{mn}(E) = \frac{\hbar}{M} \frac{1}{[G(E)]^2} \operatorname{Im}\left[\psi_{mn}^{\star}(z_f, E) \left(\frac{\mathrm{d}\psi_{mn}(z, E)}{\mathrm{d}z}\right)_{z=z_f}\right]$$

involving the Fourier transform of the time-dependent coefficients of the parallel momentum representation at z_f

$$\psi_{mn}(z_f, E) = \int_0^\infty \psi_{mn}(z_f, t) \exp(iEt) dt$$

and a similar transform for the derivative of the wavefunction at z_f , which can be expressed owing to its Fourier representation

$$\frac{\mathrm{d}\psi_{mn}(z,t)}{\mathrm{d}z} = \boldsymbol{D}^{z}\psi_{mn}(z,t) = [\boldsymbol{F}^{z}(\mathrm{i}\boldsymbol{k}_{z})\boldsymbol{F}^{z\dagger}]\psi_{mn}(z,t).$$

Applying FFTs back and forth is a brute force method that computes the derivative for all z grid points. The most accurate and efficient way is to precalculate the row of the derivative matrix for the flux analysis point from the analytical expressions derived by Meyer [41], i.e. $D_{ff}^z = 0$,

$$D_{fi\neq f}^{z} = (-1)^{i-f} \frac{2\pi}{L_{z}} \left(2f_{circ} \left[\frac{(i-f)\pi}{N_{z}} \right] \right)^{-1}$$

and to perform the row-vector multiplication for each desired k_{ρ} state. f_{circ} is the circular sine (tangent) function for an odd (even) number of grid points along z. The flux formalism yields probabilities without phase resolution and is therefore, when used in conjunction with the absorption procedure, the analysis method that can optimally limit the extent of the z grid. Within the K-primary representation it amounts to FFTing each desired k_{ρ} component along z after each time step. This is however much less numerical work in comparison with all the savings enabled by the K-primary representation choice. Furthermore, since the Krepresentation is the asymptotic representation it is simplest to set up the initial wavepacket, i.e. G(z) is placed in the specular channel and all other channels are zeroed out, and no (x, y) Quantum mechanical studies of helium atom scattering from isolated CO molecules on metal surfaces

6269

transformations are necessary for the flux analysis as would be the case within the DCRprimary representation. Moreover, the flux analysis can be restricted to the asymptotically open channels, and even further for the problem under study, by only considering the in-plane scattering momentum states. Then, the flux computation is really negligible.

Before proceeding any further the SOP versus the reference Chebychev propagator choice can be briefly explained. The pseudospectral wavepacket approach should scale linearly with the number of Hamiltonian operations. This is the case in our implementations within either the Cartesian or cylindrical representation. To illustrate the SOP efficiency we are using the 'model I' three-dimensional application of Carré and Lemoine [6], who published the most involved calculations on the subject until the present work. A time step $\Delta t = 40$ fs was found to be small enough to reproduce the angular distribution to the desired accuracy of two to three digits. Thereby, the SOP calculation needed 4.2 (4.5) times fewer Hamiltonian operations than for an equivalent global Chebychev time propagation with a relative expansion truncation error of $10^{-7}(10^{-14})$. Since the absorbing procedure and the flux analysis are optimally limiting the extent of the grid and of the time propagation, the global Chebychev propagation is not appropriate. The Chebychev propagation should then be split into several time steps, small enough to ensure proper time sampling for the flux analysis as well as stability of the scheme in the presence of an optical potential [27], and would thus lead to an increased total number of Hamiltonian operations. Nevertheless, a gain by a factor > 4 is already impressive. In addition the SOP memory requirements are also more favourable.

3.2. Cylindrical representation (ρ , ϕ , z)

The radial symmetry of the interaction model (i.e. $V(\mathbf{R}) = V(\rho, z)$ does not depend on ϕ because CO stands upright) is then fully described. Following Persson and Jackson [45] and Lemoine and Jackson [38], the scattering wavefunction can be written as the partial-wave expansion

$$\Psi(\mathbf{R},t) = \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} c_{\nu} \psi^{\nu}(\rho, z, t) \frac{\exp(i\nu\phi)}{\sqrt{2\pi}}$$
(5)

and the two-dimensional plane wave $P(\rho)$ is expanded in cylindrical waves to find

$$\psi^{\nu}(\rho, z, t = 0) = \frac{i^{\nu}}{c_{\nu}} \sqrt{\frac{2\pi}{A}} J_{\nu}(k_{\rho_i}) G(z)$$

where $J_{\nu}(k_{\rho_i}\rho)$ is a Bessel function of the first kind. Absorbing boundary conditions are enforced at $\rho = L$, implying $J_{\nu}(k_{\rho_i}L) = 0$ and $A = \pi L^2$. The c_{ν} coefficients are chosen to normalize the radial part of each ψ^{ν} independently. They can be deduced analytically by applying the orthogonality property of the Bessel functions and a recurrence relation to evaluate the resulting derivative [32, see equations (12), (13)], thereby yielding

$$c_{\nu}^{2} = \frac{2}{L^{2}} \int_{0}^{L} J_{\nu}^{2}(k_{\rho_{i}}\rho)\rho \,\mathrm{d}\rho = J_{\nu+1}^{2}(k_{\rho_{i}}L)$$

so a normalized Bessel function [32, equation (13)] is obtained for the ρ dependence. By symmetry only the $\nu \ge 0$ partial waves need to be considered. The boundary condition also implies that k_{ρ_i} and *L* cannot be chosen independently. Since $k_{\rho_i} = \frac{\sqrt{2ME}}{\hbar} \sin \theta_i$ is an initial beam condition *L* has to be varied as a function of ν (see [38, section 2 and 3.3]). The details of the discrete Bessel methodology can be found elsewhere [32, 34, 38]. Only the main aspects will be mentioned here.

 ψ^{ν} is expanded in terms of the Laplacian eigenfunctions, that is a direct product of a Fourier function $\Phi_{l}^{F}(z)$ and of a normalized Bessel function expressed as $\Phi_{l\nu}^{B}(\rho) = n_{j\nu}J_{\nu}(k_{\rho_{i}}\rho)$ with

S Nave and D Lemoine

 $n_{j\nu} = \sqrt{2}/|LJ_{\nu+1}(s_{j\nu})|$, where $s_{j\nu}$ is the *j*th nonzero zero of J_{ν} and $k_{\rho_j}L = s_{j\nu}$, and with eigenvalue $-k_{\rho_j}^2$. The finite basis size, N_{ρ} , defines symmetric discrete Bessel transforms (DBTs)

$$B_{j\alpha}^{\nu} = n_{\alpha\nu}n_{j\nu}J_{\nu}(k_{\rho_{j}}\rho_{\alpha}) = \sqrt{\omega_{\alpha}}\Phi_{j\nu}^{B}(\rho_{\alpha})$$
(6)

with $n_{\alpha\nu} = \sqrt{2}/|KJ_{\nu+1}(s_{\alpha\nu})|$, where $K\rho_{\alpha} = s_{\alpha\nu}$ and $KL = s_{N_{\rho}+1}$ [32, 34]. By analogy with the Fourier method the $(\rho_{\alpha}, \omega_{\alpha} = n_{\alpha\nu}^2)$ set characterizes the Bessel quadrature underlying each DBT, which has been shown to be of Gaussian accuracy [32, 34]. Actually, these DBTs are nearly but not exactly orthogonal. However, they can be orthogonalized very easily [34]. Moreover, the difference between results stemming from near-orthogonal and orthogonalized DBTs has always been found to be negligible in previous bound-state calculations [34] and Eley–Rideal reactions [38], or in the present study. Accordingly, we preserve the same DBT notation in the following although the results presented hereafter are performed with orthogonalized DBTs, since the orthogonalization procedure involves a negligible precomputation time [34].

According to the partial-wave expansion of equation (5), each ψ^{ν} is propagated independently with the *K*-based second-order SOP translated as

$$U_{\nu}(\Delta t) \approx \exp\left(-i\frac{T_{\nu}(K)\Delta t}{2\hbar}\right) F^{z\dagger} B^{\nu} \exp\left(-i\frac{V(R)\Delta t}{\hbar}\right) B^{\nu} F^{z} \exp\left(-i\frac{T_{\nu}(K)\Delta t}{2\hbar}\right)$$
(7)

with DBT matrices B^{ν} defined in equation (6), and where T_{ν} includes the Laplacian $(\nu/\rho)^2$ term singular at the origin. Whereas the DBT does not rely on a fast algorithm it resolves analytically the $\rho = 0$ singularity which proves to prevail in terms of accuracy and grid size [32, 34], especially for $\nu = 0$ and 1.

The simplified asymptotic treatment amounts to precomputing the diagonal matrix elements of V in the mixed (k_{ρ}, z) representation for $z \ge z_{\infty}$. The counterpart of equation (4) is now given by the Bessel quadrature as

$$\overline{V_{jj}}^{\nu}(z \geqslant z_{\infty}) = \sum_{\alpha=1}^{N_{\rho}} B_{j\alpha}^{\nu} V(\rho_{\alpha}, z) B_{j\alpha}^{\nu},$$

and is used to precalculate the SOP components $S_{jj}^V(z) = \exp(-i\frac{\overline{V_{jj}}^v(z \ge z_\infty)\Delta t}{\hbar})$ that supersede $S^{V}(z) = B^{v} \exp(-i\frac{V(R)\Delta t}{\hbar})B^{v}$ for $z \ge z_{\infty}$, in equation (7). Although the treatment applies to one versus two dimensions the savings remain significant because the DBT multiplications take most of the computation time. The energy cut-off, absorbing procedure, floating grid technique and flux analysis are similar to those used in the Cartesian representation, except that the timedependent coefficients of the parallel momentum representation now read $\psi_{i}^{\nu}(z, t)$. However, two more steps are required, that is the projection onto plane wave states and the summation over all the contributing partial waves. Furthermore, the k_{ρ_i} grids are ν dependent and a delicate interpolation procedure is needed. Moreover, the lack of a shifting theorem for the Bessel expansion makes the off-normal incidence calculations less flexible. Indeed, in order that k_{ρ_i} matches a k_{ρ_i} grid point one has to vary L accordingly and to make sure that the L value is satisfactory regarding both the boundary condition and the N_{ρ} sampling. In order to compare with the experiments it is necessary to sample large incidence angles that will imply a large partial-wave expansion and, thus, a series of tedious calculations, even though these are fast in terms of computation. Therefore, we choose to forego the Fourier-Bessel representation for the off-normal-incidence calculations.

6270

Quantum mechanical studies of helium atom scattering from isolated CO molecules on metal surfaces

6271

3.3. Normal-incidence application

Under normal incidence the cylindrical partial-wave expansion reduces to the $\nu = 0$ contribution, so the task is greatly simplified and the projection onto plane-wave states is straightforward. Hence, the cylindrical representation can be most efficiently used in this case. This can also help a lot with defining appropriate values for a number of parameters for off-normal-incidence purposes without the trouble of a thorough three-dimensional Fourier convergence study. In order to compare with the Cartesian representation one needs to set $L = L_x/2$ and $N_\rho = N_{x_s}$. All other parameters are similar to those in the Cartesian representation. We used $N_z = 96$ and $N_\rho = 145$. Figure 2 compares the angular distributions calculated for a beam energy of 20 meV and the interaction potential shown in figure 1, within the cylindrical, three-and two-dimensional Cartesian representations. The three-dimensional Fourier distribution is superimposed on the two-dimensional Fourier-Bessel with the exception of the slight differences for the largest ΔK momentum transfers. This large- ΔK region corresponds to receding velocities that are quite slow or even too slow for the probe to escape from the He–Cu(100) potential well. This grazing-exit-angle region is very difficult to describe since it would necessitate a very long propagation time and a quasi-infinite absorption length to account for the huge associated de Broglie wavelengths. Furthermore, both the scattering and potential models are too simplistic to provide a realistic description in this situation since any small effect, whether it comes from the present potential accuracy or for example from missing metal corrugation and phonons, not mentioning any kind of defect and the lateral interaction with other CO adsorbates, will strongly affect the large- ΔK region. Nonetheless, the agreement between the three-dimensional Fourier and Fourier-Bessel curves is still very good in this region and perfect for most of the distribution. This demonstrates the accuracy of the cylindrical representation, which is even expected to be the highest since it relies on twoversus three-dimensional simulations. In contrast the two-dimensional Fourier curve strongly disagrees, both quantitatively and qualitatively. As noted previously [6], in analogy with optical diffraction one would replace a two-dimensional hole of radius L with a one-dimensional slit of length 2L, and observe a same level of disagreement for $\Delta K < 3 \text{ Å}^{-1}$. In the large- ΔK region the disagreement is no longer qualitative since it corresponds to surface-induced rainbows that can be traced to inflection points in the adsorbate equipotential of the classical turning point, that is at the collision energy probed [53]. Indeed, because of the radial symmetry of the scattering model the inflection points and the deviation angles are similar whether or not the probe motion is restricted to a plane.

Carré and Lemoine [6] have analysed the HAS energy dependence for a model CO/Pt(111) system. Such an analysis is reported in figure 3 for a higher energy range and the interaction potential shown in figure 1. The near-specular hump (R_0) that evolves into a shoulder at higher energies is a rainbow maximum induced by the He–adsorbate van der Waals forces [35, 39]. The next two oscillations (F_1 , F_2) are Fraunhofer diffraction peaks [29]. The next, broad bimodal structure results from the competition of two distinct mechanisms. The first maximum may either be a third Fraunhofer peak or the single-collision rainbow manifestation. This rainbow effect classically occurs at the ripple present at low equipotential values, in the vicinity of the adsorbate [53]. Since the ripple is visible in the 3–3.5 Å radial range of figure 1, and in analogy with the previous findings on the model CO/Pt(111) system, we incline to the single-collision rainbow interpretation. This could be inferred from a classical analysis such as performed by Yinnon, Kosloff and Gerber [53]. The second maximum of the broad structure and all the remaining oscillations are double-collision rainbow effects including supernumerary structures appearing at increasing energies (R_1 , R_2 , R_3 , ...). One of the two impacts classically occurs at an inflection point in the adsorbate equipotential at the probe energy [53]. As explained above,


Figure 2. Log-scale plot of the angular distribution of He scattering from CO adsorbed on Cu(100), under normal incidence, at a collision energy of 20 meV. The solid curve depicts the result obtained within the cylindrical representation whereas the dotted and dashed curves refer to the three-and two-dimensional Cartesian representations.

the very end of the angular distribution should not be given a precise meaning. It is noteworthy that the R_0 and Fraunhofer maximum positions are fixed relative to ΔK , whereas the large- ΔK rainbow maximum positions shift outward with increasing energy.

4. Close-coupling gas phase approach

6272

The two independent studies of Jónsson *et al* [22] and of Heuer and Rice [20] were the first to explicitly draw a parallel between the atomic scattering from single adsorbates and atom– molecule scattering in the gas phase. By assuming an underlying flat surface and enforcing the vanishing boundary condition along the mirror plane, the atom–adsorbate scattering can be formulated as the interference of two gas phase collision events, i.e. the so-called RSI. The reflection construction forms a virtual molecule by extending the probe–adsorbate interaction by symmetry with respect to the mirror plane [20, 22]. In gas phase scattering the angular distribution is conveniently referred to as the differential cross section (DCS), defined as the square of the scattering amplitude [20, 39, 43]. The scattering amplitude for the atom–adsorbate scattering, F, is expressed in terms of those for the atomic scattering with the virtual molecule, f, that is

$$F(\boldsymbol{k}_f, \boldsymbol{k}_i) = f(\boldsymbol{k}_f \cdot \boldsymbol{k}_i) - f(\boldsymbol{k}_f \cdot \boldsymbol{k}_s), \qquad (8)$$

where k_i , k_f , k_s designate the incident, final and specular momentum vectors. $f(k_f \cdot k_i)$ describes the direct scattering from the adsorbate whereas $f(k_f \cdot k_s)$ accounts for the probe specularly reflected from the mirror surface, before or after hitting the adsorbate. This gas phase approach has been pursued by Manson, Toennies and co-workers [18, 29] within the hard-wall approximation. It was later implemented by Lemoine [35] for both hard and soft potentials, thereby revealing that the first interference peak in the angular distribution is a rainbow maximum arising from the van der Waals interaction between the probe and the adsorbate [39]. Recently, a similar approach has been proposed by Choi *et al* [8, 11]. Lemoine [36] has demonstrated the equivalence between their analytical derivation and that of Heuer and Rice [20], for a hard-hemisphere model. Because the same boundary condition and reflection symmetry are exploited it is expected that the equivalence between the two



Quantum mechanical studies of helium atom scattering from isolated CO molecules on metal surfaces 6273

Figure 3. Log-scale plot of the angular distribution of He scattering from CO adsorbed on Cu(100), under normal incidence, at collision energies of 20, 30 and 40 meV from top to bottom panel. F_i labels a Fraunhofer oscillation and R_i a rainbow structure. The vertical lines indicate the steadiness of the R_0 and Fraunhofer maximum positions.

formulations subsists for a realistic, attractive He–CO potential. Yet, the earlier formulation is simpler and furthermore represents the direct application of the reflection symmetry. Moreover, the gas phase formulation enables the straightforward use of a number of available close-coupling scattering packages, without the need to implement a specific code for it. Indeed, the time-independent close-coupling approach is very well suited to treating rotationally inelastic collisions between an atom and a rigid rotor. Since standard close-coupling techniques have been well known for quite a long time, we shall not describe them here. We rather refer the reader to the efficient propagation algorithms of Manolopoulos and Alexander [2, 40], which we have resorted to in this study, and to the references therein.

S Nave and D Lemoine

Under the experimental in-plane scattering conditions with $\theta_{SD} = \theta_i + \theta_f = 95.8^\circ$, the RSI amplitude of equation (8) reads

$$F(\theta_i) = f(\pi - \theta_{SD}) - f(|\theta_{SD} - 2\theta_i|).$$
(9)

The DCS angular dependence is well characterized in the gas phase [39, 43], giving rise to rainbow and diffraction oscillation patterns (see also figure 1 of [3] for an instructive comparative series of total DCS for scattering of He off Ar, O₂, NO and N₂). Forward scattering dominates, especially in the near-elastic (specular relative to the surface) range. Therefore, the direct scattering from the adsorbate, i.e. $f(\pi - \theta_{SD})$ in equation (9), only contributes as a constant, and the dominant near-specular scattering originates from the double-collision event, $f(|\theta_{SD} - 2\theta_i|)$ in equation (9).

The probe interaction with the virtual molecule is obtained from the reflection construction [8, 20, 22]. The mirror plane should locate the repulsive wall of the probe-substrate interaction, outward with respect to the surface plane. The position of the adsorbate centre of mass above the mirror plane, z_{ma} , plays the same role as the adjustable z_{shift} parameter in the reference model. If $\mathbf{R}_m = \mathbf{R} - \mathbf{R}_{CO} + \mathbf{R}_{ma} = (x, y, z_m = z - z_{CO} + z_{ma})$ denotes the probe position vector with respect to the origin at the mirror plane, lying directly below or above CO, the interaction potential for the virtual molecule is defined as

$$V_{\text{He}-aa}(\mathbf{R}_{m}) = \begin{cases} V_{\text{He}-\text{CO}}(\rho, z_{m} - z_{ma}) & \text{if } z_{m} \ge 0\\ V_{\text{He}-\text{CO}}(\rho, -z_{m} - z_{ma}) & \text{if } z_{m} < 0 \end{cases}$$
(10)

where '*aa*' reflects the fact that the adsorbate interaction probed by the scatterer generates one half of the virtual homonuclear molecule. The adsorption of CO on Cu(100) implies that He probes predominantly the O end of the CO molecule, and that equation (10) induces an interaction potential that is intermediate to the He–O–C and He–O₂ scattering cases. A schematic view of the reflection construction and of the classical RSI trajectories deflected by $V_{\text{He}-aa}$ is provided in figure 4. $V_{\text{He}-aa}$ is represented by a few energy contours calculated from the He–CO potential of Heijmen *et al* [19], with $z_{ma} = 0$.

5. Comparison with the experiment

Similar to the normal-incidence simulations we used a three-dimensional ($96 \times 145 \times 288$) grid size in the pseudospectral calculations. In order to compare with the experiment the angular distribution was sampled every 0.07 Å⁻¹ with respect to parallel momentum transfer $\Delta K = k_i (\sin(\theta_{SD} - \theta_i) - \sin \theta_i)$, according to the allowed (θ_i, θ_f) range. Following Ellis *et al* [14], the TKD He–CO potential was considered with $z_{shift} = 0.64$ Å. However, the comparison with the HAS experimental measurements of Graham et al [18] on the CO/Cu(100) system, at a beam energy of 20 meV, yields a TKD-based angular distribution that is significantly squeezed and shifted inward with respect to the specular scattering. In order to make up for this z_{shift} would have to be much increased, up to a quite unrealistic value. Therefore, the TKD potential was dropped and the most recent He-CO potential of Heijmen et al [19] was then used to generate all angular distributions shown in this work. The comparison, at a beam energy of 20 meV, is displayed in figure 5, for both $z_{shift} = 0$ and 0.16 Å. Only the angular range including identifiable maxima besides Bragg peaks in the experimental distribution is shown. The vertical arrows point to the positions of the absolute experimental maxima and also pass through the calculated interference peaks. With $z_{shift} = 0$ the agreement on the maximum positions is very good, considering that the experimental oscillations are not sharply peaked and that the arrows do not point to the bump centres. The dashed curve illustrates the sensitivity to the z_{shift} parameter for which a variation of +0.16 Å slightly shifts the oscillatory

6274





Figure 4. Schematic view of the reflection construction for $\theta_{SD} = \theta_i + \theta_f = 95.8^\circ$, and of the classical RSI trajectories deflected by the gas phase model interaction, represented by a few energy contours in meV, calculated from the He–CO potential of Heijmen *et al* [19], with $z_{ma} = 0$. The dashed (-1, -2.75, -1) equipotentials reflect the van der Waals attraction whereas the solid (0, 10, 20) ones locate the repulsive wall of the He interaction with the virtual homonuclear molecule sketched as O–CC–O.

pattern outward. The $z_{shift} = 0$ adjustable value might be a coincidence. In any case, in view of the simplicity of the interaction model it is very gratifying to obtain such a satisfactory comparison with the experiment.

We now apply the gas phase approach for completeness. The gas phase calculations were carried out with the Hibridon scattering code, version 4.1 [1], that implements the propagation algorithms of Manolopoulos and Alexander [2, 40]. The Hibridon code was slightly modified in the DCS calculation according to equation (9). Equation (10) also requires a slightly modified potential interface. The rotational constant of the virtual rigid rotor molecule was taken to be that of CO, that is 1.93 cm⁻¹ [21]. The results of the simulations with $z_{ma} = 0$ are detailed in figure 6. The vertical arrows pointing to the experimental maximum positions, that are symmetric with respect to $\Delta K = 0$, pass through the calculated interference peaks. It is seen that the agreement is quite good for the first oscillation whereas the next two calculated oscillations are much too far in. A very good agreement on all three peak positions can be obtained with $z_{ma} = -0.32$ Å, which seems to be a rather significant adjustment. This is in contrast with the previous work of Lemoine [35], which did not involve any adjustment. This might originate from one of the two major qualitative differences from the present study, that is the normal-incidence geometry and the isotropic CO model. Nonetheless, qualitatively, there is no ambiguity about the relevance of the three gas phase oscillations located in the vicinity of the experimental interference maxima. Furthermore, the normal-incidence analysis demonstrates that the three first maxima have fixed ΔK positions, thereby relating to the gas phase model. Thus, we can unambiguously assign the experimental maxima as being the R_0 , F_1 and F_2 peaks on both sides of the specular spike.

The gas phase formulation has the additional asset of enabling a straightforward assessment of the relevance of the RSI mechanism. This can be done by simply ignoring the constant,



Figure 5. Log-scale plot of the angular distribution of He scattering from CO adsorbed on Cu(100), for the $\theta_{SD} = 95.8^{\circ}$ geometry, at a collision energy of 20 meV. The solid curve depicts the experimental measurements of Graham *et al* [18], whereas the dotted and dashed curves refer to the pseudospectral calculations with $z_{shift} = 0$ and 0.16 Å, respectively. The vertical arrows point to the experimental maximum positions. The two arrows pointing to the near-specular shoulders are only vaguely indicative of the location of the rainbow remnant maximum.



Figure 6. Log-scale plot of the DCS of He scattering from CO adsorbed on Cu(100), for the $\theta_{SD} = 95.8^{\circ}$ geometry, at a collision energy of 20 meV. The gas phase model depicted in figure 4 with $z_{ma} = 0$ was used to generate all the curves. The solid curve depicts the total DCS whereas the dotted curve retains only the double-collision events and the dashed curve ignores rotational excitation. The dashed–dotted curve refers to the isotropic molecule model. The vertical arrows point to the experimental maximum positions, with the near-specular one being only vaguely indicative of the location of the rainbow remnant maximum.

6277

Quantum mechanical studies of helium atom scattering from isolated CO molecules on metal surfaces

direct-scattering signal, thus yielding the dotted curve in figure 6. It can be seen that there is no variation in the peak positions. Hence, the RSI mechanism plays a negligible role in the experimental distribution at a beam energy of 20 meV. In the gas phase approach the virtual molecule can fully rotate upon collision with the probe. One may question whether this rotational excitation makes sense, since the interaction model assumes a fixed adsorbate. On one hand, the rotationally inelastic DCS can be subtracted, which gives the dashed curve in figure 6. Again, no significant variation of the peak positions is noticeable. On the other hand, the potential anisotropy can be stripped off, thereby defining an isotropic adsorbate profile as in many previous studies [10, 11, 18, 29, 35]. The dashed–dotted curve illustrates the assumption of considering a virtual atomic versus molecular particle. This proves to have a quite radical effect, with the second oscillation significantly shifted inward and the third one even more. This effect has been analysed by Pack and the comparison between the solid and dashed–dotted curves is similar to that in figure 4 of [43]. If the isotropic model effectively prevents any adsorbate rotation it however modifies the probe interaction substantially.

6. Conclusions

We have reviewed and applied two distinct and realistic quantum mechanical strategies aimed at the characterization of the angular distribution of atomic scattering from a point defect inducing a corrugation much larger than that of the crystal surface. The first strategy, a quantum wavepacket approach relying on pseudospectral methods, has been detailed in both Cartesian and cylindrical coordinates. Normal-incidence simulations of He scattering from CO/Cu(100) have confirmed previous analyses of the contributing mechanisms and their energy dependence. Near-specular scattering shows a rainbow (R_0) hump induced by the He–CO van der Waals forces, and evolving as a shoulder at higher energies. Next, Fraunhofer (F_i) diffraction oscillations can be found. One important feature is the steadiness of both the R_0 and F_i maximum positions as a function of parallel momentum transfer and of collision energy. At intermediate momentum transfer the manifestation of a single-collision rainbow effect, classically occurring at a ripple in the equipotential of the turning point at the vicinity of the adsorbate, may be seen. The large deviation region is characterized by double-collision rainbow (R_i) peaks with supernumerary structures appearing at increasing energies. Those rainbows have momentum transfer positions shifting outward with increasing energy.

The second strategy is a close-coupling gas phase approach that is derived by enforcing the vanishing boundary condition along a mirror plane. It results in the difference between the scattering amplitudes for the direct scattering from the adsorbate on one hand, and for the double-collision event on the other hand. This reflection symmetry interference (RSI) formulation is quite simple and generates a virtual homonuclear molecule from the adsorbate interaction probed by the scatterer. The main qualitative weakness of this gas phase model is that the single-collision rainbow effect is not accounted for.

We have reported the first realistic comparison with the HAS experimental measurements of Graham *et al* [18] on CO/Cu(100), at a beam energy of 20 meV. The agreement obtained on the maximum positions is very good, owing to a *single* adjustable parameter. The combined use of the gas phase and of the reference models enabled us to unambiguously assign the experimental maxima as being the R_0 , F_1 and F_2 peaks on both sides of the specular spike. We have also evidenced that the RSI is negligibly small in this case. Furthermore, we have shown that an isotropic gas phase model fails to reproduce the maximum positions. The dual strategy we have adopted in this preliminary HAS study of the CO/Cu(100) system has proved quite useful and needs to be pursued. Higher-energy simulations are useful to search for the double-collision rainbow presence in the experimental distributions, as well as whether to

6278

S Nave and D Lemoine

confirm the lack of RSIs. On the other hand, the single-collision rainbow occurrence must be checked for at lower energies. Lastly, even better resolved measurements exist for the CO/Pt(111) system [8], and it would obviously be interesting to confront the results of three-dimensional pseudospectral calculations with these, and thereby to clearly assess the role of a distinct substrate.

Acknowledgments

We thank Andrew Graham and Peter Toennies for sending us their experimental data, and Ad van der Avoird for a FORTRAN subroutine of the *ab initio* He–CO potential. DL acknowledges clarifying discussions with Geert-Jan Kroes on arbitrary angles of incidence within a Fourier representation. The Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications is supported by the Ministre chargé de la Recherche, the Région Nord/Pas de Calais and the Fonds Européen de Développement Economique des Régions.

References

- [1] HIBRIDONTM is a package of programs for the time-independent quantum treatment of inelastic collisions and photodissociation written by Alexander M H, Manolopoulos D E, Werner H-J and Follmeg B, with contributions by Vohralik P F, Lemoine D, Corey G C, Gordon R, Johnson B, Orlikowski T, Berning A, Degli-Esposti A, Rist C, Dagdigian P, Pouilly B, van der Sanden G, Yang M, de Weerd F and Gregurick S. Home page at http://www.chem.umd.edu/physical/alexander/hibridon
- [2] Alexander M H and Manolopoulos D E 1987 A stable linear reference potential algorithm for solution of the quantum close-coupled equations in molecular scattering theory J. Chem. Phys. 86 2044–50
- [3] Beneventi L, Casavecchia P and Volpi G G 1986 High-resolution total differential cross sections for scattering of helium by O₂, N₂, and NO J. Chem. Phys. 85 7011–29
- [4] Bertino M, Ellis J, Hofmann F, Toennies J P and Manson J R 1994 High resolution helium scattering studies of inelastic interferences structures of the frustrated translational mode of CO on Cu(001) *Phys. Rev. Lett.* 73 605–8
- [5] Besprozvannaya A and Tannor D J 1991 Fast sine/cosine transform for periodic functions with reflection symmetry Comput. Phys. Commun. 63 569–77
- [6] Carré M-N and Lemoine D 1994 Fully quantum study of the 3D diffractive scattering of He from isolated CO adsorbates on Pt(111) J. Chem. Phys. 101 5305–12
- [7] Chizmeshya A and Zaremba E 1992 The interaction of rare gas atoms with metal surfaces: a scattering theory approach Surf. Sci. 268 432–56
- [8] Choi B H, Graham A P, Tang K T and Toennies J P 2000 Helium atom scattering from isolated CO molecules on a Pt(111) surface: experiment versus close-coupling calculations for a realistic He–CO potential *J. Chem. Phys.* **112** 10 538–47
- Choi B H, Graham A P, Tang K T and Toennies J P 2001 Correlation between elastic and inelastic atom scattering from single adsorbed molecules J. Chem. Phys. 114 2883–6
- [10] Choi B H, Tang K T and Toennies J P 1997 Interpretation of helium atom scattering from isolated CO molecules on copper (001) based on an exact quantum mechanical model J. Chem. Phys. 107 1631–3
- [11] Choi B H, Tang K T and Toennies J P 1997 Quantum-mechanical scattering from a rigid hemisphere on a flat surface J. Chem. Phys. 107 9437–46
- [12] Dai J and Zhang J Z H 1996 Time-dependent wavepacket approach to state-to-state reactive scattering and application to H+O₂ reaction J. Phys. Chem. 100 6898–903
- [13] Dickinson A S and Certain P R 1968 Calculation of matrix elements for one-dimensional quantum-mechanical problems J. Chem. Phys. 49 4209–11
- [14] Ellis J, Hermann K, Hofmann F and Toennies J P 1995 Experimental determination of the turning point of thermal energy helium atoms above a Cu(001) surface *Phys. Rev. Lett.* **75** 886–9
- [15] Feit M D, Fleck J A Jr and Steiger A 1982 Solution of the Schrödinger equation by a spectral method J. Comput. Phys. 47 412–33
- [16] Fornberg B 1996 A Practical Guide to Pseudospectral Methods (Cambridge: Cambridge University Press)
- [17] Gottlieb D and Orszag S A 1977 Numerical Analysis of Spectral Methods: Theory and Applications (Philadelphia: SIAM)

6279

Quantum mechanical studies of helium atom scattering from isolated CO molecules on metal surfaces

- [18] Graham A P, Hofmann F, Toennies J P and Manson J R 1996 Helium atom scattering from isolated CO molecules on copper(001) J. Chem. Phys. 105 2093–8
- [19] Heijmen T G A, Moszynski R, Wormer P E S and van der Avoird A 1997 A new He–CO interaction energy surface with vibrational coordinate dependence. I. *Ab initio* potential and infrared spectrum *J. Chem. Phys.* 107 9921–8
- [20] Heuer M and Rice T M 1985 Theory of diffuse atom scattering from isolated adatoms Z. Phys. B 59 299–309
- [21] Huber K P and Herzberg G 1979 Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules (New York: Van Nostrand Reinhold)
- [22] Jónsson H, Weare J H and Levi A C 1984 Light atom scattering from adsorbates at low coverage Surf. Sci. 148 126–38
- [23] Kosloff D and Kosloff R 1983 A Fourier method solution for the time dependent Schrödinger equation as a tool in molecular dynamics J. Comput. Phys. 52 35–53
- [24] Kosloff R 1988 Time-dependent quantum-mechanical methods for molecular dynamics J. Phys. Chem. 92 2087–100
- [25] Kosloff R 1993 The Fourier method Numerical Grid Methods and their Applications to Schrödinger Equation (NATO ASI Series C vol 412) ed C Cerjan (Dordrecht: Kluwer) pp 175–94
- [26] Kosloff R and Cerjan C 1984 Dynamical atom/surface effects: quantum mechanical scattering and desorption J. Chem. Phys. 81 3722–9
- [27] Kosloff R and Kosloff D 1986 Absorbing boundaries for wave propagation problems J. Comput. Phys. 63 363-76
- [28] Kroes G J and Mowrey R C 1994 Calculations on rotationally and diffractionally inelastic molecule-surface scattering for arbitrary angles of incidence: a new wavepacket technique J. Chem. Phys. 101 805–13
- [29] Lahee A M, Manson J R, Toennies J P and Wöll Ch 1987 Helium atom differential cross sections for scattering from single adsorbed CO molecules on a Pt(111) surface J. Chem. Phys. 86 7194–203
- [30] Lemoine D 1994 The finite basis representation as the primary space in multi-dimensional pseudospectral schemes J. Chem. Phys. 101 10 526–32
- [31] Lemoine D 1994 Optimal treatment of diffraction coordinates in wavepacket scattering from surfaces J. Chem. Phys. 101 4343–9
- [32] Lemoine D 1994 The discrete Bessel transform algorithm J. Chem. Phys. 101 3936-44
- [33] Lemoine D 1996 Nonreactive atom/molecule-surface scattering within the finite basis wavepacket method Comput. Phys. Commun. 97 331–44
- [34] Lemoine D 1997 Optimal cylindrical and spherical Bessel transforms satisfying bound state boundary conditions *Comput. Phys. Commun.* 99 297–306
- [35] Lemoine D 1998 Atomic scattering from single adsorbates: what can we learn from the gas phase? Phys. Rev. Lett. 81 461–4
- [36] Lemoine D 1998 Comment on 'Quantum-mechanical scattering of an atom from a rigid hemisphere on a flat surface' J. Chem. Phys. 107 9437
 - 1997 J. Chem. Phys. 109 6502-3
- [37] Lemoine D and Corey G C 1990 Close-coupled wavepacket calculations of the direct inelastic scattering of NO(X²Π) from Ag(111) J. Chem. Phys. 92 6175–89
- [38] Lemoine D and Jackson B 2001 Quantum wavepacket approach to the Eley–Rideal reactive scattering between a gas phase atom and an adsorbate *Comput. Phys. Commun.* 137 415–26
- [39] Levine R D and Bernstein R B 1987 Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity (New York: Oxford University Press)
- [40] Manolopoulos D E 1986 An improved log derivative method for inelastic scattering J. Chem. Phys. 85 6425
- [41] Meyer R 1970 Trigonometric interpolation method for one-dimensional quantum-mechanical problems J. Chem. Phys. 52 2053–9
- [42] Muckerman J T 1990 Some useful discrete variable representations for problems in time-dependent and timeindependent quantum mechanics *Chem. Phys. Lett.* **173** 200–5
- [43] Pack R T 1978 Anisotropic potentials and the damping of rainbow and diffraction oscillations in differential cross sections *Chem. Phys. Lett.* 55 197–201
- [44] Périé J and Jolicard G 1993 A spectral analysis method using the optical potential as a wave absorber J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 26 4491–502
- [45] Persson M and Jackson B 1995 Flat surface study of the Eley–Rideal dynamics of recombinative desorption of hydrogen on a metal surface J. Chem. Phys. 102 1078–93
- [46] Petrella G 1990 Atom scattering from ordered structures of adsorbates on surface Chem. Phys. 144 179-87
- [47] Riss U V and Meyer H-D 1996 Investigation of the reflection and transmission properties of complex absorbing potentials J. Chem. Phys. 105 1409–19

6280	S Nave and D Lemoine

- [48] Skorupka C W and Manson J R 1990 Inelastic scattering from Einstein modes of surface defects Phys. Rev. B 41 9783–9
- [49] Tal-Ezer H and Kosloff R 1984 An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation J. Chem. Phys. 81 3967–71
- [50] Tang K T and Toennies J P 1992 The damping function of the van der Waals attraction in the potential between rare gas atoms and metal surfaces Surf. Sci. Lett. 279 L203–6
- [51] Thomas L D, Kraemer W P and Diercksen G H F 1980 Rotational excitation of CO by He impact *Chem. Phys.* 51 131–9
- [52] Yinnon A T, Kosloff R and Gerber R B 1984 Time-dependent wavepacket calculations of atom scattering from surfaces with impurities *Chem. Phys.* 87 441–9
- [53] Yinnon A T, Kosloff R and Gerber R B 1988 Atom scattering from isolated adsorbates on surfaces: rainbows, diffraction interferences, and trapping resonances J. Chem. Phys. 88 7209–20
- [54] Zhang D H, Wu Q and Zhang J Z H 1995 A time-dependent approach to flux calculation in molecular photofragmentation: vibrational predissociation of HF–DF J. Chem. Phys. 102 124–32

6.3.6 Résultats obtenus pour les autres énergies d'incidence à l'aide du formalisme dépendant du temps

Les résultats obtenus par la méthode des paquets d'ondes pour les énergies de 9.4 à 100 meV, sont reportés sur les six graphiques de la figure 6.9. De façon à améliorer la lisibilité des graphes, les courbes sont décalées l'une par rapport à l'autre par un facteur multiplicatif. La courbe en trait plein correspond aux mesures expérimentales de Graham *et al.* [2], tandis que les courbes en pointillés et en tirés correspondent respectivement aux calculs de paquet d'ondes pour $Z_{shift} = -0.10$ et 0.00 Å. Les flèches verticales désignent les positions des maxima expérimentaux, mais celles pointant sur les épaulements proches du spéculaire n'indiquent que vaguement les emplacements des pics arc-en-ciel dus à l'interaction de van der Waals He-CO.

Avec $Z_{shift} = -0.10$ Å, l'accord entre le calcul et l'expérience est très bon sur l'ensemble de la distribution, pour toutes les énergies³. On rappelle qu'une variation négative de Z_{shift} est équivalente à une variation positive de l'adsorbat au-dessus de la surface, et vice versa. La courbe en tirés obtenue pour $Z_{shift} = 0.00$ Å illustre donc la grande sensibilité des pics arc-en-ciel par rapport à la position de l'adsorbat au-dessus de la surface. Cette méthode permet de déterminer avec précision la position relative du centre de masse de CO par rapport au puits de potentiel He-Cu(100).

Contrairement à un calcul effectué sous incidence normale, on observe ici un déplacement en ΔK des maxima de Fraunhofer en fonction de l'énergie d'incidence, ce qui est conforme à l'expérience.

Par comparaison avec l'approche en phase gazeuse, les maxima de R_1 à R_5 sont des effets arc-en-ciel à collision double dotés de structures surnuméraires, et les pics F_1 à F_3 sont des pics de diffraction de Fraunhofer (voir tableaux du paragraphe 6.3.1). Il subsiste une ambiguïté vis-à-vis du pic R_6 qui peut être soit un effet arc-en-ciel à collision simple ou double, ou encore l'apparition d'un quatrième pic de Fraunhofer.

6.3.7 Comparaison avec les résultats obtenus dans l'approche en phase gazeuse

Les calculs en phase gazeuse sont effectués avec le code Hibridon [26], qui utilise les algorithmes de propagation très efficaces de Manolopoulos et Alexander [28, 29]. Le calcul des sections efficaces différentielles a légèrement été modifié dans Hibridon, pour satisfaire l'équation 3.102 du troisième chapitre. Les résultats obtenus par la méthode des états couplés pour les énergies de 9.4 à 100 meV, où $z_{ma} = 0$ Å, sont reportés sur les six graphiques de la figure 6.10. De façon à améliorer la lisibilité des graphes, les courbes sont décalées l'une par rapport à l'autre par un facteur multiplicatif. La courbe en trait plein correspond à la section efficace différentielle totale, tandis que la courbe en pointillés ne tient compte que de l'évènement à collision double, et la courbe en tirés néglige entièrement l'excitation rotationnelle. La dernière courbe fait référence au modèle isotrope. Les paires de flèches correspondent aux positions des maxima expérimentaux pour la partie négative

 $^{{}^{3}}Remarque$: À des grands transferts d'impulsion ΔK positifs correspondent des angles de diffusion proches de la surface, ce qui rend l'analyse de flux extrêmement difficile, si bien que les calculs sont généralement faussés pour cette partie de la courbe. De même, pour les angles d'incidence proches de l'incidence rasante, il faut propager très longtemps la fonction d'onde, ce qui rend le calcul difficile pour les grands transferts d'impulsion ΔK négatifs.



FIG. 6.9 – Distributions angulaires de la diffusion de l'hélium par CO adsorbé sur Cu(100), en échelle logarithmique. L'angle de séparation entre la source et le détecteur θ_{SD} est de 95.8°, et les énergies d'incidence du jet d'hélium sont comprises entre 9.4 et 100 meV. La courbe en trait plein correspond aux mesures expérimentales de Graham *et al.* [2], tandis que les courbes en pointillés et en tirés correspondent respectivement aux calculs de paquet d'ondes pour $Z_{shift} = -0.10$ et 0.00 Å. Les flèches verticales désignent les positions des maxima expérimentaux.

et la partie positive de la distribution. Lorsque la flèche est isolée, celle-ci correspond à la position moyenne. La flèche proche du spéculaire n'indique que vaguement l'emplacement du pic arc-en-ciel dû à l'interaction de van der Waals He-CO.

Il existe un bon accord entre le calcul "close coupling" et l'expérience pour des énergies d'incidence de 30.1 et 40.3 meV. Pour les basses énergies, de 9.4 à 20 meV, les maxima calculés sont fortement décalés par rapport aux expériences. Il est possible d'améliorer cet accord en modifiant la position du centre de masse par rapport à l'adsorbat, z_{ma} , mais cette modification diffère beaucoup pour chacune des énergies. Pour les grandes énergies, de 66.6 à 100 meV, ce modèle en phase gazeuse n'est plus bon, et on ne peut plus en tirer d'informations qualitatives.

Sur chacun des graphes de la figure 6.10, la section efficace différentielle totale comporte les deux termes $f(\theta_1)$ et $f(\theta_2)$, et l'évènement à collision double ne comporte que le terme $f(\theta_2)$ (voir figure 3.3). En comparant ces deux courbes, on s'aperçoit que les deux amplitudes $f(\theta_1)$ et $f(\theta_2)$ sont nécessaires pour faire apparaître les effets arc-en-ciel aux grandes valeurs de ΔK (voir graphes de 30.1 à 40.3 meV). Ces effets arc-en-ciel sont donc des effets arc-en-ciel à collision double, puisqu'ils font intervenir une collision avec l'adsorbat d'une part, et une collision avec la surface miroir d'autre part. Pour les petits transferts d'impulsion, les positions des maxima ne sont pas affectées lorsque l'on néglige le signal de diffusion direct, représenté par la constante $f(\theta_1)$. Les interférences entre $f(\theta_1)$ et $f(\theta_2)$ sont donc négligeables pour les maxima de Fraunhofer, mais elles deviennent très importantes pour les effets arc-en-ciel à collision double.

Un calcul en phase gazeuse permet aussi de prendre en compte le mouvement rotationnel de la molécule, alors que CO est figé dans l'approche des paquets d'ondes dépendants du temps. Ceci permet par exemple d'estimer dans quelle proportion des fluctuations rotationnelles de la molécule virtuelle O - CC - O autour de l'axe $\overrightarrow{e_z}$ sont possibles. La courbe en tirés des graphes de la figure 6.10 néglige entièrement l'excitation rotationnelle, ce qui n'a à priori aucune influence sur les positions des maxima.

On peut également estimer quel est le rôle de l'anisotropie du potentiel dans la distribution en intensité de diffusion en ne conservant que le terme isotrope $V_{\lambda=0}^{sym}(R_m)$. La courbe en tirés-pointillés des graphes de la figure 6.10 fait référence à ce modèle isotrope. Sur l'ensemble des graphes, on s'aperçoit que cette approche simplificatrice affecte fortement les positions des maxima.

6.4 Étude de la diffusion de He sur CO/Pt(111)

Cette partie concerne l'étude quantique de la collision de He sur CO/Pt(111) par les méthodes de propagation et d'analyse du paquet d'ondes décrites aux chapitres 3 et 4. On reporte dans un premier temps toutes les positions des pics expérimentaux, puis on présente ensuite tous les paramètres du calcul dépendant du temps, sélectionnés de manière à optimiser le compromis entre les contraintes physiques (liées à la surface de potentiel) et les contraintes numériques (liées à l'espace mémoire et surtout au temps de calcul). La stabilité du résultat est testée en faisant varier les différents paramètres du calcul autour de leurs valeurs initiales, déterminées selon le raisonnement exposé au début du chapitre.



FIG. 6.10 – Sections efficaces différentielles de la diffusion de l'hélium par CO adsorbé sur Cu(100), en échelle logarithmique. L'angle de séparation entre la source et le détecteur θ_{SD} est de 95.8°, et les énergies d'incidence du jet d'hélium sont comprises entre 9.4 et 100 meV. Le modèle en phase gazeuse décrit par la figure 3.3 du chapitre 3, où $z_{ma} = 0$ Å, a été employé pour générer toutes les courbes. La courbe en trait plein correspond à la section efficace différentielle totale, tandis que la courbe en pointillés ne tient compte que de l'évènement à collision double, et la courbe en tirés néglige entièrement l'excitation rotationnelle. La dernière courbe fait référence au modèle isotrope. Les flèches verticales désignent les positions des maxima expérimentaux.

6.4.1 Positions des pics expérimentaux

Les positions des pics expérimentaux, exprimées en \AA^{-1} , sont reportées dans les tableaux ci-dessous pour toutes les énergies d'incidence de 5.25 à 62.1 meV. Le premier pic arc-en-ciel prédit par le calcul "close coupling", R_1 , ne figure pas dans les tableaux puisqu'il correspond à un transfert d'impulsion trop élevé qui n'a pu être mesuré expérimentalement. Les notations employées pour désigner les maxima expérimentaux, F_i et R_i , seront justifiées par la suite.

$E_i \ (meV)$	R_0	F_1	F_2	F_3	R_4	R_3	R_2
5.25	-0.85	-1.65					
9.9	-0.78	-1.59	-2.38				
21.8	-0.70	-1.41	-2.18	-2.80			
40.2	-0.64	-1.24	-2.02	-2.60		-4.06	-6.23
62.1	-0.56	-1.23	-1.94	-2.57	-3.91	-5.69	

$E_i \ (meV)$	R_0	F_1	F_2	F_3	R_4	R_3	R_2
5.25	0.86	1.64					
9.9	0.77	1.60	2.43				
21.8	0.70	1.34	2.11	2.75			
40.2	0.65	1.26	2.06	2.61		4.10	6.29
62.1	0.54	1.25	1.99	2.51	4.16	5.72	

6.4.2 Paramètres de convergence pour la méthode dépendante du temps

Les différents paramètres de convergence pour les énergies d'incidence comprises entre 5.25 et 62.1 meV sont reportés dans les tableaux 6.6 et 6.7.

Remarque 1 : Le substrat étant considéré comme infiniment lourd par rapport à l'hélium, on peut assimiler la masse réduite de He-CO/substrat avec la masse de He, fixée à 4.0026 u.m.a..

Remarque 2 : Sous incidence non-normale, lorsque le potentiel d'interaction présente une symétrie radiale, le nombre total de fonctions de base est défini par $N_{tot} = N_z N_x N_{y_s}$, où $N_{y_s} = \frac{N_y}{2} + 1$. La taille de la mémoire nécessaire, en Mega-octets, est liée au nombre de fonctions de base par la relation $N_{Mo} = \frac{12}{1024^2} N_{tot}$. Cette quantité de mémoire permet de stocker à la fois le paquet d'ondes complexe et le potentiel réel, en simple précision.

6.4.3 Paramètres de convergence pour la méthode des états couplés

Les différents paramètres de convergence pour les énergies d'incidence comprises entre 5.25 et 62.1 meV sont reportés dans les tableaux 6.8 et 6.9.

Remarque: Les masses de He et CO étant respectivement 4.0026 u.m.a. et 27.9942 u.m.a., la masse réduite entre He et CO est donc fixée à 3.5019 u.m.a.. La constante rotationnelle

Paramètre	Description			
E_i	Énergie d'incidence (meV)	5.25	9.9	21.8
k_i	Module du vecteur d'onde incident (\AA^{-1})	3.170	4.354	6.461
z_0	Position du paquet d'ondes initial en z (Å)	14.0	14.0	14.0
σ	Paramètre du paquet d'ondes gaussien $(Å)$	1.3	1.3	1.3
E_0	Énergie au centre de la gaussienne (meV)	$E_i \cos^2(\theta_i)$	$E_i \cos^2(\theta_i)$	$E_i \cos^2(\theta_i)$
z_{min}	Valeur de départ de la grille en z (Å)	0.0	0.0	0.0
Δz	Espacement de la grille en z (Å)	0.32	0.32	0.3
N_z	Nombre de points de la grille en z	75	75	80
N_x	Nombre de points de la grille en x	324	324	384
N_y	Nombre de points de la grille en y	256	256	288
$L_x (L_y)$	Longueur de la grille en $x(y)$ (Å)	93.14	93.14	93.14
N_{tot}	Taille de la base de diffusion (en millions)	3.13	3.13	4.45
N_{Mo}	Taille de la mémoire (en Mega-octets)	35.88	35.88	50.97
Δt	Pas de temps (fs)	40	30	30
Т	Temps de propagation maximum (fs)	28000	18000	15570
ε	Paramètre d'absorption (eV)	0.02707	0.04199	0.07663
$ heta_{i_{max}}, heta_{i_{min}}$	Domaine angulaire d'incidence	$76.3^{\circ}, 19.5^{\circ}$	$79.2^{\circ}, 16.6^{\circ}$	$72.8^{\circ}, 23.0^{\circ}$
$\Delta K_{min}, \Delta K_{max}$	Domaine du transfert $\Delta K (\text{\AA}^{-1})$	-2.02, 2.02	-3.03, 3.03	-3.64, 3.64
N_{θ_i}	Nombre total d'angles d'incidence	61	91	109

TAB. 6.6 – Paramètres de convergence utilisés dans la méthode dépendante du temps, pour les énergies d'incidence comprises entre 5.25 et 21.8 meV.

Paramètre	Description		
E_i	Énergie d'incidence (meV)	40.2	62.1
k_i	Module du vecteur d'onde incident (\AA^{-1})	8.774	10.905
z_0	Position du paquet d'ondes initial en z (Å)	14.0	14.0
σ	Paramètre du paquet d'ondes gaussien $(Å)$	1.3	1.3
E_0	Énergie au centre de la gaussienne (meV)	$E_i \cos^2(\theta_i)$	$E_i \cos^2(\theta_i)$
z_{min}	Valeur de départ de la grille en z (Å)	0.0	0.0
Δz	Espacement de la grille en z (Å)	0.25	0.2222
N_z	Nombre de points de la grille en z	96	108
N_x	Nombre de points de la grille en x	540	675
N_y	Nombre de points de la grille en y	360	400
$L_x (L_y)$	Longueur de la grille en $x(y)$ (Å)	93.14	93.14
N_{tot}	Taille de la base de diffusion (en millions)	9.38	14.65
N_{Mo}	Taille de la mémoire (en Mega-octets)	107.38	167.68
Δt	Pas de temps (fs)	20	10
Т	Temps de propagation maximum (fs)	9720	7620
ε	Paramètre d'absorption (eV)	0.1266	0.1836
$\theta_{i_{max}}, \theta_{i_{min}}$	Domaine angulaire d'incidence	$73.4^{\circ}, 22.4^{\circ}$	$74.8^{\circ}, 21.0^{\circ}$
$\Delta K_{min}, \Delta K_{max}$	Domaine du transfert $\Delta K (\text{\AA}^{-1})$	-5.06, 5.06	-6.61, 6.61
N_{θ_i}	Nombre total d'angles d'incidence	151	197

TAB. 6.7 – Paramètres de convergence utilisés dans la méthode dépendante du temps, pour les énergies d'incidence de 40.2 et 62.1 meV.

Paramètre	Description			
E_i	Énergie d'incidence (meV)	5.25	9.9	21.8
E_{ic}	Énergie d'incidence (cm^{-1})		79.85	175.83
j	État quantique rotationnel initial de CO		0	0
$R_{m_{min}}$	Valeur de départ de la grille en $R(a_0)$		3.5	3.5
$R_{m_{max}}$	Valeur de fin de la grille en $R(a_0)$		50	50
ΔR_m	Espacement de la grille en $R(a_0)$		0.05	0.05
J_{max}	Valeur maximale de J		63	94
j_{max}	Valeur maximale de j		16	16
j_{maxa}	Valeur maximale de j analysée		4	8
$\Delta \theta_2$	Résolution angulaire	0.25°	0.25°	0.25°

TAB. 6.8 – Paramètres de convergence utilisés dans l'approche des états couplés, pour les énergies d'incidence comprises entre 5.25 et 21.8 meV.

Paramètre	Description		
E_i	Énergie d'incidence (meV)	40.2	62.1
E_{ic}	Énergie d'incidence (cm^{-1})		500.87
j	État quantique rotationnel initial de CO	0	0
$R_{m_{min}}$	Valeur de départ de la grille en $R(a_0)$	3.5	3.5
$R_{m_{max}}$	Valeur de fin de la grille en $R(a_0)$	50	50
ΔR_m	Espacement de la grille en $R(a_0)$	0.05	0.05
J_{max}	Valeur maximale de J	128	160
j_{max}	Valeur maximale de j	16	16
j_{maxa}	Valeur maximale de j analysée	12	14
$\Delta \theta_2$	Résolution angulaire	0.25°	0.25°

TAB. 6.9 – Paramètres de convergence utilisés dans l'approche des états couplés, pour les énergies d'incidence de 40.2 et 62.1 meV.

du rotateur rigide formé par la molécule virtuelle est prise égale à celle de CO, c'est-à-dire $b_{rot} = 1.9313 \, cm^{-1}$.

6.4.4 Résultats obtenus à l'aide du formalisme dépendant du temps

Les résultats obtenus par la méthode des paquets d'ondes pour les énergies de 5.25 à 62.1 meV, sont reportés sur les cinq graphiques de la figure 6.11. De façon à améliorer la lisibilité des graphes, les courbes sont décalées l'une par rapport à l'autre par un facteur multiplicatif. La courbe en trait plein correspond aux mesures expérimentales de Choi *et al.* [3], tandis que la courbe en pointillés correspond au calcul de paquet d'ondes pour $Z_{shift} = 0.40$ Å. Les flèches verticales désignent les positions des maxima expérimentaux, mais celles pointant sur les épaulements proches du spéculaire n'indiquent que vaguement les emplacements des pics arc-en-ciel dus à l'interaction de van der Waals He-CO.

Avec $Z_{shift} = 0.40$ Å, l'accord entre le calcul et l'expérience est très bon sur l'ensemble de la distribution, pour toutes les énergies⁴. Contrairement à un calcul effectué sous incidence normale, on observe ici un déplacement en ΔK des maxima de Fraunhofer en fonction de l'énergie d'incidence, ce qui est conforme à l'expérience.

Par comparaison avec l'approche en phase gazeuse, les maxima de R_1 à R_4 sont des effets arc-en-ciel à collision double dotés de structures surnuméraires, et les pics F_1 à F_3 sont des pics de diffraction de Fraunhofer (voir tableaux du paragraphe 6.4.1).

⁴*Remarque* : À des grands transferts d'impulsion ΔK positifs correspondent des angles de diffusion proches de la surface, ce qui rend l'analyse de flux extrêmement difficile, si bien que les calculs sont généralement faussés pour cette partie de la courbe. De même, pour les angles d'incidence proches de l'incidence rasante, il faut propager très longtemps la fonction d'onde, ce qui rend le calcul difficile pour les grands transferts d'impulsion ΔK négatifs.



FIG. 6.11 – Distributions angulaires de la diffusion de l'hélium par CO adsorbé sur Pt(111), en échelle logarithmique. L'angle de séparation entre la source et le détecteur θ_{SD} est de 95.8°, et les énergies d'incidence du jet d'hélium sont comprises entre 5.25 et 62.1 meV. La courbe en trait plein correspond aux mesures expérimentales de Choi *et al.* [3], tandis que la courbe en pointillés correspond au calcul de paquet d'ondes pour $Z_{shift} = 0.40$ Å. Les flèches verticales désignent les positions des maxima expérimentaux.

6.4.5 Comparaison avec les résultats obtenus dans l'approche en phase gazeuse

Les résultats obtenus par la méthode des états couplés pour les énergies de 5.25 à 62.1 meV, où $z_{ma} = 0$ Å, sont reportés sur les cinq graphiques de la figure 6.12. De façon à améliorer la lisibilité des graphes, les courbes sont décalées l'une par rapport à l'autre par un facteur multiplicatif. La courbe en trait plein correspond à la section efficace différentielle totale, tandis que la courbe en pointillés ne tient compte que de l'évènement à collision double, et la courbe en tirés néglige entièrement l'excitation rotationnelle. La dernière courbe fait référence au modèle isotrope. Les flèches correspondent aux positions moyennes des maxima expérimentaux, calculées entre la partie négative et la partie positive de la distribution. La flèche proche du spéculaire n'indique que vaguement l'emplacement du pic arc-en-ciel dû à l'interaction de van der Waals He-CO.

Il existe un bon accord entre le calcul "close coupling" et l'expérience pour des énergies d'incidence de 40.2 et 62.1 meV. Cependant, pour les autres énergies, les maxima calculés sont fortement décalés par rapport aux expériences. Comme pour l'étude précédente réalisée sur Cu(100), il est possible d'améliorer cet accord en modifiant la position du centre de masse par rapport à l'adsorbat, z_{ma} , mais cette modification diffère beaucoup pour chacune des énergies.

6.5 Conclusion

Cette première partie de thèse est consacrée à l'étude complète de la diffusion de He sur CO/Cu(100) et He sur CO/Pt(111), par l'application de deux méthodes. Ces méthodes complémentaires permettent de réaliser une comparaison fine avec les expériences. La première approche est la méthode quantique dépendante du temps, et la seconde méthode est l'approche "close coupling" en phase gazeuse. Les distributions sont calculées dans le cadre des approximations de la surface rigide et de la surface plate.

Les calculs de paquet d'ondes quantique sont effectués dans les conditions expérimentales, en faisant varier l'angle d'incidence, ce qui constitue la première comparaison de ce genre pour les systèmes He-CO/Cu(100) et He-CO/Pt(111). La plupart des pics calculés sont en très bonne correspondance avec l'expérience. On observe ainsi un déplacement en ΔK des maxima de Fraunhofer en fonction de l'énergie d'incidence, et les distributions calculées sont asymétriques par rapport au pic spéculaire, ce qui est conforme aux données expérimentales. Les pics de Fraunhofer sont très sensibles à la taille du défaut, et dans une moindre mesure à la position de l'adsorbat au-dessus de la surface. Les calculs de paquet d'ondes quantique ont montré la grande sensibilité des pics arc-en-ciel par rapport à la position de l'adsorbat au-dessus de la surface. Cette méthode permet de déterminer avec précision la position relative du centre de masse de CO par rapport au puits de potentiel He-Cu(100) ou He-Pt(111). Les emplacements des pics de Fraunhofer donnent des informations sur la taille du défaut, tandis que les pics dus aux effets arc-en-ciel donnent des informations sur la position relative du défaut par rapport à la surface.

Les calculs indépendants du temps permettent d'obtenir qualitativement quelques pics expérimentaux. Cependant, contrairement aux calculs de paquet d'ondes, il est nécessaire d'ajuster la hauteur de l'adsorbat, z_{ma} , en fonction de l'énergie pour que les pics calculés



FIG. 6.12 – Sections efficaces différentielles de la diffusion de l'hélium par CO adsorbé sur Pt(111), en échelle logarithmique. L'angle de séparation entre la source et le détecteur θ_{SD} est de 95.8°, et les énergies d'incidence du jet d'hélium sont comprises entre 5.25 et 62.1 meV. Le modèle en phase gazeuse décrit par la figure 3.3 du chapitre 3, où $z_{ma} = 0$ Å, a été employé pour générer toutes les courbes. La courbe en trait plein correspond à la section efficace différentielle totale, tandis que la courbe en pointillés ne tient compte que de l'évènement à collision double, et la courbe en tirés néglige entièrement l'excitation rotationnelle. La dernière courbe fait référence au modèle isotrope. Les flèches verticales désignent les positions des maxima expérimentaux.

se rapprochent de leurs valeurs expérimentales.

À ce jour, les programmes de paquet d'ondes quantique sont probablement les mieux adaptés pour ce type de problème. La méthode dépendante du temps la plus efficace pour traiter la diffusion de l'hélium par une surface adsorbée, est sans doute la méthode "Split Operator Propagator" combinée avec une analyse de flux. Cependant, un calcul de diffusion effectué sous incidence non-normale demande encore beaucoup de temps de calcul en Fourier 3D, et il serait utile de compléter le programme Fourier-Bessel pour traiter de manière efficace les calculs de diffusion sous incidence non-normale.

Deuxième partie

Études quantiques de la dissociation de H_2 et D_2 sur la face (111) du cuivre

Chapitre 7

Mécanismes de dissociation et de recombinaison moléculaire

Sommaire

7.1 Mé	canismes de recombinaison moléculaire (désorption asso-
ciat	$iive) \dots \dots$
7.1.1	Mécanisme de Langmuir - Hinshelwood
7.1.2	Mécanisme Eley - Rideal et collision indirecte d'atomes chauds 173
7.2 Mé	canismes de dissociation moléculaire (adsorption disso-
ciat	$(ive) \dots \dots$
7.2.1	Mécanisme de dissociation de type activée
7.2.2	Mécanisme de dissociation de type non-activée
7.3 Étu	des expérimentales de H_2 + Cu(111) et D_2 + Cu(111) 175
7.3.1	Maille élémentaire 177
7.3.2	Expériences de désorption moléculaire de Rettner <i>et al.</i> 177
7.3.3	Expériences d'adsorption dissociative $directe$ de Rettner $et\ al.$. 183
7.3.4	Conclusion $\ldots \ldots 186$

7.1 Mécanismes de recombinaison moléculaire (désorption associative)

La plupart des réactions en surface s'interprètent à l'aide du mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (LH). Celui-ci repose sur la diffusion d'adsorbats en équilibre thermique avec la surface, alors que le mécanisme Eley-Rideal (ER) caractérise une recombinaison moléculaire par impact direct d'une particule issue de la phase gazeuse avec un adsorbat. Les réactions ER sont souvent très exothermiques et induisent la formation de molécules "chaudes", éjectées de la surface avec une forte excitation rovibrationnelle.

7.1.1 Mécanisme de Langmuir - Hinshelwood

Les concepts de catalyse hétérogène (gaz-solide ou liquide-solide) peuvent être fondés sur des modèles statiques de type Langmuir-Hinshelwood dans lesquels les réactifs s'ad-



FIG. 7.1 – Réaction catalytique A + B sur un cluster métallique uniforme. (a) Modèle statique sans diffusion de surface : A ne réagit que si B s'adsorbe en position adjacente ; (b) Modèle avec diffusion de surface : B peut réagir avec des particules A situées dans la première sphère de réaction, ou bien, après diffusion, avec les particules A situées dans les sphères 2, 3, etc...

sorbent sur des sites particuliers de la surface du catalyseur et réagissent à l'endroit même du site d'adsorption. Un tel modèle est représenté sur la figure 7.1 (a) dans le cas d'une réaction catalytique A + B sur des petits clusters métalliques.

Si la vitesse de migration est suffisante, B peut s'adsorber et réagir avec des particules A en position non-adjacente. Par analogie avec la coordination, nous pouvons définir une ou plusieurs sphères de réaction (voir figure 7.1 (b)). La diffusion permet ainsi d'étendre le champ de réactivité en surface aux positions non-adjacentes. On peut résumer le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood en trois étapes (voir figure 7.2) :

- (LH1) Deux particules sont tout d'abord adsorbées sur la surface.

- (LH2) Puis elles diffusent le long de celle-ci pour ensuite interagir lorsqu'elles sont proches l'une de l'autre.

- (LH3) Elles forment ainsi une molécule qui finalement se désorbe de la surface pour s'échapper vers la phase gazeuse.

Les petits clusters métalliques utilisés en catalyse hétérogène ont typiquement des tailles comprises entre 1 et 10 nm. Ils sont généralement employés dans des réactions d'hydrogénation (alcènes, alcynes, carbonyles, nitriles, etc...), d'hydrogénolyse, de vaporeformage, d'oxydation totale (CO, hydrocarbures) ou enfin de réduction des oxydes d'azote. Les conditions opératoires sont telles que les fréquences de rotation sont habituellement comprises entre 0.1 et quelques s^{-1} , ce qui signifie que la durée d'un cycle catalytique est de l'ordre de la seconde. Dans ces conditions, la vitesse de diffusion est toujours supérieure à la vitesse de réaction. Pour s'en convaincre, il suffit de comparer la dimension caractéristique des sphères de réaction (voir figure 7.1 (b)) au chemin parcouru par les espèces diffusantes pendant la durée du cycle catalytique. Compte tenu des réactions mises en jeu, les espèces diffusantes sur métaux sont le plus souvent l'hydrogène ou l'oxygène sous forme atomique avec des coefficients de diffusion D_H de l'ordre de $10^{-8} m^2/s$ et D_O de l'ordre de $10^{-10} m^2/s$. Le chemin C parcouru par les espèces diffusantes pendant le temps t est donné par la relation $C = \sqrt{Dt}$ qui montre que les atomes d'hydrogène et d'oxygène peuvent migrer, pendant une seconde, sur des distances de l'ordre de 10^{-4} ou $10^{-5} m$, valeur très supérieure à la taille des clusters métalliques. Il s'ensuit que la vitesse



FIG. 7.2 – Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood se résume en trois étapes : (LH1) Deux atomes d'hydrogène sont tout d'abord adsorbés sur la surface. (LH2) Puis ils diffusent le long de celle-ci pour ensuite interagir lorsqu'ils sont proches l'un de l'autre. (LH3) Ils forment ainsi une molécule H_2 qui finalement se désorbe de la surface pour s'échapper vers la phase gazeuse. Le mécanisme Eley-Rideal se résume également en trois étapes : (ER1) Un premier atome d'hydrogène est tout d'abord adsorbé sur la surface. (ER2) Puis un second atome d'hydrogène issu de la phase gazeuse rentre en collision avec le premier. (ER3) Ils forment ainsi une molécule H_2 qui finalement se désorbe de la surface pour s'échapper vers la phase gazeuse.

de diffusion est réellement très élevée, chaque atome d'hydrogène ou d'oxygène pouvant "visiter" tous les sites présents en un temps très inférieur à la durée du cycle catalytique.

7.1.2 Mécanisme Eley - Rideal et collision indirecte d'atomes chauds

Le mécanisme Eley-Rideal caractérise une recombinaison moléculaire par impact direct d'une particule issue de la phase gazeuse avec un adsorbat. Les réactions Eley-Rideal sont souvent très exothermiques et induisent la formation de molécules "chaudes", éjectées de la surface avec une forte excitation rovibrationnelle (voir (ER1), (ER2), et (ER3) de la figure 7.2).

Celles-ci peuvent aussi être produites par le mécanisme collisionnel indirect de l'atome "chaud". La première étape est alors le piégeage en surface d'un atome incident, en raison de la diffraction par le réseau cristallin ou de la diffusion par un adsorbat. Cet atome est "chaud" car il dispose d'une grande énergie, allant jusqu'à cumuler l'énergie cinétique initiale et l'énergie potentielle d'adsorption. Il peut alors réagir avec un autre adsorbat plutôt que de retourner dans la phase gazeuse ou de dissiper son énergie dans le solide.

L'efficacité des processus de recombinaison moléculaire chaude sur des surfaces solides n'a été observée expérimentalement que depuis quelques années. La section efficace de réaction est de l'ordre de quelques \AA^2 pour des collisions d'atomes H ou D avec des atomes H, D adsorbés sur un substrat de cuivre ou bien avec Cl sur de l'or. Par ailleurs, le mécanisme de la formation de H_2 sur les grains interstellaires reste un problème à éclaircir. Une approche consiste à modéliser la surface des grains par du graphite et à étudier l'efficacité des réactions Eley-Rideal. B. Jackson et D. Lemoine ont montré que l'efficacité des réactions Eley-Rideal dépend fortement du type de surface [56, 67]. Par exemple, la probabilité de recombinaison moléculaire d'atomes H sur des surfaces métalliques [67, 68] est relativement faible, tandis qu'elle est élevée pour le graphite [67, 69]. Les surfaces d'énergie potentielle utilisées par ces auteurs pour le système H(D) + D(H)/Cu(111) sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, de Shalashilin, Jackson et Persson [70]. Ce sont ces mêmes surfaces d'énergie potentielle qui seront utilisées dans la suite de ce mémoire pour l'étude de la dissociation moléculaire de H_2 et D_2 sur Cu(111).

7.2 Mécanismes de dissociation moléculaire (adsorption dissociative)

La dissociation d'une molécule constitue une des réactions élémentaires possibles. Puisque par la suite, seules les dissociations de H_2 et D_2 sur des surfaces métalliques seront abordées, on parlera indifféremment de dissociation ou de réaction. Il existe deux grandes catégories de mécanismes de dissociation moléculaire, activée ou non-activée, selon qu'une barrière de potentiel doit être franchie ou non pour accéder au canal de réaction (voir figure 7.3). Le type de mécanisme, activé ou non, est inhérent à la surface étudiée, et en particulier au potentiel d'interaction entre la molécule incidente et la surface. Après adsorption, et dissociation de la molécule, les particules dissociées ne s'échappent pas vers la phase gazeuse, mais restent généralement piégées en surface.

7.2.1 Mécanisme de dissociation de type activée

Dans cette catégorie, le potentiel d'interaction possède une barrière à la dissociation plus ou moins importante sur le chemin de réaction, c'est le cas par exemple des collisions réactives H_2 sur Cu(111) [71], H_2 sur Cu(100) [72], ou H_2 sur Pt(111) [73]. La courbe de probabilité de dissociation en fonction de l'énergie cinétique incidente du centre de masse de la molécule, possède donc un seuil énergétique de dissociation, en relation avec la hauteur de la barrière de potentiel. Plusieurs études ont montré que, en général, l'accord entre les calculs quasi-classiques et quantiques est bien meilleur qu'entre les calculs purement classiques et quantiques. C'est le cas par exemple pour l'étude de la dissociation de $H_2(v = 0, j = 0)$ sur la face (111) du platine (voir référence [73]). De même, pour la dissociation activée de $H_2(v = 0, j = 0)$ sur Cu(100) [74], les probabilités de réaction quasi-classiques sont en bon accord avec les résultats quantiques pour les énergies E_i au-dessus du seuil énergétique de dissociation, tandis que l'accord entre les résultats classiques et quantiques est assez pauvre sur l'ensemble de la région énergétique considérée. Cette propriété n'est pas surprenante, en effet, les études de réactions en phase gazeuse ont montré que les méthodes classiques sont généralement inférieures aux méthodes quasi-classiques pour les réactions activées.



FIG. 7.3 – Figures tirées de la référence [75]. Isocontours en meV pour plusieurs coupes 2D (Z, r) du potentiel d'interaction entre H_2 et la face (111) du palladium. Celles-ci correspondent à deux sites réactionnels et orientations angulaires différents. La première coupe correspond à X = 0, Y = 0, $\theta = 90^{\circ}$, $\phi = 0^{\circ}$, et la seconde à X = 3a/8, $Y = \sqrt{3}a/4$, $\theta = 90^{\circ}$, $\phi = 120^{\circ}$, où a = 2.79 Å est la plus petite distance entre deux atomes de palladium. Les équipotentielles en traits pleins (de 0 à 1000 meV) représentent l'interaction répulsive, tandis que les équipotentielles en pointillés (à partir de -100 meV) représentent la région attractive. L'espacement entre chaque isocontour est de 100 meV, et les énergies sont relatives au fond du puits de potentiel de H_2 en phase gazeuse. Sur la figure (a), la dissociation est non-activée, tandis que sur la figure (b), la dissociation est activée de par la présence d'une barrière de potentiel d'environ 20 meV au début du chemin de réaction.

7.2.2 Mécanisme de dissociation de type non-activée

Cette catégorie regroupe les systèmes pour lesquels il n'y a pas de barrière à la dissociation (ou une barrière de potentiel très faible, par exemple pour la réaction de H_2 sur Pd(111) [75] ou de H_2 sur Pd(100) [76]). Il n'y a donc pas de seuil énergétique de dissociation, et la réaction peut avoir lieu à très basse énergie. Sur la figure 7.3 tirée de la référence [75], sont représentées à titre d'exemple les surfaces d'énergie potentielle avec et sans barrière à la dissociation, employées pour l'étude de la réaction de H_2 sur Pd(111). Pour la dissociation non-activée de H_2 sur Pd(100) [77], les calculs classiques sont en bon accord avec les probabilités de réaction quantiques pour les collisions de basses énergies $(E_i \leq 0.15 \text{ eV})$, et de hautes énergies $(E_i \geq 0.6 \text{ eV})$. Cependant, cet accord n'est pas bon pour des valeurs intermédiaires de l'énergie E_i . Ici, les méthodes classiques sont en meilleur accord avec les calculs quantiques que les méthodes quasi-classiques. Néanmoins, cette propriété n'est pas vérifiée quel que soit le système à dissociation non-activée. En effet, par exemple pour la dissociation de H_2 sur Pd(111) [75], les calculs classiques sont en moins bon accord avec les résultats quantiques que les calculs quasi-classiques.

7.3 Études expérimentales de H_2 + Cu(111) et D_2 + Cu(111)

L'adsorption dissociative de molécules par une surface joue un rôle important dans de nombreuses applications, par exemple pour le stockage de l'hydrogène sur les métaux. Elle peut aussi être une étape clé dans la catalyse hétérogène, en particulier lorsque la



FIG. 7.4 – Dans les expériences d'adsorption dissociative de Rettner *et al.* [78–81, 86], le faisceau incident est composé de molécules qui sont dans plusieurs états vibrationnels et rotationnels différents. Celui-ci possède donc une certaine distribution d'états quantiques vibrationnels Δv et rotationnels Δj , dont les populations sont contrôlées par dilution de H_2 (ou D_2) dans un gaz rare porteur. Ce jet de molécules sera noté symboliquement $H_2(\Delta v, \Delta j)$ (ou $D_2(\Delta v, \Delta j)$). Lors de l'impact avec la surface, elles peuvent soit subir une diffusion (élastique ou inélastique) (a), ou soit se dissocier pour former deux atomes d'hydrogène (ou de deutérium), qui resteront piégés en surface (b). La probabilité de dissociation R_i d'une molécule dans un état i est égale à $1 - \sum_f P_{i \to f}$, où $P_{i \to f}$ est la probabilité de diffusion vers l'état f. La température de la surface est $T_s = 120$ K.

dissociation de l'un des réactifs est activée (endothermique). Dans ce cas, elle devient également une étape limitant le taux de réaction global, par exemple la dissociation de N_2 dans la synthèse de NH_3 . Par ailleurs, la dissociation de H_2 sur des surfaces métalliques constitue un système modèle pour l'étude de la dynamique gaz-surface, et en particulier dans la description de la dynamique des systèmes à dissociation activée. Une des caractéristiques importantes du système H_2 + cuivre est qu'il possède en général une barrière de potentiel assez large que la molécule doit surmonter pour pouvoir se dissocier. L'estimation théorique de la hauteur de cette barrière correspond relativement bien aux valeurs données par les mesures directes d'adsorption dissociative et de désorption associative.

Depuis 1992, Rettner, Michelsen, et Auerbach, ont réalisé plusieurs séries de mesures directes d'adsorption dissociative [78–81] et de diffusion inélastique [81, 82] de D_2 sur la face (111) du cuivre (voir figure 7.4). Ils ont aussi mesuré les distributions rovibrationnelles de molécules D_2 désorbées [81, 83–85] de Cu(111) (voir figure 7.5). La détection de ce signal nécessite un appareillage à haute résolution. En utilisant le principe de la *balance détaillée* [83, 84], une analyse de ces signaux expérimentaux de désorption moléculaire peut permettre de remonter aux paramètres caractérisant l'adsorption dissociative de D_2 . Le groupe de Rettner a également mesuré les distributions rovibrationnelles de molécules H_2 désorbées depuis la face (111) du cuivre [81, 85, 86]. Ils ont aussi réalisé des mesures directes d'adsorption dissociative pour cette même molécule [80, 81, 86]. Dans ces expériences de désorption associative, on mesure les "temps de vol" des molécules D_2 ou H_2 ionisées, ce qui permet de caractériser leurs distributions de vitesse, et ainsi de pouvoir différencier quelle est la contribution de chaque état rovibrationnel au signal total.



FIG. 7.5 – Dans les expériences de désorption associative de Rettner *et al.* [81, 83–86], le faisceau émergeant est composé de molécules qui sont dans plusieurs états vibrationnels et rotationnels différents. Celui-ci possède donc une certaine distribution d'états quantiques vibrationnels Δv et rotationnels Δj . Ce jet de molécules sera noté symboliquement $H_2(\Delta v, \Delta j)$ (ou $D_2(\Delta v, \Delta j)$). Les distributions des états quantiques des molécules H_2 ou D_2 désorbées sont parfaitement connues, celles-ci étant déterminées par des techniques de temps de vol. Ici, les molécules sont formées par le mécanisme de recombinaison moléculaire de Langmuir-Hinshelwood (a), le mécanisme Eley-Rideal n'intervenant que lors d'une collision directe avec un adsorbat [87] (b). La température de la surface est $T_s = 925$ K.

7.3.1 Maille élémentaire

La maille élémentaire tridimensionnelle d'un cristal de cuivre est une maille cubique à faces centrées. Les faces (100), (110) et (111) correspondent aux trois plans de coupe définis sur la figure 7.6.

Pour la face (100) du substrat Cu, la cellule primitive est un carré de cotés $a_x = a_y = 3.61/\sqrt{2} = 2.56$ Å, et contient un atome par maille (voir figure 7.7 (a)).

Pour la face (110), la cellule primitive est un rectangle de cotés $a_x = 3.61/\sqrt{2} = 2.56$ Å et $a_y = 3.61$ Å, et contient un atome par maille (voir figure 7.7 (b)).

Pour la face (111), la cellule primitive est un losange de cotés $a_x = a_y = 3.61/\sqrt{2} = 2.56$ Å, d'angle $\gamma = 60^{\circ}$, et contient un atome par maille (voir figure 7.7 (c)).

7.3.2 Expériences de désorption moléculaire de Rettner et al.

7.3.2.1 Dispositif expérimental

Les expériences de Rettner *et al.* sont réalisées à l'aide d'un appareillage à ultra-vide "UHV", configuré afin de déterminer précisément les distributions des états quantiques et des énergies cinétiques des molécules désorbées d'une surface cristalline. Ce dispositif [83] est composé de deux chambres. Dans la première chambre, les atomes d'hydrogène ou de deutérium sont fournis en surface par perméation à travers le *bulk* du cristal. Le flux de molécules H_2 (ou D_2) quittant la surface est ensuite sondé par détection laser des particules ionisées dans la seconde chambre. Les distributions énergétiques sont déterminées à partir des distributions de temps de vol. Celles-ci sont mesurées en enregistrant le temps de



FIG. 7.6 – La maille élémentaire tridimensionnelle d'un cristal de cuivre est une maille cubique à faces centrées. Les vecteurs \vec{u} , \vec{v} et \vec{w} sont les vecteurs unitaires associés à la maille CFC, pointant dans les trois directions de l'espace. Les faces (100), (110) et (111) correspondent aux trois plans de coupe représentés sur la figure.



FIG. 7.7 – Sur cette figure sont représentés les arrangements des atomes pour les faces (100), (110) et (111) du cuivre. Les parallélogrammes en bleu correspondent respectivement aux mailles unitaires pour chacune des trois faces. Les délimitations en rouge correspondent aux plans définis sur la figure 7.6.



FIG. 7.8 – Figure tirée de la référence [83]. Représentation schématique du dispositif expérimental employé par Rettner *et al.* pour l'étude de la désorption associative de D_2 + Cu(111) [83, 84] ou de H_2 + Cu(111) [86]. La température de la surface est $T_s = 925$ K.

parcours des ions à partir de leur point de formation jusqu'au détecteur. Une description schématique de l'équipement à ultra-vide employé par Rettner *et al.* est présentée sur la figure 7.8.

Après préparation, la surface est orientée avec une précision inférieure à 0.2° du plan nominal (111), et le cristal possède une épaisseur d'environ 0.8 mm. Ce dernier a été poli mécaniquement, puis introduit dans la cuve où règne un vide intense. Afin de préparer correctement l'échantillon, celui-ci est chauffé et sa face (111) est bombardée par des ions Ar^+ à haute énergie. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que la spectroscopie électronique Auger (AES) ne révèle plus aucune trace de contamination de la surface. Après "nettoyage", les impuretés en surface (carbone, soufre, chlore, etc...) sont généralement en dessous de 0.01 ML (monocouche, ou monolayer en anglais), ce qui constitue la limite de détection du dispositif AES, où 1 ML~ $1.5 10^{15} cm^{-2}$. Néanmoins, au bout de plusieurs heures de manipulations, il apparaît parfois une contamination, généralement inférieure à environ 0.05 ML. Cependant, dans la plupart des cas, les niveaux de contamination restent en dessous de la limite de détection du dispositif AES.

La surface est maintenue à une température proche de $T_s = 925$ K. Celle-ci est contrôlée à l'aide de deux thermocouples Chromel-Alumel attachés sur le coté du cristal, dont le désaccord est inférieur à 2 K.

7.3.2.2 Mesures de désorption associative

Rettner *et al.* ont mesuré les distributions de temps de vol pour la désorption de molécules H_2 depuis la face (111) du cuivre [86]. Celles-ci sont obtenues pour des états rotationnels compris entre j = 0 et j = 10 pour v = 0, et de j = 0 à j = 7 pour v = 1. Ces mesures dépendent donc à la fois de l'état vibrationnel et de l'état rotationnel de la molécule. Sur la figure 7.9 (a) sont reportées les distributions de temps de vol mesurées par

Rettner et al. pour des molécules H_2 désorbées de Cu(111) dans l'état rotationnel j = 2, pour les états vibrationnels v = 0 et v = 1, et pour une température de surface $T_s = 925$ K. D'après cette figure, il est clair que les molécules $H_2(v = 1)$ arrivent en retard par rapport aux molécules dans l'état fondamental. La même tendance est observée quel que soit l'état rotationnel étudié. Étant donné qu'à des temps de vol plus longs correspondent des énergies de translation plus faibles, on peut conclure que l'énergie translationnelle des molécules désorbées dans l'état v = 1 est considérablement plus faible que pour celles désorbées dans l'état v = 0.

Sur la figure 7.9 (b) sont reportées les distributions de temps de vol obtenues pour des molécules H_2 désorbées de Cu(111) dans des états rotationnels compris entre j = 0 et j = 10, pour l'état vibrationnel v = 0. Dans ce cas, les distributions de temps de vol apparaissent tout d'abord en avance lorsque j augmente de 0 à 4, puis sont en retard lorsque j augmente de 4 à 10. Cette tendance apparaît clairement sur la ligne en pointillés de la figure 7.9 (b), où celle-ci passe par les maxima de chaque distribution. Les résultats obtenus pour les nombres quantiques j impairs sont compris entre les résultats obtenus respectivement pour les nombres j - 1 et j + 1 pairs. Par conséquent, l'énergie translationnelle moyenne des molécules désorbées dans l'état fondamental augmente tout d'abord lorsque j augmente, puis décroît. Les molécules désorbées dans l'état v = 1 présentent un comportement semblable lorsque j augmente. Ce comportement est qualitativement similaire aux résultats obtenus pour $D_2 + Cu(111)$ par Rettner *et al.* [83, 84].

7.3.2.3 Fonction d'adsorption et adsorption dissociative indirecte

Il est possible de faire le lien entre les spectres de temps de vol de désorption et les probabilités d'adsorption, en utilisant le principe de la *balance détaillée* [88]. Ce principe, lorsqu'il est appliqué aux processus d'adsorption/désorption stipule que pour un système en équilibre, le taux d'adsorption est égal au taux de désorption pour tout sous-ensemble de molécules appartenant au flux frappant la surface. Il a été montré que le principe de la balance détaillée peut être appliqué afin de relier les mesures d'adsorption/réflexion aux mesures de désorption réalisées sur des systèmes en équilibre ou en quasi-équilibre, i.e., dans les conditions établies pour une expérience de jet moléculaire [88]. Rettner *et al.* ont utilisé le principe de la balance détaillée pour extraire des informations sur la dynamique d'adsorption, à partir des distributions de temps de vol obtenues pour des molécules désorbées depuis la surface [83, 84, 86].

D'après le principe de la balance détaillée, la distribution de temps de vol est donnée par le produit de la distribution des vitesses (pour une température de surface T_s) et de la fonction d'adsorption, $R(E_n, v, j)$, exprimant la probabilité d'adsorption en fonction de l'énergie E_n des molécules frappant la surface, dans l'état quantique (v, j). E_n est l'énergie de translation normale à la surface, telle que $E_n = E_i \cos^2(\theta_i)$, où θ_i et E_i sont respectivement l'angle et l'énergie d'incidence. Le flux moléculaire à l'instant t, dans la direction θ_i par rapport à la normale à la surface, et dans l'état interne (v, j), est donné par [88] :

$$f(t,\theta_i,v,j) = K_t \left(\frac{d}{t'}\right)^5 \exp\left(-\frac{E_i(t)}{kT_s}\right) \cos(\theta_i) R(E_n(t),v,j)$$
(7.1)

où K_t est une constante de proportionnalité et $E_i(t) = 1/2M(d/t')^2$. Ici d est la distance sur laquelle la molécule se propage sous forme d'ion (i.e., la distance du chopper au



FIG. 7.9 – (a) Distributions de temps de vol obtenues pour des molécules H_2 désorbées de Cu(111) dans l'état rotationnel j = 2, pour les états vibrationnels v = 0 et v = 1. (b) Distributions de temps de vol obtenues pour des molécules H_2 désorbées de Cu(111) dans des états rotationnels différents, pour l'état vibrationnel v = 0. Les lignes en traits pleins représentent les fits des distributions basés sur la fonction d'adsorption donnée par l'équation 7.3. La ligne en pointillés passe par les maxima de chaque distribution. Ces distributions de temps de vol ont été mesurées par le groupe de Rettner *et al.* [86]. Un comportement similaire est observé pour D_2 [83, 84].

détecteur), T_s est la température de surface, M est la masse de la molécule, $t' = t - t_{cor}$, où t_{cor} est une correction sur l'origine du temps. Il est à noter que la relation 7.1 ne s'applique que lorsque le détecteur est sensible en terme de flux $(m^{-2}s^{-1})$ et non de densité $(m^{-3},$ ou flux par unité de vitesse). Dans le cas contraire, il faut multiplier cette fonction par un facteur supplémentaire (t'/d). Rettner *et al.* ont déterminé la fonction d'adsorption $R(E_n, v, j)$ pour l'état rovibrationnel (v, j), en fittant la distribution de temps de vol à l'aide de la relation de flux 7.1, sommée sur la résolution angulaire du détecteur estimée à environ $\theta_c \approx 20^{\circ}$. Le signal détecté à l'instant t, F(t), correspond en effet à :

$$F(t) = \Delta t \int \int_{s} f(t,\theta_{i},v,j) d^{2}s = 2\pi L^{2} \Delta t \int_{\theta_{c}} f(t,\theta_{i},v,j) \sin \theta d\theta$$
(7.2)

où L est la distance entre la surface de cuivre et le détecteur, et Δt la sensibilité temporelle de ce dernier. Rettner *et al.* ont obtenu des informations quantitative sur la fonction d'adsorption en employant la forme analytique ci-dessous¹ :

$$R(E_n, v, j) = \frac{A(v, j)}{2} \left(1 + erf\left(\frac{E_n - E_0(v, j)}{W(v, j)}\right) \right)$$
(7.3)

La probabilité de réaction $R(E_n, v, j)$ relative à l'état initial (v, j), est exprimée en fonction de l'énergie de translation normale à la surface E_n , donnée par $E_n = E_i \cos^2(\theta_i)$. $E_0(v, j)$ est la hauteur de la barrière dynamique, correspondant à l'énergie cinétique nécessaire pour que la probabilité de dissociation atteigne la moitié de sa valeur maximum. Ce paramètre est en corrélation avec la hauteur moyenne de la barrière de la surface d'énergie potentielle. Le paramètre A(v, j) est le facteur d'échelle globale (≤ 1) correspondant à la valeur asymptotique de $R(E_n, v, j)$ pour les grandes énergies, et W(v, j) est le paramètre de largeur contrôlant la pente de la fonction. La fonction erf(x) est la fonction d'erreur, dont l'expression est définie ci-dessous :

$$erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$
 (7.4)

En vertu du principe de la balance détaillée, à de grandes énergies de translation du point de vue de la désorption correspondent de grandes barrières énergétiques vis-à-vis de l'adsorption, et vice versa. Nous avons vu précédemment que l'énergie translationnelle des molécules désorbées dans l'état v = 1 est considérablement plus faible que pour celles désorbées dans l'état v = 0. On peut donc conclure que la dissociation des molécules $H_2(v = 1)$ (ou $D_2(v = 1)$) s'effectue pour une barrière d'énergie translationnelle plus faible que pour des molécules dans l'état fondamental. De façon similaire, la tendance observée précédemment pour les distributions de temps de vol en fonction de l'état rotationnel, peut être interprétée en terme de processus d'adsorption. À partir des mesures de désorption, Rettner *et al.* ont donc obtenu les fonctions d'adsorption, et donc les paramètres E_0 et W pour chaque état (v, j), en fonction de l'énergie de translation normale à la surface pour H_2 [86] et D_2 [83, 84]. L'ensemble des résultats obtenus pour H_2 est reporté sur la figure 7.10 (a) tirée de la référence [86]. Un comportement similaire est observé pour

¹*Remarque* : Cette fonction est quelque peu différente de la fonction utilisée par Rettner *et al.* dans leurs travaux précédents [78, 79, 88], où une tangente hyperbolique a été utilisée à la place de la fonction d'erreur. La fonction d'erreur reproduit mieux la forme de la fonction d'adsorption pour les basses énergies que la tangente hyperbolique (celle-ci s'amortit moins rapidement pour les basses énergies), et en particulier pour la désorption de $D_2(v = 0)$ [83, 84].

 D_2 (voir références [83, 84]). Ci-dessous sont reportés les fits quadratiques de $E_0(v, j)$ et W(v, j) donnés par les équations (3) et (4) de la référence [86] pour H_2 :

$$E_0(v=0,j) = 0.592 + 0.0338j - 0.0079j^2$$
(7.5)

$$E_0(v=1,j) = 0.299 + 0.0200j - 0.00407j^2$$
(7.6)

 $W(v = 0, j) = 0.172 + 0.00056j - 0.00033j^2$ (7.7)

$$W(v = 1, j) = 0.128 + 0.0094j - 0.00090j^2$$
(7.8)

Les résultats principaux obtenus par Rettner *et al.* pour H_2 [86] et D_2 [83, 84] sont reportés dans les tableaux ci-dessous, en eV :

H_2	$E_0(v, 0)$	W(v,0)	$E_0(v, 2)$	W(v,2)
v = 0	0.592	0.172	0.629	0.171
v = 1	0.299	0.128	0.322	0.143

D_2	$E_0(v, 0)$	W(v,0)	$E_0(v, 2)$	W(v,2)
v = 0			0.65	0.162
v = 1			0.44	0.164
v = 2			0.25	0.144

Les mesures de désorption ne permettent pas de déterminer dans l'absolu les paramètres A, mais peuvent toutefois nous renseigner sur leurs valeurs relatives pour chaque état rovibrationnel. Pour H_2 , les facteurs A(v, j) ont approximativement la même valeur quel que soit l'état (v, j). Rettner *et al.* ont montré que pour D_2 , les valeurs relatives de A ne dépendent pas de l'état rotationnel j, mais uniquement de v. Les valeurs relatives A(0) : A(1) : A(2) obtenues pour D_2 sont respectivement 0.54 : 1.00 : 0.77. Les fonctions d'adsorption obtenues par Rettner *et al.*, pour H_2 où A est normalisé à 1, sont tracées sur la figure 7.10 (b). D'après Rettner *et al.*, il n'est dans la pratique pas possible d'obtenir directement les valeurs absolues de A à partir des mesures de désorption. Néanmoins, elles peuvent être obtenues à partir des mesures d'adsorption directes, que nous allons décrire dans le prochain paragraphe.

7.3.3 Expériences d'adsorption dissociative *directe* de Rettner *et al.*

Afin de tester la validité des résultats obtenus à l'aide du principe de la balance détaillée, Rettner *et al.* ont réalisé des mesures directes de l'adsorption de H_2 [80, 86] et de D_2 [78, 79] sur la face (111) du cuivre. Cependant, il n'est pas possible de comparer directement les mesures obtenues avec les résultats précédents, pour deux raisons. Premièrement, dans les expériences d'adsorption dissociative de Rettner *et al.*, le faisceau incident est composé de molécules qui sont dans plusieurs états vibrationnels et rotationnels différents. Celui-ci possède donc une certaine distribution d'états quantiques vibrationnels Δv et rotationnels Δj (voir figure 7.4). En vertu des résultats obtenus sur la désorption, Rettner *et*


FIG. 7.10 – Figures tirées de la référence [86]. (a) Dépendance des paramètres E_0 et W en fonction du nombre quantique rotationnel j, pour $H_2(v = 0)$ et $H_2(v = 1)$ désorbées de Cu(111) à 925 K. Les courbes en traits pleins correspondent aux fits quadratiques donnés par les équations (3) et (4) de la référence [86]. Les différents points pour chaque état (v, j) correspondent à des mesures généralement réalisées à plusieurs heures d'intervalle. (b) Fonctions d'adsorption obtenues pour $H_2 + Cu(111)$ à $T_s = 925$ K. Les courbes sont données pour j = 0, 2, 6, 8 et 10 pour $H_2(v = 0)$. La courbe en pointillés correspond à $H_2(v = 1)$ dans l'état rotationnel j = 2. Un comportement similaire est observé pour D_2 [83, 84].

al. ont supposé que la probabilité d'adsorption est relativement insensible à l'énergie rotationnelle. De plus, la prise en compte des contributions des états rotationnels séparément rendrait l'analyse des résultats impossible. Étant donné que d'après les expériences de désorption, nous savons que le mouvement de rotation a tout de même une influence sur la forme de la fonction d'adsorption, $R(E_n, v, j)$, les fits obtenus ici correspondent donc à des fits moyennés sur les états rotationnels. Deuxièmement, la température de la surface est nettement plus basse, environ 120 K, ce qui aura une conséquence non négligeable sur plusieurs paramètres de la fonction d'adsorption.

7.3.3.1 Principe

Le dispositif expérimental est décrit de façon exhaustive dans la référence [89]. Des jets supersoniques de molécules d'hydrogène ou de deutérium sont dirigés vers un échantillon de cuivre placé dans une chambre où règne un vide intense (UHV). L'échantillon est monté sur un bras manipulateur qui permet d'orienter et de contrôler précisément la température de la surface, T_s , entre 90 et 1100 K. Cet échantillon est différent de celui utilisé dans les expériences de désorption, mais sa surface est orientée et polie en employant les mêmes techniques. Après préparation, la surface est orientée avec une précision inférieure à 0.1° du plan nominal (111), et les niveaux de contamination déterminés par spectroscopie Auger sont inférieurs à 1%. Le cristal est positionné de telle sorte que le plan de diffusion soit à environ 5° de l'azimut $\langle 10\bar{1} \rangle$. Les jets moléculaires sont constitués de molécules H_2 [80, 86] ou D_2 [78, 79] diluées dans un gaz rare porteur, qui peut être soit du néon ou soit de l'argon. Différentes conditions initiales peuvent être obtenues en faisant varier la température de la source, et en changeant les conditions de dilution du faisceau incident. Ceci permet de contrôler indépendemment d'une part les énergies cinétiques de translation, et d'autre part les populations des états internes des molécules. Les énergies des jets moléculaires peuvent être modulées en modifiant la température de la source, T_n , de 900 à 2300 K. Pour des faisceaux de H_2 purs, ces énergies sont proches de $(5.3/2)kT_n$.

Les probabilités d'adsorption sont déterminées à partir des mesures du taux de recouvrement des atomes d'hydrogène (ou de deutérium), en fonction de l'exposition moléculaire. Les taux de recouvrement sont évalués par TPD (Temperature-Programmed Desorption) [86]. La probabilité d'adsorption est alors obtenue directement comme le rapport du nombre de molécules adsorbées, par le nombre de molécules bombardant la surface. Contrairement au principe de la balance détaillée exposé précédemment, cette méthode nous donne les probabilités d'adsorption absolues.

7.3.3.2 Mesures directes d'adsorption dissociative

Rettner et al. ont obtenu les probabilités d'adsorption absolues pour l'adsorption dissociative de H_2 sur Cu(111), pour une large gamme d'énergies translationnelles, d'angles d'incidence, et de températures de la source, T_n [80, 86]. La température de la surface est $T_s = 120$ K. Sur la figure 7.11 tirée de la référence [86], les probabilités d'adsorption sont données en fonction de l'énergie normale à la surface, $E_n = E_i \cos^2(\theta_i)$. E_i est l'énergie cinétique moyenne obtenue depuis l'analyse de la distribution de temps de vol du jet moléculaire. Sur la figure 7.11, il est clair que la probabilité d'adsorption augmente considérablement avec E_n , ce qui est qualitativement en accord avec les résultats de désorption. On s'aperçoit aussi que pour une énergie donnée, $R(E_n, T_n)$ augmente lorsque T_n augmente. Ce comportement est de nouveau en accord avec les résultats de désorption. La forte dépendance de $R(E_n, T_n)$ vis-à-vis de E_n et T_n nous conduit à penser que les énergies internes et de translation jouent un rôle important pour franchir la barrière à la dissociation. En principe, une variation de la température de la source, T_n , peut affecter les résultats d'adsorption au travers des changements opérés sur les distributions des états vibrationnels et rotationnels dans le faisceau. Cependant, en vertu des résultats obtenus sur la désorption, Rettner *et al.* ont supposé que la probabilité d'adsorption est relativement insensible à l'énergie rotationnelle. De plus, la prise en compte des contributions des états rotationnels séparément rendrait l'analyse des résultats impossible. La variation de $R(E_n, T_n)$ en fonction de T_n pour une énergie donnée reflète donc le changement des populations vibrationnelles dans le faisceau. Etant donné que le faisceau incident est composé de molécules dans plusieurs états vibrationnels différents, la probabilité de dissociation $R(E_n, T_n)$ correspond donc à une superposition de fonctions d'adsorption $R(E_n, v)$ dépendantes de v, et pondérées par un facteur $F_B(T_n, v)$ dépendant de T_n et de v [78, 79] :

$$R(E_n, T_n) = \sum_{v=0}^{3} F_B(T_n, v) R(E_n, v) + A(T_n, P_n)$$
(7.9)

où R est la probabilité d'adsorption, et $F_B(T_n, v)$ est le facteur de Boltzmann pour l'état v à la température de la source T_n . Le terme $A(T_n, P_n)$ est une contribution ajoutée à la probabilité d'adsorption, provenant de la dissociation de H_2 au niveau de la source. Celui-ci est fonction de la température de la source T_n et de la pression P_n . Les résultats principaux obtenus par Rettner *et al.* pour H_2 [86] et D_2 [79, 83] sont reportés dans les

tableaux ci-dessous, en eV :

H_2	$E_0(v)$	W(v)	A(v)
v = 0	0.57	0.11	0.25
v = 1	0.33	0.12	0.25
v = 2	0.11	0.05	0.25

D_2	$E_0(v)$	W(v)	A(v)
v = 0	0.72	0.117	0.32
v = 1	0.41	0.119	0.59
v = 2	0.23	0.102	0.46

Etant donné que d'après les expériences de désorption, nous savons que le mouvement de rotation a tout de même une influence sur la forme de la fonction d'adsorption, R, les fits obtenus ici correspondent donc à des fits moyennés sur les états rotationnels. Contrairement aux mesures d'adsorption directes, un des avantages des expériences de désorption est qu'elles permettent d'obtenir les fonctions d'adsorption, $R(E_n, v, j)$, pour des états rovibrationnels bien définis. De plus, on s'aperçoit ici que le paramètre de largeur, W, diminue fortement lorsque la température de la surface décroît.

7.3.4 Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus par Rettner *et al.* d'une part à l'aide du principe de la balance détaillée (pour $T_s = 925$ K), et d'autre part à partir des mesures directes de l'adsorption (pour $T_s = 120$ K), conduisent aux conclusions suivantes sur les paramètres de la fonction d'adsorption :

<u>Le paramètre de seuil, E_0 </u>

Ce paramètre dépend fortement de v et j, mais très peu de la température de surface. L'énergie de seuil, E_0 , reflète la hauteur de la barrière de potentiel qu'il faut franchir pour dissocier des molécules dans un état quantique donné [86]. La variation de ce paramètre en fonction des énergies vibrationnelles et rotationnelles nous donne des informations sur le couplage de ces mouvements avec la coordonnée de réaction.

Le paramètre de largeur, W

Le paramètre de largeur, W, augmente fortement lorsque la température de la surface augmente. De plus, les mesures directes de l'adsorption conduisent à des fits moyennés sur les états rotationnels peuplés dans le jet moléculaire, dont la température rotationnelle est assez forte. Ces deux effets conduisent à un paramètre de largeur W plus important que ce qui aurait été mesuré pour H_2 réagissant avec une surface à 0 K (température correspondante à la température simulée dans nos calculs).

Le paramètre de largeur nous donne un aperçu supplémentaire sur la dynamique de la réaction. En principe, la dispersion des énergies sur laquelle la réaction se produit peut être influencée par au moins quatre facteurs différents [86] :

- (1) Les effets du mouvement thermique surface-atome.
- (2) L'effet tunnel au travers de la barrière à la dissociation.



FIG. 7.11 – Figure tirée de la référence [86]. Probabilités d'adsorption, $R(E_n, T_n)$, pour H_2 + Cu(111) tracées en fonction de l'énergie de translation normale à la surface, pour des angles d'incidence de 0° à 60°. Les résultats obtenus par Rettner *et al.* pour les faisceaux de molécules H_2 diluées dans un gaz rare porteur, sont présentés pour six températures différentes de la source. Une ligne en trait plein est tracée suivant chaque ensemble de points mesurés correspondant à une même température de la source. Les symboles × représentent les données obtenues pour un faisceau de molécules H_2 pur, provenant d'une source dont la température varie de 770 à 2300 K. Un comportement similaire est observé pour D_2 [78, 79, 83].

(3) La variation de la hauteur de la barrière de potentiel en fonction de l'orientation de la molécule.

(4) La variation de la hauteur de la barrière en fonction du paramètre d'impact.

Le paramètre de normalisation, A

Le paramètre de normalisation correspond à la valeur saturée de la probabilité de réaction à haute énergie. Celui-ci est ajusté de façon à décrire au mieux les données expérimentales. Ce paramètre est indépendant de j, mais peut dépendre de v (par exemple pour D_2). Que ce soit pour H_2 ou pour D_2 , les probabilités de dissociation ont une valeur de saturation bien en dessous de l'unité.

Chapitre 8

Théorie quantique de la dissociation moléculaire à six degrés de liberté

Sommaire

8.1	\mathbf{Les}	diverses approximations
	8.1.1	Équation de Schrödinger et approximations usuelles 189
	8.1.2	Approximation de la surface rigide et système de coordonnées . 190
	8.1.3	Expression du hamiltonien 192
	8.1.4	Traitement de la maille élémentaire non-orthogonale $\ .\ .\ .\ .$ 193
	8.1.5	Approximation du hamiltonien à quatre dimensions $\dots \dots \dots 196$
8.2	Pro	priétés de symétrie
	8.2.1	Propriété d'invariance par permutation 197
	8.2.2	Symétrie de translation 197
8.3	For	malisme quantique dépendant du temps à six dimensions 198
	8.3.1	Base de produit direct
	8.3.2	Base de produit non-direct
	8.3.3	Réduction du nombre de points de grille pour H_2 et D_2 207
	8.3.4	Choix d'une fonction d'onde initiale
	8.3.5	Analyse asymptotique
8.4	Les	potentiels d'interaction H_2 + Cu(111) et D_2 + Cu(111) . 211
	8.4.1	Potentiel d'interaction de Dai et Zhang 212
	8.4.2	Potentiel d'interaction de Persson <i>et al.</i>
	8.4.3	Conclusion

8.1 Les diverses approximations

8.1.1 Équation de Schrödinger et approximations usuelles

Comme on l'a vu dans la première partie, il existe deux formes de résolution de l'équation de Schrödinger : indépendante et dépendante du temps. Dans les deux cas, on se placera dans le cadre des approximations de Born-Oppenheimer et adiabatique (voir paragraphe 3.1). L'approche indépendante du temps consiste à résoudre l'équation aux valeurs propres de Schrödinger nucléaire :

$$\hat{H}\Psi(\vec{Q};E) = E\Psi(\vec{Q};E) \tag{8.1}$$

où $\Psi(\overrightarrow{Q}; E)$ représente la fonction d'onde stationnaire du système pour l'énergie E et \overrightarrow{Q} l'ensemble des coordonnées nucléaires.

En ce qui concerne l'approche dépendante du temps, elle repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire dépendante du temps :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\overrightarrow{Q},t) = \hat{H}\Psi(\overrightarrow{Q},t) \tag{8.2}$$

où $\Psi(\overrightarrow{Q}, t)$ est la fonction d'onde nucléaire du système et \overrightarrow{Q} désigne l'ensemble des coordonnées des noyaux qui le constituent.

Cependant, pour résoudre l'équation de Schrödinger en mécanique quantique, une approximation supplémentaire doit être faite, car les degrés de liberté \overrightarrow{Q} représentent aussi le mouvement des phonons liés à la surface, et ceux-ci sont en principe en nombre infini. Cette approximation est "l'approximation de la surface rigide".

8.1.2 Approximation de la surface rigide et système de coordonnées

Dans le cadre de cette approximation, on fige les atomes de la surface dans leurs positions d'équilibre, ce qui revient aussi à négliger le couplage avec les phonons. Grâce à cette approximation, on peut alors résoudre exactement le problème de la dynamique du centre de masse de la particule diffusée par la surface. Pour les collisions réactives de H_2 avec la face (111) du cuivre, on réduit ainsi le nombre de degrés de liberté à six, avec $\overrightarrow{Q} = \{\overrightarrow{R}, \overrightarrow{r}\}$. Dans ce cas, $\overrightarrow{R} = \{x, y, Z\}$ repère la position du centre de masse de la molécule d'hydrogène par rapport à la surface, et \overrightarrow{r} est le vecteur représentant les coordonnées internes $\{r, \theta, \phi\}$ de la molécule en coordonnées sphériques. Le hamiltonien décrivant le mouvement des noyaux peut alors s'écrire :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\overrightarrow{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\overrightarrow{r}}^2 + \hat{V}(\overrightarrow{R}, \overrightarrow{r})$$
(8.3)

où M est la masse de la molécule, μ sa masse réduite ($\mu = \frac{m_H^2}{2m_H}$, avec m_H la masse d'un atome H), et $\hat{V}(\vec{R}, \vec{r})$ l'opérateur d'énergie potentielle. La figure 8.1 (a) représente schématiquement les six degrés de liberté de la molécule d'hydrogène par rapport à la surface de cuivre, où r est la distance entre les deux atomes, θ est l'angle polaire, et ϕ l'angle azimutal.

Pour l'étude de la dissociation de H_2 sur la face (111) du cuivre, on ne peut plus négliger l'ondulation de la surface du substrat. Cette approximation de la surface plate n'était vraie que du point de vue de l'interaction entre l'hélium et une surface métallique. Dans le cas par exemple de l'interaction entre le cuivre et l'hydrogène, la surface apparaît alors fortement ondulée par rapport à ce dernier, et une telle approximation n'est plus valable. On doit aussi considérer l'angle γ au sommet de la maille élémentaire (voir figure 8.1 (b)), pour construire respectivement le potentiel d'interaction entre H_2 et Cu(111), ainsi que le hamiltonien translationnel du centre de masse de la molécule.



FIG. 8.1 – Système de coordonnées envisagé pour la dissociation d'une molécule H_2 par une surface. Sur la figure (a), $\vec{R} = \{x, y, Z\}$ désigne la position du centre de masse de la molécule d'hydrogène par rapport à la surface. La distance de séparation r entre les deux atomes, ainsi que les angles polaire θ , et azimutal ϕ , sont indiqués en plus des coordonnées cartésiennes de chaque atome A et B. Sur la figure (b) est représenté le système de coordonnées non-orthogonales $\{x, y\}$ lié à la maille élémentaire, dont l'angle au sommet est $\gamma = 60^{\circ}$.

8.1.3 Expression du hamiltonien

Le hamiltonien défini par la relation 8.3 s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\overrightarrow{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\overrightarrow{r}}^2 + \hat{V}(\overrightarrow{R}, \overrightarrow{r}) = \hat{H}_{0_R} + \hat{H}_{0_r} + \hat{V}(\overrightarrow{R}, \overrightarrow{r})$$
(8.4)

où \hat{H}_{0_R} est l'opérateur d'énergie cinétique translationnelle lié au centre de masse de la molécule, et \hat{H}_{0_r} est le hamiltonien rovibrationnel de H_2 . L'opérateur \hat{H}_{0_R} se développe en fonction des variables X, Y, et Z du repère orthonormé $\{\vec{e_X}, \vec{e_Y}, \vec{e_Z}\}$:

$$\hat{H}_{0_R} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\overrightarrow{R}}^2 = -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right)$$
(8.5)

Le traitement de la nature non-orthogonale de la cellule primitive de Cu(111) est facilité lorsque l'on utilise les coordonnées non-orthogonales x et y. En effectuant plusieurs changements de variables, on peut réécrire \hat{H}_{0_R} dans le repère $\{\vec{e_x}, \vec{e_y}, \vec{e_z}\}$ propre à la maille élémentaire de Cu(111) (voir figures 8.1 (a) et (b)). Soit $\vec{e_x}$ et $\vec{e_y}$ les vecteurs unitaires de la maille cristalline élémentaire, ceux-ci s'expriment en fonction des vecteurs orthogonaux $\vec{e_X}$ et $\vec{e_Y}$ de la manière suivante :

$$\overrightarrow{e_x} = \overrightarrow{e_X} \tag{8.6}$$

$$\overrightarrow{e_y} = \cos \gamma \overrightarrow{e_X} + \sin \gamma \overrightarrow{e_Y} \tag{8.7}$$

où γ est l'angle au sommet de la maille élémentaire de la face (111) du cuivre. On peut alors en déduire $\overrightarrow{e_X}$ et $\overrightarrow{e_Y}$:

$$\overrightarrow{e_X} = \overrightarrow{e_x} \tag{8.8}$$

$$\overline{e}_X = e_x$$
(8.8)
$$\overline{e}_Y = -\frac{1}{\tan\gamma} \overline{e}_x + \frac{1}{\sin\gamma} \overline{e}_y$$
(8.9)

Soit \overrightarrow{OM} le vecteur position d'un point quelconque dans les bases $\{\overrightarrow{e_X}, \overrightarrow{e_Y}\}$ et $\{\overrightarrow{e_x}, \overrightarrow{e_y}\}$ (voir figure 8.1 (b)). Celui-ci s'écrit :

$$\overrightarrow{OM} = X\overrightarrow{e_X} + Y\overrightarrow{e_Y} \tag{8.10}$$

$$= x \overrightarrow{e_x} + y \overrightarrow{e_y} \tag{8.11}$$

En remplaçant $\overrightarrow{e_X}$ et $\overrightarrow{e_Y}$ par leurs expressions en fonction de $\overrightarrow{e_x}$ et de $\overrightarrow{e_y}$, on obtient :

$$\overrightarrow{OM} = \left(X - \frac{Y}{\tan\gamma}\right)\overrightarrow{e_x} + \frac{Y}{\sin\gamma}\overrightarrow{e_y}$$
(8.12)

ce qui conduit aux égalités ci-dessous :

$$x = X - \frac{Y}{\tan\gamma} \tag{8.13}$$

$$y = \frac{Y}{\sin\gamma} \tag{8.14}$$

On cherche maintenant à exprimer les opérateurs $\frac{\partial^2}{\partial X^2}$ et $\frac{\partial^2}{\partial Y^2}$ en fonction des dérivées partielles en x et en y. Les opérateurs $\frac{\partial}{\partial X}$ et $\frac{\partial}{\partial Y}$ sont donnés par les formules :

$$\frac{\partial}{\partial X} = \left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_Y \frac{\partial}{\partial x} + \left(\frac{\partial y}{\partial X}\right)_Y \frac{\partial}{\partial y}$$
(8.15)

$$\frac{\partial}{\partial Y} = \left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_X \frac{\partial}{\partial x} + \left(\frac{\partial y}{\partial Y}\right)_X \frac{\partial}{\partial y}$$
(8.16)

et en remplaçant x et y par leurs expressions en fonction de X et Y, on trouve :

$$\frac{\partial}{\partial X} = \frac{\partial}{\partial x} \tag{8.17}$$

$$\frac{\partial}{\partial Y} = -\frac{1}{\tan\gamma}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{\sin\gamma}\frac{\partial}{\partial y}$$
(8.18)

Les dérivées partielles du second ordre sont alors données par :

$$\frac{\partial^2}{\partial X^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{8.19}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial Y^2} = \left(-\frac{1}{\tan\gamma}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{\sin\gamma}\frac{\partial}{\partial y}\right)\left(-\frac{1}{\tan\gamma}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{\sin\gamma}\frac{\partial}{\partial y}\right)$$
(8.20)

$$= \frac{1}{\tan^2 \gamma} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{2\cos\gamma}{\sin^2 \gamma} \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + \frac{1}{\sin^2 \gamma} \frac{\partial^2}{\partial y^2}$$
(8.21)

d'où :

$$\hat{H}_{0_R} = -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{1}{\sin^2 \gamma} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{2\cos\gamma}{\sin^2 \gamma} \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + \frac{1}{\sin^2 \gamma} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right)$$
(8.22)

où γ est l'angle au sommet de la maille élémentaire de la face (111) du cuivre, et vaut $\gamma = 60^{\circ}$. Cette démarche a été développée par Pijper *et al.*, dans leurs travaux sur la dissociation de H_2 sur Pt(111), pour des modélisations à quatre [90] et à six [73, 91] dimensions.

8.1.4 Traitement de la maille élémentaire non-orthogonale

La nature non-orthogonale de la cellule primitive de la face (111) du cuivre, et en conséquence, l'utilisation des coordonnées x et y liées à celle-ci, font l'objet d'une attention particulière. Dans ce qui suit, nous allons décrire la façon dont il faut procéder pour travailler avec une maille primitive non-orthogonale. Puisque l'emploi des coordonnées non-orthogonales x et y n'affecte pas la description de la rotation et de la vibration, on ne s'intéressera seulement qu'aux coordonnées de translation. Le vecteur position d'un atome appartenant au plan de la surface cristalline, par rapport à une origine arbitraire O (celle-ci constitue un noeud du réseau), est donné par :

$$\overrightarrow{\rho} = p\overrightarrow{a_x} + q\overrightarrow{a_y} \tag{8.23}$$

où p et q couvrent l'ensemble des nombres entiers. Les vecteurs $\overrightarrow{a_x}$ et $\overrightarrow{a_y}$ génèrent complètement le réseau cristallin des atomes de la surface et ils sont généralement appelés "vecteurs du réseau primitif ou du réseau de *Bravais*". Ils peuvent être choisis de plusieurs manières différentes. Pour un calcul de diffraction par une surface, le choix le plus pratique est celui décrit sur la figure 8.2 (a) pour la face (111) d'un réseau cristallin.

Le théorème de *Bloch* spécifie que, dans la diffraction d'une particule par une surface cristalline, sont seulement permis des transferts d'impulsion parallèles à la surface bien définis, à cause de la périodicité de la surface. Ces transferts d'impulsion sont des vecteurs du réseau réciproque de la surface cristalline, ce dernier étant formé par l'ensemble des vecteurs d'onde \vec{G} satisfaisant la relation :

$$\exp\left(i\overrightarrow{G}.\overrightarrow{\rho}\right) = 1\tag{8.24}$$

pour tout $\overrightarrow{\rho}$ définis dans l'équation 8.23. Les vecteurs d'onde \overrightarrow{G} satisfaisant la relation 8.24 décrivent des ondes planes possédant la périodicité de la surface. On peut montrer que l'ensemble des solutions \overrightarrow{G} de l'équation 8.24, génère aussi un réseau de *Bravais* et peut, par conséquent, s'exprimer selon :

$$\overrightarrow{G} = m\overrightarrow{k_{a_x}} + n\overrightarrow{k_{a_y}} \tag{8.25}$$

où $\overrightarrow{k_{a_x}}$ et $\overrightarrow{k_{a_y}}$ sont les vecteurs primaires du réseau réciproque, et où m et n couvrent l'ensemble des nombres entiers. Sur la figure 8.2 (b), le réseau réciproque correspondant à la face (111) est aussi présenté. Les indices a_x et a_y n'impliquent pas forcément que $\overrightarrow{k_{a_x}}$ et $\overrightarrow{k_{a_y}}$ soient respectivement colinéaires à $\overrightarrow{a_x}$ et $\overrightarrow{a_y}$. Ceci est vrai seulement dans le cas d'une maille unitaire carrée ou bien rectangulaire.

En insérant les équations 8.23 et 8.25 dans l'équation 8.24, on obtient une relation qui doit être identiquement satisfaite pour tout p, q, m, et n. Celle-ci conduit aux quatre contraintes suivantes sur $\overrightarrow{k_{a_i}}$ et $\overrightarrow{a_j}$:

$$\overrightarrow{k_{a_i}} \cdot \overrightarrow{a_j} = \delta_{ij} 2\pi l \tag{8.26}$$

où i et j peuvent être soit x ou y, δ_{ij} est le symbole de Kronecker, et l peut être n'importe quelle valeur entière. En choisissant l = 1, on fait un choix particulier sur les vecteurs $\overrightarrow{k_{a_i}}$. Les solutions pour $l \neq 1$ s'écrivent $\overrightarrow{k'_{a_i}} = l\overrightarrow{k_{a_i}}$, i.e., la différence est seulement une constante multiplicative. Le choix l = 1 correspond alors aux vecteurs $\overrightarrow{k_{a_i}}$ les plus courts. L'équation 8.26 mène aux deux relations d'orthogonalité, $\overrightarrow{k_{a_x}} \perp \overrightarrow{a_y}$ et $\overrightarrow{k_{a_y}} \perp \overrightarrow{a_x}$. Les deux autres contraintes définissent la longueur et la direction de $\overrightarrow{k_{a_x}}$ et $\overrightarrow{k_{a_y}}$. Le vecteur d'onde parallèle à la surface d'un état de diffraction est alors donné par :

$$\overrightarrow{K_{mn}} = \overrightarrow{K_i} + m\overrightarrow{k_{a_x}} + n\overrightarrow{k_{a_y}}$$
(8.27)

où m et n couvrent à nouveau l'ensemble des valeurs entières et sont appelés nombres quantiques de diffraction. Les vecteurs $\overrightarrow{K_i}$ et $\overrightarrow{K_{mn}}$ représentent respectivement les vecteurs d'onde initial et final parallèles à la surface. La taille du vecteur $\overrightarrow{k_{a_i}}$ est la quantité minimum d'impulsion qui peut être gagnée ou perdue dans la direction de $\overrightarrow{k_{a_i}}$, celle-ci est donnée par :

$$\left|\overrightarrow{k_{a_i}}\right| = \Delta k_i = \frac{2\pi}{\left|\overrightarrow{a_i}\right| \sin \gamma}$$
(8.28)



FIG. 8.2 – Sur la figure (a) est représenté le réseau direct associé à la face (111) du cuivre. L'angle au sommet de la maille élémentaire, γ , vaut 60°, et $\overrightarrow{a_x}$ et $\overrightarrow{a_y}$ sont les vecteurs élémentaires générant la maille unitaire (surface grisée). Le réseau réciproque ainsi que les vecteurs élémentaires associés sont représentés sur la figure (b). Les points du réseau réciproque correspondent aux vecteurs d'onde \overrightarrow{G} qui sont solutions de l'équation 8.24. Les hexagones concentriques indiquent la façon dont l'ordre de diffraction est défini pour la face (111).

Selon le théorème de *Bloch*, la fonction d'onde de diffusion peut s'écrire :

$$\Psi_s(x, y, Z) = \sum_m \sum_n \alpha_{mn}(Z) \exp\left(i\overrightarrow{K_{mn}}, \overrightarrow{\rho}\right)$$
(8.29)

où $\overrightarrow{K_{mn}}$ est donné par l'équation 8.27, et où la sommation porte sur l'ensemble des canaux de diffraction (m, n). Le coefficient $\alpha_{mn}(Z)$ détermine la contribution de l'état de diffraction $|m, n\rangle$ à la fonction d'onde de diffusion en Z. Dans l'expression 8.29, $\overrightarrow{\rho}$ est un vecteur qui ne dépend que des coordonnées non-orthogonales x et y:

$$\overrightarrow{\rho} = x \overrightarrow{e_x} + y \overrightarrow{e_y} \tag{8.30}$$

où $\overrightarrow{e_x}$ et $\overrightarrow{e_y}$ sont les vecteurs unitaires correspondant respectivement aux vecteurs primaires $\overrightarrow{a_x}$ et $\overrightarrow{a_y}$ de la maille élémentaire directe. Dans le système de coordonnées non-orthogonales, le vecteur $\overrightarrow{K_{mn}}$ s'écrit :

$$\overrightarrow{K_{mn}} = (k_{x_i} + m\Delta k_x) \overrightarrow{e_{k_x}} + (k_{y_i} + n\Delta k_y) \overrightarrow{e_{k_y}}$$
(8.31)

où $\overrightarrow{e_{k_x}}$ et $\overrightarrow{e_{k_y}}$ sont les vecteurs unitaires correspondant respectivement aux vecteurs primaires $\overrightarrow{k_{a_x}}$ et $\overrightarrow{k_{a_y}}$ de la maille élémentaire réciproque. Les quantités k_{x_i} et k_{y_i} sont respectivement les composantes du vecteur d'onde initial $\overrightarrow{K_i}$ selon $\overrightarrow{e_{k_x}}$ et $\overrightarrow{e_{k_y}}$. On peut exprimer les vecteurs unitaires $\overrightarrow{e_{k_x}}$ et $\overrightarrow{e_{k_y}}$ en fonction de $\overrightarrow{e_x}$ et $\overrightarrow{e_y}$:

$$\overrightarrow{e_{k_x}} = \frac{1}{\sin\gamma} \overrightarrow{e_x} - \frac{1}{\tan\gamma} \overrightarrow{e_y}$$
(8.32)

$$\overrightarrow{e_{k_y}} = -\frac{1}{\tan\gamma}\overrightarrow{e_x} + \frac{1}{\sin\gamma}\overrightarrow{e_y}$$
(8.33)

En utilisant les équations 8.26, 8.28, 8.30, et 8.31, l'expression 8.29 peut s'écrire :

$$\Psi_{s}(x, y, Z) = \exp\left(i\sin\gamma\left(k_{x_{i}}x + k_{y_{i}}y\right)\right) \\ \times \sum_{m}\sum_{n}\alpha_{mn}(Z)\exp\left(i\left(m\Delta\kappa_{x}x + n\Delta\kappa_{y}y\right)\right)$$
(8.34)

où $\Delta \kappa_x = \sin \gamma \Delta k_x$ et $\Delta \kappa_y = \sin \gamma \Delta k_y$. Le terme devant la sommation décrit une onde plane correspondante à la particule incidente, celui-ci est important pour des calculs sous incidence non-normale. La sommation porte sur l'ensemble des canaux de diffraction (m, n), et sa *forme* est indépendante du type de maille primitive : orthogonale ou non-orthogonale.

Pour une maille élémentaire carrée, l'ordre de diffraction P est défini par P = |m| + |n|. En utilisant cette définition, les canaux de diffraction du premier ordre (1,0), (-1,0), (0,1),et (0,-1) correspondent à un changement du vecteur d'onde d'un quantum $\Delta k = \Delta k_x =$ Δk_y . Si l'on relie tous les canaux de diffraction du premier ordre de la maille réciproque, la figure formée est alors un carré de diagonale $2\Delta k$. De même, les P^{ime} ordres de diffraction se trouvent tous sur la périphérie du P^{ime} carré concentrique. Pour la face (111) du cuivre, l'ordre de diffraction est défini de façon analogue, les P^{ime} ordres de diffraction se trouvant tous sur la périphérie du P^{ime} hexagone concentrique (voir figure 8.2 (b)).

8.1.5 Approximation du hamiltonien à quatre dimensions

8.1.5.1 Réduction du hamiltonien à quatre variables Z, r, x, et y

Il y a encore quelques années, il n'était pas possible de traiter complètement les six degrés de liberté du problème, en raison d'un coût numérique trop important. Une approximation supplémentaire consiste à réduire à quatre degrés de liberté le hamiltonien du système. Cette approche a notamment été employée par Pijper *et al.* [90], dans leurs travaux traitant la dissociation de H_2 sur Pt(111), et par Kroes *et al.* [92], pour l'étude de la dissociation de H_2 sur Cu(100). Dans cette approche, la molécule est orientée parallèlement à la surface ($\theta = 90^\circ$), et elle ne peut pas changer d'orientation au cours de la réaction. Cette méthode, qui ne dépend que des coordonnées Z, r, x, et y, ne permet donc pas de prendre en compte les effets dus à la rotation de la molécule, mais elle peut toutefois nous renseigner sur le rôle de l'ondulation de surface dans la dissociation.

8.1.5.2 Réduction du hamiltonien à quatre variables Z, r, θ , et ϕ

Pour diminuer de façon significative le coût numérique, Dai et Zhang [93], et Darling et al. [71], ont choisi de ne conserver que les quatre variables Z, r, θ , et ϕ , pour l'étude de H_2 sur Cu(111). Ici, les coordonnées latérales du centre de masse de la molécule (x, y)restent fixées sur un site d'impact, mais les quatre autres degrés de liberté sont traités explicitement. Cette approche permet par exemple d'observer quels sont les effets de la rotation de la molécule sur la dissociation en un site d'impact particulier.

8.2 Propriétés de symétrie

Pour une molécule H_2 interagissant avec une surface métallique dont les atomes occupent leurs positions d'équilibre, l'interaction molécule-surface est invariante vis-à-vis de :

(1) L'échange des deux atomes d'hydrogène;

(2) La translation de la molécule suivant des multiples entiers des vecteurs $\vec{a_x}$ et $\vec{a_y}$ propres à la maille élémentaire;

(3) Toutes les opérations de symétrie appartenant au groupe associé à la maille unitaire. Ces propriétés de symétrie peuvent être employées afin de rendre plus efficace les calculs de paquet d'ondes, dont les méthodes seront détaillées dans la suite de ce chapitre.

8.2.1 Propriété d'invariance par permutation

On peut exploiter assez facilement la propriété d'invariance par permutation des atomes d'hydrogène, en développant convenablement la fonction d'onde sur une base d'harmoniques sphériques $Y_j^{m_j}(\theta, \phi)$. Lorsque la molécule incidente H_2 est dans un état rotationnel initial avec j pair, on exprime la fonction d'onde sur une base ne contenant que les termes $Y_j^{m_j}(\theta, \phi)$ où j est pair. De même, lorsque l'état initial j est impair, la fonction d'onde est développée sur une base d'harmoniques sphériques où j est impair. On peut ainsi réduire par un facteur deux le nombre de fonctions rotationnelles dans un calcul numérique. Similairement dans la DVR, on peut employer cette symétrie d'échange afin de réduire de moitié le nombre de points en θ nécessaires pour représenter la fonction d'onde $(N_{\theta} = N_j)$.

En l'absence de propriété d'invariance par permutation, on a $N_j = j_{max} + 1$. Tandis que pour une molécule homonucléaire, si l'état rotationnel initial de la molécule est pair, alors $N_j = \frac{j_{max}}{2} + 1$ (où j_{max} est pair), et si l'état initial est impair, alors $N_j = \frac{j_{max}+1}{2}$ (où j_{max} est impair).

8.2.2 Symétrie de translation

La symétrie translationnelle associée à la maille élémentaire peut être prise en compte dans la description du mouvement de translation de la molécule parallèlement à la surface (voir figure 8.3), en développant la fonction d'onde sur une base périodique de Fourier en X et Y pour une maille primitive orthogonale, ou en x et y pour une maille primitive non-orthogonale.

À partir des divers travaux réalisés dans le domaine de la diffusion d'atomes par des surfaces, il est connu depuis longtemps que l'on peut utiliser les opérations de symétrie appartenant au groupe associé à la maille unitaire afin de réduire considérablement l'effort numérique. En particulier, cet effort peut être réduit si la molécule incidente se déplace selon une direction de symétrie du cristal, et tout particulièrement pour une incidence normale à la surface. En effet, pour une direction d'incidence normale (ou, en fait, pour n'importe quel vecteur d'onde initial dont la composante parallèle à la surface est confondue avec un vecteur du réseau réciproque), l'opérateur

$$\hat{H}_{XY} = -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} \right)$$
(8.35)

$$= -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{1}{\sin^2 \gamma} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{2\cos\gamma}{\sin^2 \gamma} \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + \frac{1}{\sin^2 \gamma} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right)$$
(8.36)

décrivant le mouvement parallèle à la surface ne couple pas les combinaisons linéaires (adaptées à la symétrie) d'ondes planes appartenant à différentes représentations irréductibles du groupe de symétrie propre à la maille unitaire de la surface. De même, pour un mouvement le long d'une direction de symétrie du cristal, cet opérateur ne va pas non plus coupler les combinaisons linéaires (adaptées à la symétrie) d'ondes planes possédant différentes symétries de réflexion relatives au plan d'incidence.

Afin d'exploiter la symétrie dans la description de la réaction de H_2 par une surface en utilisant un modèle dynamique à six dimensions, la démarche suivante peut être suivie. Premièrement, l'état initial représentant H_2 s'approchant de la surface, dans un état rovibrationnel initial donné, et possédant un vecteur d'onde initial parallèle à la surface, $\overline{K_i}$, est projeté sur des fonctions de base adaptées à la symétrie. Ces fonctions de base sont prises comme des combinaisons linéaires de produits de fonctions décrivant la translation parallèle par des fonctions décrivant la rotation de la molécule (les opérations de symétrie agissent également sur la coordonnée ϕ); pour une incidence normale, ou pour $\vec{K_i}$ égal à un vecteur du réseau réciproque, les fonctions résultantes seront prises de telle sorte qu'elles appartiennent à une représentation irréductible particulière. Ensuite, la base de diffraction est construite pour chaque représentation irréductible composant l'état initial, et un calcul de diffusion est effectué dans chacune de ces représentations irréductibles, ce qui permet d'obtenir la matrice de diffusion $\mathbf{S}(E)$ dans la base des fonctions de "rotation-diffraction" adaptées à la symétrie. Finalement, une transformation unitaire permet d'exprimer cette matrice $\mathbf{S}(E)$ dans la base d'ondes planes et d'harmoniques sphériques, à partir de laquelle les probabilités de réaction résolues par rapport aux états initiaux peuvent être extraites. Cette procédure, spécialisée dans le cas d'une maille unitaire possédant une symétrie du type C_{4v} (voir figure 8.3), a été employée de manière efficace afin de réduire l'effort numérique dans les problèmes de dissociation sous incidence normale, de H_2 sur Cu(100) [74, 94, 95], et de H_2 sur Pd(100) [96–98]. Néanmoins, pour un problème de dissociation dans lequel la maille élémentaire possède une symétrie C_{6v} , par exemple pour H_2 + Cu(111) ou $H_2 + Pt(111)$, il est beaucoup plus difficile de tirer profit de cette symétrie afin de réduire le coût numérique, si bien que cette propriété n'a pas encore été exploitée.

8.3 Formalisme quantique dépendant du temps à six dimensions

Il est aujourd'hui possible de prendre en compte les six degrés de liberté de la molécule H_2 dans le hamiltonien. Le hamiltonien interne de la molécule s'écrit :

$$\hat{H}_{0_r} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\overrightarrow{r}}^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\Delta_r + \frac{\Delta_{\theta,\phi}}{r^2} \right)$$
(8.37)

où $\nabla_{\overrightarrow{r}}^2$ est l'opérateur laplacien. Ce laplacien comporte une partie radiale Δ_r , ainsi qu'une partie purement angulaire $\Delta_{\theta,\phi}$ factorisée par $\frac{1}{r^2}$:

$$\Delta_r = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \hat{r}$$
(8.38)



FIG. 8.3 – Illustrations schématiques des propriétés de symétrie observées pour les faces (111), (100) et (110) du cuivre. On peut considérer trois sites caractéristiques de la maille élémentaire : sommet (t pour top), pont (b pour bridge), et centre (c pour center). Les ordres de symétrie les plus élevés sont obtenus aux niveaux des sommets (t) des atomes de cuivre pour chacune des faces. Les groupes de symétrie qui y sont associés sont respectivement C_{6v} , C_{4v} , et C_{2v} pour les faces (111), (100), et (110).

$$\Delta_{\theta,\phi} = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$
(8.39)

Il est aussi possible de simplifier le hamiltonien \hat{H} en exprimant la fonction d'onde de manière différente. En effet, lorsque l'on applique cet opérateur différentiel à la fonction d'onde $\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = \frac{1}{r} \psi(\vec{R}, \vec{r}, t)$, et puisque

$$\Delta_r \Psi(\overrightarrow{R}, \overrightarrow{r}, t) = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \hat{r} \left(\frac{1}{r} \psi(\overrightarrow{R}, \overrightarrow{r}, t) \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi(\overrightarrow{R}, \overrightarrow{r}, t)$$
(8.40)

on obtient :

$$\hat{H}\left(\frac{1}{r}\psi(\vec{R},\vec{r},t)\right) = \left[\hat{H}_{0_{R}} - \frac{\hbar^{2}}{2\mu}\Delta_{r} - \frac{\hbar^{2}}{2\mu r^{2}}\Delta_{\theta,\phi} + \hat{V}(\vec{R},\vec{r})\right]\left(\frac{1}{r}\psi(\vec{R},\vec{r},t)\right) \\
= \frac{1}{r}\left[\hat{H}_{0_{R}} - \frac{\hbar^{2}}{2\mu}\frac{\partial^{2}}{\partial r^{2}} - \frac{\hbar^{2}}{2\mu r^{2}}\Delta_{\theta,\phi} + \hat{V}(\vec{R},\vec{r})\right]\psi(\vec{R},\vec{r},t) \\
= \frac{1}{r}E\psi(\vec{R},\vec{r},t) = \frac{1}{r}\hat{H}\psi(\vec{R},\vec{r},t) \qquad (8.41)$$

On définit ensuite le carré du moment cinétique angulaire \hat{j} de rotation de la molécule comme suit :

$$\hat{j}^2 = -\hbar^2 \Delta_{\theta,\phi} = -\frac{\hbar^2}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}\right) - \frac{\hbar^2}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$
(8.42)

où les fonctions propres de cet opérateur sont des harmoniques sphériques. L'action des opérateurs \hat{j}^2 et \hat{j}_Z sur ces fonctions de base s'écrit :

$$\hat{j}^{2}Y_{j}^{m_{j}}(\theta,\phi) = \hbar^{2}j(j+1)Y_{j}^{m_{j}}(\theta,\phi)$$
(8.43)

$$\hat{j}_Z Y_j^{m_j}(\theta,\phi) = \hbar m_j Y_j^{m_j}(\theta,\phi)$$
(8.44)

où $\hat{j}_Z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ est la projection du moment cinétique sur l'axe de quantification Z. Ces fonctions forment une base de produit non-direct, et il n'est par conséquent pas simple de construire la représentation DVR correspondante. Pour contourner cette difficulté, Dai et Light [99] ont choisi de découpler l'opérateur \hat{j}^2 , de telle sorte que les coordonnées θ et ϕ puissent être représentées séparément par des fonctions de base unidimensionnelles dans la représentation DVR. Ces fonctions de base sont des polynômes de Legendre *normalisés* $\Theta_l(\cos \theta)$ en θ (voir annexe D), et des ondes planes $\frac{\exp(im_j \phi)}{\sqrt{2\pi}}$ en ϕ . On peut en effet réécrire l'opérateur \hat{j}^2 sous la forme :

$$\hat{j}^{2} = \hat{l}^{2} - \frac{\hbar^{2}}{1 - \cos^{2}\theta} \frac{\partial^{2}}{\partial\phi^{2}} = \hat{l}^{2} + \frac{\hat{j}^{2}_{Z}}{1 - \cos^{2}\theta}$$
(8.45)

L'action de \hat{l}^2 et de \hat{j}_Z^2 sur les fonctions de base $\Theta_l(\cos\theta)$ et $\frac{\exp(im_j\phi)}{\sqrt{2\pi}}$ s'écrit :

$$\hat{l}^2 \Theta_l(\cos\theta) = \hbar^2 l(l+1)\Theta_l(\cos\theta) \tag{8.46}$$

$$\hat{j}_Z^2 \frac{\exp\left(im_j\phi\right)}{\sqrt{2\pi}} = \hbar^2 m_j^2 \frac{\exp\left(im_j\phi\right)}{\sqrt{2\pi}}$$
(8.47)

On peut donc soit exprimer le hamiltonien en fonction de \hat{l}^2 et \hat{j}_Z^2 , ou soit le conserver en fonction de \hat{j}^2 . Dans le premier cas, la fonction d'onde se développe sur une base finie de produit direct $\Theta_l(\cos\theta) \frac{\exp(im_j\phi)}{\sqrt{2\pi}}$, et dans le second cas, elle se développe sur une base finie de produit non-direct $Y_j^{m_j}(\theta, \phi)$. Cette base est dite base de produit non-direct, car la dépendance polaire θ dépend de m_j , variable conjuguée de ϕ :

$$Y_j^{m_j}(\theta,\phi) = \Theta_j^{m_j}(\cos\theta) \frac{\exp\left(im_j\phi\right)}{\sqrt{2\pi}}$$
(8.48)

où les $\Theta_i^{m_j}(\cos\theta)$ sont les fonctions de Legendre normalisées (voir annexe D), telles que :

$$\int_{-1}^{1} \Theta_{j'}^{m_j}(u) \Theta_j^{m_j}(u) du = \delta_{j'j}$$
(8.49)

8.3.1 Base de produit direct

Dans cette base de produit direct, on a choisi de découpler l'opérateur \hat{j}^2 en fonction de \hat{l}^2 et de \hat{j}_Z^2 . Le hamiltonien s'écrit alors :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}_{0_R} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2\mu r^2} \left(\hat{l}^2 + \frac{\hat{j}_Z^2}{1 - \cos^2 \theta} \right) + \hat{V}(\overrightarrow{R}, \overrightarrow{r})$$
(8.50)

Bien que $\cos \theta = 1$ et $\cos \theta = -1$ sont deux points singuliers, Dai et Light [99] ont montré que la représentation matricielle de \hat{j}^2 dans la DVR est faiblement affectée par ces singularités.

8.3.1.1 Transformée de Gauss-Legendre unitaire en coordonnées sphériques

La transformation selon θ est réalisée à l'aide d'une transformation de Gauss-Legendre, où les éléments matriciels sont définis par :

$$L_{\theta_{l\alpha}}^{\dagger} = \sqrt{\omega_{\gamma}} \Theta_l(\cos\theta_{\gamma}) \tag{8.51}$$

Les points de la grille $\{\theta_{\gamma}\}$, qui sont les valeurs propres de l'opérateur coordonnée $\hat{\theta}$, sont les zéros du polynôme de Legendre $P_{l_{max}+1}(\cos\theta)$, de degré $l_{max} + 1$. Les poids $\{\omega_{\gamma}\}$ sont les poids de la quadrature de Gauss-Legendre correspondante.

La transformation selon ϕ est une transformée de Fourier, dont les éléments matriciels sont donnés par :

$$F_{\phi_{m_j\beta}}^{\dagger} = \sqrt{\omega_\beta} \Phi_{m_j}^*(\phi_\beta) = \sqrt{\Delta\phi} \frac{\exp\left(-im_j\phi_\beta\right)}{\sqrt{2\pi}} = \frac{\exp\left(-im_j\phi_\beta\right)}{\sqrt{N_\phi}} \tag{8.52}$$

où $L_{\phi} = 2\pi$. Les poids de quadrature sont identiques quel que soit β et sont égaux à $\Delta \phi = L_{\phi}/N_{\phi}$. Les points de quadrature sont régulièrement espacés définissant la grille angulaire azimutale par $\phi_{\beta} = \beta \Delta \phi$, où $\beta = \{0, ..., N_{\phi} - 1\}$.

Pour une molécule hétéronucléaire, les nombres de points en θ et en ϕ sont reliés aux nombres quantiques maximum l_{max} et $m_{j_{max}}$ pris en compte dans le calcul par :

$$N_{\theta} = N_l = l_{max} + 1 \tag{8.53}$$

$$N_{\phi} = N_{m_j} = 2m_{j_{max}} + 1 \tag{8.54}$$

La transformation \mathbf{L}_{θ} connecte donc un espace de grille avec un espace spectral de dimension identique, de plus on peut montrer que les matrices de recouvrement $\mathbf{S}_{\theta} = \mathbf{L}_{\theta}^{\dagger} \mathbf{L}_{\theta}$ et $\Delta_{\theta} = \mathbf{L}_{\theta} \mathbf{L}_{\theta}^{\dagger}$ sont égales à la matrice identité, et \mathbf{L}_{θ} est par conséquent unitaire.

8.3.1.2 Transformées de Fourier selon x, y, Z, et r

La quadrature de Gauss adaptée au cas des fonctions de Fourier est, comme nous l'avons vu, équivalente à la règle trapézoïdale, c'est-à-dire que selon chaque direction, les points de quadrature sont régulièrement espacés et de poids identiques. Le long de l'axe u, où u = x ou y, les N_u points de la quadrature sont régulièrement répartis sur le segment de longueur a_u considéré, et le poids associé à chaque point est égal à $\frac{a_u}{N_u} = \Delta u$. Les éléments de la matrice de passage \mathbf{F}_u^{\dagger} sont :

$$F_{u_{m\alpha}}^{\dagger} = \sqrt{\omega_{\alpha}} \Phi_m^*(u_{\alpha}) = \sqrt{\Delta u} \frac{\exp\left(-i\kappa_{u_m}u_{\alpha}\right)}{\sqrt{a_u}} = \frac{\exp\left(-i\kappa_{u_m}u_{\alpha}\right)}{\sqrt{N_u}}$$
(8.55)

où $\kappa_{u_m} = \sin \gamma k_{u_m}$, tel que $k_{u_m} = k_{u_i} + m \frac{2\pi}{a_u \sin \gamma}$. Les quanta de diffraction dans les directions perpendiculaires à x et y sont respectivement $\Delta k_y = \frac{2\pi}{a_y \sin \gamma}$ et $\Delta k_x = \frac{2\pi}{a_x \sin \gamma}$ (voir figure 8.2). Des relations similaires sont employées pour les variables Z et r, où les longueurs de grille sont respectivement L_Z et L_r . Toutes ces transformations sont efficacement réalisées par un algorithme FFT (Fast Fourier Transform).

8.3.1.3 Fonctions de base de la représentation DVR

La représentation DVR à deux dimensions proposée ici est isomorphe d'une représentation FBR définie pour une base de polynômes de Legendre en θ et par des ondes planes en ϕ . Pour une représentation multidimensionnelle de produit direct, la transformation entre la FBR et la DVR est unitaire et les deux représentations sont isomorphes. Les fonctions de base de la représentation DVR bidimensionnelle forment une base de produit direct, $\Gamma_{\gamma\beta}(\theta,\phi) = \Gamma_{\gamma}(\theta)\Gamma_{\beta}(\phi)$.

Les fonctions de base de la représentation DVR en ϕ correspondent aux fonctions propres de l'opérateur coordonnée azimutale. Celles-ci sont définies par :

$$\Gamma_{\beta}(\phi) = \sum_{m_j = -l_{max}}^{l_{max}} F^{\dagger}_{\phi_{m_j\beta}} \Phi_{m_j}(\phi) = \sum_{m_j = -l_{max}}^{l_{max}} \sqrt{\omega_\beta} \frac{\exp\left(im_j(\phi - \phi_\beta)\right)}{2\pi}$$
(8.56)

De même, les fonctions de base de la représentation DVR en θ correspondent aux fonctions propres de l'opérateur coordonnée polaire, et forment une base orthogonale. Celles-ci sont données par la relation :

$$\Gamma_{\gamma}(\theta) = \sum_{l=0}^{l_{max}} L_{\theta_{l\gamma}}^{\dagger} \Theta_{l}(\cos \theta) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sqrt{\omega_{\gamma}} \Theta_{l}(\cos \theta_{\gamma}) \Theta_{l}(\cos \theta)$$
(8.57)

L'amplitude de la fonction d'onde sur la $\gamma\beta^{\grave{e}me}$ fonction de base dans l'espace discret de Hilbert correspond simplement au produit de la fonction d'onde évaluée au $\gamma\beta^{\grave{e}me}$ point de grille par la racine carrée du poids de la quadrature :

$$\psi_{\gamma\beta} = \sqrt{\omega_{\gamma}\omega_{\beta}}\psi(\theta_{\gamma},\phi_{\beta}) \tag{8.58}$$

8.3.1.4 L'opérateur d'évolution

Pour propager la fonction d'onde $\psi(\vec{R}, \vec{r}, t)$, on utilisera un propagateur à petit pas de temps SOP du second ordre, décrit dans le paragraphe 4.3.2 :

$$\exp\left(-i\frac{\hat{\mathcal{H}}}{\hbar}\Delta t\right) = \exp\left(-i\frac{\hat{\mathcal{H}}_{0}+\hat{V}}{\hbar}\Delta t\right)$$
$$= \exp\left(-i\frac{\hat{\mathcal{H}}_{0}}{2\hbar}\Delta t\right)\exp\left(-i\frac{\hat{V}}{\hbar}\Delta t\right)\exp\left(-i\frac{\hat{\mathcal{H}}_{0}}{2\hbar}\Delta t\right)$$
$$+ \hat{O}(\Delta t^{3}) \tag{8.59}$$

l'erreur provenant de la non-commutativité des opérateurs d'énergie cinétique $\hat{\mathcal{H}}_0$ et d'énergie potentielle \hat{V} (voir annexe B). L'opérateur d'évolution peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$\hat{U}(\Delta t) = \exp\left(-i\frac{\hat{H}_{xyZr}}{2\hbar}\Delta t\right)\exp\left(-i\frac{1}{2\hbar}\frac{\hat{l}^2}{2\mu r^2}\Delta t\right)$$

$$\times \exp\left(-i\frac{1}{2\hbar}\frac{1}{2\mu r^2}\frac{\hat{j}_Z^2}{1-\cos^2\theta}\Delta t\right)\exp\left(-i\frac{\hat{V}}{\hbar}\Delta t\right)$$

$$\times \exp\left(-i\frac{1}{2\hbar}\frac{1}{2\mu r^2}\frac{\hat{j}_Z^2}{1-\cos^2\theta}\Delta t\right)$$

$$\times \exp\left(-i\frac{1}{2\hbar}\frac{\hat{l}^2}{2\mu r^2}\Delta t\right)\exp\left(-i\frac{\hat{H}_{xyZr}}{2\hbar}\Delta t\right) + \hat{O}(\Delta t^3)$$
(8.60)

où $\hat{H}_{xyZr} = \hat{H}_{0_R} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2}$. Le schéma de calcul associé à cette méthode est stable, dans le sens où l'erreur cumulée à chaque pas de temps reste bornée, et il conserve la norme du paquet d'ondes. L'erreur inhérente à cette méthode, issue de la non-commutativité des opérateurs d'énergie cinétique et d'énergie potentielle, est proportionnelle à Δt^3 (voir annexe B), et s'accumule à chaque pas de temps dans la phase et l'énergie du paquet d'ondes.

8.3.1.5 Relation de propagation

En découplant les opérateurs d'énergie cinétique et d'énergie potentielle, il est alors possible d'appliquer séparément chacun de ces opérateurs au paquet d'ondes. On peut ainsi tirer parti du fait qu'il existe pour chaque opérateur une représentation dans laquelle cet opérateur est diagonal et dont l'action sur le vecteur d'état associé au paquet d'ondes se résume alors à une simple multiplication. Posons $\mathbf{T} = \mathbf{F}_r \mathbf{F}_Z \mathbf{F}_y \mathbf{F}_x$, on peut en effet montrer que pour une base de produit direct, l'opérateur exp $\left(-i\frac{\mathbf{V}^{FBR}}{\hbar}\Delta t\right)$, où $\mathbf{V}^{FBR} = \mathbf{T}^{\dagger} \mathbf{L}_{\theta}^{\dagger} \mathbf{F}_{\phi}^{\dagger} \mathbf{V} \mathbf{F}_{\phi} \mathbf{L}_{\theta} \mathbf{T}$, est équivalent à (voir annexe B) :

$$\mathbf{T}^{\dagger}\mathbf{L}_{\theta}^{\dagger}\mathbf{F}_{\phi}^{\dagger}\exp\left(-i\frac{\mathbf{V}}{\hbar}\Delta t\right)\mathbf{F}_{\phi}\mathbf{L}_{\theta}\mathbf{T}$$
(8.61)

où $\mathbf{T}^{\dagger} \mathbf{L}_{\theta}^{\dagger} \mathbf{F}_{\phi}^{\dagger}$ et $\mathbf{F}_{\phi} \mathbf{L}_{\theta} \mathbf{T}$ agissent sur le vecteur d'état. Dans la FBR, l'action de l'opérateur d'évolution sur $|\psi^{FBR}(t)\rangle$, pour un pas de temps Δt , s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \left|\psi^{FBR}(t+\Delta t)\right\rangle &\approx \exp\left(-i\frac{\mathbf{H}_{xyZr}}{2\hbar}\Delta t\right)\mathbf{T}^{\dagger}\exp\left(-i\frac{1}{2\hbar}\frac{\mathbf{l}^{2}}{2\mu\mathbf{r}^{2}}\Delta t\right)\mathbf{L}_{\theta}^{\dagger} \\ &\times \exp\left(-i\frac{1}{2\hbar}\frac{1}{2\mu\mathbf{r}^{2}}\frac{\mathbf{j}_{Z}^{2}}{\mathbf{I}-\cos^{2}\theta}\Delta t\right)\mathbf{F}_{\phi}^{\dagger}\exp\left(-i\frac{\mathbf{V}}{\hbar}\Delta t\right)\mathbf{F}_{\phi} \\ &\times \exp\left(-i\frac{1}{2\hbar}\frac{1}{2\mu\mathbf{r}^{2}}\frac{\mathbf{j}_{Z}^{2}}{\mathbf{I}-\cos^{2}\theta}\Delta t\right)\mathbf{L}_{\theta} \\ &\times \exp\left(-i\frac{1}{2\hbar}\frac{\mathbf{l}^{2}}{2\mu\mathbf{r}^{2}}\Delta t\right)\mathbf{T}\exp\left(-i\frac{\mathbf{H}_{xyZr}}{2\hbar}\Delta t\right)\left|\psi^{FBR}(t)\right\rangle \end{aligned}$$
(8.62)

où \mathbf{l}^2 et \mathbf{j}_Z^2 sont toutes deux des matrices diagonales contenant respectivement les éléments $\hbar^2 l(l+1)$ et $\hbar^2 m_j^2$. Pour exprimer la fonction d'onde de la FBR vers la DVR, les transformations sont tout d'abord réalisées selon x, puis y, Z, r, θ , et enfin ϕ .

8.3.2 Base de produit non-direct

Dans cette base de produit non-direct, on a choisi de conserver l'opérateur \hat{j}^2 , sans le découpler en fonction de \hat{l}^2 et de \hat{j}_Z^2 . Le hamiltonien s'écrit alors :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}_{0_R} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu r^2} + \hat{V}(\overrightarrow{R}, \overrightarrow{r})$$
(8.63)

8.3.2.1 Transformée de Gauss-Legendre-Fourier non-unitaire en coordonnées sphériques

Pour évaluer la partie angulaire du laplacien en coordonnées sphériques, Corey et Lemoine [51, 100, 101] ont introduit une nouvelle transformation entre une base finie d'harmoniques sphériques et une grille angulaire bidimensionnelle pour les coordonnées polaires et azimutales. Ce modèle est basé sur la transformation de Gauss-Jacobi à une dimension dérivée par Light et Lill [35, 102] pour l'angle polaire, où la représentation DVR est isomorphe à la FBR. Corey et Lemoine ont défini une représentation DVR "généralisée" à deux dimensions, reliée à une représentation FBR par l'intermédiaire d'une transformée de Gauss-Legendre-Fourier L, où L[†] est la transformée inverse de Gauss-Legendre-Fourier [51, 100, 101]. Cette matrice de transformation multidimensionnelle peut être factorisée comme un produit non-direct de matrices unidimensionnelles couplées par m_j . Pour les coordonnées sphériques, la matrice de transformation L[†] s'écrit L[†] = $\mathbf{L}_{\theta}^{\dagger} \mathbf{F}_{\phi}^{\dagger}$, avec

$$L^{\dagger}_{jm_j,\gamma\beta} = L^{m_j\dagger}_{\theta_{j\gamma}} F^{\dagger}_{\phi_{m_j\beta}}$$
(8.64)

où $\mathbf{L}_{\theta}^{\dagger}$ et $\mathbf{F}_{\phi}^{\dagger}$ sont respectivement les transformées de Gauss-Legendre et de Fourier inverses. Les éléments matriciels de ces transformations s'écrivent :

$$L^{m_j\dagger}_{\theta_{j\gamma}} = \sqrt{\omega_{\gamma}}\Theta^{m_j}_j(\cos\theta_{\gamma}) \tag{8.65}$$

$$F^{\dagger}_{\phi_{m_j\beta}} = \sqrt{\omega_\beta} \Phi^*_{m_j}(\phi_\beta) \tag{8.66}$$

Soit j_{max} le plus grand état rotationnel pris en compte dans le calcul. Alors les points de la grille $\{\theta_{\gamma}\}$, qui sont les valeurs propres de l'opérateur coordonnée $\hat{\theta}$ pour $m_j = 0$, sont les zéros du polynôme de Legendre $P_{j_{max}+1}(\cos \theta)$, de degré $j_{max} + 1$. De cette manière, la grille angulaire en θ est invariante quel que soit m_j . Les poids $\{\omega_{\gamma}\}$ sont les poids de la quadrature de Gauss-Legendre d'ordre $m_j = 0$.

La transformation selon ϕ est une transformée de Fourier, dont les éléments matriciels sont définis par :

$$F_{\phi_{m_j\beta}}^{\dagger} = \sqrt{\omega_\beta} \Phi_{m_j}^*(\phi_\beta) = \sqrt{\Delta\phi} \frac{\exp\left(-im_j\phi_\beta\right)}{\sqrt{2\pi}} = \frac{\exp\left(-im_j\phi_\beta\right)}{\sqrt{N_\phi}} \tag{8.67}$$

où $L_{\phi} = 2\pi$. Les poids de quadrature sont identiques quel que soit β et sont égaux à $\Delta \phi = L_{\phi}/N_{\phi}$. Les points de quadrature sont régulièrement espacés, et la grille angulaire azimutale est définie par $\phi_{\beta} = \beta \Delta \phi$, où $\beta = \{0, ..., N_{\phi} - 1\}$.

La grille bidimensionnelle est un produit direct d'une grille unidimensionnelle en θ et d'une grille unidimensionnelle en ϕ . Pour une molécule hétéronucléaire, les nombres de points en θ et en ϕ sont reliés aux nombres quantiques maximum j_{max} et $m_{j_{max}}$ pris en compte dans le calcul par :

$$N_{\theta} = N_j = j_{max} + 1$$
 (8.68)

$$N_{\phi} = N_{m_j} = 2m_{j_{max}} + 1 = 2j_{max} + 1 \tag{8.69}$$

Le nombre total d'états rotationnels est donné par la relation :

$$N_{j,m_j} = \sum_{j=0}^{j_{max}} (2j+1) = (j_{max}+1)^2$$
(8.70)

$$= N_{\theta}^{2} = \frac{1}{2}N_{\theta}(N_{\phi} + 1)$$
(8.71)

On en déduit qu'il y a approximativement deux fois plus de points de grille de produit direct que dans la FBR de produit non-direct, $N_{\theta}N_{\phi} \approx 2N_{j,m_i}$.

Les matrices \mathbf{L}^{\dagger} et $\mathbf{L}_{\theta}^{\dagger}$ sont des matrices rectangulaires de dimension $N_{j,m_j} \times N_{\theta}N_{\phi}$. Elles connectent donc un espace de grille avec un espace spectral de dimension différente, et ne sont par conséquent pas unitaires. La matrice de transformation $\mathbf{L}_{\theta}^{\dagger}$ est composée de N_{ϕ} blocs distincts de dimension $N_{j,m_j} \times N_{\theta}$, chacun de ces blocs contenant au maximum $N_{j\geq m_j} \times N_{\theta}$ valeurs non-nulles. Le coût numérique de la transformation $\mathbf{L}_{\theta}^{\dagger}$ est donc proportionnel à N_{θ}^3 . La matrice de recouvrement $\mathbf{S}_{\theta} = \mathbf{L}_{\theta}^{\dagger}\mathbf{L}_{\theta}$, de dimension N_{j,m_j}^2 , est égale à la matrice identité par construction [100]. Cependant, la matrice de recouvrement $\boldsymbol{\Delta}_{\theta} = \mathbf{L}_{\theta}\mathbf{L}_{\theta}^{\dagger}$, de dimension $(N_{\theta}N_{\phi})^2$, n'est plus égale à la matrice identité, mais est diagonale par blocs matriciels $\boldsymbol{\Delta}_{\theta}^{m_j}$, chacun des N_{ϕ} blocs étant de dimension N_{θ}^2 [51, 103].

8.3.2.2 Fonctions de base de la représentation DVR généralisée

La représentation DVR généralisée (GDVR) à deux dimensions proposée ici n'est pas isomorphe d'une représentation FBR définie pour une base d'harmoniques sphériques. Contrairement à une représentation multidimensionnelle de produit direct, la transformation entre la FBR et la GDVR en coordonnées sphériques n'est pas unitaire. Les fonctions de base de la représentation GDVR bidimensionnelle forment une base de produit nondirect :

$$\Gamma_{\gamma\beta}(\theta,\phi) = \sum_{j} \sum_{m_j} L^{\dagger}_{jm_j,\gamma\beta} Y^{m_j}_j(\theta,\phi) = \sum_{j} \sum_{m_j} \sqrt{\omega_\gamma \omega_\beta} Y^{m_j*}_j(\theta_\gamma,\phi_\beta) Y^{m_j}_j(\theta,\phi) (8.72)$$
$$= \Gamma_{\beta}(\phi) \otimes \Gamma_{\gamma;m_j}(\theta)$$
(8.73)

où les fonctions propres de l'opérateur coordonnée azimutale sont définies par :

$$\Gamma_{\beta}(\phi) = \sum_{m_j = -j_{max}}^{j_{max}} F^{\dagger}_{\phi_{m_j\beta}} \Phi_{m_j}(\phi) = \sum_{m_j = -j_{max}}^{j_{max}} \sqrt{\omega_{\beta}} \frac{\exp\left(im_j(\phi - \phi_{\beta})\right)}{2\pi}$$
(8.74)

Cependant, contrairement à une DVR conventionnelle, puisque \mathbf{L}_{θ} n'est pas unitaire, alors les fonctions de base en θ ne sont pas des fonctions propres de l'opérateur coordonnée polaire, et ne forment pas une base orthogonale. Les fonctions propres de l'opérateur coordonnée polaire sont approximées par :

$$\Gamma_{\gamma;m_j}(\theta) = \sum_{j=|m_j|}^{j_{max}} L_{\theta_{j\gamma}}^{m_j\dagger} \Theta_j^{m_j}(\cos\theta) = \sum_{j=|m_j|}^{j_{max}} \sqrt{\omega_\gamma} \Theta_j^{m_j}(\cos\theta_\gamma) \Theta_j^{m_j}(\cos\theta)$$
(8.75)

8.3.2.3 Représentation primaire

Pour propager efficacement le paquet d'ondes, il est important d'exprimer la fonction d'onde initiale dans la représentation primaire adéquate. En particulier, on peut montrer que pour une base de produit non-direct, la FBR constitue la représentation primaire idéale afin de minimiser le coût numérique des diverses transformées [101]. Soit N_{j,m_j} le nombre total de fonctions de base rotationnelles, et $N_{xyZ} = N_x N_y N_Z$ le nombre total de points de grille en x, y, et Z. Pour une molécule hétéronucléaire, le nombre de points de grille $N_{\theta}N_{\phi}$ est environ deux fois supérieur au nombre de fonctions rotationnelles N_{j,m_j} . Lorsque la représentation primaire est la FBR en j, m_j , le coût numérique de l'opération $\mathbf{F}_Z \mathbf{F}_y \mathbf{F}_x$ varie comme $N_{j,m_j} N_{xyZ} \log(N_{xyZ})$, tandis qu'il est proportionnel à $N_{\theta}N_{\phi}N_{xyZ} \log(N_{xyZ})$ dans la GDVR en θ, ϕ . Il est donc clair que le coût numérique est minimisé lorsque la représentation primaire est la FBR.

Pour la même raison, il est important de conserver l'ordre des transformations $\mathbf{F}_{\phi} \mathbf{L}_{\theta} \mathbf{F}_{Z} \mathbf{F}_{y} \mathbf{F}_{x}$ pour faire passer la fonction d'onde de la FBR vers la GDVR. En effet, dans cet ordre, le coût numérique de l'opération $\mathbf{F}_{Z} \mathbf{F}_{y} \mathbf{F}_{x}$ varie comme $N_{j,m_{j}} N_{xyZ} \log(N_{xyZ})$. Dans le cas contraire, lorsque les transformées sont appliquées dans l'ordre $\mathbf{F}_{Z} \mathbf{F}_{y} \mathbf{F}_{x} \mathbf{F}_{\phi} \mathbf{L}_{\theta}$, le coût numérique de l'opération $\mathbf{F}_{Z} \mathbf{F}_{y} \mathbf{F}_{x}$ varie comme $N_{\theta} N_{\phi} N_{xyZ} \log(N_{xyZ})$.

8.3.2.4 L'opérateur d'évolution

Pour propager la fonction d'onde $\psi(\vec{R}, \vec{r}, t)$ sur un pas de temps Δt , on utilisera un propagateur à petit pas de temps SOP du second ordre :

$$\hat{U}(\Delta t) = \exp\left(-i\frac{\hat{H}_{xyZr}}{2\hbar}\Delta t\right) \exp\left(-i\frac{1}{2\hbar}\frac{\hat{j}^2}{2\mu r^2}\Delta t\right) \\
\times \exp\left(-i\frac{\hat{V}}{\hbar}\Delta t\right) \\
\times \exp\left(-i\frac{1}{2\hbar}\frac{\hat{j}^2}{2\mu r^2}\Delta t\right) \exp\left(-i\frac{\hat{H}_{xyZr}}{2\hbar}\Delta t\right) + \hat{O}(\Delta t^3)$$
(8.76)

8.3.2.5 Relation de propagation

Dans la FBR, la représentation matricielle du potentiel est définie par :

$$\mathbf{V}^{FBR} = \mathbf{F}_{r}^{\dagger} \mathbf{F}_{x}^{\dagger} \mathbf{F}_{y}^{\dagger} \mathbf{F}_{Z}^{\dagger} \mathbf{L}_{\theta}^{\dagger} \mathbf{F}_{\phi}^{\dagger} \mathbf{V} \mathbf{F}_{\phi} \mathbf{L}_{\theta} \mathbf{F}_{Z} \mathbf{F}_{y} \mathbf{F}_{x} \mathbf{F}_{r}$$
(8.77)

Par contre, dans la DVR généralisée, il n'existe plus une structure simple de la matrice du potentiel, soit :

$$\mathbf{V}^{GDVR} = \mathbf{F}_{\phi} \mathbf{L}_{\theta} \mathbf{F}_{Z} \mathbf{F}_{y} \mathbf{F}_{x} \mathbf{F}_{r} \mathbf{V}^{FBR} \mathbf{F}_{r}^{\dagger} \mathbf{F}_{x}^{\dagger} \mathbf{F}_{y}^{\dagger} \mathbf{F}_{Z}^{\dagger} \mathbf{L}_{\theta}^{\dagger} \mathbf{F}_{\phi}^{\dagger}$$
(8.78)

$$= \mathbf{F}_{\phi} \boldsymbol{\Delta}_{\theta} \mathbf{F}_{\phi}^{\dagger} \mathbf{V} \mathbf{F}_{\phi} \boldsymbol{\Delta}_{\theta} \mathbf{F}_{\phi}^{\dagger}$$

$$(8.79)$$

ce qui est une autre raison de choisir la FBR comme représentation primaire. Dans la FBR, l'action de l'opérateur d'évolution sur $|\psi^{FBR}(t)\rangle$, pour un pas de temps Δt , s'écrit :

$$\begin{aligned} \left|\psi^{FBR}(t+\Delta t)\right\rangle &\approx \exp\left(-i\frac{\mathbf{H}_{xyZr}}{2\hbar}\Delta t\right)\mathbf{F}_{r}^{\dagger}\exp\left(-i\frac{1}{2\hbar}\frac{\mathbf{j}^{2}}{2\mu\mathbf{r}^{2}}\Delta t\right) \\ &\times \mathbf{T}^{\dagger}\exp\left(-i\frac{\mathbf{V}}{\hbar}\Delta t\right)\mathbf{T} \\ &\times \exp\left(-i\frac{1}{2\hbar}\frac{\mathbf{j}^{2}}{2\mu\mathbf{r}^{2}}\Delta t\right)\mathbf{F}_{r}\exp\left(-i\frac{\mathbf{H}_{xyZr}}{2\hbar}\Delta t\right)\left|\psi^{FBR}(t)\right\rangle \end{aligned} \tag{8.80}$$

où $\mathbf{T} = \mathbf{F}_{\phi} \mathbf{L}_{\theta} \mathbf{F}_{Z} \mathbf{F}_{y} \mathbf{F}_{x}$, et où \mathbf{j}^{2} est une matrice diagonale contenant les éléments $\hbar^{2} j (j+1)$. Néanmoins, pour une base de produit non-direct, exp $\left(-i \frac{\mathbf{V}^{FBR}}{\hbar} \Delta t\right)$ n'est équivalent qu'au premier ordre à $\mathbf{F}_{r}^{\dagger} \mathbf{T}^{\dagger} \exp\left(-i \frac{\mathbf{V}}{\hbar} \Delta t\right) \mathbf{T} \mathbf{F}_{r}$. En effet, dans le cas d'une base de produit nondirect, la matrice de recouvrement $\boldsymbol{\Delta} = \mathbf{T} \mathbf{F}_{r} \mathbf{F}_{r}^{\dagger} \mathbf{T}^{\dagger} = \mathbf{F}_{\phi} \boldsymbol{\Delta}_{\theta} \mathbf{F}_{\phi}^{\dagger}$ n'est plus égale à la matrice identité dans la GDVR, et la relation B.15 de l'annexe B n'est plus vérifiée. Contrairement à l'expression du second ordre obtenue pour une base de produit direct, la relation de propagation exprimée ci-dessus est formellement du premier ordre.

Ici, pour exprimer la fonction d'onde de la FBR vers la GDVR, les transformations sont tout d'abord réalisées selon r, puis x, y, Z, θ , et enfin ϕ .

8.3.2.6 Coût numérique

Soit N_{j,m_j} le nombre total de fonctions de base rotationnelles, et $N_{xyZ} = N_x N_y N_Z$ le nombre total de points de grille en x, y, et Z. À chaque pas de temps, le calcul de l'action de l'opérateur d'évolution sur la fonction d'onde se résume donc à :

- Deux opérations de multiplication vecteur-vecteur pour évaluer l'action des deux demiopérateurs exp $\left(-i\frac{\mathbf{H}_{xyZr}}{2\hbar}\Delta t\right)$ diagonaux dans la FBR, soit $2N_{j,m_j}N_{xyZ}N_r$ multiplications; - Deux opérations de multiplication vecteur-vecteur pour évaluer l'action des deux demiopérateurs exp $\left(-i\frac{1}{2\hbar}\frac{\mathbf{j}^2}{2\mu\mathbf{r}^2}\Delta t\right)$ diagonaux dans la représentation mixte FBR-DVR en r, soit $2N_{j,m_j}N_{xyZ}N_r$ multiplications;

- Une opération de multiplication vecteur-vecteur pour évaluer l'action de l'opérateur d'évolution énergie potentielle exp $\left(-i\frac{\mathbf{V}}{\hbar}\Delta t\right)$, soit $N_{\theta}N_{\phi}N_{xyZ}N_r$ multiplications;

- Deux transformations de Fourier selon r d'une part, et deux transformations de Fourier multidimensionnelles selon x, y, et Z d'autre part, pour faire passer la fonction d'onde d'une représentation à une autre et vice versa. Grâce à l'utilisation de l'algorithme FFT, on obtient un coût numérique qui varie comme $2N_{j,m_i}N_{xyZ}N_r \log(N_{xyZ}N_r)$;

- Deux transformations de Gauss-Legendre-Fourier bidimensionnelles selon θ et ϕ afin de faire passer la fonction d'onde d'une représentation à une autre et vice versa, soit un coût numérique proportionnel à $2(N_{\theta}^3 + \alpha N_{\theta} N_{\phi} \log(N_{\phi})) N_{xyZ} N_r$.

À chaque pas de temps, le coût numérique global est donc proportionnel à :

$$C = 2N_{xyZ}N_r \left(N_{\theta}^3 + \alpha N_{\theta}N_{\phi}\log(N_{\phi}) + \beta N_{j,m_j}\log(N_{xyZ}N_r)\right)$$
(8.81)

8.3.3 Réduction du nombre de points de grille pour H_2 et D_2

Comme on l'a vu, pour une molécule hétéronucléaire, les nombres de points en θ et en ϕ sont reliés aux nombres quantiques maximum j_{max} et $m_{j_{max}}$ pris en compte dans le calcul

par : $N_{\theta} = N_j = j_{max} + 1$, et $N_{\phi} = N_{m_j} = 2m_{j_{max}} + 1 = 2j_{max} + 1$. Le nombre total d'états rotationnels est défini par $N_{j,m_j} = \sum_{j=0}^{j_{max}} (2j+1) = (j_{max}+1)^2 = N_{\theta}^2 = \frac{1}{2}N_{\theta}(N_{\phi}+1)$. Cependant, il est possible de tirer profit de la propriété de symétrie de permutation des deux atomes d'une molécule homonucléaire afin de réduire le nombre de fonctions rotationnelles N_{j,m_j} , et par conséquent, de réduire aussi le nombre de points de grille en θ . Pour une molécule homonucléaire, où j_{max} est impair, on a :

$$N_{\theta} = N_j = (j_{max} + 1)/2$$
 (8.82)

$$N_{\phi} = N_{m_{j}} = 2m_{j_{max}} + 1 = 2j_{max} + 1 \tag{8.83}$$

Le nombre total d'états rotationnels est alors défini par :

$$N_{j,m_j} = \sum_{k=0}^{(j_{max}-1)/2} (4k+3) \quad avec \quad k = (j-1)/2 \tag{8.84}$$

$$= \frac{1}{2}(j_{max}+1)(j_{max}+2) \tag{8.85}$$

$$= N_{\theta}(2N_{\theta}+1) = \frac{1}{2}N_{\theta}(N_{\phi}+3)$$
(8.86)

De même, pour une molécule homonucléaire, où j_{max} est pair, on a :

$$N_{\theta} = N_j = j_{max}/2 + 1$$
 (8.87)

$$N_{\phi} = N_{m_j} = 2m_{j_{max}} + 1 = 2j_{max} + 1 \tag{8.88}$$

Le nombre total d'états rotationnels est alors défini par :

$$N_{j,m_j} = \sum_{k=0}^{j_{max}/2} (4k+1) \quad avec \quad k = j/2$$
(8.89)

$$= \frac{1}{2}(j_{max}+1)(j_{max}+2) \tag{8.90}$$

$$= N_{\theta}(2N_{\theta} - 1) = \frac{1}{2}N_{\theta}(N_{\phi} + 1)$$
(8.91)

et si en plus on impose une limitation sur m_j , telle que $m_{j_{max}} < j_{max}$, alors :

$$N_{j,m_j} = \left(\frac{j_{max} - m_{j_{max}}}{2}\right) (2m_{j_{max}} + 1) + \sum_{k=0}^{m_{j_{max}}/2} (4k+1)$$
(8.92)

$$= \frac{1}{2} \left[(j_{max} - m_{j_{max}}) \left(2m_{j_{max}} + 1 \right) + (m_{j_{max}} + 1) \left(m_{j_{max}} + 2 \right) \right]$$
(8.93)

8.3.4 Choix d'une fonction d'onde initiale

En coordonnées sphériques, la fonction d'onde initiale s'écrit comme le produit direct d'ondes planes en x et y, par une fonction rovibrationnelle, et d'un paquet d'ondes représenté par une gaussienne en Z et en k_Z . Si l'on note $\overrightarrow{k_{i_0}} = (k_{x_i}, k_{y_i}, k_{Z_0})$ le vecteur d'onde incident initial moyen, la fonction d'onde à l'instant t = 0 s'écrit $\Psi(\overrightarrow{R}, \overrightarrow{r}, t = 0) = \frac{1}{r}\psi(\overrightarrow{R}, \overrightarrow{r}, t = 0)$, avec

$$\psi(\overrightarrow{R},\overrightarrow{r},t=0) = rY_j^{m_j}(\theta,\phi)h_{\nu j}(r)G(Z)P(x,y)$$
(8.94)

où les fonctions $h_{\nu j}(r)$ et $Y_j^{m_j}(\theta, \phi)$ décrivent respectivement l'état vibrationnel et rotationnel initial. L'onde plane en (x, y) s'écrit :

$$P(x,y) = \frac{\exp\left(ik_{x_i}x\right)}{\sqrt{a_x}} \frac{\exp\left(ik_{y_i}y\right)}{\sqrt{a_y}} = N_{pw} \exp\left(ik_{x_i}x\right) \exp\left(ik_{y_i}y\right)$$
(8.95)

et le paquet d'ondes gaussien G(Z) est défini de la même manière qu'en 4.4.1.2. Sous incidence normale, la fonction d'onde initiale se simplifie selon :

$$\psi(\overrightarrow{R},\overrightarrow{r},t=0) = rN_{pw}Y_j^{m_j}(\theta,\phi)h_{\nu j}(r)G(Z)$$
(8.96)

8.3.5 Analyse asymptotique

Afin d'obtenir les probabilités de réaction, plusieurs méthodes peuvent être envisagées. La première méthode consiste à calculer le flux à travers une surface placée juste après la dissociation, en $r = r_f$. Ce flux¹ peut être calculé comme une fonction de l'énergie totale pour un état initial (v, j, m_j) [58, 95, 104] :

$$\rho_{v,j,m_j}(Z,x,y,\theta,\phi;E) = \frac{2\pi M}{|k_Z|\,\mu} Im\left[\left(\Psi^*(\overrightarrow{R},\overrightarrow{r};E)\frac{\partial\Psi(\overrightarrow{R},\overrightarrow{r};E)}{\partial r}\right)\right]_{r=r_f}$$
(8.97)

où k_Z est le vecteur d'onde initial selon Z. Il s'exprime en fonction de l'énergie totale E, et de l'énergie interne $E_{v,j}$ de la molécule. Sous incidence normale, k_Z s'écrit :

$$\frac{\hbar^2 k_Z^2}{2M} = E_i = E - E_{v,j} \tag{8.98}$$

La relation du flux nécessite l'évaluation des transformées de Fourier temps-énergie de la fonction d'onde et de sa dérivée en r dans la représentation GDVR au point r_f :

$$\Psi(\overrightarrow{R},\overrightarrow{r};E) = \frac{1}{2\pi\hbar a'(E)} \int_0^\infty \Psi(\overrightarrow{R},\overrightarrow{r},t) \exp\left(i\frac{E}{\hbar}t\right) dt$$
(8.99)

$$\left(\frac{\partial\Psi(\overrightarrow{R},\overrightarrow{r};E)}{\partial r}\right)_{r=r_f} = \frac{1}{2\pi\hbar a'(E)} \int_0^\infty \left(\frac{\partial\Psi(\overrightarrow{R},\overrightarrow{r},t)}{\partial r}\right)_{r=r_f} \exp\left(i\frac{E}{\hbar}t\right) dt \qquad (8.100)$$

¹*Remarque* : Cette relation est équivalente à la relation de flux exposée dans le paragraphe 4.6.2. Il suffit simplement de remplacer $\frac{2\pi M}{|k_Z|_{\mu}}$ par $\frac{2\pi \hbar^2}{\mu}$ dans l'expression de $\rho_{v,j,m_j}(Z, x, y, \theta, \phi; E)$, et de remplacer a'(E) par a(E) dans les équations 8.99 et 8.100. Le produit $\frac{2\pi M}{|k_Z|_{\mu}} \frac{1}{|a'(E)|^2}$ est en effet égal à $\frac{2\pi \hbar^2}{\mu} \frac{1}{|a(E)|^2}$.

où $a'(E) = \sqrt{\frac{M}{\hbar^2 |k_Z|}} a(E)$, et où a(E) est la fonction déjà définie dans le paragraphe 4.6.1, ce qui nous donne $a'(E) = \frac{M}{\hbar^2 |k_Z|} G(k_Z)$. Au cours de la propagation du paquet d'ondes, les intégrales 8.99 et 8.100 sont discrétisées selon Δt , et sont ainsi progressivement évaluées à chaque pas de temps.

La probabilité de réaction $R_{v,j,m_j}(E)$ en fonction de l'énergie totale E est obtenue par intégration du flux sur l'ensemble des coordonnées x, y, Z, θ , et ϕ :

$$R_{v,j,m_j}(E) = \int_0^{a_x} \int_0^{a_y} \int_0^{L_Z} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \rho_{v,j,m_j}(Z, x, y, \theta, \phi; E) dx dy dZ \sin \theta d\theta d\phi \qquad (8.101)$$

La probabilité de dissociation en fonction de l'énergie de collision E_i est ensuite obtenue en exprimant l'énergie totale E en fonction de E_i et de l'énergie interne $E_{v,j}$ de la molécule. On peut aussi définir la densité de probabilité de réaction $\Re_{v,j,m_j}(x, y; E)$ pour l'état initial (v, j, m_j) . Celle-ci est obtenue en intégrant le flux, $\rho_{v,j,m_j}(Z, x, y, \theta, \phi; E)$, selon Z, θ , et ϕ :

$$\Re_{v,j,m_j}(x,y;E) = \int_0^{L_Z} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \rho_{v,j,m_j}(Z,x,y,\theta,\phi;E) dZ \sin\theta d\theta d\phi$$
(8.102)

La fonction $\Re_{v,j,m_j}(x,y;E)$ peut ensuite être intégrée sur une portion prédéfinie de la surface élémentaire, afin d'obtenir les probabilités de dissociation spécifiques au site réactionnel étudié. Cette approche a notamment été employée par McCormack *et al.* [95] et Somers *et al.* [104], afin d'obtenir les probabilités de dissociation en fonction du site d'impact pour H_2 + Cu(100). Néanmoins, cette méthode ne permet pas d'obtenir les probabilités de diffusion inélastique dans les états finals (v', j', m'_i, m, n) .

Pour obtenir les probabilités de diffusion inélastique, la fonction d'onde peut être analysée en utilisant un formalisme développé par Balint-Kurti *et al.* [105, 106], où les probabilités de diffusion d'état à état $P(E_i; v, j, m_j \to v', j', m'_j, m, n)$ sont obtenues sur tout le domaine d'énergie contenu dans le paquet d'ondes initial. Cette fois-ci, dans cette seconde méthode, l'amplitude de diffusion est calculée en un point d'analyse situé en $Z = Z_{\infty}$, où l'interaction entre la molécule et la surface est négligeable :

$$S_{l \leftarrow k}(E) = \frac{i}{a(E)} \sqrt{\frac{k_{Z_l}}{2\pi M}} e^{-ik_{Z_l} Z_{\infty}} \int_0^\infty \Psi_l(Z_{\infty}, t) \exp\left(i\frac{E}{\hbar}t\right) dt$$
(8.103)

 $(k \text{ et } l \text{ sont les indices collectifs des états initial et final), d'où l'on tire les probabilités de transition <math>P(E; k \to l) = |S_{l \leftarrow k}(E)|^2$. Par analogie avec le pas de la grille des vecteurs d'onde, $\Delta k = 2\pi/L$, le pas entre chaque énergie d'analyse est donné par la relation :

$$\Delta E = \frac{\pi\hbar}{T} = \frac{h}{2T} \tag{8.104}$$

où T est le temps de propagation total. Les probabilités de transition en fonction de l'énergie de collision E_i sont ensuite obtenues en exprimant l'énergie totale E en fonction de E_i et de l'énergie interne $E_{v,j}$ de la molécule.

Cette approche est similaire à la méthode déjà détaillée dans la première partie (voir paragraphe 4.6.1). La probabilité de dissociation en fonction de l'énergie de collision E_i , pour l'état initial (v, j, m_j) , est ensuite obtenue en sommant les probabilités de diffusion sur l'ensemble des états finals, puis en retranchant cette somme à 1 :

$$R_{v,j,m_j}(E_i) = 1 - \sum_{v'} \sum_{j'} \sum_{m'_j} \sum_{m} \sum_{n} P(E_i; v, j, m_j \to v', j', m'_j, m, n)$$
(8.105)

Afin d'éviter les réflexions et transmissions du paquet d'ondes en bordure de grille, des potentiels optiques sont placés en Z et en r dans les régions asymptotiques. La fonction d'onde est ainsi progressivement absorbée après avoir été analysée (voir paragraphe 4.5.2 pour plus d'informations).

8.4 Les potentiels d'interaction H_2 + Cu(111) et D_2 + Cu(111)

Les deux surfaces d'énergie potentielle (PES) employées dans cette étude sont basées sur une forme LEPS (London-Eyring-Polanyi-Sato) [107–109], adaptée aux réactions molécule-surface par Sato [110] et par McCreery et Wolken [111]. La première surface d'énergie potentielle provient des travaux de Dai et Zhang [93], celle-ci sera appelée "DZ PES". La seconde surface est basée sur les travaux de recombinaison moléculaire Eley-Rideal de Persson *et al.* [70], elle sera par conséquent dénommée "ER PES". Toutefois, cette dernière surface d'énergie potentielle n'a pas tout à fait la forme d'une LEPS standard, du fait d'une modification qui donne une meilleure représentation des interactions attractives. Ces potentiels d'interaction s'écrivent sous la forme :

$$V_{6D} = U_1 + U_2 + U_3 - \sqrt{Q_1^2 + (Q_2 + Q_3)^2 - Q_1(Q_2 + Q_3)}$$
(8.106)

où

$$U_i(q_i) = \frac{D_i}{4(1+\Delta_i)} \left[(3+\Delta_i) \exp\left(-2\alpha_i(q_i-q_{i0})\right) - (2+6\Delta_i)f_i(q_i) \exp\left(-\alpha_i(q_i-q_{i0})\right) \right]$$
(8.107)

$$Q_i(q_i) = \frac{D_i}{4(1+\Delta_i)} \left[(1+3\Delta_i) \exp\left(-2\alpha_i(q_i-q_{i0})\right) - (6+2\Delta_i)f_i(q_i) \exp\left(-\alpha_i(q_i-q_{i0})\right) \right]$$
(8.108)

La fonction $f_i(q_i)$ est l'une des modifications apportée par Persson *et al.* à la forme LEPS standard. Cette fonction sera détaillée un peu plus loin (elle est bien entendu égale à 1 pour la surface de Dai et Zhang). Dans les équations ci-dessus, U_1 et Q_1 décrivent l'interaction moléculaire H - H, tandis que $U_2(U_3)$ et $Q_2(Q_3)$ décrivent les interactions atome-surface. Le paramètre q_1 est égal à la distance inter-moléculaire r, et q_2 et q_3 sont égaux aux distances atome-surface z_2 et z_3 . Les deux paramètres Δ_1 et $\Delta_2(\Delta_3)$ sont appelés "paramètres de Sato", et peuvent être ajustés de façon à contrôler les hauteurs et les positions des barrières de potentiel en différents sites de la surface.

La symétrie de la surface Cu(111) est prise en compte en choisissant les paramètres $\alpha_2(\alpha_3)$, $q_{20}(q_{30})$, et $D_2(D_3)$ comme étant des fonctions périodiques sur les coordonnées non-orthogonales x et y des atomes d'hydrogène. Ces fonctions seront décrites en détail par la suite, pour chacune des surfaces d'énergie potentielle.

8.4.1 Potentiel d'interaction de Dai et Zhang

La première surface d'énergie potentielle étudiée est issue des travaux de Dai et Zhang [93] (DZ PES). Leur PES de forme London-Eyring-Polanyi-Sato est basée sur des calculs de fonctionnelle de densité [112]. Ces calculs DFT font appels à deux ingrédients importants, l'approximation du gradient généralisé (GGA) [113], et l'utilisation d'un modèle périodique, bidimensionnel (représentation en dalle), ou tridimensionnel, permettant de décrire le système adsorbat-substrat [112]. Le but de ces calculs DFT est de décrire la chimisorption dissociative de H_2 sur Cu(111). Pour prendre en compte l'ondulation de la surface, Dai et Zhang ont fait en sorte que les paramètres atome-surface du potentiel dépendent du site réactionnel. Les paramètres de Morse $\alpha_2(\alpha_3)$, $q_{20}(q_{30})$, et $D_2(D_3)$ sont donc des fonctions périodiques des coordonnées (x_i, y_i) des atomes d'hydrogène, où i = 2ou 3. Soit $P(x_i, y_i)$ l'un de ces paramètres, une simple fonction trigonométrique en x et yest utilisée afin de représenter approximativement $P(x_i, y_i)$:

$$P(x_i, y_i) = c_0 + c_1 \left[\cos\left(\frac{2\pi x_i}{a}\right) + \cos\left(\frac{2\pi y_i}{a}\right) + \cos\left(\frac{2\pi (x_i + y_i)}{a}\right) \right] + c_2 \left[\cos\left(\frac{4\pi x_i}{a}\right) + \cos\left(\frac{4\pi y_i}{a}\right) + \cos\left(\frac{4\pi (x_i + y_i)}{a}\right) \right]$$
(8.109)

où $a = a_x = a_y = 4.84$ bohr est la plus petite distance entre deux atomes de la face (111) du cuivre. Les trois paramètres inconnus c_0 , c_1 et c_2 sont fixés en assignant les valeurs des fonctions paramètres $P(x_i, y_i)$ en trois sites particuliers : top, bridge, et center. Plusieurs valeurs des paramètres α_i , q_{i0} , et D_i sont disponibles dans le tableau I de la référence [93], en page 6284.

Les deux paramètres de Sato Δ_1 et $\Delta_2(\Delta_3)$ sont ajustés afin de reproduire au mieux la hauteur de la barrière de potentiel (0.72 eV pour la PES-LEPS contre 0.73 eV dans le calcul DFT non-convergé [112]), ainsi que sa position (r = 1.1 Å, Z = 1.2 Å), pour la géométrie de dissociation "bridge-to-center", pour laquelle Hammer *et al.* [112] ont trouvé la barrière de réaction la plus basse. Un des défauts connus de cette surface d'énergie potentielle, est que la barrière minimum que la molécule doit franchir pour se dissocier est trop haute. Bien que 0.73 eV soit le résultat obtenu par le calcul DFT non-convergé sur lequel la surface d'énergie potentielle est construite, les tests de convergence indiquent que la barrière DFT-GGA devrait être réduite d'environ 0.2 eV [112]. Les isocontours de cette surface d'énergie potentielle sont représentés sur la figure 8.4, pour les chemins de dissociation "top-to-bridge" (x = 0, y = a) et "bridge-to-center" (x = 0, y = a/2). Dans tous les cas, H_2 est parallèle à la surface ($\theta = 90^{\circ}, \phi = 120^{\circ}$).

8.4.2 Potentiel d'interaction de Persson *et al.*

La deuxième surface d'énergie potentielle est due à Persson *et al.* [70] (ER PES). L'approche DFT employée (approximation du gradient généralisé (GGA) [113], et l'utilisation d'un modèle périodique) est la même que celle utilisée par Hammer *et al.* [112], mais les détails des calculs DFT sont différents. Persson *et al.* ont introduit la fonction $f_i(q_i)$ dans le modèle LEPS (équations 8.107 et 8.108) afin d'améliorer la description de la surface d'énergie potentielle pour les fragments. Cette fonction s'écrit :

$$f_i(q_i) = \exp\left(-\frac{\widetilde{\alpha}_i(q_i - q_{i0})}{1 + \exp\left[-\beta_i \alpha_i(q_i - q_{ia})\right]}\right)$$
(8.110)

où α_i , β_i , et q_{ia} , sont des nouveaux paramètres introduits par Persson *et al.*, où $q_{ia} = q_{i2} = q_{i3}$, avec a = 2 ou 3. Les valeurs affectées à ces paramètres sont disponibles dans le tableau II de la référence [70], page 2245.

La surface d'énergie potentielle LEPS se réduit donc à un potentiel de Morse modifié pour H_2 lorsque les deux atomes H sont très éloignés de la surface, et à des potentiels de Morse modifiés pour les atomes d'hydrogène interagissant avec la surface lorsque les distances H-H sont très grandes. Ces potentiels de Morse modifiés donnent une meilleure représentation des branches attractives pour ces interactions. La forme générique de ce potentiel de Morse modifié est donnée par :

$$V_i(q_i) = D_i \left(\exp\left[-2\alpha_i(q_i - q_{i0})\right] - 2f_i(q_i) \exp\left[-\alpha_i(q_i - q_{i0})\right] \right)$$
(8.111)

La modification conduit à une décroissance plus rapide de l'interaction molécule-surface, pour de grandes distances de séparation molécule-surface. Pour prendre en compte l'ondulation de surface, Persson *et al.* ont aussi introduit dans les paramètres décrivant l'interaction atome-surface une dépendance vis-à-vis du site réactionnel. Celle-ci est basée sur une étude DFT dépendante du site réactionnel pour l'interaction atome-surface. Les paramètres du potentiel $V_i(q_i)$, où i = 2 ou 3, sont donc pris comme des fonctions périodiques, et se développent sous forme de séries de Fourier. Par exemple, pour le paramètre D_i du potentiel d'interaction atome-surface, le développement en série de Fourier est donné par :

$$D_i(x_i, y_i) = \sum_k d_k h_k(x_i, y_i)$$
(8.112)

où (x_i, y_i) sont les coordonnées des atomes d'hydrogène, où i = 2 ou 3. Pour tous les paramètres du potentiel d'interaction atome-surface, Persson *et al.* n'ont gardé que les quatre premiers termes de ce développement. Ceux-ci sont donnés par :

$$h_0(x_i, y_i) = 1 (8.113)$$

$$h_1(x_i, y_i) = \cos(2G_0 y_i) + 2\cos(G_1 x_i)\cos(G_0 y_i)$$
(8.114)

$$h_2(x_i, y_i) = \cos(2G_1 x_i) + 2\cos(G_1 x_i)\cos(3G_0 y_i)$$
(8.115)

$$h_3(x_i, y_i) = \cos(4G_0 y_i) + 2\cos(2G_1 x_i)\cos(2G_0 y_i)$$
(8.116)

où $G_0 = 2\pi/(\sqrt{3}a)$, $G_1 = 2\pi/a$, et où *a* est la plus petite distance qui sépare deux atomes de cuivre de la surface. Ces quatre termes correspondent à 19 termes dans les séries de Fourier originales. Les deux paramètres de Sato, Δ_1 et $\Delta_2(\Delta_3)$, sont obtenus par un fit global sur plusieurs sections bidimensionnelles de la surface d'énergie potentielle, construites sur des sites réactionnels différents. Ils sont disponibles dans le tableau III de la référence [70], page 2245.

Pour la géométrie de dissociation "bridge-to-center", cette surface d'énergie potentielle conduit à une meilleure valeur de la hauteur de la barrière de réaction (0.54 eV). Cependant, cette barrière est localisée à une distance H - H (r = 1.0 Å) légèrement trop faible (d'après la référence [112], elle devrait être de 1.1 Å). Les isocontours de cette surface d'énergie potentielle sont représentés sur la figure 8.4, pour les chemins de dissociation "top-to-bridge" (x = 0, y = a) et "bridge-to-center" (x = 0, y = a/2). Dans tous les cas, H_2 est parallèle à la surface ($\theta = 90^\circ, \phi = 120^\circ$).

8.4.3 Conclusion

Comme nous l'avons vu précédemment, la barrière de réaction (0.72 eV) pour la géométrie de dissociation "bridge-to-center", pour le potentiel de Dai et Zhang, est probablement trop élevée d'environ 0.2 eV. De plus, cette surface d'énergie potentielle surestime probablement l'ondulation associée à la hauteur de la barrière. En effet, la hauteur minimum de la barrière de potentiel pour le chemin de dissociation "top-to-bridge" est de 1.09 eV, ce qui excède de 0.37 eV la hauteur de la barrière de réaction "bridge-to-center", à comparer avec 0.25 eV dans les calculs DFT [112] sur lesquels la surface d'énergie potentielle est basée.

Pour la surface Eley-Rideal, la hauteur de la barrière pour la géométrie de dissociation "bridge-to-center" (0.54 eV), est en assez bon accord avec les calculs DFT convergés [112]. Néanmoins, cette surface surestime encore plus l'ondulation associée à la hauteur de la barrière. En effet, la hauteur minimum de la barrière de potentiel pour le chemin de dissociation "top-to-bridge" est de 1.12 eV, ce qui excède de 0.58 eV la hauteur de la barrière de réaction "bridge-to-center", à comparer avec 0.25 eV dans les calculs DFT [112].



FIG. 8.4 – Plusieurs coupes 2D (Z, r) sont représentées pour les surfaces d'énergie potentielle de Dai et Zhang [93] (DZ PES) et de Persson *et al.* [70] (ER PES), pour les chemins de dissociation "top-to-bridge" et "bridge-to-center". Dans tous les cas, la molécule H_2 est parallèle à la surface ($\theta = 90^\circ$, $\phi = 120^\circ$). L'énergie est relative au minimum du potentiel de H_2 en phase gazeuse, et les isocontours sont tracés pour des intervalles réguliers de 100 meV.

Chapitre 9

Simulations quantiques des collisions réactives, résultats et interprétations

Sommaire

9.1	Paramètres de convergence
9.2	Résultats
9.3	Conclusion

Le dernier chapitre de cette thèse est consacré à l'étude des collisions réactives H_2 + Cu(111) et D_2 + Cu(111) sous incidence normale. Les calculs ont été réalisés à l'aide d'un programme de paquet d'ondes quantique à six dimensions, écrit par Pijper *et al.* [73, 91]. Pour propager la fonction d'onde, les multiples transformations entre la FBR de produit non-direct et la DVR sont assurées par un algorithme développé par Corey et Lemoine [51, 100] (voir chapitre 8). Les calculs sont effectués dans le cadre de l'approximation de la surface rigide.

9.1 Paramètres de convergence

Les paramètres de grille en x, y, et Z, sont déterminés selon le raisonnement exposé au chapitre 6, à quelques différences près. Du point de vue de H_2 ou D_2 , l'ondulation de la surface ne peut plus être négligée, et les longueurs des grilles doivent respecter les dimensions de la maille élémentaire. Il faut également tenir compte de l'angle au sommet de la maille pour construire la grille des vecteurs d'onde selon x (ou y).

La grille selon la coordonnée de dissociation, r, est prise suffisamment large pour que la molécule puisse complètement se dissocier. La longueur de la grille est fixée à 8.5 bohr, et commence à partir de 0.5 bohr.

La molécule H_2 (ou D_2) étant homonucléaire, il existe une propriété d'invariance par permutation des atomes d'hydrogène ou de deutérium. On peut exploiter assez facilement la propriété d'invariance par permutation des atomes H (ou D), en développant convenablement la fonction d'onde sur une base dont les fonctions propres du hamiltonien rotationnel de la molécule H_2 (ou D_2) sont les harmoniques sphériques $Y_j^{m_j}(\theta, \phi)$. Lorsque la molécule est dans un état rotationnel initial avec j pair, on exprime la fonction d'onde sur une base ne contenant que les termes $Y_j^{m_j}(\theta, \phi)$ où j est pair. De même, lorsque l'état initial j est impair, la fonction d'onde est développée sur une base d'harmoniques sphériques où j est impair. On peut ainsi réduire par un facteur deux le nombre de fonctions rotationnelles. Ici, la molécule H_2 (ou D_2) est dans l'état initial j = 0, et les états finals j possibles ne sont par conséquent que des états pairs. Il n'y a pas de règle de convergence précise sur le nombre de fonctions de base rotationnelles. Leur nombre est progressivement augmenté jusqu'à ce que le calcul converge. Les grilles angulaires sont définies de 0 à π pour l'angle polaire, et de 0 à 2π pour l'angle azimutal. Les nombres de points de grille en θ et en ϕ sont respectivement liés à j_{max} et $m_{j_{max}}$ par $N_{\theta} = N_j = j_{max}/2 + 1$ et $N_{\phi} = N_{m_j} = 2m_{j_{max}} + 1$.

Le paramètre du paquet d'ondes gaussien, α , est déterminé de la manière suivante. Soit $E_{i_{min}}$ et $E_{i_{max}}$ les limites du domaine d'énergie d'incidence, où $k_{Z_{min}} = \sqrt{2ME_{i_{min}}}/\hbar$ et $k_{Z_{max}} = \sqrt{2ME_{i_{max}}}/\hbar$ sont les vecteurs d'onde associés. Pour des raisons pratiques, la demi-largeur σ (ou écart type), est définie de telle sorte que :

$$\frac{|G(k_{Z_{min}})|^2}{|G(k_{Z_0})|^2} = \frac{|G(k_{Z_{max}})|^2}{|G(k_{Z_0})|^2} = e^{-2} \approx 0.135$$
(9.1)

c'est-à-dire pour $k_{Z_{min}} = k_{Z_0} - 1/\sigma$ et $k_{Z_{max}} = k_{Z_0} + 1/\sigma$, où $k_{Z_0} = \sqrt{2ME_0}/\hbar$. On en déduit donc :

$$\sigma = \frac{2}{k_{Z_{max}} - k_{Z_{min}}} = \frac{2\hbar}{\sqrt{2ME_{i_{max}}} - \sqrt{2ME_{i_{min}}}}$$
(9.2)

d'où :

$$\alpha = \frac{1}{4\sigma^2} = \frac{M\left(\sqrt{E_{i_{max}}} - \sqrt{E_{i_{min}}}\right)^2}{8\hbar^2} \tag{9.3}$$

Les différents paramètres de convergence pour les collisions réactives de H_2 et D_2 sur Cu(111), sont reportés dans les tableaux 9.1 et 9.2.

Remarque 1 : Le substrat étant considéré comme infiniment lourd par rapport à H_2 , on peut assimiler la masse réduite de H_2 -substrat avec la masse de H_2 , fixée à 2.0156 u.m.a. (ou bien 4.0282 u.m.a. pour D_2). Les constantes rotationnelles sont quant à elles fixées à $b_0 = 59.3040 \, cm^{-1}$ pour H_2 , et $b_0 = 28.8282 \, cm^{-1}$ pour D_2 .

Remarque 2 : Une unité atomique de temps (u.a.t.) = 0.0241888 femto-secondes. On peut remarquer que pour la dissociation de H_2 sur des surfaces métalliques, le pas de temps est beaucoup plus petit que dans le cas de la diffusion de l'hélium (basses énergies, de l'ordre de la cinquantaine de meV). Cette propriété découle en effet de la relation de Heisenberg, où Δt est inversement proportionnel à E_{max} , et où E_{max} est la plus grande énergie pour laquelle on souhaite obtenir les probabilités de dissociation.

Remarque 3 : Le nombre total de fonctions de base est défini par $N_{tot} = N_{j,m_j} N_Z N_r N_x N_y$. La taille de la mémoire nécessaire, en Giga-octets, est liée au nombre de fonctions de base par la relation $N_{Go} = \frac{24}{1024^3} N_{tot}$. Cette quantité de mémoire permet de stocker à la fois le paquet d'ondes complexe et le potentiel réel, en double précision.

Paramètre	Description	DZ H_2	ER H_2	ER D_2
v	État quantique vibrationnel initial	0	0	0
j	État quantique rotationnel initial	0	0	0
Z_0	Position du paquet d'ondes initial en $Z(a_0)$	17.4	10.0	10.0
α	Paramètre du paquet d'ondes gaussien (a_0^{-2})	3.165734	3.165734	3.165734
E_0	Énergie au centre de la gaussienne (eV)	0.653109	0.653109	0.653109
$E_{i_{min}}, E_{i_{max}}$	Domaine d'énergie d'incidence (eV)	0.35, 1.05	0.35, 1.05	0.35, 1.05
Z_{min}	Valeur de départ de la grille en $Z(a_0)$	0.0	0.0	0.0
ΔZ	Espacement de la grille en $Z(a_0)$	0.15	0.15	0.106
N_Z	Nombre de points de la grille en Z	128	90	128
r_{min}	Valeur de départ de la grille en $r(a_0)$	0.5	0.5	0.5
Δr	Espacement de la grille en $r(a_0)$	0.20	0.25	0.177
N_r	Nombre de points de la grille en r	40	32	48
$N_x (N_y)$	Nombre de points de la grille en $x(y)$	12	16	24
a	Paramètre de maille (a_0)	4.84	4.757	4.757
v_{max}	Valeur maximale de v	2	2	3
j_{max}	Valeur maximale de j	28	28	40
$m_{j_{max}}$	Valeur maximale de m_j	28	28	28
N_{j,m_j}	Nombre de fonctions de base rotationnelles	435	435	777
N_{tot}	Taille de la base de diffusion (en millions)	321	321	2750
N _{Go}	Taille de la mémoire (en Giga-octets)	7.17	7.17	61.47
Δt	Pas de temps (en $u.a.t.$)	10	10	10
Т	Temps de propagation total (en $u.a.t.$)	25000	15000	20160

TAB. 9.1 – Paramètres de convergence utilisés dans la méthode des paquets d'ondes quantiques à six dimensions, pour H_2 et D_2 . Ces paramètres sont donnés pour les deux surfaces d'énergie potentielle étudiées.
Paramètre	Description	DZ H_2	ER H_2	DZ D_2
v	État quantique vibrationnel initial	1	1	0
j	État quantique rotationnel initial	0	0	0
Z_0	Position du paquet d'ondes initial en $Z(a_0)$	17.4	10.0	17.384
α	Paramètre du paquet d'ondes gaussien (a_0^{-2})	2.960478	2.261239	3.114407
E_0	Énergie au centre de la gaussienne (eV)	0.431149	0.466506	0.676917
$E_{i_{min}}, E_{i_{max}}$	Domaine d'énergie d'incidence (eV)	0.20, 0.75	0.25, 0.75	0.45,0.95
Z_{min}	Valeur de départ de la grille en $Z(a_0)$	0.0	0.0	0.0
ΔZ	Espacement de la grille en $Z(a_0)$	0.15	0.15	0.106
N_Z	Nombre de points de la grille en Z	128	90	180
r_{min}	Valeur de départ de la grille en $r(a_0)$	0.5	0.5	0.5
Δr	Espacement de la grille en $r(a_0)$	0.20	0.20	0.141
N_r	Nombre de points de la grille en r	40	40	64
$N_x (N_y)$	Nombre de points de la grille en $x(y)$	16	16	18
a	Paramètre de maille (a_0)	4.84	4.757	4.84
v_{max}	Valeur maximale de v	2	2	3
j_{max}	Valeur maximale de j	28	32	40
$m_{j_{max}}$	Valeur maximale de m_j	28	32	40
N_{j,m_j}	Nombre de fonctions de base rotationnelles	435	561	861
N_{tot}	Taille de la base de diffusion (en millions)	570	517	3214
N_{Go}	Taille de la mémoire (en Giga-octets)	12.75	11.56	71.83
Δt	Pas de temps (en $u.a.t.$)	5	5	15
T	Temps de propagation total (en $u.a.t.$)	25000	15000	30000

TAB. 9.2 – Paramètres de convergence utilisés dans la méthode des paquets d'ondes quantiques à six dimensions, pour H_2 et D_2 . Ces paramètres sont donnés pour les deux surfaces d'énergie potentielle étudiées.

9.2 Résultats

L'ensemble des résultats obtenus dans cette étude a fait l'objet d'un article qui sera soumis à la revue : Journal of Chemical Physics [114]. Dans cet article, la validité des deux surfaces d'énergie potentielle [70, 93] exposées dans le chapitre 8 a été testée. Ces surfaces sont basées sur une forme LEPS (London-Eyring-Polanyi-Sato) interpolant des résultats de calculs de fonctionnelle de la densité. Les calculs de l'adsorption dissociative et de l'excitation ou la désexcitation rovibrationnelle des molécules diffusées, sont analysés et comparés avec les expériences, en fonction du modèle d'interaction, de l'état vibrationnel initial de la molécule et de son espèce isotopique. Les surfaces de potentiel testées mènent à des résultats bien différents, par exemple en ce qui concerne les seuils de dissociation en fonction de l'énergie d'incidence, ou pour l'efficacité de la conversion d'énergie vibrationnelle en énergie translationnelle afin de surmonter la barrière à la dissociation. Aucune n'est satisfaisante pour reproduire l'ensemble des distributions expérimentales. Cependant, les deux surfaces de potentiel sont en bon accord pour donner des courbes de dissociation pour D_2 et H_2 , initialement dans leur état fondamental, séparées d'environ 0.07 eV en fonction de l'énergie d'incidence. Ce résultat semble très raisonnable physiquement, puisque le décalage de 0.07 eV correspond aussi à la différence des énergies de point zéro de D_2 et H_2 . Ce point confirme une grande incertitude dans l'extraction de certains des paramètres utilisés pour interpoler les mesures expérimentales, du fait que le décalage expérimental est de 0.11 ou 0.15 eV selon les jeux de paramètres. Les résultats principaux de cet article sont présentés dans la discussion qui suit cette section.

D'après les divers résultats obtenus, il est clair que les deux surfaces d'énergie potentielle génèrent des probabilités de dissociation qui sont trop élevées pour les grandes énergies de collision. Ces défaillances sont dues aux manques de compétitions avec l'excitation et/ou la désexcitation vibrationnelle, qui sont trop faibles. Rettner et al. [80-82] ont attribué l'excitation vibrationnelle relativement importante qu'ils ont observée, à un mécanisme où la molécule est étirée lorsque la barrière est atteinte, si bien que H_2 peut émerger dans un état vibrationnel excité après réflexion par la barrière. Aucune dépendance vis-à-vis de la température de surface n'a pu être observée pour des températures comprises entre $T_s = 250$ K et $T_s = 700$ K [82]. Des calculs effectués ultérieurement par Darling et Holloway [115, 116] ont montré qu'il était possible d'obtenir une excitation vibrationnelle efficace dans un mécanisme électronique adiabatique, si la surface d'énergie potentielle présente un chemin de réaction possédant une forte courbure devant une barrière à la dissociation tardive. Ultérieurement, des calculs de dynamique quantique pour le système analogue H_2 + Cu(100), où les surfaces d'énergie potentielle sont issues d'interpolations précises de calculs DFT/GGA, ont confirmé la possibilité d'une excitation vibrationnelle efficace [117–119]. Celle-ci est due aux collisions avec un site d'impact situé au-dessus d'un atome de cuivre ("top site"). Pour $H_2 + Cu(100)$, le chemin de réaction propre à ce site d'impact possède toutes les caractéristiques nécessaires pour générer une excitation vibrationnelle efficace (grande courbure devant une barrière de potentiel tardive).

En vertu des propriétés observées pour H_2 + Cu(100), on peut donc supposer que le chemin de réaction pour la dissociation de H_2 au niveau d'un site d'impact situé audessus d'un atome de la face (111) du cuivre, doit présenter les mêmes caractéristiques que pour la face (100) (grande courbure devant une barrière de potentiel tardive) [118].

Cette propriété s'avère nécessaire pour que l'excitation vibrationnelle calculée soit aussi efficace que celle observée dans les expériences. Il est clair que les deux surfaces d'énergie potentielle étudiées ici ne représentent pas correctement ces caractéristiques. On peut supposer que ceci est dû aux limitations inhérentes à l'expression de la forme LEPS employée. Par ailleurs, la surface d'énergie potentielle Eley-Rideal [70] est basée sur des calculs DFT pour trop peu de géométries pertinentes à la dissociation. De plus, les deux surfaces LEPS (Dai et Zhang [93] et Eley-Rideal [70]) ne contiennent que deux paramètres de Sato qui sont ajustés afin de décrire la position et la hauteur de la barrière de potentiel. Une amélioration évidente consisterait à généraliser l'expression de la forme LEPS, en rendant les paramètres de Sato dépendants du site d'impact. Cette méthode permettrait d'adapter simultanément la hauteur et la position de la barrière de potentiel en différents sites d'impact. Néanmoins, il se peut que cette amélioration ne soit pas suffisante pour obtenir une excitation vibrationnelle efficace, car il reste aussi à modéliser correctement la courbure du chemin de réaction devant la barrière de potentiel. Lorsque la modification des paramètres de Sato sera prise en compte dans des développements ultérieurs, on pourra alors conclure si la forme LEPS reste suffisante pour décrire correctement les surfaces d'énergie potentielle.

Six-dimensional quantum dynamics of (v = 0, j = 0) D₂ and of (v = 1, j = 0)H₂ scattering from Cu(111)

Sven Nave,^{1,*} Didier Lemoine,^{2,†} Mark F. Somers,^{3,‡} Sikke M. Kingma,^{3,§} and Geert-Jan Kroes^{3,¶} ¹Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, UMR CNRS 8523, Centre d'Études et de Recherches Lasers et Applications, Université de Lille 1, Bâtiment P5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France ²Laboratoire Collisions, Agrégats, Réactivité, UMR CNRS 5589, Institut de Recherche sur les Systèmes Atomiques et Moléculaires Complexes, Université Paul Sabatier, Bâtiment 3R1B4, 31062 Toulouse Cedex 4, France ³Leiden Institute of Chemistry, Gorlaeus Laboratories, P. O. Box 9502, 2300 RA Leiden, The Netherlands (Dated: 17 November 2004)

Abstract

1

9.3 Conclusion

Cette seconde partie de thèse est consacrée à l'étude des systèmes réactionnels H_2 + Cu(111) et D_2 + Cu(111), par l'application d'une méthode de paquet d'ondes quantique à six dimensions. Les calculs sont effectués pour des molécules D_2 et H_2 placées dans leur état vibrationnel initial fondamental, et pour H_2 placée dans un état vibrationnel initial excité. Les distributions sont calculées dans le cadre de l'approximation de la surface rigide. Dans cette étude, la validité des deux surfaces d'énergie potentielle [70, 93] exposées dans le chapitre 8 a été testée. Ces surfaces sont basées sur une forme LEPS (London-Eyring-Polanyi-Sato) interpolant des résultats de calculs de fonctionnelle de la densité.

Pour les deux surfaces LEPS étudiées, la comparaison des distributions calculées avec les fits expérimentaux a montré que les probabilités de dissociation sont probablement trop élevées aux grandes énergies de collision. Pour H_2 , cette comparaison suggère aussi que les barrières de potentiel pour la surface de Dai et Zhang [93] sont trop élevées d'au moins 0.1 eV. La comparaison des calculs avec les expériences montre aussi que les deux surfaces d'énergie potentielle génèrent des probabilités d'excitation et/ou de désexcitation vibrationnelles beaucoup trop faibles, d'au moins un ordre de grandeur. Ce manque de compétition de l'excitation et/ou la désexcitation vibrationnelle avec la réaction, est à l'origine de probabilités de dissociation trop élevées pour les grandes énergies de collision. Des développement ultérieurs sont nécessaires afin d'estimer dans quelle mesure la représentation LEPS est suffisante pour représenter correctement la physique des collisions réactives de H_2 et D_2 avec la face (111) du cuivre. Il serait éventuellement possible d'améliorer les résultats en introduisant une dépendance des deux paramètres de Sato en fonction du site d'impact, de façon à contrôler à la fois la hauteur et la position de la barrière de potentiel en différents points de la surface.

Les comparaisons théorie-expérience réalisées dans cette étude ont clairement montré qu'il était nécessaire d'améliorer les surfaces d'énergie potentielle pour H_2 + Cu(111). Il serait utile de modifier ces surfaces en prenant en compte plus de géométries, afin de mieux caractériser l'excitation vibrationnelle de H_2 . Une grande quantité de mesures expérimentales sur les réactions collisionnelles de H_2 et D_2 , est disponible. En fait, beaucoup de données n'ont pas encore été interprétées. L'effort nécessaire pour produire des surfaces d'énergie potentielle de meilleure qualité serait donc justifié. De plus, il existe maintenant des méthodes d'interpolation globale de calculs de structure électronique, très précises pour l'interaction d'une molécule diatomique avec une surface rigide (voir référence [120]).

Annexe A

Les coefficients de Clebsch-Gordan

On envisage le couplage (ou l'addition) de 2 moments cinétiques $\vec{j_1}$ et $\vec{j_2}$ auxquels on associe les observables $\hat{j_1}$ et $\hat{j_2}$. Soit \hat{J} l'observable résultant de ce couplage : $\hat{J} = \hat{j_1} + \hat{j_2}$. Si le système est isolé, ou dans un champs de forces central invariant par rotation, le moment cinétique total \hat{J} résultant du couplage est également invariant. Ce n'est, en général, pas le cas pour les moments cinétiques $\hat{j_1}$ et $\hat{j_2}$ de chacun des 2 systèmes quantiques couplés. Pour ces raisons, il est bon d'utiliser un ECOC contenant les opérateurs \hat{J}^2 et $\hat{J_z}$ résultant du couplage. Il est possible de choisir comme ECOC : $\{\hat{J}^2, \hat{J_z}, \hat{j_1}^2, \hat{j_2}^2\}$, dont les vecteurs propres communs sont $|J, M, j_1, j_2\rangle$, que nous écrirons dorénavant : $|(j_1, j_2), J, M\rangle$, de façon à mettre en évidence le couplage, et le résultat de ce couplage. Ces vecteurs constituent *la base couplée*, car faisant intervenir le résultat du couplage. Les règles de sélection sur M et J sont respectivement :

$$M = m_1 + m_2, \quad -J \le M \le J, \quad et \quad |j_1 - j_2| \le J \le j_1 + j_2$$
 (A.1)

Les coefficients de Clebsch-Gordan sont les coefficients qui expriment les nouveaux vecteurs $|(j_1, j_2), J, M\rangle$ de la base couplée en fonction des vecteurs $|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$ de la base découplée :

$$|(j_1, j_2), J, M\rangle = \sum_{m_1 = -j_1}^{j_1} \sum_{m_2 = -j_2}^{j_2} |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle \langle j_1, m_1, j_2, m_2| (j_1, j_2), J, M\rangle$$
(A.2)

Les coefficients $\langle j_1, m_1, j_2, m_2 | (j_1, j_2), J, M \rangle$ sont les éléments d'une transformation unitaire de changement de base, permettant de passer de la base découplée à la base couplée. On les appelle les *Coefficients de Clebsch-Gordan* ou CCG. Les CCG s'écriront symboliquement $\langle j_1, m_1, j_2, m_2 | (j_1, j_2), J, M \rangle = C_{j_1, m_1, j_2, m_2}^{J,M}$. Ils sont réels, et ne sont pas invariants du point de vue de la permutation des moments cinétiques 1 et 2 :

$$\langle j_1, m_1, j_2, m_2 | (j_1, j_2), J, M \rangle = (-1)^{j_1 + j_2 - J} \langle j_2, m_2, j_1, m_1 | (j_1, j_2), J, M \rangle$$
 (A.3)

On peut également exprimer les vecteurs de la base découplée en fonction des vecteurs de la base couplée :

$$|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle = \sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{M=-J}^{J} C_{j_1, m_1, j_2, m_2}^{J,M} |(j_1, j_2), J, M\rangle$$
(A.4)



FIG. A.1 – Coefficients de Clebsch-Gordan. Note : Un radical est sous-entendu dans les tables de coefficients, e.g. $-\frac{8}{15}$ doit se lire $-\sqrt{\frac{8}{15}}$. La convention de signe est celle utilisée par Wigner (Group Theory, Academic Press, New York, 1959).

Il existe une expression analytique (ou forme de *Racah*) permettant de calculer directement les CCG :

$$C_{j_1,m_1,j_2,m_2}^{J,M} = \sqrt{2J+1}F(j_1,j_2,J) \times G \times H$$
(A.5)

où

$$F(j_1, j_2, J) = \sqrt{\frac{(j_1 + j_2 - J)!(j_1 - j_2 + J)!(j_2 - j_1 + J)!}{(j_1 + j_2 + J + 1)!}}$$
(A.6)

$$G = \sqrt{(j_1 + m_1)!(j_1 - m_1)!(j_2 + m_2)!(j_2 - m_2)!(J + M)!(J - M)!}$$
(A.7)
$$U = \sum_{(-1)^k} (-1)^k$$

$$H = \sum_{k} \frac{(-1)}{k!(j_1 - m_1 - k)!(j_2 + m_2 - k)!} \times \frac{1}{(J - j_1 - m_2 + k)!(J - j_2 + m_1 + k)!(j_1 + j_2 - J - k)!}$$
(A.8)

et où la sommation sur k se fait de telle sorte qu'aucun des six termes entre parenthèses du dénominateur ne soit négatif. Cette relation de *Racah* est fort utile, et est fréquemment utilisée dans les programmes informatiques, en spectroscopie atomique et moléculaire, et dans les domaines de la physique atomique, sub-atomique et moléculaire. Sur la figure A.1 sont résumés sous la forme d'une table les principaux CCG couramment utilisés dans les problèmes de physique pour de petites valeurs de moments cinétiques j_1 et j_2 .

Annexe B

Propagateurs Split Operator

B.1 Propagateur SOP du premier ordre

Soit $\hat{U}(\Delta t) = \exp\left(-i\frac{\hat{H}_0 + \hat{V}}{\hbar}\Delta t\right)$ l'opérateur d'évolution temporelle. Posons $\lambda = -i\frac{\Delta t}{\hbar}$, et évaluons maintenant l'erreur $\hat{\varepsilon}$ commise dans le développement $\exp\left(-i\frac{\hat{H}_0 + \hat{V}}{\hbar}\Delta t\right) = \exp\left(-i\frac{\hat{H}_0}{\hbar}\Delta t\right)\exp\left(-i\frac{\hat{V}}{\hbar}\Delta t\right) + \hat{\varepsilon}$. Celle-ci peut être aisément obtenue à partir d'un développement polynômial de Taylor à l'ordre 3. Le développement de l'exponentielle à gauche de l'égalité s'écrit :

$$\exp\left(\lambda(\hat{H}_{0}+\hat{V})\right) = \hat{I} + \lambda(\hat{H}_{0}+\hat{V}) + \frac{\lambda^{2}}{2}(\hat{H}_{0}+\hat{V})^{2} + \frac{\lambda^{3}}{6}(\hat{H}_{0}+\hat{V})^{3} + \hat{O}'(\lambda^{4})$$

$$= \hat{I} + \lambda(\hat{H}_{0}+\hat{V}) + \frac{\lambda^{2}}{2}\left(\hat{H}_{0}^{2} + \hat{H}_{0}\hat{V} + \hat{V}\hat{H}_{0} + \hat{V}^{2}\right)$$

$$+ \frac{\lambda^{3}}{6}\left(\hat{H}_{0}^{3} + \hat{H}_{0}^{2}\hat{V} + \hat{V}\hat{H}_{0}^{2} + \hat{H}_{0}\hat{V}\hat{H}_{0} + \hat{V}\hat{H}_{0}\hat{V} + \hat{V}^{2}\hat{H}_{0} + \hat{H}_{0}\hat{V}^{2} + \hat{V}^{3}\right)$$

$$+ \hat{O}'(\lambda^{4})$$
(B.1)

De même, le développement à l'ordre 3 de $\exp\left(\lambda \hat{H}_0\right) \exp\left(\lambda \hat{V}\right)$ nous donne :

$$\exp\left(\lambda\hat{H}_{0}\right)\exp\left(\lambda\hat{V}\right) = \hat{I} + \lambda(\hat{H}_{0} + \hat{V}) + \frac{\lambda^{2}}{2}\left(\hat{H}_{0}^{2} + 2\hat{H}_{0}\hat{V} + \hat{V}^{2}\right) \\ + \frac{\lambda^{3}}{6}\left(\hat{H}_{0}^{3} + 3\hat{H}_{0}^{2}\hat{V} + 3\hat{H}_{0}\hat{V}^{2} + \hat{V}^{3}\right) + \hat{O}''(\lambda^{4})$$
(B.2)

d'où :

$$\hat{\varepsilon} = \exp\left(\lambda(\hat{H}_{0} + \hat{V})\right) - \exp\left(\lambda\hat{H}_{0}\right)\exp\left(\lambda\hat{V}\right) \\
= -\frac{\lambda^{2}}{2}\left[\hat{H}_{0},\hat{V}\right] - \frac{\lambda^{3}}{6}\left(\left[\hat{H}_{0}^{2},\hat{V}\right] + \hat{H}_{0}\left[\hat{H}_{0},\hat{V}\right] + \left[\hat{H}_{0},\hat{V}\right]\hat{V} + \left[\hat{H}_{0},\hat{V}^{2}\right]\right) + \hat{O}(\lambda^{4}) \\
= -\frac{\lambda^{2}}{2}\left[\hat{H}_{0},\hat{V}\right] + \frac{\lambda^{3}}{6}\left(\left[\hat{H}_{0} + 2\hat{V},\left[\hat{H}_{0},\hat{V}\right]\right] - 3(\hat{H}_{0} + \hat{V})\left[\hat{H}_{0},\hat{V}\right]\right) + \hat{O}(\lambda^{4}) \quad (B.3)$$

Dans ce développement de Taylor, il existe déjà une erreur en $\lambda^2 : -\frac{\lambda^2}{2} \left[\hat{H}_0, \hat{V} \right]$. L'opérateur exp $\left(-i\frac{\hat{H}_0}{\hbar}\Delta t \right) \exp\left(-i\frac{\hat{V}}{\hbar}\Delta t \right)$ est donc dit propagateur SOP du premier ordre.

B.2 Propagateur SOP du second ordre

Considérons maintenant l'opérateur d'évolution :

$$\exp\left(-i\frac{\hat{H}_0+\hat{V}}{\hbar}\Delta t\right) = \exp\left(-i\frac{\hat{H}_0}{2\hbar}\Delta t\right)\exp\left(-i\frac{\hat{V}}{\hbar}\Delta t\right)\exp\left(-i\frac{\hat{H}_0}{2\hbar}\Delta t\right) + \hat{\varepsilon} \quad (B.4)$$

Comme précédemment, on développe les expressions de part et d'autre de l'égalité jusqu'au troisième ordre :

$$\exp\left(\lambda\frac{\hat{H}_{0}}{2}\right)\exp\left(\lambda\hat{V}\right)\exp\left(\lambda\frac{\hat{H}_{0}}{2}\right) = \hat{I} + \lambda(\hat{H}_{0} + \hat{V}) + \frac{\lambda^{2}}{2}\left(\hat{H}_{0}^{2} + \hat{H}_{0}\hat{V} + \hat{V}\hat{H}_{0} + \hat{V}^{2}\right) \\ + \frac{\lambda^{3}}{24}\left(4\hat{H}_{0}^{3} + 3\hat{H}_{0}^{2}\hat{V} + 3\hat{V}\hat{H}_{0}^{2} + 6\hat{H}_{0}\hat{V}\hat{H}_{0}\right) \\ + \frac{\lambda^{3}}{24}\left(6\hat{V}^{2}\hat{H}_{0} + 6\hat{H}_{0}\hat{V}^{2} + 4\hat{V}^{3}\right) + \hat{O}''(\lambda^{4}) \quad (B.5)$$

On en déduit alors $\hat{\varepsilon}$ à partir des expressions B.1 et B.5 :

$$\hat{\varepsilon} = \exp\left(\lambda(\hat{H}_{0} + \hat{V})\right) - \exp\left(\lambda\frac{\hat{H}_{0}}{2}\right)\exp\left(\lambda\hat{V}\right)\exp\left(\lambda\frac{\hat{H}_{0}}{2}\right) \\ = \frac{\lambda^{3}}{24}\left(\hat{H}_{0}^{2}\hat{V} + \hat{V}\hat{H}_{0}^{2} - 2\hat{H}_{0}\hat{V}\hat{H}_{0} + 4\hat{V}\hat{H}_{0}\hat{V} - 2\hat{V}^{2}\hat{H}_{0} - 2\hat{H}_{0}\hat{V}^{2}\right) + \hat{O}(\lambda^{4}) \\ = \frac{\lambda^{3}}{24}\left[\hat{H}_{0} + 2\hat{V}, \left[\hat{H}_{0}, \hat{V}\right]\right] + \hat{O}(\lambda^{4})$$
(B.6)

Ainsi, $\hat{\varepsilon}$ est au minimum en λ^3 . L'opérateur exp $\left(-i\frac{\hat{H}_0}{2\hbar}\Delta t\right)$ exp $\left(-i\frac{\hat{V}}{\hbar}\Delta t\right)$ exp $\left(-i\frac{\hat{H}_0}{2\hbar}\Delta t\right)$ est donc dit propagateur SOP du second ordre.

Il existe d'autres décompositions du second ordre, par exemple :

$$\exp\left(\lambda(\hat{H}_{0}+\hat{V})\right) = \exp\left(\lambda\hat{H}_{0}\right)\exp\left(\lambda\hat{V}\right)\exp\left(-\frac{1}{2}\left[\lambda\hat{H}_{0},\lambda\hat{V}\right]\right) + \frac{\lambda^{3}}{6}\left[\hat{H}_{0}+2\hat{V},\left[\hat{H}_{0},\hat{V}\right]\right] + \hat{O}(\lambda^{4})$$
(B.7)

Néanmoins, cette dernière formulation¹ n'est pas intéressante en tant que propagateur, étant donné que le terme exp $\left(-\frac{1}{2}\left[\lambda\hat{H}_{0},\lambda\hat{V}\right]\right)$ contient les deux opérateurs \hat{H}_{0} et \hat{V} , qui

$$\exp\left(\hat{A} + \hat{B}\right) = \exp\left(\hat{A}\right)\exp\left(\hat{B}\right)\exp\left(-\frac{1}{2}\left[\hat{A},\hat{B}\right]\right)$$
(B.8)

¹*Remarque* : Lorsque $\lambda \hat{H}_0$ et $\lambda \hat{V}$ sont des opérateurs quelconques (par exemple \hat{A} et \hat{B}), qui commutent tous deux avec leur commutateur, alors cette dernière relation est appelée formule de *Glauber* :

ne peuvent être à la fois diagonaux dans une représentation donnée, ce qui conduirait à plus de transformations entre représentations.

B.3 Propagateur SOP du quatrième ordre

Il existe d'autres propagateurs SOP d'ordre plus élevé qui peuvent s'avérer intéressants, par exemple le propagateur SOP du quatrième ordre dérivé par Suzuki [121, 122] et Chin [123–126] :

$$\hat{U}(\Delta t) = e^{-i\hat{H}_0 \frac{(\sqrt{3}-1)\Delta t}{2\sqrt{3}\hbar}} e^{-i\tilde{V}\frac{\Delta t}{2\hbar}} e^{-i\hat{H}_0 \frac{\Delta t}{\sqrt{3}\hbar}} e^{-i\tilde{V}\frac{\Delta t}{2\hbar}} e^{-i\hat{H}_0 \frac{(\sqrt{3}-1)\Delta t}{2\sqrt{3}\hbar}} + \hat{O}(\Delta t^5)$$
(B.9)

où l'opérateur d'énergie potentielle modifié V, comprend une correction proportionnelle au carré du gradient du potentiel :

$$\tilde{V} = \hat{V} - \frac{2 - \sqrt{3}}{24} \frac{\Delta t^2}{\hbar^2} \left[\hat{V}, \left[\hat{H}_0, \hat{V} \right] \right]$$
(B.10)

$$= \hat{V} - \frac{2 - \sqrt{3}}{24} \frac{\Delta t^2}{M} \left| \nabla \hat{V} \right|^2 \tag{B.11}$$

où M est la masse de la particule. Dans la représentation FBR, ce propagateur SOP du quatrième ordre s'écrit :

$$\left[\mathbf{U}(\Delta t)\right]^{FBR} = e^{-i\mathbf{H}_0 \frac{(\sqrt{3}-1)\Delta t}{2\sqrt{3}\hbar}} \mathbf{T}^{\dagger} e^{-i\tilde{\boldsymbol{V}}\frac{\Delta t}{2\hbar}} \mathbf{T} e^{-i\mathbf{H}_0 \frac{\Delta t}{\sqrt{3}\hbar}} \mathbf{T}^{\dagger} e^{-i\tilde{\boldsymbol{V}}\frac{\Delta t}{2\hbar}} \mathbf{T} e^{-i\mathbf{H}_0 \frac{(\sqrt{3}-1)\Delta t}{2\sqrt{3}\hbar}} + \boldsymbol{O}(\Delta t^5)$$
(B.12)

Celui-ci ne nécessite seulement que deux fois plus de transformations discrètes que le propagateur SOP du second ordre, pour une précision beaucoup plus élevée.

B.4 Représentation matricielle pour une base de produit direct

Dans la FBR, l'opérateur d'évolution du second ordre s'écrit :

$$\left[\mathbf{U}(\Delta t)\right]^{FBR} = \exp\left(-i\frac{\mathbf{H}_{0}}{2\hbar}\Delta t\right)\exp\left(-i\frac{\mathbf{V}^{FBR}}{\hbar}\Delta t\right)\exp\left(-i\frac{\mathbf{H}_{0}}{2\hbar}\Delta t\right) + \boldsymbol{O}(\Delta t^{3}) \quad (B.13)$$

où \mathbf{H}_0 est une matrice diagonale, et où \mathbf{V}^{FBR} est égale à $\mathbf{T}^{\dagger}\mathbf{VT}$. La matrice de recouvrement s'écrit $\mathbf{S} = \mathbf{T}^{\dagger}\mathbf{T} = \mathbf{I}$ dans la FBR, et $\boldsymbol{\Delta} = \mathbf{TT}^{\dagger} = \mathbf{I}$ dans la DVR.

Dans une base de produit direct, on peut montrer que l'opérateur exp $\left(-i\frac{\mathbf{V}^{FBR}}{\hbar}\Delta t\right)$ est équivalent à l'opérateur $\mathbf{T}^{\dagger} \exp\left(-i\frac{\mathbf{V}}{\hbar}\Delta t\right)\mathbf{T}$.

En effet, considérons le développement de $\exp\left(-i\frac{\mathbf{V}^{FBR}}{\hbar}\Delta t\right)$ en une série de Taylor :

$$\exp\left(-i\frac{\mathbf{V}^{FBR}}{\hbar}\Delta t\right) = \mathbf{I} - i\mathbf{T}^{\dagger}\mathbf{V}\mathbf{T}\frac{\Delta t}{\hbar} - \left(\mathbf{T}^{\dagger}\mathbf{V}\mathbf{T}\right)^{2}\frac{\Delta t^{2}}{2\hbar^{2}} + \mathbf{O}(\Delta t^{3})$$
$$= \mathbf{I} - i\mathbf{T}^{\dagger}\mathbf{V}\mathbf{T}\frac{\Delta t}{\hbar} - \mathbf{T}^{\dagger}\mathbf{V}\Delta\mathbf{V}\mathbf{T}\frac{\Delta t^{2}}{2\hbar^{2}} + \mathbf{O}(\Delta t^{3}) \quad (B.14)$$

où $(\mathbf{T}^{\dagger}\mathbf{V}\mathbf{T})^2 = \mathbf{T}^{\dagger}\mathbf{V}\Delta\mathbf{V}\mathbf{T} = \mathbf{T}^{\dagger}\mathbf{V}^2\mathbf{T}$. Par conséquent,

$$\exp\left(-i\frac{\mathbf{V}^{FBR}}{\hbar}\Delta t\right) = \mathbf{I} - i\mathbf{T}^{\dagger}\mathbf{V}\mathbf{T}\frac{\Delta t}{\hbar} - \mathbf{T}^{\dagger}\mathbf{V}^{2}\mathbf{T}\frac{\Delta t^{2}}{2\hbar^{2}} + \boldsymbol{O}(\Delta t^{3})$$
(B.15)

Cette dernière expression est équivalente au développement de Taylor de $\mathbf{T}^{\dagger} \exp\left(-i\frac{\mathbf{V}}{\hbar}\Delta t\right) \mathbf{T}$, d'où :

$$\exp\left(-i\frac{\mathbf{V}^{FBR}}{\hbar}\Delta t\right) = \mathbf{T}^{\dagger}\exp\left(-i\frac{\mathbf{V}}{\hbar}\Delta t\right)\mathbf{T}$$
(B.16)

Ainsi, dans la FBR, la matrice représentant l'opérateur d'évolution du second ordre s'écrit :

$$\left[\mathbf{U}(\Delta t)\right]^{FBR} = \exp\left(-i\frac{\mathbf{H}_0}{2\hbar}\Delta t\right)\mathbf{T}^{\dagger}\exp\left(-i\frac{\mathbf{V}}{\hbar}\Delta t\right)\mathbf{T}\exp\left(-i\frac{\mathbf{H}_0}{2\hbar}\Delta t\right) + \boldsymbol{O}(\Delta t^3) \quad (B.17)$$

Annexe C

Les fonctions de Bessel

C.1 Équation différentielle de Bessel

Les fonctions de Bessel ont été à l'origine définies par le mathématicien Suisse Daniel Bernoulli, puis nommées d'après Friedrich Bessel. Elles sont les solutions canoniques y(x) de l'équation différentielle de Bessel. L'équation de Bessel d'ordre ν est donnée par :

$$x^{2}\frac{d^{2}y}{dx^{2}} + x\frac{dy}{dx} + (x^{2} - \nu^{2})y = 0$$
 (C.1)

où x = 0 est un point régulier singulier. L'expression de y(x) sous forme de série généralisée donne deux solutions linéairement indépendantes (notées $J_{\nu}(x)$ et $Y_{\nu}(x)$) si ν est un nombre entier. Les fonctions de Bessel cylindriques de première espèce $J_{\nu}(x)$ ne sont pas singulières à l'origine si ν est un entier positif ou négatif, ou un nombre positif. Elles sont aussi appelées fonctions de Bessel cylindriques régulières ou harmoniques cylindriques. Il existe une autre solution indépendante (de type logarithmique) $Y_{\nu}(x)$ qui tend vers l'infini en x = 0. La solution générale est donnée par :

$$y(x) = AJ_{\nu}(x) + BY_{\nu}(x) \tag{C.2}$$

où $Y_{\nu}(x)$ est une fonction de Bessel cylindrique de *seconde espèce*. Cette fonction est aussi appelée fonction de Bessel cylindrique *irrégulière*.

Si l'ordre ν n'est pas un nombre entier, alors $J_{\nu}(x)$ et $J_{-\nu}(x)$ sont linéairement indépendants, et la solution générale devient :

$$y(x) = AJ_{\nu}(x) + BJ_{-\nu}(x)$$
 (C.3)

Ces solutions s'écrivent sous la forme :

$$y(x) = x^m \sum_n a_n x^n \tag{C.4}$$

En remplaçant la relation C.4 dans l'équation différentielle C.1, on trouve :

$$\sum_{n} (n+m)(n+m-1)a_n x^{n+m} + \sum_{n} (n+m)a_n x^{n+m} + \sum_{n} (x^2 - \nu^2) a_n x^{n+m} = 0 \quad (C.5)$$

$$\sum_{n} (n+m)(n+m-1)a_n x^{n+m} + \sum_{n} (n+m)a_n x^{n+m} + \sum_{n} a_{n-2} x^{n+m} - \sum_{n} \nu^2 a_n x^{n+m} = 0$$
(C.6)

ce qui conduit à :

$$\left[(n+m)(n+m-1) + (n+m) - \nu^2 \right] a_n + a_{n-2} = 0$$
 (C.7)

$$\left[(n+m)^2 - \nu^2 \right] a_n = -a_{n-2} \tag{C.8}$$

L'équation indicielle est obtenue en posant n = 0:

$$(m^2 - \nu^2) a_0 = -a_{-2} = 0 \tag{C.9}$$

Étant donné que a_0 est défini comme étant le premier terme non-nul de la série, alors $m^2 - \nu^2$ doit être égal à zéro, c'est-à-dire pour $m = \pm \nu$. Si l'on choisit $m = \nu$, où $\nu > 0$, on obtient :

$$\left[(n+\nu)^2 - \nu^2 \right] a_n = -a_{n-2} \tag{C.10}$$

ou bien

$$a_n = -\frac{1}{n(n+2\nu)}a_{n-2}$$
(C.11)

Ceci peut être résolu par itération, en posant n = 2k:

$$a_{2k} = -\frac{1}{2k(2k+2\nu)}a_{2k-2} = -\frac{1}{4k(k+\nu)}a_{2(k-1)}$$
$$= \left(-\frac{1}{4}\right)^2 \frac{1}{k(k-1)(k+\nu)(k+\nu-1)}a_{2(k-2)}$$
$$= \left(-\frac{1}{4}\right)^k \frac{\nu!}{k!(k+\nu)!}a_0$$
(C.12)

Si l'on choisit $a_0 = \frac{1}{\nu! 2^{\nu}}$, on trouve la fonction de Bessel cylindrique de première espèce $J_{\nu}(x)$ d'ordre ν :

$$J_{\nu}(x) = x^{\nu} \sum_{k} a_{2k} x^{2k} = \sum_{k} a_{2k} x^{2k+\nu}$$

$$= \sum_{k} \left(-\frac{1}{4} \right)^{k} \frac{\nu!}{k!(k+\nu)!} \frac{1}{\nu! 2^{\nu}} x^{2k+\nu}$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^{k}}{k!(k+\nu)!} \left(\frac{x}{2} \right)^{2k+\nu}$$
(C.13)

De manière générale, pour un ordre ν que lconque, on peut montrer que :

$$J_{\nu}(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k! \Gamma(k+\nu+1)} \left(\frac{x}{2}\right)^{2k+\nu}$$
(C.14)

où $\Gamma(x)$ est la fonction *Gamma*, elle est définie par :

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt \quad avec \quad x > 0 \tag{C.15}$$

La fonction intégrale $\Gamma(x)$ permet de généraliser la notion de factorielle à des nombres demi-entiers, elle possède les propriétés suivantes :

$$\Gamma(x) = (x-1)\Gamma(x-1) \tag{C.16}$$

$$\Gamma(n+1) = n! \quad (n \in \mathbb{N}) \tag{C.17}$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \left(-\frac{1}{2}\right)! = \sqrt{\pi} \tag{C.18}$$

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \left(\frac{1}{2}\right)! = \frac{1}{2}\sqrt{\pi} \tag{C.19}$$

Les intégrales de Bessel, font quant à elles le lien entre les fonctions de Bessel et les fonctions trigonométriques :

$$J_{\nu}(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \cos(\nu\theta - x\sin\theta) d\theta \qquad (C.20)$$

$$J_{\nu}(x) = \frac{1}{2\pi i^{\nu}} \int_{0}^{2\pi} e^{ix\cos\theta} e^{i\nu\theta} d\theta \qquad (C.21)$$

$$J_{\nu}(x) = \frac{1}{\pi i^{\nu}} \int_{0}^{\pi} e^{ix\cos\theta} \cos(\nu\theta) d\theta \qquad (C.22)$$

$$J_0(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} e^{ix\cos\theta} d\theta$$
 (C.23)

Les fonctions de Bessel cylindriques de seconde espèce $Y_{\nu}(x)$, parfois appelées fonctions de Neumann ou de Weber, sont reliées aux fonctions $J_{\nu}(x)$ par :

$$Y_{\nu}(x) = \frac{J_{\nu}(x)\cos(\nu\pi) - J_{-\nu}(x)}{\sin(\nu\pi)}$$
(C.24)

où le cas ν entier est traité en prenant la limite.

Pour des valeurs entières de ν , $J_{\nu}(x)$ et $J_{-\nu}(x)$ ne sont pas linéairement indépendants (de même que $Y_{\nu}(x)$ et $Y_{-\nu}(x)$) :

$$J_{-\nu}(x) = (-1)^{\nu} J_{\nu}(x) \tag{C.25}$$

$$Y_{-\nu}(x) = (-1)^{\nu} Y_{\nu}(x) \tag{C.26}$$

où dans ce cas, on a besoin de $Y_{\nu}(x)$ pour fournir une seconde solution de l'équation de Bessel, linéairement indépendante. Cette fonction $Y_{\nu}(x)$ est reliée à $J_{\nu}(x)$ par la formule de Lommel :

$$J_{\nu}(x)\frac{d}{dx}\left[Y_{\nu}(x)\right] - \frac{d}{dx}\left[J_{\nu}(x)\right]Y_{\nu}(x) = \frac{2}{\pi x}$$
(C.27)

Cependant, pour les ordres ν non-entier, $J_{\nu}(x)$ et $J_{-\nu}(x)$ sont linéairement indépendants, et $Y_{\nu}(x)$ devient alors redondant.

En plus des fonctions de *première* et de *seconde espèce*, il existe des fonctions de Bessel cylindriques de *troisième espèce*, ou fonctions de *Hankel* $H_{\nu}^{(1)}(x)$ et $H_{\nu}^{(2)}(x)$ définies par :

$$H_{\nu}^{(1)}(x) = J_{\nu}(x) + iY_{\nu}(x) \tag{C.28}$$

$$H_{\nu}^{(2)}(x) = J_{\nu}(x) - iY_{\nu}(x) \tag{C.29}$$

C.2 Propriétés des fonctions de Bessel

Les fonctions de Bessel cylindriques $J_{\nu}(x)$ ont plusieurs propriétés intéressantes :

$$J_0(0) = 1$$
 (C.30)

$$J_{\nu}(0) = 0 \quad (\nu \in \mathbb{R} > 0, \quad ou \quad \nu \in \mathbb{Z} < 0)$$
 (C.31)

$$J_{-\nu}(x) = (-1)^{\nu} J_{\nu}(x) \quad (\nu \in \mathbb{Z})$$
(C.32)

$$i^{-\nu}J_{-\nu}(x) = i^{\nu}J_{\nu}(x) \quad (\nu \in \mathbb{Z})$$
 (C.33)

$$\frac{d}{dx} \begin{bmatrix} x^{-\nu} J_{\nu}(x) \end{bmatrix} = -x^{-\nu} J_{\nu+1}(x)$$
(C.34)

$$\frac{d}{dx} [x^{\nu} J_{\nu}(x)] = x^{\nu} J_{\nu-1}(x)$$
(C.35)

$$\frac{d}{dx} \left[J_{\nu}(x) \right] = \frac{1}{2} \left[J_{\nu-1}(x) - J_{\nu+1}(x) \right]$$
(C.36)

$$\int \left[x^{-\nu} J_{\nu+1}(x) \right] dx = -x^{-\nu} J_{\nu}(x) + C$$
(C.37)

$$\int \left[x^{\nu} J_{\nu-1}(x)\right] dx = x^{\nu} J_{\nu}(x) + C$$
(C.38)

$$\sum_{\nu=-\infty}^{\infty} J_{\nu}(x) = 1 \tag{C.39}$$

Relations de récurrence :

Les fonctions de Bessel $J_{\nu}(x)$ vérifient les relations de récurrence :

$$xJ_{\nu+1}(x) = 2\nu J_{\nu}(x) - xJ_{\nu-1}(x)$$
(C.40)

$$x\frac{d}{dx}[J_{\nu+1}(x)] = \nu J_{\nu}(x) - x\frac{d}{dx}[J_{\nu}(x)]$$
(C.41)

Relation d'orthogonalité :

L'ensemble des $J_{\nu}\left(s_{\alpha L_{\rho}}^{\nu}\right)$ pour un ν fixé constitue un système orthogonal de fonctions, sur l'intervalle $[0, L_{\rho}]$, avec la fonction de poids égale à ρ :

$$\int_{0}^{L_{\rho}} J_{\nu} \left(s_{\alpha}^{\nu} \frac{\rho}{L_{\rho}} \right) J_{\nu} \left(s_{\beta}^{\nu} \frac{\rho}{L_{\rho}} \right) \rho d\rho = \frac{1}{2} L_{\rho}^{2} J_{\nu+1}^{2} (s_{\alpha}^{\nu}) \delta_{\alpha\beta} \tag{C.42}$$

où s_{α}^{ν} et s_{β}^{ν} sont respectivement les $\alpha^{\grave{e}me}$ et $\beta^{\grave{e}me}$ zéros de $J_{\nu}(x)$.

Fonctions génératrices :

En plus des relations précédentes, il existe d'autres propriétés importantes lorsque ν est un nombre entier :

$$e^{\frac{x}{2}(t-\frac{1}{t})} = \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} J_{\nu}(x)t^{\nu}$$
 (C.43)

$$e^{ix\cos\theta} = \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} i^{\nu} J_{\nu}(x) e^{i\nu\theta}$$
(C.44)

$$= J_0(x) + 2\sum_{\nu=1}^{\infty} i^{\nu} J_{\nu}(x) \cos(\nu\theta)$$
 (C.45)

où la première fonction est une fonction génératrice faisant le lien avec la fonction exponentielle. La dernière relation est appelée *identité de Jacobi-Anger*, celle-ci est utilisée pour développer une onde plane en une somme d'ondes cylindriques.

Dans le cas particulier où les fonctions de Bessel cylindriques ont des ordres ν demi-entiers, alors celles-ci s'expriment en fonction de sinus et/ou de cosinus. Ci-dessous sont reportées les fonctions de Bessel cylindriques pour $\nu = \pm \frac{1}{2}$:

$$J_{-1/2}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos x$$
 (C.46)

$$J_{1/2}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \sin x$$
 (C.47)

$$Y_{-1/2}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \sin x$$
 (C.48)

$$Y_{1/2}(x) = -\sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos x$$
 (C.49)

ainsi que les fonctions de Bessel cylindriques pour $\nu=\pm\frac{3}{2}$:

$$J_{-3/2}(x) = -\sqrt{\frac{2}{\pi x}} \left(\frac{\cos x}{x} + \sin x\right)$$
(C.50)

$$J_{3/2}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \left(\frac{\sin x}{x} - \cos x\right) \tag{C.51}$$

$$Y_{-3/2}(x) = -\sqrt{\frac{2}{\pi x}} \left(\frac{\sin x}{x} - \cos x\right)$$
 (C.52)

$$Y_{3/2}(x) = -\sqrt{\frac{2}{\pi x}} \left(\frac{\cos x}{x} + \sin x\right)$$
 (C.53)

À partir des fonctions de Bessel cylindriques, on peut définir les fonctions de Bessel sphériques par :

$$j_{\nu}(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{\nu+1/2}(x)$$
 (C.54)

$$et \quad j_0(x) = \frac{1}{x} \sin x \tag{C.55}$$

$$y_{\nu}(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} Y_{\nu+1/2}(x)$$
 (C.56)

$$= (-1)^{\nu+1} \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{-\nu-1/2}(x)$$
 (C.57)

$$et \ y_0(x) = -\frac{1}{x}\cos x$$
 (C.58)

Ces fonctions $j_{\nu}(x)$ et $y_{\nu}(x)$ sont solutions de l'équation différentielle :

$$x^{2}\frac{d^{2}y}{dx^{2}} + 2x\frac{dy}{dx} + \left(x^{2} - \nu(\nu+1)\right)y = 0$$
(C.59)

Celle-ci correspond à la partie radiale de l'équation de Laplace en coordonnées sphériques.

Zéros des fonctions de Bessel cylindriques **C.3**

Dans le tableau ci-dessous sont reportés à titre informatif les neuf premiers zéros nonnuls des fonctions de Bessel cylindriques $J_{\nu}(x)$, pour des ordres ν compris entre 0 et 5:

$s^{ u}_{lpha}$	$\nu = 0$	$\nu = \frac{1}{2}$	$\nu = 1$	$\nu = 2$	$\nu = 3$	$\nu = 4$	$\nu = 5$
$\alpha = 1$	2.405	π	3.832	5.136	6.380	7.588	8.771
$\alpha = 2$	5.520	2π	7.016	8.417	9.761	11.065	12.339
$\alpha = 3$	8.654	3π	10.173	11.620	13.015	14.373	15.700
$\alpha = 4$	11.792	4π	13.324	14.796	16.223	17.616	18.980
$\alpha = 5$	14.931	5π	16.471	17.960	19.409	20.827	22.218
$\alpha = 6$	18.071	6π	19.616	21.117	22.583	24.019	25.430
$\alpha = 7$	21.212	7π	22.760	24.270	25.748	27.199	28.627
$\alpha = 8$	24.352	8π	25.904	27.421	28.908	30.371	31.812
$\alpha = 9$	27.493	9π	29.047	30.569	32.065	33.537	34.989

Les fonctions de Bessel cylindriques de première espèce $J_{\nu}(x)$ et de seconde espèce $Y_{\nu}(x)$ sont représentées sur les figures C.1 et C.2 pour les ordres $\nu = 0, 1, 2$. On peut remarquer que les zéros de ces fonctions ne sont pas équidistants comme pour les ondes planes. Les fonctions de Bessel cylindriques de première espèce possèdent également plusieurs propriétés remarquables aux points $x = s^{\nu}_{\alpha}$:

$$sgn[J_{\nu-1}(s^{\nu}_{\alpha})] = (-1)^{\alpha}$$
 (C.60)

$$sgn [J_{\nu+1}(s_{\alpha}^{\nu})] = (-1)^{\alpha+1}$$
(C.61)
$$sgn [J_{\nu+1}(s_{\alpha}^{\nu})] = (-1)^{\alpha+1}$$

$$J_{\nu-1}(s_{\alpha}^{\nu}) = -J_{\nu+1}(s_{\alpha}^{\nu}) \tag{C.62}$$



FIG. C.1 – Fonctions de Bessel cylindriques de première espèce, $J_{\nu}(x)$, pour les ordres $\nu = 0, 1, 2$. Ces fonctions ont un comportement oscillatoire similaire aux fonctions sinus et cosinus, et décroissent proportionnellement en $1/\sqrt{x}$. Les zéros de ces fonctions ne sont généralement pas périodiques, sauf asymptotiquement, pour de grandes valeurs de x.



FIG. C.2 – Fonctions de Bessel cylindriques de seconde espèce, $Y_{\nu}(x)$, pour les ordres $\nu = 0, 1, 2$. Ces fonctions ont un comportement oscillatoire similaire aux fonctions sinus et cosinus, et décroissent proportionnellement en $1/\sqrt{x}$. Les zéros de ces fonctions ne sont généralement pas périodiques, sauf asymptotiquement, pour de grandes valeurs de x.

De plus, on sait que $J_{-\nu+1}(x) = (-1)^{\nu-1} J_{\nu-1}(x) \ \forall x$, on en déduit donc :

$$J_{-\nu+1}(s_{\alpha}^{\nu}) = (-1)^{\nu} J_{\nu+1}(s_{\alpha}^{\nu})$$
(C.63)

$$J_{-\nu+1}^2(s_{\alpha}^{\nu}) = J_{\nu+1}^2(s_{\alpha}^{\nu})$$
(C.64)

C.4 Formes asymptotiques

Les fonctions de Bessel cylindriques ont les formes asymptotiques définies ci-dessous. Pour $0 < x \ll 1$, on obtient asymptotiquement :

$$J_{\nu}(x) \rightarrow \frac{1}{\Gamma(\nu+1)} \left(\frac{x}{2}\right)^{\nu}$$
 (C.65)

$$Y_{\nu}(x) \rightarrow \frac{2}{\pi} \ln\left(\frac{x}{2}\right) \qquad si \quad \nu = 0$$
 (C.66)

$$\rightarrow -\frac{\Gamma(\nu)}{\pi} \left(\frac{x}{2}\right)^{\nu} \quad si \quad \nu > 0 \tag{C.67}$$

où ν est positif et où $\Gamma(x)$ est la fonction *Gamma*. Pour de grandes valeurs de x, on obtient asymptotiquement :

$$J_{\nu}(x) \rightarrow \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos\left(x - \frac{\nu \pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right)$$
 (C.68)

$$Y_{\nu}(x) \rightarrow \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \sin\left(x - \frac{\nu\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right)$$
 (C.69)

$$J_{\nu}(x) \rightarrow Y_{\nu-1}(x) \tag{C.70}$$

À partir de ces relations, on peut facilement déduire les zéros des fonctions de Bessel $J_{\nu}(x)$ lorsque $\alpha \gg 1$:

$$s_{\alpha \gg 1}^{\nu} \approx (4\alpha + 2\nu - 1)\frac{\pi}{4}$$
 (C.71)

Il est alors facile de vérifier que pour les zéros tels que $\alpha \gg 1$, on a :

$$s_{\alpha-1}^{\nu+2} \approx s_{\alpha}^{\nu} \tag{C.72}$$

Par exemple, $s_8^4 = 30.371$ et $s_9^2 = 30.569$ (voir tableau).

Annexe D

Les polynômes de Legendre et les fonctions de Legendre associées

D.1 Équation différentielle de Legendre

L'équation différentielle de Legendre est une équation différentielle du second ordre :

$$(1 - x^2)\frac{d^2y}{dx^2} - 2x\frac{dy}{dx} + l(l+1)y = 0$$
(D.1)

qui peut se réécrire :

$$\frac{d}{dx}\left[\left(1-x^2\right)\frac{dy}{dx}\right] + l(l+1)y = 0 \tag{D.2}$$

La forme ci-dessus est un cas spécial de l'équation de Legendre associée, où m = 0 (cf. équation D.31). L'équation différentielle de Legendre présente plusieurs points réguliers singuliers en x = -1, 1 et ∞ . Étant donné que cette équation différentielle est du second ordre, elle possède deux solutions linéairement indépendantes. Une première solution régulière, notée $P_l(x)$, est appelée fonction de Legendre de première espèce, tandis que la deuxième solution, notée $Q_l(x)$, est singulière en x = -1, 1. Cette dernière solution est appelée fonction de Legendre de seconde espèce. Lorsque l est un nombre entier positif, la fonction de Legendre de première espèce se réduit en un polynôme, appelé polynôme de Legendre. La solution générale est donnée par :

$$y(x) = AP_l(x) + BQ_l(x) \tag{D.3}$$

L'équation différentielle de Legendre peut être résolue en développant y(x) sous forme de série :

$$y(x) = \sum_{n} a_n x^n \tag{D.4}$$

En remplaçant y(x) dans l'équation D.1, et en choisissant la normalisation $P_l(x) = 1$, on obtient :

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l} \sum_{k=0}^{int(l/2)} \frac{(-1)^k (2l-2k)!}{k!(l-k)!(l-2k)!} x^{l-2k}$$
(D.5)

Les polynômes de Legendre $P_l(x)$ vérifient aussi la relation (formule de *Rodriguez*) :

$$P_{l}(x) = \frac{1}{2^{l} l!} \frac{d^{l}}{dx^{l}} \left(x^{2} - 1\right)^{l}$$
(D.6)

Ils peuvent également être obtenus à l'aide des intégrales de Legendre et de Schläfli :

$$P_l(x) = \frac{1}{2\pi i} \int \left(1 - 2zx + z^2\right)^{-1/2} z^{-l-1} dz$$
 (D.7)

$$P_l(x) = \frac{(-1)^l}{2^l} \frac{1}{2\pi i} \int \frac{(1-z^2)^l}{(z-x)^{l+1}} dz$$
(D.8)

 $P_l(x)$ est un polynôme de degré l, de parité $(-1)^l$, et possédant l zéros dans l'intervalle [-1, 1].

D.2 Propriétés des polynômes de Legendre

Les polynômes de Legendre $P_l(x)$ ont plusieurs propriétés intéressantes :

$$P_l(1) = 1 \tag{D.9}$$

$$P_l(-1) = (-1)^l (D.10)$$

$$P_l(-x) = (-1)^l P_l(x)$$
(D.11)

$$P_l(0) = (-1)^p \frac{(2p)!}{2^l p! p!} \quad si \quad l = 2p$$
 (D.12)

$$= 0 si l = 2p + 1 (D.13)$$

Relations de récurrence :

Les polynômes de Legendre $P_l(x)$ vérifient les relations de récurrence :

$$(l+1)P_{l+1}(x) = (2l+1)xP_l(x) - lP_{l-1}(x)$$
(D.14)

$$(1 - x^2) \frac{d}{dx} P_l(x) = -lx P_l(x) + l P_{l-1}(x)$$
(D.15)

$$= (l+1)xP_{l}(x) - (l+1)P_{l+1}(x)$$
 (D.16)

Ces relations sont également valables lorsque l = 0 avec la convention $P_{-1}(x) = 0$.

Relation d'orthogonalité :

L'ensemble des polynômes de Legendre $P_l(x)$ constitue un système orthogonal de polynômes, sur l'intervalle [-1, 1], avec la fonction de poids égale à 1 :

$$\int_{-1}^{1} P_l(x) P_k(x) dx = \frac{2}{2l+1} \delta_{lk}$$
(D.17)

On peut alors définir les polynômes de Legendre normalisés, $\Theta_l(x)$, tels que :

$$\Theta_l(x) = \sqrt{\frac{2l+1}{2}} P_l(x) \tag{D.18}$$

La relation d'orthonormalisation s'écrit alors :

$$\int_{-1}^{1} \Theta_l(x) \Theta_k(x) dx = \delta_{lk}$$
(D.19)

Fonctions génératrices :

En plus des relations précédentes, il existe d'autres propriétés remarquables :

$$e^{xt}J_0\left(t\sqrt{1-x^2}\right) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!}P_l(x)t^l$$
 (D.20)

$$(1 - 2xt + t^2)^{-1/2} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x)t^l \quad o\dot{u} \quad |t| < 1$$
 (D.21)

$$\frac{(2xt - 2t^2) + (1 - 2xt + t^2)}{(1 - 2xt + t^2)^{3/2}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)P_l(x)t^l \quad o\dot{u} \quad |t| < 1$$
(D.22)

où la première fonction est une fonction génératrice, faisant le lien avec la fonction exponentielle et une fonction de Bessel cylindrique de première espèce d'ordre zéro. Les deux autres fonctions sont également des fonctions génératrices, où |t| < 1.

Ci-dessous sont reportés les sept premiers polynômes de Legendre de première espèce ${\cal P}_l(x)$:

$$P_0(x) = 1$$
 (D.23)

$$P_1(x) = x \tag{D.24}$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2} (3x^2 - 1)$$
 (D.25)

$$P_3(x) = \frac{1}{2} \left(5x^3 - 3x \right) \tag{D.26}$$

$$P_4(x) = \frac{1}{8} \left(35x^4 - 30x^2 + 3 \right)$$
 (D.27)

$$P_5(x) = \frac{1}{8} \left(63x^5 - 70x^3 + 15x \right)$$
(D.28)

$$P_6(x) = \frac{1}{16} \left(231x^6 - 315x^4 + 105x^2 - 5 \right)$$
 (D.29)

D.3 Zéros des polynômes de Legendre

Dans le tableau ci-dessous sont reportés à titre informatif les premiers zéros nonnégatifs des polynômes de Legendre $P_l(x)$, pour des ordres l compris entre 0 et 9 :

s^l_{lpha}	l = 0	l = 1	l=2	l = 3	l = 4	l = 5	l = 6	l = 7	l = 8	l = 9
$\alpha = 1$		0	0.577	0	0.339	0	0.238	0	0.183	0
$\alpha = 2$				0.774	0.861	0.538	0.661	0.405	0.525	0.324
$\alpha = 3$						0.906	0.932	0.741	0.796	0.613
$\alpha = 4$								0.949	0.960	0.836
$\alpha = 5$										0.968



FIG. D.1 – Polynômes de Legendre de première espèce, $P_l(x)$, pour les ordres l = 0, ..., 5, où $x \in [-1, 1]$.

Les polynômes de Legendre de première espèce $P_l(x)$ sont représentés sur la figure D.1 pour les ordres l = 0, ..., 5. On peut remarquer que les zéros de ces fonctions ne sont pas équidistants comme pour les ondes planes.

D.4 Équation différentielle de Legendre associée

L'équation différentielle de Legendre associée est définie par :

$$(1-x^2)\frac{d^2y}{dx^2} - 2x\frac{dy}{dx} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2}\right]y = 0$$
(D.30)

Celle-ci peut se réécrire :

$$\frac{d}{dx}\left[\left(1-x^2\right)\frac{dy}{dx}\right] + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2}\right]y = 0 \tag{D.31}$$

Les solutions $P_l^m(x)$ de cette équation sont appelées fonctions de Legendre associées de première espèce, où l est un entier positif et où m = 0, ..., l (le cas m < 0 sera défini un peu plus loin). La solution générale est donnée par :

$$y(x) = AP_l^m(x) + BQ_l^m(x) \tag{D.32}$$

où $Q_l^m(x)$ est une fonction de Legendre associée de seconde espèce. Les solutions $P_l^m(x)$ peuvent être données en fonction des polynômes de Legendre $P_l(x)$:

$$P_l^m(x) = \sqrt{(1-x^2)^m} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x)$$
 (D.33)

$$= \frac{1}{2^{l} l!} \sqrt{\left(1 - x^{2}\right)^{m}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} \left(x^{2} - 1\right)^{l}$$
(D.34)

 $P_l^m(x)$ est le produit de $\sqrt{(1-x^2)^m}$ par un polynôme de degré (l-m) et de parité $(-1)^{l-m}$, possédant (l-m) zéros dans l'intervalle [-1,1]. La fonction de Legendre associée $P_l^0(x)$ coïncide avec le polynôme de Legendre $P_l(x)$.

D.5Propriétés des fonctions de Legendre associées

Une identité reliant les fonctions de Legendre où m est négatif aux fonctions correspondantes où m est positif, est définie par :

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x)$$
(D.35)

Il existe d'autres identités intéressantes :

$$P_l^l(x) = (2l-1)!!\sqrt{(1-x^2)^l}$$
 (D.36)

$$P_{l+1}^{l}(x) = x(2l+1)P_{l}^{l}(x)$$
(D.37)

$$P_l^m(1) = P_l^m(-1) = 0 \quad si \quad m \neq 0$$
(D.38)

$$P_l^{\circ}(1) = P_l(1) = 1$$

$$P_l^{\circ}(-1) = P_l(-1) = (-1)^l$$
(D.39)
(D.40)

$$P_l^m(0) = (-1)^p \frac{(2p+2m)!}{2l \cdot l(-m)!} \quad si \quad l-m = 2p \tag{D.41}$$

$$p_{l}^{m}(0) = (-1)^{p} \frac{1}{2^{l} p! (p+m)!} \quad si \quad l-m = 2p$$

$$= 0 \qquad si \quad l-m = 2p+1$$

$$(D.41)$$

$$si \quad l-m = 2p+1 \tag{D.42}$$

Relations de récurrence :

Les fonctions de Legendre ${\cal P}_l^m(x)$ vérifient les relations de récurrence : Pour un m fixé :

$$(l+1-m)P_{l+1}^m(x) = (2l+1)xP_l^m(x) - (l+m)P_{l-1}^m(x)$$
(D.43)

$$(1 - x^2) \frac{d}{dx} P_l^m(x) = -lx P_l^m(x) + (l+m) P_{l-1}^m(x)$$
(D.44)

$$= (l+1)xP_l^m(x) - (l+1-m)P_{l+1}^m(x)$$
 (D.45)

Ces relations sont également valables lorsque l = 0 avec la convention $P_{-1}^0(x) = 0$. Et pour un l fixé :

$$P_l^{m+1}(x) = 2m \frac{x}{\sqrt{1-x^2}} P_l^m(x) - \left[l(l+1) - m(m+1)\right] P_l^{m-1}(x)$$
(D.46)

<u>Relations d'orthogonalité :</u>

L'ensemble des $P_l^m(x)$ pour un *m* fixé constitue un système orthogonal de fonctions, sur l'intervalle [-1, 1], avec la fonction de poids égale à 1 :

$$\int_{-1}^{1} P_{l}^{m}(x) P_{k}^{m}(x) dx = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \delta_{lk}$$
(D.47)

On peut alors définir les fonctions de Legendre normalisées, $\Theta_l^m(x)$, telles que :

$$\Theta_l^m(x) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(x) \quad pour \quad m \ge 0$$
(D.48)

$$\Theta_l^m(x) = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} P_l^{-m}(x) \qquad pour \quad m < 0 \tag{D.49}$$

La relation d'orthonormalisation s'écrit alors :

$$\int_{-1}^{1} \Theta_l^m(x) \Theta_k^m(x) dx = \delta_{lk}$$
(D.50)

Les fonctions de Legendre $P_l^m(x)$ sont aussi orthogonales pour un l fixé, sur l'intervalle [-1, 1], avec la fonction de poids égale à $1/(1 - x^2)$:

$$\int_{-1}^{1} \frac{1}{1-x^2} P_l^m(x) P_l^n(x) dx = \frac{(l+m)!}{m(l-m)!} \delta_{mn}$$
(D.51)

Fonction génératrice :

$$(2m-1)!!\sqrt{(1-x^2)^m}\frac{t^m}{(1-2xt+t^2)^{m+1/2}} = \sum_{l=m}^{\infty} P_l^m(x)t^l \quad o\dot{u} \quad |t| < 1$$
(D.52)

D.6 Théorème d'addition des harmoniques sphériques

Considérons deux directions quelconques Ou' et Ou'' de l'espace, repérées respectivement par les angles polaires (θ', ϕ') et (θ'', ϕ'') , et désignons par α l'angle entre ces deux directions. On peut démontrer la relation suivante :

$$\frac{2l+1}{4\pi}P_l(\cos\alpha) = \sum_{m=-l}^{l} (-1)^m Y_l^m(\theta',\phi') Y_l^{-m}(\theta'',\phi'')$$
(D.53)

où P_l est le polynôme de Legendre de degré l, et Y_l^m (Y_l^{-m}) sont des harmoniques sphériques. Cette relation est connue sous le nom de "Théorème d'addition des harmoniques sphériques". Les harmoniques sphériques sont reliées aux fonctions de Legendre par les relations :

$$Y_{l}^{m}(\theta,\phi) = (-1)^{m} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_{l}^{m}(\cos\theta) e^{im\phi} \quad pour \quad m \ge 0$$
(D.54)

$$Y_l^m(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} P_l^{-m}(\cos\theta) e^{im\phi} \qquad pour \ m<0 \qquad (D.55)$$

La relation d'orthonormalisation s'écrit :

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_l^{m*}(\theta,\phi) Y_{l'}^{m'}(\theta,\phi) \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$
(D.56)

L'ensemble des harmoniques sphériques constitue une base orthonormée dans l'espace des fonctions en θ et en ϕ , de carré sommable. Cette propriété peut s'exprimer par la relation de fermeture :

$$\sum_{l} \sum_{m} Y_{l}^{m}(\theta, \phi) Y_{l}^{m*}(\theta', \phi') = \delta(\cos \theta - \cos \theta') \delta(\phi - \phi')$$
(D.57)

Annexe E

Lexique

Ci-dessous figure la liste des sigles et des acronymes utilisés dans ce mémoire :

AES	Auger Electron Spectroscopy			
CCG	Coefficient de Clebsch-Gordan			
CFC	Cubique à Faces Centrées			
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique			
CS	Coupled States			
DBT	Discrete Bessel Transform			
\mathbf{DFT}	Density Functional Theory			
(G)DVR	(Generalized) Discrete Variable Representation			
ECOC	Ensemble Complet d'Opérateurs qui Commutent			
	ou Ensemble Complet d'Observables Compatibles			
\mathbf{ER}	Eley-Rideal			
\mathbf{FBR}	Finite Basis Representation			
FCT	Fast Cosine Transform			
\mathbf{FFT}	Fast Fourier Transform			
\mathbf{GGA}	Generalized Gradient Approximation			
HAS	Helium Atom Scattering			
IOS	Infinite Order Sudden			
LEPS	London-Eyring-Polanyi-Sato			
LH	Langmuir-Hinshelwood			
LOGD	Logarithm Derivative			
MCTDH	Multi Configuration Time Dependent Hartree			
NWO	Nederlandse Wetenschappelijk Organisatie			
PES	Potential Energy Surface			
\mathbf{PhLAM}	Physique des Lasers, Atomes et Molécules			
\mathbf{RSI}	Reflection Symmetry Interferences			
SOD	Second Order Differencing			
SOP	Split Operator Propagator			
TPD	Temperature-Programmed Desorption			
TZ-CISDQ	Triple Zeta basis set, and Configuration Interaction			
	with Single, Double, and Quadruple excitations			
UHV	Ultra High Vacuum			
USTL	Université des Sciences et Technologies de Lille			
VBR	Variational Basis Representation			

Bibliographie

- A. M. Lahee, J. R. Manson, J. P. Toennies, and Ch. Wöll, "Helium atom differential cross sections for scattering from single adsorbed CO molecules on a Pt(111) surface", J. Chem. Phys., 86 (12): 7194–7203, June 1987.
- [2] A. P. Graham, F. Hofmann, J. P. Toennies, and J. R. Manson, "Helium atom scattering from isolated CO molecules on copper(001)", J. Chem. Phys., 105 (5): 2093– 2098, August 1996.
- [3] B. H. Choi, A. P. Graham, K. T. Tang, and J. P. Toennies, "Helium atom scattering from isolated CO molecules on a Pt(111) surface : Experiment versus close-coupling calculations for a realistic He-CO potential", J. Chem. Phys., 112 (23) : 10538– 10547, June 2000.
- [4] A. T. Yinnon, R. Kosloff, and R. B. Gerber, "Atom scattering from isolated adsorbates on surfaces : Rainbows, diffraction interferences, and trapping resonances", J. Chem. Phys., 88 (11) : 7209–7220, June 1988.
- [5] R. D. Levine and R. B. Bernstein, Molecular reaction dynamics and chemical reactivity (Oxford University, New York, 1987).
- [6] A. W. Kleyn and T. C. M. Horn, "Rainbow scattering from solid surfaces", Phys. Rep., 199 : 191–230, January 1991.
- [7] M. Heuer and T. M. Rice, "Theory of Diffuse Atom Scattering from Isolated Adatoms", Z. Phys. B : Condens. Matter, 59 : 299–309, 1985.
- [8] D. Lemoine, "Atomic Scattering from Single Adsorbates : What Can We learn from the Gas Phase?", Phys. Rev. Lett., 81 (2) : 461–464, July 1998.
- [9] D. Lemoine, "Comment on "Quantum-mechanical scattering of an atom from a rigid hemisphere on a flat surface" [J. Chem. Phys. 107, 9437 (1997)]", J. Chem. Phys., 109 (15): 6502–6503, October 1998.
- [10] M. N. Carré, "Caractérisation d'un défaut de surface ou de la structure d'une monocouche adsorbée par la diffusion diffractive de l'hélium", *Thèse de Doctorat de l'Université de Lille*, Décembre 1994.
- [11] A. Lahee and P. Toennies, "Surface studies on the rebound", Phys. World, 4: 61–66, April 1993.
- [12] M. Lynch and P. Hu, "A density functional theory study of CO and atomic oxygen chemisorption on Pt(111)", Surf. Sci., 458 : 1–14, 2000.

- [13] I. Grinberg, Y. Yourdshahyan, and A. M. Rappe, "CO on Pt(111) puzzle : A possible solution", J. Chem. Phys., 117 (5) : 2264–2270, August 2002.
- [14] R. A. Olsen, P. H. T. Philipsen, and E. J. Baerends, "CO on Pt(111) : A puzzle revisited", J. Chem. Phys., 119 (8) : 4522–4528, August 2003.
- [15] B. H. Choi, K. T. Tang, and J. P. Toennies, "Interpretation of helium atom scattering from isolated CO molecules on copper (001) based on an exact quantum mechanical model", J. Chem. Phys., 107 (5): 1631–1633, August 1997.
- [16] B. H. Choi, K. T. Tang, and J. P. Toennies, "Quantum-mechanical scattering of an atom from a rigid hemisphere on a flat surface", J. Chem. Phys., 107 (22) : 9437–9446, December 1997.
- [17] M. N. Carré and D. Lemoine, "Fully quantum study of the 3D diffractive scattering of He from isolated CO adsorbates on Pt(111)", J. Chem. Phys., 101 (6): 5305–5312, September 1994.
- [18] L. D. Thomas, W. P. Kraemer, and G. H. F. Diercksen, "Rotational excitation of CO by He impact", *Chem. Phys.*, **51** : 131–139, 1980.
- [19] T. G. A. Heijmen, R. Moszynski, P. E. S. Wormer, and Ad. van der Avoird, "A new He-CO interaction energy surface with vibrational coordinate dependance. I. *Ab initio* potential and infrared spectrum", J. Chem. Phys., **107** (23) : 9921–9928, December 1997.
- [20] H. Jónsson, J. H. Weare, and A. C. Levi, "Structure and molecular properties of adsorbates at low coverage : Light-atom scattering from adsorbed Xe and CO", *Phys. Rev. B*, **30** (4) : 2241–2244, August 1984.
- [21] G. J. Kroes and R. C. Mowrey, "Calculations on rotationally and diffractionally inelastic molecule-surface scattering for arbitrary angles of incidence : a new wave packet technique", J. Chem. Phys., 101 (1) : 805–813, July 1994.
- [22] R. G. Gordon, "Quantum scattering using piecewise analytic solutions", Meth. Comput. Phys., 10: 81–109, 1971.
- [23] R. G. Gordon, "New Method for Constructing Wavefunctions for Bound States and Scattering", J. Chem. Phys., 51 (1): 14–25, July 1969.
- [24] M. H. Alexander, "Hybrid quantum scattering algorithms for long-range potentials", J. Chem. Phys., 81 (10): 4510–4516, November 1984.
- [25] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, "Numerical recipes : The art of scientific computing (fortran version)", *Cambridge University Press*, 1990.
- [26] HIBRIDONTM is a package of programs for the time-independent quantum treatment of inelastic collisions and photodissociation written by M. H. Alexander, D. E. Manolopoulos, H.-J. Werner, and B. Follmeg, with contributions by P. F. Vohralik, D. Lemoine, G. C. Corey, R. Gordon, B. Johnson, T. Orlikowski, A. Berning, A. Degli-Esposti, C. Rist, P. Dagdigian, B. Pouilly, G.

van der Sanden, M. Yang, F. de Weerd, and S. Gregurick., Home page at http://www.chem.umd.edu/physical/alexander/hibridon.

- [27] F. Mrugała and D. Secrest, "The generalized log-derivative method for inelastic and reactive collisions", J. Chem. Phys., 78 (10): 5954–5961, May 1983.
- [28] D. E. Manolopoulos, "An improved log derivative method for inelastic scattering", J. Chem. Phys., 85 : 6425, 1986.
- [29] M. H. Alexander and D. E. Manolopoulos, "A stable linear reference potential algorithm for solution of the quantum close-coupled equations in molecular scattering theory", J. Chem. Phys., 86 (4): 2044–2050, February 1987.
- [30] D. Lemoine, "Etude quantique des transferts inélastiques dans les collisions atomeatome et atome-molecule", *Thèse de Doctorat de l'Université de Lille*, Mars 1988.
- [31] R. B. Bernstein, "Atom-Molecule Collision Theory : A Guide for the Experimentalist", Plenum, New York, 1–779, January 1979.
- [32] H. Jónsson, J. H. Weare, and A. C. Levi, "Light atom scattering from adsorbates at low coverage", Surf. Sci., 148 : 126–138, 1984.
- [33] S. Nave and D. Lemoine, "Quantum mechanical studies of helium atom scattering from isolated CO molecules on metal surfaces", *J. Phys. : Condens. Matter*, **14** : 6263–6280, June 2002.
- [34] A. Jäckle and H.-D. Meyer, "Reactive scattering using the multiconfiguration timedependent Hartree approximation : General aspects and application to the collinear H+H₂→H₂+H reaction", J. Chem. Phys., **102** (14) : 5605–5615, April 1995.
- [35] J. C. Light, I. P. Hamilton, and J. V. Lill, "Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics", J. Chem. Phys., 82 (3) : 1400–1409, February 1985.
- [36] J. V. Lill, G. A. Parker, and J. C. Light, "Discrete variable representations and sudden models in quantum scattering theory", *Chem. Phys. Lett.*, 89 (6): 483–489, July 1982.
- [37] Z. Bačić and J. C. Light, "Highly excited vibrational levels of "floppy" triatomic molecules : A discrete variable representation—Distributed Gaussian basis approach", *J. Chem. Phys.*, 85 (8) : 4594–4604, October 1986.
- [38] R. Kosloff, "Time-Dependent Quantum-Mechanical Methods for Molecular Dynamics", J. Phys. Chem., 92: 2087–2100, 1988.
- [39] D. O. Harris, G. G. Engerholm, and W. D. Gwinn, "Calculation of Matrix Elements for One-Dimensional Quantum-Mechanical Problems and the Application to Anharmonic Oscillators", J. Chem. Phys., 43 (5): 1515–1517, September 1965.
- [40] A. S. Dickinson and P. R. Certain, "Calculation of matrix elements for onedimensional quantum-mechanical problems", J. Chem. Phys., 49 (9): 4209–4211, November 1968.

- [41] R. Kosloff, "The Fourier method", in Numerical grid methods and their applications to Schrödinger equation, ed. C. Cerjan, vol. 412 of NATO ASI Series C, 175–194 (Kluwer Academic, Dordrecht, 1993).
- [42] D. Kosloff and R. Kosloff, "A Fourier method solution for the time dependent Schrödinger equation as a tool in molecular dynamics", J. Comput. Phys., 52 : 35–53, 1983.
- [43] R. Kosloff and C. Cerjan, "Dynamical atom/surface effects : quantum mechanical scattering and desorption", J. Chem. Phys., 81 (8) : 3722–3729, October 1984.
- [44] M. D. Feit, J. A. Fleck, Jr., and A. Steiger, "Solution of the Schrödinger equation by a spectral method", J. Comput. Phys., 47 : 412–433, 1982.
- [45] H. Tal-Ezer and R. Kosloff, "An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation", J. Chem. Phys., 81 (9): 3967–3971, November 1984.
- [46] R. Kosloff and D. Kosloff, "Absorbing boundaries for wave propagation problems", J. Comput. Phys., 63 : 363–376, 1986.
- [47] H. Guo and R. Chen, "Short-time Chebyshev propagator for the Liouville-von Neumann equation", J. Chem. Phys., 110 (14) : 6626–6634, April 1999.
- [48] A. Besprozvannaya and D. J. Tannor, "Fast sine/cosine transform for periodic functions with reflection symmetry", Comput. Phys. Commun., 63 : 569–577, 1991.
- [49] D. Lemoine, "The finite basis representation as the primary space in multidimensional pseudospectral schemes", J. Chem. Phys., 101 (12): 10526–10532, December 1994.
- [50] D. Lemoine, "Nonreactive atom/molecule-surface scattering within the finite basis wave packet method", *Comput. Phys. Commun.*, **97** : 331–344, 1996.
- [51] G. C. Corey, J. W. Tromp, and D. Lemoine, "Fast pseudospectral algorithm in curvilinear coordinates", ed. C. Cerjan, NATO ASI Series C (Kluwer Academic, Dordrecht), Numerical Grid Methods and Their Application to Schrödinger's Equation, 412: 1–23, 1993.
- [52] D. Lemoine, "The discrete Bessel transform algorithm", J. Chem. Phys., **101** (5) : 3936–3944, September 1994.
- [53] D. Lemoine, "Discrete cylindrical and spherical Bessel transforms in non-direct product representations", Chem. Phys. Lett., 224 : 483–488, July 1994.
- [54] D. Lemoine, "Optimal cylindrical and spherical Bessel transforms satisfying bound state boundary conditions", *Comput. Phys. Commun.*, **99** : 297–306, 1997.
- [55] M. Persson and B. Jackson, "Flat surface study of the Eley-Rideal dynamics of recombinative desorption of hydrogen on a metal surface", J. Chem. Phys., 102 (2): 1078–1093, January 1995.

- [56] D. Lemoine and B. Jackson, "Quantum wave packet approach to the Eley-Rideal reactive scattering between a gas phase atom and an adsorbate", *Comput. Phys. Commun.*, **137** : 415–426, 2001.
- [57] U. V. Riss and H.-D. Meyer, "Investigation on the reflection and transmission properties of complex absorbing potentials", J. Chem. Phys., 105 (4) : 1409–1419, July 1996.
- [58] G. J. Kroes, "Six-dimensional quantum dynamics of dissociative chemisorption of H₂ on metal surfaces", Prog. Surf. Sci., 60 (1-4) : 1–85, January-February 1999.
- [59] J. Dai and J. Z. H. Zhang, "Time-Dependent Wave Packet Approach to State-to-State Reactive Scattering and Application to H + O₂ Reaction", J. Phys. Chem., 100: 6898–6903, 1996.
- [60] R. Meyer, "Trigonometric interpolation method for one-dimensional quantummechanical problems", J. Chem. Phys., 52 (4): 2053–2059, February 1970.
- [61] J. Ellis, K. Hermann, F. Hofmann, and J. P. Toennies, "Experimental Determination of the Turning Point of Thermal Energy Helium Atoms above a Cu(001) Surface", *Phys. Rev. Lett.*, **75** (5): 886–889, July 1995.
- [62] A. Chizmeshya and E. Zaremba, "The interaction of rare gas atoms with metal surfaces : a scattering theory approach", *Surf. Sci.*, 268 : 432–456, 1992.
- [63] K. T. Tang and J. P. Toennies, "The damping function of the van der Waals attraction in the potential between rare gas atoms and metal surfaces", Surf. Sci. Lett., 279 : L203–L206, 1992.
- [64] A. Chizmeshya and E. Zaremba, "Interaction of rare gas atoms with metal surfaces : a pseudopotential approach", *Surf. Sci.*, **220** : 443–470, 1989.
- [65] H. P. Butz, R. Feltgen, H. Pauly, and H. Vehmeyer, "Total effective cross sections for the scattering of He, HD, and D₂ by several molecules", Z. Phys. A, 247 : 70–83, 1971.
- [66] M. D. Feit and J. A. Fleck, Jr., "Solution of the Schrödinger equation by a spectral method II : Vibrational energy levels of triatomic molecules", J. Chem. Phys., 78 (1) : 301–308, January 1983.
- [67] B. Jackson and D. lemoine, "Eley-Rideal reactions between H atoms on metal and graphite surfaces : The variation of reactivity with substrate", J. Chem. Phys., 114 (1): 474–482, January 2001.
- [68] C. Kalyanaraman, D. Lemoine, and B. Jackson, "Eley-Rideal and hot-atom reactions between hydrogen atoms on metals : quantum mechanical studies", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 : 1351–1358, 1999.
- [69] X. Sha, B. Jackson, and D. Lemoine, "Quantum studies of Eley-Rideal reactions between H atoms on a graphite surface", J. Chem. Phys., 116 (16) : 7158–7169, April 2002.

- [70] M. Persson, J. Strömquist, L. Bengtsson, B. Jackson, D. V. Shalashilin, and B. Hammer, "A first-principles potential energy surface for Eley-Rideal reaction dynamics of H atoms on Cu(111)", J. Chem. Phys., 110 (4) : 2240–2249, January 1999.
- [71] G. R. Darling and S. Holloway, "Rotational motion and the dissociation of H₂ on Cu(111)", J. Chem. Phys., 101 (4): 3268–3281, August 1994.
- [72] D. A. McCormack, G. J. Kroes, R. A. Olsen, J. A. Groeneveld, J. N. P. van Stralen, E. J. Baerends, and R. C. Mowrey, "Molecular knife throwing : aiming for dissociation at specific surface sites through state-selection", *Chem. Phys. Lett.*, **328** : 317–324, October 2000.
- [73] E. Pijper, M. F. Somers, G. J. Kroes, R. A. Olsen, E. J. Baerends, H. F. Busnengo, A. Salin, and D. Lemoine, "Six-dimensional quantum dynamics of scattering of (v=0, j=0) H₂ from Pt(111) : comparison to experiment and to classical dynamics results", *Chem. Phys. Lett.*, **347** : 277–284, October 2001.
- [74] D. A. McCormack and G. J. Kroes, "Accuracy of trajectory methods for activated adsorption of H₂ on Cu(100)", *Chem. Phys. Lett.*, **296** : 515–520, November 1998.
- [75] H. F. Busnengo, E. Pijper, M. F. Somers, G. J. Kroes, A. Salin, R. A. Olsen, D. Lemoine, and W. Dong, "Six-dimensional quantum and classical dynamics study of H₂ (v=0, J=0) scattering from Pd(111)", *Chem. Phys. Lett.*, **356** : 515–522, April 2002.
- [76] A. Eichler, J. Hafner, A. Groß, and M. Scheffler, "Trends in the chemical reactivity of surfaces studied by *ab initio* quantum-dynamics calculations", *Phys. Rev. B*, 59 (20): 13297–13300, May 1999.
- [77] A. Gross and M. Scheffler, "Ab initio quantum and molecular dynamics of the dissociative adsorption of hydrogen on Pd(100)", Phys. Rev. B, 57 (4): 2493–2506, January 1998.
- [78] H. A. Michelsen, C. T. Rettner, and D. J. Auerbach, "On the influence of surface temperature on adsorption and desorption in the D₂/Cu(111) system", *Surf. Sci.*, 272 : 65–72, 1992.
- [79] C. T. Rettner, D. J. Auerbach, and H. A. Michelsen, "Role of Vibrational and Translational Energy in the Activated Dissociative Adsorption of D₂ on Cu(111)", *Phys. Rev. Lett.*, 68 (8) : 1164–1167, February 1992.
- [80] C. T. Rettner, H. A. Michelsen, and D. J. Auerbach, "Determination of quantumstate-specific gas-surface energy transfer and adsorption probabilities as a function of kinetic energy", *Chem. Phys.*, **175** : 157–169, 1993.
- [81] D. J. Auerbach, C. T. Rettner, and H. A. Michelsen, "Interaction dynamics of hydrogen at a Cu(111) surface", Surf. Sci., 283 : 1–8, 1993.
- [82] C. T. Rettner, D. J. Auerbach, and H. A. Michelsen, "Observation of Direct Vibrational Excitation in Collisions of H₂ and D₂ with a Cu(111) Surface", *Phys. Rev. Lett.*, 68 (16) : 2547–2550, April 1992.
- [83] H. A. Michelsen, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, and R. N. Zare, "Effect of rotation on the translational and vibrational energy dependence of the dissociative adsorption of D_2 on Cu(111)", J. Chem. Phys., **98** (10) : 8294–8307, May 1993.
- [84] H. A. Michelsen, C. T. Rettner, and D. J. Auerbach, "State-Specific Dynamics of D₂ Desorption from Cu(111) : The Role of Molecular Rotational Motion in Activated Adsorption-Desorption Dynamics", *Phys. Rev. Lett.*, **69** (18) : 2678–2681, November 1992.
- [85] C. T. Rettner, H. A. Michelsen, and D. J. Auerbach, "Dynamics of the desorption of D₂ and H₂ from Cu(111)", J. Vac. Sci. Technol. A, **11** (4) : 1901–1906, July-August 1993.
- [86] C. T. Rettner, H. A. Michelsen, and D. J. Auerbach, "Quantum-state-specific dynamics of the dissociative adsorption and associative desorption of H₂ at a Cu(111) surface", J. Chem. Phys., **102** (11) : 4625–4641, March 1995.
- [87] C. T. Rettner, "Dynamics of the Direct Reaction of Hydrogen Atoms Adsorbed on Cu(111) with Hydrogen Atoms Incident from the Gas Phase", *Phys. Rev. Lett.*, 69 (2): 383–386, July 1992.
- [88] H. A. Michelsen and D. J. Auerbach, "A critical examination of data on the dissociative adsorption and associative desorption of hydrogen at copper surfaces", J. Chem. Phys., 94 (11): 7502–7520, June 1991.
- [89] C. T. Rettner, L. A. DeLouise, and D. J. Auerbach, "Effect of incidence kinetic energy and surface coverage on the dissociative chemisorption of oxygen on W(110)", *J. Chem. Phys.*, 85 (2) : 1131–1149, July 1986.
- [90] E. Pijper, G. J. Kroes, R. A. Olsen, and E. J. Baerends, "Dissociative and diffractive scattering of H₂ from Pt(111) : A four-dimensional quantum dynamics study", J. Chem. Phys., **116** (21) : 9435–9448, June 2002.
- [91] E. Pijper, G. J. Kroes, R. A. Olsen, and E. J. Baerends, "Reactive and diffractive scattering of H₂ from Pt(111) studied using a six-dimensional wave packet method", *J. Chem. Phys.*, **117** (12) : 5885–5898, September 2002.
- [92] G. J. Kroes, G. Wiesenekker, E. J. Baerends, R. C. Mowrey, and D. Neuhauser, "Dissociative chemisorption of H₂ on Cu(100) : A four-dimensional study of the effect of parallel translational motion on the reaction dynamics", J. Chem. Phys., 105 (14) : 5979–5998, October 1996.
- [93] J. Dai and J. Z. H. Zhang, "Quantum adsorption dynamics of a diatomic molecule on surface : Four-dimensional fixed-site model for H₂ on Cu(111)", J. Chem. Phys., 102 (15) : 6280–6289, April 1995.
- [94] D. A. McCormack, G. J. Kroes, E. J. Baerends, and R. C. Mowrey, "Six-dimensional quantum dynamics of dissociation of rotationally excited H₂ on Cu(100)", *Faraday Discuss.*, **110** : 267–285, 1998.

- [95] D. A. McCormack, G. J. Kroes, R. A. Olsen, J. A. Groeneveld, J. N. P. van Stralen, E. J. Baerends, and R. C. Mowrey, "Quantum dynamics of the dissociation of H₂ on Cu(100) : Dependence of the site-reactivity on initial rovibrational state", *Faraday* Discuss., **117** : 109–132, 2000.
- [96] A. Gross, S. Wilke, and M. Scheffler, "Six-Dimensional Quantum Dynamics of Adsorption and Desorption of H₂ at Pd(100) : Steering and Steric Effects", *Phys. Rev. Lett.*, **75** (14) : 2718–2721, October 1995.
- [97] A. Gross and M. Scheffler, "Influence of molecular vibrations on dissociative adsorption", Chem. Phys. Lett., 256 : 417–423, July 1996.
- [98] A. Gross and M. Scheffler, "Scattering of hydrogen molecules from a reactive surface : strong off-specular and rotationally inelastic diffraction", *Chem. Phys. Lett.*, 263 : 567–573, December 1996.
- [99] J. Dai and J. C. Light, "Six dimensional quantum dynamics study for dissociative adsorption of H₂ on Cu(111) surface", J. Chem. Phys., **107** (5) : 1676–1679, August 1997.
- [100] G. C. Corey and D. Lemoine, "Pseudospectral method for solving the timedependent Schrödinger equation in spherical coordinates", J. Chem. Phys., 97 (6): 4115–4126, September 1992.
- [101] D. Lemoine, "The finite basis representation as the primary space in multidimensional pseudospectral schemes", J. Chem. Phys., 101 (12) : 10526–10532, December 1994.
- [102] J. V. Lill, G. A. Parker, and J. C. Light, "The discrete variable-finite basis approach to quantum scattering", J. Chem. Phys., 85 (2): 900–910, July 1986.
- [103] G. C. Corey and J. W. Tromp, "Variational discrete variable representation", J. Chem. Phys., 103 (5): 1812–1820, August 1995.
- [104] M. F. Somers, D. A. McCormack, G. J. Kroes, R. A. Olsen, E. J. Baerends, and R. C. Mowrey, "Signatures of site-specific reaction of H₂ on Cu(100)", J. Chem. Phys., **117** (14) : 6673–6687, October 2002.
- [105] G. G. Balint-Kurti, R. N. Dixon, and C. Clay Marston, "Time-dependent Quantum Dynamics of Molecular Photofragmentation Processes", J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86 (10): 1741–1749, 1990.
- [106] G. G. Balint-Kurti, R. N. Dixon, C. Clay Marston, and A. J. Mulholland, "The calculation of product quantum state distributions and partial cross-sections in time-dependent molecular collision and photodissociation theory", *Comput. Phys. Commun.*, 63 : 126–134, 1991.
- [107] J. H. McCreery and G. Wolken, Jr., "Recombination dynamics of hydrogen on a tungsten surface", J. Chem. Phys., 63 (9): 4072–4073, November 1975.
- [108] J. H. McCreery and G. Wolken, Jr., "Atomic recombination dynamics on a solid surface : $H_2+W(001)$ ", J. Chem. Phys., **64** (7) : 2845–2853, April 1976.

- [109] J. H. McCreery and G. Wolken, Jr., "Atomic recombination dynamics on solid surfaces : Effect of various potentials", J. Chem. Phys., 67 (6) : 2551–2559, September 1977.
- [110] S. Sato, "On a New Method of Drawing the Potential Energy Surface", J. Chem. Phys., 23: 592–593, 1955.
- [111] J. H. McCreery and G. Wolken, Jr., "A model potential for chemisorption : $H_2+W(001)$ ", J. Chem. Phys., **63** (6) : 2340–2349, September 1975.
- [112] B. Hammer, M. Scheffler, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov, "Multidimensional Potential Energy Surface for H₂ Dissociation over Cu(111)", *Phys. Rev. Lett.*, **73** (10) : 1400–1403, September 1994.
- [113] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", *Phys. Rev. B*, 46 (11) : 6671–6687, September 1992.
- [114] S. Nave, D. Lemoine, M. F. Somers, S. M. Kingma, and G. J. Kroes, "Six-dimensional quantum dynamics of (v=0, j=0)D₂ and of vibrationally excited H₂ molecules from Cu(111)", To be published, 2004.
- [115] G. R. Darling and S. Holloway, "Translation-to-vibrational excitation in the dissociative adsorption of D₂", J. Chem. Phys., 97 (1): 734–736, July 1992.
- [116] G. R. Darling and S. Holloway, "Dissociation thresholds and the vibrational excitation process in the scattering of H₂", Surf. Sci., 307-309 : 153–158, 1994.
- [117] D. A. McCormack, G. J. Kroes, R. A. Olsen, E. J. Baerends, and R. C. Mowrey, "Rotational Effects on Vibrational Excitation of H₂ on Cu(100)", *Phys. Rev. Lett.*, 82 (7): 1410–1413, February 1999.
- [118] G. J. Kroes, G. Wiesenekker, E. J. Baerends, and R. C. Mowrey, "Competition between vibrational excitation and dissociation in collisions of H₂ with Cu(100)", *Phys. Rev. B*, **53** (15) : 10397–10401, April 1996.
- [119] G. J. Kroes, E. J. Baerends, and R. C. Mowrey, "Six-Dimensional Quantum Dynamics of Dissociative Chemisorption of (v=0, j=0)H₂ on Cu(100)", *Phys. Rev. Lett.*, 78 (18): 3583–3586, May 1997.
- [120] H. F. Busnengo, A. Salin, and W. Dong, "Representation of the 6D potential energy surface for a diatomic molecule near a solid surface", J. Chem. Phys., 112 (17) : 7641–7651, May 2000.
- [121] M. Suzuki, "Computer simulation studies in condensed matter physics VIII", Springer, Berlin, 1996.
- [122] M. Suzuki, "Hybrid exponential product formulas for unbounded operators with possible applications to Monte Carlo simulations", *Phys. Lett. A*, **201** : 425–428, June 1995.

- [123] S. A. Chin, "Symplectic integrators from composite operator factorizations", Phys. Lett. A, 226 : 344–348, March 1997.
- [124] S. A. Chin and C. R. Chen, "Fourth order gradient symplectic integrator methods for solving the time-dependent Schrödinger equation", J. Chem. Phys., 114 (17) : 7338–7341, May 2001.
- [125] J. Auer, E. Krotscheck, and S. A. Chin, "A fourth-order real-space algorithm for solving local Schrödinger equations", J. Chem. Phys., 115 (15): 6841–6846, October 2001.
- [126] S. A. Chin and C. R. Chen, "Gradient symplectic algorithms for solving the Schrödinger equation with time-dependent potentials", J. Chem. Phys., 117 (4): 1409– 1415, July 2002.

RÉSUMÉ

Cette thèse porte sur la dynamique quantique des collisions de molécules ou d'atomes légers avec des surfaces métalliques. Elle comprend deux parties distinctes. Dans la première partie, deux théories quantiques sont appliquées à la diffusion d'un atome par un défaut de surface ponctuel. La plus complète, une méthode de paquet d'ondes, permet la première comparaison théorie-expérience réaliste de la diffusion de He par CO/Cu(100) et CO/Pt(111). La seconde approche de type phase gazeuse, repose sur l'approximation d'une surface miroir, avec un formalisme d'états couplés. L'utilisation combinée des deux approches donne une interprétation sans ambiguïté de la plupart des pics expérimentaux. La diffusion proche de la réflexion spéculaire présente un pic "arc-en-ciel" (R_0) induit par les forces de van der Waals de l'interaction He-CO. En s'éloignant de la diffusion spéculaire, on trouve des pics de diffraction de Fraunhofer (F_i) . Conformément aux expériences, les positions des pics R_0 et F_i en fonction du transfert d'impulsion parallèle à la surface, ΔK , se rapprochent progressivement de la direction spéculaire, lorsque l'on fait varier l'énergie de collision. Pour des valeurs intermédiaires de ΔK , il existe un effet arc-enciel à collision simple, qui provient classiquement, de la diffusion par une cuvette dans l'équipotentielle du point tournant, au voisinage de la molécule adsorbée. La région des grands transferts d'impulsion correspond à des effets arc-en-ciel à collision double (R_i) , dotés de structures surnuméraires à grande énergie de collision. Les positions de ces pics arc-en-ciel se décalent vers les grands ΔK lorsque l'on augmente l'énergie. L'accord entre les calculs de paquet d'ondes et l'expérience est très bon sur l'ensemble de la distribution, pour toutes les énergies d'incidence.

La seconde partie de la thèse concerne l'étude des dissociations activées de H_2 et D_2 avec Cu(111), où le terme "activée" signifie qu'une barrière de potentiel doit être franchie afin de dissocier la molécule. Une approche de paquet d'ondes quantique traitant explicitement les six degrés de liberté de la molécule, est utilisée. La validité de deux surfaces d'énergie potentielle a été testée. Ces surfaces sont basées sur une forme LEPS (London-Eyring-Polanyi-Sato) interpolant des résultats de calculs de fonctionnelle de la densité. Les calculs de l'adsorption dissociative et de l'excitation ou la désexcitation rovibrationnelle des molécules diffusées, sont analysés et comparés avec les expériences, en fonction du modèle d'interaction, de l'état vibrationnel initial de la molécule et de son espèce isotopique. Les surfaces de potentiel testées mènent à des résultats bien différents, par exemple en ce qui concerne les seuils de dissociation en fonction de l'énergie d'incidence, ou pour l'efficacité de la conversion d'énergie vibrationnelle en énergie translationnelle afin de surmonter la barrière à la dissociation. Aucune n'est satisfaisante pour reproduire l'ensemble des distributions expérimentales. Cependant, les deux surfaces de potentiel sont en bon accord pour donner des courbes de dissociation pour D_2 et H_2 , initialement dans leur état fondamental, séparées d'environ 0.07 eV en fonction de l'énergie d'incidence. Ce résultat semble très raisonnable physiquement, puisque le décalage de 0.07 eV correspond aussi à la différence des énergies de point zéro de D_2 et H_2 . Ce point confirme une grande incertitude dans l'extraction de certains des paramètres utilisés pour interpoler les mesures expérimentales, du fait que le décalage expérimental est de 0.11 ou 0.15 eV selon les jeux de paramètres.

MOTS-CLÉS : Collisions, Dynamique moléculaire, Diffusion de He, Défaut ponctuel de surface, Adsorbat, Dissociation moléculaire, Rotation-vibration moléculaire, Théorie quantique, Équation de Schrödinger, Hamiltonien, Paquet d'ondes quantique, Transformations discrètes, Méthode des états couplés.