Table des matières

Introduction **2**

1 La dynamique comme outil quantitatif : spectroscopie de H_3^+ **5**
1.1 Contexte 5
1.2 Méthode 8
1.3 Résultats 11

2 La dynamique comme outil qualitatif : photodissociation du bromure de méthyl **14**
2.1 Contexte 14
2.2 Méthode 20
2.3 Résultats 21

3 La dynamique comme expérience numérique : prédissociation de H_3 **24**
3.1 Contexte 24
3.2 Méthode 25
3.3 Résultats 26
3.4 Conséquences 29

4 Projets **31**
4.1 Résonances collisionnelles et dynamique en surface 31
4.2 Dynamique de dissipation en surface 32
4.3 Dissipation par excitation de paires électron-trou 34
4.4 Propagation de matrice densité réduite 39
4.5 Adsorption et effet de champ 46

5 Conclusions **51**

Introduction

Le présent document rassemble un ensemble de travaux dans le domaine de la dynamique quantique de systèmes moléculaires. Dans la plupart des cas présentés, les calculs de dynamique ont été précédés d'un calcul de chimie quantique ayant pour objet le calcul de surfaces de potentiel électronique, et éventuellement de leurs couplages. De ce point de vue, le calcul de dynamique se contente modestement d'expliciter en des grandeurs physiques souvent mesurables le comportement d'un système déjà contenu, de façon implicite, dans les résultats du calcul de chimie quantique. La précision du résultat final sera tributaire, non seulement du calcul de dynamique lui-même, mais aussi du calcul de structure électronique réalisé en amont.

En étant très schématique, on peut distinguer trois modes d'utilisation des calculs de dynamique quantique :

- pour de petits systèmes, on peut espérer une précision suffisante permettant une corrélation directe aux données expérimentales : par exemple, une section efficace ou un spectre de vibration-rotation d'une molécule simple. Le calcul assiste alors l'expérimentateur dans l'interprétation de ces résultats : par exemple, dans l'identification et l'assignation de nombres quantiques approchés aux raies d'un spectre. On parlera alors de la dynamique comme outil quantitatif.
- pour des systèmes plus complexes, la modélisation cherchera, non plus à reproduire les résultats expérimentaux dans tous leurs détails, mais à proposer une représentation simplifiée du problème permettant de rendre compte, au moins de façon qualitative, des tendances observées expérimentalement. On parlera ici de dynamique comme outil qualitatif.
- même en l'absence de données expérimentales, un calcul de dynamique peut présenter un intérêt par lui-même. On peut effet considérer l'exécution d'un calcul de dynamique sur ordinateur comme une réalisation d'une réalité virtuelle, ou si l'on veut une expérience numérique susceptible d'analyse et d'interprétation au même titre que le résultat d'un dispositif expérimental réel. Il s'agit alors en quelque sorte de se laisser surprendre par la réalité dévoilée par l'ordinateur, de faire émerger de la réalité complexe fournie numériquement quelques idées physiques permettant d'en rendre compte de façon simple. On parlera alors de dynamique comme réalité virtuelle.

Je donnerai dans les chapitres suivants des exemples de ces trois modes d'utili-

sation de calculs de dynamiques. Je commencerai par illustrer la dynamique comme outil quantitatif en présentant des calculs sur le spectre de vibration rotation de la molécule simple H_3^+. Sur un tel système à 2 électrons, on peut atteindre une précision spectroscopique, et corréler directement un spectre de vibration-rotation mesuré aux résultats du calcul. Je présenterai ensuite l'utilisation de la dynamique comme outil qualitatif sur l'exemple de la photodissociation de la molécule CH_3Br. Sur cet exemple, il s'agit de voir quels sont les principaux mécanismes permettant de comprendre les distributions des produits de photodissociation observées expérimentalement. Un modèle en dimensionalité réduite a donné des éléments de réponse. Je présenterai enfin un exemple d'utilisation de la dynamique comme outil de réalité virtuelle : la prédissociation du systèmes H_3. La question est la suivante : sachant que le premier état excité de ce système présente une intersection conique avec l'état fondamental, peut-on attribuer une existence physique aux états liés de vibration-rotation portés par le cône supérieur ? En effet, on peut spéculer que les couplages électroniques non adiabatiques, infinis au niveau de la pointe du cône, vont fortement réduire la durée de vie de ces états, au point de leur enlever leur existence physique. Ce problème revient à se poser la question de la représentation la plus physique d'un tel système du point de vue des électrons : représentation diabatique ou adiabatique ? On considère usuellement que, au voisinage d'un intersection conique, c'est la représentation diabatique la plus pertinente, car elle permet d'éliminer la divergence qui apparait dans les couplages entre états adiabatiques. Mais je montrerai que, de façon inattendue, la simulation dynamique conserve une existence physique aux états liés du cône sous forme de résonances à durée de vie finie, mais significative. Ainsi, même au voisinage d'une intersection conique, une représentation adiabatique conserve un sens physique. Il faudra néanmoins exhiber les mécanismes physiques à l'origine de ce paradoxe.

En considération du fait que je n'ai peut-être pas encore l'âge d'écrire mes mémoires et que j'ai - espérons-le - un avenir devant moi, on me pardonnera d'avoir privilégié la description de mes projets au panégyrique de mes oeuvres passées. Je parlerai donc de dynamique dissipative en présence d'un bain. A titre de transition, je présenterai une première approche utilisant encore une fonction d'onde moyenne, permettant de décrire l'interation d'un système moléculaire avec une surface, par le biais de l'excitation ou relaxation d'un phonon. Mais il faudra aller plus loin, d'une part en incluant la possibilité d'excitation électronique pour la surface d'une part, et d'autre part en améliorant le formalisme pour prendre en compte les phénomènes multi-phononiques, en introduisant une matrice densité réduite. On décrira enfin une application pratique possible de ces développements, l'adsorption et l'émission électronique par effet de champ.

Quelques mots sur les outils informatiques développés dans le cadre de ce travail, ils fleurent bon la production artisanale du développeur de codes opiniâtre. J'ai donc écrit au fil des années plusieurs chaines de calcul, dont les plus importantes sont :

- propagation du paquet d'onde pour un système triatomique en coordonnées de Jacobi, pouvant mettre en jeu plusieurs surfaces de potentiel électrique et

un moment angulaire total non nul. Cette chaine m'a servi pour étudier la prédissociation vibrationnelle et électronique de complexes de van der Waals [1, 2, 3, 4] et, sous une forme simplifiée, pour la photodissociation du bromure de méthyl [5, 6, 7].

- propagation d'une fonction d'onde indépendante du temps d'un système triatomique réactif, là aussi avec plusieurs surfaces de potentiel électronique et un moment angulaire total non nul, utilisant des coordonnées hypersphériques de type Kuppermann (ou Whitten-Smith) dans une zone interne, des coordonnées de type Delves dans une zone intermédiaire et les coordonnées de Jacobi dans la zone externe. Cette chaine a permis de traiter la prédissociation de H_3 [8, 9].
- propagation d'une fonction d'onde indépendante du temps d'un système de 3 corps en interaction coulombienne, en coordonnées hypersphériques elliptiques dans la zone interne et en coordonnées de Jacobi asymptotiques, qui a permis l'étude de l'échange de charge du muons entre atomes [10, 11, 12, 13].
- propagation d'un paquet d'ondes couplé à un continuum de phonons, permettant de traiter les problèmes de collage d'atomes sur une surface. Cette chaine a servi à étudier l'interaction hydrogène graphite [14].
- calcul du spectre de vibration-rotation d'une molécule triatomique, en coordonnées hypersphériques de type Kuppermann, pour une surface de potentiel électronique mais pour un moment angulaire total quelconque. Cette chaine a permis le calcul des spectres H_3^+ [15], He_3^+ [16], Ar_3 [17] et Ar_3^+ [18].

Ces chaines, que je mets à disposition de la communauté, sont utilisées en Allemagne, Etats-Unis, République Tchèque et Bulgarie.

Chapitre 1

La dynamique comme outil quantitatif : spectroscopie de H_3^+

1.1 Contexte

On s'intéresse à la spectroscopie de H_3^+. Pour le dynamicien numéricien, c'est un objet d'étude idéal, un système à très petit nombre d'électrons, qui permet d'obtenir une surface de potentiel électronique de haute précision. Si l'on constate une divergence entre résultats calculés et mesurés, il faudra donc trouver une explication originale plutôt que d'invoquer des lacunes dans le travail du camarade chimiste théoricien ! C'est par ailleurs un objet léger, ce qui limitera les problèmes de convergence de bases. C'est enfin un objet hautement symétrique (groupe de permutation des trois particules identiques isomorphe à C_{3v}, en y ajoutant la parité, le groupe de symétrie complet est isomorphe à D_{3h}) qui sera traité de façon élégante par les coordonnées hypersphériques de Kuppermann que nous utilisons ici. Ce système permettra d'illustrer les techniques hypersphériques développées au fil des années.

L'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers (92.1 % des atomes de l'univers), loin devant l'helium (7.8 %), l'ensemble des autres éléments ne représentant donc que 0.1 % [19]. L'ion H_3^+ peut être obtenu par ionisation de H_2 (impact électronique...), suivi du processus exothermique (de 1.7 eV) : $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$, qui est très efficace. L'ion H_3^+ joue un rôle central dans la chimie du milieu interstellaire car il peut protoner facilement presque tous les atomes et molécules : $H_3^+ + X \rightarrow H_2 + HX^+$. En effet, l'affinité protonique de H_2 (4.4 eV) est plus faible que celle des autres atomes et molécules (à l'exception de He, O_2 et N), de sorte que ce processus de protonation est presque toujours exothermique. Par ailleurs, comme cette réaction est une réaction ion-molécule, elle correspond à une énergie électronique attractive, à longue portée, sans barrière de potentiel, de sorte que les taux de ces réactions sont grands, même à basse température - alors que les taux de réactions entre neutres deviennent petits du fait de possibles barrières de potentiel. Les HX^+ ainsi formés sont eux mêmes très réactifs et permettent de former de nombreux ions, qui peuvent ensuite être neutralisés...Les ions H_3^+ sont donc précurseurs de la chimie

interstellaire.

Le processus de destruction de H_3^+ va dépendre du type de nuage interstellaire. A l'intérieur d'un nuage dense, peu accessible au chauffage radiatif, H_3^+ va être détruit de façon prépondérante par les espèces neutres telles que CO : $H_3^+ + CO \rightarrow H_2 + HCO^+$. A mesure que l'on s'approche de la périphérie du nuage, la densité d'espèces ionisées et d'électrons augmente dans le gaz chauffé par la lumière d'une étoile avoisinante, de sorte que le processus dominant de destruction de H_3^+ devient : $H_3^+ + e^- \rightarrow H + H_2$. Typiquement, le taux de recombinaison dissociative étant 100 fois plus grand que celui de la réaction avec CO, on peut s'attendre à des densités 100 fois plus faibles dans un nuage diffus par rapport à un nuage dense. C'est ce qui est illustré sur la figure 1.1. Il se trouve que la densité de H_3^+ est à peu près constante dans un nuage donné. Ainsi, la densité de colonne devient proportionnelle à la taille du nuage. En mesurant en absorption l'atténuation de l'intensité de raies émises par une étoile derrière un nuage par rapport à l'observateur, on obtient donc une densité de colonne, d'où les astrophysiciens tirent des informations sur les nuages en question.

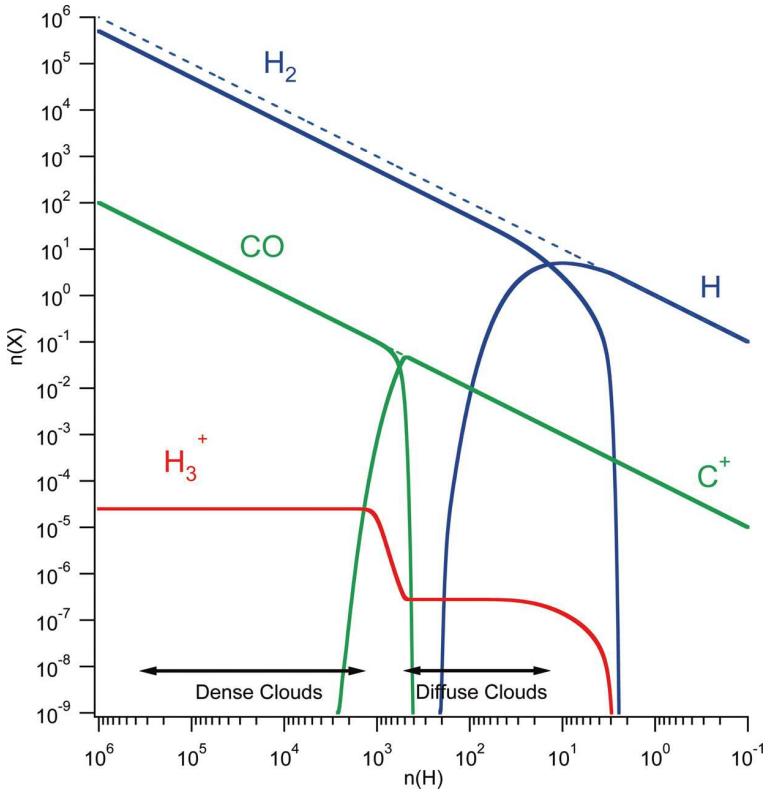

FIGURE 1.1 – Densité de plusieurs espèces en fonction de la densité en hydrogène atomique. Tiré de [19].

Mesurer ces raies ne fut néanmoins pas une mince affaire. Cela peut se com-

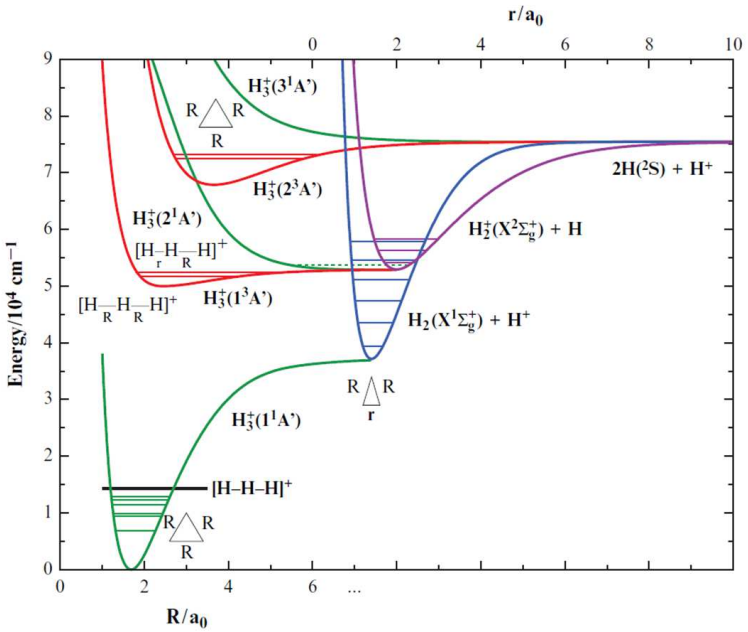

FIGURE 1.2 – Courbes d'énergie potentielle électronique. Tiré de ref. [20].

prendre à partir de la fig. 1.2, qui synthétise les propriétés électroniques du système. Dans la zone UV-visible, on a essentiellement, dans la zone de Franck-Condon du fondamental, des transitions lié-lié interdites en l'absence spin-orbite (singulet-triplet). Les transitions ro-vibrationnelles infra-rouge sont elles aussi essentiellement interdites. En effet, la molécule forme à l'équilibre un triangle équilatéral et ne présente pas de moment dipolaire permanent dans cette configuration. Néanmoins, pour des configurations déformées induites par vibration, la molécule peut présenter un moment non nul, qui permet d'obtenir un spectre infra-rouge faiblement intense. Ces déformations peuvent devenir très importantes pour des énergies supérieures à environ 14 300 cm^{-1} au dessus du fond du puits équilatéral. A cette énergie, la configuration linéaire devient énergétiquement accessible. A 37 200 cm^{-1}, la dissociation en H^++H_2 peut avoir lieu. A environ 75 500 cm^{-1} a lieu la dissociation à 3 corps.

Plusieurs étapes furent nécessaires pour observer ce spectre ro-vibrationnel. Il est intéressant de noter que la première fut un calcul ab-initio [21]. Guidée par ces résultats, l'équipe de Oka mit 5 ans, de 1975 à 1980, pour observer ce spectre [22], obtenant 15 raies rotationnelles dans la bande $01^1 \leftarrow 00^0$. Le deuxième étape fut donc une caractérisation expérimentale en laboratoire. Puis vint l'étape des observations astronomiques. La première observation d'H_3^+ extra-terrestre eut lieu en 1989, dans l'atmosphère de Jupiter [23]. Les premiers ions H_3^+ interstellaires furent ensuite observés en 1995 [24].

Depuis, le nombre de lignes détectées en laboratoire a fortement augmenté, 900 sont recensées dans la ref. [25]. Il y a aussi une intense activité du côté théorique. Les

surfaces de potentiel électronique peuvent être classées en 3 catégories. Il y a d'abord les surfaces ab-initio locales, qui représentent correctement le potentiel uniquement au voisinage du minimum équilatéral. Ces surfaces ne permettent pas d'étudier les états très excités du spectre, ou les problèmes de dynamique impliquant la dissociation du système. Le potentiel MBB est un premier exemple [26]. Celui-ci fut obtenu par Interaction de Configurations complète sur 69 conformations correspondant à des énergies inférieures à 25 000 cm^{-1}. Des surfaces locales de plus haute précision ont été obtenues par la suite : par exemple la surface RKJK [27] utilisant sur la même grille de points une méthode r12 permettant d'inclure les corrélations dans les fonctions de base, ou la surface CRJK [28, 29], qui outre des fonctions de base gaussiennes corrélées, inclut des corrections relativistes et adiabatiques. On obtient alors une précision de l'ordre de 0.02 cm^{-1}. L'espace des configurations où cette surface est utilisable a ensuite été étendu en ajoutant un ensemble de 130 points de grille [30]. Une deuxième famille de surfaces de potentiel électronique est la famille des surfaces semi-empiriques, telle la DMT [31], obtenue par ajustement à un ensemble de 243 niveaux d'énergie, avec une précision de 0.053 cm^{-1}. Finalement, la troisième catégorie de surfaces est celle des surfaces globales, à laquelle appartient la surface ARTPS que j'ai utilisée [32, 33, 15]. 8469 points ab-initio ont été obtenus en interaction de configuration complète avec Molpro. Un fit a été obtenu en utilisant une méthode Diatomics-In-Molecule (3 états diatomiques : le fondamental de H_2 ($X^1\Sigma_g^+$), et les 2 premiers états de H_2^+ ($X\ ^2\Sigma_g^+$), $H_2^+(1^2\Sigma_u^+)$) combinée à des termes représentant les interactions à 3 corps :

$$V_L^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) = \sum_{ijk}^{K} d_{ijk}^L \rho_L^i(R_{AB})\rho_L^j(R_{AC})\rho_L^k(R_{BC}) \tag{1.1}$$

avec $\rho_L(R) = Rexp(-\beta_L R)$. Ce potentiel dépend donc, pour chacune des L_{max} valeurs de L (sur laquelle on somme ces potentiels), d'un paramètre de fit non-linéaire β_L, et de n_{par} paramètres linéaires.

Dans la dernière version de la surface [15], les potentiels diatomiques ont été corrigés de façon à représenter correctement les interactions à longue portée. L'ajustement, qui porte sur les paramètres linéaires et non linéaires des termes à 3 corps, a été obtenu avec : $L_{max} = 2$, $K = 12$ c'est à dire $n_{par} = 178$. L'erreur pour chacun des 7610 points ayant une énergie inférieure à celle de la dissociation à 3 corps est représentée sur la figure 1.3. L'erreur moyenne sur l'ensemble des points est de 2.97 cm^{-1}. Cette figure met en évidence le caractère global de la surface : l'erreur est en effet répartie de façon relativement uniforme sur l'ensemble de la bande d'énergie considérée, même si elle est un peu plus petite au voisinage du minimum.

1.2 Méthode

Cette surface a été utilisée pour calculer le spectre de vibration-rotation de la molécule H_3^+ jusqu'au seuil de dissociation à 2 corps. La méthode des coordon-

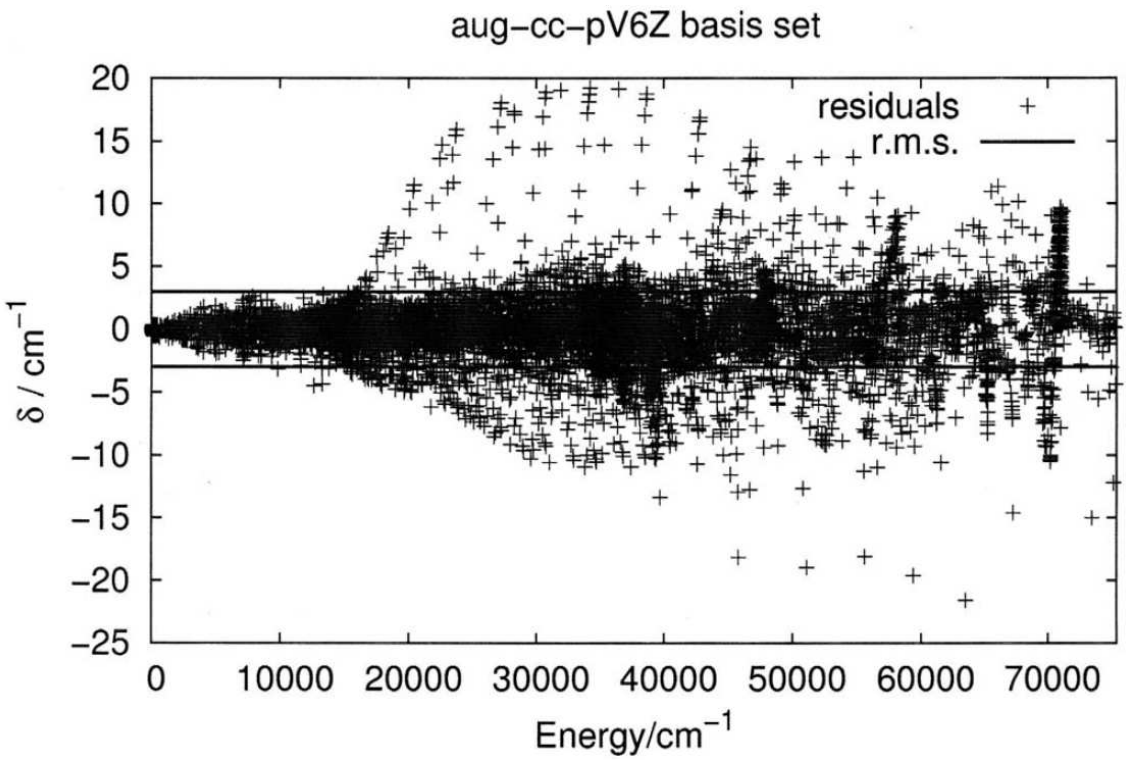

FIGURE 1.3 – Erreur entre énergie ab-initio et le résultat du fit pour chacun des 7610 points calculés, en fonction de l'énergie de ces points. La ligne pointillée représente l'écart quadratique moyen : 2.97 cm^{-1} Tiré de [15].

nées hypersphériques de type Kuppermann a été utilisée [34]. Ces coordonnées sont particulièrement bien adaptées à la symétrie du problème, qui inclut le groupe de permutation des 3 atomes identiques isomorphe à C_{3v} ainsi que la parité par rapport à l'inversion des coordonnées, de sorte que le groupe complet de symétrie exact est isomorphe à D_{3h}. La fonction d'onde nucléaire du système est antisymétrique par rapport à toute permutation de 2 noyaux (fermion, spin nucléaire 1/2) et symétrique par rapport à toute permutation circulaire, elle appartient donc à la représentation irréductible A_2 de C_{3v}. La composante de spin de cette fonction d'onde nucléaire est soit de symétrie A_1 (ortho, spin nucléaire total 3/2) ou E (para, spin nucléaire 1/2). La contrainte que la fonction d'onde nucléaire totale soit de symétrie A_2 implique que sa partie spatiale soit de symétrie A_2 (cas ortho) ou E (cas para). L'intérêt des coordonnées hypersphériques choisies est d'implémenter ces symétries au sein même des fonctions de base primitives utilisées pour développer la fonction d'onde. Le calcul a ainsi un coût optimal et surtout, l'attribution des symétries correctes aux niveaux calculés est immédiate. Supposons en effet un instant que je réalise un calcul dans un système de coordonnées ne prenant pas en compte pleinement les symétries du système, disons les coordonnées de Jacobi, permettant de traiter l'identité de 2

des 3 atomes. Travaillant alors dans le groupe de symétrie C_s, qui a 2 représentations irréductibles A' et A", je vais générer dans la symétrie A' simultanément des états A_1 et E, A_2 et E dans la symétrie A". Pour séparer les états A_2 de E, je peux soit analyser la fonction d'onde, ce qui peut être lourd, soit utiliser la caractéristique des états E issus de A" qu'ils sont dégénérés avec les états E issus de A', ce qui dans la pratique peut-être un peu délicat, car cette dégénérescence n'est numériquement qu'approchée et peut être obscurcie par la proximité d'états A.

Je ne décrirai que très brièvement la méthode utilisée, ne souhaitant pas rentrer dans des détails techniques par ailleurs bien connus. On pourra consulter la ref. [15] pour plus de détails. La fonction d'onde nucléaire (partie spatiale) est développée sur uen base de fonctions de surface, obtenues à rayon hypersphérique fixé. Ces fonctions de surface sont elles-mêmes obtenues par développement sur une base d'harmoniques hypersphériques. Ces harmoniques sont des fonctions propres de l'opérateur énergie cinétique à rayon hypersphérique fixé. Il s'agit de vraies harmoniques correspondant à un opérateur énergie cinétique incluant tous les termes de rotation y compris ceux de Coriolis. Elles se distinguent des pseudo-harmoniques développées par Jean-Michel Launay qui sont indépendantes du moment cinétique total, ce qui, de façon élégante et efficace, permet de réaliser une partie importante du calcul une seule fois pour tous les moments angulaires considérés. Il m'a paru néanmoins plus prudent, pour le système qui nous intéresse ici qui ne met pas en jeu de valeurs du moment angulaire très élevées, et pour lequel une précision extrême est requise, d'utiliser ces "vraies" harmoniques.

Ces harmoniques sont obtenues par la méthode décrite dans la ref. [35] dans le cas d'un système à 4 corps. L'adaptation au présent cas à 3 corps représente une simplification importante. En effet, dans le cas à 4 corps, les harmoniques sont des fonctions dépendant de 8 angles : 3 angles d'Euler pour orienter le référentiel moléculaire, en l'occurence les axes principaux d'inertie, dans l'espace, 3 angles "cinématiques" qui sont modifiés par permutation des atomes, et enfin 2 angles qui paramétrisent les moments d'inertie et qui sont des invariants cinématiques. Les harmoniques à 4 corps sont obtenues par développement sur des fonctions de rotation de Wigner pour les angles d'Euler et les angles cinématiques, et par développement en séries trigonométriques pour les 2 angles restant. Tout mon travail dans la ref. [35] a consisté à sélectionner correctement les fonctions trigonométriques à partir des symétries du système. Dans le cas à 3 corps, les harmoniques ne dépendent plus que de 5 angles, 3 angles d'Euler, un angle cinématique (noté δ dans ref. [15]) et un invariant θ. Les harmoniques sont alors obtenues par développement sur les fonctions de Wigner pour les angles d'Euler et sur des fonctions trigonométriques en θ et δ. La symétrie de permutation des noyaux identiques est imposée de façon très simple par la sélection d'un sous ensemble de fonctions en δ. A l'orientation des axes principaux près, l'opérateur permutation n'agit en effet que sur l'angle δ. C'est ce qui rend la prise en compte des symétries extrêmement simple dans ce système de coordonnées.

Une fois les fonctions de surface connues, reste à déterminer, pour un moment

angulaire total J, M, une parité Π et une symétrie de permutation Γ donnés, les coefficients du développement de la fonction d'onde $\Psi^{JM\Pi\Gamma}(\rho, \Omega)$ (ρ : rayon hyper-sphérique, Ω : ensemble des 5 angles du système) sur la base des fonctions de surface $\Phi_i^{JM\Pi\Gamma}(\Omega; \rho)$, pour obtenir fonctions et énergies propres. On utilise une base DVR (discrete-variable -representation) $d_j(\rho)$ associée à une grille de N_ρ points de grille ρ_j. Chaque fonction $d_j(\rho)$ a la propriété d'être localisée au voisinage du point ρ_j, elle est même strictement nulle en tout point de grille distinct de ρ_j, et égale à 1 en ρ_j. On utilise cette propriété de localité pour écrire le développement sous la forme :

$$\Psi^{JM\Pi\Gamma}(\rho, \Omega) = \sum_{i,j} a_{ij} d_j(\rho) \Phi_i^{JM\Pi\Gamma}(\Omega; \rho_j), \tag{1.2}$$

Le point important est ici que l'on utilise une base diabatique locale de fonctions de surface $\Phi_i^{JM\Pi\Gamma}(\Omega; \rho_j)$ au lieu d'une base dépendant continuement de ρ. La représentation matricielle de l'hamiltonien dans cette base est simple à écrire dans la mesure où elle ne met pas en jeu des couplages cinétiques impliquant les dérivées par rapport à ρ. La taille de la matrice dans cette base est $N = N_\rho.N_s$, N_s étant le nombre de fonctions de surface. La diagonalisation de cette matrice donne les fonctions et énergies propres recherchées.

L'étape la plus longue du calcul est cette dernière étape. J'ai utilisé une méthode de diagonalisation directe donnant tous les états propres, le temps de calcul est donc en N^3. N_ρ et N_s étant chacun de l'ordre d'une ou plusieurs centaines, N est de l'ordre de une à plusieurs dizaine de milliers. Cette méthode suffisait pour traiter les systèmes H_3^+ [15], He_3^+ [16], Ar_3^+ [18] et Ar_3 [17] que j'ai considérés. Pour traiter un problème plus volumineux, il faudrait envisager de passer à une méthode itérative, type Lanczos, dont le temps de calcul croit en N^2, pour l'étape de diagonalisation.

1.3 Résultats

Avec des paramètres de convergence adaptés, la méthode évoquée au paragraphe précédant induit une erreur de l'ordre de 10^{-2} cm^{-1}. Le calcul du spectre ne fait donc que transformer l'erreur sur la surface de potentiel électronique en erreur sur le spectre. La table ci-dessous donne une idée de la précision obtenue sur les niveaux d'énergie.

Le calcul de la ref. [37] représente la référence dans le domaine, obtenu avec une surface locale spécialement adaptée au problème considéré. En l'absence de correction, l'accord théorie-expérience est meilleur que le cm^{-1}. Les auteurs estiment que la principale erreur de leur calcul est l'absence de prise en compte des effets non-adiabatiques entre états electroniques (effets non Born-Oppenheimer). Ils ont donc réalisé une correction ad-hoc prenant en compte de façon empirique ces effets et permettant d'améliorer l'accord théorie-expérience, en optimisant 3 paramètres correctifs b_1, a_1 et a_2 (indépendant des bandes vibrationnelles considérées) minimisant l'erreur : $E_{obs} - E_{calc} = -b_1 E_{calc} - a_1 J(J+1) - a_2 G^2$. On constate que notre calcul,

TABLE 1.1 – Comparaison entre energies mesurées et calculées, pour quelques états impliqués dans des transitions observées [25, 36] au voisinage de l'énergie de la barrière donnant accès aux configurations linéaires. Les énergies sont en cm^{-1}. Les résultats présents sont comparés à ceux de Schiffels et al [37], obtenus avec le potentiel CRJK [28, 29] avec ou sans corrections empiriques. Les nombres quantiques sont obtenus par analyse des résultats du calcul.

			Schiffels et al (ref. [37])	
$(v_1, v_2^\ell)(J, G)$	Experimental (ref. [25, 36])	Present	Nocor.	Cor.
$(0,0^0)(1,0)$	86.96	-0.03	-0.01	0.00
$(0,0^0)(2,1)$	237.36	-0.07	-0.01	0.00
$(0,0^0)(2,2)$	169.29	-0.06	-0.02	-0.01
$(0,0^0)(3,2)$	428.02	-0.13	-0.02	0.00
$(0,0^0)(3,3)$	315.35	-0.09	-0.02	0.00
$(0,5^1)(1,1)$	11003.68	3.79	-1.08	0.02
$(0,5^1)(1,2)$	10921.66	4.08	-1.08	0.02
$(0,5^1)(2,3)$	11045.46	3.60	-1.16	-0.06
$(0,5^1)(3,2)$	11207.15	0.11	-0.58	0.53
$(0,5^3)(2,7)$	11027.19	4.18	0.96	0.08
$(0,6^2)(2,0)$	12817.95	2.98	0.97	-0.28
$(0,6^2)(2,3)$	13142.97	3.05	0.47	-0.78
$(1,4^2)(4,0)$	12973.68		-0.50	0.77
$(1,4^4)(2,3)$	12984.85	0.55	0.40	-0.87
$(2,2^2)(2,1)$	10935.40	0.01	-0.42	0.67
$(2,2^2)(2,3)$	10839.11	-0.24	-0.51	0.60
$(2,2^2)(3,4)$	10963.30	-0.34	-0.56	0.52

bien qu'utilisant une surface globale non optimisée, permet d'obtenir des résultats en excellent accord avec l'expérience. L'erreur est généralement inférieure au cm^{-1}, mais peut se dégrader pour des états vibrationnellement excités.

On notera que pour pouvoir appliquer une telle correction, il est nécessaire d'attribuer des nombres quantiques aux mouvements de rotation et vibration du système. Les seuls nombres quantiques rigoureux sont le spin nucléaire lié à la symétrie de permutation, le moment angulaire total et la parité. Dans le cas d'un mouvement régulier, pour lequel la dynamique classique a des constantes exactes ou approchées en plus de l'énergie et du mouvement angulaire, on peut espérer définir des nombres quantiques supplémentaires. Mais j'ai montré dans la ref. [15] par une analyse statistique du spectre complet que la dynamique était essentiellement chaotique et que l'attribution de nombres quantiques approchés était donc illusoire dans le cas général. A basse énergie, quand le mouvement de vibration est de faible amplitude, on peut néanmoins définir des nombres quantiques approchés. La procédure est dé-

crite dans la ref. [17] pour les états de basse énergie confinés au voisinage de la position d'équilibre triangulaire équilatérale. Supposant que le potentiel ne dépend pas de δ, que la molécule quasi-équilatérale est une toupie symétrique et traitant les couplages rotationnels de façon perturbative, on peut dériver du formalisme hypersphérique des nombres quantiques vibrationnels v_1, v_2 pour décrire la respiration et le pliage de la molécule, ainsi qu'un moment angulaire vibrationnel ℓ. Pour la rotation, la projection du moment angulaire total sur l'axe perpendiculaire au plan de la molécule devient aussi un nombre quantique approché. Son couplage avec le moment angulaire vibrationnel peut être décrit par un hyper-moment angulaire, directement construit à partir des harmoniques hypersphériques, qui est directement relié au nombre quantique de Hougen noté usuellement G. Ce nombre quantique et les règles de sélection associées me semblent acquérir une signification plus claire au regard de cet hyper-moment angulaire dont les règles de sélection sont directement reliées aux symétries de permutation [15]. Le résultat de cette assignation de nombres quantiques approchés figure sur la table 1.1.

En conclusion de cette partie, on voit donc que des calculs de type dynamique ou spectroscopique de haute précision permettent d'élucider et d'assigner des spectres observés. Il est clair aussi que cela n'est possible que pour des systèmes suffisamment simples pour lesquels les calculs de surface d'énergie potentielle sont suffisamment précis, et pour lesquels la dynamique est suffisamment simple pour pouvoir être décrite par des modes approchés. Dans les systèmes plus complexes, cela ne sera plus possible. Des calculs de dynamique peuvent néanmoins s'avérer très utiles pour analyser de façon qualitative des résultats expérimentaux et identifier, par exemple, des mécanismes prépondérants. C'est ce que nous illustrons au chapitre suivant.

Chapitre 2

La dynamique comme outil qualitatif : photodissociation du bromure de méthyl

2.1 Contexte

Il s'agit d'illustrer maintenant comment un calcul de dynamique permet de contribuer à l'analyse qualitative de résultats expérimentaux, c'est à dire de mettre en évidence les mécanismes physiques responsables des comportements observés. Le problème est ici spécifiquement celui de la photodissociation du bromure de méthyl CH_3Br, étudié expérimentalement par Valérie Blanchet [38]. La compréhension du contexte nécessite d'avoir en tête les différents états électroniques impliqués dans la dynamique du système. Le groupe de symétrie du système correspondant à la permutation des 3 atomes d'hydrogène est C_{3v} ; de façon approchée, en supposant que le système est invariant par rotation autour de l'axe C-Br, on utilisera aussi le groupe $C_{\infty v}$. Dans l'état fondamental, la configuration électronique prépondérante est $...a_1^2e^4$ en notation C_{3v} ($\sigma^2\pi^4$ en notation $C_{\infty v}$), voir la figure 2.1. L'état fondamental est donc de symétrie X^1A_1. Par excitation e $\rightarrow$ a_1^*, on obtient les états de valence ^1E et ^3E, et par excitation plus énergétique $a_1 \rightarrow a_1^*$ les états $^1A_1$ et $^3A_1$, comme indiqué sur la figure 2.2. Les figures 2.3 et 2.4 donnent les configurations électroniques pour les bandes de Rydberg 5s et 5p, obtenues par les excitations e $\rightarrow$ 5s ou 5p.

La figure 2.5 donne une vision d'ensemble des courbes de potentiel électronique en fonction de la distance C-Br. Les courbes de valence sont répulsives, les courbes de Rydberg sont quasi-parallèles à celle du fondamental CH_3Br^+, la différence d'énergie correspondant à l'énergie de liaison de l'électron de Rydberg. La bande de Rydberg 5p se subdivise en 2 sous bandes 5pa1 et 5pe, correspondant aux excitations vers les orbitales p parallèles ou perpendiculaires à la liaison C-Br. Chaque sous bande 5s, 5pa1 et 5pe est constituée d'états singulets et triplets.

En incluant le spin-orbite, on obtient les courbes de la figure 2.6. Pour les bandes

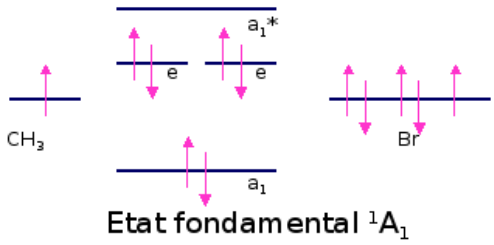

FIGURE 2.1 – Configuration électronique de l'état fondamental.

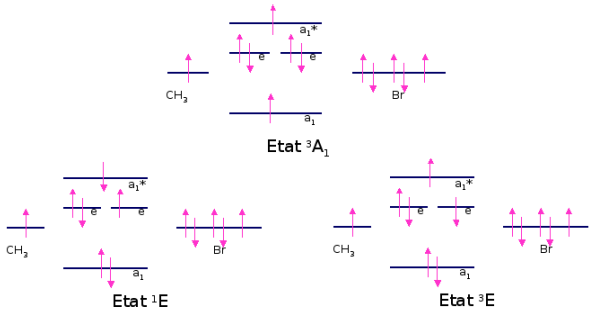

FIGURE 2.2 – Configurations électroniques des états excités de la bande de valence.

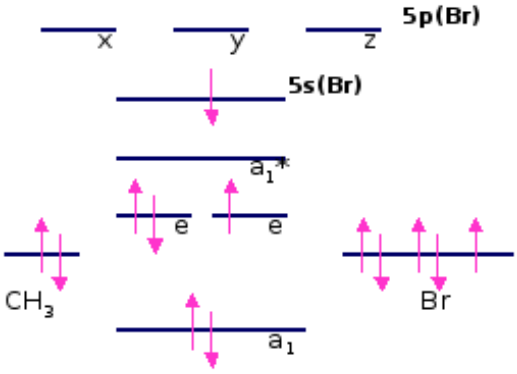

FIGURE 2.3 – Configuration électronique pour la bande de Rydberg 5s.

de Rydberg, l'interaction spin-orbite dans le cœur est prépondérante sur l'interaction électrostatique entre cœur (localisé) et orbitale de Rydberg (diffuse). Ainsi, chaque bande de Rydberg est maintenant structurée en doublets composés de 2 sous bandes correspondant aux 2 états spin-orbite $E_{\frac{3}{2}}$ et $E_{\frac{1}{2}}$ du cœur ionique (cf table 2.1). La dégénérescence de chaque sous bande est ensuite levée par l'interaction électrosta-

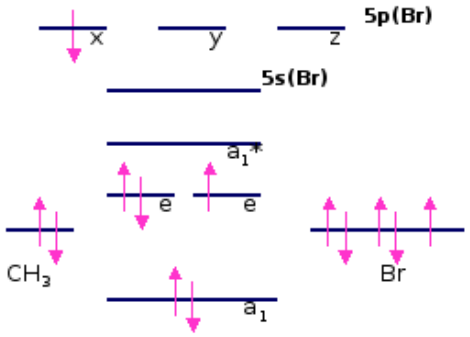

FIGURE 2.4 – Configuration électronique pour la bande de Rydberg 5p.

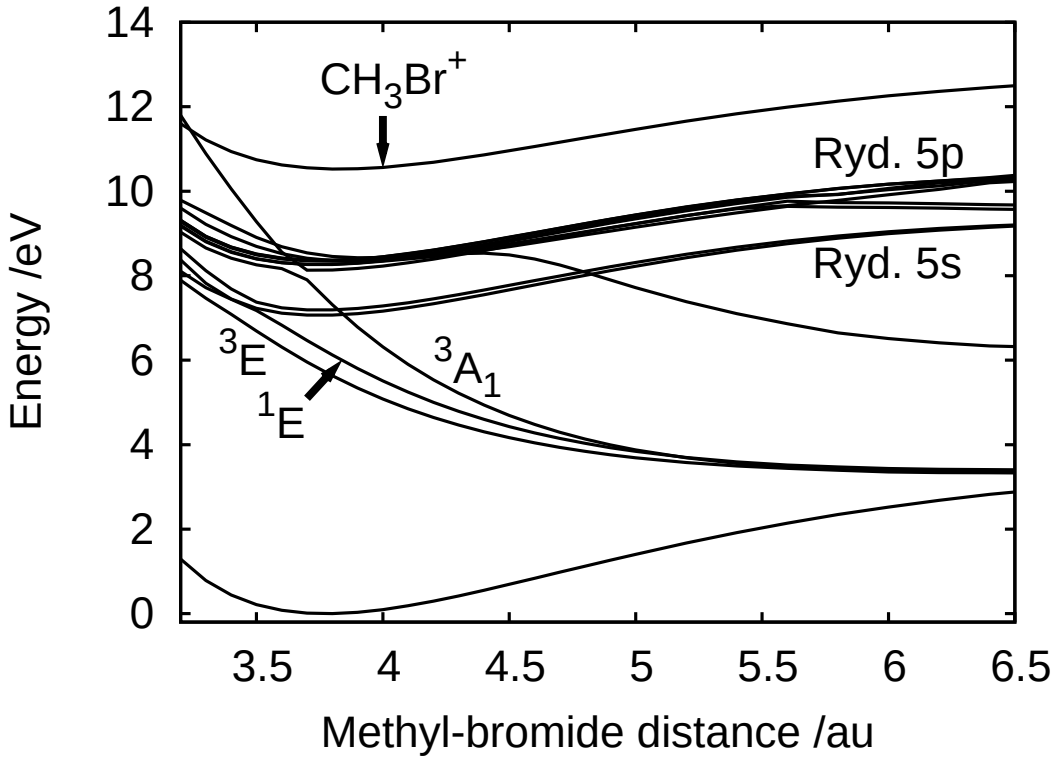

FIGURE 2.5 – Courbes de potentiel électronique de CH_3Br en fonction de la distance C-Br, sans spin-orbite. La géométrie du méthyl est figée à l'équilibre. Figure aussi la courbe de CH_3Br^+.

tique (échange cœur-Rydberg), qui décroit quand on monte dans les excitations de Rydberg (elle est de l'ordre de 100 meV dans la bande 5p). On notera aussi une intéressante courbe de potentiel présentant un minimum près de 6.5 au, en dessous de

l'étiquette "Ryd. 5s" sur la figure 2.5. Il s'agit d'un état de symétrie $^1A_1$ en interaction forte avec l'état fondamental (voir fig. 2 dans ref. [6]). Il a un caractère ionique à longue distance (d'où le nom : état paire d'ions), et un caractère de valence répulsif à plus courte distance. Le minimum à longue distance correspond à la transition entre ces 2 caractères. Notons au passage que le puits de potentiel ainsi obtenu devrait pouvoir porter des états (quasi) liés susceptibles d'être observés. Encore inconnus sur CH_3Br, de tels états ont été observés dans HBr par spectroscopie de fluorescence [39], dans une expérience pompe-sonde [40], dans l'analyse des perturbation dans un spectre REMPI [41, 42].

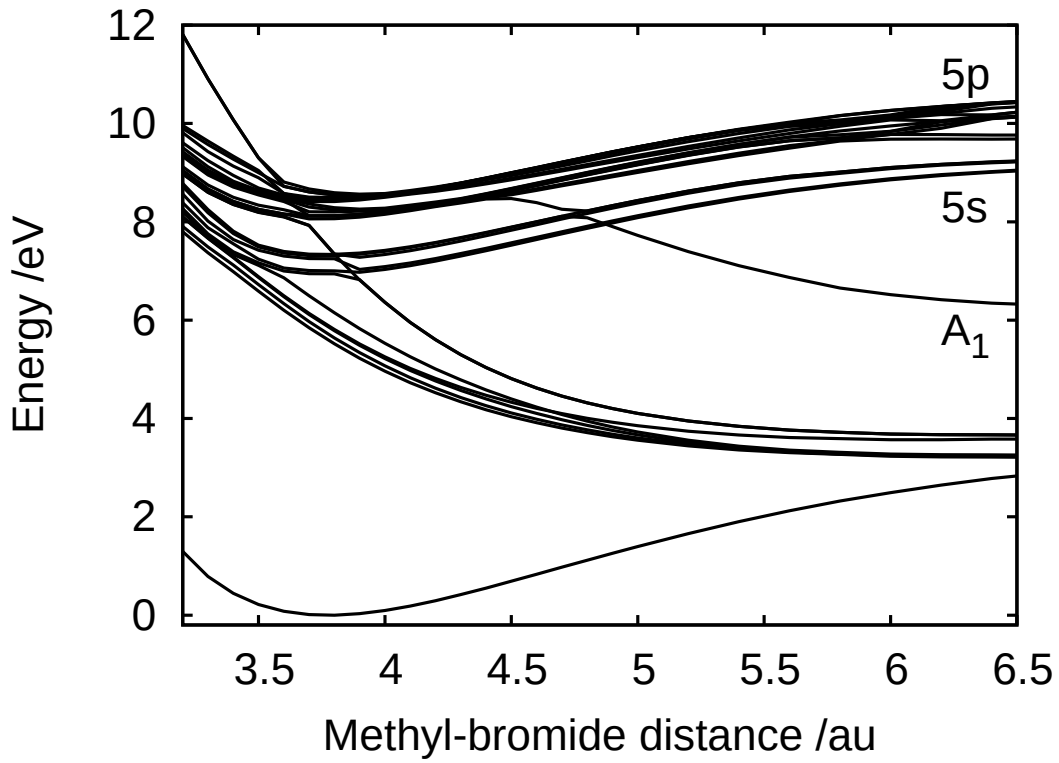

FIGURE 2.6 – Courbes de potentiel électronique de CH_3Br en fonction de la distance C-Br, avec spin-orbite. La géométrie du méthyl est figée à l'équilibre.

Regardons maintenant les états de valence qui sont impliqués dans la dynamique de photodissociation, voir fig. 2.7. La table 2.2 donne les états de valence sans et avec l'interaction spin-orbite. En l'absence de spin-orbite, seul l'état $^1E(\Pi)$ a un moment dipolaire non nul avec l'état fondamental. L'interaction spin-orbite mélange l'état singulet avec l'état triplet. Dans la notation de Mulliken, on note les états résultant ^3Q et ^1Q pour indiquer l'état de spin prépondérant dans ce mélange. On a alors des transitions possibles depuis l'état fondamental vers les états excités $^3Q_{0+}$ (transition parallèle), $^1Q_1$ et $^3Q_1$ (transitions perpendiculaires). Les transitions vers 3E ne seront

Bande	Sans spin-orbite	Avec spin-orbite
Fondamental	$^1A_1(\Sigma)$	$A_1(\Omega{=}0)$
Valence	$^3E(\Pi)$	$E(\Omega{=}2)$, $1E(\Omega{=}1)^*$, $A_1(\Omega{=}0)^*$, $1A_2(\Omega{=}0)$
	$^1E(\Pi)^*$	$2E(\Omega{=}1)^*$
	$^3A_1(\Sigma)$	$3E(\Omega{=}1)$, $2A_2(\Omega{=}0)$
Rydberg 5s	$^3E(\Pi)$	$E_{\frac{3}{2}}$: $E(\Omega{=}2)$ / $1E(\Omega=1)^*$
	$^1E(\Pi)^*$	$E_{\frac{1}{2}}$: $A_1(\Omega{=}0)$, $A_2(\Omega{=}0)$ / $2E(\Omega=1)^*$
Rydberg $5p_{a_1}$	$^3E(\Pi)$	$E_{\frac{3}{2}}$: $E(\Omega{=}2)$ / $1E(\Omega=1)^*$
	$^1E(\Pi)^*$	$E_{\frac{1}{2}}$: $A_1(\Omega{=}0)$, $A_2(\Omega{=}0)$ / $2E(\Omega=1)^*$
Rydberg $5p_e$	$^3E(\Delta)$, $^3A_1(\Sigma)$, $^3A_2(\Sigma)$	$E_{\frac{3}{2}}$: $A_1(\Omega{=}3)$, $A_2(\Omega{=}3)$, $1E(\Omega{=}1)$ /
	$^1E(\Delta)$, $^1A_1(\Sigma)^*$, $^1A_2(\Sigma)$	$1E(\Omega{=}2)$, $1A_1(\Omega{=}0)^*$, $1A_2(\Omega{=}0)$
		$E_{\frac{1}{2}}$: $2E(\Omega{=}1)$, $3E(\Omega{=}1)$ /
		$2E(\Omega=2)$, $2A_1(\Omega{=}0)^*$, $2A_2(\Omega{=}0)$

TABLE 2.1 – Symétries des differents états des bandes de valence et de Rydberg. Les états sont classifiés selon la représentation irréductible du groupe exact C_{3v} ou approché $C_{\infty v}$ Dans la colonne "sans spin-orbite", le nom de la représentation irréductible $A_1/A_2/E$ ou $\Sigma/\Pi/\Delta$ fait référence à la partie orbitale de la fonction d'onde, alors que dans la colonne "avec spin-orbite", les noms $A_1/A_2/E$ et Ω (projection sur l'axe de la liaison du moment angulaire total orbital+spin) font référence à la symétrie de la fonction spin-orbitale. Les états repérés avec une * ont un moment de transition dipolaire significatif avec l'état fondamental. Dans chaque bande, les états appartenant à la même représentation iréductible de C_{3v} et ayant le même Ω ont un numéro d'ordre qui précède le symbole de symétrie. Les bandes de Rydberg sont séparées en 2 groupes, correspondant aux 2 états de spin-orbite du cœur ionique CH_3Br^+ notés $E_{\frac{3}{2}}$ and $E_{\frac{1}{2}}$. Dans chaque bande, chacun de ces 2 groupes est séparé en deux par l'interaction d'échange, séparation marquée par le symbole "/".

efficaces qu'à plus haute énergie, celles vers $^3Q_2$ seront de faible intensité. La question est alors de savoir, dans la bande $\tilde{A}$ où les 3 états $^3Q_{0+}$, $^1Q_1$ et $^3Q_1$ sont accessibles, lesquels vont absorber le rayonnement et par quels mécanismes la photodissociation va avoir lieu. En effet, l'état $^3Q_{0+}$ est corrélé adiabatique aux produits ou le brome est dans l'état spin-orbite excité (CH_3+Br($^2P_{\frac{1}{2}}$)), alors que les états $^1Q_1$ et $^3Q_1$ sont corrélés à l'état fondamental (CH_3+Br($^2P_{\frac{3}{2}}$)). Une des questions à élucider sur le processus de dissociation est celle de son caractère adiabatique ou non.

Au démarrage de mon étude, la situation était relativement claire sur le système CH_3I. On savait sur ce système que le couplage spin-orbite était fort de sorte que l'état nommé $^3Q_{0+}$ avait en fait une composante singulet très forte et un moment de transition important avec le fondamental [43, 44]. L'absorption dans la bande $\tilde{A}$ est donc dominée par cet état [45]. Comme le moment de transition dipolaire depuis le fondamental vers l'état $^3Q_{0+}$ est parallèle à l'axe C-Br, on peut s'attendre à ce que les produits de dissociation diffusent préférentiellement dans une direction parallèle

à la polarisation du champ électrique de la lumière. Cela a été effectivement observé, à la fois pour les produits correspondant à l'état excité du brome CH_3+I($^2P_{\frac{1}{2}}$) et pour le fondamental I($^2P_{\frac{3}{2}}$). Pour I($^2P_{\frac{1}{2}}$), on peut donc supposer une dissociation adiabatique sur l'état $^3Q_{0+}$, mais pour l'état I($^2P_{\frac{3}{2}}$), il faut supposer que l'absorption du $^3Q_{0+}$, suivie de transitions vers $^1Q_1$ et $^3Q_1$, est un mécanisme prépondérant par rapport à l'absorption directe vers $^1Q_1$ et $^3Q_1$ suivie d'une dissociation adiabatique, ce dernier mécanisme aurait en effet conduit à l'éjection des fragments principalement dans une direction perpendiculaire à la polarisation de la lumière. La question est donc de savoir si un mécanisme similaire est à l'œuvre dans la dissociation de CH_3Br, sachant que l'interaction spin-orbite y est moins importante que dans CH_3I.

CH_3Br est un système moins étudié expérimentalement que CH_3I. les données disponibles portent sur les distributions produits, pour ce qui concerne l'état de spin-orbite de Br, l'état ro-vibrationnel de CH_3 et leur anisotropie spatiale [46, 47, 48, 49, 50, 38].

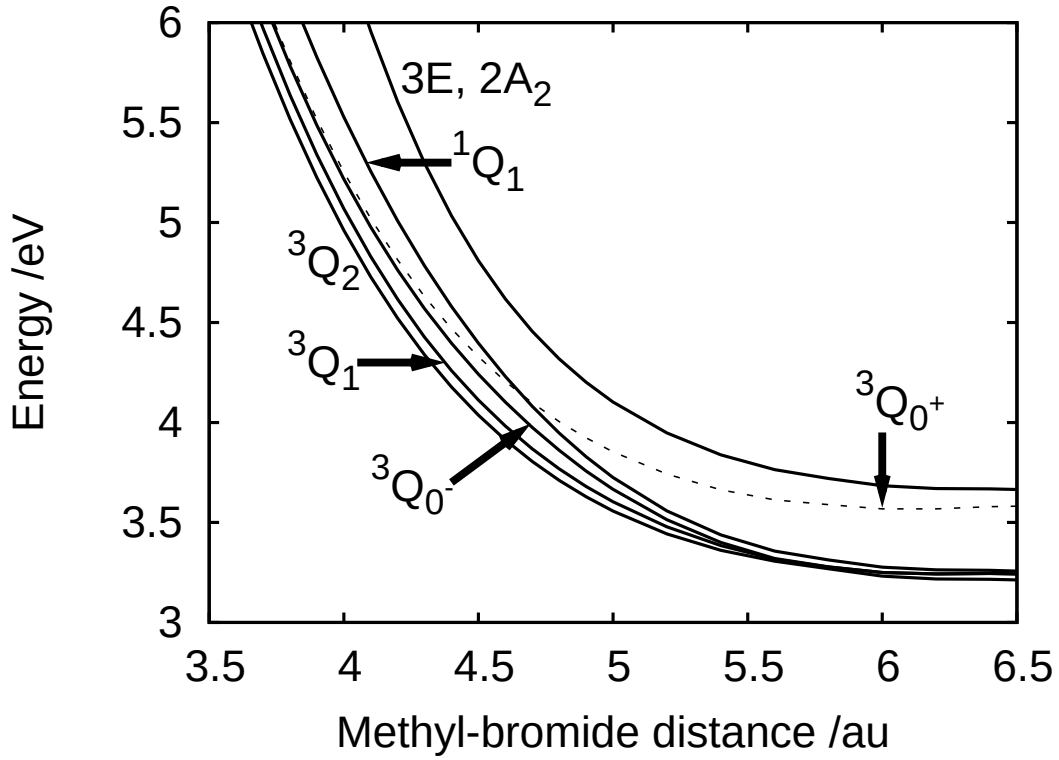

FIGURE 2.7 – Courbes de potentiel électronique de CH_3Br en fonction de la distance C-Br, avec spin-orbite. La géométrie du méthyl est figée à l'équilibre. Zoom sur les états de valence.

Sans spin-orbite		Avec spin-orbite		
symétrie	Transition	symétrie	Notation	Transition
$^3E(\Pi)$	No	$E(\Omega{=}2)$	$^3Q_2$	$\perp$ (faible)
		$E(\Omega{=}1)$	$^3Q_1$	$\perp$
		$A_2(\Omega{=}0)$	$^3Q_{0-}$	No
		$A_1(\Omega{=}0)$	$^3Q_{0+}$	$\parallel$
$^1E(\Pi)$	$\perp$	$E(\Omega{=}1)$	$^1Q_1$	$\perp$
$^3A_1(\Sigma)$	No	$A_2(\Omega{=}0)$	$2A_2$	No
		$E(\Omega{=}1)$	3E	$\perp$

TABLE 2.2 – symétrie des états de valence, sans et avec interaction de spin-orbite. Voir la légende de la table 2.1. La colonne "Transition" donne la nature de la transition dipolaire électrique avec l'état fondamental. "No" indique que le moment de transition dipolaire est nul, "$\parallel$" (Parallèle) et "$\perp$" (perpendiculaire) indiquent la direction du moment dipolaire de transition par rapport à celle de la liaison C-Br. La colonne "Notation" est un mélange des notations de Mulliken [51] pour les états de spin-orbite issus des états de valence ^3E et ^1E, auxquels on a rajouté les états issus du $^3A_1$.

2.2 Méthode

La méthode utilisée a consisté à développer un modèle en dimensionalité réduite permettant de rendre compte des données mesurées et de faire émerger les mécanismes de dissociation prépondérants. Le système comporte 9 degrés de liberté, qui correspondent à 6 modes normaux, 3 complètement symétriques de type A1, dont le stretching methyl-brome ν_3 et le mode de parapluie du méthyl ν_2, ainsi que 3 modes dégénérés de symétrie E, dont le mode de pliage ν_6 entre l'axe du méthyl et la liaison C-Br. Mais il est connu expérimentalement que dans la bande $\tilde{A}$, sur les 3-4 eV disponibles (6-7 eV d'énergie de photon - 3 eV pour la dissociation de CH_3Br), l'essentiel ($\approx$ 3 eV) part en énergie cinétique du méthyl et du brome, une fraction plus faible ($\approx$ 0.3 eV) en vibration, principalement l'excitation du mode de parapluie ν_2, l'énergie de rotation des fragments étant plus faible ($<$ 0.1 eV). C'est pourquoi il est légitime de réduire le problème de 9 à 2 degrés de liberté internes, en ne gardant que les modes ν_3 et ν_2 dans le calcul. Ecrire correctement l'Hamiltonien en dimensionalité réduite suppose de prendre en compte les contraintes cinématiques, j'ai suivi pour cela la procédure décrite en [52]. L'existence de ces contraintes créent un terme supplémentaire dans l'Hamiltonien, dont j'ai pu montrer qu'il était négligeable dans le cas présent [7].

Le calcul des états électroniques est fait en symétrie C_s avec Molpro (représentations A' et A") par une chaine de calculs SCF-CASSCF-MRCI. On doit extraire des résultats Molpro séparement les états de symétrie A_1 (excitation parallèle) de ceux de symétrie E (excitation perpendiculaire). On identifie ces derniers comme

étant ceux qui sont dégénérés entre représentations A' et A". Les 2 symétries de spin sont traitées séparement, les éléments de matrice de l'opérateur spin-orbite sont calculés dans cette base triplet-singulet et donnent une représentation diabatique de l'Hamiltonien électronique.

Un paquet d'onde à 2 dimensions est propagé pour chacune des symétries A_1 et E spin-orbitales. Le bloc de symétrie A_1 ne contient que les 2 états ^3E et $^1A_1$ (fondamental) couplés par l'opérateur spin-orbite (cf table 2.2). Le bloc E contient 3 états, ^3E, ^1E et $^3A_1$. Un paquet d'ondes issu de l'application du moment dipolaire de transition sur l'état fondamental est propagé sur ces ensembles de surfaces de potentiel électronique couplées. L'analyse du paquet d'onde à l'issue de cette propagation donne accès aux sections efficaces, distributions et anisotropies comparables directement aux résultats expérimentaux.

2.3 Résultats

Parmi les différentes observables obtenues, je ne présente sur la fig. 2.8 que les résultats concernant les distributions vibrationnelles produit et qui ont pu être comparées, pour 2 énergies d'excitation, aux résultats expérimentaux. L'accord est satisfaisant. Il y a une claire corrélation entre l'état de spin-orbite du brome et la distribution vibrationnelle du méthyl : la distribution du méthyl est plus excitée lorsque le brome est dans son état fondamental.

Un bon accord théorie-expérience a été obtenu aussi pour les autres observables non présentées ici, rapports de branchement et anisotropies. Cet accord a surtout pour intérêt de révéler les mécanismes en jeu dans la dissociation du bromure de méthyl. En effet, le calcul est fait en ignorant les possibles sauts de surface entre l'état $^3Q_0$ et les autres, même au voisinage de l'intersection conique avec l'état $^1Q_1$ (cf fig. 2.7). J'ai ainsi montré que la dynamique de CH_3Br est très différente de celle de CH_3I. Pour CH_3Br, on obtient le brome dans l'état fondamental essentiellement à partir de l'absorption de l'état $^1Q_1$ et une dynamique qui peut impliquer aussi l'état $^3Q_1$, mais pas l'état $^3Q_0$. Au contraire, comme je l'ai déjà dit, l'iode dans l'état fondamental est obtenu principalement à partir de l'absorption de $^3Q_0$ et par transition non adiabatique vers $^1Q_1$ au voisinage de l'intersection conique entre ces 2 états.

Reste alors à expliquer la corrélation entre distributions vibrationnelles et états de spin-orbite observée sur la fig. 2.8. En effet, dans le cas de l'iode, l'argument traditionnel avancé est un changement brutal des forces supportées par le méthyl au moment de la transition non adiabatique au niveau de l'intersection conique [53, 54]. Dans le cas du brome, j'ai invoqué la différence de pentes des potentiels $^3Q_0$ et $^1Q_1$ (fig. 2.7). Le potentiel $^1Q_1$, plus répulsif, va engendrer des forces plus intenses et donc une excitation vibrationnelle plus forte des produits (voir fig. 3 dans [7]).

Même s'il permet de comprendre les mécanismes en jeu dans la dynamique de dissociation, le présent modèle, très simple, ne permet pas de reproduire parfaitement

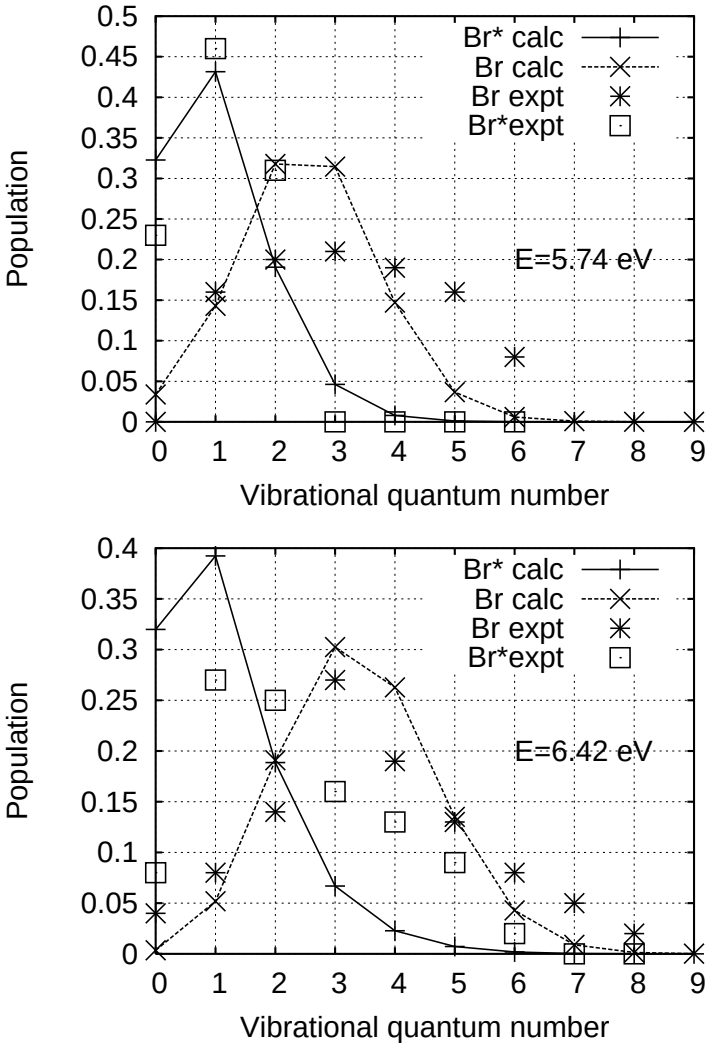

FIGURE 2.8 – Distributions vibrationnelles (mode ν_2) du groupe méthyl formé conjointement à $Br(^2P_{\frac{3}{2}})$ ou $Br^*(^2P_{\frac{1}{2}})$. Haut : l'énergie d'excitation est 5.74 eV (215.9 nm). calc : calcul présent, expt : expérience de Blanchet et al [38]. Bas : l'énergie d'excitation est 6.42 eV (193. nm). calc : calcul présent, expt : expérience de van Veen et al [46].

tous les détails mesurés. En particulier, un desaccord subsiste sur les paramètres d'anisotropie, qui montre que des transitions non-adiabatiques, mêmes mineures, existent. Leur prise en compte pourrait se faire en incluant un troisème degré de liberté, le mode ν_6, qui décrit le pliage de la molécule et permet ainsi de coupler les états A1, tel $^3Q_0$, aux états E tels $^1Q_1$ et $^3Q_1$. Autant ce perfectionnement du modèle est essentiel dans le cas de l'iode, autant il ne représente qu'un raffinement du modèle, coûteux en temps et énergie, sans gain réel sur la compréhension des

mécanismes dynamiques en jeu dans le présent système.

En conclusion de cette étude, on voit que l'intérêt de ce calcul a été d'élucider les mécanismes de photodissociation. Il a permis de mettre en évidence les différences profondes entre la dynamique de CH_3Br, essentiellement adiabatique, et celle de CH_3I, impliquant des transitions aux niveaux des intersections entre états. Cette différence, qualitative, est liée à une différence dans l'intensité du couplage spin-orbite.

Chapitre 3

La dynamique comme expérience numérique : prédissociation de H_3

3.1 Contexte

Je voudrais dans ce chapitre illustrer l'intérêt que peut présenter un calcul de dynamique en tant qu'expérience numérique. J'entends par là un calcul qui se substitue à une expérience. Une démarche scientifique passe souvent par une expérience qui fournit des données qui sont confrontées à différents modèles dans le cadre d'un dialogue calcul-expérience. Mais dans certains cas, il peut être intéressant de substituer aux résultats d'une expérience ceux d'un calcul. Le modèle qui vient ensuite aura pour objet de donner sens, non plus aux résultats de l'expérience, mais à ceux du calcul. En d'autres termes, cela revient à substituer au laboratoire un ordinateur. Dans tous les cas, le travail proprement scientifique est celui qui consiste à donner sens aux données, qu'elles soient mesurées ou calculées, au travers d'un modèle qui peut soit utiliser un formalisme mathématique simple, soit même un simple langage non formel. En d'autres termes encore, on pourra dire que l'on utilise l'ordinateur pour créer une réalité physique virtuelle, qui se substitue à la réalité du laboratoire expérimental. Cette démarche sera d'autant plus intéressante que la réalité virtuelle en question sera riche d'une complexité qui surprendra le chercheur. Une telle démarche d'expérimentation numérique s'oppose à la démarche présentée au paragraphe précédent sur CH_3Br, où il s'agissait d'utiliser un ordinateur en y mettant les ingrédients les plus pauvres possibles permettant néanmoins de rendre compte de la réalité expérimentale mesurée. Pour illustrer cette démarche d'expérimentation numérique, je vais considérer le système H_3, système à peine plus compliqué que H_3^+ présenté au paragraphe précédent, néanmoins riche de surprises comme on va le voir.

Les 2 états les moins énergétiques du système H_3 correspondent à la configuration électronique $1s^2 2p_{x,y}$ et présentent un effet Jahn-Teller : ils sont dégénérés pour la configuration équilatérale, où les surfaces adiabatiques, notées 1^2A' et 2^2A', forment une intersection conique. La surface fondamentale 1^2A' ne porte pas d'états liés

associés à H_3, mais un état de transition (point selle d'énergie 0.4 eV environ au dessus du fond de la vallée $H+H_2$), c'est la surface sur laquelle a lieu la célèbre réaction $H+H_2$. Une intersection conique est un hyper-espace de dimension 3N-8 (N : nombre de particules), l'espace de branchement levant la dégénérescence étant de dimension 2. Ici, l'intersection conique est donc une droite, corrrespondant à une configuration équilatérale dont seule la taille peut varier. L'énergie de cette configuration présente un minimum de 2.8 eV et vaut 4.8 eV asymptotiquement (toujours par rapport au fond de la vallée $H+H_2$).

J'avais dans une vie antérieure calculé les états liés à 3 dimensions dans le puits de potentiel formé par le cône dans l'espace de branchement et le minimum à 2.8 eV. Le spectre d'états liés est montré sur la figure "historique" ci-dessous (fig. 3.1). Sans entrer dans les détails, j'avais pu alors quantifier les niveaux obtenus d'une façon similaire à ce que j'ai présenté ci-dessus sur H_3^+ (voir aussi l'annexe de [17]) et mettre en évidence la phase de Berry créée par l'intersection conique, qui génère une quantification demi-entière et déplace les énergies de façon très importante. Je n'avais pas alors pu répondre à une question pourtant fondamentale : ces niveaux ont-ils une existence physique ? En effet, le couplage électronique entre l'état 2^2A' qui porte ces niveaux et le fondamental 1^2A' est très intense, il est même infini au niveau de l'intersection conique. Beaucoup en concluront que ces états n'existent pas, en d'autres termes qu'une représentation adiabatique n'a pas de sens au voisinage d'une intersection conique, au contraire de la représentation diabatique.

Pour me faire ma propre opinion sur cette question, j'ai donc plus récemment [8, 9] décidé de reprendre le calcul de ces états, mais dans une configuration plus complète incluant les 2 états électroniques impliqués dans la formation de l'intersection conique. On laisse le soin à l'expérimentation numérique de fournir des données sur ce sujet, dont il faudra ensuite faire l'analyse physique.

3.2 Méthode

Comme dans H_3^+, les coordonnées hypersphériques sont utilisées. Il s'agit ici d'identifier des états liés couplés au continuum colisionnel $H+H_2$, donc des états résonnants. J'ai utilisé pour cela mon code collisionnel permettant de traiter plusieurs surfaces de potentiel couplées. Les surfaces de potentiel électronique sont celles de Abrol et Kuppermann [56, 57], obtenues en représentation diabatique. Les éventuels états résonnants seront identifiés à partir du formalisme de la matrice de durée de vie de Smith [58]. Celle-ci notée $\mathbf{Q}$ est obtenue à partir de la matrice $\mathbf{S}$ de collision par :

$$\mathbf{Q} = -i\hbar\mathbf{S}^\dagger\frac{d\mathbf{S}}{dE} \tag{3.1}$$

Au voisinage d'une résonance, les sections efficaces présentent des profils de Fano qui peuvent être asymétriques, ce qui rend malaisé l'extraction des paramètres de la résonance, énergie et largeur (durée de vie). Au contraire, la valeur propre maximale

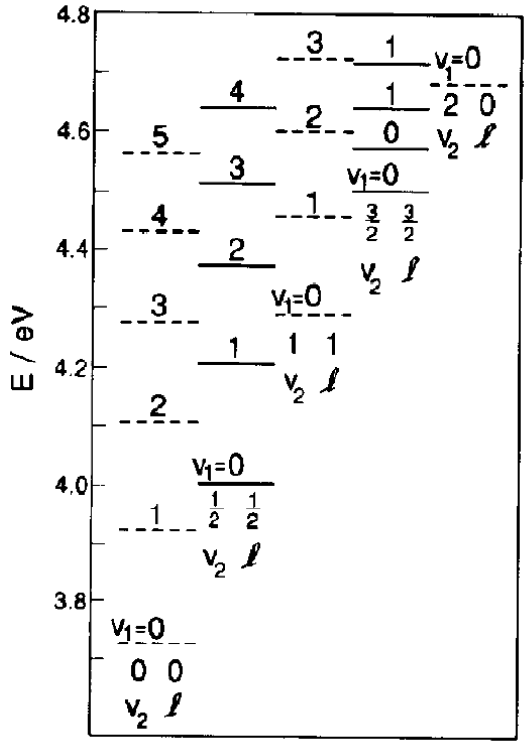

FIGURE 3.1 – Etats liés dans le cône de H_3. Tiré de [55]. Les nombres v_2 et ℓ quantifient le mouvement dans le cône, v_1 le mouvement de respiration.

de la matrice **Q** présente une forme lorentzienne en émission, ce qui permet une extraction plus facile des paramètres de la résonance. Le vecteur propre correspondant donne la décomposition de l'état résonnant sur les différents canaux collisionnels. D'un point de vue pratique, le calcul de la matrice **Q** nécessite néanmoins le calcul de la matrice **S** complète, ce qui n'est pas fourni aisément par une méthode dépendant du temps qui ne fournit qu'une colonne de la matrice (pour chaque propagation). Par ailleurs, la dérivée par rapport à l'énergie suppose un accroissement de l'effort de calcul, ici un doublement du fait de l'utilisation d'une différence finie centrée à 2 points.

3.3 Résultats

La figure 3.2 présente les durées de vie (valeurs propres maximum uniquement) en fonction de l'énergie de collision. Ces fonctions présentent clairement des maxima à 4.41 eV et 4.62 eV pour la symétrie A1, 4.49 eV et 4.70 eV pour la symétrie A2. Ces résultats sont cohérents avec des résultats expérimentaux [59]. Ces états résonnants correspondent à des états liés du cône décalés en énergie du fait du

couplage avec le continuum. Ces décalages apparaissent clairement sur la fig. 3.2 par comparaison entre maxima et flèches, qui indiquent les énergies de états liés. Cette analogie permet d'attribuer des nombres quantiques approchés à ces résonances : v_1 pour le mode de respiration, v_2 et ℓ (moment angulaire vibrationnel) pour le mode de bending dégénéré. On peut montrer [55, 16] que la présence de l'intersection conique conduit à une quantification demi-entière des modes de bending. La série des 2 résonances pour chaque symétrie correspond aux nombres quantiques ($v_1 = 0, 1; v_2 = \frac{3}{2}; \ell = \frac{3}{2}$). La différence d'énergie entre états A1 et A2 de mêmes nombres quantiques correspond à une disposition différente des structures nodales et au fait que le potentiel n'est qu'approximativement à symétrie de révolution autour de l'intersection conique.

Les durées de vie correspondantes sont de l'ordre de 15 fs pour la symétrie A1, 10 fs pour A2. Ces durées de vie, même limitées, correspondent à plusieurs périodes de vibration du système. Considérant en effet le mode le plus lent (respiration), la fig. 3.1 indique une fréquence de $0.2eV = 0.0074au$, c'est à dire 3 fs environ. Ce résultat indique une persistence des états du cône au dessus de l'intersection conique, malgré la présence du couplage non adiabatique infini au niveau de l'intersection conique.

L'attribution des nombres quantiques v_1, v_2, ℓ permet de comprendre pourquoi les états résonnants gardent une durée de vie appréciable malgré l'existence du couplage non-adiabatique. En fait, ces résonances sont des exemples d'états de Slonczewski [60] qui sont stabilisés par le moment angulaire vibrationnel $\ell = \frac{3}{2}$, qui crée une barrière pseudo-centrifuge autour de l'intersection conique, qui éloigne la fonction d'onde de cette dernière. Cela correpond à un mouvement de vibration de H_3, se traduisant par une rotation autour de l'intersection conique dans l'espace des configurations. De ce fait, la fonction d'onde "voit" un couplage électronique "effectif" non adiabatique plus modéré, en tous cas fini, qui perturbe de façon significative les états liés, mais tout en leur préservant une existence physique dans les observables.

La figure 3.3 décrit les distributions produit obtenus à partir du vecteur propre résonnant de la matrice de Smith, à 4.41 et 4.49 eV pour les symétries A1 et A2. Dans les 2 cas, le produit H_2 a une énergie interne importante : 41 % de l'énergie disponible part en énergie ro-vibrationnelle pour la symétrie A1, 51 % pour la symétrie A2. Ces résonances n'ont pas été observées dans les calculs précédents de collisions réactives [61, 62]. En effet, ces calculs ont été réalisés par propagation de paquets d'ondes à prtir d'états initiaux de faible excitation. Il est normal dans ces conditions que la résonance soit peu excitée et ainsi ne laisse pas de trace sur les probabilités de transition correspondantes. Par contre, disposant de la matrice **S** complète, j'ai pu vérifier que pour des transitions partant d'états excités, des profils de Fano intenses apparaissaient sur les probabilités de transitions [9].

Il y a néanmoins une différence fondamentale entre résonances de symétrie A1 et A2 : la résonance A1 donne de façon privilégiée une excitation vibrationnelle (population maximale pour $v = 3, j = 2$), alors que la résonance A2 donne une excitation rotationnelle significative (maximum pour $v = 1, j = 15$). Cette différence peut s'expliquer à partir de la structure nodale résonnante. On peut montrer

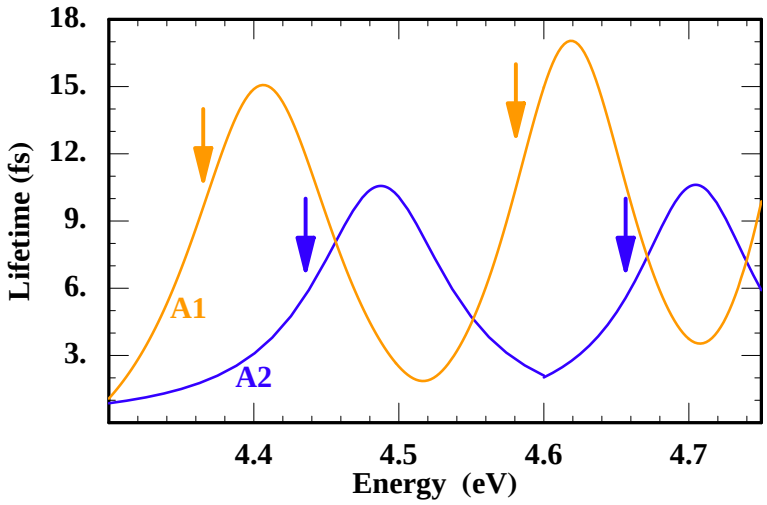

FIGURE 3.2 – Durées de vie de Smith pour les fonctions rovibroniques de symétries A1 et A2. Les flèches verticales indiquent les énergies des états liés sur la surface électronique excitée, quand le couplage avec l'état fondamental est négligé.

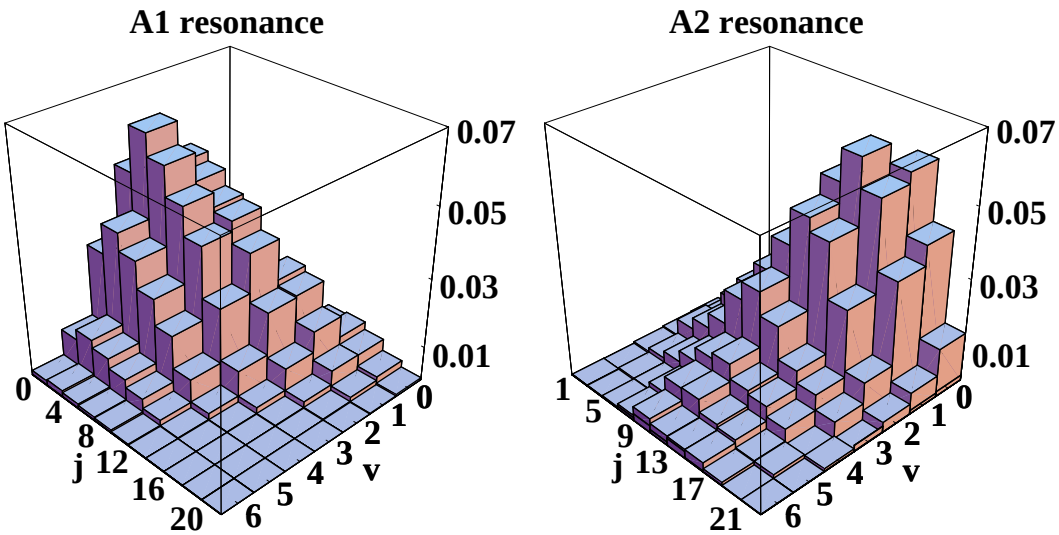

FIGURE 3.3 – Populations des différents canaux $H+H_2(v,j)$ après dissociation des résonances A1 et A2, à 4.41 eV et 4.49 eV respectivement.

[8] que la résonance A1 a des plans nodaux pour les géométries isocèles aigues des atomes d'hydrogène, la résonance A2 ayant au contraire des noeuds pour les géométries isocèles obtues. Il en résulte que la résonance A1 est essentiellement dans une géométrie isocèle obtue, la résonance A2 étant à géométrie isocèle aigue. Le processus de dissociation a lieu essentiellement sur la surface électronique fondamentale,

qui est maximum pour la configuration équilatérale, lieu de l'intersection conique avec le premier état excité. Durant la dissociation, les atomes voient donc une force répulsive qui tend à distordre le triangle en l'éloignant de la configuration équilatérale. Le triangle obtu associé à la résonance A1 va s'applatir, le triangle aigu de la résonance A2 va s'aiguiser. En d'autres termes, la dissociation correspond pour la résonance A1 a une tentative d'insertion de l'atome sommet du triangle isocèle entre les 2 autres atomes d'hydrogène, induisant un mouvement de pliage au système. Ce mouvement de pliage se transforme ensuite en rotation de la molécule diatomique formée par l'atome d'hydrogène central s'attachant à l'un des deux extrêmes. La dissociation de la résonance A2 est au contraire une abstraction, où l'atome sommet s'éloigne des 2 autres de façon symétrique. Il est alors naturel d'avoir un H_2 produit excité principalement vibrationellement.

3.4 Conséquences

Durant la réalisation de ces calculs, je suis tombé par hasard sur les publications de Continetti et al [63] et de Helm et al [64] sur la dissociation à 3 corps de H_3. Un dispositif expérimental permet d'observer les 3 fragments atomiques en coincidence, en particulier la façon dont l'énergie du système se répartit sur ces fragments. Les états initiaux du système dans ces expériences sont des états excités correspondant aux configurations électroniques $1s^2$ 2s ou $1s^2$ 2pz, de symétries respectives ${}^2A'_1$ et ${}^2A"_2$ (la paire d'états formant une intersection conique considérée ci-dessus correspondant à la configuration $1s^2$ 2px et 2py). L'état $1s^2$ 2pz n'est couplé à l'état fondamental que par couplage rotationnel, il a donc une durée de vie élevée, diminuant de typiquement 640 ns en l'absence de rotation à des valeurs de l'ordre de 60 ps. L'état $1s^2$ 2s prédissocie par couplage vibronique, sa durée de vie est plus courte, de l'ordre de 170 fs. Le résultat expérimental significatif est que la distribution d'énergie des fragments dépend fortement de l'état initial considéré. Ainsi, les produits de prédissociation de $1s^2$ 2s (${}^2A'_1$) ont une probabilité faible de donner une équi-partition de l'énergie sur les 3 fragments, le diagramme de corrélation d'énergie (diagramme de Dalitz) présente une anti-corrélation pour cette configuration. On observe par contre des maxima pour des configurations où 2 atomes emportent l'essentiel de l'énergie. Cela correspond à des configurations triangles isocèles obtus. Au contraire, les produits de prédissociation de $1s^2$ 2pz (${}^2A"_2$) ont une forte probabilité de donner une équipartition de l'énergie.

Ces résultats suggèrent une analogie avec les résultats du calcul de la prédissociation des états du cône. C'est encore la symétrie de l'état initial qui pilote la répartition en énergie des produits. On peut montrer que la symétrie de la partie vibrationnelle de la fonction d'onde est $\bar{A}_2$ (groupe double associé à C_{3v}) pour la prédissociation de $1s^2$ 2s [8]. Une fonction d'onde présentant cette symétrie présente des surfaces nodales correspondant aux configurations isocèles aigues, et des maxima pour les configurations obtues. Cette analyse de symétrie rend donc bien compte des

résultats expérimentaux pour la prédissociation de $1s^2$ 2s. Par ailleurs, la partie vibrationnelle de la fonction sera A1 pour la prédissociation de l'état $1s^2$ 2pz. Sans ligne nodale imposée par la symétrie, la fonction d'onde peut avoir une amplitude non nulle associée à la configuration équilatérale, où les 3 atomes s'éloignent les uns des autres avec des vitesses égales. C'est effectivement pour ces configurations que les diagrammes de Dalitz présentent des maxima.

Ces analyses basées sur la symétrie ont ensuite été confortées par des calculs explicites de la dynamique de dissociation [65, 66]. Ces calculs ont confirmé l'importance de la prise en compte de la symétrie du système pour produire des distributions d'énergie ayant des caractéristiques, au moins qualitativement, similaires à celles qui ont été mesurées. La morale de cette histoire est donc qu'une analyse, faite initialement pour interpréter des résultats de calculs considérés comme une expérience numérique peut, de façon inattendue dans un deuxième temps, servir de base à l'interprétation de résultats expérimentaux.

Chapitre 4

Projets

4.1 Résonances collisionnelles et dynamique en surface

M'étant intéressé aux résonances quantiques en phase gazeuze, intermédiaires collisionnels à longue durée de vie susceptibles de modifier le résultat de la collision, qu'elle soit réactive ou non, je fus amené en travaillant avec Didier Lemoine à m'intéresser à l'impact possible de tels processus résonnants dans les collisions d'atomes et de molécules avec des surfaces. C'est ainsi que j'en vins à travailler sur les collisions hydrogène atomique-graphite [67, 14].

La surface de potentiel électronique décrivant l'interaction hydrogène-graphite présente deux puits de potentiel. Le puits de physisorption a une profondeur de 40 meV et correspond à une distance hydrogène-surface de 3 Å environ. Le puis de chimisorption a une profondeur de 700 meV environ, l'atome d'hydrogène étant à environ 1.5 Å de la surface. La chimisorption s'accompagne d'une modification de la structure de la surface. L'atome de carbone le plus près de l'hydrogène voit son hybridation électronique changée de sp^2 à sp^3. Son environnement tend à devenir tétraédrique, ce qui est obtenu par la sortie de l'atome de carbone le plus proche de l'hydrogène du plan de la surface, d'une distance proche de 0.35 Å. Une barrière d'environ 0.2 eV sépare le puits de physisorption de celui de chimisorption.

Des travaux de l'équipe de B. Jackson (ref. [67]) utilisant des paquets d'onde quantiques ont montré qu'une partie des atomes d'hydrogène incidant sur le graphite avec une énergie un peu supérieure à la barrière de 0.2 eV sont piégés sur la surface. La partie la plus importante des atomes d'hydrogène désorbe en moins de 100 fs, mais 5-10% peuvent rester piégés sur des durées de l'ordre de la pico-seconde. Ce phénomène a pu être expliqué comme un effet des résonances quantiques portées par le puits de chimisorption [67]. Un modèle à 2 degrés de liberté a été réalisé, décrivant l'approche de l'atome d'hydrogène sur un axe perpendiculaire au plan de la surface passant par un atome de carbone, lui même autorisé à se déplacer sur cette droite. Le puits de chimisorption à 2 dimensions ainsi obtenu porte de nombreux états liés

et résonances, qui ont pu être calculés par diagonalisation d'une matrice complexe symétrique (i.e. incluant un potentiel optique) par une technique itérative de type Lanczos. Certaines résonances présentent des durées de vie très élevées, supérieures à 10 ps. On peut attribuer des nombres quantiques approchés à ces résonances en quantifiant séparemment chaque degré de liberté. On peut alors montrer qu'une excitation du carbone par rapport à la surface réduit faiblement la durée de vie de la résonance, alors que l'excitation de l'hydrogène par rapport à la surface a un effet réducteur beaucoup plus important.

Un **projet** intéressant serait bien sûr d'enrichir le modèle en y incluant le mouvement de l'hydrogène parallèlement à la surface. En supposant le problème à symétrie de révolution autour de l'atome de carbone central, on a un problème à 3 dimensions. On peut à nouveau calculer les résonances par une technique similaire à la précédente, il est probable que l'ajout de ce degré de liberté supplémentaire conduira à des durées de vie plus courtes.

4.2 Dynamique de dissipation en surface

Mais il m'est alors paru plus urgent d'étudier la compétition entre de tels processus de collage et la dynamique de dissipation des atomes adsorbés sur la surface. En effet, un atome piégé dans une résonance collisionnelle peut, soit se décoller et repartir en phase gazeuse, soit au contraire rester collé plus longtemps en donnant une partie de son énergie à la surface. C'est un processus dissipatif pouvant faire passer l'atome adsorbé d'un état résonnant à un état lié dans le puits de chimisorption. Si la surface est froide, cela peut conduire au collage définitif de l'adsorbat sur le substrat. La résonance de collision aura alors joué le rôle d'intermédiaire dans le processus de collage. Son rôle aura été de piéger suffisamment longtemps l'atome sur la surface pour que les processus dissipatifs aient le temps de stabiliser l'adsorbat. Par contre, une surface plus chaude pourra rendre de l'énergie à l'adsorbat pouvant conduire à son éjection.

J'ai étudié de façon quantitative l'action concertée du piégeage dans une résonance et la dissipation sur le cas de la physisorption de l'hydrogène sur le graphène [14]. On considère un modèle à 3 degrés de liberté dans lequel la surface est rigide mais corruguée, l'atome d'hydrogène pouvant maintenant se déplacer dans les 3 dimensions de l'espace. On considère un faisceau incident d'atomes en incidence normale à la surface. Ces atomes peuvent donc passer de l'état fondamental de diffraction à un état excité sur la surface corruguée, induisant un transfert d'énergie entre mouvements perpendiculaire et parallèle à la surface. La prise en compte de ces modes de diffraction introduit un nouveau mode de piégeage : en transférant une partie de son énergie associée au mouvement perpendiculaire à la surface à celui qui lui est parallèle, l'atome d'hydrogène se retrouve piégé à proximité de la surface. Ce piégeage est temporaire, il peut cesser par un transfert inverse d'énergie. Il peut néanmoins, de façon parfaitement similaire aux résonances de collision décrites au

paragraphe 4.1, favoriser le processus de collage en augmentant le temps de résidence de l'atome en surface et donc en laissant plus de temps aux processus dissipatifs pour accomplir leur besogne. On parle alors de DMSA (Diffraction Mediated Selective Adsorption). La figure 4.1 montre l'augmentation de la probabilité de collage sur une surface de graphite à 10 K en fonction de l'énergie des atomes d'hydrogène incidents. Le collage augmente de façon sélective au voisinage de 2 énergies, qui correspondent à celles de 2 résonances de diffraction, comme le montre clairement la comparaison avec le résultat sans corrugation.

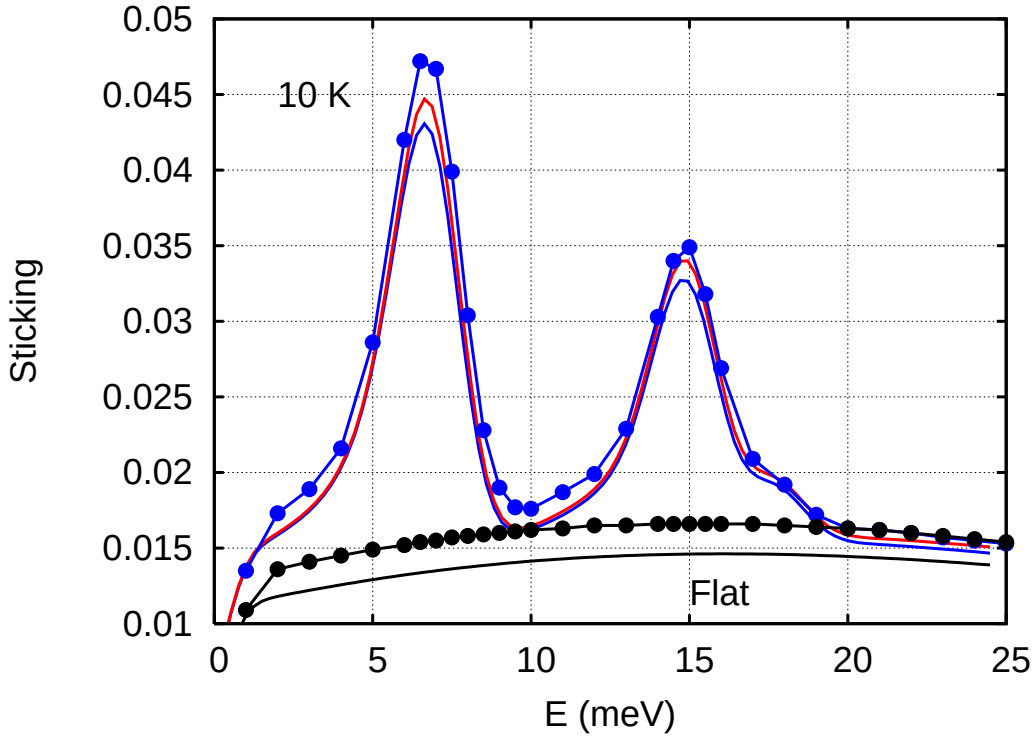

FIGURE 4.1 – Probabilité de collage de l'hydrogène atomique sur une surface de graphite à 10 K, en fonction de l'énergie de collision. Plusieurs techniques de calcul sont comparées : cercles pleins bleus reliés : propagation d'une matrice densité réduite ; ligne continue bleu : paquet d'onde ; ligne continue rouge : calcul perturbatif. Les deux lignes noires en bas (cercles reliés : propagation d'une matrice densité réduite ; ligne continue : paquet d'onde) correspondent à un calcul sans corrugation. Figure tirée de [14].

Ce résultat valide l'idée qu'un processus de piégeage résonnant peut effectivement avoir un effet important sur le collage. On l'a vérifié dans le cas de la physisorption. Reste maintenant à le vérifier dans le cas de la chimisorption. Un **projet** consiste donc à étudier l'effet concerté du piégeage dans les résonances de collision décrites dans la section 4.1 avec un processus dissipatif. L'étude de la physisorption m'a

permis de développer un modèle de phonons semi-empirique du graphite ainsi qu'un modèle d'interaction entre ces phonons et l'atome d'hydrogène incident. Je propose donc de reprendre ce modèle pour traiter la chimisorption. Dans un premier temps, on pourra s'en tenir au modèle d'approche colinéaire décrit dans la section 4.1, puis passer à un modèle tri-dimensionnel.

4.3 Dissipation par excitation de paires électron-trou

Les processus de collage décrits dans les paragraphes précédents utilisaient le processus d'excitation de phonons comme processus dissipatif permettant à l'atome incident de donner une partie de son énergie à la surface et ainsi de relaxer. L'excitation électronique de la surface est un autre mécanisme dissipatif par lequel l'atome incident peut relaxer. L'efficacité de ce mécanisme va dépendre de la structure électronique de la surface. Un isolant est caractérisé par une densité d'états nulle dans un intervalle d'énergie (band gap) autour du niveau de Fermi. L'énergie apportée par l'atome incident doit être supérieure au gap entre bandes de valence et de conduction pour conduire à une excitation électronique. Ce processus ne sera donc pas efficace aux basses énergies. Un conducteur a une densité d'états non nulle autour du niveau de Fermi. Dans ce cas, un apport d'énergie, même petit, peut conduire à une excitation électronique. Un semi-métal est un cas particulier où la densité d'états est non nulle autour du niveau de Fermi, comme un métal, mais la densité d'états s'annule au niveau de Fermi. Le graphite est un exemple de semi-métal. Les extrémités des bandes de valence et de conduction forment une intersection conique (au point K dans la première zone de Brillouin) où la densité d'états électroniques est donc nulle. Comme pour un métal, on peut penser que l'excitation électronique pourra être un processus de relaxation efficace pour un atome incident.

On utilise une démarche similaire à celle développée pour la dissipation par excitation de phonons. On utilise une base produit correspondant à l'adsorbat infiniment loin de la surface : les états de l'atome d'hydrogène d'une part, les états de la surface en l'absence d'adsorbat d'autre part. La surface peut être représentée par une théorie de bandes, à un niveau semi empirique type tight-binding. La question est maintenant d'exprimer correctement les couplages dans cette base.

Je partionne l'Hamiltonien en : $H = H_a + H_b + V$. La composante H_a représente l'atome d'hydrogène en l'absence d'interaction avec la surface : $H_a = K + H_a^0$. K est l'énergie cinétique de l'atome, H_a^0 l'hydrogène dans le référentiel de son centre de masse. H_b représente la surface (le bain). On la suppose rigide (pas de phonons) et on s'intéresse exclusivement aux excitations électroniques. V est le potentiel d'interaction atome-surface : c'est la somme des termes coulombiens reliant noyaux et électrons de la surface à ceux de l'hydrogène.

Les fonctions propres de H_a sont de la forme $\Psi_{\mathbf{K}\,\mathbf{n}}(\mathbf{r_0}, \mathbf{R}) = \mathbf{p_K}(\mathbf{R})\, \psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r_0}).\, p_{\mathbf{K}}(\mathbf{R})$

fait référence à une onde plane normalisée de vecteur d'onde **K** décrivant le mouvement de l'atome repéré par sa position **R** par rapport à la surface. n fait référence à l'ensemble des nombres quantiques nécessaires à la description de l'atome d'hydrogène. La surface est décrite come des produits antisymétrisés de fonctions de Bloch, c'est à dire des produits d'ondes planes $e^{i\mathbf{kr}}$ et de fonctions ayant la périodicité du réseau. Ces fonctions de Bloch sont périodiques dans l'espace réciproque, elles peuvent donc s'écrire sous forme d'une série de Fourier où la sommation porte sur les vecteurs de l'espace réel :

$$\psi_{\mathbf{k}b}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{1}}{\sqrt{\mathbf{N}}} \sum_{\mathbf{j=1-2}} \mathbf{c}_{\mathbf{kb}}^{\mathbf{s_j}} \sum_{\mathbf{l_i}} \mathbf{e}^{\mathbf{ik(l_i+s_j)}} \psi(\mathbf{r}; \mathbf{l_i} + \mathbf{s_j}) \tag{4.1}$$

La somme est double car on considère le cas du graphène où l'on a 2 sites (indiqués par $\mathbf{s_j}$) par maille élémentaire. $\mathbf{l_i}$ est un vecteur de translation du réseau. b est un indice de bande (ici $b = 1$ ou 2). Les fonctions $\psi(\mathbf{r}; \mathbf{l_i} + \mathbf{s_j})$ correspondent à des fonctions de Wannier [68], localisées autour des sites $\mathbf{l_i} + \mathbf{s_j}$, précisées ultérieurement. $c_{\mathbf{kb}}^{\mathbf{s_j}}$ sont les coefficients du développement. La méthode la plus simple pour obtenir des fonctions de Bloch et d'utiliser une méthode tight-binding. On réalise une hybridation sp^2 des orbitales s, px, py du carbone pour former des liaisons covalentes entre atomes de carbone voisin. Reste alors l'orbitale pz perpendiculaire au plan du graphène pour assurer la conduction du graphène et construire la bande de conduction. Chaque maille élémentaire contribue à 2 orbitales (1 par site), et pour un ensemble de N mailles élementaires, on dispose donc de $2N$ orbitales à remplir. Pour mémoire, je rappelle dans la figure 4.2 la structure du graphène et de son réseau réciproque.

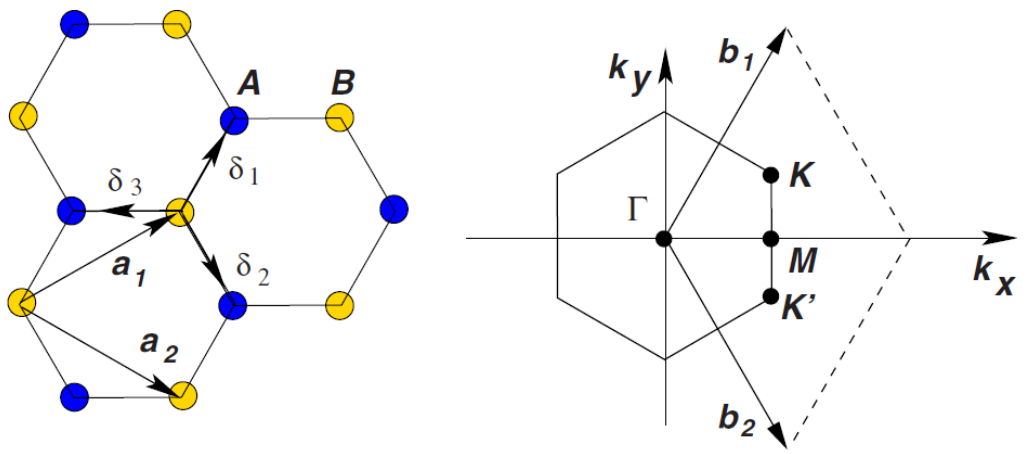

FIGURE 4.2 – Structure du graphène (gauche) et de son réseau réciproque (droite). Tiré de [69].

Chaque orbitale sera remplie par 2 électrons (du fait de la dégénérescence de spin), l'état d'énergie le plus bas correspond donc à la moitié des états de la bande

de conduction occupés chacun par 2 électrons. On suppose que seules les orbitales voisines interagissent. Une orbitale sur un site interagit avec les 3 orbitales les plus proches, qui correspondent à des sites de nature différente (car non reliables par un vecteur de translation du réseau). On note $t =< \psi(\mathbf{r}; \mathbf{l_i} + \mathbf{s_j})|\mathbf{H_b}|\psi(\mathbf{r}; \mathbf{l'_i} + \mathbf{s'_j}) >$ l'énergie d'interaction correspondante. Comme on considère ici les plus proches voisins, soit $\mathbf{l'_j} - \mathbf{l_j}$ est un vecteur non nul du réseau (2 possibilités), soit il est nul et $\mathbf{s'_j} - \mathbf{s_j}$ est le vecteur reliant les 2 atomes de la maille élémentaire. Par symétrie, l'énergie d'interaction est la même dans les 3 cas $t_1 \approx 2.8eV$ [69]. On peut étendre la définition de l'énergie d'interaction aux voisins de rangs supérieurs. Ainsi, chaque site a 6 voisins de rang 2 avec une énergie d'interaction $t' \approx 0.1eV$ [69]. Avec ces approximation sur les interactions, on peut obtenir une représentation de l'Hamiltonien électronique de dimension 2 dans la base des 2 orbitales pz de la maille élémentaire. Cela revient à identifier les fonctions de Wannier $\psi(\mathbf{r}; \mathbf{l_i} + \mathbf{s_j})$ de l'équation 4.1 avec ces orbitales pz. Les vecteurs propres de cet Hamiltonien donnent les coefficients $c^{\mathbf{s_j}}_{\mathbf{k}b}$. Ce calcul doit être fait pour les N valeurs de vecteur d'onde choisies. Inutile de décrire plus en détails ce calcul classique depuis 1947 [70]. On présente sur la fig. 4.3 la structure de bande et fig. 4.4 la densité d'états électroniques correspondante.

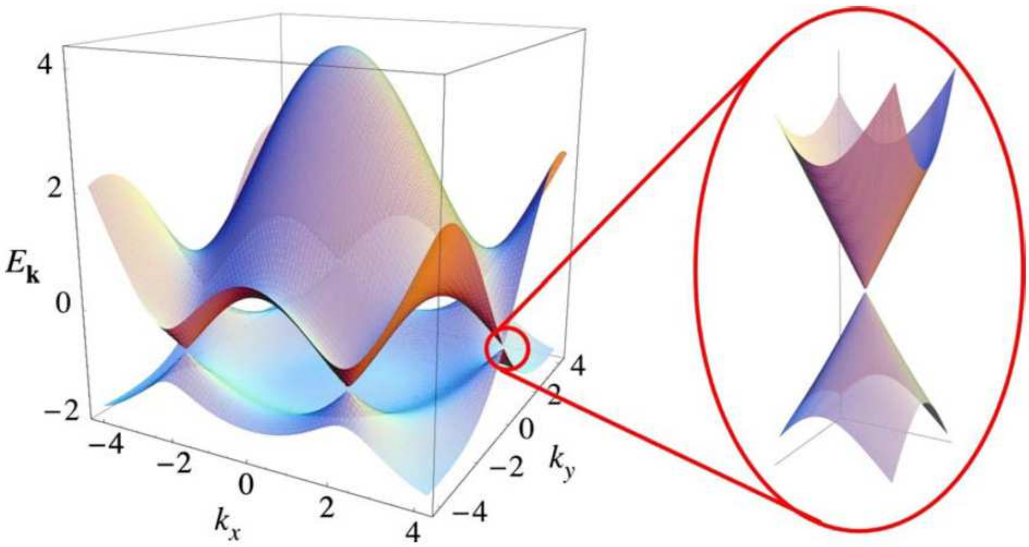

FIGURE 4.3 – Bande de conduction du graphène. Un zoom est fait sur l'intersection conique entre les 2 feuillets de la bande qui a lieu au point K. Tiré de [69].

La figure 4.4 montre clairement le passage par 0 de la densité d'états au milieu de la bande de conduction, qui correspond aussi au niveau de Fermi à température nulle et qui confère au graphène son caractère de semi-métal. Une fois les fonctions de Bloch ainsi obtenues, la fonction d'onde électronique de la surface est obtenue sous la forme d'un produit sur 2N électrons $\Pi_{i=1,2N}\psi_{\mathbf{k_i}b_i}(\mathbf{r_i})$ qu'il faudra antisymétriser.

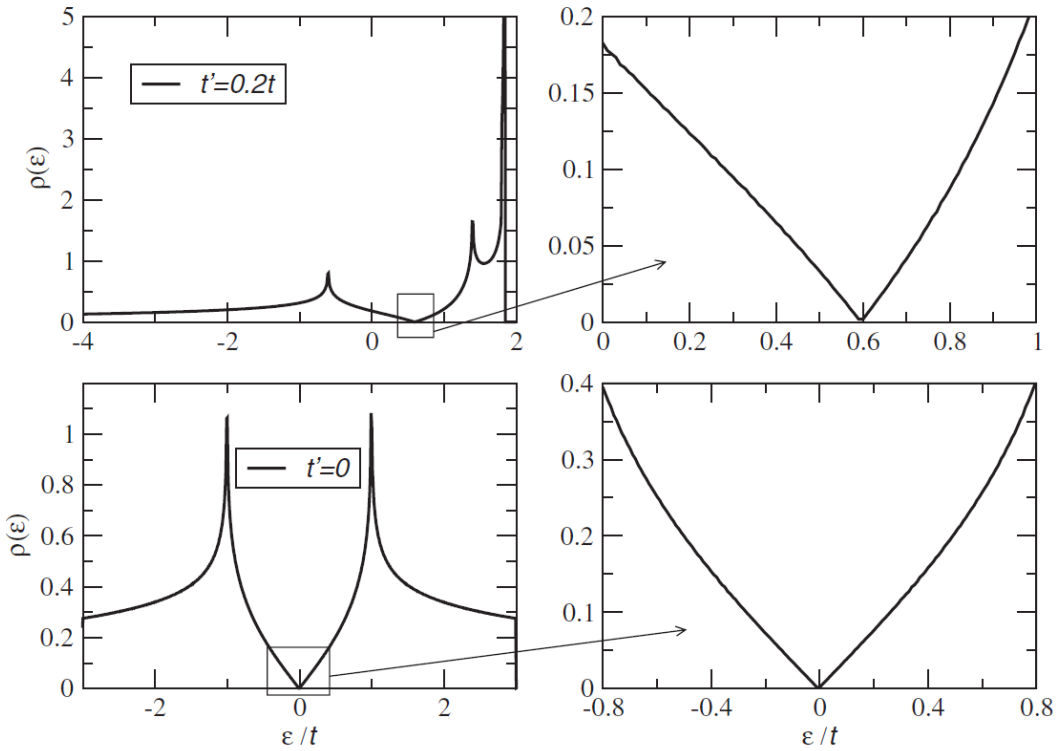

FIGURE 4.4 – Densité d'états électroniques pour 2 valeurs de l'énergie d'interaction entre voisins de 2 ième niveau. Les figures de droite correspondent à un zoom au voisinage du point K. Tiré de [69].

Il y a N valeurs possibles pour les 2N vecteurs d'onde $\mathbf{k_i}$, et l'indice de bande a été enrichi d'un indice de spin dans l'index composite b_i (qui est donc formé de paires de chiffres prenant chacun 2 valeurs). On pourra représenter de cette façon non seulement la configuration de l'état fondamental, mais aussi les configurations excitées.

Reste maintenant à déterminer les éléments de matrice de l'interaction coulombienne surface-atome V. Pour simplifier les notations, je n'écris pas explicitement l'antisymétrisation de la fonction d'onde. Chaque terme du couplage V faisant intervenir au plus un électron de la surface à la fois, un élément de matrice de V sera nul chaque fois que la fonction d'onde de gauche sera différente de la fonction d'onde de droite pour plus d'un électron. On aura donc à considérer des éléments de couplage de la forme $V_{\mathbf{k_i}b_in,\mathbf{k'_i}b'_in'} =< \psi_{\mathbf{k_i}b_i}(\mathbf{r_i})\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r_0})|\mathbf{V}|\psi_{\mathbf{k'_i}\mathbf{b'_i}}(\mathbf{r_i})\psi_{\mathbf{n'}}(\mathbf{r_0}) >$. Il sont non nuls si b'_i est différent de b_i par l'indice de bande, mais identiques par l'indice de spin. $\mathbf{k'_i}$ et $\mathbf{k_i}$ peuvent a priori être identiques ou différents ainsi que n et n'. On a :

$$V_{\mathbf{k_i}b_in,\mathbf{k'_i}b'_in'} = \sum_{v,v'} c^{\mathbf{s_v}\,*}_{\mathbf{k_i}b_i}\, c^{\mathbf{s_{v'}}}_{\mathbf{k_{i'}}b_{i'}} \sum_{u'} e^{i\mathbf{k_{i'}}(\mathbf{l_{u'}}+\mathbf{s_{v'}})-\mathbf{k_i}(\mathbf{l_u}+\mathbf{s_v})} v_{nn'}(\mathbf{l_u}+\mathbf{s_v},\mathbf{l_{u'}}+\mathbf{s_{v'}}) \qquad (4.2)$$

La somme sur u donne N termes équivalents et disparait du fait du facteur $1/N$. On a :

$$v_{nn'}(\mathbf{l_u}+\mathbf{s_v},\mathbf{l_{u'}}+\mathbf{s_{v'}}) =< \psi(\mathbf{r_i};\mathbf{l_u}+\mathbf{s_v})\psi_n(\mathbf{r_0})|V|\psi(\mathbf{r_i};\mathbf{l_{u'}}+\mathbf{s_{v'}})\psi_{n'}(\mathbf{r_0}) > \quad (4.3)$$

Comme on s'intéresse à la physisorption, on peut remplacer l'opérateur V au moins pour un calcul d'ordre de grandeurs par son approximation dipolaire centrée sur l'atome de carbone à $\mathbf{l_u}+\mathbf{s_v}$ (coordonnées de l'électron i : X_{uv}, Y_{uv}, Z_{uv}) et sur l'hydrogène (coordonnées de l'électron 0 : X_0, Y_0, Z_0) :

$$V \approx -\left(X_{uv}X_0 + Y_{uv}Y_0 - 2Z_{uv}Z_0\right)/D^3_{uv,0}$$

. Les intégrales sur les 2 électrons se séparent. Du côté hydrogène, on a les moments de transition dipolaires. Du côté graphène, on a des intégrales du type $< \psi(\mathbf{r_i};\mathbf{l_u}+\mathbf{s_v})|Z_{uv}|\psi(\mathbf{r_i};\mathbf{l_{u'}}+\mathbf{s_{v'}}) >$ remarquables par le fait que les orbitales de gauche et de droite n'ont pas nécessairement le même centre. En fait, si elles ont même centre, les intégrales sont nulles. Ce sont donc les intégrales décentrées qui donneront des contributions non nulles. Néanmoins, seuls les proches voisins contribueront de façon significative. De telles intégrales devront probablement être calculées numériquement.

Disposant des éléments de matrice de l'Hamiltonien, on peut mettre en place un formalisme de paquets d'onde ou de matrice densité réduite pour calculer les probabilités de collage, d'une façon très similaire à ce qui a été fait avec les phonons. On peut néanmoins anticiper des difficultés d'ordre pratique. Une sur la taille de la base à utiliser. Par excitation, chacune des 2N orbitales de Bloch donne un trou et une des N excitations électroniques de même spin possibles. On a donc $2N^2$ configurations excitées possibles. Plusieurs facteurs pourront être utilisés pour réduire la taille du problème à considérer. D'une part la conservation de l'énergie : le puits de physisorption est de faible profondeur, 40 meV environ. Pour une énergie d'atome incidente E, l'énergie qui doit être dissipée par excitation électrons-trous est donc au plus de l'ordre de E+40 meV. Aux faibles énergies de collisions, une large proportion des excitations possibles pourra donc être négligée car trop énergétique pour dissiper efficacement l'énergie incidente. On peut aussi considérer la conservation de la quantité de mouvement. Le moment acquis par les électrons de la surface est celui qui est donné par l'atome. Comme le moment électronique est parallèle à la surface, celui transféré par l'atome l'est aussi. Il est probable que le mécanisme prépondérant sera une transition verticale, sans transfert de moment parallèle à la surface. Dans cette approximation, il n'y a plus que $2N$ configurations excitées à considérer. Un autre problème est la représentation de l'interaction atome-surface. On traite ici le problème en incluant suffisamment de configurations excitées, comme on le ferait pour traiter l'interaction de van der Waals, où l'on utilise la théorie des perturbations au 2ième ordre, ce qui n'est pas le cas ici. Dans la pratique, il conviendra néanmoins de vérifier que l'on peut représenter correctement l'interaction de van der Waals (au

final en R^{-4}) avec les excitations incluses dans le calcul, du côté surface comme du côté atome. Cela pourra être obtenu en diagonalisant, pour des distances atome-surface données, l'Hamiltonien électronique obtenu, qui est de type diabatique. Il est possible qu'il faille corriger les termes diagonaux, qui sont indépendants de la distance dans le modèle présenté ci-dessus, en particulier aux courtes distances, aux les développements asymptotiques risquent de ne plus être suffisants, pour inclure une contribution correspondant aux recouvrements entre fonctions d'onde atomiques et de surface.

4.4 Propagation de matrice densité réduite

J'ai développé une méthode de propagation de paquet d'onde interagissant avec un continuum pour réaliser le calcul de collage par excitation de phonons de surface présenté au paragraphe 4.2 et j'ai évoqué au paragraphe 4.3 la possibilité d'utiliser cette méthode sur des problèmes de dissipation par excitation électronique de la surface. J'ai néanmoins conscience du fait que cette méthode est d'usage assez restreint car elle fait des hypothèses très restrictives sur les processus modélisés. Le bain est décrit par une collection de No oscillateurs harmoniques ayant chacun un nombre d'occupation n_i. l'état du bain s'écrit donc $|n_1, ...n_i, ..., n_{No}>$. La méthode repose en effet sur le développement d'un paquet d'onde sur un ensemble en fait très restreint d'états du bain : d'une part, un état initial $|n_1, ...n_i, ..., n_{No}>$, d'autre part, 2 No autres états qui ne se distinguent de l'état initial que par une variation d'un seul quantum (en plus ou en moins) dans un seul (à la fois) des No oscillateurs, c'est à dire des états du type $|n_1, ...n_i \pm 1, ..., n_{No}>$. C'est une approximation drastique qui n'est valide que si le couplage est faible, de sorte qu'il est peu probable qu'une première excitation soit suivie d'une ou plusieurs autres. Le système d'équations couplées régissant l'évolution temporelle des coefficients du développement du paquet d'ondes sur cette base inclut des termes de couplages dépendant des nombres d'occupations initiales du bain n_i. Une deuxième approximation consiste à remplacer ces nombres d'occupation dans ces équations couplées par ceux d'un bain thermique à l'équilibre à température donnée (distribution de Bose-Einstein). Cela revient à dire que le bain ne peut être perturbé que faiblement par rapport à un équilibre thermique.

Pour illustrer les limites de ce modèle, je présente sur les figures ci-dessous (fig. 4.5 et fig. 4.6) l'évolution temporelle des probabilités de piégeage de l'hydrogène à 7 meV sur la surface de graphite pour 2 températures de la surface, tirées de [14] (fig. 1). On représente les probabilités pour des états de piégeage individuels et on compare la méthode du paquet d'onde (CCWP : traits-simples) à une méthode de propagation de matrice densité réduite (RDM : traits-points). Une différence apparait clairement à 300 K pour des temps supérieurs à 4 ps. Alors que les probabilités CCWP sont des fonctions croissantes du temps, les probabilités RDM

décroissent pour les temps longs. Cela est lié au fait que le calcul RDM donne un modèle plus riche. L'espace dans lequel évolue le paquet d'onde ne contient que l'évènement excitation-d'un-phonon-de-surface pour permettre la relaxation de l'atome incident. Cet espace ne permet pas d'inclure un deuxième évènement qui serait une desexcitation-d'un-deuxième-phonon-de-surface qui permettrait de redonner de l'énergie à l'atome piégé, de le décoller et donc de faire décroitre la probabilité de collage, comme on l'observe dans le calcul RDM sur la fig. 4.6. Notons néanmoins que dans le cas considéré, l'erreur est faible car on a affaire à un système présentant un couplage faible. En d'autres termes, la méthode CCWP permet de traiter correctement un processus d'adsorption seul, mais pas une chaine adsorption-désorption.

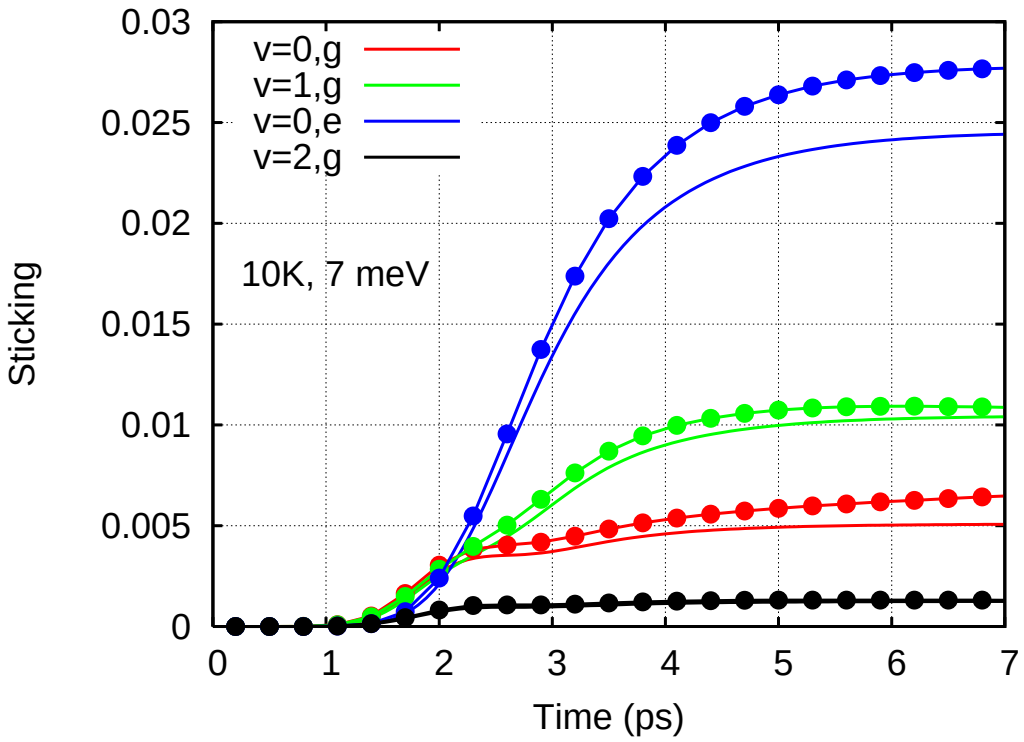

FIGURE 4.5 – Probabilité de piégeage de l'hydrogène atomique à 7 meV sur la surface graphitique à 10 K, en fonction du temps. Chaque courbe représente un état de piégeage, repéré par 2 nombres quantiques, v pour le mouvement perpendiculaire à la surface, g/e pour le mouvement parallèle à la surface. Trait simple : calcul paquet d'ondes (CCWP) ; Trait-points : calcul matrice densité réduite (RDM). Pour les détails, voir [14].

Une solution pourrait être d'étendre la méthode paquet d'ondes en considérant un espace élargi dans lequel plusieurs excitations du bain par rapport à l'état initial seraient possibles. Mais on se confronterait alors rapidement à un problème de taille d'espaces, qui croitra comme No^{Nexc}, $Nexc$ étant le nombre d'excitations successives

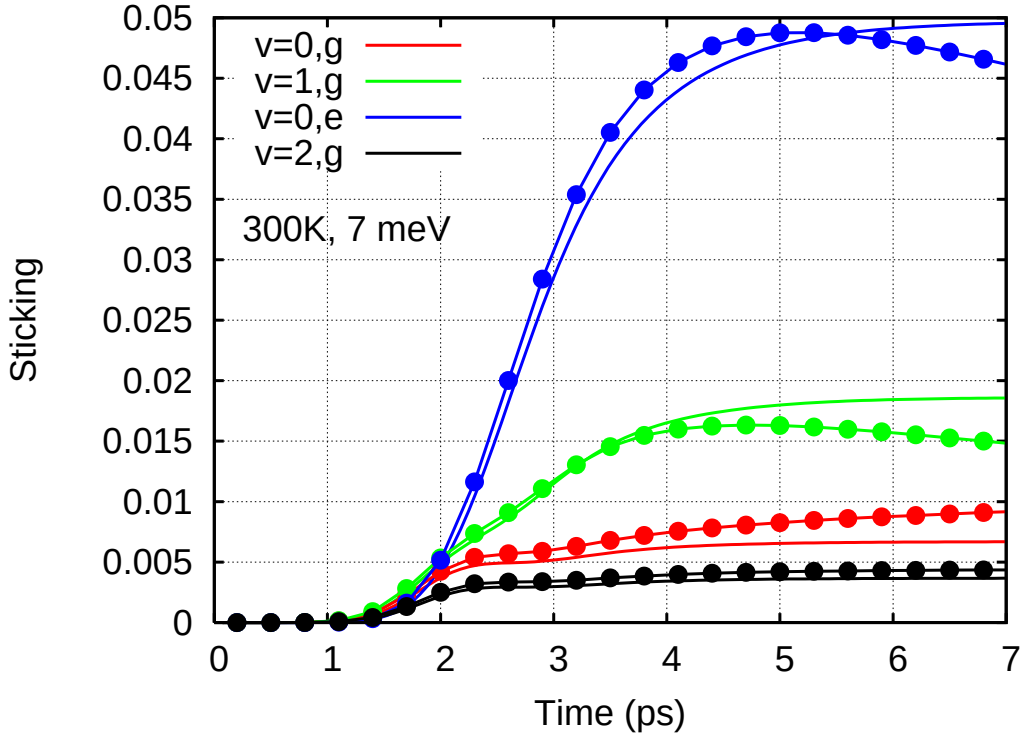

FIGURE 4.6 – Même chose que la fig. 4.5, mais pour une surface à 300 K.

(passant par exemple de 1 à 2) permises. Il semble donc préférable de passer à des techniques plus spécifiques au traitement de la dynamique de systèmes dissipatifs, la propagation de la matrice densité réduite en étant une.

Une autre raison justifiant de changer de formalisme est aussi l'incapacité intrinsèque de la méthode de paquets d'ondes à traiter de phénomènes irréversibles. Une telle méthode passe par une discrétisation du continuum de phonons, je note δE_B l'intervalle entre niveaux d'énergie de ce continuum discrétisé. L'équation de Schrödinger étant réversible, on peut s'attendre à ce que les solutions manifestent cette réversibilité. De fait, lorsque l'on fait une simulation numérique, on observe un temps de récurrence T_R, de l'ordre de $\hbar/\delta E_B$, sur les observables, typiquement les populations des différents niveaux. Ce phénomène a une explication physique simple. En discrétisant le continuum, on remplace en fait la surface infinie par une portion finie. Une excitation de cette portion par interaction avec les atomes ou molécules incidents vas se propager jusqu'aux limites de cette portion, se réfléchir, et revenir interagir avec le système incident, qui va récupérer l'énergie temporairement fournie à la surface. Un traitement correct de l'irréversibilité suppose de traiter la surface comme un objet non borné, donc comme une vrai continuum. C'est ce que fait le formalisme décrit ci-dessous. Notons néanmoins que, d'un point de vue pratique, le caractère pseudo-irréversible d'un système discrétisé n'est un problème que si les

paramètres de convergence sont mal choisis, c'est à dire quand la taille de la portion finie est trop petite de sorte que la réflexion non physique interfère avec les processus physiques que l'on souhaite représenter.

Je décris donc ici ce formalisme, dans l'esprit d'avoir un système d'équations de référence que je pourrais programmer ultérieurement. Un lecteur pressé pourra sans problème passer cette description, qui reprend les développements de ref. [71] et ref. [72] (chap. 4). Je ne prétends pas que ces équations sont nouvelles, je reprends le formalisme de Redfield décrit aussi dans ref. [73, 74, 75, 76, 77]. L'équation d'évolution de la matrice densité $\tilde{\rho}(t)$ du système global atome+surface en représentation d'interaction s'écrit exactement :

$$\frac{d\tilde{\sigma}(t)}{dt} = \frac{dTr_B(\tilde{\rho}(t))}{dt} = -\frac{i}{\hbar}Tr_B[\tilde{V}_c(t), \tilde{\rho}(t)] - \frac{1}{\hbar^2}\int_0^t dt' Tr_B[\tilde{V}_c(t), [\tilde{V}_c(t'), \tilde{\rho}(t')]] \quad (4.4)$$

$\tilde{\sigma}(t)$ est la matrice densité réduite obtenue par trace partielle de $\tilde{\rho}(t)$ sur les états du bain. $\tilde{V}_c(t)$ est le terme de couplage en représentation d'interaction. Partant de l'eq. 7 dans ref. [14], j'ai :

$$V_c(\mathbf{R}, \{\mathbf{u_i}\}) = \sum_{\mathbf{Q}} \mathcal{B}_{\mathbf{Q}} \mathcal{S}_{\mathbf{Q}} \quad (4.5)$$

avec :

$$\mathcal{B}_{\mathbf{Q}} = \frac{1}{N_p^{\frac{1}{2}}} f_{\mathbf{Q}} \left(a_{\mathbf{Q}} + a^{\dagger}_{-\mathbf{Q}} \right) \quad (4.6)$$

$$\mathcal{S}_{\mathbf{Q}} = \Delta(z)\, e^{i\mathbf{QR}} \quad (4.7)$$

En représentation d'interaction :

$$\mathcal{B}_{\mathbf{Q}}(t) = e^{\frac{iH_B t}{\hbar}} \mathcal{B}_{\mathbf{Q}}\, e^{-\frac{iH_B t}{\hbar}} \qquad \mathcal{S}_{\mathbf{Q}}(t) = e^{\frac{iH_S t}{\hbar}} \mathcal{S}_{\mathbf{Q}}\, e^{-\frac{iH_S t}{\hbar}} \quad (4.8)$$

L'équation 4.4 est une équation intégro-différentielle difficile à résoudre. Nous allons introduire 2 approximations pour en simplifier le traitement. La première consiste à supposer que le bain reste dans un état stationnaire pendant le processus. Cela est possible s'il a un grand nombre de degrés de liberté. L'action du système atomique sur le bain peut être négligée, les corrélations sont nulles et la matrice densité se factorise : $\tilde{\rho}(t) = Tr_B(\tilde{\rho}(t)).Tr_S(\tilde{\rho}(t)) = \tilde{\sigma}(t).Tr_S(\tilde{\rho}(0))$. La matrice densité réduite décrivant la surface $Tr_S(\tilde{\rho}(0))$ obtenue par trace partielle sur les états du sytème (atomique) est constante en représentation d'interaction, elle peut représenter par exemple la surface à l'équilibre thermique à la température T.

La deuxième approximation va me permettre de transformer l'équation intégro-différentielle en équation différentielle en me plaçant dans l'approximation Markovienne. Dans l'équation 4.4 figure sous l'intégrale temporelle la matrice densité $\tilde{\rho}(t')$ aux instants précédents t. Ce terme représente l'histoire du système. Dans l'approximation de Markov, le système a une mémoire courte : l'état présent ne dépend pas du passé au delà d'un temps de correlation τ, petit devant les temps caractéristiques

d'évolution du système. On peut alors substituer à $\tilde{\rho}(t')$ $\tilde{\rho}(t)$ dans l'équation 4.4. On peut alors obtenir une équation d'évolution simplifiée pour la matrice densité réduite :

$$\frac{d\tilde{\sigma}}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2}\sum_{\mathbf{Q},\mathbf{Q}'}\int_0^{+\infty} dt'' \left([\mathcal{S}_{\mathbf{Q}}(t), \mathcal{S}_{\mathbf{Q}'}(t-t'')\tilde{\sigma}(t)] < \mathcal{B}(t'')_{\mathbf{Q}}\mathcal{B}(0)_{\mathbf{Q}'} > \right.$$
$$\left. - [\mathcal{S}_{\mathbf{Q}}(t), \tilde{\sigma}(t)\mathcal{S}_{\mathbf{Q}'}(t-t'')] < \mathcal{B}(0)_{\mathbf{Q}'}\mathcal{B}(t'')_{\mathbf{Q}} > \right) \tag{4.9}$$

$< \mathcal{B}(t'')_{\mathbf{Q}}\mathcal{B}(0)_{\mathbf{Q}'} >$ est la fonction de corrélation et $< \mathcal{B}(0)_{\mathbf{Q}'}\mathcal{B}(t'')_{\mathbf{Q}} >$ son complexe conjugué. Elle est donnée par :

$$< \mathcal{B}(t'')_{\mathbf{Q}}\mathcal{B}(0)_{\mathbf{Q}'} >= \frac{1}{N_p} f_{\mathbf{Q}'} f_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{Q}'-\mathbf{Q}} \left((\bar{n}_{\mathbf{Q}}+1)e^{-i\omega_{\mathbf{Q}}t''} + \bar{n}_{\mathbf{Q}}e^{i\omega_{\mathbf{Q}}t''}\right) \tag{4.10}$$

où $\bar{n}_{\mathbf{Q}}$ est le nombre d'occupation moyen à l'équilibre thermique.

Je considère maintenant les éléments de matrice de la matrice densité réduite dans la base des états de l'atome incident $\varphi_i(\mathbf{r})$ (cf eq. 11 dans ref. [14]). L'eq. 4.9 s'écrit après quelques manipulations (insertion des indices d'états k et l, introductions d'indices supplémentaires m,n pour 2 des 4 termes, permutations entre k et m d'une part, l et n d'autre part, resommation sur m) :

$$\frac{d\tilde{\sigma_{ij}}}{dt} = \sum_{k,l} \gamma_{ijkl}\tilde{\sigma_{kl}}(t) \tag{4.11}$$

avec :

$$\begin{aligned}\gamma_{ijkl} \quad &= -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^{+\infty} dt'' \sum_{\mathbf{Q},\mathbf{Q}'} \qquad (4.12)\\ &\left[< \mathcal{B}(t'')_{\mathbf{Q}}\mathcal{B}(0)_{\mathbf{Q}'} > \left(\delta_{lj}\left(\sum_n \mathcal{S}^{in}_{\mathbf{Q}}(t)\mathcal{S}^{nk}_{\mathbf{Q}'}(t-t'')\right) - \mathcal{S}^{ik}_{\mathbf{Q}'}(t-t'')\mathcal{S}^{lj}_{\mathbf{Q}}(t)\right)\right.\\ &\left. + < \mathcal{B}(0)_{\mathbf{Q}'}\mathcal{B}(t'')_{\mathbf{Q}} > \left(\delta_{ik}\left(\sum_n \mathcal{S}^{ln}_{\mathbf{Q}'}(t-t'')\mathcal{S}^{nj}_{\mathbf{Q}}(t)\right) - \mathcal{S}^{ik}_{\mathbf{Q}}(t)\mathcal{S}^{lj}_{\mathbf{Q}'}(t-t'')\right)\right]\end{aligned}$$

J'insère les eq. 4.8 et 4.10 dans cette expression et j'obtiens :

$$\begin{aligned}
\gamma_{ijkl} \quad &= -\frac{1}{\hbar^2}\sum_{\mathbf{Q}}\frac{f_{\mathbf{Q}}f_{-\mathbf{Q}}}{N_p} \qquad (4.13)\\
&e^{i\frac{(\epsilon_i-\epsilon_k)t}{\hbar}}\delta_{lj}\sum_n \mathcal{S}^{in}_{\mathbf{Q}}\mathcal{S}^{nk}_{-\mathbf{Q}}\left((\bar{n}_{\mathbf{Q}}+1)I(\frac{\epsilon_k-\epsilon_n}{\hbar}-\omega_{\mathbf{Q}})+\bar{n}_{\mathbf{Q}}I(\frac{\epsilon_k-\epsilon_n}{\hbar}+\omega_{\mathbf{Q}})\right)\\
&-e^{i\frac{(\epsilon_i-\epsilon_k+\epsilon_l-\epsilon_j)t}{\hbar}}\mathcal{S}^{ik}_{-\mathbf{Q}}\mathcal{S}^{lj}_{\mathbf{Q}}\left((\bar{n}_{\mathbf{Q}}+1)I(\frac{\epsilon_k-\epsilon_i}{\hbar}-\omega_{\mathbf{Q}})+\bar{n}_{\mathbf{Q}}I(\frac{\epsilon_k-\epsilon_i}{\hbar}+\omega_{\mathbf{Q}})\right)\\
&+e^{i\frac{(\epsilon_l-\epsilon_j)t}{\hbar}}\delta_{ik}\sum_n \mathcal{S}^{nj}_{\mathbf{Q}}\mathcal{S}^{ln}_{-\mathbf{Q}}\left((\bar{n}_{\mathbf{Q}}+1)I(\frac{\epsilon_n-\epsilon_l}{\hbar}+\omega_{\mathbf{Q}})+\bar{n}_{\mathbf{Q}}I(\frac{\epsilon_n-\epsilon_l}{\hbar}-\omega_{\mathbf{Q}})\right)\\
&-e^{i\frac{(\epsilon_i-\epsilon_k+\epsilon_l-\epsilon_j)t}{\hbar}}\mathcal{S}^{ik}_{\mathbf{Q}}\mathcal{S}^{lj}_{-\mathbf{Q}}\left((\bar{n}_{\mathbf{Q}}+1)I(\frac{\epsilon_j-\epsilon_l}{\hbar}+\omega_{\mathbf{Q}})+\bar{n}_{\mathbf{Q}}I(\frac{\epsilon_j-\epsilon_l}{\hbar}-\omega_{\mathbf{Q}})\right)
\end{aligned}$$

avec :

$$I(\omega)=\int_0^{+\infty}dt''e^{i\omega t''}=\pi\delta(\omega)+i\mathcal{P}\left(\frac{1}{\omega}\right) \qquad (4.14)$$

Du fait de la présence des fonctions δ, toutes les dépendances temporelles en t sont en fait identiques à $e^{i\frac{(\epsilon_i-\epsilon_k+\epsilon_l-\epsilon_j)t}{\hbar}}$.

Je néglige la dépendance en $\mathbf{Q}$ dans les éléments de matrice $\mathcal{S}$ et je définis :

$$A^+_{ij}=\sum_{\mathbf{Q}}\frac{f_{\mathbf{Q}}f_{-\mathbf{Q}}}{N_p}\left((\bar{n}_{\mathbf{Q}}+1)I(\frac{\epsilon_j-\epsilon_i}{\hbar}+\omega_{\mathbf{Q}})+\bar{n}_{\mathbf{Q}}I(\frac{\epsilon_j-\epsilon_i}{\hbar}-\omega_{\mathbf{Q}})\right) \qquad (4.15)$$

$$A^-_{ij}=\sum_{\mathbf{Q}}\frac{f_{\mathbf{Q}}f_{-\mathbf{Q}}}{N_p}\left((\bar{n}_{\mathbf{Q}}+1)I(\frac{\epsilon_j-\epsilon_i}{\hbar}-\omega_{\mathbf{Q}})+\bar{n}_{\mathbf{Q}}I(\frac{\epsilon_j-\epsilon_i}{\hbar}+\omega_{\mathbf{Q}})\right) \qquad (4.16)$$

J'ai : $A^{-*}_{ij}=A^+_{ji}$.

Soit $(f_{\mathbf{Q}}=f_{-\mathbf{Q}})$:

$$\Delta(\epsilon)=\frac{1}{\hbar^2}\mathcal{P}\sum_{\mathbf{Q}}\frac{f^2_{\mathbf{Q}}}{N_p}\frac{1}{\frac{\epsilon}{\hbar}-\omega_{\mathbf{Q}}} \qquad (4.17)$$

Alors si $\epsilon_i>\epsilon_j$:

$$A^+_{ij}=(\bar{n}_{\mathbf{Q}}+1)(\pi f^2_{\mathbf{Q}}\eta(\omega_{\mathbf{Q}}=\frac{\epsilon_i-\epsilon_j}{\hbar})-i\hbar^2\Delta(\epsilon_i-\epsilon_j))+i\hbar^2\bar{n}_{\mathbf{Q}}\Delta(\epsilon_j-\epsilon_i) \qquad (4.18)$$

et si $\epsilon_i<\epsilon_j$

$$A^+_{ij}=-i\hbar^2(\bar{n}_{\mathbf{Q}}+1)\Delta(\epsilon_i-\epsilon_j)+\bar{n}_{\mathbf{Q}}(\pi f^2_{\mathbf{Q}}\eta(\omega_{\mathbf{Q}}=\frac{\epsilon_j-\epsilon_i}{\hbar})+i\hbar^2\Delta(\epsilon_j-\epsilon_i)) \qquad (4.19)$$

$\eta(\omega)$ est la densité d'états de phonons normalisée.

Eq. 4.13 se simplifie en :

$$\gamma_{ijkl} = -\frac{e^{i\frac{(\epsilon_i-\epsilon_k+\epsilon_l-\epsilon_j)t}{\hbar}}}{\hbar^2} \left(\delta_{lj}\sum_n \mathcal{S}^{in}\mathcal{S}^{nk}A^-_{nk} - A^-_{ik}\mathcal{S}^{ik}\mathcal{S}^{lj} + \delta_{ik}\sum_n \mathcal{S}^{nj}\mathcal{S}^{ln}A^+_{ln} - \mathcal{S}^{ik}A^+_{lj}\mathcal{S}^{lj}\right) \tag{4.20}$$

Quittons maintenant la représentation d'interaction pour revenir à la représentation initiale. Notons : $\gamma_{ijkl} = e^{i\frac{(\epsilon_i-\epsilon_k+\epsilon_l-\epsilon_j)t}{\hbar}}\mathcal{R}_{ijkl}$. Comme :

$$\frac{d\sigma_{ij}}{dt} = \frac{i(\epsilon_j-\epsilon_i)}{\hbar}\sigma_{ij} + e^{-\frac{i\epsilon_i t}{\hbar}}\frac{d\tilde{\sigma_{ij}}}{dt}e^{\frac{i\epsilon_j t}{\hbar}} \tag{4.21}$$

j'obtiens de l'eq. 4.20 :

$$\frac{d\sigma_{ij}}{dt} = \frac{i(\epsilon_j-\epsilon_i)}{\hbar}\sigma_{ij} + \sum_{kl}\mathcal{R}_{ijkl}\sigma_{kl} \tag{4.22}$$

Regardons quelques cas particuliers : les coeeficients $\mathcal{R}_{iikk}$ $(k \neq i)$ correspondant aux transferts de populations. J'ai :

$$\mathcal{R}_{iikk} = \frac{|\mathcal{S}^{ik}|^2}{\hbar^2}(A^-_{ik} + A^-_{ik}*) = \frac{2\pi f^2_{\mathbf{Q}}\eta(\omega_{\mathbf{Q}})|\mathcal{S}^{ik}|^2}{\hbar^2} \tag{4.23}$$

Ce terme est réel et correspond au taux de transition de k vers i que donnerait la règle d'or de Fermi. On a aussi : $\mathcal{R}_{iiii} = -\sum_{n\neq i}\mathcal{R}_{nnii}$. Le niveau i est dépeuplé par toutes les transitions de i vers n. On voit donc que ce formalisme permet de prendre en compte les transitions multiples (collage/désorption successifs) qui sont mal pris en compte dans le formalisme paquets d'ondes initialement développé.

On utilise souvent l'approximation séculaire, qui consiste à considérer que les $\mathcal{R}_{ijkl}$ prépondérants sont ceux pour lesquels : $(\epsilon_i - \epsilon_j) - (\epsilon_k - \epsilon_l) = 0$. En effet, lorsque cette expression est non nulle, le terme correspondant γ_{ijkl} (cf eq. 4.13) oscille rapidement en fonction du temps et produit une contribution faible. Considérons dans l'approximation séculaire la contribution de $i \neq k, j \neq l$. On a de l'eq. 4.20 :

$$\mathcal{R}_{ijkl} = \frac{1}{\hbar^2}\mathcal{S}^{ik}\mathcal{S}^{lj}(A^+_{lj} + A^+_{ki}*) \tag{4.24}$$

Comme $(\epsilon_i - \epsilon_j) = (\epsilon_k - \epsilon_l)$, on peut voir à partir des eq. 4.18 et 4.19 que $(A^+_{lj} + A^+_{ki}*)$ est réel. Si $\epsilon_i > \epsilon_j$:

$$\mathcal{R}_{ijkl} = \frac{2\pi}{\hbar^2}(\bar{n}_{\mathbf{Q}} + 1)f^2_{\mathbf{Q}}\eta(\omega_{\mathbf{Q}} = \frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{\hbar})\mathcal{S}^{ik}\mathcal{S}^{lj} \tag{4.25}$$

et si $\epsilon_i > \epsilon_j$:

$$\mathcal{R}_{ijkl} = \frac{2\pi}{\hbar^2}\bar{n}_{\mathbf{Q}}f^2_{\mathbf{Q}}\eta(\omega_{\mathbf{Q}} = \frac{\epsilon_i - \epsilon_j}{\hbar})\mathcal{S}^{ik}\mathcal{S}^{lj} \tag{4.26}$$

Dans le cas séculaire où $i = k, j = l$, et pour les cas non séculaires, les expressions des coefficients $\mathcal{R}_{ijkl}$ mettent en jeu les déplacements $\Delta(\epsilon)$. On peut peut-être, au moins dans un premier temps, envisager de négliger les contributions des déplacements.

L'équation 4.22 peut être utilisée comme un propagateur à petits pas pour la matrice densité réduite, comme cela est fait dans les travaux de Jackson (ref. [76, 77, 78, 79]) avec une équation qui diffère par la base utilisée pour décrire le problème. On peut utiliser par exemple un propagateur de type Runge-Kutta.

Avant de mettre ces équations dans l'ordinateur, reste à vérifier que l'on est bien dans le domaine d'application de l'approximation Markovienne pour les problèmes qui nous intéressent. La rémanence du passé dans la dynamique du système est contrôlée par la fonction de corrélation (eq. 4.10) qui apparait dans l'eq. 4.13. Chaque fonction de corrélation est une fonction périodique de fréquence $\omega_{\mathbf{Q}}$, c'est la superposition de ces fonctions qui apparait dans l'eq. 4.13 qui va déterminer la rémanence. Cette somme sur $\omega_{\mathbf{Q}}$ peut être vue comme une transformée de Fourier d'une fonction de corrélation temporelle. Pour un spectre discrétisé avec un intervalle entre états δE_B, on retrouve une périodicité $\hbar/\delta E_B$ dans la fonction de corrélation, qui rappelle les récurrences discutées dans le cadre du formalisme de paquets d'ondes. Pour un vrai continuum s'étendant sur une bande ΔE_B, la fonction de corélation n'est plus périodique, et est non nulle sur un intervalle de temps de l'ordre de $\hbar/\Delta E_B$, qui correspond au temps de corrélation τ. Il faudra donc prendre un continuum avec une largeur de bande grande devant les énergies des transitions du système moléculaire considéré pour être en régime Markovien.

4.5 Adsorption et effet de champ

Je présente ici un problème posé par des ingénieurs du CEA Cadarache, dans le cadre du développement d'ITER. Un injecteur de neutre est un élément d'un réacteur de fusion nucléaire ayant pour but de contribuer au chauffage du plasma de fusion par injection d'un faisceau de particules neutres rapides. Un tel injecteur comprend trois éléments : (1) une chambre contenant un plasma froid basse pression dans laquelle sont générés des ions négatifs d'hydrogène, (2) une chambre d'accéleration, où règne un champ électrostatique de plusieurs MV/m générant des courants de plusieurs dizaines d'Ampère, (3) une chambre de neutralisation où les ions négatifs sont neutralisés par collision avec un gaz résiduel. Un tel injecteur met donc en jeu des dispositifs haute tension, avec des risques d'arcage entre éléments normalement isolés mais à des potentiels différents, et pouvant induire des dommages importants. Il est donc important de maitriser l'isolation entre éléments.

A des tensions inférieures à celles générant un claquage du milieu isolant, on observe des courants précurseurs plus faibles dits "courants noirs" de l'ordre de plusieurs dizaines de mA dans le dispositif de Cadarache [80]. Il a été montré que ce

courant dépend de façon critique de l'état du vide entre éléments. La présence d'une faible pression (de l'ordre quelques mPa à quelques dizaines de mPa) d'hydrogène ou d'helium diminue, à différence de potentiel fixée, l'intensité de ce courant, voir fig. 4.7.

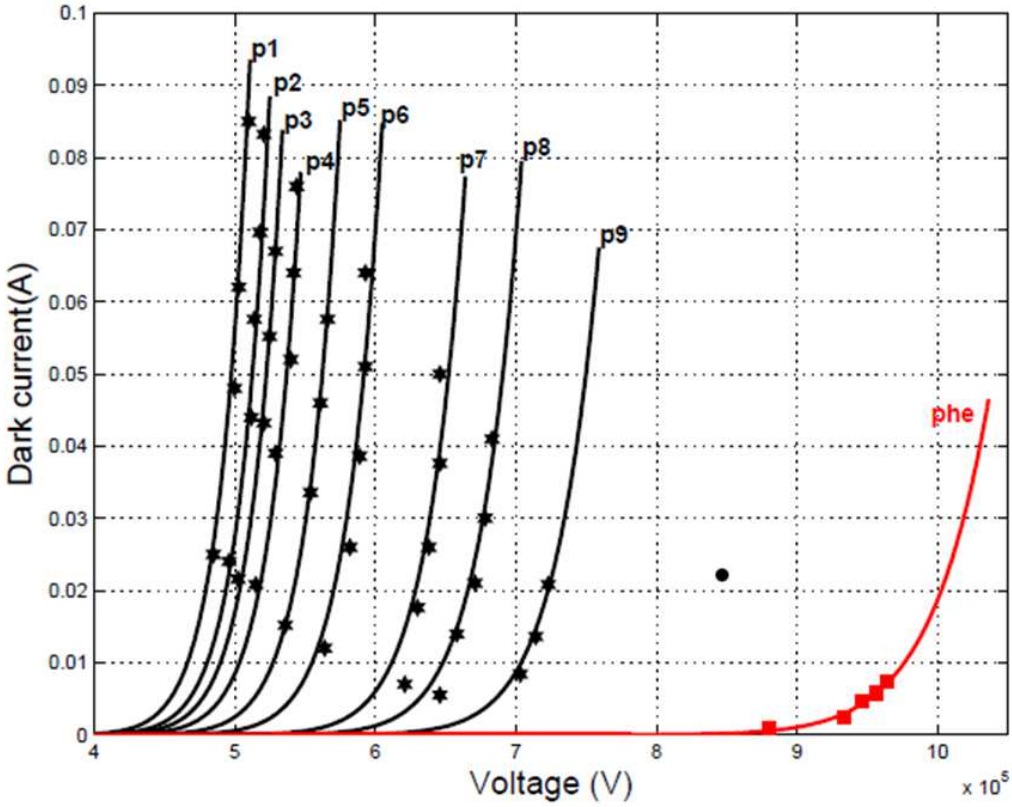

FIGURE 4.7 – Intensité du courant noir en fonction du potentiel, pour différentes valeurs de la pression résiduelle dans le milieu isolant. $p_1 = 1.7$; $p_2 = 2.5$; $p_3 = 3.0$; $p_4 = 3.8$; $p_5 = 5.7$; $p_6 = 8.0$; $p_7 = 13.3$; $p_8 = 19.8$; $p_9 = 28.2$; $p_{he} = 35$. Pression en mPa. Les points sont les données expérimentales, les courbes des fits obtenus par la formule de Fowler-Nordheim. Tiré de A. Simonin et al [80].

On sait que ce type de courant vient de l'émission d'électrons depuis la cathode transmis par effet tunnel au travers de la barrière de potentiel créée par le champ externe. Plus cette barrière est étroite, plus le courant émis peut être important. D'autre part, cette barrière sera d'autant plus aisément franchissable que le travail de sortie des électrons de la cathode sera faible. Une question à résoudre est alors de comprendre comment la présence d'une faible pression de gaz peut modifier les conditions d'extraction des électrons.

Une hypothèse est que l'adsorption du gaz sur la cathode modifie ses conditions

d'émission. Pour travailler sur la validité de cette hypothèse, deux choses sont à regarder. D'une part, peut-il réellement y avoir adsorption, sachant que le processus a lieu à la température ambiante ? Prenons le cas de l'hélium. Il ne peut que se physisorber sur une surface métallique et son énergie d'adsorption E^0_{ads} sera de l'ordre de 5 meV [81]. Utilisons un modèle de Langmuir pour évaluer un ordre de grandeur du taux de couverture par l'adsorbat. Le nombre d'atomes du gaz qui s'adsorbent par unité de surface et de temps est donné par $f(1-\theta)S$, où f est le nombre d'atomes incidents par unité de surface et de temps, θ le taux de couverture, S la probabilité de collage par atome incident. De même, le nombre d'atomes désorbant par unité de temps est donné par $N\theta K$, où K est le taux de désorption ($= 1/\tau_{ads}$, τ_{ads} durée de vie d'un atome adsorbé sur la surface), N le nombre de sites d'adsorption par unité de surface. L'égalité des flux adsorbés et desorbés en régime stationaire donne :

$$\theta = \frac{1}{1 + \frac{NK}{fS}} \tag{4.27}$$

La flux incident peut être obtenu par la théorie cinétique de gaz : $f = \frac{1}{4}\rho v_{avg}$, où la densité ρ est donnée par $\rho = \frac{P}{kT}$, P étant la pression du gaz, k la constante de Boltzmann et T la température du gaz. La vitesse moyenne dans le gaz est $v_{avg} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$, m étant la masse atomique. Le flux est donc donné par : $f = \frac{P}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}$ et le taux de couverture par :

$$\theta = \frac{1}{1 + \frac{NK}{PS}\,(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} \tag{4.28}$$

En utilisant les résultats d'un calcul de dynamique quantique Cu(110)-He (ref. [79], fig. 2, courbe à 300 K), je trouve : $\tau_{ads} \approx 50$ ps donc $K = 2\,10^{10}$ s^{-1}. Pour le collage, la même courbe de ref. [79] suggererait de prendre $S \approx 0.08$, mais pour favoriser au maximum l'adsorption, comme cela se produit dans le cas d'une surface avec défauts, probablement nombreux dans le cas présent, je prends $S = 1$. Considérant toujours le cas du cuivre, avec un paramètre de maille $a = 0.361nm$, et supposant un site d'adsorption par atome de surface $N \approx 1/a^2 \approx 10^{19}$ sites$/m^2$. Avec ces valeurs pour 300 K : $\theta \approx 10^{-9}$ est négligeable. Il est peu probable qu'un taux de couverture si faible modifie significativement les propriétés d'émission de la cathode par effet de champ.

Néanmoins, la présence du champ électrique intense peut modifier les conditions d'adsorption. Ce champ est probablement inhomogène, renforcé au voisinage de la surface d'un facteur β pouvant être très grand. Ce renforcement local est dû aux défauts de la surface au niveau microscopique. Le champ électrique peut donc passer d'une valeur F loin de la surface à une valeur βF proche de cette dernière. L'atome (ou a fortiori molécule) considéré de polarisabilité α subit une force $(\alpha\mathbf{F}\nabla)\mathbf{F}$, derivant d'un potentiel $-\frac{1}{2}\alpha F^2$, dans ce champ inhomogène et est attiré vers les zones de champ fort, c'est à dire les électrodes. En première approximation, l'énergie d'adsorption de l'atome sur la surface devient : $E_{ads} = E^0_{ads} + \frac{1}{2}\alpha(\beta^2 - 1)F^2$. Prenant

$\beta F = 5V/\text{Å}$, $\alpha = 1.38au$ (He) j'obtiens une énergie d'adsorption de 190 meV. L'atome est maintenant plus solidement collé à la surface, le taux de désorption va être plus faible. Une tel phénomène d'adsorption induite par effet de champ est décrit dans la littérature, par exemple dans ref. [82].

Prenant une loi d'Arrhenius $K = K_0 e^{-\frac{E_{ads}}{kT}}$ pour le taux de désorption, on peut obtenir le taux de couverture en fonction de l'énergie d'adsorption, voir fig. 4.8. Pour

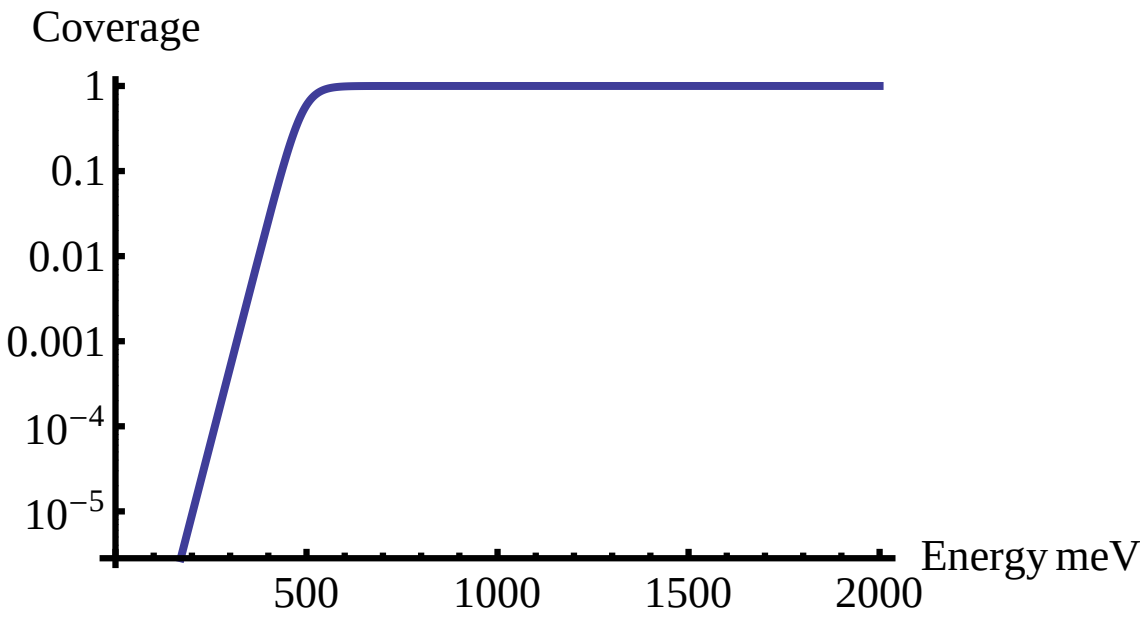

FIGURE 4.8 – Taux de couverture en fonction de l'énergie d'adsorption

des énergies d'adsorption de l'ordre de celles induites par le champ électrique, on obtient un taux de couverture significatif, susceptible de modifier les caractéristiques d'emission électronique de la surface.

L'effet de l'adsorbat sur les propriétés d'émission par effet de champ est bien documenté dans la littérature récente sur le cas des nanotubes de carbone (par exemple [83, 84, 85]). La forme particulière des nanotubes leur donne la capacité d'intensifier le champ de façon significative, et donc d'émetter des électrons par effet de champ. Dans le cas de nanotubes fermés, l'adsorption d'hydrogène ou d'eau correspond en l'absence de champ externe à une énergie faible, de l'ordre de 10 meV. Il s'agit de physisorption. Par effet de polarisation, on obtient des énergies d'adsorption pouvant être supérieures à 100 meV. Il a été montré (cf ref. [83] et son clône ref. [85]) que la présence d'adsorbats d'eau réduisait de façon significative le travail de sortie, favorisant l'émission d'électrons par effet de champ. Ref. [84] considère le même problème, mais sur des nanotubes ouverts, pour lesquels on peut chimisorber différents gaz, hydrogène, azote, oxygène, eau. La différence d'électronégativité entre adsorbat et substrat crée un transfert d'électrons, de l'adsorbat (qui devient chargé positive-

ment) vers le substrat H_2 et H_2O, et inverse pour O_2 et N_2. Ce transfert de charge génère un champ pointé vers le substrat dans le cas H_2 et H_2O, qui devrait faciliter l'effet de champ. On observe en effet une diminution du travail de sortie en présence de ces substrats. Cette amplification de l'effet de champ est observée uniquement dans le cas de l'eau, pas celui de l'hydrogène. Cela peu s'expliquer en considérant la densité d'états électronique locale au voisinage de l'adsorbat. Elle est quasiment nulle au voisinage du niveau de Fermi dans le cas de H_2. L'émission d'électrons proche du niveau de Fermi devrait donc être insensible à la présence d'hydrogène. Par ailleurs, dans le cas oxygène, on a observé une diminution de l'effet de champ en accord avec le résultat du présent modèle.

En conclusion de cette petite étude bibliographique, on peut donc dire que l'étude de l'effet de l'adsorption sur l'émission d'électrons par effet de champ pourrait mettre en jeu des méthodes et outils de la chimie quantique et de la dynamique moléculaire. Des potentiels d'interaction adsorbat-substrat pouraient être calculés par des techniques DFT périodiques, pouvant inclure l'effet du champ. Des probabilités de collage et taux de désorption obtenus par dynamique quantique pourraient être tirés des taux de couverture. On pourrait alors reprendre l'étude des propriétés électroniques du substrat en fonction de l'adsorbat et voir comment le travail de sortie des électrons et les densités électroniques locales sont modifiés.

Chapitre 5

Conclusions

J'ai donc présenté dans ce document plusieurs exemples de calculs de dynamique. J'ai essayé de choisir des exemples illustrant la diversité des apports de ces techniques à la physique, depuis des calculs de précision jusqu'à des analyses qualitatives. Dans tous les cas, néanmoins, on n'a traité que des problèmes présentant peu de degrés de liberté, qu'à ce titre on a donc qualifié de simples. J'espère néanmoins avoir montré que la complexité n'est pas liée qu'à la taille du système étudié, mais dépend aussi de la profondeur avec laquelle on veut le regarder. Les méthodes que j'ai utilisées jusqu'à présent sont rapidement limitées par la croissance exponentielle de la taille de la base à utiliser avec le nombre de degrés de liberté. Dans bien des cas néanmoins, une approche mixte classique/quantique ou purement quantique peut convenir pour traiter de tels systèmes plus étendus. Le lecteur aura constaté que, dans mes projets, je propose avec hardiesse d'aller bien au delà en traitant des systèmes dissipatifs présentant, au moins à la limite, un nombre infini de degrés de liberté. Néanmoins, l'approche proposée repose sur le fait qu'il est possible de décrire de façon simple (en l'occurence par une méthode semi-empirique) chacun des sous-systèmes en interaction, et que l'on peut écrire le terme d'interaction entre ces sous-systèmes de façon simple. Il conviendra d'évaluer ultérieurement dans quelle mesure cette approche supportera l'épreuve de la réalité.

Bibliographie

[1] Roncero, O., Lepetit, B., Beswick, J. A., Halberstadt, N., and Buchachenko, A. A. *J. Chem. Phys.* **115**, 6961 (2001).

[2] Lepetit, B., Roncero, O., Buchachenko, A. A., and Halberstadt, N. *J. Chem. Phys.* **116**, 8367 (2002).

[3] Lepetit, B. and Lemoine, D. *J. Chem. Phys.* **117**, 8676 (2002).

[4] Buchachenko, A. A., Halberstadt, N., Lepetit, B., and Roncero, O. *Int. Rev. Phys. Chem.* **22**, 153 (2003).

[5] Escure, C., Leininger, T., and Lepetit, B. *J. Chem. Phys.* **130**, 244305 (2009).

[6] Escure, C., Leininger, T., and Lepetit, B. *J. Chem. Phys.* **130**, 244306 (2009).

[7] Escure, C., Leininger, T., and Lepetit, B. *Chem. Phys. Lett.* **62**, 480 (2009).

[8] Lepetit, B., Abrol, R., and Kuppermann, A. *Phys. Rev. A* **76**, 040702 (2007).

[9] Bouakline, F., Lepetit, B., Althorpe, S. C., and Kuppermann, A. In *The Jahn-Teller effect, 97, 201, Springer Series in Chemical Physics.* (2009).

[10] Dupays, A., Lepetit, B., Beswick, J. A., Rizzo, C., and Bakalov, D. *Phys. Rev. A* **67**, 062505 (2003).

[11] Dupays, A., Lepetit, B., Beswick, J. A., Rizzo, C., and Bakalov, D. *Phys. Rev. A* **68**, 062506 (2003).

[12] Dupays, A., Lepetit, B., Beswick, J. A., Rizzo, C., and Bakalov, D. *Phys. Rev. A* **69**, 062501 (2004).

[13] Tscherbul, T. V., Lepetit, B., and Dupays, A. *Few Body Systems* , 193 (2006).

[14] Lepetit, B., Lemoine, D., Jackson, B., Medina, Z., and Jackson, B. *J. Chem. Phys.* **134**, 114705 (2011).

[15] Velilla, L., Lepetit, B., Aguado, A., Beswick, J. A., and Paniagua, M. *J. Chem. Phys.* **129**, 084307 (2008).

[16] Karlicky, F., Lepetit, B., Kalus, R., Paidarova, I., and Gadéa, F. *J. Chem. Phys.* **128**, 124303 (2008).

[17] Karlicky, F., Lepetit, B., Kalus, R., and Gadea, F. *J. Chem. Phys.* **126**, 174305 (2007).

[18] Karlicky, F., Lepetit, B., Kalus, R., and Gadea, F. *J. Chem. Phys.* **134**, 084305 (2011).

[19] Oka, T. *PNAS* **103**, 12235 (2006).

[20] Alijah, A. *in "Self-organization of molecular systems : from molecules and clusters to nanotubes and proteins", N. Russo ed., NATO science series A,*, chapter "Recent progress on small hydrogen molecular ions", p. 1. (2009).

[21] Carney, G. D. and Porter, R. N. *J. Chem. Phys.* **65**, 3547 (1976).

[22] Oka, T. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 531 (1980).

[23] Drossart, P., Maillard, J. P., Caldwell, J., Kim, S. J., Watson, J. K. G., Majewski, W. A., Tennyson, J., Miller, S., Atreya, S. K., Clarke, J. T., Jr, J. H. W., and Wagener, R. *Nature* **340**, 539 (1989).

[24] Geballe, T. R. and Oka, T. *Nature* **384**, 334 (1996).

[25] Lindsay, C. M. and McCall, B. J. *J. Mol. Spect.* **210**, 60 (2001).

[26] Meyer, W., Botschwina, P., and Burton, P. *J. Chem. Phys.* **84**, 891 (1986).

[27] Röhse, R., Kutzelnigg, W., Jaquet, R., and Klopper, W. *J. Chem. Phys.* **101**, 2231 (1994).

[28] Cencek, W., Rychlewski, J., Jaquet, R., and Kutzelnigg, W. *J. Chem. Phys.* **108**, 2831 (1998).

[29] Jaquet, R., Cencek, W., Kutzelnigg, W., and Rychlewski, J. *J. Chem. Phys.* **108**, 2837 (1998).

[30] Jaquet, R. *Spectrochimica Acta A* **58**, 691 (2002).

[31] Dinelli, B., Miller, S., and Tennyson, J. *J. Mol. Spec.* **163**, 71 (1994).

[32] Aguado, A., Roncero, O., Tablero, C., Sanz, C., and Paniagua, M. *J. Chem. Phys.* **112**, 1240 (2000).

[33] Sanz, C., Roncero, O., Tablero, C., Aguado, A., and Paniagua, M. *J. Chem. Phys.* **114**, 2182 (2001).

[34] Kuppermann, A. *J. Phys. Chem.* **100**, 2621 (1996).

[35] Lepetit, B., Wang, D., and Kuppermann, A. *J. Chem. Phys.* **125**, 133505 (2006).

[36] Gottfried, J. L. *Phys. Trans. R. Soc. A* **364**, 2917 (2006).

[37] Schiffels, P., Alijah, A., and Hinze, J. *Mol. Phys.* **101**, 189 (2003).

[38] Blanchet, V., Samartzis, P. C., and Wodtke, A. M. *J. Chem. Phys.* **130**, 034304 (2009).

[39] Nee, J. B., Suto, M., and Nee, L. C. *J. Chem. Phys.* **85**, 4919 (1986).

[40] Hurley, S. M., Zhong, Q., and Castleman, A. W. *J. Chem. Phys.* **112**, 4944 (2000).

[41] Kvaran, A., Logadóttir, A., and Wang, H. *J. Chem. Phys.* **109**, 5856 (1998).

[42] Kvaran, A., Wang, H., and Logadóttir, A. *J. Chem. Phys.* **112**, 10811 (2000).

[43] Alekseyev, A. B., Liebermann, H. P., Buenker, R. J., and Yurchenko, S. *J. Chem. Phys.* **126**, 234102 (2007).

[44] Alekseyev, A. B., Liebermann, H. P., Buenker, R. J., and Yurchenko, S. *J. Chem. Phys.* **126**, 234103 (2007).

[45] Ashfold, M. N. R., Nahler, N. H., Orr-Ewing, A. J., Vieuxmaire, O. P. J., Toomes, R. L., Kitsopoulos, T. N., Garcia, I. A., Chestakov, D. A., Wu, S. M., and Parker, D. H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 26 (2006).

[46] van Veen, G. N. A., Baller, T., and de Vries, A. E. *Chem. Phys.* **92**, 59 (1985).

[47] Hess, W. P., Chandler, D. W., and J. W. Thoman, Jr. *Chem. Phys.* **163**, 277 (1992).

[48] Gougousi, T., Samartzis, P. C., and Kitsopoulos, T. *J. Chem. Phys.* **108**, 5742 (1998).

[49] Underwood, J. G. and Powis, I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 747 (2000).

[50] Lipciuc, M. L. and Janssen, M. H. M. *J. Chem. Phys.* **127**, 224310 (2007).

[51] Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **8**, 382 (1940).

[52] Lauvergnat, D. and Nauts, A. *J. Chem. Phys.* **116**, 8560 (2002).

[53] Amatatsu, Y., Morokuma, K., and Yabushita, S. *J. Chem. Phys.* **94**, 4858 (1991).

[54] Amatatsu, Y., Yabushita, S., and Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **104**, 9783 (1996).

[55] Lepetit, B., Peng, Z., and Kuppermann, A. *Chem. Phys. Lett.* **166**, 572 (1990).

[56] Abrol, R., Shaw, A., Kuppermann, A., and Yarkony, D. *J. Chem. Phys.* **115**, 4640 (2001).

[57] Abrol, R. and Kuppermann, A. *J. Chem. Phys.* **116**, 1035 (2001).

[58] Smith, F. T. *Phys. Rev.* **118**, 349 (1960).

[59] Azinovic, D., Bruckmeier, R., Wunderlich, C., Figger, H., Theodorakopoulos, G., and Petsalakis, I. *Phys. Rev. A* **58**, 1115 (1998).

[60] Slonczewski, J. *Phys. Rev.* **133**, 1596 (1963).

[61] Mahapatra, S., Köppel, H., and Cederbaum, L. *J. Phys. Chem. A* **105**, 2321 (2001).

[62] B. Jayachander Rao, Pabmanaban, R., and Mahapatra, S. *Chem. Phys.* **333**, 135 (2007).

[63] Laperle, C., Mann, J., Clements, T., and Continetti, R. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 153202 (2004).

[64] Galster, U., Baumgartner, F., Müller, U., Helm, H., and Jungen, M. *Phys. Rev. A* **72**, 062506 (2005).

[65] Lehner, M. and Jungen, M. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **42**, 065101 (2009).

[66] Galster, U. *Phys Rev A* **81**, 032517 (2010).

[67] Sha, X., Jackson, B., Lemoine, D., and Lepetit, B. *J. Chem. Phys.* **122**, 014709 (2005).

[68] Jones, W. and March, N. H. *Theoretical solid state physics. Vol. 1 : perfect lattices in equilibrium.* Dover, (1973).

[69] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N., Novoselov, K., and Geim, A. K. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).

[70] Wallace, P. R. *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).

[71] Blum, K. *Density matrix theory and applications.* Plenum, (1996).

[72] Cohen-Tannoudji, C., Dupont-Roc, J., and Grynberg, G. *Processus d'interaction entre photons et atomes.* CNRS-EDP sciences, (2001).

[73] Wangness, R. K. and Bloch, F. *Phys. Rev.* **89**, 728 (1953).

[74] Redfield, A. G. *IBM J. Res. Dev.* **1**, 19 (1957).

[75] Redfield, A. G. *Adv. Magn. Reson.* **1**, 1 (1965).

[76] Jackson, B. *Chem. Phys. lett.* **270**, 484 (1997).

[77] Jackson, B. *J. Chem. Phys.* **108**, 1131 (1998).

[78] Medina, Z. and Jackson, B. *J. Chem. Phys.* **125**, 224703 (2006).

[79] Medina, Z. and Jackson, B. *J. Chem. Phys.* **128**, 114704 (2008).

[80] Simonin, A., de Esch, H., Doceul, L., Christin, L., Faisse, F., and Villecroze, F. *Rev. Sci. Ins.* , submitted (2011).

[81] Nordlander, P. and Harris, J. *J. Phys. C* **17**, 1141 (1984).

[82] Wang, R. L. C., Kreuzer, H. J., and Forbes, R. G. *Surf. Sci.* **350**, 183 (1996).

[83] Maiti, A., Andzelm, J., Tanpipat, N., and von Allmen, P. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 155502 (2001).

[84] Kim, C., Choi, Y. S., Lee, S. M., Park, J. T., Kim, B., and Lee, Y. H. *JACS* **124**, 9906 (2002).

[85] Grujicic, M., Cao, G., and Gersten, B. *Appl. Surf. Sci.* **206**, 167 (2003).