HAL
open science

Dynamique de la formation d'hydrogène moléculaire sur une poussière interstellaire

Sabine Morisset

To cite this version:

Sabine Morisset. Dynamique de la formation d'hydrogène moléculaire sur une poussière interstellaire. Catalyse. Université Paris Sud - Paris XI, 2004. Français. NNT : . tel-00008537

HAL Id: tel-00008537

https://theses.hal.science/tel-00008537v1

Submitted on 18 Feb 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ORSAY

N^o D'ORDRE : 7678

UNIVERSITE DE PARIS XI
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI, ORSAY

par

Sabine MORISSET

Sujet :

Dynamique de la formation d'hydrogène moléculaire sur une poussière interstellaire

Soutenue le 05 Novembre 2004 devant la commision d'examen :

M.	François	AGUILLON	(directeur de thèse)
M.	Philippe	BRÉCHIGNAC	(président)
M.	Didier	LEMOINE	(rapporteur)
M.	Gérard	PARLANT	(rapporteur)
M.	Guillaume	PINEAU DES FORÊTS	
Mme	Lydia	TCHANG-BRILLET	

Je souhaite remercier Victor Sidis de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire où ont été effectués les travaux de recherche présentés dans cette thèse.

J'adresse toute ma gratitude à M. Didier Lemoine et à M. Gérard Parlant pour avoir accepté de juger ce travail de thèse en tant que rapporteurs. Je les remercie pour la lecture attentive et critique du manuscrit et pour les commentaires pertinents qu'ils m'ont apportés. Je remercie M. Philippe Bréchignac de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse. Je remercie également les autres membres du jury, Mme Lydia Tchang-Brillet et M. Guillaume Pineau des Forêts de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Je remercie Muriel Sizun et François Aguillon de m'avoir accueillie en stages de maîtrise, de DEA et de m'avoir fait partager leur enthousiasme pour la recherche et ainsi de m'avoir donné l'envie de poursuivre dans cette direction. Je tiens à remercier tout particulièrement François Aguillon pour avoir encadré mon travail de thèse. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance pour la rigueur, la patience ainsi que les nombreux conseils qu'il m'a fourni tout au long de ses trois années.

Je remercie également toutes les personnes du laboratoire pour leur accueil, pour leur gentillesse et pour l'ambiance chaleureuse qui y règne.

Je remercie les membres de la "pouponnière" : Codruta, Jelena, Mathieu, Momo et Patrick pour la bonne ambiance qui y régnait, pour les mémorables "pauses thé" et pour leur amitié.

Je remercie mes parents pour leur soutien, leurs encouragements tout au long de ces années.

Table des matières

INTRODUCTION **11**

1 LE MILIEU INTERSTELLAIRE **13**

1.1 Composition du milieu interstellaire 13

1.1.1 Milieu interstellaire neutre 14

1.1.1.1 Région HI, nuages diffus 14

1.1.1.2 Nuages moléculaires : régions de formation des étoiles . . . 15

1.1.2 Milieu interstellaire ionisé 16

1.1.2.1 régions HII ou nébuleuses gazeuses 16

1.1.2.2 Milieu interstellaire ionisé diffus 18

1.1.2.3 Milieu interstellaire chaud 18

1.2 Les régions de photodissociation 19

1.2.1 Structure des PDR 19

1.2.2 Un modèle de PDR 19

1.3 Les poussières interstellaires 21

1.3.1 Les Silicates 22

1.3.2 Les manteaux de glaces 23

1.3.3 Carbone amorphe et bandes aromatiques 23

1.4 Mécanismes chimiques dans le milieu interstellaire 24

1.5 La molécule H_2 25

1.6 Conclusion 27

2 LES MÉTHODES NUMÉRIQUES **35**

2.1 Représentation de grille. Bases FBR, DVR 36

2.1.1 Base FBR 36

2.1.2 Base DVR 38

2.2 Evaluation du Hamiltonien 40

2.2.1 Evaluation de l'opérateur d'énergie cinétique 41
2.2.2 Evaluation de l'opérateur d'énergie potentielle 42
2.2.3 Etude de cas particuliers 43
2.2.3.1 Méthode de Gauss-Legendre 43
2.2.3.1.1 Bases FBR et DVR associées 43
2.2.3.1.2 Matrice d'énergie cinétique 44
2.2.3.2 Méthode de Fourier 45
2.2.3.2.1 Bases FBR et DVR associées 45
2.2.3.2.2 Matrice d'énergie cinétique 47
2.2.3.2.3 L'échantillonnage 47
2.3 Technique de réduction de grille 48
2.3.1 Grille à pas variable 49
2.3.2 Expression de l'opérateur d'impulsion 50
2.4 Méthode de Lanćzos 52
2.4.1 Opérateur d'évolution 52
2.4.2 L'algorithme de Lanćzos 54
2.4.2.1 Hamiltonien hermitique 55
2.4.2.2 Hamiltonien non hermitique 56
2.4.3 Avantages et inconvénients de la méthode 57
2.4.3.1 Evaluation de l'erreur 57
2.4.3.2 Contrôle 59
2.5 Potentiel absorbant 59
2.6 Méthode d'analyse en flux 61
2.6.1 Description du système 61
2.6.2 Densité de courant de probabilité 61
2.6.3 Calcul du flux entrant 62
2.6.4 Calcul du flux sortant 63
2.6.5 Probabilité de réaction 65
2.7 Conclusion 65

3 MÉCANISME ELEY-RIDEAL 69
3.1 Modélisation du grain de poussière interstellaire 70
3.1.1 La surface de potentiel utilisée 71
3.1.1.1 Méthodes 71
3.1.1.2 Interaction H-graphite 71

3.1.1.3 Interaction H-H-graphite 75
3.1.2 Comparaison avec les autres travaux 75
3.2 Approximation soudaine 77
3.2.1 Hamiltonien 78
3.2.1.1 Grille en forme de L 78
3.2.1.2 Expression du hamiltonien sur la grille en L 79
3.2.2 Technique 82
3.2.2.1 Paquet d'ondes initial 82
3.2.2.2 Choix des grilles, du paquet initial, de l'absorption 83
3.2.2.3 Analyse en flux 85
3.2.3 Chemin de réaction 89
3.2.4 Résultats 90
3.2.4.1 Evolution du paquet d'ondes 90
3.2.4.2 Probabilité de réaction 94
3.2.4.3 Distribution vibrationnelle 96
3.2.4.4 Résonances 98
3.2.4.4.1 Etude Classique du système 98
3.2.4.4.2 Réseau vibronique 100
3.2.4.4.3 Premier Type de résonance 100
3.2.4.4.4 Deuxième type de résonance 101
3.2.4.5 Effet de la barrière dans la voie d'entrée 102
3.2.4.6 Modèle de capture 102
3.2.5 Conclusion partielle 104
3.2.6 Développement de la méthode : technique de réduction de grille 104
3.3 Approximation adiabatique 106
3.3.1 Hamiltonien, Potentiel d'interaction 107
3.3.2 Technique 109
3.3.3 Résultats 110
3.3.3.1 Probabilité de réaction 110
3.3.3.2 Distribution vibrationnelle 115
3.3.4 Conclusion partielle 116
3.4 Prise en compte de la relaxation de la surface 116
3.4.1 Hamiltonien, Potentiel d'interaction 116
3.4.1.1 Hamiltonien 116
3.4.1.2 Le Potentiel 118

3.4.1.3 Chemin de réaction 119
3.4.1.4 Etats accessibles 120
3.4.2 Technique 120
3.4.2.1 Choix des grilles de propagation, du paquet d'ondes initiale, des zones d'absorption 120
3.4.2.2 Analyse en flux 123
3.4.2.3 Technique de réduction de grille 124
3.4.3 Résultats 124
3.4.3.1 Probabilité de formation 124
3.4.3.2 Distribution vibrationnelle 126
3.4.3.3 Etude classique du système 129
3.5 Comparaisons 130
3.5.1 Comparaisons approximations soudaine, adiabatique, calcul exact . . . 130
3.5.1.1 Distribution en énergie 130
3.5.1.2 Contexte astrophysique 130
3.5.1.3 Comment le mouvement du carbone favorise-t-il la réaction ? 132
3.5.2 Comparaison avec les autres travaux 133
3.6 Conclusion 135

4 MÉCANISME LANGMUIR-HINSHELWOOD 141
4.1 Modélisation du grain de poussière interstellaire 142
4.1.1 Interaction H-H' 144
4.1.2 Interaction H-graphite 144
4.2 Dynamique 146
4.2.1 Expression du hamiltonien 146
4.2.2 Technique de réduction de grille 149
4.2.3 Régions asymptotiques 151
4.2.3.1 Paquet d'ondes initial 151
4.2.3.2 Spectre énergétique du paquet d'ondes initial 153
4.2.3.3 Paquet d'ondes initial dans le système de coordonnées sphériques 154
4.2.3.4 Etats rovibrationnels de la molécule H_2 155
4.2.4 Symétrie 155
4.2.5 Analyse en flux 156
4.2.6 Calcul des largeurs efficaces 157

4.2.6.1 Particules discernables 157
4.2.6.1.1 Fonction d'onde incidente 157
4.2.6.1.2 Fonction d'onde après réaction 159
4.2.6.1.3 Probabilité de réaction 159
4.2.6.1.4 Largeur efficace 159
4.2.6.2 Particules indiscernables 160
4.2.6.2.1 Fonction d'onde incidente 160
4.2.6.2.2 Fonction d'onde réactive 161
4.2.6.2.3 Probabilité de réaction 161
4.2.6.2.4 Largeur efficace 161
4.2.7 Etude classique 162
4.2.7.1 Système de coordonnées cartésiennes 162
4.2.7.2 Système de coordonnées sphériques 163
4.2.7.3 Expression de la largeur efficace classique 164
4.3 Etude quantique 164
4.3.1 Potentiel centrifuge 165
4.3.2 Aspects techniques 166
4.3.2.1 Caractéristiques 166
4.3.2.2 Spectres en énergie 167
4.3.3 Probabilité totale de réaction 168
4.3.4 Les résonances 173
4.3.4.1 Distribution sur les états rovibrationnels 173
4.3.4.2 Caractérisation des résonances 174
4.3.5 Excitation rovibrationnelle 177
4.3.5.1 Diagramme en énergie 177
4.3.5.2 Probabilité rovibrationnelle 177
4.3.5.3 Distribution rovibrationnelle 179
4.3.6 Les largeurs efficaces 184
4.4 Modèle 193
4.4.1 Mécanisme de formation 193
4.4.2 Chemin d'énergie minimum 194
4.4.3 Complexe, trajectoire classique 196
4.4.4 Temps moyen de réaction 198
4.5 Conclusion 199

CONCLUSION **205**

A HERMITICITÉ DE L'OPÉRATEUR $\hat{P}_x\hat{P}_y + \hat{P}_y\hat{P}_x$ SUR UNE GRILLE EN L **209**

B CALCUL CLASSIQUE : MÉCANISME ELEY-RIDEAL **213**

B.1 Calcul classique dans l'approximation soudaine 213

B.2 Calcul classique pour le calcul exact (3D) 214

B.2.1 Echantillonnage en position 215

B.2.2 Echantillonnage en impulsion 215

B.2.3 Répartition des points et des impulsions d'échantillonnage 216

B.2.4 Energie de collision 216

C RÉSONANCE AU FRANCHISSEMENT D'UN PUITS CARRÉ **219**

INTRODUCTION

Notre galaxie est un vaste ensemble d'étoiles, de gaz et de poussières interstellaires, en interaction gravitationnelle et en orbite autour d'un noyau commun. Dans une galaxie, la formation des étoiles a lieu au coeur même de nuages moléculaires, composant principal du gaz interstellaire. C'est par effondrement gravitationnel des parties les plus denses de ces nuages que se forment les étoiles. La composition des nuages moléculaires est bien connue : la molécule H_2 en est le constituant principal et est ainsi à la base de la formation des étoiles. Or H_2 ne fait pas partie du gaz primordial, qui n'est composé que d'hélium et d'hydrogène atomique.

La molécule H_2 ne peut pas se former par association directe de deux atomes d'hydrogène. Il est nécessaire de faire intervenir un troisième corps. Ce corps peut être soit un électron, soit un proton, soit le grain de poussière interstellaire. Il est maintenant admis que l'intervention du grain de poussière, pour catalyser la réaction,

$$H + H + grain \rightarrow grain + H_2 \tag{1}$$

est le plus efficace.

Étudier la formation de la molécule H_2 sur un grain permettrait d'accéder aux résultats suivants :

1. le taux de formation de H_2, qui régit la composition du nuage
2. la répartition de l'énergie libérée par la formation de chaque molécule H_2 $(4.48eV)$. Cette répartition d'énergie entre les différents degrés de liberté est très importante pour comprendre l'évolution temporelle du nuage moléculaire. L'énergie va se répartir entre l'énergie cinétique de H_2, l'énergie rovibrationnelle de la molécule et l'énergie dissipée dans le grain de poussière. Selon les cas, il y aura refroidissement du nuage si par exemple la molécule H_2 excitée (ou un grain chaud) émet un photon, ou bien réchauffement du nuage si l'énergie cinétique de la molécule H_2 devient grande. De ce refroidissement ou de ce réchauffement dépend fortement l'aptitude du nuage à se contracter et donc à former une étoile.

3. Le rapport entre l'ortho-H_2 et le para-H_2 présent dans les nuages impose des contraintes aux modèles d'évolution. Ce dernier est accessible expérimentalement.

Beaucoup de travaux expérimentaux et théoriques ont été consacrés à la formation de la molécule H_2 dans le milieu interstellaire. Malgré tout peu d'informations sont disponibles sur la formation de H_2. En effet, la connaissance de la composition du milieu interstellaire n'est pas parfaite : par exemple la nature chimique des grains n'est pas déterminée exactement. Les observations laissent penser qu'ils sont principalement composés de silicate et de carbone, selon les conditions, ils sont recouverts ou non d'un manteau de glaces (H_2O,CO, CO_2, NH_3, CH_4). De plus les conditions physiques du milieu interstellaire : la densité comprise entre quelques millièmes et plusieurs milliers de particules par centimètre cube, la température variant de $10K$ à 1 million de Kelvin selon les régions, sont difficiles à reproduire expérimentalement. C'est pourquoi peu de données expérimentales sont accessibles.

La description théorique est aussi difficile. Si un grain de poussière est un objet macroscopique, un atome d'hydrogène (particule très légère), présente surtout à basse température des caractères quantiques très marqués. Sa longueur d'onde de De Broglie est de l'ordre de $15a_0$ à une température de $10K$. Elle est plus grande que la distance séparant deux atomes consécutifs formant la maille du grain. Traiter dans un même calcul des objets microscopiques et macroscopiques est une tâche difficile. Cependant les puissances de calculs des ordinateurs sont en perpétuelle progressions. De plus de nombreuses techniques numériques ont été développées qui permettent : de modéliser un "gros" objet tel qu'un grain de poussière interstellaire par exemple par les méthodes de DFT ; la collision 1 peut être étudiée par exemple par les techniques de propagation de paquets d'ondes. Ainsi la théorie permet maintenant d'aborder le problème avec des outils puissants.

Le but de ce travail de thèse est de présenter les méthodes et les résultats obtenus dans l'étude théorique de la relation 1. Dans un premier chapitre, nous exposerons rapidement les différentes régions composant le milieu interstellaire. Les méthodes numériques nécessaires à l'utilisation de la technique de paquets d'ondes sont présentées dans un second chapitre. Deux mécanismes sont connus pour former la molécule H_2 sur les grains : le mécanisme Eley-Rideal et le mécanisme Langmuir-Hinshelwood. Nous avons étudié ces deux mécanismes, dont nous exposerons les résultats obtenus dans le troisième et le quatrième chapitres.

Chapitre 1

LE MILIEU INTERSTELLAIRE

Le but de ce chapitre est de présenter, le plus simplement possible, les différentes régions du milieu interstellaire, la composition des grains de poussières interstellaires se trouvant dans ce milieu et d'évoquer la chimie du milieu interstellaire. Ceci nous amènera à présenter les différents travaux qui ont été réalisés sur la molécule H_2 la plus abondante de l'univers. La formation de la molécule H_2, a motivé de nombreux travaux expérimentaux et théoriques depuis plusieurs décennies. Les descriptions que nous ferons dans ce chapitre permettront de situer le travail de la thèse dans un contexte astrophysique.

1.1 Composition du milieu interstellaire

Le milieu interstellaire joue un rôle important dans l'univers, il représente la matière remplissant l'espace qui n'est pas occupé par les étoiles dans une galaxie. Dans notre galaxie, l'essentiel de la matière interstellaire est localisé dans le disque galactique. Le halo qui englobe le disque galactique contient un peu de matière notamment du gaz chaud. La masse totale du milieu interstellaire représente environ 5% de la masse des étoiles et environ 0.5% de la masse totale de la galaxie qui est dominée par la matière noire. Il se compose de 90% d'hydrogène, d'environ 10% d'hélium et d'environ 0.1% d'éléments lourds comme C, N, O, Mg, Si, S, Fe ....

Le milieu interstellaire se décompose en différentes régions. On y observe des régions chaudes (régions ionisé et HI tiède du tableau 1.1) où les grains de poussière ne peuvent pas survivre et où les molécules ne peuvent pas se former. On y observe aussi des régions froides de température inférieure à $100K$ (régions HI froide et moléculaire du tableau 1.1), qui ont un grand intérêt en astrochimie, puisque ces régions contiennent à peu près toute la masse interstellaire (de fortes densités, voir tableau 1.1) alors qu'elles représentent seulement quelque

Milieu	Densité (cm^{-3})	Température (K)
Atomique (HI) Froid	$\simeq 25$	$\simeq 100$
Atomique (HI) Tiède	$\simeq 0.25$	$\simeq 8000$
Moléculaire (H_2)	> 1000	≤ 100
Ionisé Régions HII	$\simeq 1 - 10^4$	$\simeq 10000$
Ionisé Diffus	$\simeq 0.03$	$\simeq 8000$
Ionisé Chaud	$\simeq 6.10^{-3}$	$\simeq 5.10^5$

TAB. 1.1 – *Régions dans le milieu interstellaire- paramètres typiques[2]*

pourcent de l'espace interstellaire.

La structure chimique des nuages interstellaires est influencée par la proportion d'hydrogène atomique et d'hydrogène moléculaire. Le milieu interstellaire est soit neutre soit ionisé. La caractérisation des nuages entre milieu neutre et milieu ionisé n'est pas stricte, puisque dans le milieu interstellaire tous ces milieux coexistent. Par exemple, un milieu neutre, comme une région HI, possède en réalité un faible degré de ionisation dû aux rayons cosmiques, qui pénètrent dans le nuage et qui vont ioniser tous les éléments. Pour présenter la composition du milieu interstellaire nous distinguerons le milieu neutre du milieu ionisé que nous exposerons successivement.

1.1.1 Milieu interstellaire neutre

1.1.1.1 Région HI, nuages diffus

Le gaz neutre atomique est la composante principale des régions HI. Dans l'UV lointain, un grand nombre de raies atomiques, ioniques et moléculaires sont observés. On trouve dans cette région des molécules, dont la molécule H_2, qui y est minoritaire, mais en proportion non négligeable. D'autres molécules observées sont associées au milieu diffus [1] telles que CH, CH^+, OH, C_2... avec une abondance relative de 10^{-8} ou moins par rapport à l'hydrogène atomique. La molécule CO est un cas particulier, puisque son abondance est plus importante, elle atteint 10^{-6}. Des observations indiquent la présence de molécule plus complexes comme HCO^+, CH_2, HCN ... Des molécules contenant entre une dizaine à une centaine d'atomes ont aussi été identifiées. Dans cette région, il a aussi été observé des grains de poussières interstellaires.

Les régions HI sont considérées par Field et al [33], comme étant constituées de deux phases coexistantes : d'un nuage standard de densité $n \simeq 10cm^{-3}$, de température $\simeq 100K$ (milieu HI froid dans le tableau 1.1), et d'un nuage peu dense $n < 1cm^{-3}$ et plus chaud ayant une température supérieure à $100K$ qui occupe plus de volume mais qui constitue une faible masse

du milieu interstellaire (milieu HI tiède dans le tableau 1.1).

Les régions HI ont été identifiées grâce aux signatures spectrales des constituants les plus abondants du milieu. Les signes observationnels [2] de ce milieu sont les suivants :

1. l'identification de la raie 21 cm de l'hydrogène atomique a permis de montrer que les nuages diffus sont essentiellement composés d'hydrogène sous forme atomique, qui n'est pas ionisé. La raie à 21 cm permet de déterminer la masse, la distribution et la cinématique du gaz atomique.
2. l'identification des raies de structures fines dans l'infrarouge lointain, qui sont les sources de refroidissement
3. les raies d'absorptions interstellaire fournissent des informations sur la composition chimique et sur les conditions physiques du milieu.

La lumière des étoiles situées à proximité pénètre relativement facilement dans les nuages diffus. Les grains de poussières interstellaires ayant absorbé ces photons émettent typiquement dans le visible. Les ions observés sont produits par le rayonnement UV des étoiles à proximité qui arrive à pénétrer dans les nuages diffus et ionise certains éléments.

Dans ce milieu, les collisions entres les atomes ou les molécules du gaz avec les grains peuvent engendrer le refroidissement du gaz puisque les grains ont toujours une température plus faible que celle du gaz. Toutefois ce processus est négligeable puisque la densité de gaz est faible.

1.1.1.2 Nuages moléculaires : régions de formation des étoiles

Les nuages moléculaires qui renferment à peu près la moitié de la masse interstellaire, sont plus froids (~10K), plus denses $(10^3 cm^{-3} < n_H < 10^7 cm^{-3})$ et plus opaques que les nuages diffus (figures 1.1 et 1.2). Leur taille varie de quelques années lumières $(1al = 9.46.10^{12} km)$ pour les plus petits à plusieurs dizaine de parsecs $(1\,parsec = 3,08.10^{18} cm)$ pour les plus grands (nuages moléculaires géants).

Leur constituant principal est l'hydrogène sous forme moléculaire, l'hydrogène atomique n'est pas ou peu détecté. A partir des années 70, de nombreuses molécules ont été détectées, aujourd'hui plus de 120 molécules (tableau 1.2) sont connues dans le milieu interstellaire. Des grains de poussière interstellaires ont aussi été observés.

L'hydrogène moléculaire est difficile à détecter directement. L'extinction empêche d'observer la molécule H_2 dans l'UV. C'est la présence du monoxyde de carbone qui laisse supposer que dans des conditions de température et de pression favorable, la molécule H_2 est présente en quantité abondante. La forte similitude entre les spectres d'absorption de CO et de H_2 laisse

supposer que si CO est présente alors la molécule H_2 est aussi présente en proportion non négligeable. Puisque les conditions régnant dans les nuages moléculaires empêchent d'observer H_2. CO est donc utilisé pour détecter H_2.

Dans les nuages moléculaires, la réaction la plus importante est celle de la formation de H_2 à la surface des grains de poussière à partir d'atome H. Cette réaction est fortement exothermique, elle libère $4.48eV$ d'énergie. Elle se répartit entre l'excitation vibrationnelle et rotationnelle de H_2, le chauffage du grain et l'énergie cinétique de la molécule quittant le grain. Dans les nuages moléculaires, le mécanisme de refroidissement est essentiellement dû à l'excitation collisionnelle des raies de rotation de CO. Le mécanisme de chauffage de certaines régions du nuage moléculaire est dû aux rayons cosmiques et aux collisions entre les éléments du gaz et les grains.

Les nuages moléculaires sont les sites exclusifs de formation des étoiles au sein de coeurs moléculaires denses. Le processus invoqué pour la formation des étoiles est l'effondrement gravitationnel de leurs parties les plus denses.

1.1.2 Milieu interstellaire ionisé

Le gaz interstellaire peut être ionisé par rayonnement UV lointain des étoiles chaudes, ou par des mécanismes comme l'ionisation collisionnelle lors des chocs, l'ionisation par rayons X ou par des particules chargées de haute énergie. L'espèce majoritaire dans ce milieu est H^+. On distingue trois types de milieux interstellaires ionisés, les régions HII ou nébuleuses gazeuses, le milieu interstellaire ionisé diffus et le milieu interstellaire chaud que nous présenterons successivement.

1.1.2.1 régions HII ou nébuleuses gazeuses

Les régions HII peuvent être modélisées par une sphère ionisée entourant une étoile chaude ou un amas d'étoiles chaudes. Les nébuleuses gazeuses se développent au voisinage des nuages moléculaires et au sein même des ces nuages et émettent un rayonnement continu dans la gamme des longueurs d'onde allant de l'UV aux ondes radio. L'étude des raies émises permet de déduire la température $(\ 10000K)$, la densité (10 à 10000 particules par centimètre cube) et l'abondance de certains éléments comme l'oxygène, l'azote, le carbone, le néon, le soufre .... Il n'y a pas d'hydrogène atomique dans ces régions du milieu interstellaire. Tous les éléments présents dans ce milieu existent sous plusieurs degrés d'ionisation. Les régions HII contiennent des poussières qui diffusent la lumière des étoiles se trouvant à proximité et rayonnent dans le visible et dans l'UV (figures 1.1 et 1.2). Ceci a permis de montrer leur présence dans un tel

Molécules détectées dans le milieu interstellaire et les enveloppes circumstellaires

Composés hydrogénés

H_2	*HD*	$\mathbf{H_3^+}$	$\mathbf{H_2D^+}$

Chaînes et cycles carbonés

CH	$\mathbf{CH^+}$	*C_2*	CH_2	CCH	*C_3*
CH_3	C_2H_2	*$l-C_3H$*	*$c-C_3H$*	CH_4	C_4 ?
$c-C_3H_2$	*$l-C_3H_2$*	C_4H	C_5	C_2H_4	C_5H
$l-H_2C_4$	HC_4H	CH_3CCH	C_6H	C_6H_2	HC_6H
C_7H	CH_3C_4H	C_8H	C_6H_6		

Composés contenant de l'hydrogène, de l'oxygène et du carbone

OH	*CO*	$\mathbf{CO^+}$	H_2O	HCO
$\mathbf{HCO^+}$	$\mathbf{HOC^+}$	C_2O	CO_2	$\mathbf{H_3O^+}$
$\mathbf{HOCO^+}$	H_2CO	C_3O	HCOOH	CH_2CO
$\mathbf{H_2COH^+}$	CH_3OH	CH_2CHO	HC_2CHO	C_5O
CH_3CHO	*$c-C_2H_4O$*	CH_3OCHO	CH_2OHCHO	CH_3COOH
CH_2CHOH	$(CH_3)_2O$	CH_3CH_2OH	$(CH_3)_2CO$	$HOCH_2CH_2OH$

Composés contenant de l'hydrogène, de l'azote et du carbone

NH	*CN*	NH_2	HCN	HNC	$\mathbf{N_2H^+}$
NH_3	$\mathbf{HCNH^+}$	H_2CN	HCCN	C_3N	CH_2CN
CH_2NH	HC_3N	HC_2NC	NH_2CN	C_3NH	CH_3CN
CH_3NC	$\mathbf{HC_3NH^+}$	C_5N	CH_3NH_2	C_2H_3CN	HC_5N
CH_3C_3N	C_2H_5CN	HC_7N	CH_3C_5N ?	HC_9N	$HC_{11}N$

Composés contenant de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote et du carbone

NO	HNO	N_2O	HNCO	NH_2CHO

Composés soufrés, silicés et autres espèces

SH	CS	SO	$\mathbf{SO^+}$	NS	SiH	SiC
SiN	SiO	SiS	HCl	NaCl	AlCl	KCl
HF	AlF	CP	PN	H_2S	C_2S	SO_2
OCS	$\mathbf{HCS^+}$	*$c-SiC_2$*	SiCN	NaCN	MgCN	MgNC
H_2CS	HNCS	C_3S	c-SiC_3	SiH_4	SiC_4	CH_3SH
C_5S	FeO	AlNC				

Espèces deutérées

HDO	CCD	$\mathbf{DCO^+}$	DCN	DNC	$\mathbf{N_2D^+}$
NH_2D	ND_2H	ND_3	HDCO	D_2CO	HDS
DC_3N	DC_5N	C_4D	CH_2DCCH	CH_2DCN	D_2S
CH_2DOH	CD_2HOH	CH_3OD	c-C_3HD	HDCS	

Les caratères italiques (*H_2*) indiquent une détection via des transitions électroniques (UV-visible).
Les ions moléculaires ions sont en caractères gras ($\mathbf{H_3^+}$).
Les espèces détectées uniquement dans les enveloppes circumstellaires et les nébuleuses (proto)planétaires sont en rouge, celles détectées à la fois dans le milieu interstellaire et dans les étoiles en vert.
Les molécules détectées dans des galaxies extérieures sont soulignées.
On détecte aussi des molécules avec des isotopes mineurs comme ^{13}C, ^{18}O, ^{17}O, ^{15}N, ^{29}Si, ^{34}S, ^{33}S, etc.

TAB. 1.2 – *Molécules détectées dans le milieu interstellaire.*

FIG. 1.1 – *La région de la Tête de Cheval en lumière visible [2]. La Tête de cheval est une protubérance d'un nuage sombre (nuage moléculaire) qui se trouve dans la partie basse de la figure. Le fond rouge est dû à la raie $H\alpha$ émise par une région HII diffuse ionisé par l'étoile. L'objet brillant en bleu est la nébuleuse en réflexion illuminée par l'étoile.*

milieu.

Le mécanisme d'ionisation est responsable du chauffage du gaz.

1.1.2.2 Milieu interstellaire ionisé diffus

Le gaz ionisé diffus provient des "fuites" du gaz ionisé hors des régions HII, de l'ionisation du gaz neutre diffus par le rayonnement UV d'étoiles chaudes à proximité. Dans notre galaxie, la masse du gaz ionisé diffus est très supérieure à celle du gaz des régions HII. Il représente environ un tiers du gaz des régions HI. Sa température est de l'ordre de $8000K$. L'hydrogène y est ionisé.

1.1.2.3 Milieu interstellaire chaud

Dans le milieu interstellaire, il existe un gaz ionisé chaud ayant une température comprise entre 10^5K et 10^7K. Ce gaz est assimilé à un gaz diffus très chaud, qui se répand dans le milieu interstellaire. Ce milieu est fortement ionisé, ces caractéristiques ont été mises en évidence par les observations spectroscopiques dans l'UV, montrant ainsi l'existence d'oxygène cinq, six, sept fois ionisé. Le fort taux d'ionisation des éléments présents dans le gaz caractérise un milieu extrêmement chaud. Ce gaz chaud provient des restes de supernovae et se répand dans le gaz interstellaire.

1.2 Les régions de photodissociation

Les régions de photodissociation [34] (PDR) sont à l'interface des nuages entre les régions HII (milieu ionisé) et les nuages moléculaires (milieu neutre) (figure 1.2). Ces régions sont dominées par un rayonnement ultraviolet provenant d'une étoile située a proximité $(6eV < h\nu < 13.6eV)$. L'étude des PDR permet de connaître les effets des photons UV sur la structure, la chimie, l'évolution du milieu interstellaire neutre ainsi que les transitions neutre ionisé. Ces régions sont donc des sites privilégiés pour étudier les processus chimiques et physique du milieu interstellaire. La structure des PDR est déterminée par l'atténuation des radiations UV. Ces régions sont des régions où la présence des photons UV ne permet pas énergétiquement d'ioniser l'hydrogène et de créer des régions HII, mais permet la dissociation de nombreuses molécules. L'abondance de la molécule H_2 dans cette région résulte d'un équilibre entre la formation de H_2 sur les grains et la photodissociation de H_2 par des photons dont la longueur d'onde est comprise entre 912Å et 1110Å. La chimie de ces régions diffère de celle du milieu interstellaire diffus froid et de celle des nuages moléculaires puisque les températures sont relativement élevées dans les régions de photodissociation denses. Ceci permet à certaines réactions endothermiques ou possédant une barrière d'activation d'avoir lieu.

1.2.1 Structure des PDR

La figure 1.3 décrit les différentes zones rencontrées dans les régions de photodissociation. Le rayonnement UV provenant de l'étoile se trouvant à proximité de la région HI pénètre dans un nuage neutre. On rencontre le front d'ionisation à droite duquel H passe à l'état neutre, puis la transition progressive $H \rightarrow H_2$. Plus le rayonnement pénètre en profondeur, plus il est atténué. Il est totalement atténué dans les régions où le nuage est totalement moléculaire. L'extinction du rayonnement UV est due à l'absorption par les molécules. Cette absorption conduit souvent à la photodissociation de molécules. Seules H_2 est assez abondante pour jouer un rôle important dans ce milieu.

1.2.2 Un modèle de PDR

Des modèles de régions de photodissociation ont été construits. Par exemple, celui de Hollenbach et al. [34], qui est un modèle d'une région de photodissociation à l'équilibre de densité uniforme, qui est plan parallèle c'est à dire où un champ UV important illumine le nuage d'un seul côté. Sur la figure 1.4 sont représentés les résultats obtenus avec ce modèle. Les quantités sont données en fonction de l'extinction visuelle A_v (magnitude) à partir de la surface illuminée.

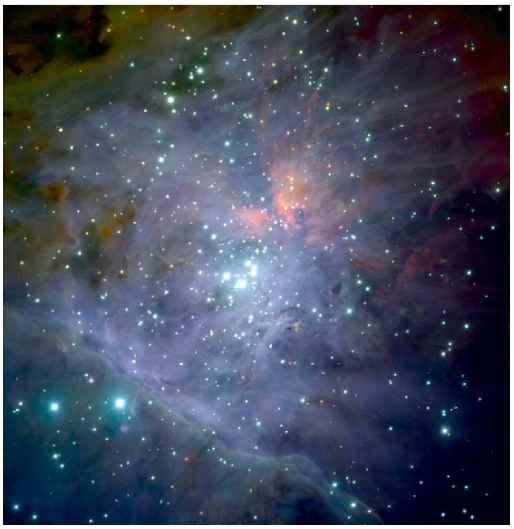

FIG. 1.2 – *La Nébuleuse d'Orion et son amas d'étoile jeunes dans l'infrarouge [2]. Les quatre étoiles du Trapèze, les plus brillantes sont visibles optiquement. Les autres sont noyées dans l'émission de la région HII et la lumière diffusée par les poussières, ou obscurcies par la poussière résiduelle de la matière où elles se sont formées. La barre située en bas à gauche de l'image correspond à la région de photodissociation qui sépare la région HII d'un nuage moléculaire.*

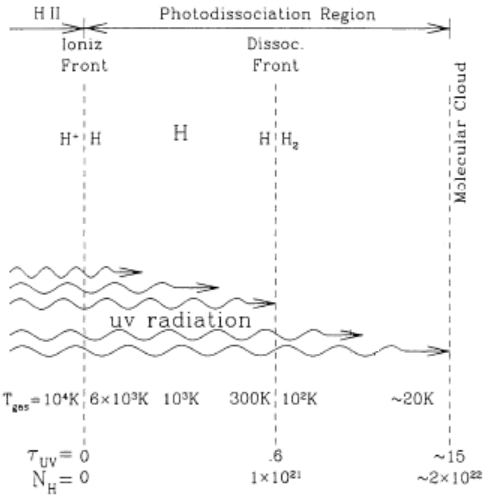

FIG. 1.3 – *Schéma de la structure d'une interface de photodissociation. D'après Draine et al.[40].*

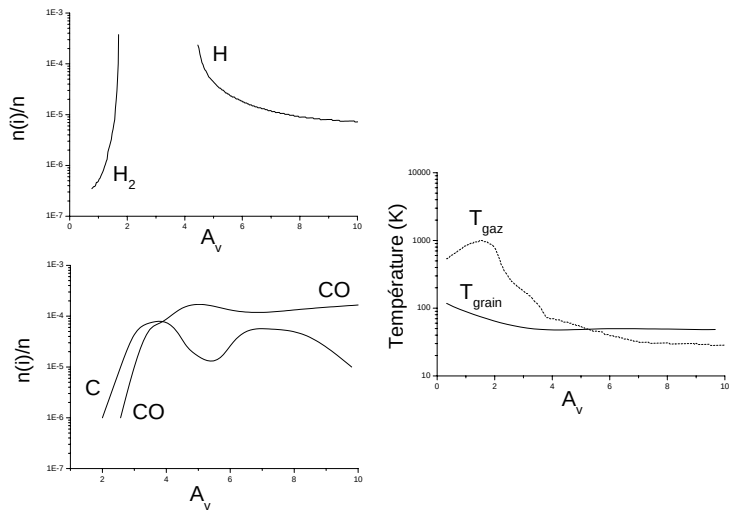

FIG. 1.4 – *Structure d'une région de photodissociation d'après Hollenbach et al. [34]. Les quantités sont données en fonction de l'extinction visuelle A_v. Dans les deux premiers graphiques sont reportés les abondances de H_2,H,C, CO. Sur le troisième, on visualise l'évolution des températures du gaz et poussières.*

Plus le rayonnement UV pénètre dans le nuage, plus l'extinction du champ UV est importante. Sur cette figure, on observe l'abondance relative de l'hydrogène atomique, moléculaire neutre H_2. La transition $H \leftrightarrow H_2$ se produit vers la magnitude A_v de 3. A partir de cette magnitude, l'abondance de l'hydrogène atomique décroît, celle de l'hydrogène moléculaire croît : le nuage tend vers une structure moléculaire. Sur la figure 1.4, on observe aussi l'abondance de C, CO. La transition $C \leftrightarrow CO$ se produit quasiment à la même magnitude. Sur la figure est aussi reportée l'évolution des températures de gaz et des poussières. La décroissance de ces températures avec l'augmentation de l'extinction visuelle est due au refroidissement causé par les transitions de structure fine de C_{II}, O_I, C_I, CO et par l'excitation collisionnelle des niveaux de rotation de H_2.

1.3 Les poussières interstellaires

Les poussières sont continuellement altérées, détruites et reformées dans le milieu interstellaire. Elles absorbent une partie des photons émis par les étoiles, elles réémettent l'énergie absorbé par rayonnement thermique dans l'infrarouge moyen et lointain. Les grains de poussières interstellaires sont de très petite taille. Leur diamètre varie du nanomètre au micromètre. Ils sont mélangés au gaz interstellaire. Ces poussières constituent une faible quantité de la masse du mi-

lieu interstellaire (~1%) mais jouent un rôle important dans la physique et la chimie du milieu interstellaire. En effet, elles réduisent les radiations UV qui causent la dissociation des molécules mais aussi contribuent à la formation de ces molécules. Les caractéristiques des grains de poussières interstellaires sont les suivantes [2] :

1. les poussières absorbent et diffusent la lumière des étoiles.
2. l'énergie absorbée par les poussières les chauffe et est réémise dans l'IR moyen et lointain. Près de la moitié de l'énergie émise par les étoiles de la galaxie dans l'UV, le visible et l'IR proche est ainsi absorbée et réémise à des longueurs d'ondes plus grandes.
3. les atomes ou les molécules qui rencontrent les poussières peuvent être capturés et former à leur surface un manteau de glace. Le terme manteau de glace désigne l'ensemble des éléments qui peuvent recouvrir la surface du grain. On peut trouver par exemple les molécules $H_2O, CO, CO_2,\ NH_3, CH_4$. Certaines réactions sont impossibles en phase gazeuse, la poussière joue alors le rôle de catalyseur.
4. la destruction ou l'évaporation des grains de poussières libère des éléments lourds dans le gaz interstellaire.
5. les poussières peuvent libérer des électrons après absorption de photons UV, par effet photoélectrique. Ces électrons jouent un rôle important dans le chauffage du milieu interstellaire.

Les grains de poussières sont soit [3] :

1. des poussières d'étoiles composées de silicates, de graphite et de carbone amorphe, que l'on trouve respectivement dans des régions riches en oxygène et en carbone.
2. des grains qui se sont formés dans le milieu interstellaire, qui ont en leur surface un manteau de "glaces". Ceux là sont observés dans les nuages denses. Dans le milieu interstellaire diffus, ils sont composés d'éléments organiques, qui sont des molécules complexes.

L'analyse spectrale dans différents domaines de longueurs d'onde de la matière interstellaire permet de déterminer la composition des grains.

1.3.1 Les Silicates

La raie d'absorption à $9.7\mu m$ est attribuée à la liaison Si-O des silicates [8] amorphes. Ces silicates peuvent être de magnésium Mg_2SiO_4, de fer $FeSiO_4$. D'autres éléments comme Na, Ca et Al peuvent être associés aux silicates interstellaires. La bande à $9.7\mu m$ est détectée lors d'émission de poussière chaude dans un environnement d'étoile riche en oxygène, dans les

régions HII. Il est intéressant de remarquer que cette raie n'est pas détectée dans les régions riches en carbone. La raie à $18\mu m$ caractérise les modes de courbure de Si-O-Si, elle a été détectée dans les nuages moléculaires.

1.3.2 Les manteaux de glaces

Dans les nuages moléculaires denses, une bande d'absorption de la lumière est observée aux alentours des étoiles à une longueur d'onde d'environ $3\mu m$ [39] . Cette raie d'absorption est attribuée à l'excitation des modes d'élongations de OH dans les glaces amorphes. Il a aussi été observé des raies d'absorption correspondant aux glaces :

- CO [4], à la longueur d'onde proche de $4.7\mu m$.
- H_2O, CH_3OH, CO, NH_3

Ces manteaux de glaces n'ont pas été observés à l'extérieur des nuages moléculaires.

1.3.3 Carbone amorphe et bandes aromatiques

La majorité du carbone observé dans le milieu interstellaire est sous forme solide à la surface des grains. Les bandes observées dans l'IR sont à $3.3, 6.2, 7.7, 8.6, 11.3, 12.7\mu m$. Ces bandes aromatiques ont été attribuées par Leger et Puget [5] et par Allamandola et al. [6, 7], à des hydrocarbures polycyclique aromatique (PAH) en fonction de leur taille. Ces différentes bandes sont assignées à des modes de vibration caractéristiques des produits aromatiques [6, 7] :

1. la bande à $3.3\mu m$ est assignée à la vibration d'élongation de liaisons C-H attachées à un cycle aromatique
2. les bandes à $6.2\mu m$ et $7.7\mu m$ sont assignées à des vibrations d'élongations C-C dans un solide ou une molécule aromatique.
3. la bande à $8.6\mu m$ est assignée à la vibration de flexion d'une liaison C-H attachée à un cycle aromatique dans le plan de ce cycle
4. les bandes à $11.3\mu m$ et $12.7\mu m$ sont assignées à la vibration de flexion d'une liaison C-H attachée à un cycle aromatique, perpendiculaire au plan de ce cycle

Allamandola et al. [6, 7] affirment que les PAH contenant entre 20 et 40 atomes de carbone ont une contribution importante dans les bandes prédominantes (autour de $3,3\mu m$). Seulement 1 à 5% du carbone interstellaire est inclus dans de petits PAH, c'est à dire ayant entre 20 et 40 atomes de carbone, alors que 3 à 10% provient de PAH plus grand, ayant entre 200 et 500 atomes de carbone, de clusters de PAH et de particules de carbone amorphe. Les clusters et les

particules de carbone amorphe sont responsable des composantes dans les régions à $6 - 9\mu m$ et $11 - 13\mu m$.

1.4 Mécanismes chimiques dans le milieu interstellaire

Les conditions physiques qui règnent dans le milieu interstellaire gouvernent les réactions chimiques possibles. Aux basses températures des nuages moléculaires et du milieu atomique froid seules les réactions exothermiques sont possibles. Certaines réactions ont une barrière de potentiel ou barrière d'activation, que les particules réactives doivent franchir avant de se rencontrer. Ces réactions sont impossibles si la température régnant dans le milieu est trop basse. Différents processus chimiques existent en phase gazeuse [2] :

1. les réactions ion-molécule du type $A^+ + B \rightarrow C^+ + D$. Ces réactions sont souvent sans barrière d'activation et ont lieu dans les régions du milieu interstellaire neutre de basse température formant des ions complexes.
2. l'association radiative est la combinaison de deux éléments avec désexcitation de la molécule formée par émission d'un photon : $A + B \rightarrow AB + h\nu$. Pour que ce mécanisme fonctionne, il est nécessaire que la molécule se forme dans un état qui a des transitions permises avec le niveau fondamental, afin qu'elle puisse se débarrasser de son excès d'énergie par émission d'un photon. Sur la figure 1.5 est représenté le diagramme en énergie de la molécule H_2. La courbe de potentiel correspondante à celle d'un état répulsif indique qu'une molécule formée de deux atomes H se rapprochant l'un de l'autre dans leur état fondamental peut se trouver dans cet état répulsif. La transition entre cet état et l'état d'énergie plus faible de H_2 est interdite. La molécule ne peut que dissocier. Donc le mécanisme d'association radiative n'est pas possible pour la molécule H_2, elle ne peut pas se former par association directe de deux atomes H.
3. la recombinaison dissociative, où les molécules neutres sont produites par l'association d'un ion moléculaire avec un électron $AB^+ + e \rightarrow A + B$. Ces réactions ont lieu essentiellement dans le milieu interstellaire froid.
4. les réactions neutre-neutre entre atomes et molécules neutres peuvent aussi jouer un rôle dans la chimie à basse température.
5. la photodissociation et la photo-ionisation sont les mécanismes qui conduisent à la destruction des molécules dans le milieu interstellaire diffus et dans les parties des nuages moléculaires qui sont pénétrées par le rayonnement ultraviolet définissant les régions de photodissociation.

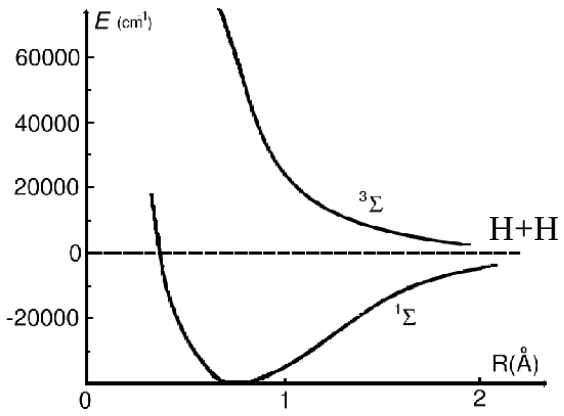

FIG. 1.5 – *Diagramme d'énergie de H_2. R est la distance entre les deux atomes d'hydrogène. Sur ce graphique est reporté les courbes de potentiel du fondamental et celle correspondant à un état répulsif.*

1.5 La molécule H_2

Il est possible de former H_2 en faisant intervenir un troisième corps. La chimie à la surface des grains joue un rôle important dans la formation ou la dissociation de molécules interstellaires, le grain de poussière interstellaire sert de catalyseur aux réactions. Deux mécanismes principaux sont connus pour expliquer la formation de molécules sur un grain de poussière :

1. le mécanisme Eley-Rideal, où un atome est initialement adsorbé sur la surface. Un autre atome de la phase gazeuse entre en collision avec l'atome adsorbé sur la surface. Le tout peut désorber en formant une molécule.

2. le mécanisme Langmuir-Hinshelwood, où les deux atomes sont initialement adsorbés sur la surface, sur laquelle ils diffusent, entrent en collision et désorbent en une molécule.

Le problème concernant la formation de la molécule H_2 dans le milieu interstellaire remonte à plusieurs décennies. Dans les années 1960, les observations du milieu interstellaire n'ont pas permis de détecter la molécule H_2. Toutefois une forte abondance était suspectée. Gould et Salpeter [9, 10] ont étudié les différents processus au cours desquels la molécule H_2 pourrait se former dans les régions HI. L'association radiative de deux atomes d'hydrogène est impossible comme nous l'avons vu dans la section précédente. Toutefois, d'autres mécanismes en phase gazeuse peuvent être pris en compte :

1. en faisant intervenir un électron

$$H + e^- \rightarrow H^- + h\nu \tag{1.1}$$
$$H^- + H \rightarrow H_2 + e^- \tag{1.2}$$

   Ce mécanisme a été proposé par McDowell [16], comme étant un mécanisme probable pour la formation de H_2 dans les nuages HI.

2. en faisant intervenir un proton

$$H + H^+ \rightarrow H_2^+ + h\nu \tag{1.3}$$
$$H_2^+ + H \rightarrow H_2 + H^+ \tag{1.4}$$

   Ces deux mécanismes sont peu probables dans le milieu interstellaire sauf si le degré d'ionisation est élevé [17, 18].

3. en associant le grain de poussière qui sert de catalyseur à la réaction

$$H + H + grain \rightarrow grain + H_2 \tag{1.5}$$

   Il est maintenant admis que c'est le mécanisme principal de la formation de la molécule H_2.

Gould et al [9, 10] ont effectué des calculs détaillés sur la formation et la dissociation de la molécule H_2 dans les régions HI, en associant les grains de poussières à la formation de H_2. Dans les années 1970 Hollenbach et Salpeter [11] ont repris l'étude en considérant le grain de poussière comme une surface imparfaite en lui incluant des irrégularités. Ils sont les premiers à développer un modèle quantique pour déterminer la mobilité sur la surface et l'efficacité de la recombinaison de deux atomes d'hydrogène sur une surface. Leur principale conclusion est qu'une forte proportion de l'hydrogène moléculaire est formée en utilisant le grain comme catalyseur. Goodman [21] est le premier à penser que la formation de la molécule H_2 a lieu quand les atomes d'hydrogène sont initialement physisorbés sur la surface où ils vont pouvoir migrer.

Les premières observations dans l'ultraviolet de la présence de la molécule d'hydrogène ont été réalisées par Carruthers [13], puis par Spitzer [14] par absorption UV traversant les nuages interstellaires diffus et les régions HII circumstellaires. Ces observations dans l'UV du milieu interstellaire indiquent que la molécule H_2 est en proportion non négligeable dans les nuages interstellaires diffus [14] et qu'elle est excitée rotationnellement [15]. Gould [9, 10] a

suggéré que la molécule H_2 exposée aux radiations UV est observé par les spectres de rotation-vibration dans le proche IR de la molécule. En 1971 Hollenbach et al.[12] ont étudié la molécule H_2 dans les nuages HI. Ils ont montré que l'abondance de H_2 est plus importante dans la partie dense de ces nuages. Dans les années 1975 Jura [19] a étudié H_2 dans différents nuages du milieu interstellaire diffus, ce qui a permis de comprendre la population importante des états rotationnellement excités en suivant le modèle de Black et Dalgarno [20]. Des modèles pour comprendre la chimie à la surface des grains ont été développés par Tielens [22], Hasegawa [23].

De nombreux travaux expérimentaux sur la formation de H_2 sur un grain de poussière interstellaire ont été réalisés, en faisant varier la composition du grain. En effet, l'influence du substrat, c'est à dire le grain formé de carbone, de silicates ou de glaces, n'est pas connue, ainsi que l'influence de la taille du grain sur l'efficacité de la formation de la molécule. Initialement, Lee [25] puis Govers [24] se sont intéressés à la formation de H_2 sur des surfaces de glaces. En fait, ces grains ne sont pas exclusivement composés de glaces mais ils sont recouverts d'un manteau de glace. Des études expérimentales ont été effectuées par Pirronello et al [26, 27, 28, 29, 30], en prenant comme grains de poussières des surfaces de silicates et de graphites. Ces choix de surfaces ont été justifiés par les observations du milieu interstellaire diffus. Ces travaux prouvent l'efficacité des grains de graphite ou de silicates pour la formation de H_2. En parallèle, de nombreux travaux théoriques ont été développés [32, 36, 37, 38, 41] afin de comprendre le mécanisme de formation de H_2 sur les grains. Cette thèse se situe dans la lignée de ces travaux.

1.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le milieu interstellaire : sa composition, sa chimie. Nous avons décrit plus précisément la région de photodissociation ainsi que la composition des grains de poussière interstellaire. La connaissance du milieu interstellaire, y compris des conditions physiques y régnant, nous permet de définir les domaines où la dynamique de H_2 mérite une explication.

Ainsi sur la figure 1.6 est représentée la contribution au chauffage des nuages moléculaires de la formation de la molécule H_2 sur les grains en fonction de l'extinction visuelle. Cette contribution est proportionnelle au taux de formation de H_2. On voit que ce taux décroît avec l'augmentation de l'extinction visuelle :

1. Dans les régions proches de photodissociation $(A_v < 2)$ où la température du grain est de l'ordre d'une centaine de Kelvin (figure 1.3), le taux de formation de la molécule H_2

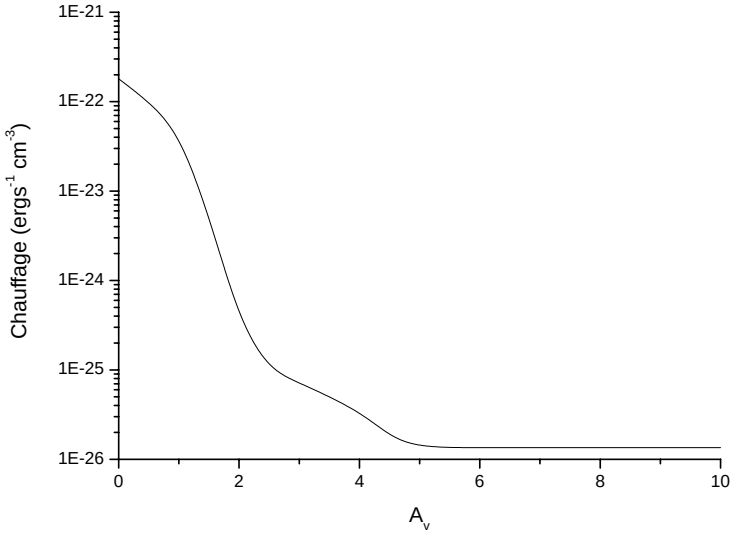

FIG. 1.6 – *Contribution au chauffage par la formation de la molécule H_2 dans un nuage interstellaire en fonction de l'extinction visuelle, d'après Le Bourlot et al. [43].*

est important. Puisque l'abondance de H_2 résulte d'un équilibre entre sa formation et sa destruction, ceci implique aussi un taux de destruction de H_2 important : il est dû aux UV provenant d'une étoile située à proximité.

2. Dans la région interne du nuage moléculaire où la température du grain tend vers une dizaine de Kelvin (figure 1.3), le taux de formation de H_2 est beaucoup plus faible. La synthèse de H_2 est cependant essentielle dans ces régions, car en son absence le nuage moléculaire serait détruit par les rayons cosmiques qui, à l'inverse des rayons UV atteignent le coeur des nuages moléculaires.

Il est donc intéressant de pouvoir expliquer les mécanismes de formation de H_2 dans ces différentes régions, c'est à dire sur une gamme de température comprise entre 3 et $1000K$.

Pour effectuer le calcul de dynamique, il ne suffit pas de connaître la gamme d'énergie de collision, mais aussi de déterminer tout ce qui est nécessaire pour réaliser le calcul de dynamique. Il faut particulièrement déterminer la structure du grain poussière interstellaire servant de catalyseur à la réaction 1.5. Ce choix doit concilier deux impératifs assez contradictoires :

1. d'une part, le modèle du grain choisi doit être réaliste vis à vis de ce qui existe dans milieu interstellaire
2. d'autre part, il faut déterminer au niveau quantique les interactions entre le grain et deux atomes d'hydrogène. Le grain doit donc être suffisamment simple pour permettre de réa-

liser les calculs de structure.

Comme de nombreux autres groupes [36, 37, 38, 42, 44, 45] avant et après nous, il nous a semblé qu'une surface de graphite constitue un compromis acceptable, vu les puissances de calculs disponibles actuellement. De plus, le milieu interstellaire comprend des grains carbonés, mais aussi de nombreux hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) plans de structure voisine à celle du graphite (0001). Modéliser un grain plus complexe serait extrêmement lourd numériquement.

Dans les chapitres 3 et 4 nous présenterons les résultats que nous avons obtenus en étudiant respectivement le mécanisme Eley-Rideal et le mécanisme Langmuir-Hinshelwood pouvant amener à la réaction 1.5. Mais auparavant, nous exposerons dans le chapitre suivant les méthodes numériques utilisées.

Bibliographie

[1] Williams D.A page 1 Solide Astrochemistry Edited by Pirronello, Krelowski, Manico Nato Science Series

[2] Lequeux J. Le milieu interstellaire Savoir Actuels EDP Sciences/CNRS Editions 2002

[3] Tielens A.G.G.M et Allamandola L.J. Interstellar Processes p397-469 Hollenbach D.J. et Thronson H.A., Jr (eds)

[4] Lacy J.H, Baas F., Allamandola L.J., Persson S.E., McGregor P.J., Lonsdale C.J., Geballe T.R., Van de Bult C.E.P. ApJ. 276 533 (1984)

[5] Leger A., Puget J.L. A&A 137 L5 (1984)

[6] Allamandola L.J., Tielens A.G.G.M., Barker J.R. ApJ 290 L25 (1985)

[7] Allamandola L.J., Tielens A.G.G.M., Barker J.R. ApJS 71 733 (1989)

[8] Mathis J.S Annu.Rev.Astron.Astrophys. 28 37-70 (1990)

[9] Gould R.J., Salpeter E.E. ApJ 138 396 (1963)

[10] Gould R.J., Gold T., Salpeter E.E. ApJ 138 408 (1963)

[11] Hollenbach et Salpeter ApJ 163 155 (1970)

[12] Hollenbach D.J , Werner M.W., Salpeter E.E. ApJ 163 165 (1971)

[13] Carruthers R.G. ApJ 161 L81 (1970)

[14] Spitzer L., Jenkins E.B. ARA&A 13 133 (1975)

[15] Spitzer L. ApJ 186 L23 (1973)

[16] McDowell M.R.C. Observatory 81 240 (1961)

[17] Jenkins E.B, Peimbert A. ApJ 477 265 (1997)

[18] Petri S., Herbst E. ApJ 491 210 (1997)

[19] Jura M. ApJ 197 575 (1975)

[20] Black, Dalgarno ApJ 203 132 (1976)

[21] Goodman F.O. ApJ 226 87 (1978)

[22] Tielens A.G.G.M., Hagen W. A&A 114 245 (1982)

[23] Hasegawa T.I., Herbst E., Leung C.M. ApJ 82 167 (1992)

[24] Govers T.R, Mattera L., Scoles G. J.Chem.Phys. 72 5446 (1980)

[25] Lee T.J. Nature Phys. Sci. 237 99 (1972)

[26] Katz N., Furman I., Biham I., Pirronello V., Vidali G. ApJ 522 305 (1999)

[27] Pirronello V., Biham O., Liu C., Shen L., Vidali G. ApJ 483 L131 (1997)

[28] Pirronello V., Liu C., Shen L., Vidali G. ApJ 475 L69 (1997)

[29] Pirronello V., Liu C., Roser J.E., Vidali G. Astron.Astrophys. 344 681 (1999)

[30] Biham O., Furman I., Katz N., Pirronello V., Vidali G. Mon.Not.R.Astron.Soc. 296 869 (1998)

[31] Gough S., Schermann C., Pichou F., Landau M., Cadez I., Hall R.I. Astron.Astrophys. 305 687 (1996)

[32] Le Bourlot J., Pineau Des Forêts G., Roueff E., Dalgarno A., Gredel R. ApJ 449 178 (1995)

[33] Field G.B., Goldsmith D.W., Hading H.J. Astrophys. J. Lett. 155 L149 (1969)

[34] Hollenbach D.J, Tielens A.G.G.M., Rev.Mod.Phys. 71 173 (1999)

[35] Spaans M., Ehrenfreund P. ”Laboratory Astrophysics and Space Research” eds P.Ehrenfreund eal., Kluwer Acad. Publ., 1999, pp 1-36

[36] Parneix P., Brechignac P., Astron.Astrophys. 334 363 (1998)

[37] Sha X., Jackson B. Surf.Sci. 496 318 (2002) ; Sha X., Jackson B., Lemoine D. J.Chem.Phys. 116 7158 (2002) ; Jackson B., Lemoine D. J.Chem.Phys. 114 474 (2001) ; Zecho T., Güttler A., Sha X., Lemoine D., Jackson B., Küppers J. Chem.Phys.Lett. 366 188 (2002)

[38] Farebrother A.J., Meijer A.J.H.M., Clary D.C., Fisher A.J. Chem.Phys.Lett. 319 303 (2000) ; Meijer A.J.H.M., Farebrother A.J., Clary D.C, J.Phys.Chem.A 105 2173 (2001) ; Meijer A.J.H.M, Fisher A.J., Clary D.C., J.Phys.Chem.A 107 10862 (2003)

[39] Dyson J.E., Williams D.A. The physics of the interstellar medium. The graduate series in astronomy, Series Editors Tayler R.J., Elvis M. Second Edition

[40] Draine B.T, Bertoldi F. dans The Universe as seen by ISO, ed Cox P., Kessler M., ESA SP-427, P553 (1999)

[41] Cazaux S., Tielens A.G.G.M. Astro. J. 575 L29 (2002) ; Cazaux S., Tielens A.G.G.M. Astro. J. 604 222 (2004)

[42] Jeloaica L., Sidis V. Chem.Phys.Lett. 300 157 (1999) ; Sidis V., Jeloaica L., Borisov A.G., Deutscher S.A., dans ”Molecular hydrogen in space”, ed. F.Combes and G.Pineau des Forêts, Cambridge Contemporary Astrophysics series, Cambridge University Press, 2000 pp89-97

[43] Le Bourlot J., Pineau des Forêts G., Roueff E., Flower D.R A&A 267 233 (1993)

[44] Rutigliano M., Cacciatore M., Billing G.D., Chem.Phys.Lett 340 13 (2001)

[45] Kim Y.H., Ree J., Shin H.K. Chem.Phys.Lett. 314 1 (1999)

Chapitre 2

LES MÉTHODES NUMÉRIQUES

Le but de ce chapitre est de présenter les méthodes numériques standard que nous avons utilisées pour étudier la dynamique quantique d'un système. Cette étude est réalisée en résolvant l'équation de Schrödinger dépendant du temps,

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)>=\hat{H}|\Psi(t)> \tag{2.1}$$

qui a formellement pour solution :

$$\Psi(t+\Delta t)=\hat{U}(\Delta t)\Psi(t)=\exp\left(-\frac{i\hat{H}\Delta t}{\hbar}\right)\Psi(t) \tag{2.2}$$

où $U(\Delta t)$ est l'opérateur d'évolution. Pour résoudre cette équation, nous utilisons la méthode de propagation de paquets d'ondes. En effet, les problèmes de dynamique que nous avons traités comportent de nombreux états de vibrations et/ou de rotations. Les techniques de paquets d'ondes permettent de décrire de tels systèmes et sont avantageuses en temps de calcul, puisque ceux-çi varient en $N\log N$ ou en N^2 alors que pour une méthode indépendante du temps il varie en N^3.

Traiter un problème de dynamique par les méthodes de propagation de paquets d'ondes nécessite d'aborder les aspects suivants :

1. Nous devons tout d'abord construire la fonction d'onde au temps initial t_0, choisi comme origine des temps $(t_0=0)$. La fonction d'onde et l'action de l'opérateur hamiltonien sur cette fonction doivent être représentées sur une grille de taille finie avec la précision souhaitée. Pour cela nous utilisons les bases FBR (Finite Basis Representation) et DVR (Discrete Variable Representation) associées qui ont été introduites par Light [8, 9] et Hamilton [8].

2. Notre objectif est de traiter la dynamique de formation de la molécule H_2 dans le milieu interstellaire froid (<10K). Ceci implique de réaliser des calculs de paquets d'ondes à faible température (c'est à dire de vitesse peu importante) nécessitant des temps de propagation importants, inversement proportionnels à la vitesse du paquet d'ondes. D'où la nécessité d'optimiser au mieux les techniques numériques. Pour réaliser les calculs numériques dans des temps raisonnables, nous introduisons la technique de réduction de grille qui permet de représenter la fonction d'onde sur une grille à pas variable.
3. La grille étant de taille finie, au fur et à mesure de la propagation en temps, il y a des risques de "réflexion" de la fonction d'onde sur les bords de la grille. Pour éviter un tel phénomène, il faut introduire un potentiel absorbant.
4. Il faut propager la fonction d'onde jusqu'au temps t, par l'application de l'opérateur d'évolution. Nous avons utilisé la méthode de Lanćzos pour propager temporellement le système.
5. Il faut enfin analyser la fonction d'onde finale pour en obtenir de l'information.

Ces différents points seront abordés dans ce chapitre.

2.1 Représentation de grille. Bases FBR, DVR

2.1.1 Base FBR

La fonction d'onde d'un système à une dimension $\Phi(x)$ se développe exactement sur une base infinie $g_k(x)$:

$$\Phi(x) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k g_k(x) \tag{2.3}$$

Les fonctions de base $g_k(x)$ sont généralement choisies de façon à ce que la base soit orthonormée. Le produit scalaire de deux fonctions de base $g_k(x)$ et $g_{k'}(x)$ sur un intervalle $[x_{min}, x_{max}]$ est défini par :

$$\langle g_k | g_{k'} \rangle = \int_{x_{min}}^{x_{max}} g_k^*(x) g_{k'}(x) w(x) dx = \delta_{kk'} \tag{2.4}$$

où $w(x) > 0$ est la fonction de poids. L'expression de l'élément de volume $w(x)dx$ et de la fonction de poids dépendent du système de coordonnées dans lequel nous travaillons. Par exemple, en coordonnées cartésiennes, l'élément de volume est dx, la fonction de poids associée

est $w(x) = 1$. En coordonnés polaires l'élément de volume est $\sin\theta d\theta$, la fonction de poids associée est $w(\theta) = \sin\theta$.

Pour réaliser des calculs numériques, la sommation sur les indices k allant de 1 à l'infini doit être restreinte à un nombre N états, avec N suffisamment grand pour perdre peu d'information sur la fonction $\Phi(x)$. La base infinie $g_k(x)$ linéairement indépendante est restreinte à une base finie FBR ayant N fonctions $g_k(x)$, de façon à approximer la fonction d'onde exacte $\Phi(x)$ par une fonction $\Psi(x)$ qui se décompose sur la base finie de la façon suivante :

$$\Phi(x) \approx \Psi(x) = \sum_{k=1}^{N} a_k g_k(x) \tag{2.5}$$

La fonction d'onde est représentée par N coefficients a_k.

La méthode de collocation consiste à discrétiser l'espace des coordonnées pour évaluer la fonction Ψ en N points x_j définissant la grille, de telle sorte que :

$$\Psi_j \equiv \Psi(x_j) = \sum_{k=1}^{N} a_k g_k(x_j) \tag{2.6}$$

Cette équation relie N coefficients Ψ_j aux N coefficients a_k. Les coefficients a_k sont déterminés en calculant, à partir des relations 2.4 et 2.5, l'intégrale :

$$a_k = \int_{x_{min}}^{x_{max}} g_k^*(x)\Psi(x)w(x)dx \tag{2.7}$$

La forme discrétisée est obtenue en utilisant une relation de quadrature qui consiste à choisir N valeurs de points de grille x_j, où à chaque x_j est associé un poids w_j, telle que l'intégrale de toute fonction $f(x)$ sur un intervalle $[x_{min}, x_{max}]$ puisse être <u>exactement</u> remplacée par une somme discrète,

$$\int_{x_{min}}^{x_{max}} f(x)w(x)dx = \sum_{j=1}^{N} f(x_j)w_j \tag{2.8}$$

lorsque la fonction $f(x)$ est une combinaison linéaire des $2N$ premières fonctions de base $g_k(x)$ [1].[1] On remarque que la fonction $f(x) = g_k^*(x)\Psi(x)$ dans l'équation 2.7, ainsi que $f(x) = g_k^*(x)g_{k'}(x)$ dans l'équation 2.4 satisfont cette condition. Les valeurs x_j et w_j pour lesquelles la relation de quadrature est valable sont uniques et dépendent de la base $g_k(x)$.

La relation d'orthonormalisation 2.4 discrétisée est :

[1] Dans l'équation 2.8, w_j est différent de $w(x_j)$.

Hamiltonien	Fonction de base FBR	Fonction de poids $w(x)$	Points de collocations x_j
$\frac{\partial^2}{\partial x^2}$	$\exp(-ikx)$	1	points équidistants
$\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{tan\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}$	$P_l(\cos\theta)\ 0 \leq l \leq N-1$	$sin\theta$	zéros des polynômes de Legendre
$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{x}$	$L_n(x)$	$\exp(-x)$	zéros des polynômes de Laguerre
$\frac{\partial^2}{\partial x^2} - x^2$	$H_n(x)$	$\exp(-x^2)$	zéros des polynômes d'Hermite

TAB. 2.1 – *Différentes bases FBR en fonction de l'expression du hamiltonien*

$$\sum_{j=1}^{N} g_k^*(x_j) g_{k'}(x_j) w_j \quad = \quad \delta_{kk'} \tag{2.9}$$

Le produit scalaire de deux fonctions quelconques est défini par :

$$\langle \Psi | \varphi \rangle = \sum_{j=1}^{N} \Psi^*(x_j) \varphi(x_j) w_j \tag{2.10}$$

L'expression des coefficients a_k, pour une base finie $g_k(x)$ orthonormale, est la suivante, lorsque l'on utilise la méthode de collocation,

$$a_k = \sum_{j=1}^{N} g_k^*(x_j) \Psi(x_j) w_j \tag{2.11}$$

Les vecteurs de la base finie FBR sont généralement choisis de façon à évaluer l'action de l'opérateur d'énergie cinétique [2] sur la fonction d'onde le plus simplement possible, c'est à dire en prenant comme base FBR les fonctions propres de cet opérateur de façon à le rendre local. Dans le tableau 2.1 sont reportés pour différentes expressions du hamiltonien, les bases associées, les points de collocation correspondant et les fonctions de poids associées. Par exemple lorsque de hamiltonien est de la forme $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{x}$, les bases FBR sont les polynômes de Laguerre où les points de collocation sont les zéros de ces polynômes. En revanche dans la base FBR, l'opérateur d'énergie potentielle n'est pas local. Pour le rendre local, on introduit une autre base discrète, la base DVR qui est associée à la base finie FBR.

2.1.2 Base DVR

On introduit une seconde base discrète $h_i(x)$ nommée DVR qui soutend vers le même espace que la base FBR. Les $h_i(x)$ sont des combinaisons linéaires des $g_k(x)$:

[2] éventuellement en y incluant une partie du potentiel

$$h_i(x) = \sum_{k=1}^{N} \beta_{ki} g_k(x) \tag{2.12}$$

choisis de manière à ce que :

$$h_i(x_j) = \frac{\delta_{ij}}{\sqrt{w_j}} \tag{2.13}$$

A partir des relations 2.8, 2.12 et 2.13, nous pouvons déterminer l'expression des fonctions de base $h_i(x)$

$$\beta_{ki} \quad = \langle g_k | h_i \rangle \quad = \sum_{i=1}^{N} \sqrt{w_i} g_k^*(x_i) \tag{2.14}$$

d'où

$$h_i(x) = \sum_{k=1}^{N} \sqrt{w_i} g_k^*(x_i) g_k(x) \tag{2.15}$$

De même que la base FBR, les fonctions de la base DVR sont orthonormées :

$$\langle h_i | h_{i'} \rangle \quad = \quad \int_{x_{min}}^{x_{max}} h_i^*(x) h_{i'}(x) w(x) dx = \delta_{ii'} \tag{2.16}$$

ce qui en représentation discrète s'écrit :

$$\langle h_i | h_{i'} \rangle \quad = \quad \sum_{j=1}^{N} h_i^*(x_j) h_{i'}(x_j) w_j = \delta_{ii'} \tag{2.17}$$

La fonction d'onde $\Psi(x)$ a pour expression dans la base DVR :

$$\Psi(x) = \sum_{i=1}^{N} \alpha_i h_i(x) \tag{2.18}$$

Les fonctions de la base DVR sont telles que les coefficients du développement de $\Psi(x)$ sur la base $h_i(x)$ sont directement reliés aux valeurs de la fonction d'onde aux points de la grille x_j.

$$\alpha_i = \langle h_i|\Psi\rangle = \sum_{j=1}^{N} h_i^*(x_j)\Psi(x_j)w_j \tag{2.19}$$

$$\langle h_i|\Psi\rangle = \Psi(x_j)\sqrt{w_j} \tag{2.20}$$

Dans la méthode de paquet d'ondes, nous représentons numériquement le paquet d'ondes par le vecteur des $\Psi(x_j) = \frac{\langle h_i|\Psi\rangle}{\sqrt{w_j}}$.

Pour passer de la base FBR à la base DVR et réciproquement, nous utilisons la matrice de changement de base $\langle h_i|g_k\rangle$ et de son adjointe $\langle g_k|h_i\rangle$ déterminées par la relation 2.14 :

$$\langle h_i|\Psi\rangle = \sum_{k=1}^{N} \langle h_i|g_k\rangle \langle g_k|\Psi\rangle \tag{2.21}$$

$$\langle g_k|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle g_k|h_i\rangle \langle h_i|\Psi\rangle \tag{2.22}$$

qui nous serviront de référence pour évaluer l'action du hamiltonien.

Enfin les fonctions de base FBR $g_k(x)$ et DVR $h_i(x)$ possèdent la propriété suivante aux points de collocation :

$$\sum_{k=1}^{N} g_k^*(x_j)g_k(x_{j'})\sqrt{w_j}\sqrt{w_{j'}} = \delta_{jj'} \tag{2.23}$$

$$\sum_{i=1}^{N} h_i^*(x_j)h_i(x_{j'})\sqrt{w_j}\sqrt{w_{j'}} = \delta_{jj'} \tag{2.24}$$

qui est la forme discrétisée de la relation de fermeture.

Rappelons pour finir que pour obtenir l'expression des bases FBR et par conséquent des bases DVR associées, une seule approximation a été faite, qui consiste à tronquer la base infinie sur laquelle se décompose la fonction à une base finie.

2.2 Evaluation du Hamiltonien

On écrit le hamiltonien $\hat{H}$, indépendant du temps, qui régit un système sous la forme d'une somme de deux opérateurs, telle que l'un des opérateurs soit local dans la base FBR et que

l'autre soit local dans la base DVR. Dans le cas traité ici, le hamiltonien est une somme de l'opérateur d'énergie cinétique $\hat{T}$ et de l'opérateur d'énergie potentielle $\hat{V}$:$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$

2.2.1 Evaluation de l'opérateur d'énergie cinétique

Le choix des vecteurs de base FBR dépend de l'expression de l'opérateur d'énergie cinétique. On cherche une base finie FBR telle que les fonctions $g_k(x)$ soient les fonctions propres de l'opérateur d'énergie cinétique $\hat{T}$ pour que la matrice $T_{kk'} =< g_k \left|\hat{T}\right| g_{k'} >$ soit diagonale. L'évaluation de T sur la fonction dans la base FBR est la suivante :

$$< g_k \left|\hat{T}\right| \Psi > = \sum_{k'} < g_k \left|\hat{T}\right| g_{k'} >< g_{k'}|\Psi > \tag{2.25}$$

$$= T_{kk} < g_{k'}|\Psi > \tag{2.26}$$

L'évaluation de l'action de $\hat{T}$ sur la fonction d'onde développée dans la base DVR se décompose formellement de la façon suivante :

$$< h_i \left|\hat{T}\right| \Psi > = \sum_{kk'i'} < h_i|g_k >< g_k \left|\hat{T}\right| g_{k'} >< g_{k'}|h_{i'} >< h_{i'}|\Psi > \tag{2.27}$$

Soit

$$< h_i \left|\hat{T}\right| \Psi > = \sum_{ki'} < h_i|g_k > T_{kk} < g_k|h_{i'} >< h_{i'}|\Psi > \tag{2.28}$$

Numériquement, l'évaluation de l'opérateur d'énergie cinétique en base DVR revient à exprimer la fonction d'onde dans l'espace réciproque, puis multiplier par le spectre d'énergie cinétique qui est locale dans cet espace. Ensuite on effectue une transformation inverse afin d'obtenir la représentation discrète de l'opérateur d'énergie cinétique dans l'espace des coordonnées. On peut aussi calculer une fois pour toute la matrice :

$$T'_{ii'} = \sum_{k} < h_i|g_k > T_{kk} < g_k|h_{i'} > \tag{2.29}$$

si cela est numériquement avantageux. Ceci conduit à l'expression suivante :

$$< h_i \left| \hat{T} \right| \Psi >= \sum_{i'} T'_{ii'} < h_{i'} | \Psi > \tag{2.30}$$

2.2.2 Evaluation de l'opérateur d'énergie potentielle

L'opérateur d'énergie potentielle $\hat{V}$ se décompose de la façon suivante sur la base FBR :

$$< g_k \left| \hat{V} \right| \Psi > \;=\; \sum_{k'} < g_k \left| \hat{V} \right| g_{k'} >< g_{k'} | \Psi > \tag{2.31}$$

L'opérateur d'énergie potentielle V est un opérateur local dans l'espace des coordonnées.

$$< h_i \left| \hat{V} \right| h_{i'} > \;=\; \int h_i^*(x) V(x) h_{i'}(x) w(x) dx \tag{2.32}$$

$$\approx \sum_j h_i^*(x_j) V(x_j) h_{i'}(x_j) w_j = V(x_j) \delta_{ii'} \tag{2.33}$$

L'action de l'opérateur d'énergie potentielle sur la fonction d'onde possède une expression simple dans la base DVR :

$$< h_i \left| \hat{V} \right| \Psi > \;\approx\; \sum_i < h_i \left| \hat{V} \right| h_{i'} >< h_{i'} | \Psi > \tag{2.34}$$

$$\approx \; V(x_i) < h_i | \Psi > \tag{2.35}$$

L'évaluation de l'opérateur potentiel revient à multiplier la fonction d'onde par l'énergie potentielle. L'évaluation de $\hat{V}$ sur la base DVR est une approximation lorsque l'on applique la relation de quadrature 2.8 à la relation 2.32. La relation de quadrature n'est exacte que lorsque les fonctions se développent comme une somme des 2N premières fonctions de la base g_k. Ce n'est pas en général le cas de $< h_i \left| \hat{V} \right| h_{i'} >$.

La méthode de collocation permet une bonne représentation des opérateurs non locaux de dérivation dans l'espace des coordonnées et offre l'avantage d'éviter l'évaluation des intégrales intervenant dans les éléments de matrice du hamiltonien. Des bases FBR et DVR ont été étudiées par Corey et al. [12] dans le système de coordonnées sphériques. Nous présentons ici deux méthodes celle de Gauss-Legendre puis celle de Fourier, qui consistent à choisir convenablement les points de collocation correspondant à la base DVR associée à la base FBR afin de

pouvoir exprimer simplement le hamiltonien en fonction de l'expression de l'énergie cinétique.

2.2.3 Etude de cas particuliers

2.2.3.1 Méthode de Gauss-Legendre

2.2.3.1.1 Bases FBR et DVR associées Lorsque l'on étudie un rotateur rigide, dont le potentiel est indépendant de φ, alors le hamiltonien qui régit la fonction d'onde correspondant à un nombre quantique azimutal ν donné, se met sous la forme :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\sigma}\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + V_\nu(\theta) \tag{2.36}$$

où σ est le moment d'inertie. La fonction d'onde $\Phi(\theta)$ régie par ce hamiltonien est associée à un élément de volume $\sin\theta d\theta$. La coordonnée θ est définie sur un intervalle $[0, \pi]$. Afin de calculer l'action du hamiltonien sur la fonction d'onde, on cherche une base finie FBR telle que les fonctions $g_k(\theta)$ soient les fonctions propres de l'opérateur d'énergie cinétique $\hat{T}$.

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\sigma}\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\right) \tag{2.37}$$

Les fonctions propres d'un tel opérateur sont les polynômes de Legendre exprimés en fonction de $\cos\theta$, vérifiant la relation :

$$\hat{T}P_k(\cos\theta) = \frac{\hbar^2}{2\sigma}k(k+1)P_k(\cos\theta) \tag{2.38}$$

Pour des conditions de normalisation, on choisi :

$$g_k(\theta) = \sqrt{\frac{2k+1}{2}}P_k(\cos\theta) \tag{2.39}$$

comme base FBR. La relation d'orthonormalisation 2.4 s'écrit :

$$< g_k|g_{k'} >= \int_0^\pi \sqrt{\left(\frac{2k+1}{2}\right)\left(\frac{2k'+1}{2}\right)}P_k^*(\cos\theta)P_{k'}(\cos\theta)\sin\theta d\theta = \delta_{kk'} \tag{2.40}$$

qui est la condition d'orthogonalité des polynômes de Legendre. Les points de discrétisation sont imposés par la quadrature de Gauss. La relation de quadrature 2.8 est exacte pour toute fonction $f(x)$ qui est une combinaison de polynômes d'au plus de degré $2N-1$. La quadrature de Gauss adaptée à notre problème est la quadrature de Gauss Legendre [1], où les points de

coordonnés θ_j sont les zéros du polynôme de Legendre d'ordre N auquel est associée une fonction de poids w_j.

$$w_j = \frac{2}{(1-(\cos\theta_j)^2)\,(P'_N(\cos\theta_j))^2} \tag{2.41}$$

Les points de coordonnées ainsi répartis définissent la représentation DVR associée à la base FBR. La forme discrétisée de la relation d'orthonormalisation 2.40 est :

$$< g_k|g_{k'} >= \sum_j \sqrt{\left(\frac{2k+1}{2}\right)\left(\frac{2k'+1}{2}\right)} P_k^*(\cos\theta_j)P_{k'}(\cos\theta_j)w_j = \delta_{kk'} \tag{2.42}$$

A partir de l'expression des vecteurs de la base FBR, nous pouvons déterminer les fonctions de la base DVR par la relation 2.12. Les 2 premières fonctions des bases FBR et DVR associées sont représentées sur la figure 2.1 pour $N = 4$.

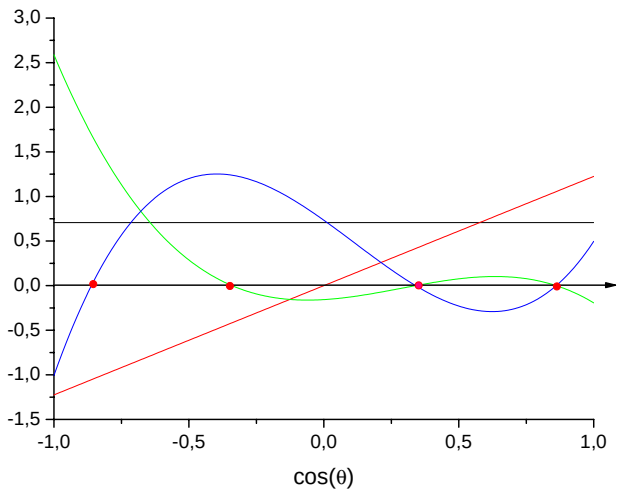

FIG. 2.1 – *Fonction de base FBR et DVR associées, méthode de Gauss-Legendre. En noir : FBR $P_0(\cos\theta)$. En bleu : DVR associées à la FBR $P_0(\cos\theta)$. En rouge : FBR $P_1(\cos\theta)$. En vert : DVR associées à la FBR $P_1(\cos\theta)$. Les points rouges sont les points de collocation.*

2.2.3.1.2 Matrice d'énergie cinétique En représentation FBR, la matrice d'énergie cinétique est diagonale :

$$< g_k \left|\hat{T}\right| g_{k'} >= \frac{\hbar^2}{2\sigma}k(k+1)\delta_{kk'} \tag{2.43}$$

L'évaluation de l'opérateur d'énergie cinétique revient, à partir de l'équation 2.27,

$$T_{ii'} = \sum_k < h_i|g_k > \frac{\hbar^2}{2\sigma} k(k+1) < g_k|h_{i'} > \tag{2.44}$$

à calculer les éléments de matrice $T_{ii'}$ et à les multiplier par la fonction d'onde $\Psi(x_j)$.

2.2.3.2 Méthode de Fourier

2.2.3.2.1 Bases FBR et DVR associées Le hamiltonien en coordonnées cartésiennes est de la forme :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \tag{2.45}$$

La fonction d'onde $\Psi(x)$ qui régit ce hamiltonien est associée à un élément de volume dx, la fonction de poids associée est $w(x) = 1$. La méthode de Fourier est basée sur la représentation de grille de la fonction d'onde en choisissant une base d'onde plane $g_k(x)$ pour la développer :

$$g_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp\left(\frac{2i\pi kx}{L}\right) \quad k = -\frac{N}{2} + 1, ..., 0, ...\frac{N}{2} \tag{2.46}$$

où L est la longueur de l'espace sur laquelle est décrit le système. Cette méthode repose sur la périodicité de la fonction d'onde sur l'intervalle $[0, L]$. La relation de normalisation est :

$$\langle g_k|g_{k'}\rangle = \int_0^L g_k^*(x) g_{k'}(x) dx = \delta_{kk'} \tag{2.47}$$

Lorsque l'on applique la méthode de collocation, les points de grille x_j, qui définissent la DVR associée à la base FBR, sont équidistants :

$$x_j = j\Delta x \quad où \quad j = 0, ..., N-1 \tag{2.48}$$

où Δx est le pas d'échantillonnage, N est le nombre de points de grille avec $L = N\Delta x$. La relation d'orthonormalisation,

$$\sum_{j=1}^{N} g_k(x_j) g_{k'}^*(x_j) \frac{L}{N} \quad = \quad \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} \exp\left(\frac{2i\pi(k-k')j}{N}\right) = \delta_{kk'} \tag{2.49}$$

et la relation de fermeture,

$$\sum_{k=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} g_k(x_{i'})g_k^*(x_j) = \frac{1}{N}\sum_{k=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} \exp\left(\frac{2i\pi k(j-i')}{N}\right) = \delta_{i'j} \tag{2.50}$$

sont vérifiées.

A partir de l'expression des vecteurs de la base FBR, nous pouvons déterminer les fonctions de la base DVR par la relation 2.12 :

$$h_{i'}(x) = \frac{1}{N}\sum_{k=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} \exp\left(\frac{2i\pi k(x-i'\Delta x)}{L}\right) \tag{2.51}$$

$$= \frac{1}{N}\exp\left(\frac{i\pi(x-i'\Delta x)}{L}\right)\frac{\sin\left(\frac{N\pi(x-i'\Delta x)}{L}\right)}{\sin\left(\frac{\pi(x-i'\Delta x)}{L}\right)} \tag{2.52}$$

dont sont représentées 2 fonctions des bases FBR et DVR associées sur les figures 2.2, 2.3 avec $N = 5$.

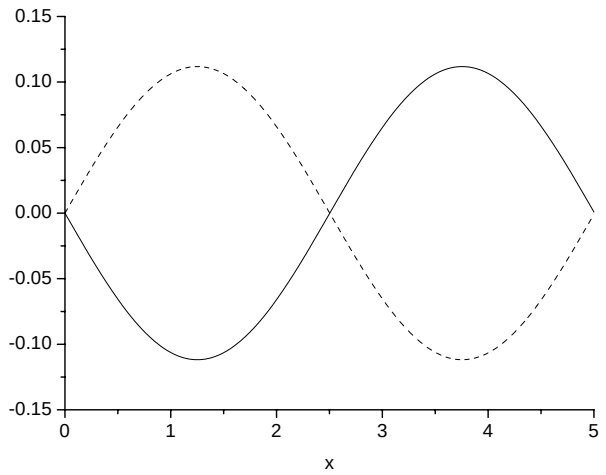

FIG. 2.2 – *Fonctions de base FBR. En trait plein : FBR* $Im\,(g_{-1}(x))$*. En tirets : FBR* $Im\,(g_1(x))$*.*

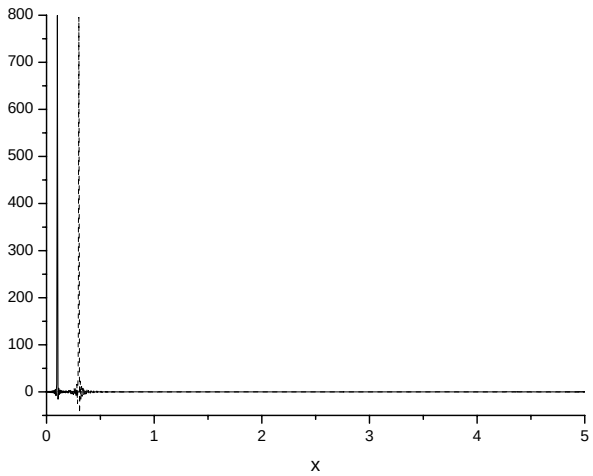

FIG. 2.3 – *Fonctions de base DVR associée aux fonctions FBR (figure 2.2). En trait plein : DVR associée à la FBR* $Re\,(g_{-1}(x))$*. En tirets : DVR associée à la FBR* $Re\,(g_1(x))$

2.2.3.2.2 Matrice d'énergie cinétique La matrice d'énergie cinétique s'exprime de la façon suivante en base FBR :

$$< g_k \left| \hat{T} \right| g_{k'} >= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \delta_{kk'} \tag{2.53}$$

L'évaluation de $\hat{T}$ revient à multiplier les composantes de l'énergie cinétique dans l'espace des phases par la transformée de Fourier du paquet d'ondes dans l'espace réciproque. Pour obtenir la représentation discrète de $\hat{T}\Psi$ dans l'espace des coordonnées, il suffit d'effectuer une transformée de Fourier inverse (équation 2.28)

Numériquement, les transformées de Fourier sont calculées par des routines nommées Fast Fourier Transform (FFT) [3], qui sont optimisées pour gagner du temps de calcul. Le temps de calcul d'une transformée de Fourier est de croissance semi-linéaire puisque ce dernier varie comme $n \log_2 n$. A cause des propriétés de la FFT, il est plus avantageux d'utiliser le schéma de calcul décrit par l'équation 2.28, semi linéaire, que ce lui décrit par l'équation *2.30*, quadratique.

Lorsque la fonction est une fonction du continuum, la somme discrète 2.3 doit être ramenée à une somme continue : il est impossible de manipuler une quantité infinie d'information. Le continuum doit être échantillonné. Dans le paragraphe suivant, nous examinerons les modalités d'échantillonnage.

2.2.3.2.3 L'échantillonnage La discrétisation de l'espace des coordonnées en une grille équidistante implique que le pas d'échantillonnage Δx soit petit devant la distance sur laquelle la fonction échantillonnée $\Psi_j = \Psi(j\Delta x)$ varie. Le domaine de variation de j est choisi tel que la zone échantillonnée contienne toute la définition de Ψ sur la grille de longueur L. D'après le théorème d'échantillonnage de Shannon [3], il faut échantillonner avec un pas minimal valant la moitié de la longueur d'onde minimale présente dans le système :

$$\Delta x \leq \frac{\lambda_{min}}{2} \tag{2.54}$$

Pour une grille de 0 à L avec N points de grille $\Delta x = \frac{L}{N}$, il existe une fréquence critique appelée fréquence de Nyquist ou de coupure k_C :

$$k_C = \frac{1}{\lambda_{min}} = \frac{1}{2\Delta x} \tag{2.55}$$

au-delà de laquelle il est impossible d'obtenir des informations sur le spectre de la fonction échantillonnée. Si une fonction continue réelle $f(x)$, échantillonnée sur un intervalle Δx est bornée en fréquence par k_C, c'est à dire que $\tilde{f}(x)$ est nul pour toute fréquence supérieure à k_C

(théorème d'échantillonnage), alors cette fonction est complètement déterminée par la relation suivante :

$$f(x) = \Delta x \sum_{n=-\infty}^{+\infty} f_n \frac{\sin\left[2\pi k_C(x - n\Delta x)\right]}{\pi(x - n\Delta x)} \tag{2.56}$$

où f_n sont les valeurs de la fonction aux points d'échantillonnage. Lorsque ces conditions ne sont pas satisfaites les fréquences situées hors de l'intervalle $[-k_C, k_C]$ sont translatées dans cet intervalle. Ce phénomène est connu sous le nom d'aliasing [3].

2.3 Technique de réduction de grille

Afin de réaliser l'étude de la dynamique quantique à de basses énergies de collision d'un système régi par un hamiltonien H de la forme :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \tag{2.57}$$

dans des temps de calcul raisonnable, nous utilisons la technique de réduction de grille dite de « mapping » introduite par Kosloff [10] . D'autres groupes, dont Lemoine [15] ont proposé des méthodes de mapping efficace.

$V(x)$ représente le potentiel d'interaction, par exemple du type de celui de la figure 2.4. On constate que dans la région asymptotique du potentiel où le mouvement relatif des atomes est très lent, la longueur d'onde de De Broglie est très grande. Les paquets d'ondes contenant de grandes longueurs d'onde sont très étendus spatialement. Par contre dans la région d'interaction, où les forces attractives deviennent importantes, l'énergie cinétique est importante ce qui a pour conséquence une longueur d'onde de De Broglie petite dans cette zone. Pour représenter précisément la longueur d'onde de De Broglie sur toute la zone en utilisant un pas d'échantillonnage Δx constant, une densité de points importante est nécessaire.

Le but de la technique de réduction de grille est d'utiliser une grille où la densité de points varie en fonction de la longueur d'onde. A partir des observations précédentes sur la variation de la longueur d'onde, on peut en conclure qu'une densité de points plus importante est nécessaire dans la zone d'interaction que dans la zone asymptotique.

Un des intérêts est d'utiliser la méthode de Fourier pour évaluer l'opérateur d'énergie cinétique où le temps de calcul est avantageux dû à sa croissance semi-linéaire. Toutefois ce problème de grille ne peut pas être résolu en choisissant directement les points de collocation associés à une DVR quelconque. En effet trouver une FBR associée à cette DVR est difficile.

Nous employons la technique de réduction de grille qui a été introduite par Kokoouline [11] afin de satisfaire les conditions précédentes, et qui consiste à définir une nouvelle coordonnée x' qui dépend de la coordonnée x tel qu'un pas constant en x' correspond à un pas variable en x. Nous présenterons tout d'abord la relation qui relie la coordonnée x' à la coordonnée x, ensuite nous verrons le changement qu'engendre le mapping sur l'expression du hamiltonien, qui a été introduit par Borisov A.G. [2].

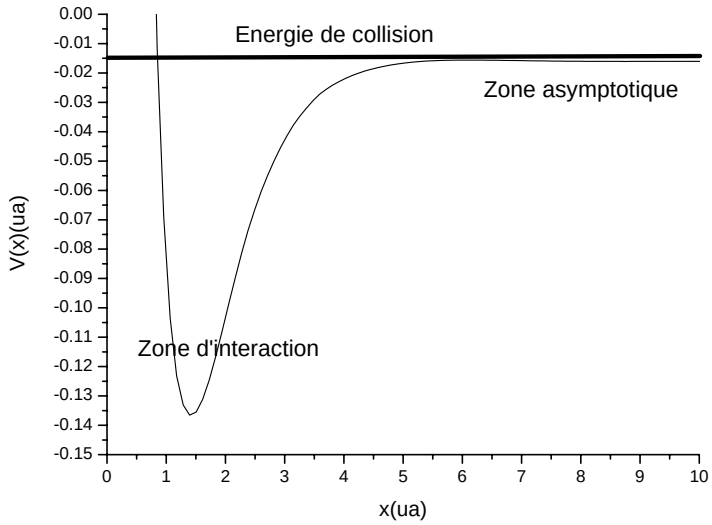

FIG. 2.4 – *potentiel V(x)*

2.3.1 Grille à pas variable

Pour obtenir une grille à pas variable, nous définissons une nouvelle coordonnée x' qui est reliée à la coordonnée x par le Jacobien J :

$$J = \frac{dx}{dx'} \tag{2.58}$$

Nous obtenons ainsi la nouvelle coordonnée[3] x'. En traçant sur la figure 2.5 la fonction $x'(x)$, nous observons que pour un pas $\triangle x'$ constant correspond un pas $\triangle x$ variable qui est plus petit dans la zone d'interaction que dans la zone asymptotique du potentiel. La densité de points est plus importante dans la zone d'interaction que dans la zone asymptotique, c'est l'effet que nous recherchions. La technique de mapping permet de choisir des pas de grille $\triangle x$ satisfaisant à la condition

[3] l'explication sur la manière d'obtenir la nouvelle coordonnées x' sera donnée dans le chapitre suivant

$$\triangle x \leq \frac{\lambda_{min}(x)}{2} \tag{2.59}$$

où $\lambda_{min}(x)$ est la valeur minimale locale que peut prendre la longueur d'onde à chaque abscisse x. La relation 2.59 est donc moins contraignante que la relation 2.54, dans laquelle le λ_{min} est la valeur minimale de la longueur d'onde sur l'ensemble de la grille.

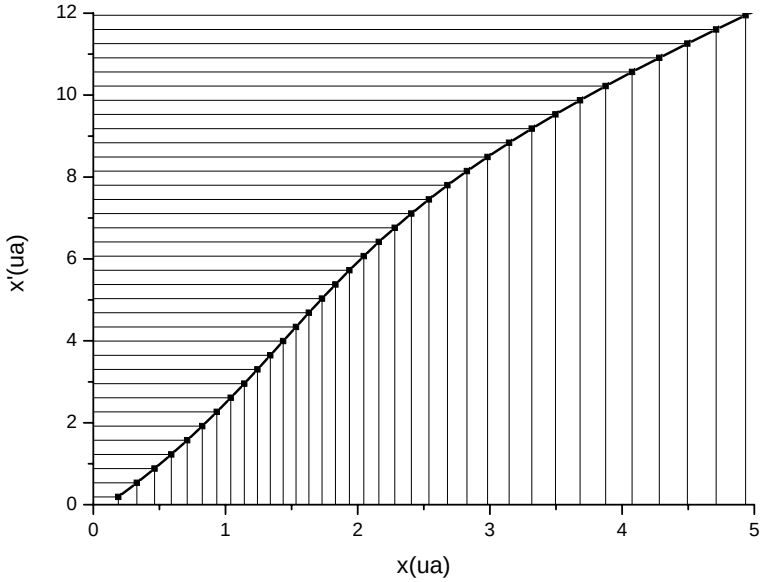

FIG. 2.5 – *Fonction x'(x)*

2.3.2 Expression de l'opérateur d'impulsion

L'introduction de la technique de grille à pas variable change l'expression du hamiltonien. L'équation de Schrödinger dépendant du temps qui régit la fonction d'onde $\Psi(x)$ dans la coordonnée x est :

$$\left(\frac{\hat{P}_x^2}{2m} + V(x)\right)\Psi(x) = i\hbar\frac{\partial\Psi(x)}{\partial t} \tag{2.60}$$

La fonction d'onde $\varphi(x')$ exprimée dans la nouvelle coordonnée x', introduite précédemment, est reliée à $\Psi(x)$ par la relation :

$$\Psi(x) = \frac{\varphi(x')}{\sqrt{J}} \tag{2.61}$$

de telle sorte que l'élément de volume associé à la nouvelle fonction $\varphi(x')$ est dx'. L'expression de l'opérateur d'impulsion devient :

$$\hat{P}_x \quad \Psi(x) = \left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi(x) \tag{2.62}$$

$$= \frac{\hbar}{i}\left(\frac{1}{J}\frac{\partial}{\partial x'}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{J}}\varphi(x')\right) \tag{2.63}$$

L'équation de Schrödinger 2.60 dépendant du temps prend la forme :

$$i\hbar\frac{1}{\sqrt{J}}\frac{\partial\varphi(x')}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\sqrt{J}}\left(\frac{1}{\sqrt{J}}\frac{\partial}{\partial x'}\frac{1}{\sqrt{J}}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{J}}\frac{\partial}{\partial x'}\frac{1}{\sqrt{J}}\right)\varphi(x') + V(x')\frac{\varphi(x')}{\sqrt{J}} \tag{2.64}$$

L'évolution de φ est donc régie par l'équation :

$$i\hbar\frac{\partial\varphi(x')}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{\sqrt{J}}\frac{\partial}{\partial x'}\frac{1}{\sqrt{J}}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{J}}\frac{\partial}{\partial x'}\frac{1}{\sqrt{J}}\right)\varphi(x') + V(x')\varphi(x') \tag{2.65}$$

qui est analogue à l'équation de Schrödinger 2.60 à ceci près que l'opérateur d'impulsion $\hat{P}$ appliqué à φ est de la forme :

$$\hat{P}_{x'} = \frac{\hbar}{i}\left(\frac{1}{\sqrt{J}}\frac{\partial}{\partial x'}\frac{1}{\sqrt{J}}\right) \tag{2.66}$$

au lieu de l'expression habituelle $\hat{P}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$.

En utilisant la méthode de Fourier comme FBR et DVR associés, on a les deux propriétés suivantes :

$$< h_i\,|J|\,h_{i'} > \;=\; J_i\delta_{ii'} \tag{2.67}$$

$$< g_k|\frac{\partial}{\partial x'}|g_k > \;=\; \left(\frac{2i\pi k}{L}\right)\delta_{kk'} = D_k \tag{2.68}$$

où J est la matrice jacobienne diagonale. On a donc :

$$< h_i \left|\hat{T}\right| \Psi > \;=\; -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{kk'i'j} \frac{1}{\sqrt{J_i}} < h_i|g_{k'} > D_{k'} < g_{k'}|h_{i'} > \frac{1}{J_{i'}} < h_{i'}|g_k >$$
$$D_k < g_k|h_j > \frac{1}{\sqrt{J_j}} < h_j|\Psi > \tag{2.69}$$

Le hamiltonien exprimé dans le nouveau système de coordonnée x' est calculé par la méthode standard de Fourier. Le prix à payer est un doublement du nombre d'opérations de changement de base comparé à l'équation 2.28.

2.4 Méthode de Lanćzos

L'algorithme de Lanćzos est une méthode itérative permettant de transformer une matrice donnée en une matrice hermitique tridiagonale symétrique. Park et Light [4] ont adapté cette méthode à la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps. Nous verrons dans un premier temps l'action de l'opérateur d'évolution, ensuite nous présenterons la relation de récurrence de Lanćzos en fonction de l'hermiticité de l'opérateur hamiltonien. Dans une troisième partie, nous verrons les avantages et les inconvénients de cette méthode.

2.4.1 Opérateur d'évolution

L'équation de Schrödinger dépendant du temps régit l'évolution du système :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t) >= \hat{H}|\Psi(t) > \tag{2.70}$$

L'équation 2.70 a formellement pour solution :

$$\Psi(t + \Delta t) = \hat{U}(\Delta t)\Psi(t) = \exp\left(-\frac{i\hat{H}\Delta t}{\hbar}\right)\Psi(t) \tag{2.71}$$

où $\hat{U}(\Delta t)$ est l'opérateur d'évolution. La solution de l'équation de Schrödinger 2.71 se développe formellement sur une base de n fonctions $\{\Phi_j\}_n$ orthonormées, qui sont des états propres du hamiltonien $\hat{H}$. Pour un état, fonction propre du hamiltonien $\hat{H}$, d'énergie propre E_j, on a la relation suivante lorsque l'on applique l'opérateur d'évolution sur cette fonction :

$$\exp\left(-i\hat{H}\Delta t\right)|\Phi_j >= \exp\left(-iE_j\Delta t\right)|\Phi_j > \tag{2.72}$$

Une fonction se développe sur cette base de la façon suivante :

$$|\Psi(t)>=\sum_{j=1}^{n}\alpha_j|\Phi_j> \tag{2.73}$$

avec $\alpha_j =< \Phi_j|\Psi(t)>$. La connaissance d'un état initial à la date t permet de déterminer la fonction d'onde à un instant ultérieur $t+\Delta t$ quelconque. L'action de l'opérateur d'évolution sur la fonction d'onde se ramène à :

$$|\Psi(t+\Delta t)> \;=\; \sum_{j=1}^{n}\alpha_j \exp\left(-iE_j\Delta t\right)|\Phi_j> \tag{2.74}$$

Pour évaluer la fonction d'onde à une date $t+\Delta t$, il "suffit" de connaître la base des états propres du hamiltonien H.

De manière générale, pour obtenir la base d'états propres, il faut diagonaliser la matrice hamiltonienne dans une base ayant un nombre de vecteurs N supérieur au nombre n d'états qui interviennent dans le problème. La base ayant N vecteurs doit contenir tous les états qui vont intervenir pendant la réaction. La diagonalisation de cette matrice est réalisée en une seule fois. Le temps de calcul de la diagonalisation varie comme le cube du nombre N de vecteurs de base nécessaire. Si la taille de la base est grande, la méthode n'est pas avantageuse.

Une autre méthode est une méthode itérative où l'on considère un système localisé dans l'espace des phases. Entre une date t et $t+\Delta t$, avec Δt petit, le système varie peu : il est toujours localisé et n'explorera pas en Δt tout l'espace des phases. La base nécessaire pour décrire son mouvement, comportant n_l vecteurs, pendant le temps Δt est donc petite. Ceci implique un gain en temps de calcul pour la diagonalisation. Par exemple si pour diagonaliser une matrice $\hat{H}$ par la méthode standard nécessite $N=100$ vecteurs de base, alors le temps de calcul varie comme $N^3=100^3$. Si la diagonalisation est effectuée en calculant à chaque pas en temps les états quasi-propres de la matrice $\hat{H}$, où $n_l=10$, et que seulement 100 itérations en temps sont nécessaires, alors le temps de calcul varie comme $100*10^3$. La comparaison des deux méthodes permet d'avoir un gain en temps de calcul d'un facteur 10 en faveur de la deuxième.

Une difficulté de la méthode itérative est de construire à chaque pas en temps une base d'états quasi-propres du hamiltonien $\hat{H}$. Ces états peuvent être déterminés par la méthode de Lanćzos.

2.4.2 L'algorithme de Lanćzos

L'algorithme de Lanćzos génère une base $\{L_j\}_n$ du sous espace de Krylov, soustendu par un jeu de n vecteurs :$|\Psi_0>, H|\Psi_0>, H^2|\Psi_0>, ..., H^{n-1}|\Psi_0>$, où $|\Psi_0>$ est la fonction à propager temporellement . Il permet de déterminer les fonctions $|\Phi_j>$ états propres du hamiltonien $\hat{H}$ dans la base des vecteurs de Lanćzos.

Les vecteurs de Lanćzos sont construits de manière à vérifier la relation d'orthonormalisation :

$$< L_i|L_j >= \delta_{ij} \tag{2.75}$$

La relation de récurrence de Lanćzos consiste à exprimer le vecteur $|L_{i+1}>$ en fonction des vecteurs précédents. Le premier vecteur de Lanćzos est initialisé à la fonction $\Psi(t)$ que l'on veut propager.

$$|L_1>=|\Psi_0> \tag{2.76}$$

On applique ensuite le hamiltonien $\hat{H}$ sur ce premier vecteur. La décomposition de $\hat{H}|L_1>$ sur la base des vecteurs de Lanćzos définit le vecteur $|L_2>$:

$$\hat{H}|L_1>=a_{11}|L_1>+a_{21}|L_2> \tag{2.77}$$

En appliquant la relation d'orthonormalisation des vecteurs de la base, nous pouvons déterminer les coefficients a :

$$a_{11} = < L_1|H|L_1> \tag{2.78}$$

$$a_{21} = < L_2|H|L_1> \tag{2.79}$$

La phase de $|L_2>$ est choisie arbitrairement, en imposant $a_{21} \in \mathbb{R}^+$. On a :

$$|L_2>=\frac{(H-a_{11})\,|L_1>}{\sqrt{<L_1|\,(H-a_{11})\,(H-a_{11})\,|L_1>}} \tag{2.80}$$

On réitère cet algorithme pour déterminer le vecteur suivant, en appliquant le hamiltonien sur le vecteur précédent, que l'on décompose sur les $i+1$ premiers vecteurs de Lanćzos.

$$
\begin{aligned}
H|L_2> &= a_{12}|L_1> + a_{22}|L_2> + a_{23}|L_3> && (2.81)\\
a_{i2} &= <L_i|H|L_2> && (2.82)\\
|L_3> &= \frac{(H-a_{22})\,|L_2> - a_{12}|L_1>}{\sqrt{<L_2|HH|L_2> - a_{12}a_{21} - a_{22}^2}} && (2.83)\\
H|L_3> &= a_{13}|L_1> + a_{23}|L_2> + a_{33}|L_3> + a_{43}|L_4> && (2.84)\\
a_{i3} &= <L_i|H|L_3> && (2.85)\\
|L_4> &= \frac{(H-a_{33})\,|L_3> - a_{13}|L_1> - a_{23}|L_2>}{\sqrt{<L_3|HH|L_3> - a_{13}a_{31} - a_{23}a_{32} - a_{33}^2}} && (2.86)\\
&\vdots\\
H|L_i> &= \sum_{j=1}^{i+1} a_{ji}|L_j> && (2.87)\\
a_{ji} &= <L_j|H|L_i> && (2.88)\\
|L_{i+1}> &= \frac{(H-a_{ii})\,|L_i> - \sum_{j=1}^{i-1} a_{ji}|L_1>}{\sqrt{<L_i|HH|L_i> - a_{ii}^2 - \sum_{j=1}^{i-1} a_{ji}a_{ij}}} && (2.89)
\end{aligned}
$$

A chaque itération, on choisit la phase du coefficient a_{i+1i} nulle. Nous venons d'établir la relation générale de récurrence de l'algorithme de Lanćzos, la décomposition du hamiltonien $\hat{H}$ sur la base de Lanćzos génère une matrice H' triangulaire avec une contre diagonale de la forme :

$$
H' = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 & 0 \\ a_{21} & a_{22} & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & a_{n-1n} \\ a_{n1} & \dots & a_{n-1n} & a_{nn} \end{pmatrix} \tag{2.90}
$$

Deux cas se présentent en fonction de l'hermiticité ou de la non hermiticité du hamiltonien.

2.4.2.1 Hamiltonien hermitique

Lorsque le hamiltonien H est hermitique :

$$
a_{ji} = a_{ij}^* \tag{2.91}
$$

La matrice H' possède alors comme propriété supplémentaire d'être tridiagonale. Dans ce cas la relation de récurrence de Lanćzos, qui définit le vecteur de Lanćzos $i+1$ en fonction des

deux vecteurs précédents, est la suivante :

$$a_{ii+1}|L_{i+1}>=(H-a_{ii})\,|L_i>-a_{ii-1}|L_{i-1}> \tag{2.92}$$

La matrice H' peut être diagonalisée par les méthodes spécifiques de diagonalisation des matrices tridiagonales, afin d'obtenir les valeurs propres E_j et les vecteurs propres Φ_j nécessaires pour la propagation en temps (équation 2.74). L'évolution temporelle de la fonction d'onde à une date $t+\Delta t$ est déterminée en faisant agir l'opérateur d'évolution sur la fonction d'onde connue à la date t :

$$|\Psi(t+\Delta t)> \;=\; \sum_{jk}|L_k><L_k|\Phi_j>\exp\left(-iE_j\Delta t\right)<\Phi_j|L_1> \tag{2.93}$$

La matrice $<L_k|\Phi_j>$est la matrice des vecteurs propres et les E_j sont les valeurs propres résultant de la diagonalisation de H' dans la base des $|L_j>$.

2.4.2.2 Hamiltonien non hermitique

Lorsque le hamiltonien H n'est pas hermitique, la matrice H' n'est pas tridiagonale et a pour structure celle de l'équation 2.90. La procèdure que nous avons adoptée (équations 2.77 à 2.88) aboutit à une matrice triangulaire avec une contre diagonale (équation 2.90). Elle est certes numériquement plus difficile à diagonaliser qu'une matrice tridiagonale, cependant le coût de la diagonalisation étant tout à fait mineur dans le coût total du programme ceci n'a aucune incidence. Le fait de diagonaliser une matrice non hermitique entraîne la non orthogonalité des vecteurs propres Φ_j et des valeurs propres E_j complexes. Les vecteurs propres sont des combinaisons linéaires des vecteurs de Lanćzos $|L_k>$:

$$|\Phi_j>=\sum_{k=1}^{n}A_{kj}|L_k> \tag{2.94}$$

où A_{kj} sont les coefficients de la matrice des vecteurs propres et n est le nombre de vecteurs de Lanćzos. L'évolution temporelle de la fonction d'onde est déterminée par la connaissance de l'expression du premier vecteur de Lanczos $|L_1>$, d'après 2.94 on a :

$$|L_1>=\sum_{j=1}^{n}A_{j1}^{-1}|\Phi_j> \tag{2.95}$$

A partir de 2.94, 2.95, on obtient l'expression de la fonction d'onde à la date $t+\Delta t$:

$$|\Psi(t+\Delta t)> = \exp\left(-iH\Delta t\right)|L_1> \tag{2.96}$$

$$= \sum_{k,j=1}^{n} A_{j1}^{-1}\exp\left(-iE_j\Delta t\right)A_{kj}|L_k> \tag{2.97}$$

Dans nos calculs, nous introduisons un potentiel absorbant sur les bords de la grille, ce qui rend le hamiltonien non hermitique. Nous utilisons donc la version non hermitique de Lanćzos pour réaliser la propagation en temps.

Cette méthode de Lanćzos, que le hamiltonien soit hermitique ou non, pour propager les fonctions d'onde présente des avantages et des inconvénients que nous allons exposer maintenant.

2.4.3 Avantages et inconvénients de la méthode

2.4.3.1 Evaluation de l'erreur

L'utilisation de la méthode de Lanczos introduit une erreur que nous allons évaluer. La fonction d'onde à la date $t+\Delta t$ est déterminée par l'expression 2.71. Le développement de Taylor exact de l'opérateur d'évolution donne :

$$|\Psi(t+\Delta t)> -|\Psi(t)>= \sum_{k=1}^{\infty}\frac{\left(-i\Delta t\right)^k}{\hbar^k k!}\hat{H}^k|\Psi(t)> \tag{2.98}$$

Dans la base des vecteurs de Lanćzos, l'expression des vecteurs formant le sous-espace de Krylov se développe formellement de la façon suivante :

$$\hat{H}|\Psi> = a_{11}|L_1> +a_{12}|L_2> \tag{2.99}$$

$$\hat{H}^2|\Psi> = a_{11}\hat{H}|L_1> +a_{12}\hat{H}|L_2> \tag{2.100}$$

$$= \left(a_{11}^2+a_{12}a_{21}\right)|L_1> +\left(a_{11}a_{12}+a_{12}a_{22}\right)|L_2> +a_{12}a_{23}|L_3> \tag{2.101}$$

En généralisant, on obtient facilement :

$$\hat{H}^k|\Psi>= \sum_{j=1}^{k+1}\beta_{kj}^k|L_j> \tag{2.102}$$

Les coefficients β_{kj}^k ont la dimension d'une énergie. La base des vecteurs de Lanćzos est restreinte aux n premiers vecteurs du sous-espace de Krylov, ce qui permet d'écrire :

$$\hat{H}^k|\Psi >= \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{kj}^k |L_j > \quad avec\, \beta_{kj}^k = \emptyset \; si\; j > k+1 \tag{2.103}$$

D'où

$$|\Psi(t+\Delta t) > -|\Psi(t) > \;=\; \sum_{k=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-i\Delta t)^k}{\hbar^k k!} \beta_{kj}^k |L_j > \tag{2.104}$$

$$= \sum_{j=1}^{\infty} \gamma_j |L_j > \tag{2.105}$$

avec :

$$\gamma_j \;=\; \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-i\beta_{kj}\Delta t)^k}{\hbar^k k!} \; et\; \beta_{kj} = O \; si\; j > k+1 \tag{2.106}$$

$$soit \qquad \gamma_j \;=\; \sum_{k=j-1}^{\infty} \frac{(-i\beta_{kj}\Delta t)^k}{\hbar^k k!} \tag{2.107}$$

L'indice j représente le numéro du vecteur de Lanćzos. Si $\frac{\beta_{kj}\Delta t}{\hbar} \ll 1$ alors la contribution de chaque γ_j provient du terme de degré le plus bas en $\left(\frac{\beta_{kj}\Delta t}{\hbar}\right)^{j-1}$. Les γ_j sont donc de plus en plus petits lorsque j augmente et le développement infini 2.107 peut être tronqué à n termes.

$$|\Psi_n(t+\Delta t) > -|\Psi(t) > \approx \sum_{j=1}^{n} \gamma_j |L_j > \tag{2.108}$$

L'erreur commise sur l'évaluation peut être estimé en évaluant

$$||\Psi_n(t+\Delta t) > -|\Psi_{n-1}(t+\Delta t) >|^2 = |\gamma_n|L_n >|^2 = \gamma_n^2$$

qui varie en Δt^{n-1}. La méthode est peu efficace aux grandes valeurs de Δt, puisque l'erreur introduite va croître avec Δt et se cumuler. Typiquement le nombre de vecteur n de Lanćzos est de 10.

2.4.3.2 Contrôle

En fait, le calcul des γ_j est inutile, on peut estimer plus simplement l'erreur commise à chaque pas en temps en calculant le poids w_{last} du dernier vecteur de Lanćzos à partir de la relation 2.93 :

$$w_{last} = \left| \sum_j < L_n|\Phi_j > \exp\left(-iE_j\Delta t\right) < \Phi_j|L_1 > \right|^2 \tag{2.109}$$

Cette erreur dépend de Δt et du nombre de vecteur de Lanćzos. Pour la contrôler, on choisit un intervalle$[w_{min}, w_{max}]$. Si le poids w_{last} est plus grand que la borne supérieure de l'intervalle, on augmente le nombre de vecteur de Lanćzos d'une unité. Par contre si le poids est plus petit que la borne inférieure de l'intervalle, on diminue le nombre de vecteur de Lanćzos d'une unité, ce qui permet de gagner du temps de calcul. Cet intervalle est choisi de façon à minimiser la perte de précision lors de la propagation.

En réalité le poids w_{last} est calculé à partir des trois derniers vecteurs de Lanćzos, afin de s'assurer de la convergence de la méthode sur les derniers vecteurs de Lanćzos :

$$w_{last} = \frac{1}{3} \sum_{k=n-2}^{n} \left| \sum_j < L_k|\Phi_j > \exp\left(-iE_j\Delta t\right) < \Phi_j|L_1 > \right|^2 \tag{2.110}$$

De cette façon, on évite les erreurs qui pourraient résulter d'une coïncidence numérique qui rendrait le poids du dernier vecteur de Lanćzos anormalement faible.

2.5 Potentiel absorbant

La grille en x utilisée pour la propagation de paquet d'ondes est de taille finie. Au cours de la propagation en temps, le paquet d'ondes va atteindre les bords de la grille. Les propriétés de périodicité de la fonction d'onde, utilisée dans la méthode de Fourier, vont introduire, lorsque le paquet d'ondes atteint un bord de grille, des composantes sur le coté opposé de la grille. On retrouve alors les composantes du paquet d'ondes de part et d'autre de la grille, ce qui va perturber la physique du problème. Pour éviter ce phénomène, le potentiel absorbant a été introduit dans la méthode de paquet d'ondes par Leforestier [6] pour absorber le paquet d'ondes dans la zone asymptotique du potentiel. D'autres études ont été menées sur les potentiels absorbants ou potentiels optiques par Neuhauser [7] .

Pour comprendre comment fonctionne un potentiel absorbant, on peut regarder l'action d'un hamiltonien $\hat{H}_{abs}$ défini comme étant égal à un potentiel imaginaire négatif :

$$H = -iV_{abs} \tag{2.111}$$

La résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps donne l'expression suivante pour la fonction d'onde Ψ :

$$\Psi(t) = \Psi(t=0)\exp(-iV_{abs}t) \tag{2.112}$$

la fonction d'onde initiale est multipliée par une exponentielle décroissante en fonction du temps. La fonction d'onde Ψ est ainsi atténuée. En ajoutant au hamiltonien du système un potentiel imaginaire négatif localisé dans l'espace,

$$\hat{H} = \hat{H}_{système} - iV_{abs} \tag{2.113}$$

la fonction d'onde sera de même absorbée au cours du temps, si le paquet d'ondes pénètre dans la zone absorbante. Le potentiel absorbant V_{abs} doit être localisé en bout de grille. Il doit être choisi de façon à absorber tout le spectre en énergie du paquet d'ondes. On remarque que plus le potentiel absorbant est grand et plus l'absorption est efficace. On pourrait mettre un potentiel absorbant très grand et très localisé pour éviter de manipuler des grilles de grande taille. Cependant, cela revient à imposer des discontinuités de potentiel, en particulier pour les composantes du paquet d'ondes de grande longueur d'onde qui vont se réfléchir sur le potentiel optique. Il faut donc choisir un potentiel absorbant qui a une faible croissance de façon à ne pas engendrer de réflexions parasites.

Nous introduisons donc un potentiel absorbant dans la zone asymptotique du potentiel d'interaction de la forme :

$$V_{abs}(x) = \begin{cases} \beta(x + \Delta x - x_{max})^n & x \geq x_{max} - \Delta x \\ 0 & x \leq x_{max} - \Delta x \end{cases} \tag{2.114}$$

avec $\Delta x = x_{max} - x_{abs}$ où x_{abs} définit l'abscisse à partir de laquelle le potentiel absorbant est actif et x_{max} la valeur maximale de la grille. Les paramètres x_{abs}, n et β sont ajustés de façon à obtenir le potentiel optique le plus efficace possible. Ils dépendent de la largeur du spectre du paquet d'ondes à absorber. Plus la dynamique de la gamme d'énergie couverte par le paquet d'ondes est importante plus il est difficile d'absorber le paquet d'ondes étant donné qu'il faut augmenter la zone d'absorption pour absorber les composantes de basse énergie, alors que le pas de la grille est déterminé par les composantes de haute énergie. Or le temps de calcul dépend de la taille de la grille : plus cette dernière est grande, plus il faut de points n pour décrire le système. Le temps de calcul augmentera alors puisque celui-ci varie comme $n \log n$ dans les

transformées de Fourier.

2.6 Méthode d'analyse en flux

La méthode d'analyse en flux [13], que nous exposerons dans cette partie, est appliquée à un cas modèle, dans lequel nous étudions une collision réactive colinéaire, où il est naturel d'utiliser le système de coordonnées de Jacobi et où le système initial est un paquet d'ondes gaussien qui est propagé temporellement. Cette section est organisée de la façon suivante : la première partie est dédiée à la description d'un tel système, la deuxième est la définition de la densité de probabilité, la troisième et la quatrième partie sont consacrées respectivement au calcul du flux entrant et du flux sortant. Dans la dernière partie, nous verrons l'expression de la probabilité de réaction. Les résultats obtenus pour ce cas modèle seront adaptés par la suite au cas rencontrés lors de l'étude de la formation d'hydrogène moléculaire sur un grain de poussière interstellaire.

2.6.1 Description du système

Lors d'une collision réactive de la forme :

$$A + BC(v) \rightarrow AB(v') + C \tag{2.115}$$

il est naturel d'utiliser les coordonnées de Jacobi (R, r) associées à la voie d'entrée ainsi que les coordonnées de Jacobi (R', r') associées à la voie de sortie, comme décrit sur la figure 2.6. Le potentiel d'interaction est composé de deux vallées, la vallée des réactifs $(A + BC(v))$ et celle des produits $(AB(v') + C)$. Sur le dessin 2.6 les zones notées "région asymptotique" sont les zones où le potentiel est indépendant de l'une des coordonnées : dans la vallée d'entrée de potentiel asymptotique est indépendant de R, dans la vallée de sortie, il est indépendant de R'. Dans la vallée des réactifs, dans la zone asymptotique, l'interaction entre A et BC est négligeable : dans la vallée des produits c'est l'interaction entre AB et C est négligeable. Les grandeurs physiques permettant de nous renseigner sur la réaction sont les probabilités de formation de la molécule AB dans les différents états vibrationnels v'.

2.6.2 Densité de courant de probabilité

La densité de courant de probabilité [14] associée au mouvement d'une particule de fonction d'onde $\Psi(R, r, t)$ et de masse M est définie par la relation :

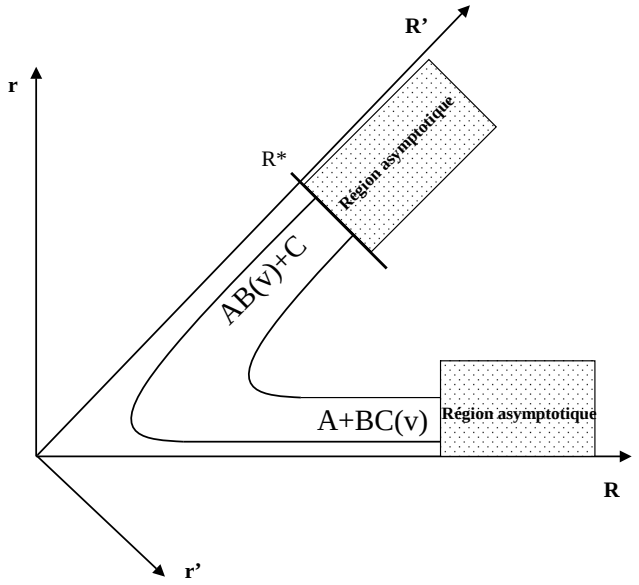

FIG. 2.6 – *Description du système*

$$\overrightarrow{J}(R,r) = \frac{\hbar}{2Mi}\left(\Psi^*(R,r,t)\overrightarrow{\nabla}\Psi(R,r,t) - \Psi(R,r,t)\overrightarrow{\nabla}\Psi^*(R,r,t)\right) \tag{2.116}$$

Le flux total se propageant, dans la direction R, à travers une ligne à R fixe, est défini par :

$$F_{total}(R) = \int_{-\infty}^{+\infty} \overrightarrow{J}(R,r)\overrightarrow{u_R}dr \tag{2.117}$$

2.6.3 Calcul du flux entrant

Le calcul du flux entrant est imposé par le choix initial du paquet d'ondes, qui est en général de la forme

$$\Psi(R,r,t=0) = F(R)\chi_0(r) \tag{2.118}$$

où $F(R)$ est un paquet d'ondes gaussien d'impulsion moyenne K_0,

$$F(R) = \left(\frac{2}{\pi a^2}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{(R-R_0)^2}{a^2}\right) \exp\left(-iK_0R\right) \tag{2.119}$$

et $\chi_0(r)$ une fonction propre vibrationnelle de BC. Le paquet d'ondes se décompose sur une base d'ondes planes en R par transformée de Fourier,

$$\Psi(R,r,t=0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\left(\int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{F}(K)\exp\left(-iKR\right)dK\right)\chi_0(r) \tag{2.120}$$

avec $\tilde{F}(K)$ la transformée de Fourier du paquet d'ondes gaussien, qui a pour forme analytique :

$$\tilde{F}(K) = \left(\frac{a^2}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{a}{2}(K-K_0)^2\right)\exp\left(-i(K-K_0)R_0\right) \tag{2.121}$$

Or entre E et K, il y a la relation suivante :

$$E = \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + \varepsilon \tag{2.122}$$

où ε est l'énergie de l'état propre $\chi_0(r)$. Ce qui permet d'écrire :

$$\Psi(R,r,t=0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\hbar}\left(\int \frac{M}{\hbar K}\tilde{F}(K)\exp\left(-iKR\right)dE\right)\chi_0(r) \tag{2.123}$$

A partir des expressions 2.116 et 2.117, le flux entrant dans la direction R correspondant à l'énergie E à dE près est :

$$dF_{fluxentrant} = \frac{M}{\hbar K}\left|\tilde{F}(K)\right|^2 dE \tag{2.124}$$

2.6.4 Calcul du flux sortant

Dans la voie de sortie, le potentiel d'interaction ne dépend plus de R'. Le paquet d'ondes peut être analysé sur la ligne R'^* (figure 2.6). Sur la gamme d'énergie couverte par le paquet d'ondes $\Psi(R'^*,r',t)$, l'expression du paquet d'ondes s'écrit comme une somme des composantes $\Psi(R'^*,r',E)$ d'énergie E.

$$\Psi(R'^*,r',t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\hbar}\left(\int \Psi(R'^*,r',E)\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)dE\right) \tag{2.125}$$

De plus, la fonction d'onde se décompose comme une somme sur les états propres $\chi_{v'}(r')$ de la molécule formée :

$$\Psi(R'^*,r',t) = \sum_{v'} c_{v'}(t)\chi_{v'}(r') \tag{2.126}$$

avec

$$c_{v'}(t) = \int_{r=0}^{\infty} \chi_{v'}(r')\Psi(R'^*,r',t)dr' \tag{2.127}$$

Ces coefficients correspondent à la projection du paquet d'ondes dans la zone asymptotique du potentiel en R'^*, sur un état propre v' de la molécule formée. Au cours du calcul de la propagation du paquet d'ondes, les quantités $c_{v'}(t)$ peuvent être facilement calculées et mémorisées si les fonctions $\chi_{v'}(r')$ ont été calculées. Sur la ligne d'analyse R'^*, la fonction d'énergie E se met formellement sous la forme d'une onde sortante dans les différents états vibrationnels $\chi_v(r')$ de la molécule AB :

$$\Psi(R'^*, r', E) = \sum_{v'} \beta_{v'}(E) \sqrt{\frac{M'}{\hbar K_{v'}}} \exp\left(iK_{v'}R'^*\right) \chi_{v'}(r') \tag{2.128}$$

avec :

$$E = \frac{\hbar^2 K_{v'}^2}{2M'} + \varepsilon_{v'} \tag{2.129}$$

où M' désigne la masse réduite dans la voie de sortie. Le calcul des $\beta_{v'}(E)$ n'est pas possible avec la technique des paquets d'ondes. En revanche, on peut après la propagation calculer l'amplitude de la composante de la fonction d'onde d'énergie E par transformée de Fourier des coefficients $c_v(t)$,

$$\tilde{c_{v'}}(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} c_{v'}(t) \exp\left(\frac{iEt}{\hbar}\right) dt \tag{2.130}$$

c'est à dire la partie de la molécule qui est dans l'état v'. La transformée de Fourier de 2.126 s'écrit :

$$\Psi(R'^*, r', E) = \sum_{v} \tilde{c_v}(E) \chi_v(r') \tag{2.131}$$

on reconnaît ainsi à partir de la relation précédente et de 2.128 :

$$\beta_v(E) = \sqrt{\frac{\hbar K_v}{M'}} \tilde{c_v}(E) \exp\left(iK_v R'^*\right) \tag{2.132}$$

Le flux dans la direction r', obtenu à partir des expressions 2.116, 2.117, correspondant à la composante d'énergie E à dE près est :

$$\begin{aligned} dF_{fluxsortant} &= \left|\beta_v(E)\right|^2 dE \\ &= \frac{\hbar K_v}{M'} \left|\tilde{c_v}(E)\right|^2 dE \end{aligned} \tag{2.133}$$

2.6.5 Probabilité de réaction

La probabilité de réaction est définie comme étant le rapport entre le flux sortant et le flux entrant à la même énergie :

$$\begin{aligned} P_v(E) &= \frac{F_{fluxsortant}}{F_{fluxentrant}} \\ P_v(E) &= \frac{K_0 K_v}{MM'} \frac{|\tilde{c_v}(E)|^2}{\left|\tilde{F}(K)\right|^2} \end{aligned} \tag{2.134}$$

K_0 et K_v sont reliés à l'énergie totale du système et respectivement à l'énergie ε de l'état initial du système et à l'énergie ε_v de la molécule formée, par les relations :

$$\frac{\hbar^2 K_0^2}{2M} + \varepsilon = E \tag{2.135}$$

$$\frac{\hbar^2 K_v^2}{2M'} + \varepsilon_v = E \tag{2.136}$$

L'équation 2.134 permet d'obtenir pour chaque énergie de collision, la probabilité de formation de la molécule dans l'état vibrationnel v. La probabilité totale de réaction est donnée par :

$$P_{reaction}(E) = \sum_v P_v(E) \tag{2.137}$$

2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les techniques standard pour pouvoir étudier la dynamique d'un système par la méthode de propagation de paquets d'ondes. Nous avons introduit :

1. les bases FBR et DVR, afin de définir une grille pour représenter avec le plus de précision possible la fonction d'onde et afin d'évaluer le plus rapidement possible l'action de l'opérateur hamiltonien sur cette fonction d'onde.
2. la technique de réduction de grille dite de "mapping" pour gagner du temps de calcul
3. le potentiel absorbant au bord de la grille
4. la méthode de Lanćzos pour propager temporellement une fonction d'onde
5. la méthode d'analyse en flux pour obtenir des informations sur la fonction d'onde

Ce chapitre est une liste non exhaustive des méthodes permettant d'étudier la dynamique par paquets d'ondes. En ce qui concerne la propagation temporelle d'une fonction, seule la méthode de Lanćzos a été présentée puisque c'est la seule que nous avons utilisée. D'autres propagateurs temporels, comme la méthode polynomiale de Chebychev [5], ou la méthode Split-Opérateur [5], auraient pu être utilisées. D'autres types de base FBR et DVR associées auraient pu être utilisés comme celle proposée par Corey et al. [12] pour les rotateurs.

Il aurait été possible de traiter la dynamique de nos systèmes en effectuant des développements sur des bases et en résolvant les équations close-coupling représentant l'équation de Schrödinger dans ces bases. Ceci aurait toutefois considérablement augmenté le temps de calcul puisque la taille des bases utilisées serait très importante vu que les réactions que nous étudions sont très exothermiques. D'autres méthodes sont récemment apparues, comme celles des trajectoires Bohmiennes, mais elles ne semblent pas encore avoir atteinte la maturité suffisante pour notre sujet.

Les outils présentés dans ce chapitres sont tout à fait standards. Pour les besoins de notre étude, il nous a fallu faire des développements plus spécifiques, notamment :

1. la méthode d'analyse en flux dans un système de coordonnées non découplées asymptotiquement
2. la technique de réduction de grille pour un système multidimensionnel.

Bibliographie

[1] Press W.H., Flannery B.P., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Numerical Recipes, Cambridge University Press, Gaussian Quadratures p121

[2] Borisov A.G. J.Chem.Phys. 114 7770 (2001)

[3] Press W.H., Flannery B.P., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Numerical Recipes, Cambridge University Press Chapitre 12

[4] Park T.J, Light J.C J.Chem.Phys. 85 5870 (1986)

[5] Leforestier C., Bisseling R.H., Cerjan C., Feit M.D., Freisner R., Guldberg A., Hammerich A., Jolicard G., Karrlein W., Meyer H.D. Lipkin N., Roncero O., Kosloff R. J.Comp.Phys. 94 59 (1991)

[6] Leforestier C. & Wyatt R.E. J.Chem.Phys. 78 2334 (1983)

[7] Neuhauser D., Baer M. J.Chem.Phys. 90 4351 (1989)

[8] Light J.C., Hamilton I.P., Lill J.V. J.Chem.Phys. 82 1401 (1985) ; Lill J.V, Parker A., Light J.C. Chem. Phys. Lett. 89 483 (1982)

[9] Bacic Z., Light J.C. J.Chem.Phys. 85 4594 (1986)

[10] Kosloff R. Dynamics of Molecules and Chemical reactions, In R.E. Wyatt and J.Z. Zhang, editors, Dynamics of Molecules and Chemical Reactions, p 185-230, Marcel Dekker, New York (1996)

[11] Kokoouline V., Dulieu O., Kosloff R., F. Masnou-Seeuws J.Chem.Phys. 110 9865 (1999)

[12] Corey G.C., Lemoine D. J.Chem.Phys. 97 4115 (1992)

[13] Balint-Kurti G.C., Dixon R.N., Marston C.C J.Chem.Soc.Faraday Transactions 86 1741 (1990)

[14] Cohen-Tannoudji C., Diu B., Laloë F., Mécanique quantique I, Hermann éditeurs des scienceset des arts, p238

[15] Lemoine D. Chem.Phys.Lett. 320 492 (2000)

Chapitre 3

MÉCANISME ELEY-RIDEAL

Le but de ce chapitre est de présenter les résultats que nous avons obtenus en utilisant la méthode de propagation de paquets d'ondes pour l'étude de la dynamique de la formation de la molécule H_2 sur un grain de poussière interstellaire pour le mécanisme Eley-Rideal.

Dans les nuages interstellaire froids (~10K), la molécule H_2 est le constituant majoritaire. L'hypothèse avancée pour la formation de H_2 est l'intervention du grain de poussière interstellaire, qui sert de catalyseur à la réaction :

$$H + H + grain \rightarrow grain + H_2 \tag{3.1}$$

Deux mécanismes principaux correspondent à cette réaction :

1. le mécanisme Eley-Rideal, où un atome H en phase gazeuse incident sur la surface se heurte à un atome H initialement adsorbé, pour désorber en une molécule H_2.
2. le mécanisme Langmuir-Hinshelwood, où les deux atomes H sont adsorbés sur la surface, sur laquelle ils diffusent pour finalement désorber en une molécule H_2.

Dans le milieu interstellaire, les grains sont essentiellement composés soit de graphite, soit de silicate. Eventuellement, ils peuvent être recouvert d'un manteau de glace. La première de ces surfaces est de loin la plus simple à modéliser. Aussi, comme de nombreux autres groupes [4, 5, 3, 31, 32], nous avons décrit le grain comme une surface (0001) de graphite. Sidis et al. [8, 9] ont montré qu'un atome d'hydrogène peut soit se chimisorber soit se physisorber sur la surface. Aucune information sur le milieu interstellaire ne permet de favoriser l'une ou l'autre des adsorptions : c'est pourquoi nous faisons l'hypothèse dans ce chapitre que l'atome d'hydrogène est chimisorbé sur le grain. Dans le chapitre suivant, c'est l'hypothèse inverse qui sera faite.

Lorsqu'un atome d'hydrogène se chimisorbe sur le grain, un changement de la structure de la surface est observée. De plus l'atome chimisorbé ne peut migrer sur la surface vu les conditions de faible température régnant dans certaines régions du milieu interstellaire. Donc dès qu'un atome H est chimisorbé sur le grain, il n'est possible de former H_2 qu'en approchant un atome H de la phase gazeuse. Dans ces conditions, le seul mécanisme possible est le mécanisme Eley-Rideal.

Comme nous venons de la dire, ce mécanisme fait intervenir la reconstruction de la surface. Plusieurs groupes tels que celui de Jackson [4, 5, 31, 32] et de Clary [3] ont étudié ce mécanisme sans prendre en compte la relaxation de la surface. Notre objectif est de réaliser des calculs très froids (<10K) en incluant cette relaxation. Combiner dans les calculs les faibles températures et la prise en compte de la relaxation de la surface va rendre les calculs très lourds. C'est pourquoi, nous nous sommes limités à l'étude de collision dans une géométrie colinéaire, où la relaxation de la surface consiste à prendre en compte le mouvement d'un seul atome de carbone. Ainsi les calculs de paquets d'ondes possèdent trois degrés de liberté.

Pour comprendre le rôle de la relaxation de la surface et pour mettre au point les méthodes numériques, nous avons tout d'abord effectué des calculs avec deux degrés de liberté en utilisant les approximations soudaine et adiabatique.

Une première partie de ce chapitre est consacrée à la modélisation du grain de poussière interstellaire. Nous développerons dans une deuxième partie l'approximation soudaine. Ensuite nous exposerons dans une troisième partie l'approximation adiabatique suivie d'une quatrième partie consacrée à la prise en compte de la relaxation du substrat. La cinquième partie est dédiée à la comparaison des résultats obtenus entre eux et avec les autres travaux déjà réalisés sur le même sujet.

3.1 Modélisation du grain de poussière interstellaire

Pour réaliser l'étude théorique dans les conditions extrêmes régnant dans le milieu interstellaire $(\ 10K)$, il est nécessaire de connaître précisément la surface de potentiel représentant le grain de poussière et son interaction avec deux atomes d'hydrogènes. Comme nous l'avons vu précédemment, les études sur le milieu interstellaire montrent que les grains de poussières interstellaire sont essentiellement composés de graphite, de silicate et d'un manteau de glace. Il a donc été choisi de modéliser le grain par une surface de graphite (0001). Différentes approches ont été utilisées pour déterminer la surface de potentiel. La première approche consiste à modéliser le potentiel par une somme des potentiels d'interaction [1, 24] mis en jeu c'est à dire en sommant l'interaction H-H et l'interaction H-surface, ou par des surfaces d'énergie

potentielle de types London-Eyring-Polyani-Sato [2, 25, 5, 33, 34]. Dans ce cas les paramètres sont choisis de façon à reproduire les systèmes connus. Suivant une autre approche, Sidis et al [8, 9] ont choisi de représenter la surface par un hydrocarbure polycyclique aromatique (PAH), le coronène $C_{24}H_{12}$(figure 3.4). Dans le coronène les atomes de carbone forment une maille hexagonale où les atomes d'hydrogène servent de liaisons terminales au graphite. Les calculs de la surface ont été réalisés par Jeloaica et Sidis [8, 9] par des méthodes de la fonctionnelle de la densité (DFT). La troisième approche initiée par Farebrother [3] consiste à représenter la surface par des slabs périodiques pour calculer l'interaction entre les deux atomes d'hydrogène avec la surface par les méthodes de DFT.

3.1.1 La surface de potentiel utilisée

La surface de potentiel que nous avons utilisée pour modéliser le grain de poussière interstellaire et dont nous présentons les caractéristiques dans cette partie est celle calculée par Sidis [8, 9].

3.1.1.1 Méthodes

L'interaction H-coronène est déterminée par les méthodes de DFT, qui consiste à résoudre les équations de Kohn-Sham, en utilisant le code numérique ADF [13, 14]. Les orbitales moléculaires sont développées en une combinaison linéaire des orbitales du type de Slater. Les bases utilisées pour effectuer le développement sont les bases de double polarisation $\zeta+$ [8] et de triple polarisation $\zeta+$ [9]. La polarisation du spin de l'électron est prise en compte en laissant le spin "up" et le spin "down" varier indépendamment. Il est important de prendre en compte cette caractéristique pour l'interaction $H - graphite$ et spécialement dans la région de dissociation de $H \cdots H - graphite$ où les spins des électrons ne sont pas appariés. La fonctionnelle de la densité d'échange et de corrélation inclue la fonctionnelle locale de Vosko et al [15] et la correction du gradient généralisé PW91-GGA [16]. La raison principale qui renforce le choix de PW91-GGA est que la description des liaisons ioniques et covalentes de systèmes complexes est satisfaisante. Cette propriété a été mise en évidence par Wesolowski [18] pour décrire des liaisons de Van der Waals de molécules complexes.

3.1.1.2 Interaction H-graphite

Tout d'abord, l'interaction H-graphite est déterminée en géométrie perpendiculaire au plan du coronène, sans prendre en compte la relaxation de la surface. Trois sites d'absorption, figure 3.1, ont été étudiés :

1. le site A, juste au dessus de l'atome de carbone
2. le site B, au dessus du milieu de la liaison entre les deux atomes de carbone
3. le site C, au dessus du centre de l'hexagone

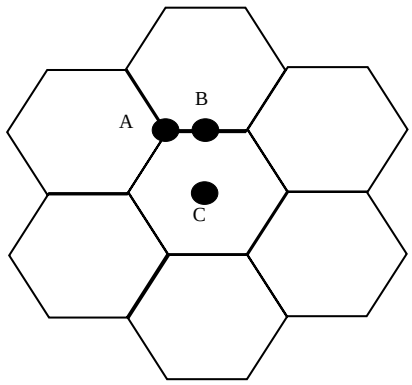

FIG. 3.1 – *Sites d'adsorption H-graphite*

Lorsque l'atome H est adsorbé sur l'un de ces sites, deux zones sont distinguables sur la courbe de potentiel d'interaction (figure 3.2) :

1. la première où la distance H-graphite est inférieure à 1.8Å où est observé un transfert de charge, la liaison H-graphite est donc de nature chimique, ce qui correspond à la chimisorption de l'atome d'hydrogène sur la surface.
2. la deuxième où la distance H-graphite est supérieure à 1.8Å où il n'y a pas de transfert de charge, ce qui correspond à la physisorption de l'atome d'hydrogène sur la surface.

Sur le site C, l'énergie potentielle, figure 3.2, est une fonction répulsive. Sur le site B, l'énergie potentielle, figure 3.2, possède un accotement sur un mur répulsif. Sur le site A, l'énergie potentielle, figure 3.2, présente une sorte de "position de chimisorption métastable" avec un puits localisé à la distance H-graphite de 1.25Å. Vu le comportement de l'énergie potentielle, le site A est le moins défavorable pour la chimisorption.

Sidis et al. [9] ont pris ensuite en compte la possibilité pour la surface de se reconstruire, en permettant à un ou à quelques atomes de carbone de sortir du plan du coronène. Le fait d'inclure la relaxation du substrat ne change pas le comportement de l'énergie potentielle pour les sites B et C. Par contre sur le site A, le fait d'autoriser un atome de carbone à sortir du plan du coronène suffit à mettre en évidence un puits de chimisorption de $0.44eV$ (figure 3.3), même

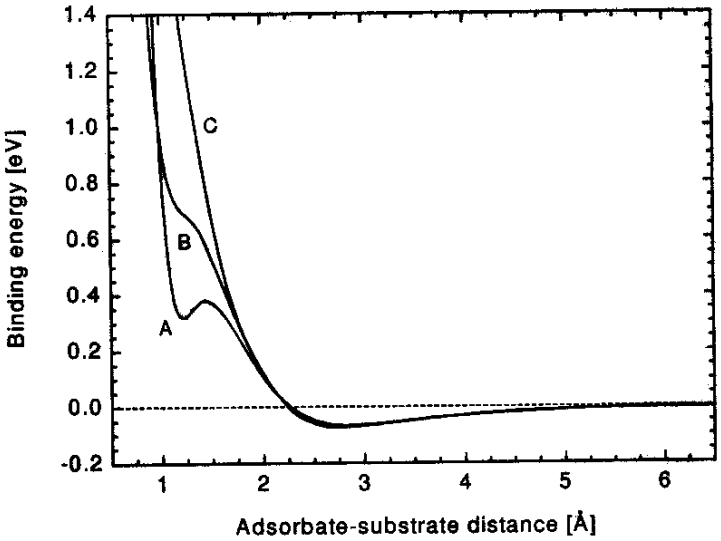

FIG. 3.2 – *Energie de liaison H-graphite en de la distance absorbat (H) et le substrat (surface de graphite) sur les différents sites de chimisorption A, B et C. La relaxation de la surface de graphite n'est pas prise en compte. Figure provenant de l'article de Sidis [8].*

si une barrière de $0,25eV$ apparaît simultanément (figure 3.3). Lorsque l'atome d'hydrogène se chimisorbe sur le carbone, ce dernier sort hors du plan du coronène (figure 3.5). Ceci est l'hybridation sp^3 de l'atome de carbone. Les résultats indiquent en supplément, que l'atome H chimisorbé ne peut pas migrer, aux faibles températures régnant dans un milieu interstellaire froid, parallèlement à la surface, c'est à dire qu'il ne peut pas se déplacer sur un autre site de chimisorption.

Les principales caractéristiques de la surface de potentiel Coronène-H que nous utilisons sont les suivantes :

1. L'atome H peut soit se chimisorber sur le site A (figure 3.1) soit se physisorber n'importe où sur la surface.

2. La configuration d'équilibre de la surface est obtenue quand l'atome se chimisorbe sur le carbone, sortant ce dernier hors du plan du coronène. La distance d'équilibre entre l'atome H et le coronène est de 1.5Å. La distance d'équilibre entre le plan du coronène et l'atome de carbone est de 0.34Å. Le puits de chimisorption est de $0.44eV$. Pour que l'atome H se chimisorbe sur la surface, il doit franchir une barrière de $0.25eV$.

3. Le puits de physisorption a pour caractéristique une distance d'équilibre coronène-H de 4.17Å, la profondeur du puits est de $8meV$.

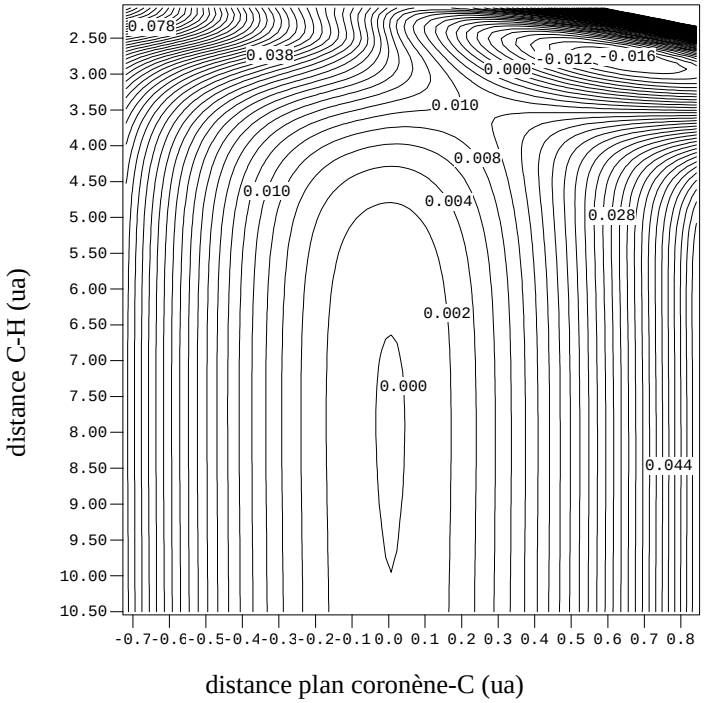

FIG. 3.3 – *Potentiel d'interaction en unité atomique en fonction de la distance plan du coronène-atome de carbone et de la distance carbone-hydrogène*

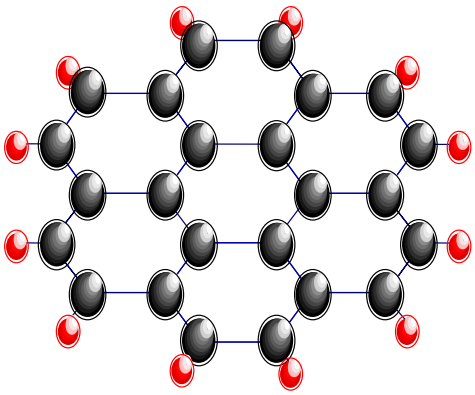

FIG. 3.4 – *Coronène, en noir les atomes de carbone , en rouge les atomes d'hydrogènes*

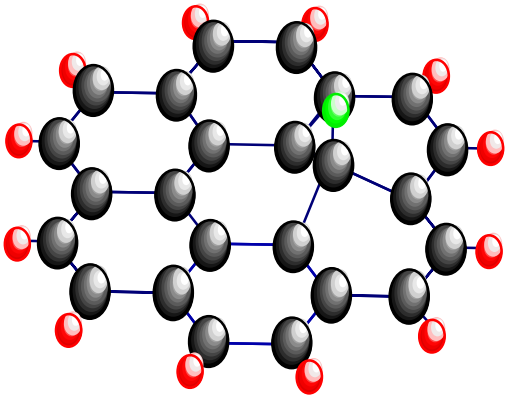

FIG. 3.5 – *Chimisorption de l'atome d'hydrogène (en vert) sur l'atome de carbone*

4. lorsque l'atome d'hydrogène se chimisorbe sur la surface, il ne peut migrer sur aucun autre site, aux faibles températures régnant dans un milieu interstellaire froid.

3.1.1.3 Interaction H-H-graphite

Les calculs de DFT ont été étendus au cas où les deux atomes d'hydrogène s'approchent le long d'un axe perpendiculaire à la surface de graphite au dessus du site A. Nous présenterons des figures de cette interaction dans les parties suivantes consacrées à la formation de la molécule H_2. Le potentiel est constitué de deux vallées : la vallée des réactifs, la vallée des produits. Dans la zone d'interaction, nous observons une forte décroissance du potentiel du côté de la vallée d'entrée. Une barrière d'environ $12meV$ a été observée dans la vallée d'entrée lorsque l'atome d'hydrogène H s'approche de celui initialement chimisorbé sur la surface. La valeur de cette barrière correspond à la précision des calculs de DFT. Il n'est pas certain qu'elle existe réellement. Vu les conditions extrêmes régnant dans le milieu interstellaire, cette barrière peut avoir des effets non négligeables lorsque l'on va étudier la dynamique.

3.1.2 Comparaison avec les autres travaux

Farebrother et al [3] ont modélisé une surface de potentiel de graphite (0001) où les deux atomes d'hydrogène se déplacent le long d'un axe perpendiculaire au plan du graphite. L'interaction entre les deux atomes d'hydrogènes et la surface est calculé par la méthode de DFT, la structure électronique est traitée par l'approximation du gradient généralisé (GGA), l'énergie d'échange et de corrélation est décrite par les fonctionnelles de Becke-Perdew (86) [17]. La surface de graphite est quant à elle calculée par des slabs périodiques. Ces slabs sont obtenus en considérant une super cellule composée de 3*3 cellules unitaires dans le plan (0001). La super cellule contient 18 atomes de carbone et 2 atomes d'hydrogène. Farebrother et al. [3] ont mené les calculs d'interaction sans prendre en compte la relaxation du substrat de graphite. Ils ont obtenu une surface ayant les caractéristiques suivantes : l'atome H se chimisorbe sur l'atome de carbone du site A, le puits de chimisorption est de $1.58eV$, le puits de la molécule H_2 est de $4.8eV$ et ils n'observent aucune barrière de réaction. Cette surface est donc assez différente de celle calculée dans notre groupe comme nous pouvons le voir dans les tableaux 3.1 et 3.2.

Sha et Jackson [4] ont employé une méthode identique à celle proposé par Farebrother [3] pour déterminer les interactions H-H-graphite en géométrie colinéaire, c'est à dire en calculant par la méthode du gradient généralisé GGA pour la DFT, l'interaction entre les atomes d'hydrogène et la surface, puis en utilisant des slabs périodiques pour modéliser le graphite (0001). Les effets non locaux d'échange et de corrélation sont considérés dans la méthode GGA par

l'utilisation des fonctionnelles PWG91. La méthode du gradient généralisé GGA est reconnue comme une méthode donnant une très bonne approximation des énergies de liaisons. Les fonctionnelles locales de densité de spin de Van Barth et Hedin [20] ont été utilisées pour calculer la polarisation du spin. La modélisation de la surface de graphite (0001) a été obtenue en utilisant une approche asymétrique de slab périodiques. Le substrat est constitué de 4 couches de carbone avec 2*2 cellules en surface qui contiennent chacune 8 atomes de carbone par couche. Les caractéristiques de leur surface sont les suivantes : l'état d'équilibre de la surface est obtenu lorsque l'atome est à 0.36Å hors du plan du graphite, le puits de chimisorption est de $0.67eV$, l'atome d'hydrogène chimisorbé a pour position d'équilibre 1.49Å par rapport au plan du graphite. A grande distance H-graphite, ils observent aussi un puits de $8meV$, qu'ils attribuent à la physisorption de l'atome H sur la surface. Lors du calcul de l'interaction H-H-graphite, Sha et al [4] ont obtenu, comme Sidis [9], une légère barrière lorsque l'atome H s'approche de l'atome d'hydrogène initialement chimisorbé.

Typiquement les surfaces calculées par Sha [4] et par Sidis [9] sont en accord (tableaux 3.1 et 3.2). Les légères différences observées sont essentiellement dues aux méthodes pour calculer la surface de graphite (0001). L'existence du puits de physisorption observé dans les deux groupes semble réaliste, par contre la véracité de la valeur de l'énergie de liaison de $8meV$ peut être mise en doute. En effet, expérimentalement, Ghio et al. [19] ont observé un puits de physisorption de $43.3 \pm 0.5meV$ sur une surface de graphite (0001). Ce désaccord provient sans doute du fait que les interactions de Van der Waals ne sont pas décrites correctement par la méthode DFT-GGA. Le désaccord entre la surface obtenue par Farebrother [3] et celles obtenues par Sha [4] et Sidis [9] semble être attribuée à la manière de la calculer (tableaux 3.1 et 3.2). En effet les méthodes de DFT diffèrent dans le choix de la fonctionnelle d'échange et de corrélation, ce qui peut expliquer certaines différences obtenues pour les énergies de liaison. Farebrother [3] n'a pas considéré la relaxation de la surface pour calculer les interactions, alors que les deux autres groupes l'ont prise en compte, ce qui a permis d'arriver à la conclusion que lorsque l'atome d'hydrogène se chimisorbe sur l'atome de carbone, ce dernier sort hors du plan de la surface, traduisant ainsi l'hybridation sp^3 de l'atome de carbone. Dans d'autres travaux, Jacobson et al. [10] ainsi que Ferro et al. [29] sont eux aussi arrivés à la conclusion de l'hybridation sp^3 de l'atome de carbone. Le choix de représenter la surface par une couche de graphite est validé par les autres travaux de Sha [4] qui démontre que le fait d'inclure une seconde couche de graphite n'engendre pas la reconstruction du substrat et n'a pas directement d'effet sur la liaison H-graphite.

Le but de notre étude est ainsi de considérer la chimisorption de l'atome H sur le carbone et d'étudier la réaction :

	Sidis [9]	Farebrother [3]	Sha [4]
Site préférentiel	Site A	Site A	Site A
Distance plan-C (Å)	0.34	pas de relaxation du carbone	0.36
Distance C-H (Å)	1.5	?	1.49
Energie chimisorption (eV)	0.44	1.58	0.67
Barrière de chimisorption (eV)	0.25	inexistante	0.25

TAB. 3.1 – *Tableau de comparaison pour la chimisorption d'un atome d'hydrogène sur une surface de graphite*

	Sidis [9]	Farebrother [3]	Sha [4]
Site préférentiel	indépendant du site	inexistant	indépendant du site
Distance C-H (Å)	4.17	inexistante	4
Energie physisorption (meV)	8	inexistante	8
Barrière de physisorption	inexistante	inexistante	inexistante

TAB. 3.2 – *Tableau de comparaison pour la physisorption d'un atome d'hydrogène sur une surface de graphite*

$$H + H + coronène \rightarrow coronène + H_2 \tag{3.2}$$

Lorsqu'un atome d'hydrogène se chimisorbe sur un atome de carbone, il ne peut migrer sur aucun autre site de chimisorption dans les conditions de faibles températures régnant dans un milieu interstellaire froid. La formation de la molécule H_2 ne peut avoir lieu qu'en approchant un autre atome d'hydrogène. Nous nous trouvons dans le cas d'un mécanisme Eley-Rideal.

Les résultats seront présentés en allant du plus simple au plus compliqué, c'est à dire, en étudiant tout d'abord la dynamique de la collision en gelant la position de l'atome de carbone à sa position d'équilibre, puis en prenant en compte le mouvement de ce dernier.

3.2 Approximation soudaine

L'approximation soudaine suppose que l'on gèle la position de l'atome de carbone à sa position d'équilibre $z_c = 0.34$Å hors du plan du coronène. Il reste alors deux degrés de liberté au système : la distance entre l'atome de carbone et l'atome d'hydrogène H chimisorbé que nous dénommerons par la suite distance Coronène-H et la distance entre les deux atomes d'hydrogènes H-H' (figure 3.6). L'approximation soudaine est justifiée lorsque l'on considère que la période de vibration du carbone est grande par rapport au temps de collision, c'est à dire que le

mouvement de l'atome de carbone est lent par rapport au mouvement des atomes d'hydrogène. L'atome de carbone est beaucoup plus lourd que les atomes d'hydrogène, nous supposons donc que le mouvement de l'atome de carbone est plus lent que ceux des atomes d'hydrogène. Ce système est étudié par les techniques de paquet d'ondes, la propagation en temps est réalisée par la méthode de Lanćzos, l'analyse en flux est effectuée dans les zones asymptotiques du potentiel.

3.2.1 Hamiltonien

Pour étudier la collision colinéaire réactive $H+H+graphite \rightarrow graphite+H_2$ il est naturel d'utiliser les coordonnées de Jacobi (R, r) pour décrire le système(figure 3.6). L'expression du hamiltonien H est la suivante :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(R, r) \tag{3.3}$$

où m est la masse d'un atome d'hydrogène, r et R sont respectivement les distances entre l'atome de carbone et l'hydrogène H chimisorbé puis l'atome de carbone et l'atome d'hydrogène H'. $V(R, r)$ est le potentiel d'interaction représenté sur la figure 3.7. L'élément de volume associé à la fonction d'onde $\varphi(R, r)$ qui est régit par ce hamiltonien 3.3 est $dRdr$.

Le potentiel d'interaction possède deux vallées : la vallée dans la direction R (distance Coronène-H') est la vallée des réactifs, celle dans la direction r (distance Coronène-H) est la vallée des produits.

Pour réaliser les calculs de dynamique très froids $(\ 10K)$, il faut préparer un paquet d'ondes initial très étalé dans la vallée d'entrée. Il faudra donc utiliser une grille d'autant plus grande que le paquet d'ondes initial sera froid, ceci va accroître le temps de calcul. Il serait intéressant d'optimiser la grille sur laquelle a lieu la propagation pour gagner du temps de calculs. Pour cela nous introduisons une grille en forme de L

3.2.1.1 Grille en forme de L

Lors de collision réactive, le système n'explore que les vallées de potentiel, à l'exclusion des zones classiquement interdites comme le plateau de dissociation. Une façon de réduire la grille est d'utiliser une grille en forme de L. Cette technique a été introduite par McCullough et Wyatt [11] pour étudier la dynamique de la réaction colinéaire $H + H_2$. Mowrey [12] a développé cette technique de grille en L en la couplant avec la méthode de Fourier pour l'évaluation de l'opérateur d'énergie cinétique afin de la rendre plus efficace. Le fait de restreindre la grille

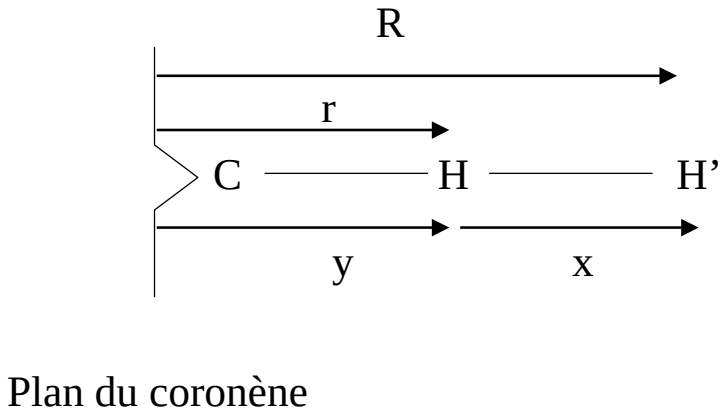

FIG. 3.6 – *Définition des systèmes de coordonnées*

aux vallées de potentiel est compliqué en coordonnées de Jacobi car ces vallées ne sont pas perpendiculaires dans cette représentation (figure 3.7). Nous utilisons donc un autre système de coordonnée ; celui de valence (figure 3.6) défini par

$$x = H - H' \quad et \quad y = C - H$$

Les vallées de potentiel, représentées sur la figure 3.8, sont ainsi perpendiculaires l'une par rapport à l'autre formant un L. Cela permet d'exclure du calcul le plateau (correspondant à la zone hachurée de la figure 3.8).

De plus la grille en L est d'autant plus avantageuse que nous désirons réaliser des calculs de paquet d'ondes à très basse énergie de collision, le paquet d'ondes sera d'autant plus étalé dans la vallée des réactifs que l'énergie visée sera faible. Il ne sera pas nécessaire de considérer la partie de la grille définissant la zone du plateau, qui serait d'autant plus importante que la vallée des réactifs sera longue. Du temps de calcul est donc gagné par rapport à l'emploi d'une grille rectangulaire.

3.2.1.2 Expression du hamiltonien sur la grille en L

Le fait d'introduire un changement de coordonnées pour décrire le système va modifier l'expression du hamiltonien 3.3. Les relations entre les coordonnées de Jacobi et de valence sont (figure 3.6) :

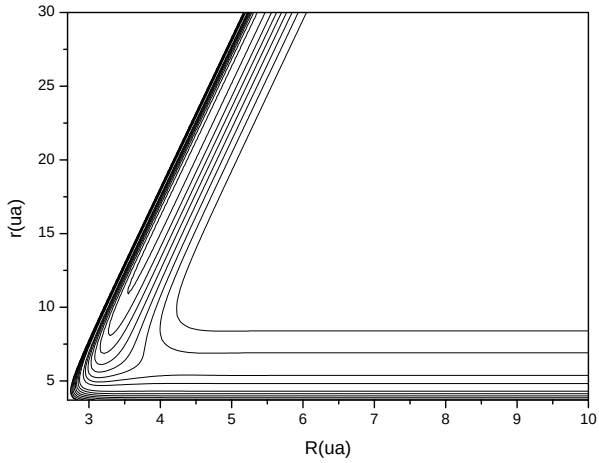

FIG. 3.7 – *Potentiel d'interaction représenté dans les coordonnées de Jacobi. Les équipotentielles sont distantes de 0.54eV*

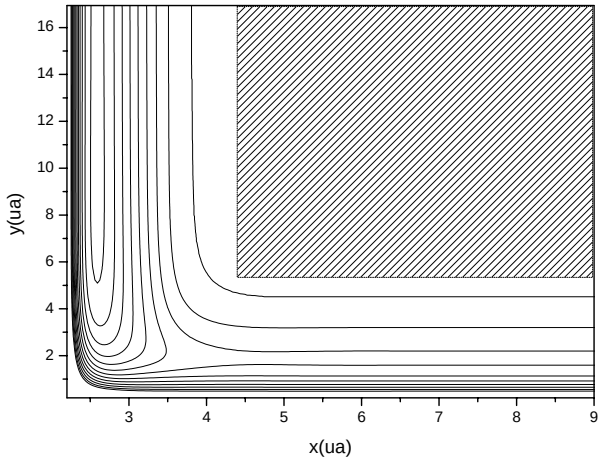

FIG. 3.8 – *Potentiel d'interaction exprimée dans les coordonnées de valence. Les équipotentielles sont distantes de 0.54eV*

$$\begin{cases} x = R - r \\ y = r \end{cases} \quad d'où \quad \begin{cases} R = x + y \\ r = y \end{cases} \tag{3.4}$$

Les expressions des dérivées secondes sont :

$$\frac{\partial^2}{\partial R^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} - 2\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \tag{3.5}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{3.6}$$

Le hamiltonien dans le système de coordonnée de valence est de la forme :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(2\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} - 2\frac{\partial^2}{\partial x \partial y}\right) + V(x,y) \tag{3.7}$$

où $V(x,y)$ est le potentiel d'interaction exprimé en coordonnées de valence (figure 3.8). La fonction d'onde $\Psi(x,y)$ qui est régie par ce hamiltonien vérifie :

$$|\Psi(x,y)|^2 \, dxdy = |\varphi(R,r)|^2 \, dRdr \tag{3.8}$$

car les éléments de volume $dxdy$ et $drdR$ sont égaux. On a donc

$$\Psi(x,y) \quad = \quad \varphi(R,r) \tag{3.9}$$

et $\Psi(x,y)$ est associée à l'élément de volume $dxdy$.

L'expression du hamiltonien en fonction de l'opérateur d'impulsion est de la forme :

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(2\hat{P}_x^2 + \hat{P}_y^2 - 2\hat{P}_x\hat{P}_y\right) + V(x,y) \tag{3.10}$$

L'expression de l'opérateur d'impulsion est :

$$\hat{P}_q = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q} \quad avec \quad q = x, y \tag{3.11}$$

Numériquement, l'évaluation du terme couplé du hamiltonien pose des problèmes. En effet, la représentation de $\hat{P}_x\hat{P}_y$ sur une grille en L n'est pas hermitique (annexe A) alors que celle de l'opérateur $\hat{P}_x\hat{P}_y + \hat{P}_y\hat{P}_x$ l'est. Numériquement, nous avons donc évalué le terme couplé de la façon suivante :

$$2\hat{P}_x\hat{P}_y = \hat{P}_x\hat{P}_y + \hat{P}_y\hat{P}_x \tag{3.12}$$

par transformées de Fourier successives. L'opérateur d'impulsion 3.11 qui dépend de la dérivée première est évalué par transformée de Fourier de la façon suivante :

$$\frac{\partial}{\partial q}\Psi(q) \quad = \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} k_q\widetilde{\Psi}(k_q)\exp(ik_q q)dk_q \tag{3.13}$$

$$\widetilde{\Psi}(k_q) \quad = \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(q)\exp(-ik_q q)dq \tag{3.14}$$

Numériquement, la grille en forme de L est composée de deux grilles rectangulaire formant les barres du L (figure 3.9). Une barre du L possède $n_x * m_y$ points, l'autre $n_y * m_x$ points. Pour évaluer l'opérateur d'impulsion dans la direction x, on effectue (figure 3.9) :

1. m_y transformées de fourier (TF) de n_x points ainsi que les TF inverses pour revenir dans l'espace des coordonnées
2. $n_y - m_y$ transformées de fourier de m_x points ainsi que les TF inverses

Dans la direction y, on effectue (figure 3.9) :

1. m_x transformées de fourier (TF) de n_y points ainsi que les TF inverses

2. $n_x - m_x$ transformées de fourier (TF) de m_y points ainsi que les TF inverses

Donc sur chacun des 2 rectangles composant la grille en L, un opérateur d'impulsion est évalué par 2 transformées de Fourier : une directe (équation 3.14) et une inverse (équation 3.13). Or il faut à partir de la fonction Ψ évaluer $\hat{P}_x\Psi$, $\hat{P}_y\Psi$ puis $\hat{P}_x(2\hat{P}_x\Psi - \hat{P}_y\Psi)$ et $\hat{P}_y(2\hat{P}_y\Psi - \hat{P}_x\Psi)$. Pour évaluer le hamiltonien, il faut 4 applications de l'opérateur d'impulsion ou 8 transformées de Fourier.

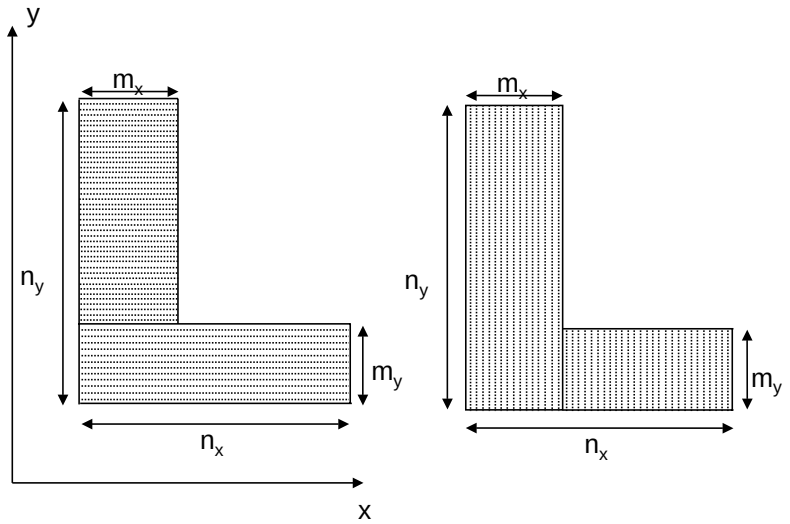

FIG. 3.9 – *Grille en forme de L. A gauche, transformée de Fourier dans la direction x. A droite, transformée de Fourier dans la direction y.*

3.2.2 Technique

3.2.2.1 Paquet d'ondes initial

A la date $t = 0$, le paquet d'ondes initial est choisi comme étant le produit d'une onde plane suivant R d'impulsion moyenne k_0 par la fonction vibrationnelle du système Coronène-H suivant r :

$$\Psi(R, r, t = 0) = F(R)\chi_0(r) \tag{3.15}$$

R et r sont les coordonnées de Jacobi reliées au système de coordonnées de valence par les relations 3.4. Dans l'équation 3.15, $\chi_0(r)$ est la fonction vibrationnelle $v = 0$ de la molécule Coronène-H, $F(R)$ est un paquet d'ondes gaussien :

$$F(R) = \left(\frac{2}{\pi a^2}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{(R-R_0)^2}{a^2}\right) \exp\left(-ik_0 R\right) \tag{3.16}$$

où R_0 est la position initiale du centre du paquet d'ondes. La fenêtre en énergie décrite par le paquet d'ondes gaussien est donnée par les valeurs de a et de k_0 choisies initialement. Le paquet d'ondes initial (figure 3.14) se trouve dans la zone asymptotique du potentiel où ce dernier est indépendant de R.

3.2.2.2 Choix des grilles, du paquet initial, de l'absorption

La périodicité de la fonction d'onde impose que lorsque le paquet d'ondes va atteindre les bords de la grille, il va se retrouver sur le côté opposé de la grille, ce qui perturbera le problème. Nous sommes donc obligés d'introduire, en chaque bord de la grille, un potentiel absorbant. Les difficultés dans le traitement de l'absorption exposées dans la partie 2.5 empêchent d'effectuer un seul calcul de paquet d'ondes pour couvrir la gamme d'énergie. En effet, si un seul calcul de paquet d'ondes était réalisé, il faudrait une zone d'absorption très grande pour absorber toutes les composantes en énergie présentes dans le paquet d'ondes, ce qui augmenterait considérablement le nombre de points de grille donc le temps de calcul. De plus, si un seul calcul de paquet d'ondes était réalisé, il faudrait augmenter le temps de propagation pour être sûr d'avoir propagé les composantes les plus faibles en énergie du paquet d'ondes. Pour réaliser les calculs de paquets d'ondes compris dans la gamme d'énergie allant de $0.3meV$ à $0.5eV$, nous avons réalisé les calculs avec 6 paquets d'ondes centrés autour de 0.0019, 0.01, 0.05, 0.1, 0.25 et $0.4eV$.

Pour déterminer les caractéristique des zones d'absorption $(\Delta x, \beta_x, \Delta y, \beta_y)$ de l'équation 2.114 de la section 2.5 du chapitre précédent, nous avons effectué des tests en propageant des paquets d'ondes gaussiens à une dimension. Nous avons trouvé par exemple en prenant $a = 2$ $(E = 0.1 \pm 0.013eV)$, que le paquet gaussien est absorbé avec une norme résiduelle de 10^{-6} au bout de $4000fs$ avec une zone d'absorption de 5.2Å. La valeur maximale du potentiel absorbant est de $0.2eV$. En prenant $a = 0.5$ $(E = 0.1 \pm 0.054eV)$ le paquet gaussien est absorbé avec une norme résiduelle de 10^{-5} au bout de $40000fs$ avec une zone d'absorption de 10Å. La valeur maximale du potentiel absorbant est de $0.16eV$. Nous vérifions bien que plus le spectre en énergie est étalé, plus il faut étendre la zone d'absorption et augmenter le temps de propagation. Il n'est donc pas avantageux de réaliser un seul calcul de paquet d'ondes pour couvrir la gamme d'énergie désirée.

Dans le tableau 3.3, nous présentons pour chaque énergie de collision, l'extension a du paquet d'ondes initial (équation 3.16), ainsi que sa position initiale R_0 (équation 3.16), la taille de la grille en L utilisée (figure 3.11), la zone d'absorption Δx (voir la partie 2.5 pour la définition

E_{coll}	1.9 meV	0.01 eV	0.05 eV	0.1 eV	0.25 eV	0.4 eV
a	12	5	5	2	3	4
R_0 (a_0)	43	23	18	15	19	14
$n_x * m_y$	1024*32	512*64	512*64	512*64	512*64	512*128
$n_y * m_x$	256*32	256*32	256*32	256*64	256*32	512*128
x_{min} (a_0)	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
x_{max} (a_0)	128	55	45	33	48	41
Δx (a_0)	30	15	10	10	18	10
β_x(ua)	$0.4.10^{-6}$	$0.32.10^{-5}$	$0.5.10^{-4}$	$0.11.10^{-4}$	$0.19.10^{-5}$	$0.4.10^{-3}$
Δy (a_0)	16	16	16	16	16	16
β_y(ua)	$0.4.10^{-4}$	$0.4.10^{-4}$	$0.4.10^{-4}$	$0.4.10^{-4}$	$0.4.10^{-4}$	$0.4.10^{-4}$
temps propagation (ps)	11	4.3	1.4	2.1	3.6	1.3

TAB. 3.3 – *Caractéristiques des calculs de paquets d'onde lors de l'approximation adiabatique*

analytique du potentiel absorbant) ainsi que les temps nécessaires à la propagation. Pour pouvoir atteindre les faibles énergies de collision, nous avons réalisé un calcul de paquet d'ondes centré autour de $1.9meV$ très localisé en énergie. Pour pouvoir atteindre de telles énergies, la largeur du paquet d'ondes initiale est grande $a = 12$. Ce paquet d'ondes est très étalé dans l'espace des coordonnées. La grille maximum utilisée dans la direction x s'étend jusqu'à $128a_0$. Dans la voie des produits (direction y, figure 3.11), la grille varie de $1.35a_0$ à $27a_0$. Cette grille est indépendante du paquet d'ondes initial puisque les états dans lesquels la molécule H_2 est formée ainsi que son énergie cinétique sont quasiment indépendants de l'énergie de collision qui est toujours inférieure à l'exothermicité de la réaction.

La grille et la zone d'absorption dans la vallée des produits (direction y) sont choisies respectivement de façon à représenter correctement tout les états vibrationnels de la molécule qui peuvent être formés et pour absorber toutes les composantes en énergies de H_2 .

Sur la figure 3.10 sont représentés les spectres en énergies des différents paquets d'ondes utilisés pour couvrir la gamme d'énergie de $0.3meV$ à $0.5eV$. Pour atteindre les faibles énergies nous avons réalisé des paquets de plus en plus localisé en énergie autour de l'énergie de collision.

Afin de comparer le temps de calcul entre une grille rectangulaire et une grille en forme de L, nous avons propagé la fonction d'onde pendant $57fs$ pour une énergie de collision de $0.1eV$ sur chaque grille. Dans le tableau 3.4 sont reportés ces temps de calcul. Le gain en temps de calcul devient intéressant dès que l'on diminue d'un facteur 4 les m_x et m_y de la grille en L. Le faible gain en temps de calcul entre une grille en L de $(256 * 128) + (256 * 128)$ points et la grille rectangulaire de $256 * 256$ est dû au fait que dans les deux cas il y a le même nombre total

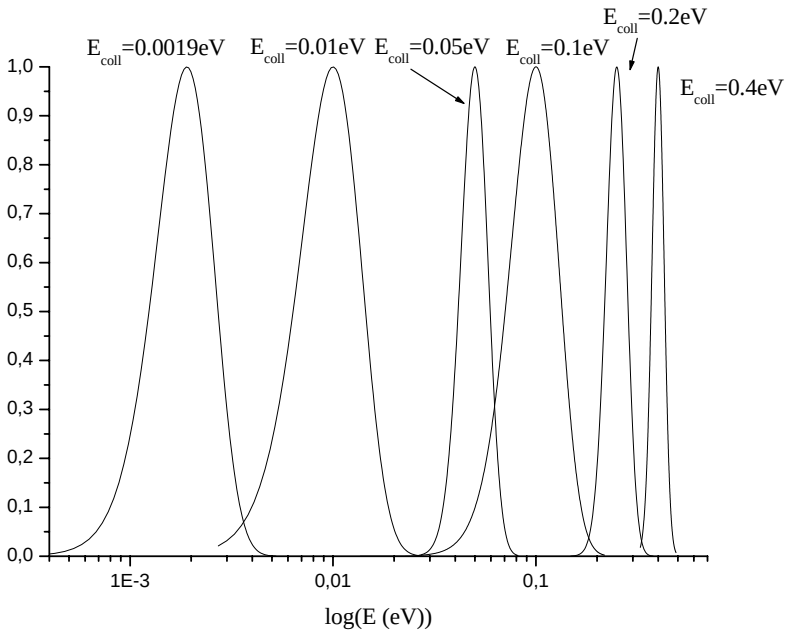

FIG. 3.10 – *Spectres en énergie des 6 calculs de paquet d'onde*

	temps de calcul (minutes)
Grille rectangulaire $n_x * n_y = 256 * 256$	34.5
Grille en L $(n_x * m_y) + (n_y * m_x) = (256 * 128) + (256 * 128)$	33
Grille en L $(n_x * m_y) + (n_y * m_x) = (256 * 64) + (256 * 64)$	23.3

TAB. 3.4 – *Comparaison des temps de calcul entre une grille en L et une grille rectangulaire sur un temps de propagation de* $57fs$.

de points de grille (65536). Avec ce calcul de grille en L, nous avons réduit la taille de la grille de propagation.

3.2.2.3 Analyse en flux

Dans la méthode d'analyse en flux, décrite dans le chapitre précédent, les formules sont établies dans les coordonnées de Jacobi. Or nous traitons la dynamique du système dans le système de coordonnées de valence. Les coordonnées de Jacobi (R, r) dans la voie d'entrée sont reliées aux coordonnées de valence par les relations :

$$\begin{cases} r = y \\ R = x + y \end{cases} \tag{3.17}$$

La ligne d'analyse dans la voie des réactifs a pour équation :

$$x = R_e^* - y \tag{3.18}$$

où R_e^* est en coordonnées de Jacobi la distance à laquelle l'analyse est effectuée. La ligne d'analyse est une droite (figure 3.11). Un nouveau système de coordonnées (R', r') de Jacobi (figure 3.6) est défini dans la vallée de sortie et est relié aux coordonnées de valence par les relations :

$$\begin{cases} r' = x \\ R' = y + \frac{x}{2} \end{cases} \tag{3.19}$$

La ligne d'analyse dans la voie des produits est une droite d'équation :

$$y = R_s^* - \frac{x}{2} \tag{3.20}$$

où R_s^* est la distance à laquelle débute l'analyse (figure 3.11). L'analyse en flux est effectuée juste avant l'absorption du paquet d'ondes par un potentiel optique. Typiquement, dans la vallée d'entrée l'absorption débute quand $x = R_e^*$, dans la vallée de sortie elle démarre quand $y = R_s^*$ (figure 3.11).

Le paquet d'ondes est analysé à chaque pas en temps dans les régions asymptotiques du potentiel au niveau des lignes d'analyse ayant des droites d'équations définies précédemment. Pour obtenir la valeur de la fonction d'onde sur une ligne d'analyse, nous effectuons une interpolation par transformée de Fourier (TF). En effet la TF inverse en un point de coordonnée x quelconque d'une fonction $f(x)$ a pour expression :

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \widetilde{f}(k_x) \exp(ik_x x) dk_x \tag{3.21}$$

au point $x + \delta$, l'expression devient :

$$f(x+\delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \widetilde{f}(k_x) \exp(ik_x \delta) \exp(ik_x x) dk_x \tag{3.22}$$

Donc pour connaître la valeur de la fonction au point $x + \delta$, il suffit d'effectuer la TF de la fonction au point x et de la multiplier par $\exp(ik_x\delta)$ et d'effectuer la TF inverse 3.22 de ce produit. Dans notre cas, la fonction dépend de deux coordonnées x et y. Dans la voie de sortie, la ligne d'analyse a pour équation la formule 3.20, donc pour chaque valeur de x nous effectuons l'interpolation dans la coordonnée y (figure 3.12) où δ vaut $y'_i - y_i$ avec $y'_i = R_s^* - \frac{x_j}{2}$, i variant de 1 à n_y (figure 3.11) et j variant de 1 à m_x (figure 3.11). Dans la voie d'entrée, la ligne d'analyse

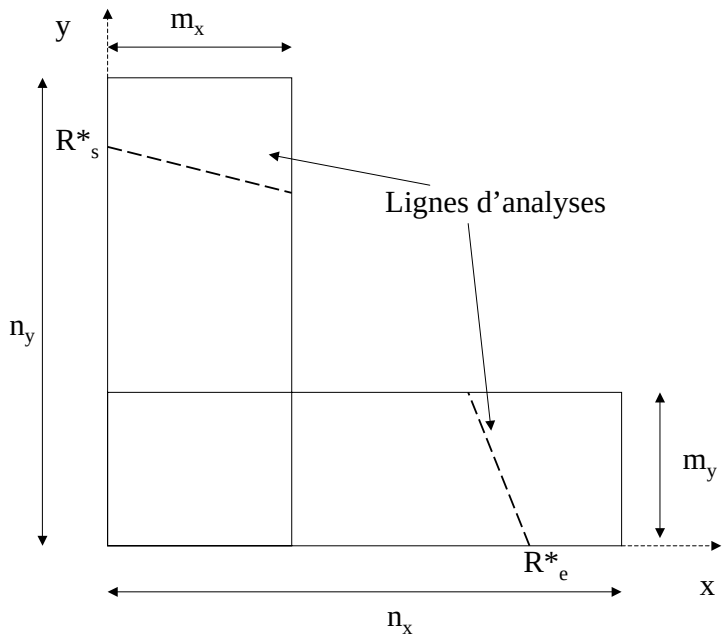

FIG. 3.11 – *Grille en forme de L*

a pour équation la formule 3.18, pour chaque valeur de y nous effectuons l'interpolation dans la coordonnée x (de la façon identique à ce qui est décrit sur la figure 3.12, sauf qu'il y a inversion des coordonnées x et y) où δ vaut $x'_i - x_i$ avec $x'_i = R^*_e - y_j$, i variant de 1 à m_x (figure 3.11) et j variant de 1 à n_y (figure 3.11).

Cette méthode d'interpolation sur la ligne d'analyse ne coûte pas chère en temps de calcul par rapport à la propagation en temps qui comprend l'évaluation du hamiltonien par transformées de Fourier. En effet, pour l'interpolation deux transformées de Fourier dans une seule direction sont nécessaires au lieu de 8 pour l'évaluation du hamiltonien. De plus cette analyse est effectuée une seule fois à chaque pas en temps alors que dans l'algorithme de Lanczos le nombre de récursions où le hamiltonien est calculé, dépend du nombre de vecteur de Lanczos utilisé. Typiquement, nous utilisons 4 à 5 vecteurs de Lanczos. Enfin il n'est pas nécessaire d'effectuer l'analyse à chaque pas en temps.

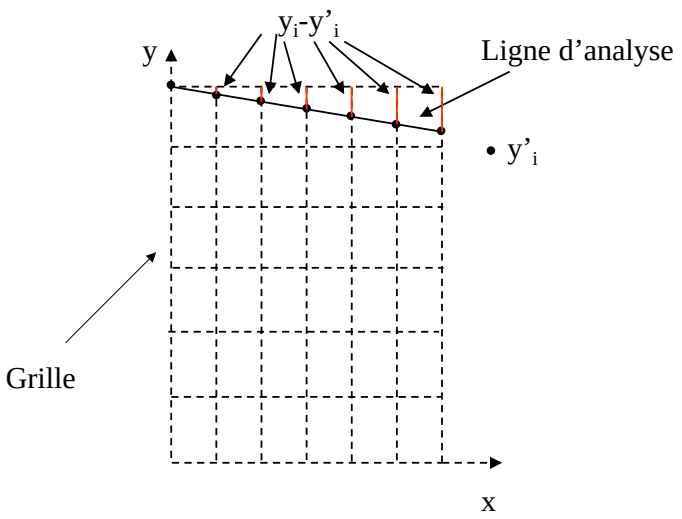

FIG. 3.12 – *Grille pour interpolation. En pointillé définition de la grille, les points représentent les intersections entre la grille et la ligne d'analyse. L'interpolation est en y pour chaque valeur de x. En rouge* $\delta = y'_i - y_i$

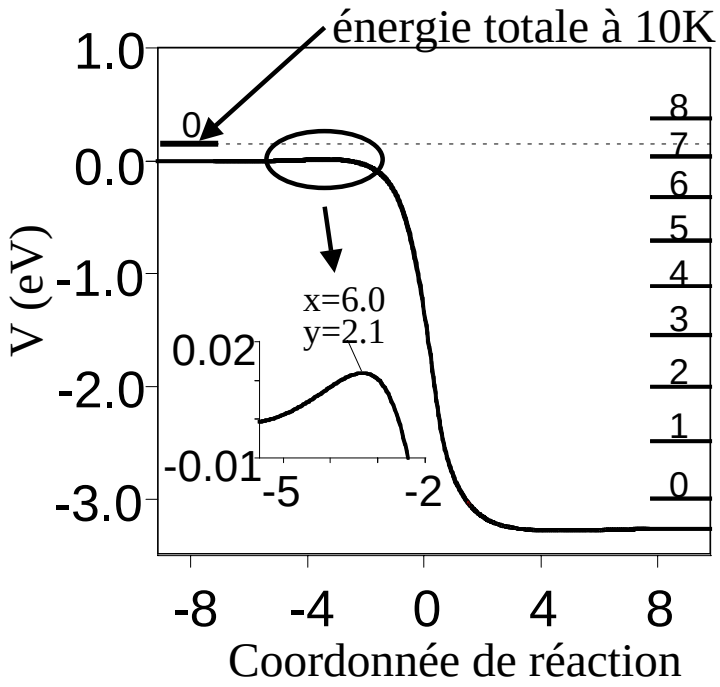

FIG. 3.13 – *Chemin de réaction en fonction de la coordonnée de réaction*

3.2.3 Chemin de réaction

Afin de se faire une idée sur l'énergie disponible dans le système, nous pouvons calculer le chemin de réaction (figure 3.13) en fonction de la coordonnée de réaction s qui est définie [7, 6] par la relation :

$$(ds)^2 = (dR_{ms})^2 + (dr_{ms})^2 \tag{3.23}$$

où R_{ms} et r_{ms} sont les coordonnées de Jacobi pondérées en masse. La distance $s = 0$ correspond aux distances $C - H$ et $H - H'$ égales. Le chemin de réaction correspond au chemin d'énergie minimum sans prendre en compte l'énergie du point zéro. Nous observons dans la voie d'entrée une barrière de $12meV$, pour $x = 6a_0$ et $y = 2.1a_0$, qui risque de jouer un rôle non négligeable, puisque dans notre étude nous réalisons des calculs de paquets d'ondes ayant une énergie nettement inférieure $(0.3meV)$ à la valeur de cette barrière. Nous verrons en détail l'effet de cette barrière par la suite. A gauche sur la figure 3.13, est reporté le premier état vibrationnel du système Coronène-H. Sur la figure 3.13, nous avons reporté dans la voie de sortie les 9 états vibrationnels de la molécule H_2 que l'on va pouvoir exciter. En effet, en partant à

une énergie de $10K$, nous remarquons que nous allons pouvoir exciter jusqu'à l'état $v = 7$ de la molécule H_2. Toutefois, nous ne pouvons pas savoir si la vibration de H_2 va être faiblement excitée ou si au contraire les plus hauts états vibrationnel seront peuplés car une partie de l'énergie se trouvera dans la translation de H_2-coronène.

3.2.4 Résultats

Dans ce paragraphe, nous présenterons les résultats obtenus pour l'étude de la dynamique de la formation de la molécule H_2 sur une surface de coronène lors de l'approximation soudaine.

3.2.4.1 Evolution du paquet d'ondes

Tout d'abord, pour se donner une image de la représentation des paquets d'ondes, nous avons représenté sur les figures suivantes l'évolution en temps du paquet d'ondes centré autour d'une énergie de collision de $0.01eV$ (tableau 3.3) A la date $t = 0$, figure 3.14, le paquet d'ondes initial (équation 3.15) représentant le système Cor-H isolé se trouve dans la zone de potentiel où la distance H-H' est suffisamment importante pour que l'interaction entre les deux atomes d'hydrogène soit négligeable. A la date $t = 10000ua$, figure 3.15, le paquet d'ondes n'a pas atteint la zone d'interaction. Nous observons l'effet de la propagation sur un paquet d'ondes gaussien : son étalement dans la direction H-H'. A la date $t = 15000ua$, figure 3.16, le système atteint la zone d'interaction, nous observons le début de la réaction. A la date $t = 17000ua$, figure 3.17, tout le paquet d'ondes n'a pas encore réagi. L'excitation vibrationnelle de la molécule H_2 est visible, elle se traduit par des oscillations sur le paquet d'ondes dans la vallée des produits. De la date $t = 20000ua$ à la date $t = 30000ua$ (figure 3.18, 3.19, 3.20,3.21), la réaction continue, la partie réactive s'échappe, la molécule H_2 est formée. Au fur et à mesure de la réaction, le paquet d'ondes se scinde en deux parties. A la date $t = 35000ua$, figure 3.22, la réaction semble se terminer, la partie non réactive se redirige dans la vallée des réactifs, la partie du paquet d'ondes se trouvant dans la zone d'interaction, où les oscillations traduisent l'excitation vibrationnelle de H_2, va s'échapper par la vallée des produits. Aux dates $t = 40000ua$, figure 3.23, et $t = 50000ua$, figure 3.24, la réaction est totalement terminée, tout ce qui devait réagir a réagi, il ne reste que le paquet d'ondes représentant la partie non réactive, qui est dans un état $v = 0$ de Coronène-H.

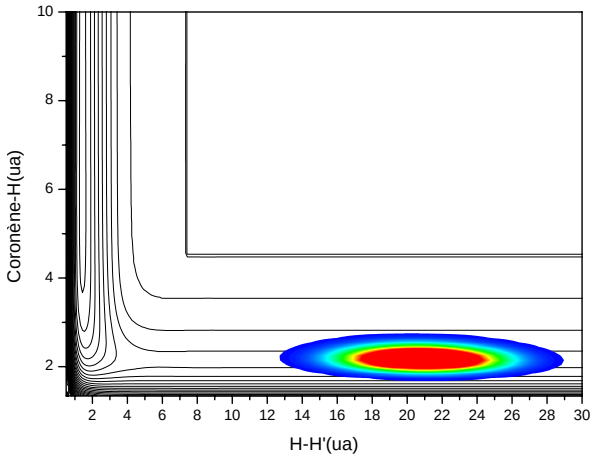

FIG. 3.14 – *t=0*

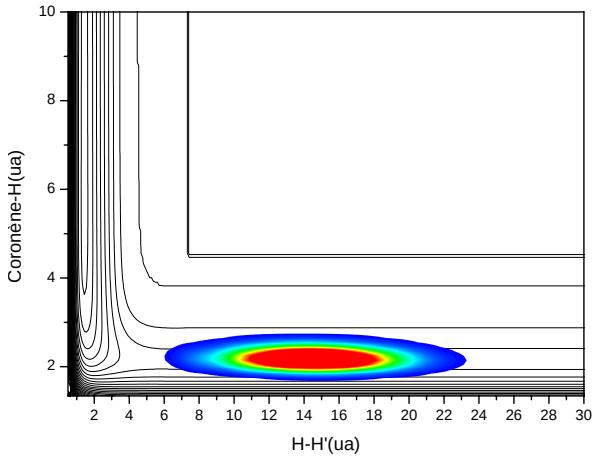

FIG. 3.15 – *t=10000 ua*

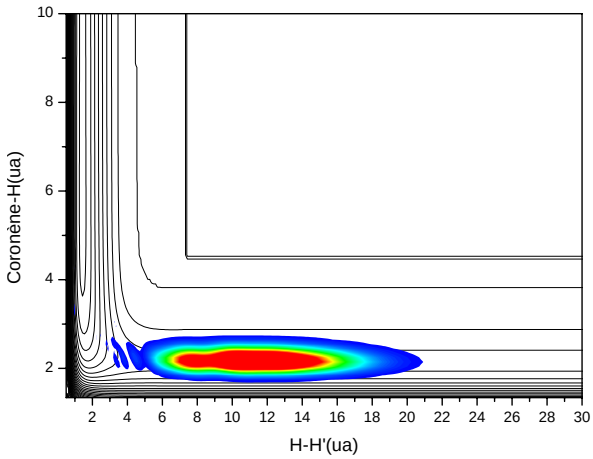

FIG. 3.16 – *t=15000 ua*

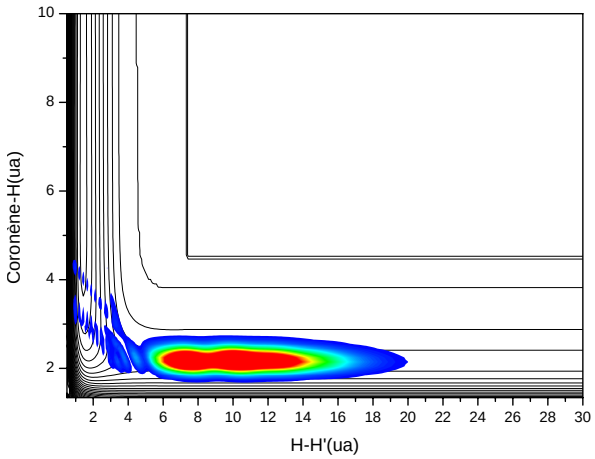

FIG. 3.17 – *t=17000ua*

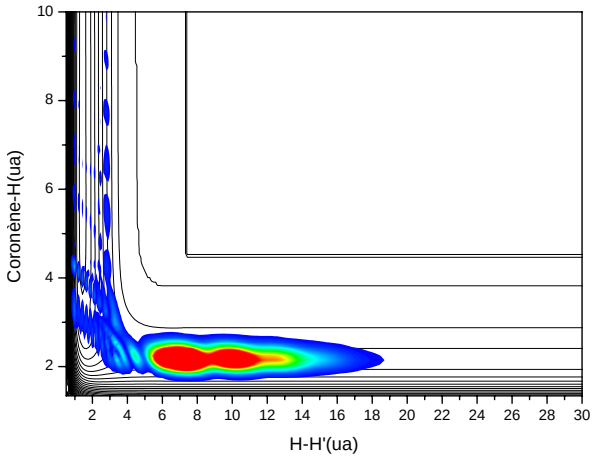

FIG. 3.18 – *t=20000 ua*

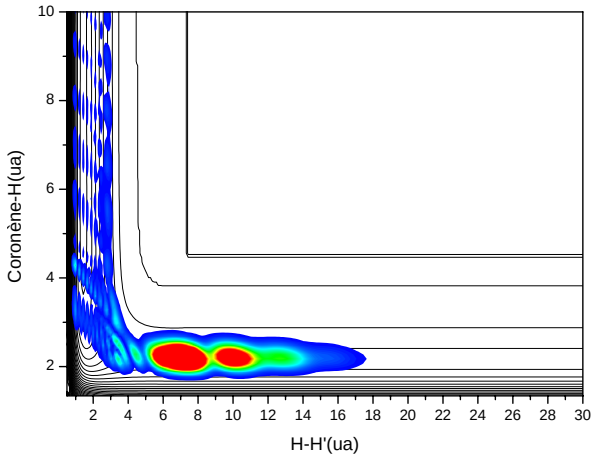

FIG. 3.19 – *t=22000ua*

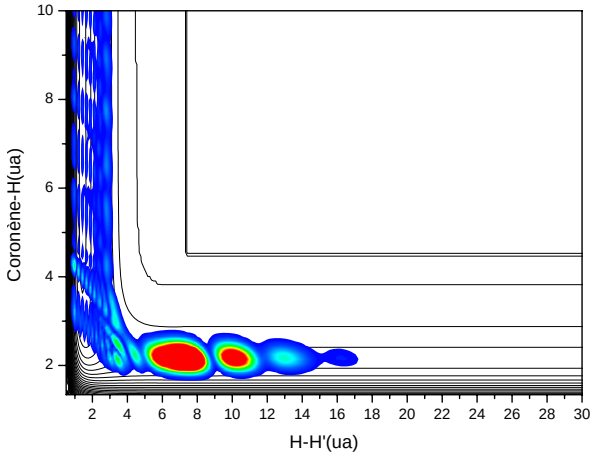

FIG. 3.20 – *t=25000 ua*

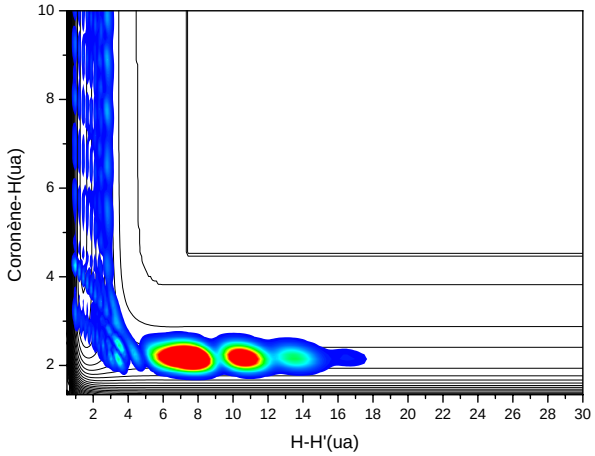

FIG. 3.21 – *t=30000ua*

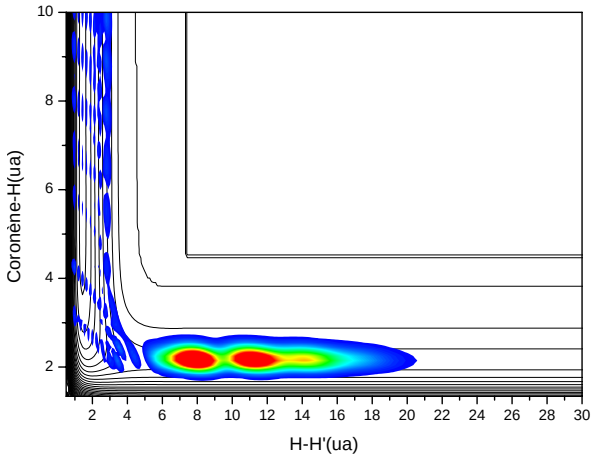

FIG. 3.22 – *t=35000 ua*

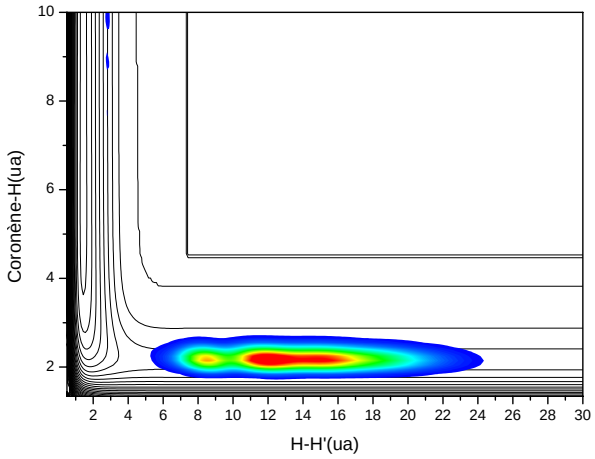

FIG. 3.23 – *t=40000ua*

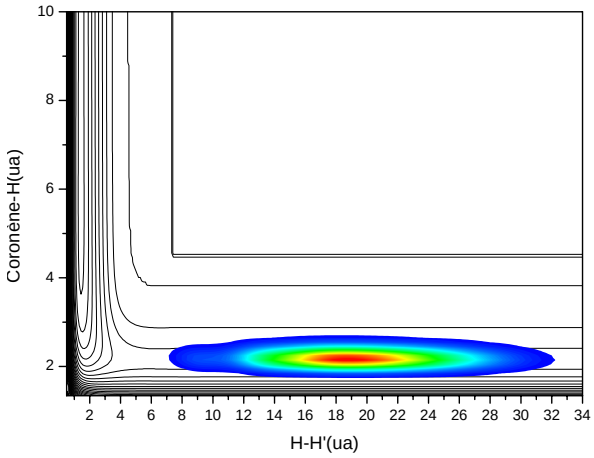

FIG. 3.24 – *t=50000 ua*

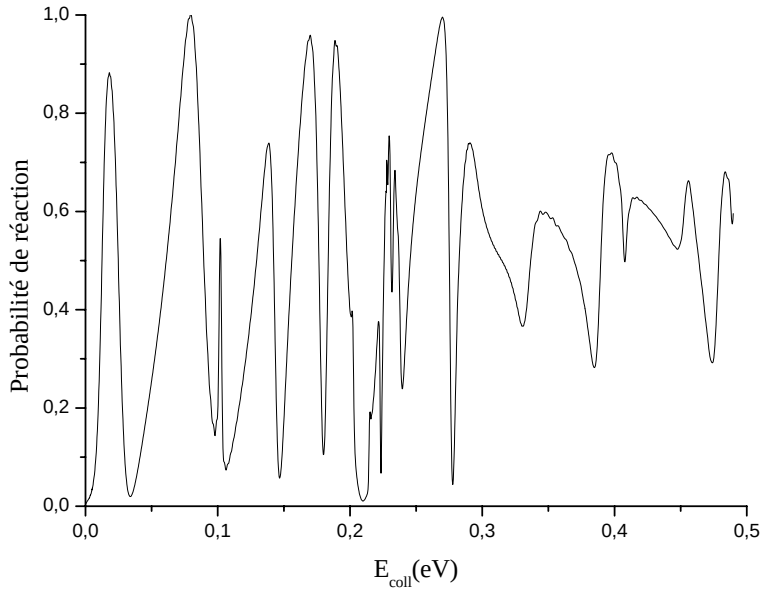

FIG. 3.25 – *Probabilité totale de formation de H_2 en fonction de l'énergie de collision.*

3.2.4.2 Probabilité de réaction

La méthode d'analyse en flux permet d'obtenir en fin de réaction la probabilité de formation de la molécule H_2 et la probabilité de survie de Coronène-H. Sur la figure 3.25 est représentée la probabilité totale de formation de la molécule H_2 en fonction de l'énergie de collision.

Cette probabilité est importante surtout aux hautes énergies de collision. La probabilité est faible aux températures inférieures à $100K$ (14%) et elle atteint un maximum à $210K$ (88%) (figure 3.26).

Nous observons une probabilité de réaction très structurées qui se traduit par de fortes oscillations. Ces oscillations sont dues à des résonances où l'énergie de translation du système est temporairement transférée aux autres degrés de liberté et le système est temporairement piégé dans la zone d'interaction. Nous avons identifié deux types de résonances :

1. le premier type de résonances correspond à des ouvertures de canaux dans les voies réactives et non réactives. A une énergie de collision de $0.23eV$, la résonance correspond à l'ouverture du canal $v = 8$ de la molécule H_2. Une autre résonance a été identifiée en regardant la probabilité de la partie non réactive (figure 3.27). A une énergie de collision de $0.28eV$, la résonance correspond à l'ouverture du canal $v = 1$ du système Coronène-H non réactif. En effet, le système non réactif possède assez d'énergie pour pouvoir être excité vibrationnellement.

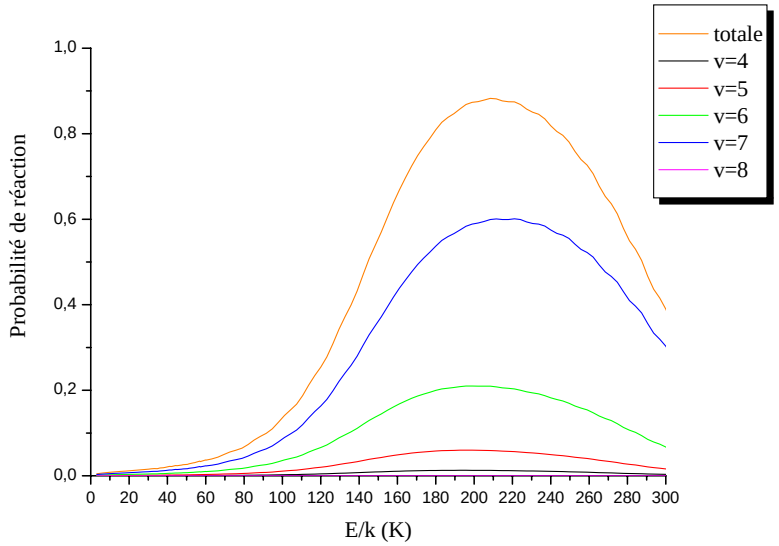

FIG. 3.26 – *Probabilité de formation de H_2 en fonction des températures correspondant aux températures régnant dans le milieu interstellaire.*

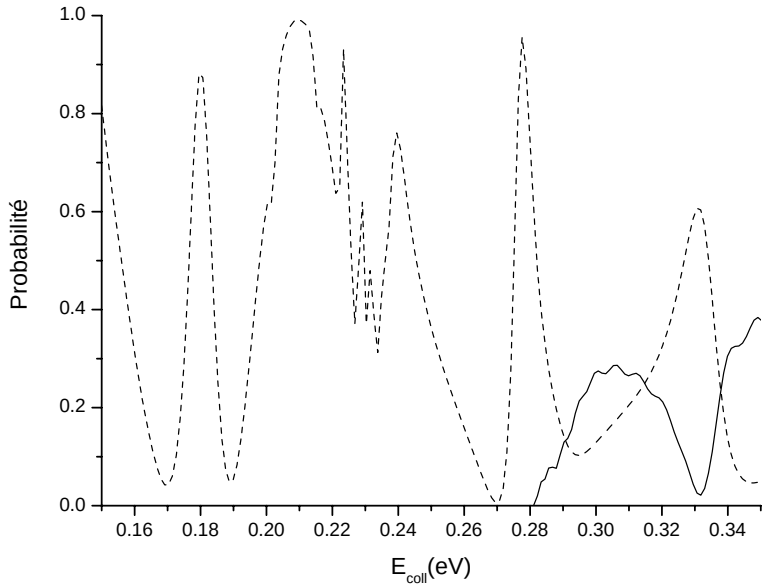

FIG. 3.27 – *Probabilité du système coronène-H non réactif. Ouverture du canal $v = 1$ (trait plein) à une énergie de collision de $0.28eV$, en pointillé $v = 0$*

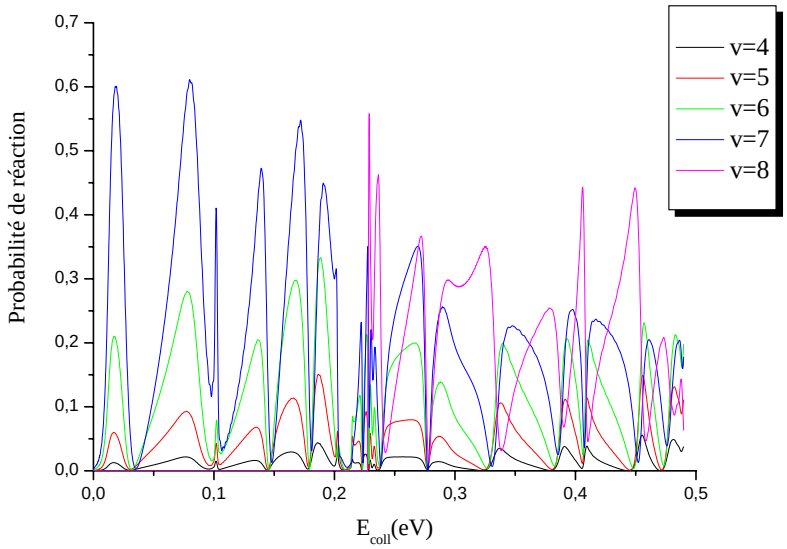

FIG. 3.28 – *Probabilité de formation de H_2 dans les différents états vibrationnels en fonction de l'énergie de collision.*

2. le deuxième type de résonance correspond à des oscillations sur la probabilité plus larges que les résonances précédentes (figure 3.28). Elles traduisent la formation de complexes ayant une courte durée de vie. Nous verrons en détail ce type de résonance dans le paragraphe 3.2.4.4.4.

3.2.4.3 Distribution vibrationnelle

Sur la figure 3.28 est représentée la probabilité de formation de la molécule H_2 dans les différents états vibrationnels en fonction de l'énergie de collision, qui montre beaucoup d'excitation vibrationnelle. Vu l'état de complexité de cette figure, nous avons tracé, pour quatre énergies de collision $1.9meV$, $0.01eV$, $0.1eV$ et $0.4eV$, la probabilité de réaction pour chaque état vibrationnel (figure 3.29) de la molécule H_2. Quelle que soit l'énergie de collision, le système suit le même comportement. Les états vibrationnels les plus peuplés sont toujours les états de vibration maximums autorisés. En effet, pour les énergies de $1.9meV$, $0.01eV$ et $0.1eV$, l'état le plus peuplé est toujours l'état $v = 7$ avec une probabilité de réaction qui augmente avec l'énergie de collision. Pour une énergie de 0.4eV, l'état $v = 8$ est peuplé avec quasiment la même probabilité de former H_2 dans l'état $v = 7$ que dans l'état $v = 8$ (~24-25%).

La molécule H_2 est fortement excitée vibrationnellement. Cette tendance est justifiée par les règles de Polanyi et Wong [22], qui ont regardé l'effet de la localisation d'une barrière en

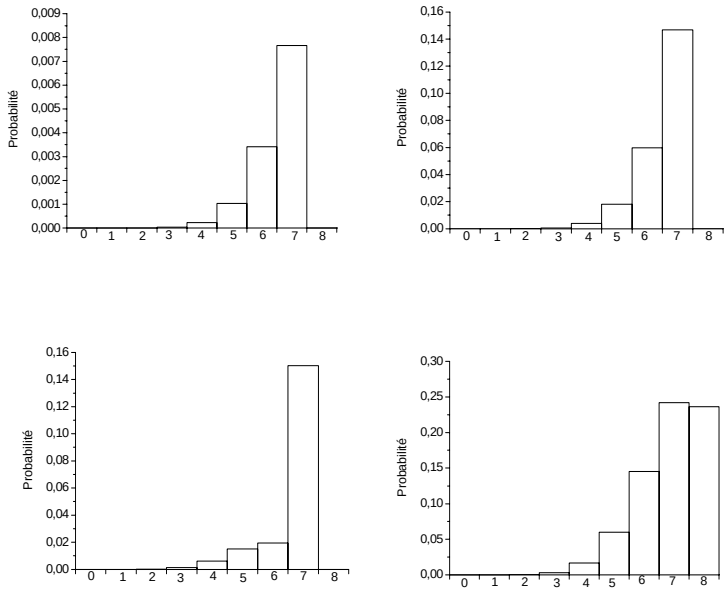

FIG. 3.29 – *Distribution vibrationnelle, en haut : de droite à gauche* $E_{coll} = 1.9meV$, $E_{coll} = 0.01eV$ *; en bas : de droite à gauche* $E_{coll} = 0.1eV$, $E_{coll} = 0.4eV$

énergie sur la dynamique de la réaction du type $A + BC \rightarrow AB + C$, en effectuant des calculs classique sur deux types de surfaces : une surface possède une barrière de potentiel dans la voie des réactifs, une autre possède une barrière de potentiel dans la voie des produits. Dans les deux cas, lorsque le système est réactif, c'est à dire qu'il possède assez d'énergie pour franchir cette barrière, l'énergie dans la voie des produits se répartit entre l'énergie de vibration AB et l'énergie de translation de AB. Les travaux de Polanyi et Wong [22] démontrent que :

1. lorsque la barrière de potentiel est située dans la vallée des produits, l'énergie est essentiellement transférée dans la translation de la molécule BC et qu'une faible proportion de l'énergie est distribuée dans la vibration de BC. La molécule BC formée est faiblement excitée vibrationnellement.
2. lorsque la barrière est située dans la vallée des réactifs, la majeure partie de l'énergie est distribuée dans la vibration de BC. La molécule BC formée est fortement excitée vibrationnellement.

Quand une vallée d'entrée subit une décroissance vers la zone d'interaction, la molécule formée possédera une forte excitation vibrationnelle. Dans notre cas, la réaction est exothermique, le potentiel de la vallée d'entrée diminue de plus en plus, lorsque l'interaction de l'atome d'hydro-

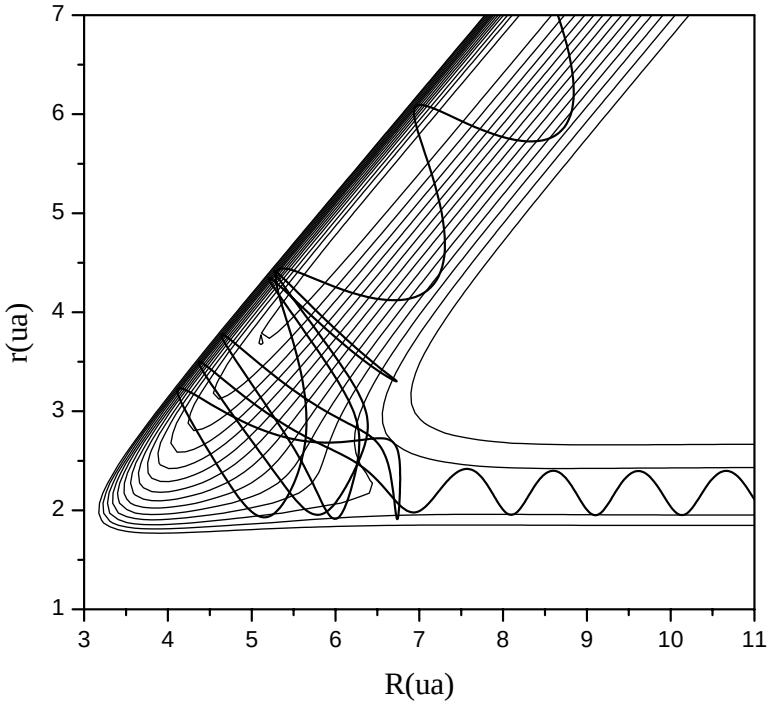

FIG. 3.30 – *Trajectoire classique à une énergie de collision de* $82meV$*, représentation dans les coordonnées de Jacobi pondéré en masse*

gène H' avec le système Coronène-H n'est plus négligeable. Le système "chute" brutalement dans la zone d'interaction, la molécule H_2 formée est fortement excitée vibrationnellement comme le prédisent les règles de Polanyi et al [22].

3.2.4.4 Résonances

3.2.4.4.1 Etude Classique du système Pour comprendre la dynamique, nous nous sommes intéressés à l'étude classique du système Cor-H-H' dont la méthode est décrite dans l'annexe B.

En regardant une trajectoire classique (figure 3.30) à une énergie de collision de $82meV$, nous remarquons que la trajectoire est compliquée. Ceci est la signature d'un complexe du système Cor-H-H'. Nous remarquons que le système dans la zone d'interaction formant le complexe possède plus de vibration que lorsqu'il va réagir. Pour réagir, il y a formation d'un complexe possèdant une forte énergie de vibration H-H et une très faible énergie de translation puis transfert d'énergie de la vibration vers la translation de la molécule H_2.

La durée de vie de ces complexes est le temps que le système reste dans la zone de réaction

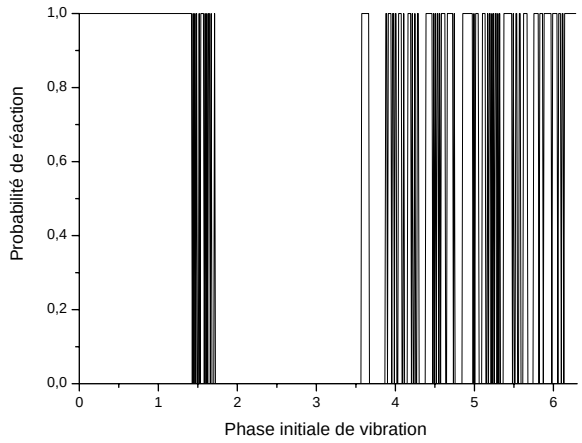

FIG. 3.31 – *Comportement du système lorsque la phase initiale de vibration varie à une énergie de collision* $81meV$*, le système réagit ou ne réagit pas, la probabilité est soit de 0 soit de 1*

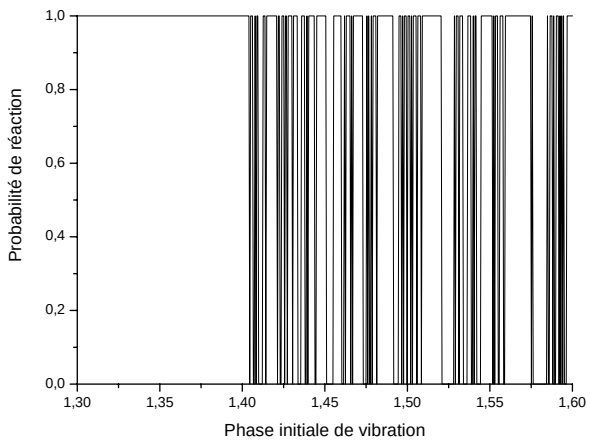

FIG. 3.32 – *légende identique à celle de la figure 3.31 sauf que le pas de la phase initiale de vibration est plus petit.*

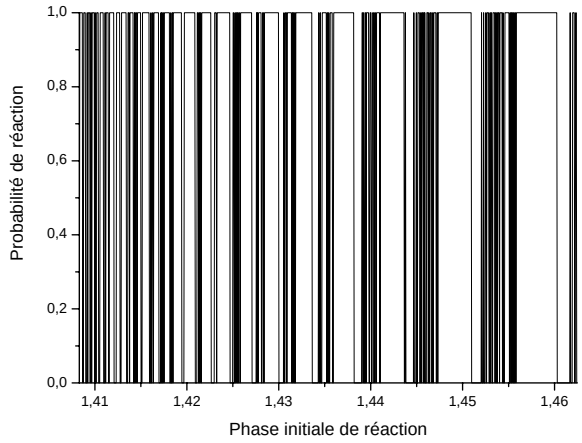

FIG. 3.33 – *légende identique à celle de la figure 3.32 sauf que le pas de la phase initiale de vibration est plus petit.*

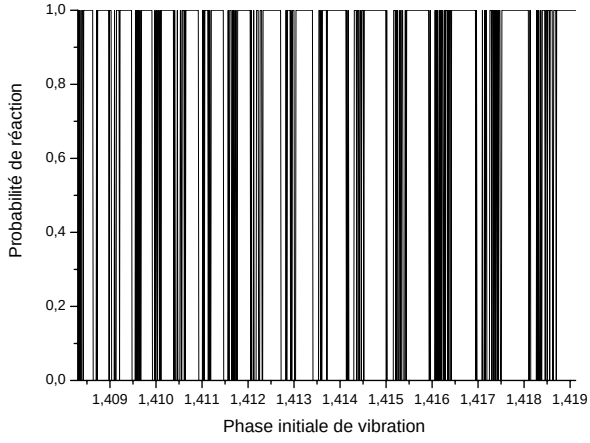

FIG. 3.34 – *légende identique à celle de la figure 3.33 sauf que le pas de la phase initiale de vibration est plus petit.*

avant de réagir. La zone de réaction est définie arbitrairement comme étant la zone où $R < 6a_0$. Le temps de réaction est défini comme étant la différence entre le temps où le système quitte définitivement la zone de réaction et le temps où le système atteint la zone de réaction.

En moyenne, la valeur de la durée de vie que nous obtenons est d'environ $120fs$. La trajectoire présentée à une durée de vie de $111fs$.

En faisant varier la phase en vibration initiale pour une même énergie de collision, le système va réagir ou ne pas réagir. Au fur et à mesure que l'on va restreindre et affiner l'intervalle de définition dans lequel la phase varie, le comportement reste le même (figures 3.31, 3.32, 3.33, 3.34). Ceci est la signature d'un système chaotique. Il est donc impossible de prédire le comportement des atomes au cours de la collision. Le comportement chaotique observé lors d'une étude classique correspond généralement à des spectres quantiques "compliqués". La formation de complexe en classique illustre les résonances observées lors de l'étude quantique.

3.2.4.4.2 Réseau vibronique Les résonances peuvent être interprétées en calculant le réseau vibronique. Ce réseau est obtenu en exprimant le hamiltonien du système en fonction des coordonnées polaires ρ et φ associées aux coordonnées de Jacobi pondérées en masse R_{ms}et r_{ms} :

$$H = \frac{P_\rho^2}{m} + \frac{P_\varphi^2}{2m\rho^2} + V(\rho,\varphi) - \frac{\hbar^2}{8m\rho^2} \tag{3.24}$$

Les énergies vibroniques sont les valeurs propres du hamiltonien à une dimension H_φ obtenues pour une valeur ρ fixe.

$$H_\varphi = \frac{P_\varphi^2}{2m\rho^2} + V(\rho,\varphi) - \frac{\hbar^2}{8m\rho^2} \tag{3.25}$$

Sur la figure 3.35 est représenté le réseau vibronique. En trait plein sont représentés les courbes corrélées aux états vibrationnels $v = 6, 7, 8, 9, 10$ du système Coronène+$H_2(v)$, en pointillé, celles corrélées aux états $v' = 0, 1, 2, 3, 4$ du système Coronène-H(v')+H. Les courbes de potentiel sont couplées dynamiquement l'une par rapport à l'autre pouvant ainsi induire des transitions sur les états. Plus la distance ρ est petite et plus le couplage entre les états est important, les transitions auront lieu plus facilement à courte distance. L'existence de puits dans le réseau vibronique permet d'affirmer que lors de la réaction, le système passe par la formation de complexe, comme l'ont montré Aguillon et al. [28] lors de l'étude de la réaction H$^-$+H_2.

3.2.4.4.3 Premier Type de résonance Le premier type de résonances est attribué aux oscillations sur la probabilité de réaction (figures 3.25 et 3.28) qui correspondent aux ouvertures de canaux dans les voies réactives et non réactives décrit dans le paragraphe 3.2.4.2. Des oscillations sur la probabilité de réaction, similaires à celles obtenues sur les figures 3.25 et 3.28, ont

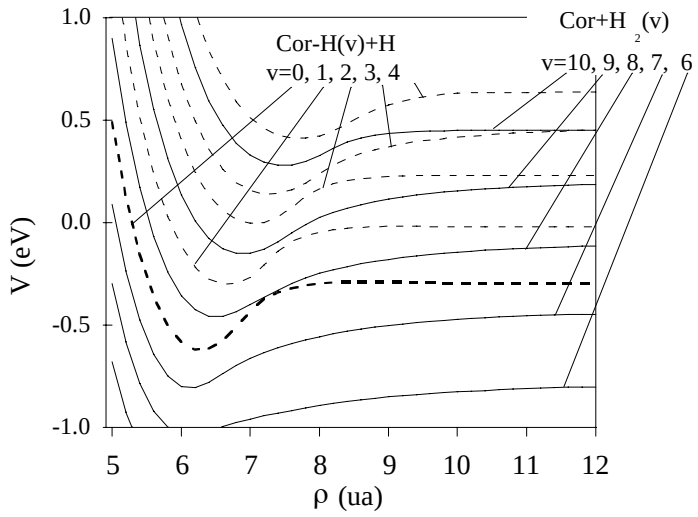

FIG. 3.35 – *Réseau vibronique*

été observées pour la première fois lors de l'étude de la réaction colinéaire $H + H_2$ [21], elles ont été attribuées à des résonances de Feshbach (ou résonances dynamiques). Les résultats de ces travaux indiquent que ces résonances sont responsables des oscillations dans la probabilité de réaction aux énergies de résonances.

Lors des collisions élastiques, il a été montré l'existence d'effets de seuils sur la section efficace du canal élastique [23] à l'ouverture de canaux inélastiques. Ces effets se traduisent par un pic ou par une diminution brutale de la section efficace au niveau de l'énergie de seuil. Les résonances que nous observons sur la probabilité peuvent être associées a des effets de seuil lors des ouvertures de canaux.

3.2.4.4.4 Deuxième type de résonance Le deuxième type de résonance est attribué à des oscillations sur la probabilité de réaction (figures 3.25 et 3.28) dont les structures associées à ces résonances sont plus larges que les structures associées au résonances de Feshbach. En effet sur un modèle de puits carré (annexe C), on montre que plus la durée de vie d'une particule dans un puits est importante et plus les résonances observées sur ce coefficient vont s'affiner. Les oscillations observées sur notre probabilité de réaction ne sont pas fines, elles s'étendent sur environ un dixième d'électron volt et correspondent au système Coronène-H-H' piégé dans la zone d'interaction. Il se forme donc des complexes ayant une courte durée de vie.

Sur le réseau vibronique 3.35, en partant de l'état $v = 0$ de coronène-H, le système peut être piégé dans un état $v = 8$ de H_2 où $v = 9$ de H_2, selon l'énergie de collision. En effet si cette

dernière est inférieure à $0,23eV$, le système est piégé dans l'état $v = 8$ de H_2. Dans ce cas, il y a couplage avec les états $v = 6, 7$, des transitions avec ces états sont possibles, le système aura donc la possibilité de ressortir sur ces états. Le complexe formé dans la zone d'interaction ne peuple pas l'état dans lequel il se trouve si l'énergie de collision n'est pas suffisante, par contre, les transitions existantes permettent de peupler plusieurs états vibrationnels d'énergie inférieure. C'est ce que nous observons lors de l'étude de trajectoire classique, où le complexe est plus excité vibrationnellement que la molécule H_2 qui est formée. Si l'énergie de collision est supérieure à $0.28eV$, le système est piégé dans l'état $v = 9$ de H_2. Cet état va être couplé avec les autres niveaux de vibration inférieurs, pouvant ressortir ainsi sur les états $v = 8, 7, 6$ de H_2.

3.2.4.5 Effet de la barrière dans la voie d'entrée

Aux faibles énergies de collision, la probabilité de réaction est faible. Il est possible que la barrière de $12meV$ observée dans la voie d'entrée joue un rôle non négligeable. Pour voir l'effet de la barrière, nous avons modifié la surface de potentiel de façon à gommer cette barrière dans la voie d'entrée. Pour cela, nous avons tronqué le potentiel dans la voie d'entrée à sa valeur asymptotique. Ensuite, nous avons effectué les calculs de paquets d'ondes avec ce nouveau potentiel.

Sur la figure 3.36 est reportée la probabilité totale de formation obtenue avec et sans la barrière de potentiel en fonction de la température initiale comprise entre $3K$ et $100K$. A une énergie de $10K$, la probabilité sans barrière (26%) est 81 fois plus grande que la probabilité avec la barrière (0.32%). A une température de $100K$, la probabilité sans la barrière (74%) est 5 fois plus grande que la probabilité avec la barrière. La barrière joue un rôle prédominant à basse énergie de collision.

3.2.4.6 Modèle de capture

La dynamique de la réaction aux basses énergies de collision ne semble pas être complètement gouvernée par la barrière. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons utilisé le modèle de capture qui consiste à supposer que la probabilité de réaction n'est autre que le coefficient de transmission de la barrière défendant l'accès à la zone d'interaction. Avec ou sans la barrière, la probabilité obtenue par le modèle de capture (figure 3.36) est supérieure à celle obtenue par la méthode des paquets d'ondes. Donc le modèle de capture n'est pas valable pour décrire le système. Nous pouvons ainsi affirmer que la dynamique de la réaction n'est pas gouvernée par cette seule barrière.

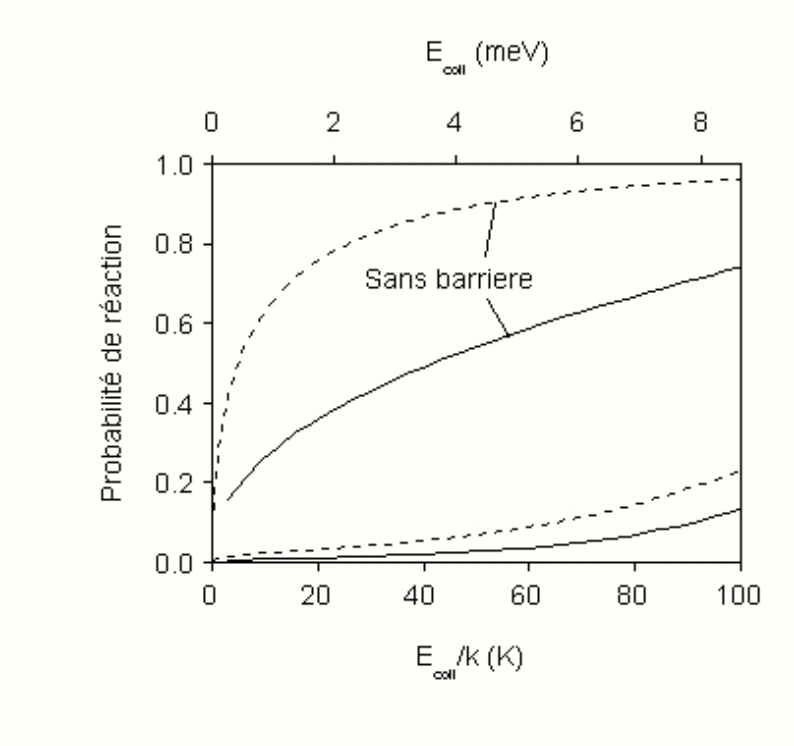

FIG. 3.36 – *Effet de la barrière dans la voie d'entrée. en trait plein : probabilité obtenu par les calculs de paquets d'onde, en pointillé : probabilité obtenue par le modèle de capture.*

3.2.5 Conclusion partielle

La molécule H_2 formée lors de l'étude de la collision réactive $H + H + graphite \rightarrow graphite + H_2$, est fortement excitée vibrationnellement. Elle se forme toujours dans les états vibrationnels maximum auquel elle est autorisée. La réaction passe par la formation de complexe ayant une courte durée de vie. La barrière dans la voie d'entrée obtenue par les calculs de DFT a un effet non négligeable sur la probabilité de réaction surtout aux énergies d'intérêt astrophysique. Toutefois cette barrière ne gouverne pas complètement la dynamique du système. En outre lors de l'étude classique de l'approximation soudaine, nous remarquons que le temps de vie des complexes est du même ordre de grandeur que la période de vibration du carbone, qui est de l'ordre de $60fs$. L'approximation soudaine est alors discutable, puisqu'elle suppose que la période de vibration de carbone est grande devant le temps de collision. Les résultats obtenus sont contradictoires avec l'approximation considérée. Notre principale conclusion est que l'atome de carbone ne joue peut être pas un rôle de spectateur pendant la collision. Son effet pourrait être non négligeable, c'est pourquoi nous avons dans un deuxième temps pris en compte son mouvement.

3.2.6 Développement de la méthode : technique de réduction de grille

Notre objectif est de réaliser les calculs de paquets d'ondes en prenant en compte le mouvement de l'atome de carbone, ce qui va introduire un degré quantique supplémentaire à traiter. Les temps de calculs risquent d'être très importants. Afin de réduire le temps de calcul, nous avons utilisé la technique de réduction de grille dite de "mapping". Nous avons mis au point cette technique dans l'approximation soudaine afin de la tester et de la valider.

Dans la voie d'entrée, la longueur d'onde de De Broglie est plus importante dans la zone asymptotique du potentiel que dans la zone d'interaction. Il est intéressant d'avoir un nombre de points de grille plus dense dans la zone d'interaction que dans la zone asymptotique pour décrire toutes les longueurs d'onde présentent dans le système. Pour cela, nous introduisons une nouvelle coordonnée x' qui est reliée à la coordonnée x par la relation :

$$dx' = \frac{1}{\lambda_{DB}} = \frac{\left(2m\left(E - U(x)\right)\right)^{\frac{1}{2}}}{2\pi} dx \tag{3.26}$$

où $U(x)$ est définie comme le potentiel de mapping, dont la forme analytique

$$U(x) = \frac{v_{min} - v_{as}}{\left(\frac{x - x_0}{x_1 - x_0}\right)^2 + 1} + v_{as} \tag{3.27}$$

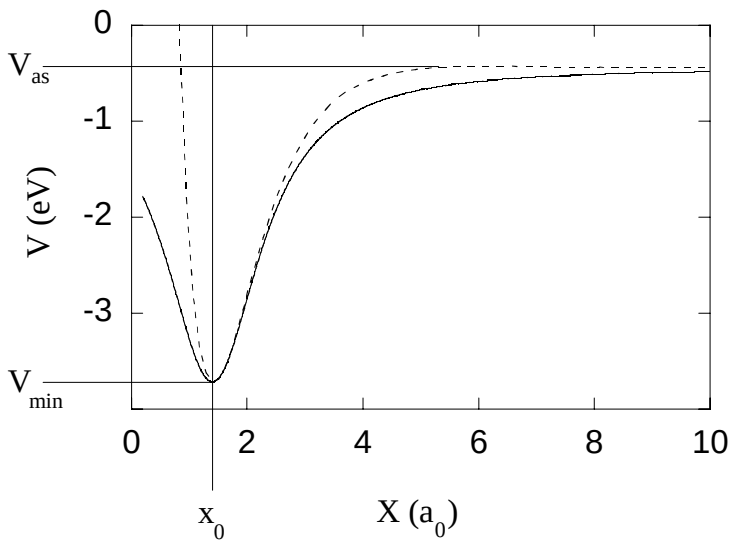

FIG. 3.37 – *En pointillé : potentiel obtenu par les calculs de DFT $W(x)$, en trait plein : potentiel de mapping $U(x)$*

est choisie de façon à envelopper le potentiel $W(x)$ défini comme :

$$W(x) = \min_{0<y<+\infty} V(x,y) \tag{3.28}$$

$V(x,y)$ étant le potentiel obtenu par les calculs de DFT. Nous utilisons une forme analytique du potentiel de mapping afin de simplifier les calculs. Dans la formule analytique 3.27 du potentiel de mapping, v_{min} est le minimum $W(x_0)$ du potentiel $W(x)$ et v_{as} est la valeur à l'infini de $W(x \to \infty)$, x_1 est choisi de façon à satisfaire la relation $W(x_1) = \frac{v_{as}+v_{min}}{2}$. Sur la figure 3.37 sont représentés le potentiel $W(x)$ provenant des calculs de DFT ainsi que le potentiel $U(x)$.

Pour valider la technique de mapping, nous avons effectué les calculs de paquet d'ondes avec une grille non mappée et avec une grille mappée pour une énergie de collision de $0.1eV$. Sans mapping nous avons utilisé une grille dans la voie des réactifs ayant $n_x * m_y = 512*64$ points et une grille dans la voie des produits ayant $n_y*m_x = 256*64$ points (figure 3.11), avec mapping la grille est composée de $n_x * m_y = 100*64$ et $n_y * m_x = 256*32$ points (figure 3.11). Le nombre de points de grille dans la voie des réactifs est réduit d'un facteur 5. Lors de l'évaluation de l'opérateur d'énergie cinétique par la méthode de Fourier, on effectue 8 transformées de Fourier à une dimension successives (voir la section 3.2.1.2). Pour une transformée de Fourier à 1D, le temps de calcul est proportionnel au nombre d'opérations effectuées qui varie comme $N \log_2 N$

où N est le nombre de points de grille. Sur la grille en forme de L, le nombre d'opérations n_{op} varie comme :

$$\begin{aligned} n_{op} &= 4\left(m_x n_y \log_2 n_y + (n_x - m_x)\, m_y \log_2 m_y\right) + \\ &\quad +4\left(m_y n_x \log_2 n_x + (n_y - m_y)\, m_x \log_2 m_x\right) \end{aligned}$$

Le rapport ρ entre le nombre d'opérations effectués quand on utilise ou quand on n'utilise pas la technique de réduction de grille dans la voie des réactifs peut être calculé. Le rapport ρ entre le nombre d'opérations est :

$$\rho \approx 4 \tag{3.29}$$

L'utilisation du mapping permet de gagner environ un facteur 4 sur le nombre d'opération effectuées dans les transformées de Fourier. Puisque le programme passe pratiquement tout son temps à effectuer des transformées de Fourier, le fait de pouvoir réduire le nombre d'opérations permet de gagner le même facteur sur le temps de calcul. C'est ce que nous avons mesuré. De plus, plus l'énergie de collision va diminuer et plus le gain en nombre de points sera important. Il en sera de même pour le gain en temps de calcul.

3.3 Approximation adiabatique

L'approximation soudaine est remise en cause puisque les résultats obtenus sont contradictoires avec cette approximation : le temps de vie des complexes est du même ordre de grandeur que la période de vibration du carbone. Avant de prendre explicitement en compte le mouvement de l'atome de carbone, nous avons étudié un cas intermédiaire : l'approximation adiabatique. Cette approximation considère que l'atome de carbone suit adiabatiquement le mouvement des atomes d'hydrogène. Cette approximation suppose que la coordonnée vibrationnelle du carbone répond adiabatiquement à l'interaction et ajuste sa position de façon à rester au minimum de l'énergie potentielle pendant la collision. La validité de cette approximation suppose que la période de vibration de l'atome de carbone est petite devant le temps de collision, c'est à dire que le mouvement du carbone est rapide par rapport au mouvement des atomes d'hydrogène.

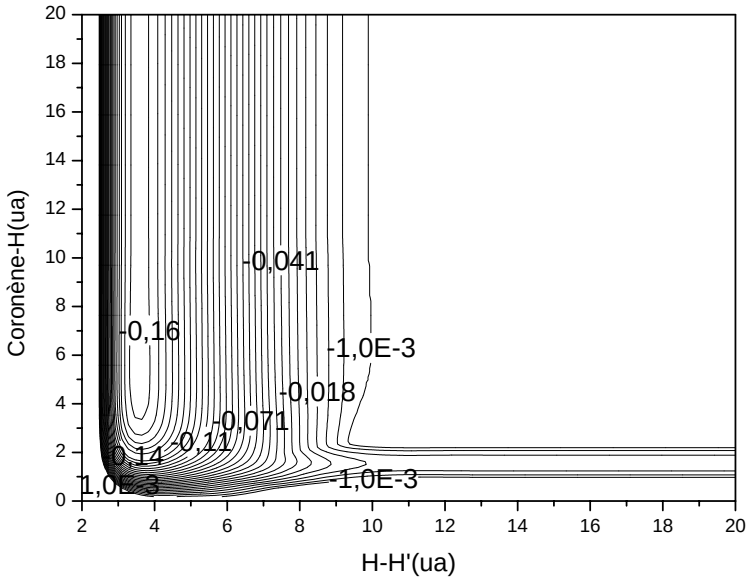

FIG. 3.38 – *Potentiel adiabatique en fonction de la distance H-H' et de Coronène-H*

3.3.1 Hamiltonien, Potentiel d'interaction

L'étude de la dynamique dans l'approximation adiabatique est réalisée en laissant au système deux degrés de liberté comme dans l'approximation soudaine. Pour pouvoir effectuer des comparaisons avec le calcul soudain, nous avons couvert la même gamme d'énergie. Nous utilisons la grille en forme de L ainsi que la technique de réduction de grille présentée précédemment. L'expression du hamiltonien est identique à l'équation 3.10 établie dans l'approximation soudaine. Seule l'expression du potentiel $V(x, y)$ diffère. Pour l'obtenir, nous déterminons la position de l'atome de carbone par rapport au plan de la surface tel que, pour chaque couple de position coronène-H et coronène-H', le potentiel d'interaction est minimum. Le potentiel $V(x, y)$ est représenté sur la figure 3.38. En traçant le potentiel dans la voie de sortie en fonction de la distance Coronène-H, nous observons un puits qui est attribué à la physisorption de la molécule H_2 sur la surface (figure 3.39).

Pour ce rendre compte de l'énergie disponible dans le système, nous représentons sur la figure 3.40 les états de vibration (à droite) de la molécule H_2 ainsi que les états de vibration de Cor-H (à gauche). En partant à une énergie de collision représentée sur par la bande hachurée sur la figure 3.40, nous remarquons que la molécule H_2 peut être excitée au maximum dans les états $v = 11, 12$.

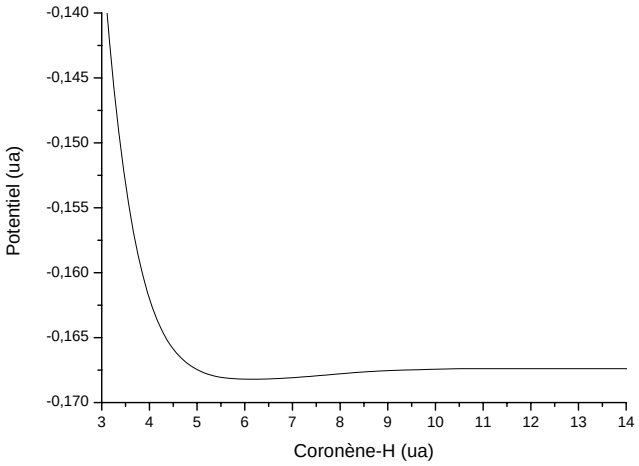

FIG. 3.39 – *Potentiel dans la voie de sortie en fonction de la distance Coronène-H calculé pour une distance H-H' de* $1.4ua$.

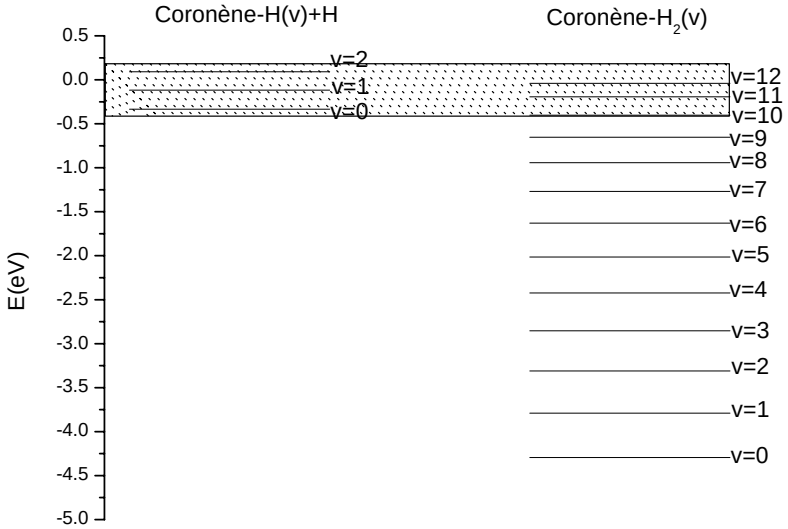

FIG. 3.40 – *Etats accessibles*

E_{coll}	1.9 meV	0.01 eV	0.05 eV	0.1 eV	0.25 eV	0.4 eV
a	12	5	5	2	3	3
R_0 (a_0)	43	23	18	15	19	17
$n_x * m_y$	120*32	140*32	120*32	180*32	240*32	240*32
$n_y * m_x$	256*48	256*54	256*46	256*56	256*54	256*56
x_{min} (a_0)	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
x_{max} (a_0)	128	58	45	33	48	41
Δx	30	18	10	10	18	10
β_x(ua)	$4.6.10^{-7}$	$2.14.10^{-6}$	$1.25.10^{-5}$	$1.25.10^{-5}$	$2.14.10^{-6}$	$1.25.10^{-5}$
Δy	16	16	16	16	16	16
β_y(ua)	$0.4.10^{-4}$	$0.4.10^{-4}$	$0.4.10^{-4}$	$0.4.10^{-4}$	$0.4.10^{-4}$	$0.4.10^{-4}$
temps propagation (ps)	12	4.8	2.64	21.6	3.6	2.16

TAB. 3.5 – *Caractéristiques des calculs des paquets d'ondes lors de l'approximation adiabatique*

3.3.2 Technique

La dynamique est réalisée par les techniques de propagation de paquet d'ondes. Le paquet d'ondes est propagé par la méthode de Lanćzos, le hamiltonien est évalué par la méthode de Fourier. Le paquet d'ondes initial est le produit d'un paquet d'ondes gaussien d'impulsion moyenne k_0 par la fonction vibrationnelle $v = 0$ du système coronène-H. Il est de forme identique a celui décrit dans l'approximation soudaine (équation 3.15). Pour obtenir la probabilité de réaction, la méthode d'analyse en flux présentée dans le paragraphe 3.2.2.3 est utilisée. Pour réaliser les calculs de paquets d'ondes compris dans la gamme d'énergie allant de $0.3meV$ à $0.5eV$, nous avons réalisé les calculs avec des paquets d'ondes centrés autour de 0.0019, 0.01, 0.05, 0.1, 0.25 et $0.4eV$. Comme nous l'avons vu pour l'approximation soudaine, la gamme d'énergie ne peut pas être couverte avec un seul calcul à cause de la difficulté d'absorption aux faibles énergies de collision. Les tests d'absorption réalisés lors de l'approximation soudaine restent valables. Dans le tableau 3.5, sont reportés pour chaque énergie de collision, l'extension a du paquet d'onde initiale ainsi que sa position R_0, la taille de la grille en forme de L, ainsi que les caractéristiques du potentiel absorbant. Nous remarquons que pour chaque calcul, le nombre de points $n_x * m_y$ est nettement inférieur à celui utilisé dans l'approximation soudaine pour des tailles de grilles identiques. Ceci est dû à la technique de réduction de grille. La grille de taille maximum dans la direction x est de $128a_0$. Dans la direction y (voie des produits), la grille varie de $1.34a_0$ à $27a_0$. La molécule H_2 y est formée dans différents états vibrationnels, qui sont indépendants de l'énergie de collision. La grille et la zone d'absorption sont choisis respectivement de façon à représenter correctement tous les états vibrationnels de H_2, de façon

à pouvoir absorber toutes les composantes en énergies de vibration de H_2.

Les spectres en énergies des paquets d'ondes initiaux sont identiques à ceux obtenus dans l'approximation soudaine.

3.3.3 Résultats

3.3.3.1 Probabilité de réaction

Nous avons obtenu la probabilité de formation de la molécule H_2 en fonction de l'énergie de collision (figure 3.41) pour les différents états vibrationnels de la molécule.

Sur la figure 3.42 est présentée la probabilité de réaction dans la région entre $3K$ et $300K$ correspondant aux températures régnant dans la milieu interstellaire . Aux températures inférieures à $80K$, la probabilité de réaction est faible, elle est inférieure à 0.19. Vers $140K$ elle atteint un maximum d'environ 0.8.

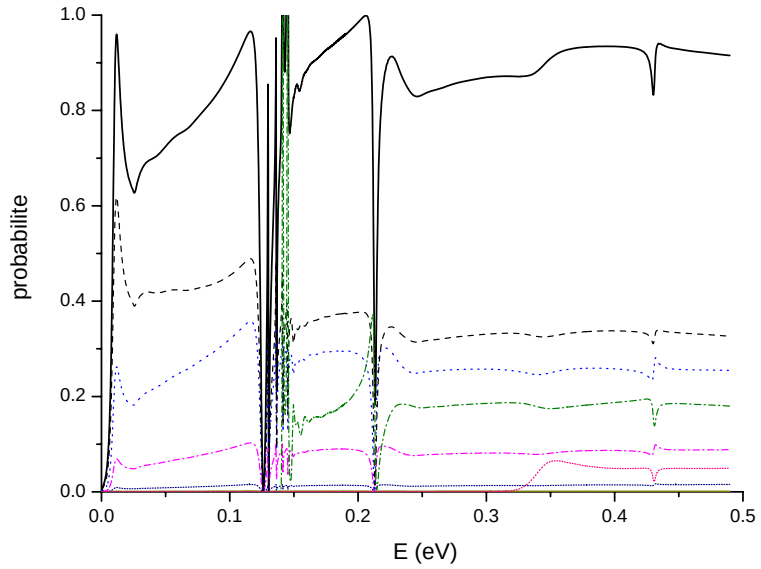

FIG. 3.41 – *Probabilité de réaction en fonction de l'énergie de collision. En trait plein : probabilité totale, en rouge $v = 12$, en pointillé vert $v = 11$, en pointillé noir $v = 10$, en pointillé bleu $v = 9$, en pointillé rose $v = 8$, en bleu marine $v = 7$*

La probabilité de formation obtenue dans l'approximation adiabatique est totalement différente de celle obtenue dans l'approximation soudaine. En effet la probabilité est moins oscillante, bien que des oscillations soient encore observées. Comme pour l'approximation soudaine, ces oscillations sont attribuées à des résonances, où l'énergie de translation du système est tem-

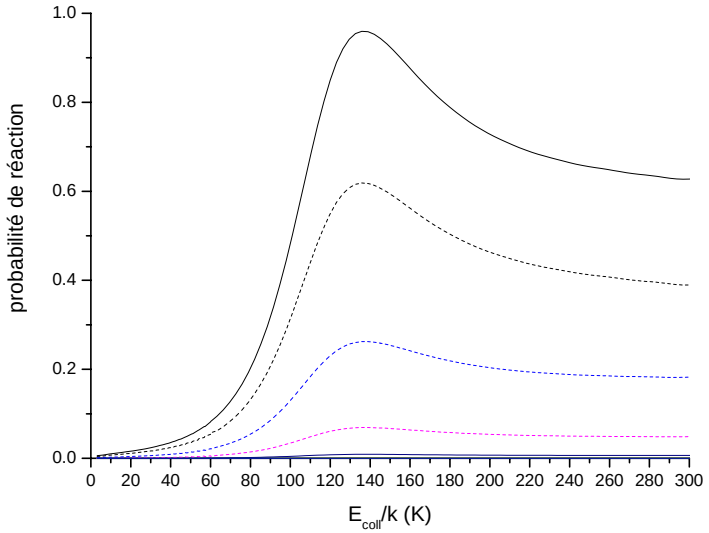

FIG. 3.42 – *Zoom dans la région d'intérêt astrophysique de la probabilité de réaction. La légende est identique à celle de la figure 3.41*

porairement transférée à un autre degré de liberté du système. Nous avons identifié deux types de résonances :

1. le premier type correspond aux ouvertures de canaux du système non réactif. La brusque décroissance de la probabilité sur la formation de H_2 à $220meV$, correspond à l'ouverture du canal $v = 1$ de la voie non réactive (figure 3.43). Nous observons de même à une énergie de $427meV$ une résonance correspond à l'ouverture du canal $v = 2$ de la voie non réactive (figure 3.44). Comme pour les résultats de l'approximation soudaine, ces structures sont attribuées à des résonances de Feshbach et à des effets de seuils à l'ouverture de canaux inélastiques.

2. l'autre type de résonance est constitué de quatre résonances successives (figure 3.45) comprises dans la gamme d'énergie allant de $0.12eV$ à $0.16eV$. Ces résonances correspondent au piégeage de la molécule H_2 dans le puits de physisorption de la voie de sortie. Afin de visualiser ces résonances, nous avons réalisé des calculs de paquets d'ondes avec une énergie de collision centrée autour de chaque résonance, c'est à dire à 127, 136, 141, $145meV$. Le spectre énergétique de chaque paquet d'ondes est choisi très étroit de façon à couvrir une faible gamme d'énergie autour de la résonance. Le fait d'utiliser un spectre énergétique étroit implique une distribution de la fonction d'onde initiale étalée dans l'espace des coordonnées (l'extension a du paquet d'ondes initial est grande, il varie de $14a_0$ à $18a_0$), dans la vallée des réactifs (direction x). La grille en x varie de

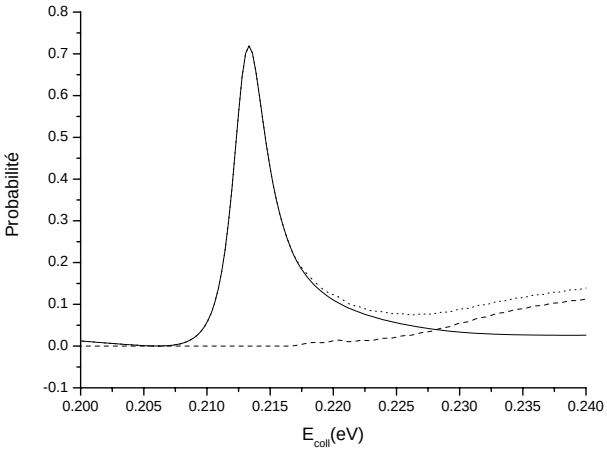

FIG. 3.43 – *Probabilité de la partie non réactive en fonction de l'énergie de collision, en pointillé $v = 1$, en trait plein $v = 0$, en petit pointillé probabilité totale. Le canal Coronène-H$(v = 1)$+H s'ouvre à $220meV$.*

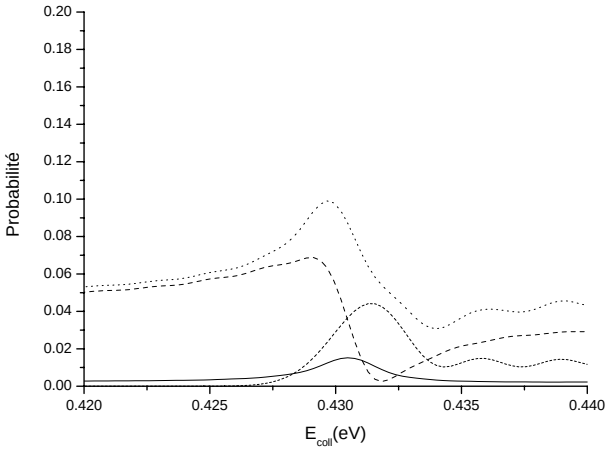

FIG. 3.44 – *Probabilité de la partie non réactive en fonction de l'énergie de collision, en pointillé rapproché $v = 2$, en pointillé $v = 1$,en trait plein $v = 0$, en petit pointillé probabilité totale. Le canal Coronène-H$(v = 2)$+H s'ouvre à 427meV.*

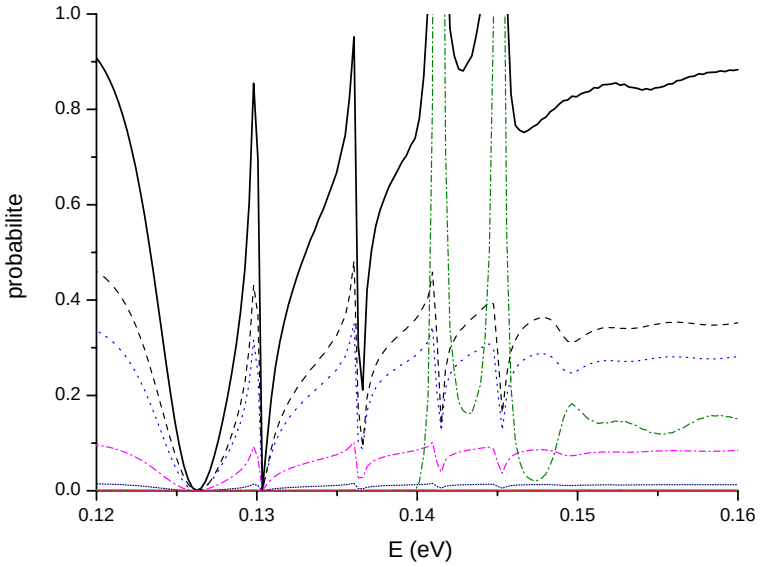

FIG. 3.45 – *Zoom de la probabilité de réaction pour visualiser les résonances. Le code de couleur est identique à celui de la figure 3.41*

$E_{coll}(meV)$	127	136	141	145
a	14	16	18	18
R_0 (a_0)	45	45	48	48
$n_x * m_y$	310*32	340*32	340*32	340*32
$n_y * m_x$	256*50	256*50	256*50	256*50
x_{min} (a_0)	0.19	0.19	0.19	0.19
x_{max} (a_0)	100	100	110	110

TAB. 3.6 – *Tableau de donnés pour les calculs de paquets d'ondes effectuées au énergies de résonances*

$E_{coll}(meV)$	127	136	141	145
v	10	10	10	10
v'	0	1	2	3

TAB. 3.7 – *Tableau résumant les états vibrationnels v de H_2 et v' de H_2-surface pour chaque résonance*

$0.19a_0$ à $100 - 110a_0$. Le tableau 3.6 résume les caractéristiques des grilles, les conditions a et R_0 du paquet d'ondes initiale pour ces 4 calculs. Sur les figures 3.46, 3.47, 3.48, 3.49 sont représentées à une date t grande les paquets d'ondes d'énergie de collision de $127 \pm 4.4meV$, $136 \pm 4meV$, $141 \pm 3.6meV$, $145 \pm 3.6meV$. La date t (t vaut $2.16ps$ pour les 3 premières résonances et $2.37ps$ pour la dernière résonance) à laquelle nous avons choisi de représenter les paquets d'ondes est suffisamment importante pour que tout ce qui provient du mécanisme directe ait déjà réagi. Seule subsiste alors la résonance que nous visualisons sur ces figures. Dans la direction x, nous observons la vibration v de H_2 et dans la direction y, la vibration v' de $H_2 - surface$. Dans le tableau 3.7 sont reportées les valeurs des nombres quantique de vibration v et v' observés pour chaque résonance. Nous observons une progression dans la valeur du nombre quantique v' de $H_2 - surface$ en passant d'une résonance à l'autre. Alors que le nombre quantique de vibration v de H_2 reste le même. La molécule H_2 est donc piégée dans un état $v = 10$. Pour les deux dernières résonances, la probabilité de réaction obtenue par le calcul est nettement supérieure à 1. La durée de vie de ces résonances est longue, il faut donc propager le système longtemps pour espérer le faire converger. Le fait de propager ces résonances très longtemps induit des pertes de précision, il est donc difficile de les évaluer correctement. Ces résonances n'ont pas été observées dans l'approximation soudaine. Seul, le potentiel adiabatique présente un puits de physisorption dans la voie des produits.

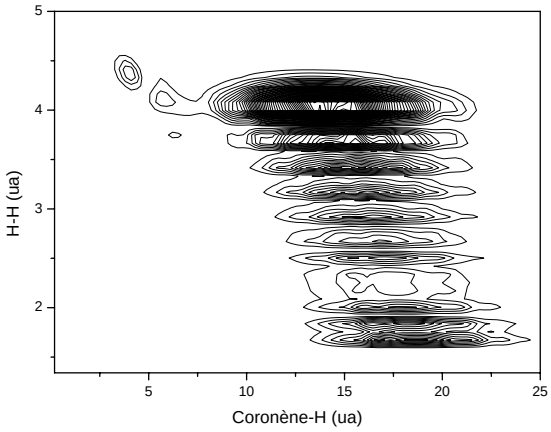

FIG. 3.46 – *Résonance* ,E_{coll}= $127meV$, t = $2.16ps$

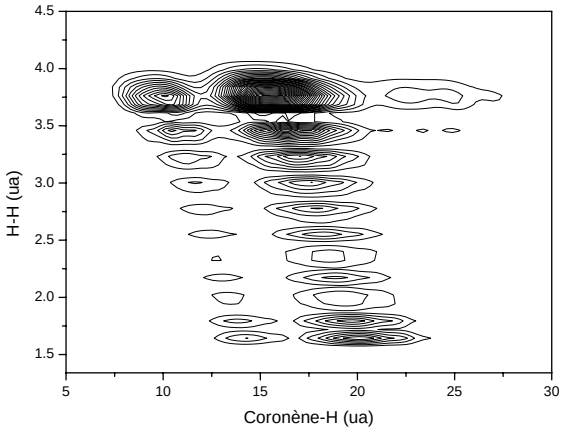

FIG. 3.47 – *Résonance*, E_{coll}=$136meV$, t = $2.16ps$

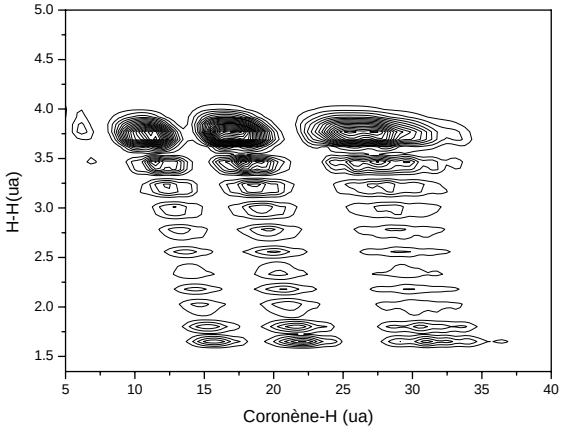

FIG. 3.48 – *Résonance*, E_{coll}=$141meV$, t = $2.16ps$

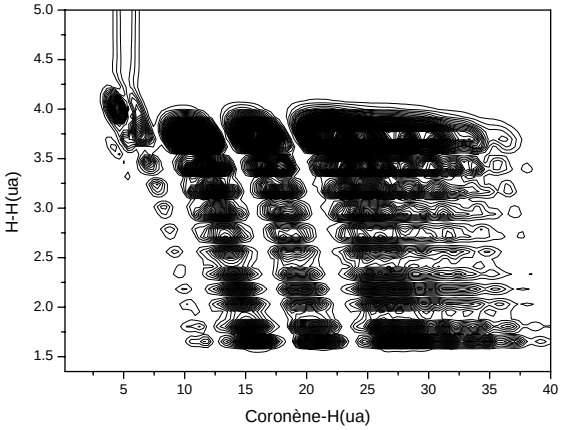

FIG. 3.49 – *Résonance*, E_{coll}=$145meV$, t = $2.37ps$

3.3.3.2 Distribution vibrationnelle

Sur la figure 3.41, nous observons une forte excitation vibrationnelle de la molécule H_2, puisque les états les plus peuplés sont les $v = 8, 9, 10, 11, 12$. Afin de se donner une idée sur la répartition sur les différents états vibrationnels , nous avons regardé la distribution vibrationnelle à énergie fixe. Pour quatre énergies de collision de $1.9meV$, $0.01eV$, $0.1eV$ et de $0.4eV$, nous représentons la probabilité de formation de la molécule H_2 dans les différents états vibrationnels. Pour les énergies de $1.9meV$, $0.01eV$ et de $0.1eV$, nous observons le même comportement, l'état le plus peuplé est l'état $v = 10$ avec une probabilité qui augmente avec l'énergie de collision. Pour une énergie de $0.4eV$, l'état le plus peuplé est l'état $v = 10$ avec une probabilité de 35%, mais la molécule H_2 peut être excitée plus fortement vibrationnellement. En effet les états $v = 11$ et $v = 12$ sont peuplés. La molécule H_2 a tendance à toujours peupler les états vibrationnels maximum auquel elle est autorisée. Nous retrouvons le même comportement que celui observé dans l'approximation soudaine, puisque les surfaces de potentiel des deux approximations ne sont pas très différentes.

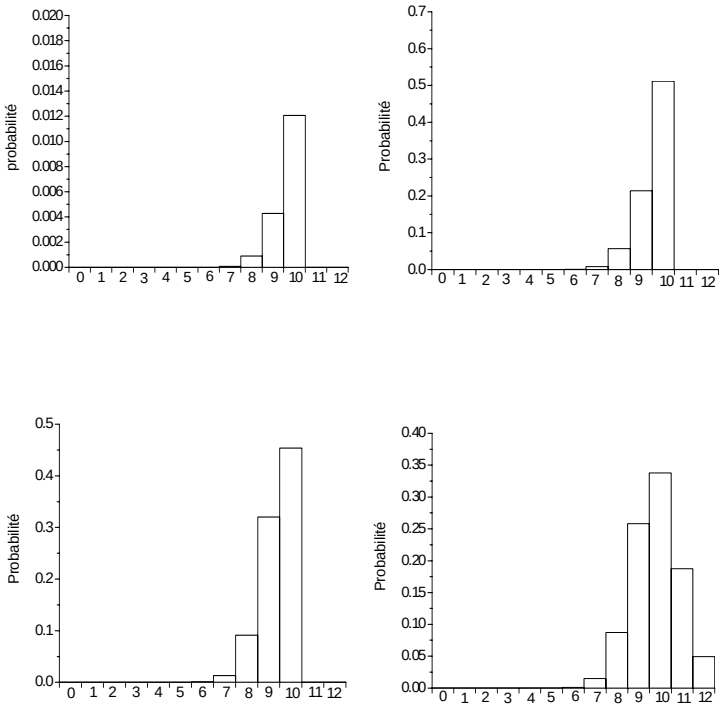

FIG. 3.50 – *Distribution vibrationnelle, en haut à droite* $E_{coll} = 1.9meV$*, à gauche* $E_{coll} = 0.01eV$*, en bas à droite* $E_{coll} = 0.1eV$*, à gauche* $E_{coll} = 0.4eV$

3.3.4 Conclusion partielle

Les résultats obtenus dans l'approximation adiabatique sont assez différents de ceux obtenus dans l'approximation soudaine. Les probabilités de formation de la molécule H_2 n'ont pas le même comportement. Dans l'approximation adiabatique il y a peu de résonances alors que dans l'approximation soudaine la probabilité présente que des structures résonnantes. Toutefois la molécule est toujours formée dans les états vibrationnels maximum auxquels elle est autorisée énergétiquement. L'interprétation des différences de comportement seront données plus loin dans une partie consacrée aux comparaisons entre les différents calculs quantiques que nous avons effectués. L'observation d'une probabilité de réaction différente laisse penser que la dynamique du système est influencée par le mouvement de l'atome de carbone. C'est pourquoi, nous avons décidé de prendre explicitement en compte son mouvement par rapport à la surface. Nous développerons cet aspect dans le paragraphe suivant.

3.4 Prise en compte de la relaxation de la surface

Nous avons décidé de regarder exactement l'effet du mouvement de l'atome de carbone en réalisant des calculs de paquets d'ondes en prenant en compte son mouvement. Ces calculs sont réalisés par la même méthode que précédemment. Toutefois, nous introduisons un degré de liberté supplémentaire, la position z de l'atome de carbone par rapport au plan du coronène, en plus des deux degrés déjà pris en compte. La propagation en temps est réalisée par la méthode de Lanćzos, le paquet d'ondes est analysé par la méthode d'analyse en flux. Les calculs à trois degrés de liberté ont été réalisables grâce à la grille en forme de L (figure 3.51) et surtout grâce à la technique de réduction de grille.

3.4.1 Hamiltonien, Potentiel d'interaction

3.4.1.1 Hamiltonien

Le hamiltonien du système Coronène-H+H est de la forme :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\hat{P}_z^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\left(2\hat{P}_x^2 + \hat{P}_y^2 - 2\hat{P}_x\hat{P}_y\right) + V(x,y,z) \tag{3.30}$$

où M est la masse de l'atome de carbone, z est la distance Coronène-C, x est la distance entre les deux atomes d'hydrogène H et H' et y est la distance de Coronène-H. $V(x,y,z)$ est le potentiel d'interaction qui dépend des trois degrés de liberté.

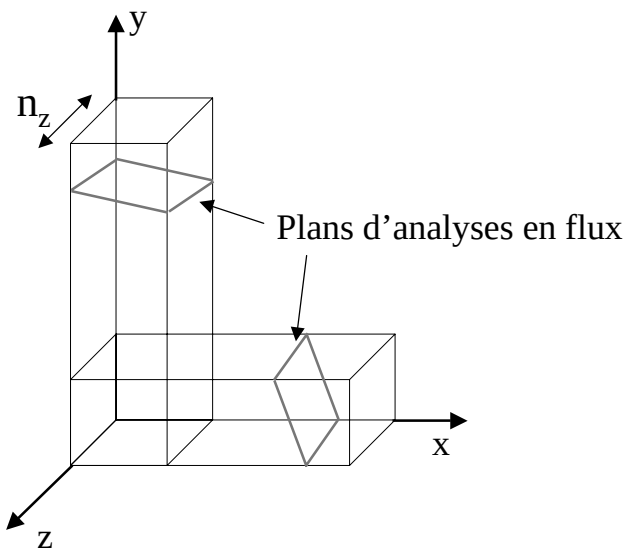

FIG. 3.51 – *Grille en L à 3 dimension*

3.4.1.2 Le Potentiel

Le potentiel $V(x, y, z)$ dépend des distances y =Coronène-H, x =H-H' et z =Coronène-C. Pour différentes valeurs z ($0.65a_0$, $0.33a_0$ et 0) de la distance Coronène-C, le potentiel est représenté sur la figure 3.52 en fonction des coordonnées x et y. Plus l'atome de carbone se rapproche du plan du coronène et moins la vallée d'entrée est profonde. Plus l'atome de carbone est dans le plan , moins l'atome d'hydrogène chimisorbé est lié à la surface.

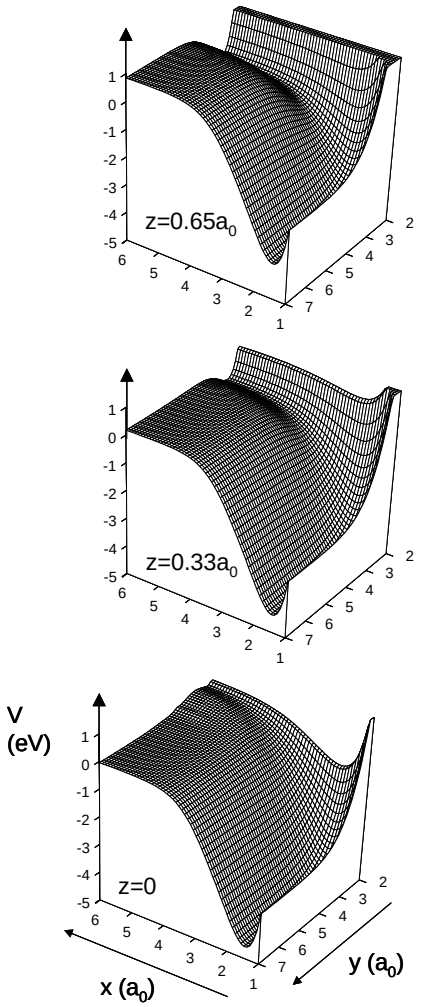

FIG. 3.52 – *Potentiel d'interaction pour trois positions du carbone par rapport au plan du coronène :* $z = 0.65a_0$ *est la position d'équilibre ,* $z = 0.33a_0$ *et* $z = 0$ *l'atome est au niveau du plan de la surface*

3.4.1.3 Chemin de réaction

Afin de se faire une idée sur l'énergie disponible dans le système, nous pouvons calculer le chemin de réaction en fonction de la coordonnée de réaction s qui est défini [4, 7] par la relation :

$$(ds)^2 = (dR_{ms})^2 + (dr_{ms})^2 + (dz_{ms})^2 \tag{3.31}$$

où R_{ms} et r_{ms} sont les coordonnées de réaction pondérées en masse, z_{ms} est la coordonnée pondérée en masse associée à la coordonnée z, avec :

$$R_{ms} = x + y \tag{3.32}$$

$$r_{ms} = x \tag{3.33}$$

$$z_{ms} = \sqrt{\frac{M}{m}} z \tag{3.34}$$

où m est la masse de l'atome d'hydrogène et M celle de l'atome de carbone. Sur la figure 3.53 est représenté le chemin de réaction. Nous observons dans la voie d'entrée une barrière de $9,7meV$. Cette barrière peut jouer un rôle non négligeable sur la dynamique de la réaction puisque les calculs de paquets d'ondes sont réalisés à des énergies nettement inférieures $(0.4meV)$ à la valeur de cette barrière.

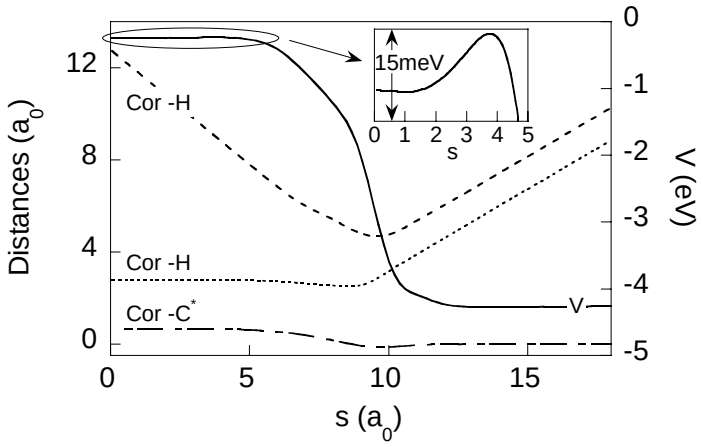

FIG. 3.53 – *Chemin de réaction*

3.4.1.4 Etats accessibles

Pour se donner une idée de l'énergie disponible, nous représentons sur la figure 3.54 les états vibrationnels de système. A gauche sont reportés les deux premiers états de vibration du système Cor-H initiale, à droite sont représentés pour chaque état de vibration v de la molécule H_2 les différents états de vibration v' du Coronène. Ici ne sont représentés que les 20 premiers états de vibration v' du coronène. Toutefois plus de 40 états ont été obtenus. Plus de 260 canaux vibrationnels $v$et v' sont ouverts pour le système $H_2(v)+Cor(v')$. La bande hachurée représente la gamme d'énergie à laquelle ont été effectués les calculs de paquets d'ondes. L'énergie dans la voie de sortie va se répartir entre la translation de la molécule H_2, l'excitation vibrationnelle de H_2 et celle du coronène.

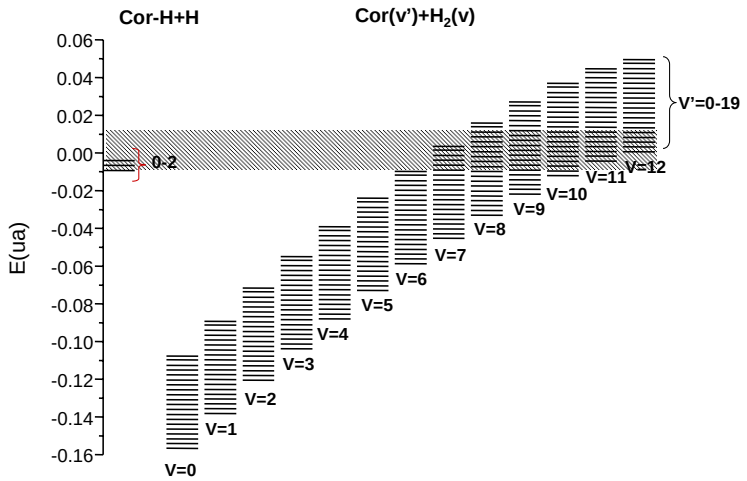

FIG. 3.54 – *Etats accessibles*

3.4.2 Technique

3.4.2.1 Choix des grilles de propagation, du paquet d'ondes initiale, des zones d'absorption

Le paquet d'ondes initial est le produit d'une onde plane $F(x, y)$ d'impulsion moyenne k_0 et de la fonction vibrationnelle initiale $\chi_{00}(z, y)$ du système Coronène-C-H :

$$\Psi(x, y, z) = \chi_{00}(z, y)F(x, y) \tag{3.35}$$

où $F(x, y)$ a pour expression :

$$F(x,y) = \left(\frac{2}{\pi a^2}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{(x+y-R_0)}{a^2}\right) \exp\left(-ik_0(x+y)\right) \tag{3.36}$$

Pour couvrir la gamme d'énergie comprise entre $0.4meV$ et $0.4eV$, nous avons réalisé trois calculs de paquets d'ondes centrés autour de $7.9meV$, $0.1eV$ et $0.29eV$. Comme nous l'avons déjà vu dans l'approximation soudaine, la gamme d'énergie ne peut pas être couverte avec un seul calcul. Ceci est dû aux difficultés d'absorption aux faibles énergies de collision. Dans le tableau 3.8 sont reportés l'extension a et la position R_0 du paquet d'ondes initial, le nombre de points utilisé pour la grille des réactifs ainsi que sa taille, puis les caractéristiques du potentiel absorbant. Typiquement, la taille de la plus grande grille utilisée dans la vallée des réactifs est de $130a_0$ pour le paquet d'ondes centré autour de $7.9meV$. Le nombre de points $n_x * m_y$ est peu important. Ceci est dû à l'utilisation de la technique de réduction de grille dans la coordonnées x, présentée dans la section 3.2.5. La zone d'absorption utilisé est de $30a_0$. Dans la direction z figure 3.51, correspondant à la distance plan du coronène - atome de carbone, la grille utilisée possède $n_z = 48$ points, elle varie entre $-1.5a_0$ et $1.5a_0$. Dans la direction y, la grille utilisée possède $n_y * m_x = 180 * 32$ points, elle varie entre $1.35a_0$ et $22a_0$. Dans cette voie, la molécule H_2 est formée dans les différents états vibrationnels. Or ces états sont indépendants de l'énergie de collision. Donc la grille ne varie pas quand on augmente l'énergie de collision. La grille et la zone d'absorption sont choisies respectivement de façon à représenter correctement tout les états vibrationnels de la molécule qui peuvent être formés et pour absorber toutes les composantes en énergies de H_2. L'expression du potentiel absorbant est celle de l'équation 2.114 présenté dans le paragraphe 2.5. Sur la figure 3.55 sont représentés les spectres en énergies des calculs de paquets d'ondes.

E_{coll}	$7.9meV$	$0.1eV$	$0.29eV$
a	5	2	2.5
$R_0\ (a_0)$	30	15	35
$n_x * m_y * n_z$	128*32*48	100*32*48	220*32*48
$n_y * m_x * n_z$	180*32*48	180*32*48	180*44*48
$x_{min}\ (a_0)$	0.19	0.19	0.19
$x_{max}\ (a_0)$	130	33	55
Δx	30	10	10
$\beta_x(ua)$	$4.1.10^{-7}$	$1.1.10^{-5}$	$1.1.10^{-5}$
Δy	10	10	10
$\beta_y(ua)$	$0,8.10^{-4}$	$0,8.10^{-4}$	$0,8.10^{-4}$
temps de propagation (ps)	6	4	2.7

TAB. 3.8 – *Caractéristiques des calculs de paquets d'ondes lors de la prise en compte du mouvement de l'atome de carbone*

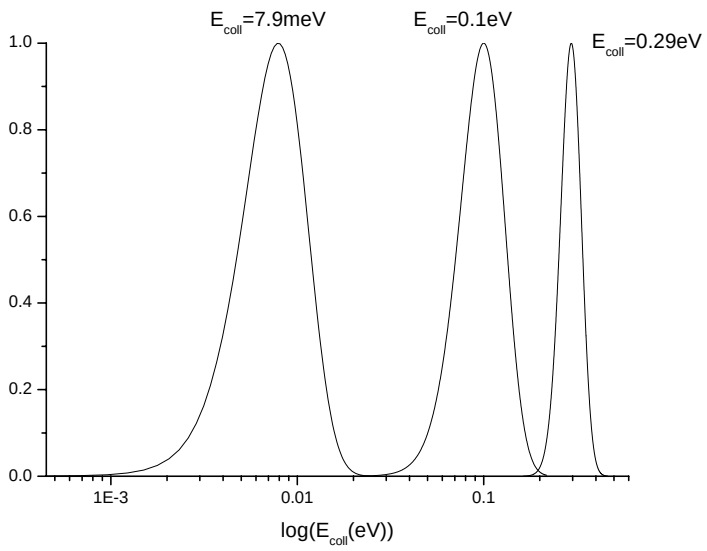

FIG. 3.55 – *Spectre en énergie*

3.4.2.2 Analyse en flux

La méthode d'analyse en flux exposée dans le chapitre précédent reste valable, ainsi que la technique d'interpolation sur les lignes d'analyse exposée dans le paragraphe 3.2.2.3. Toutefois le substrat peut être excité vibrationnellement. Nous étudions une collision réactive de la forme :

$$Surface - C - H(v_1, v_2) + H \rightarrow Surface - C(v') + H_2(v) \tag{3.37}$$

Cela va changer l'expression du flux sortant qui va dépendre de l'excitation vibrationnelle de la molécule H_2 et de celle du coronène. Par analogie au calcul du flux sortant obtenu dans le chapitre précédent, nous obtenons l'expression suivante :

$$c_{vv'}(t) = \int_{r=0}^{+\infty} \int_{z=0}^{+\infty} \chi_v(r')\chi'_{v'}(z')\Psi(R'^*, r', z')dr'dz' \tag{3.38}$$

qui est équivalente à l'expression des $c_v(t)$ (équation 2.127), où $\chi_v(r')$ et $\chi'_{v'}(z')$ sont respectivement les fonctions vibrationnelles de H_2 et celle du coronène-C. Ces coefficients sont stockés au cours de la propagation. Après la propagation, on calcule l'amplitude de la composante de la fonction d'onde d'énergie E par transformée de Fourier,

$$\tilde{c}_{vv'}(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} c_{vv'}(t) \exp\left(\frac{iEt}{\hbar}\right) dt \tag{3.39}$$

c'est à dire la partie de la molécule qui est dans l'état vv'. Cette formule est analogue à la formule 2.130 du chapitre précédent. A partir de cette expression, nous obtenons l'expression de la probabilité de formation de la molécule H_2 :

$$P(E, v, v') = \frac{\hbar^2 K_0 K_{vv'}}{MM'} \frac{\left|\tilde{c}_{vv'}(E)\right|^2}{\left|\tilde{F}(K)\right|^2} \tag{3.40}$$

avec $E = \frac{\hbar^2 K_{vv'}^2}{2M'} + \varepsilon_v + \varepsilon'_{v'} = \frac{\hbar^2 K_0^2}{2M} + \varepsilon$, où ε_v, $\varepsilon'_{v'}$ et ε sont respectivement l'énergie de vibration de la molécule H_2, du coronène-C et celle de la fonction initiale du système Coronène-C-H. Le paquet initial est toujours le produit d'une onde plane d'impulsion moyenne K_0 par la fonction d'onde initiale de Coronène-C-H (équations 3.35 3.36), ce qui n'entraîne aucun changement sur le calcul du flux entrant, c'est pourquoi nous n'avons pas explicité le calcul du flux entrant, qui a été présenté dans le chapitre précédent. Les probabilités de formation dans un état vibrationnel, v de la molécule H_2 , v' du coronène sont données respectivement par :

$$P_v(E) = \sum_{v'} P(E, v, v') \tag{3.41}$$

$$P_{v'}(E) = \sum_{v} P(E, v, v') \tag{3.42}$$

A 3D, le paquet d'ondes est analysé à chaque pas en temps pour chaque valeur de z (position Coronène-C) dans les régions asymptotiques (figure 3.51) du potentiel au niveau des lignes d'analyse, droites d'équation (équations 3.18 et 3.20) définies dans la section 3.2.2.3. On effectue donc l'analyse en flux dans un plan. Pour obtenir la valeur de la fonction d'onde sur les plans d'analyse, nous effectuons la même interpolation par transformée de Fourier que celle présentée dans la section 3.2.2.3 pour chaque valeur de z.

3.4.2.3 Technique de réduction de grille

Pour réaliser les calculs à 3D, nous utilisons la même technique de réduction de grille dans la direction x que celle présentée dans la section 3.2.6. Le potentiel de mapping $U(x)$ a la même forme analytique que celui de l'équation 3.27. Il est choisi de façon à envelopper le potentiel $W(x)$, l'équation 3.28 devient :

$$W(x) = \min_{0<y<+\infty} V(x, y, z_{eq}) \tag{3.43}$$

où z_{eq} est la position d'équilibre de l'atome de carbone dans la molécule Coronène-C-H et $V(z_{eq}, x, y)$ le potentiel obtenu par les calculs de DFT.

3.4.3 Résultats

3.4.3.1 Probabilité de formation

La probabilité totale de formation de la molécule H_2 est représentée sur la figure 3.56 en fonction de l'énergie de collision. Cette probabilité est différente de celles obtenues dans les approximations soudaine et adiabatique. Prendre en compte le mouvement de l'atome de carbone est "quelque part" intermédiaire entre ces deux approximations : dans la soudaine, le mouvement du carbone est supposé lent ; dans l'adiabatique il est supposé rapide. Nous pouvions donc penser que le résultat "exact" aurait été intermédiaire entre le résultat de l'approximation soudaine et celui de l'approximation adiabatique. Or ce n'est pas le cas : la probabilité "exacte" est supérieure à celle des deux approximations.

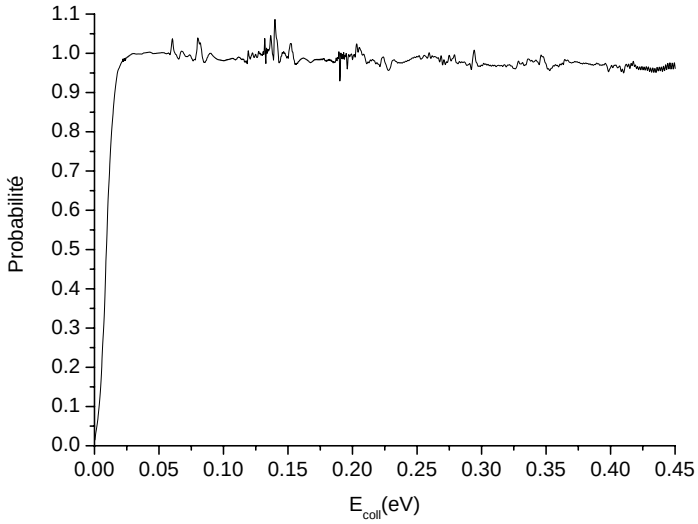

FIG. 3.56 – *Probabilité totale de réaction en fonction de l'énergie de collision.*

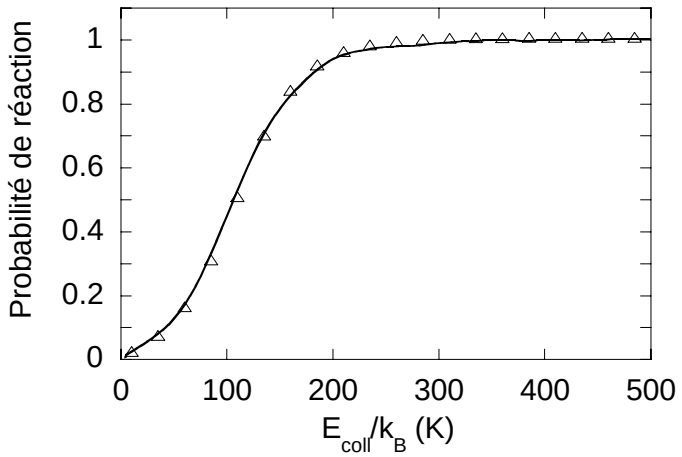

FIG. 3.57 – *Probabilité de réaction en fonction de la température . En trait plein : probabilité totale du calcul 3D. Les triangles : probabilité de passage de la barrière dans la voie d'entrée.*

Afin de comprendre l'effet de la barrière dans la voie d'entrée, nous avons calculé le coefficient de transmission de la barrière de potentiel de $9.2meV$. Cette probabilité (figure 3.57) se superpose parfaitement avec la probabilité obtenue par les calculs de paquet d'ondes aux

faibles énergies de collision. La dynamique de la réaction est donc totalement gouvernée par cette barrière.

3.4.3.2 Distribution vibrationnelle

Sur les figures 3.58, 3.59 et 3.60 sont reportées les probabilités de formation de H_2 en fonction de l'énergie de collision pour chaque état vibrationnel de H_2. Ces probabilités sont sommées sur tous les états de vibration du coronène. Une forte excitation vibrationnelle est observée sur les figures 3.58, 3.59 et 3.60 puisque les états les plus peuplés sont les v maximum auquel la molécule H_2 est autorisée.

Nous observons de fortes oscillations sur tous les états vibrationnels excités. La somme de ces oscillations donne une probabilité totale qui tend vers 1 à une énergie autour de $25meV$ (voir figure 3.56)

Les fortes oscillations observées sur les états vibrationnels sont dues à des résonances. En effet les calculs de paquets d'ondes montrent que le système est piégé dans la zone de réaction pendant environ $2ps$.

Pour trois énergies de collision différentes, de 0.01, 0.1 et $0.4eV$, nous avons représenté la probabilité de réaction en fonction des états vibrationnels v de la molécule H_2 et v' du coronène sur la figure 3.61. Pour chaque énergie de collision, nous remarquons que la molécule H_2 est fortement excitée vibrationnellement. Pour le coronène, nous remarquons que les 20 premiers niveaux sont peuplés. Le quantum de vibration de coronène-C est faible, il est de $68meV$. Le fait de peupler seulement les 20 premiers états de vibration du coronène sur les 40 accessibles montre que le coronène est faiblement excité vibrationnellement. L'énergie de vibration de la molécule H_2 dans l'état $v = 10$ vaut 4.2eV alors que celle de vibration du carbone dans l'état $v' = 15$ vaut $1.1eV$.

Le comportement de la distribution vibrationnelle est qualitativement indépendant de l'énergie de collision. En effet la molécule H_2 est toujours dans les états vibrationnels maximums autorisés énergétiquement. Ce comportement est identique à celui observé lors des approximations soudaine et adiabatique.

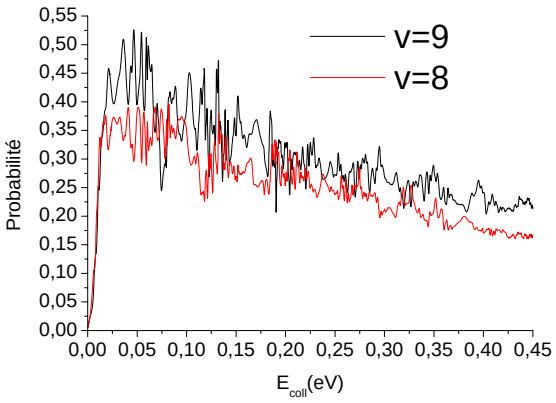

FIG. 3.58 – *Probabilité de réaction en fonction de l'énergie de collision des différents états vibrationnels v de H_2.*

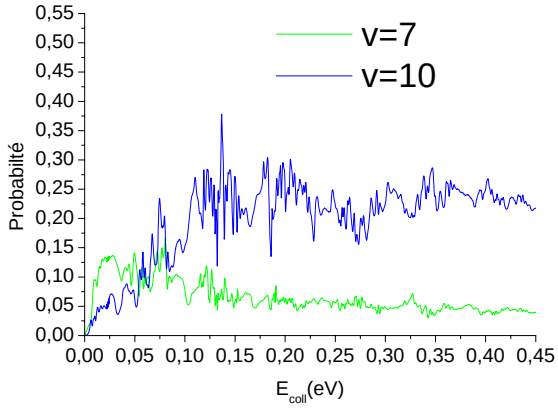

FIG. 3.59 – *Probabilité de réaction en fonction de l'énergie de collision des différents états vibrationnels v de H_2.*

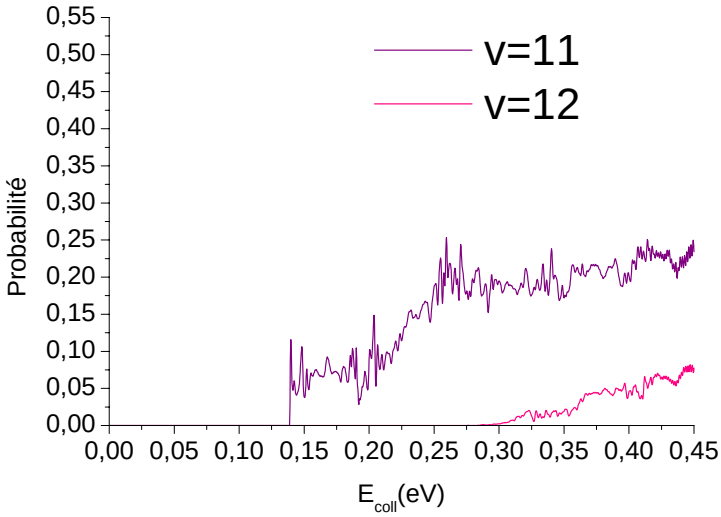

FIG. 3.60 – *Probabilité de réaction en fonction de l'énergie de collision des différents états vibrationnels v de H_2.*

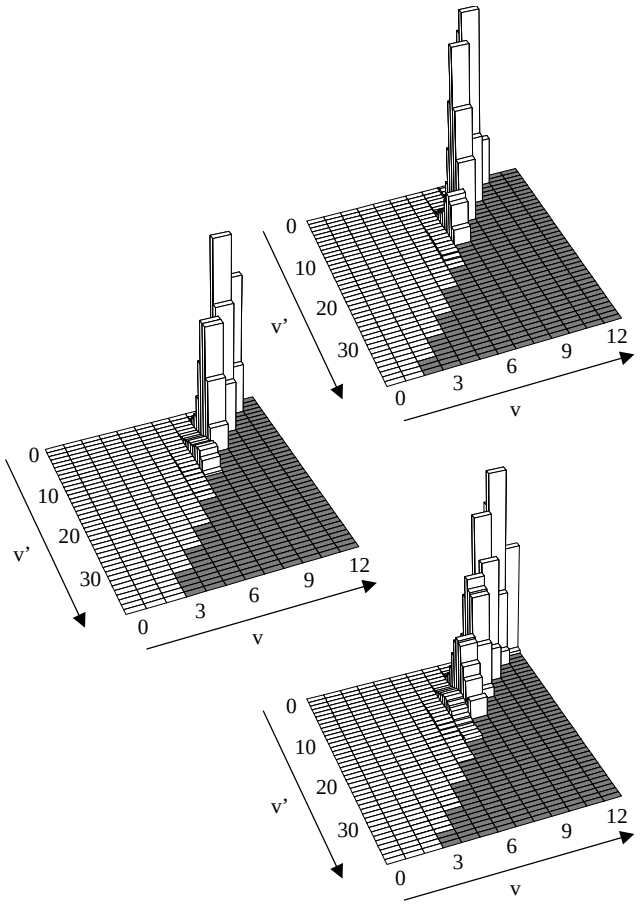

FIG. 3.61 – *Distribution vibrationnelle du système Coronène*(v')+$H_2(v)$ *pour différentes énergies de collision. De haut en bas,* $E_{coll} = 0.01eV$, $E_{coll} = 0.1eV$, $E_{coll} = 0.4eV$. *La zone en grise correspond à la région classiquement interdite.*

3.4.3.3 Etude classique du système

Nous avons étudié le système Cor-H-H' classiquement, en prenant en compte la relaxation de la surface, par la méthode décrite dans l'annexe B.

La probabilité totale de formation de la molécule H_2 représentée sur la figure 3.64 est en accord avec celle obtenue par les calculs de paquets d'ondes. Elle tend rapidement vers 1 vers $100K$. Pour une énergie de $0.011eV$, nous avons regardé une trajectoire classique. Sur la figure 3.62 sont représentées en fonction du temps les positions Coronène-H, Coronène-H' et Coronène-C. Un apport important de cette figure est d'illustrer pourquoi la probabilité de réaction est si grande lorsque le carbone est libre de bouger. On voit en effet que la molécule H_2 s'extrait de la surface quand l'atome de carbone passe sous le plan du coronène. Or, plus l'atome de carbone se rapproche du plan du coronène, et plus l'attraction entre le carbone et l'hydrogène chimisorbé diminue (figures 3.2 et 3.3). L'atome d'hydrogène H peut s'échapper et se combiner avec l'autre atome d'hydrogène pour former la molécule H_2 bien plus facilement si le carbone s'éloigne de lui.

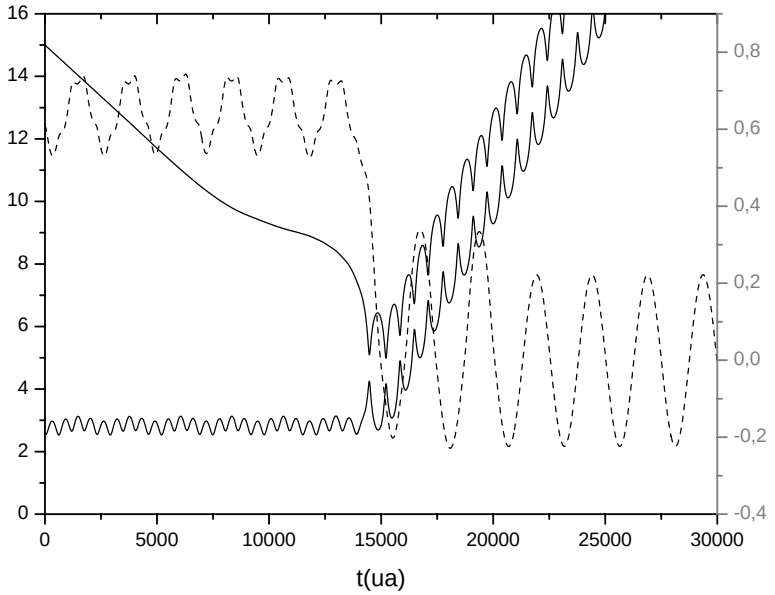

FIG. 3.62 – *Exemple de trajectoire classique en fonction du temps. En pointillé : position de l'atome de carbone dont l'échelle est l'axe des ordonnés à droite. En trait plein : position des atomes d'hydrogènes*

3.5 Comparaisons

3.5.1 Comparaisons approximations soudaine, adiabatique, calcul exact

3.5.1.1 Distribution en énergie

L'énergie du système se répartit en voie de sortie dans les trois degrés de liberté suivants :

1. dans l'énergie de translation de la molécule H_2
2. dans l'énergie de vibration de H_2
3. dans l'énergie de vibration de la surface. Cette énergie n'a pas été discutée dans les calculs 2D.

Dans l'approximation soudaine, l'énergie de vibration de la surface est fixe à $0.89eV$, qui correspond à l'énergie nécessaire pour que le carbone soit hors du plan du coronène. Dans l'approximation adiabatique, l'énergie de vibration de la surface est nulle, puisque l'atome de carbone suit adiabatiquement le mouvement des atomes d'hydrogène.

Sur la figure 3.63 est représentée, pour chaque calcul de dynamique, la répartition en valeur moyenne des énergies disponibles en fonction de l'énergie de collision. Quel que soit le cas étudié, la répartition en énergie suit le même comportement. La majeure partie de l'énergie disponible est distribuée dans la vibration de la molécule H_2 et peu d'énergie est associée au mouvement de translation de H_2. Dans l'approximation adiabatique, aux énergies de collision où la molécule H_2 est piégée dans le puits de physisorption de la voie de sortie, nous observons une brusque diminution de l'énergie de translation, qui est transférée à la vibration de la molécule H_2.

3.5.1.2 Contexte astrophysique

Sur la figure 3.64 sont représentées à basse température les probabilités totales de réaction obtenues dans l'approximation soudaine et adiabatique et lors de la prise en compte de la relaxation de la surface. A une température d'environ $20K$, la probabilité de réaction obtenue en prenant en compte la relaxation de la surface (4.4%) est 3.4 fois plus grande que celle obtenue dans l'approximation soudaine (1.3%) et est 2.8 fois plus grande que celle obtenue dans l'approximation adiabatique (1.6%). A une température de $60K$, la probabilité de réaction lorsque l'on prend en compte la relaxation de la surface (17.6%) (que nous nommerons par la suite calcul exact) est 5 fois plus grande que celle obtenue dans l'approximation soudaine (3.5%) et est 2.2 fois plus grande que celle obtenue dans l'approximation adiabatique (8%).

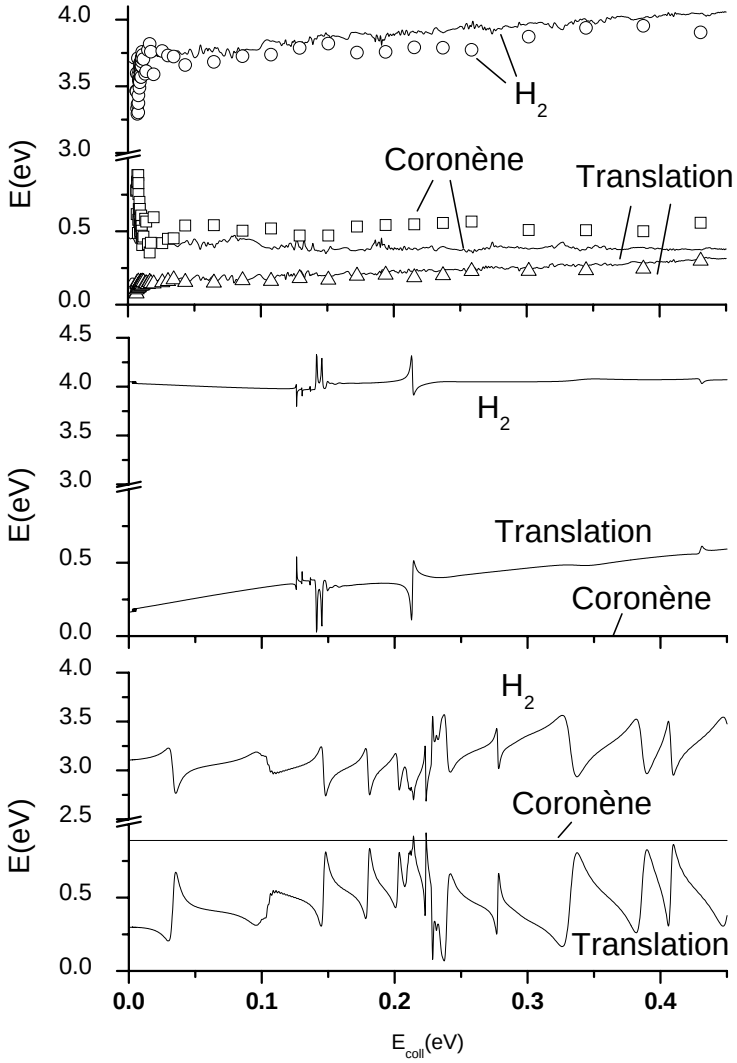

FIG. 3.63 – *Distribution en énergie en fonction de l'énergie de collision. De haut en bas : calcul exact, approximation adiabatique, approximation soudaine. Pour le calcul exact, les ronds, les carrés et les triangles correspondent au calcul classique.*

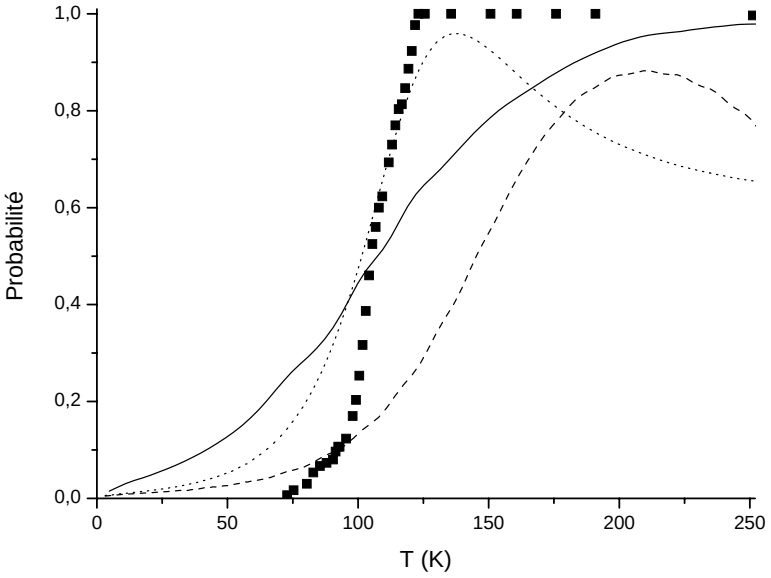

FIG. 3.64 – *Récapitulatif de la probabilité totale de formation de la molécule H_2 en fonction de la température obtenue pour les différents calculs . En traits plein : calcul exact quantique. Les carrés : calcul exact classique. Les tirets : approximation soudaine. En pointillés : approximation adiabatique*

3.5.1.3 Comment le mouvement du carbone favorise-t-il la réaction ?

Comme nous l'avons vu lors de l'étude classique pour le calcul exact, l'extraction de la molécule H_2 a lieu lorsque l'atome de carbone est sous le plan du coronène. En effet, lorsque l'atome de carbone se rapproche de la surface, il est de moins en moins attractif pour l'atome d'hydrogène. Lors de la réaction, l'atome de carbone oscille autour du plan du coronène (figure 3.65). Il explore la zone située sous le plan du coronène. Dans ce cas, la liaison C-H est faible, permettant l'extraction de l'atome d'hydrogène. Dans l'approximation soudaine, l'atome de carbone est fixe à sa position d'équilibre $z_C = 0.65a_0$ (figure 3.65), où l'attraction C-H est importante. Dans l'approximation adiabatique, la position de l'atome de carbone est ajustée de façon à rendre minimal le potentiel d'interaction. L'atome de carbone est au voisinage immédiat du plan du coronène $z_C = 0$ (figure 3.65) dans la zone de réaction. Dans ce cas la liaison C-H est plus faible que dans l'approximation soudaine, puisque le carbone est plus proche de la surface. Ceci explique que la probabilité obtenue dans l'approximation soudaine est inférieure à celle de l'approximation adiabatique (figure 3.64). Le fait de prendre en compte le mouvement de l'atome de carbone permet à ce dernier d'explorer les zones z négatif, c'est à dire d'entrer sous le plan du coronène. La liaison C-H est alors plus faible que dans les deux approximations

effectuées, ce qui favorise la réaction.

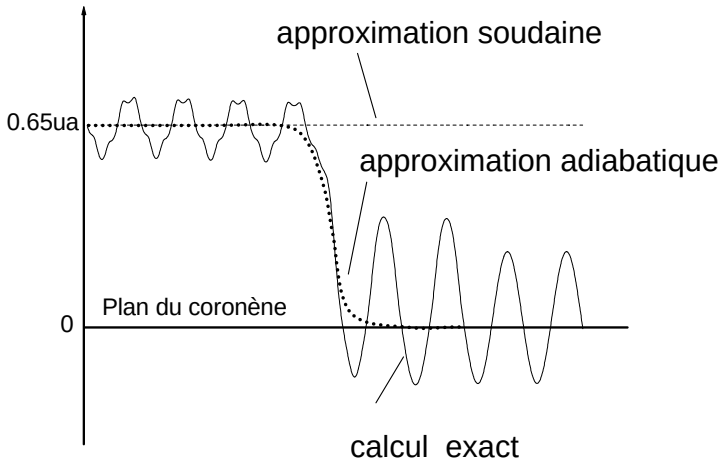

FIG. 3.65 – *Position du carbone lors des approximations soudaine et adiabatique et lors du calcul exact.*

3.5.2 Comparaison avec les autres travaux

Farebrother et al [3] ont étudié le même mécanisme en géométrie colinéaire en laissant au système deux degrés de liberté. Nous comparons donc leur résultats à ceux que nous avons eus en effectuant l'approximation soudaine. Les résultats sont totalement différents des notre sur la probabilité de réaction. Une de nos principales observation est que la molécule H_2 est formée dans les états vibrationnels maximum auquel elle est autorisée. Cette observation est valable quelle que soit l'approximation effectuée (soudaine ou adiabatique) ainsi que dans le calcul exact. Or ils obtiennent une faible excitation vibrationnelle, puisque l'état le plus peuplé est le $v = 2$. Les niveaux de vibration supérieurs sont peuplés avec une probabilité inférieure au $v = 2$. De plus leur probabilité totale de réaction tend rapidement vers 1 aux faibles énergies de collision. Contrairement à nous, ils n'observent aucune structure oscillante qui serait la signature de résonances et plus particulièrement de formation de complexes. Tous ces désaccords avec les résultats de Farebrother et al. sont principalement dus à la surface de potentiel utilisée pour modéliser le grain de poussière interstellaire. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 3.1.2, Farebrother et al n'ont pas pris en compte la relaxation du substrat pour calculer les différentes interactions, contrairement à celle utilisé dans nos calculs. Dans leur groupe, Meijer et al. [26, 27] ont effectué d'autres calculs sur le même système en améliorant la méthode pour

calculer la surface de potentiel et en prenant le taux de couverture en atomes d'hydrogène de la surface. Ils observent des structures résonantes dans les probabilité de réaction qu'ils n'avaient pas obtenu dans leur travail précédent. La molécule H_2 est toujours faiblement excitée vibrationnellement, les états les plus peuplés sont les états de vibration $v = 2, 3, 4$.

Rutigliano et al. [24] ont étudié le même mécanisme par une méthode semi-classique. Ils ont pris en compte la relaxation de substrat en incluant les phonons et observent un transfert d'énergie dans la surface de graphite. Par exemple à une énergie cinétique de $5meV$, la fraction d'énergie transférée aux phonons (14.3%) est 1.5 fois plus faible que la fraction d'énergie transférée à la rotation de H_2 (22%), qui est elle même 1.5 fois inférieure à la fraction d'énergie transférée à la translation de H_2 (33%), qui est aussi inférieure à celle transférée dans la vibration de H_2 (47%). L'essentiel de l'énergie est transféré dans la vibration de la molécule H_2 où les états de vibration v les plus peuplés sont les v allant de 0 à 7 avec une distribution quasiment uniforme. Leur probabilité totale de formation tend rapidement vers 1 quand l'énergie de collision augmente, vers $0.05eV$ la probabilité a atteint 1 et aucune oscillation n'est observée. Leur résultats sont proche de ceux que nous avons obtenus.

Parneix et al. [1] ont utilisé des méthodes de calcul de trajectoires classiques et quasi classiques pour étudier la recombinaison de H_2 par le mécanisme Eley-Rideal. Ils obtiennent une distribution en énergie de vibration d'environ 1 à $1.2eV$. Ceci est différent de ce que nous avons obtenu. Ces différences sont dues aux surfaces de potentiel utilisées et aux conditions dans lesquelles les calculs sont réalisés.

Ree et al. [25] se sont eux aussi intéressés à ce mécanisme par des méthodes de trajectoires classique. Ils ont observé la formation de complexe où le système est piégé dans la zone d'interaction avant la recombinaison de la molécule H_2. Ils obtiennent le plus petit temps de collision pour ce mécanisme avec une distribution FWMH de $60fs$, qui est du même ordre de grandeur que notre estimation effectué dans l'approximation soudaine. De plus, ils observent une forte excitation vibrationnelle avec une inversion de population.

Sha et al. [5, 31, 32] ont effectué des calculs quantique sur ce mécanisme en ne se réduisant pas à une géométrie colinéaire, leur permettant ainsi d'obtenir des sections efficaces. Ils ont effectué deux types de calcul en faisant l'approximation soudaine et l'approximation adiabatique lorsque l'atome d'hydrogène est initialement chimisorbé sur la surface. Les caractéristiques suivantes ont été obtenu sur la molécule H_2 formée :

1. dans l'approximation soudaine, la section efficace augmente avec l'énergie incidente, à $0.1eV$ elle vaut 6.6Å^2, à $0.4eV$ elle est de 8.6Å^2. La valeur moyenne du nombre quantique de vibration v_{moy} décroît avec l'augmentation de l'énergie incidente, la valeur moyenne du nombre quantique de rotation j_{moy} a un comportement inverse, il croît avec l'énergie incidente. Il est observé une forte excitation vibrationnelle, $2 < v_{moy} < 6$ et rotationnelle $1 < j_{moy} < 9$.
2. dans l'approximation adiabatique, la section efficace, la valeur moyenne du nombre quantique de vibration et la valeur moyenne du nombre quantique de rotation suit le même comportement que celui observé dans l'approximation soudaine. La section efficace est grande, à $0.1eV$ elle vaut 8.9Å^2, à $0.4eV$ elle atteint 11.5Å^2. Il est observé une forte excitation vibrationnelle, $4 < v_{moy} < 8$ et rotationnelle $1 < j_{moy} < 8$.

Dans les deux approximations, une forte excitation vibrationnelle de la molécule H_2 a été obtenue. Nous avons obtenu une conclusion identique, avec une excitation vibrationnelle supérieure dans l'approximation adiabatique à celle obtenu dans l'approximation soudaine. Sha et al. [5] ont aussi considéré l'approximation soudaine lorsque l'atome d'hydrogène est initialement physisorbé sur la surface. La section efficace décroît avec l'augmentation de l'énergie incidente contrairement à celle obtenu dans l'approximation soudaine où H est initialement chimisorbé. Typiquement cette section efficace varie de 10Å^2 à 0.5Å^2. Toutefois, l'excitation vibrationnelle et rotationnelle de la molécule H_2 reste importante, $8 < v_{moy} < 10$ et $6 < j_{moy} < 12$.

Notre calcul restreint à la géométrie colinéaire ne nous permet pas d'obtenir de section efficace. Toutefois, le fait qu'il est en accord avec les résultats de Sha et al. [5] sur l'intersection des domaines explorés peut légitimement laisser penser qu'un calcul de section efficace devrait, comme eux, nous conduire à des valeurs de l'ordre de 10Å^2 du moins aux énergies de collision supérieures au seuil déterminé par la bosse de potentiel de la voie d'entrée. A des températures inférieures (T<100K), la section efficace est probablement nettement plus petite, si tant est que cette bosse de potentiel n'est pas qu'un artefact du calcul DFT.

3.6 Conclusion

Pour l'étude du mécanisme Eley-Rideal en géométrie colinéaire, nous avons effectué trois calculs quantique différents : l'approximation soudaine, où l'atome de carbone est fixe hors du plan du coronène ; l'approximation adiabatique, où l'atome de carbone suit adiabatiquement le mouvement des atomes d'hydrogène ; le calcul "exact", où le mouvement du carbone est

pris explicitement en compte. Nos développements méthodologiques (grille en forme de L, technique de réduction de grille), nous ont permis de réaliser les calculs à de très basses énergies de collision $(0.3meV)$. Nos principaux résultats sont les suivants :

1. quelle que soit l'approximation nous obtenons une forte excitation vibrationnelle de la molécule H_2. Les états vibrationnels les plus peuplés sont quasiment toujours les états maximum autorisés énergétiquement.
2. la probabilité totale de réaction est faible dans la gamme de température inférieur à $100K$ correspondant aux conditions régnant dans de nombreuses régions du milieu interstellaire. Toutefois le fait de prendre en compte le mouvement de l'atome de carbone favorise la réaction. Par exemple à une température de $60K$, il y a un facteur 5 entre la probabilité du calcul exact et celle de l'approximation soudaine en faveur du premier.
3. Cette augmentation de la probabilité de réaction reçoit une explication simple : lorsque son mouvement traverse le plan du coronène, l'atome de carbone est nettement moins attractif pour l'atome d'hydrogène chimisorbé, permettant à ce dernier de s'échapper.

Ces résultats établis laissent entrevoir un grand nombre de pistes permettant d'élargir le champ d'investigation de ces mécanismes :

1. Les calculs de DFT ont montré l'existence d'une barrière dans le voie d'entrée. Il est difficile de savoir si cette barrière existe réellement. La faible probabilité de réaction à froid est due à cette barrière, qu'il serait important de confirmer par des calculs plus adaptés.
2. Dans le mécanisme Eley-Rideal, un atome d'hydrogène est initialement chimisorbé sur un atome de carbone. Pour qu'il se chimisorbe, il doit franchir une barrière de $0.25eV = 2900K$. La valeur importante de cette barrière à la chimisorption est incompatible avec les conditions régnant dans le milieu interstellaire froid $(T < 300K)$. Comment un atome d'hydrogène se chimisorbe-t-il sur la surface dans le milieu interstellaire ? On sait que pour un atome d'hydrogène, il est "facile" de se physisorber sur la surface puisqu'il n'existe pas de barrière de physisorption. Il est peut être possible qu'un atome physisorbé puisse franchir la barrière de potentiel de $0.25eV$ par effet tunnel afin de se chimisorber sur la surface. Ce processus reste à étudier.
3. Lors de notre étude, nous nous sommes limités au mécanisme Eley-Rideal en géométrie colinéaire. Il serait intéressant de voir ce qu'il advient lorsqu'on ne se limite pas à cette seule géométrie. Pour traiter un tel problème, il faudrait augmenter le nombre de degré de libertés. Les calculs de paquets d'ondes deviendraient alors très lourds. Sha et al. [4, 5]

ont effectué ces calculs en ne se réduisant pas à la géométrie colinéaire, mais sans prendre en compte la relaxation du substrat.

4. Pour étudier la relaxation de la surface, nous avons inclus dans nos calculs le mouvement d'un seul atome de carbone par rapport au plan du coronène. Nous avons ignoré celui des atomes de carbone voisins en les supposants fixes. Quel est l'effet de la relaxation sur les atomes de carbone voisin formant le coronène ? Pour répondre à cette question, il faudrait inclure dans les calculs les modes de vibration des atomes de carbones formant la surface.
5. Notre étude a été réalisée sur un grain de poussière interstellaire composé de graphite (0001). Il a été choisi de prendre un hydrocarbure aromatique polycyclique (PAH) : le coronène $C_{24}H_{12}$ pour modéliser la surface de graphite. Dans le milieu interstellaire, la taille des PAH semble jouer un rôle important. Selon Allamandola et al [30] seulement 1 à 5% des bandes aromatiques proviennent de petit PAH c'est à dire contenant entre 20 et 40 atomes de carbone. La contribution essentielle des bandes aromatique provient de PAH beaucoup plus grands. Qu'adviendraient nos résultats si l'on augmentait la taille du PAH ?
6. Quel que soit la nature du grain de poussière, celui-ci n'est pas un cristal uniforme. Il faudrait prendre en compte ces défauts.
7. Les grains de poussière interstellaire ne sont pas exclusivement composés de graphite. Il y a aussi des grains de silicate et/ou des grains recouverts d'un manteau de glace (voir chapitre 1). Il serait intéressant de connaître l'influence du substrat sur la formation de la molécule H_2.
8. Dans notre étude, nous avons adsorbé un seul atome d'hydrogène. Nous n'avons pas pris en compte le taux de couverture en atomes d'hydrogène. Ceci devrait changer la réactivité. Il faudrait recouvrir la surface d'atome d'hydrogène et traiter le problème de dynamique.

Aux températures froides (~10K), qui sont les conditions régnant dans le milieu interstellaire, l'efficacité du mécanisme Eley-Rideal est faible. Ce mécanisme ne nous semble donc pas forcément le plus efficace pour produire la molécule H_2. Il est fort possible que d'autres mécanismes contribuent de façon non négligeable à la production de H_2 et en particulier le mécanisme Langmuir-Hinshelwood qui fait l'objet du chapitre suivant.

Bibliographie

[1] Parneix P., Brechignac P., Astron.Astrophys. 334 363 (1998)

[2] Kim Y.H., Ree J., Shin H.K. Chem.Phys.Lett. 314 1 (1999)

[3] Farebrother A.J., Meijer A.J.H.M., Clary D.C., Fisher A.J. Chem.Phys.Lett. 319 303 (2000)

[4] Sha X., Jackson B. Surf.Sci. 496 318 (2002)

[5] Sha X., Jackson B., Lemoine D. J.Chem.Phys. 116 7158 (2002)

[6] Fukui K. Acc.Chem.Res. 14 363 (1981)

[7] Page M., McIver J.W. Jr J.Chem.Phys 88 922 (1988)

[8] Jeloaica L., Sidis V. Chem.Phys.Lett. 300 157 (1999)

[9] Sidis V., Jeloaica L., Borisov A.G., Deutscher S.A., dans ”Molecular hydrogen in space”, ed. F.Combes and G.Pineau des Forêts, Cambridge Contemporary Astrophysics series, Cambridge University Press, 2000 pp89-97

[10] Jacobson N., Tegner B., Schröder E., Hyldgaard P., Lundqvist B.I. Comp. Materials Science 24 273 (2002)

[11] McCullough E.A.,Wyatt R.E. J.Chem.Phys. 54 (1970) 3578

[12] Mowrey R.C. J.Chem.Phys 94 (1991) 7098

[13] Baerends E.J., Ellis E.D, Ros P. Chem.Phys. 2 41 (1973)

[14] Te Velde G., Baerends E.J. J.Comput.Phys. 99 84 (1992)

[15] Vosko S.H., Wilks L.H, Nussair M., Can.J.Phys. 58 1200 (1980)

[16] Wang Y., Perdew J.P. Phys.Rev.B 43 8911 (1991)

[17] Perdew J.P., Zunger A. Phys.Rev.B 23 5048 (1981), Becke A.D. J.Chem.Phys. 96 2155 (1992), Perdew J.P. Phys.Rev.B 33 8822 (1986)

[18] Wesolowski T.A., Parisel O., Elliger Y., Weber J. J.Phys.Chem.A 101 7818 (1997)

[19] Ghio E., Mattera L., Salvo C., Tommasini F., Valbusa U. J.Chem.Phys. 73 556 (1980)

[20] Van Barth U., Hedin L. J.Phys.C 5 1629 (1972)

[21] Truhlar D.G., Kuppermann A. J.Chem.Phys. 52 3841 (1970), Schatz G.C., Kuppermann A., Phys.Rev.Lett 35 1266 (1975)

[22] Polanyi J.C., Wong W.H. J.Chem.Phys 51 1439 (1969)

[23] Mott N.F. and Massey H.S.W., The theory of atomic collisions, Third Edition, Oxford at the clarendon press, p379-382

[24] Rutigliano M., Cacciatore M., Billing G.D., Chem.Phys.Lett 340 13 (2001)

[25] Ree J., Kim Y.H., Shin H.K., Chem.Phys.Lett. 353 368 (2002)

[26] Meijer A.J.H.M., Farebrother A.J., Clary D.C, J.Phys.Chem.A 105 2173 (2001)

[27] Meijer A.J.H.M, Fisher A.J., Clary D.C., J.Phys.Chem.A 107 10862 (2003)

[28] Aguillon F., Belyaev A.K., Sidis V., Sizun M., Phys.Chem.Chem.Phys 2 3577 (2000)

[29] Ferro Y., Marinelli F., Allouche A., J.Chem.Phys. 116 8164 (2002)

[30] Allamandola L.J., Tielens A.G.G.M., Barker J.R. ApJ 290 L25 (1985), ApJS 71 733 (1989)

[31] Jackson B., Lemoine D. J.Chem.Phys. 114 474 (2001)

[32] Zecho T., Güttler A., Sha X., Lemoine D., Jackson B., Küppers J. Chem.Phys.Lett. 366 188 (2002)

[33] Sato S. Nippon Kagaku Zasshi 77 1202 (1956)

[34] Elkowitz A.B., McCreery J.H., Wolken G., J.Chem.Phys. 17 423 (1976)

Chapitre 4

MÉCANISME LANGMUIR-HINSHELWOOD

Dans ce chapitre, nous allons exposer les résultats que nous avons obtenus lors de l'étude de la formation de la molécule H_2 sur un grain de poussière interstellaire en considérant le mécanisme Langmuir-Hinshelwood (LH).

Comme nous l'avons vu, dans le milieu interstellaire froid (~10K), le molécule H_2 est le constituant majoritaire. Le grain de poussière interstellaire sert de catalyseur pour former la molécule H_2. Deux mécanismes sont connus pour induire la réaction de formation de H_2 : le mécanisme Eley-Rideal et le mécanisme Langmuir-Hinshelwood.

Dans le chapitre précèdent, nous avons postulé que les atomes d'hydrogène ne peuvent être que chimisorbés sur le grain, ce qui ne conduit qu'au mécanisme Eley-Rideal. Que se passe-t-il, si on envisage de physisorber des atomes d'hydrogène sur le grain ? Lorsqu'un atome H est physisorbé, il peut migrer quasi librement sur la surface. Dans ce cas trois mécanismes peuvent être envisagés :

1. le premier type de mécanisme Langmuir-Hinschelwood, où deux atomes d'hydrogène physisorbés sur la surface migrent, réagissent et désorbent.
2. le deuxième type de mécanisme Langmuir-Hinshelwood, où un atome d'hydrogène physisorbé sur la surface rencontre un atome chimisorbé avec lequel il réagit et désorbe.
3. un autre type de mécanisme Eley-Rideal (ER2), où la réaction a lieu entre un atome d'hydrogène physisorbé sur la surface et un atome d'hydrogène provenant de la phase gaz.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons au premier type de mécanisme LH. Ce choix est motivé par les raisons suivantes :

1. ce mécanisme LH est sans doute plus efficace que le mécanisme ER2, puisque dans le mécanisme LH les atomes d'hydrogène évoluent dans un monde à deux dimensions. Ceci

rend les collisions beaucoup plus probables que dans un monde à trois dimensions dans lequel se déroulent les collisions du mécanisme ER2.

2. le deuxième type de mécanisme LH présente l'avantage de lier très fortement un atome d'hydrogène sur le grain. Ceci est avantageux si le grain est chaud. En revanche, comme pour le mécanisme Eley-Rideal, où les atomes sont chimisorbés, la question se pose de savoir comment un atome d'hydrogène peut se chimisorber sur le grain.
   De plus, le premier type de calcul LH ne compte "que" 4 degrés de liberté, contre 7 pour le second type. Ce dernier est de ce fait hors d'atteinte d'une étude complètement quantique.

En considérant le premier type de mécanisme LH, nous pouvons modéliser simplement le grain de poussière, que nous présenterons dans une première partie. Dans une deuxième partie, nous développerons les techniques nécessaires pour étudier la dynamique. La troisième et la quatrième partie sont dédiées respectivement aux résultats obtenus en utilisant la technique de paquets d'ondes et aux résultats classiques qui nous ont permis de développer un modèle pour expliquer le mécanisme.

4.1 Modélisation du grain de poussière interstellaire

Le grain de poussière interstellaire est modélisé par une surface de graphite (0001). Des calculs DFT menés par Sidis [5] au laboratoire, comme nous l'avons vu dans le partie 3.1, pour modéliser l'interaction H-graphite en géométrie colinéaire, ont montré l'existence de puits de chimisorption et de physisorption.

A une distance entre l'atome H et la surface de graphite d'environ 4.18Å, les calculs de DFT ont montré l'existence d'un puits de physisorption de $8meV$ qui est indépendant du site où l'atome de physisorbe et qui ne présente pas de barrière de potentiel à la physisorption. L'atome d'hydrogène peut facilement se physisorber sur la surface, y migrer et probablement rencontrer un autre atome H pour désorber en une molécule H_2.

Toutefois un problème subsiste, la valeur du puits de physisorption obtenu par Sidis [5] et d'autres groupes [6] est plus faible que la valeur expérimentale. Elle est à la limite de précision des calculs de DFT. Pourtant cela ne remet pas en cause l'existence même de ce puits de physisorption. Les résultats expérimentaux, obtenu par Ghio et al. [1] donnent un puits de physisorption plus important de l'ordre de $43meV$.

De plus les calculs de DFT ont montré que la physisorption d'un atome d'hydrogène sur le graphite n'engendre pas la reconstruction de la surface. La surface de graphite peut être

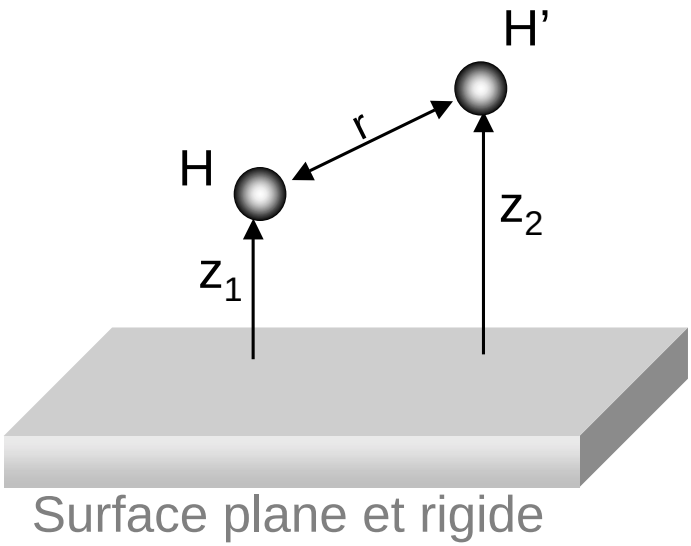

FIG. 4.1 – *Définition du système. z_1 est la distance surface-H, z_2 est la distance surface-H', r est la distance entre les deux atomes H et H'*

considérée comme une surface plane. Les modèles de Brenner [4], dont l'approximation pour modéliser les interactions dans les hydrocarbures est souvent utilisée, montrent que l'amplitude de vibration des atomes de carbone hors du plan est négligeable devant l'amplitude de vibration de l'atome d'hydrogène physisorbé sur la surface. Il n'est donc pas nécessaire de prendre en compte la vibration des atomes de carbone. La surface de graphite peut être considérée comme une surface rigide. Nous utiliserons donc une surface de graphite plane et rigide.

Nous avons décidé de modéliser l'interaction H-H'-graphite par une somme de potentiels de paires, puisque la physisorption d'un atome H sur une surface de graphite est une interaction faible à longue distance. Le potentiel de paire est la somme du potentiel d'interaction H-graphite, du potentiel d'interaction H'-graphite, et du potentiel d'interaction H-H' (figure 4.1) :

$$V(r, z_1, z_2) = V_{H-H'}(r) + V_{graphite-H}(z_1) + V_{graphite-H'}(z_2) \tag{4.1}$$

où z_1 (respectivement z_2) est la distance H-graphite (respectivement H'-graphite) et r est la distance H-H'.

4.1.1 Interaction H-H'

L'interaction entre les atomes d'hydrogène H et H' est décrite par un potentiel de Morse :

$$V_{H-H'}(r) = D_{H_2}\left[\left(1-\exp\left(\beta_{H_2}(r_{eq}-r)\right)^2-1\right)\right] \tag{4.2}$$

où $r_{eq} = 0.74$Å est la distance d'équilibre et $D_{H_2} = 4.75eV$ est la profondeur du puits de potentiel. La fréquence harmonique ω de H_2, qui vaut $4401cm^{-1}$, est reliée au paramètre β_{H_2} par la relation :

$$\omega = \sqrt{\frac{2D_{H_2}\beta_{H_2}^2}{m}} \tag{4.3}$$

où m est la masse de l'atome d'hydrogène. Sur la figure 4.2 est représentée le potentiel d'interaction H-H' en fonction de la distance r entre les deux atomes d'hydrogène.

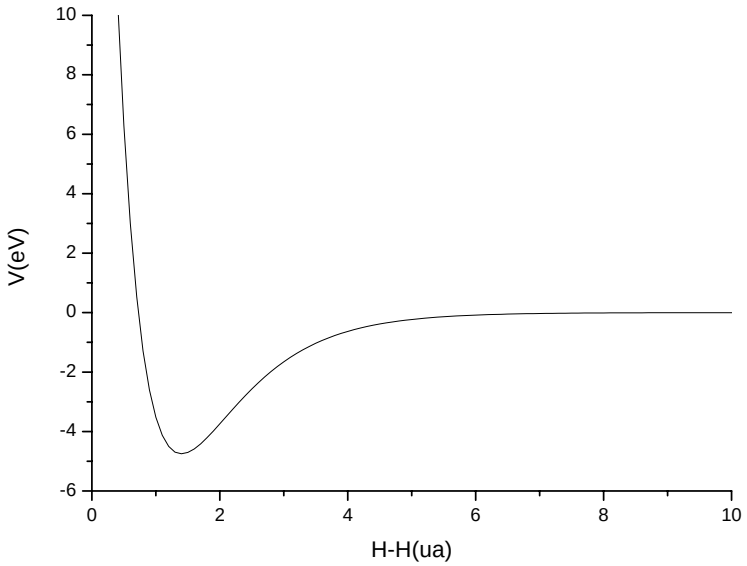

FIG. 4.2 – *Potentiel d'interaction entre les deux atomes d'hydrogène*

4.1.2 Interaction H-graphite

Pour modéliser le potentiel d'interaction H-graphite, nous avons utilisé le potentiel proposé par Ghio et al. [1] :

$$V_{graphite-H}(z) = D_{graphite-H}\left[\left(1-\left(1+\frac{\beta_{graphite-H}(z-z_{eq})}{p}\right)^{-p}\right)^2 - 1\right] \tag{4.4}$$

où $D_{graphite-H} = 43.3meV$ est la profondeur du puits de physisorption, $\beta_{graphite-H} = 1.36\text{Å}^{-1}$et $p = 4.4$. Ces trois paramètres ont été ajustés par Ghio et al. [1] de façon à reproduire le spectre expérimental en vibration de H-graphite. z_{eq} a été fixé à 4.18Å, cette valeur est donnée par le calcul de DFT. En fait, sa valeur n'a aucune influence sur les résultats de dynamique. Ce potentiel $V_{graphite-H}(z)$ est une généralisation du potentiel de Morse. En effet quand p tend vers l'infini, l'expression de l'équation 4.4 est celle du potentiel de Morse.

Sur la figure 4.3 est représentée le potentiel d'interaction H-graphite en fonction de la distance z entre la surface de graphite et l'atome d'hydrogène physisorbé.

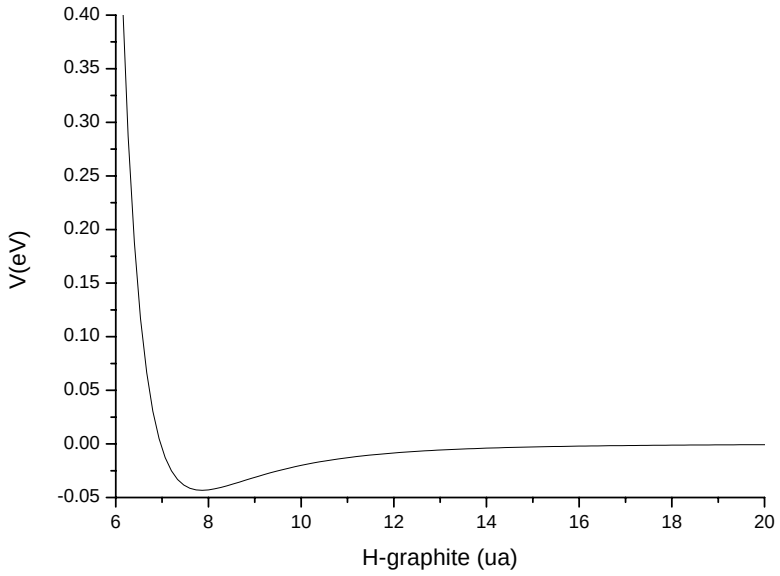

FIG. 4.3 – *Potentiel d'interaction entre la surface de graphite et un atome d'hydrogène physisorbé*

4.2 Dynamique

4.2.1 Expression du hamiltonien

Les deux atomes d'hydrogènes H et H' ont respectivement pour coordonnées (x_1, y_1, z_1) et (x_2, y_2, z_2) dans le système de coordonnées cartésiennes $Oxyz$. L'expression du hamiltonien qui régit le système est de la forme :

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\hat{p}_{x_1}^2 + \hat{p}_{x_2}^2 + \hat{p}_{y_1}^2 + \hat{p}_{y_2}^2 + \hat{p}_{z_1}^2 + \hat{p}_{z_2}^2\right) + V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) \tag{4.5}$$

où l'opérateur d'impulsion a pour expression :

$$\hat{p}_q = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q} \tag{4.6}$$

et m est la masse de l'atome d'hydrogène.

Nous exprimons le hamiltonien 4.5 dans le système de coordonnées (x, y, u, v, z_1, z_2) (figure 4.4) où x et y sont les coordonnées du centre de masse de H-H', u et v sont respectivement l'abscisse et l'ordonnée de la projection de la distance internucléaire entre les deux atomes d'hydrogène dans le plan Oxy. Les coordonnées x, y, u, v sont définies par :

$$\begin{cases} x = \frac{x_1+x_2}{2} \\ y = \frac{y_1+y_2}{2} \\ u = x_2 - x_1 \\ v = y_1 - y_2 \end{cases} \tag{4.7}$$

Dans ce cas l'expression du hamiltonien est :

$$\hat{H} = \frac{1}{4m}\left(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2\right) + \frac{1}{m}\left(\hat{p}_u^2 + \hat{p}_v^2\right) + \frac{1}{2m}\left(\hat{p}_{z_1}^2 + \hat{p}_{z_2}^2\right) + V(u, v, z_1, z_2) \tag{4.8}$$

Le potentiel d'interaction est indépendant des coordonnées x et y. Ceci permet de réduire la dimensionnalité du système à 4 degrés de liberté (u, v, z_1, z_2). Le hamiltonien du système s'écrit en se plaçant dans le référentiel du centre de masse de H_2 projeté sur la surface :

$$\hat{H} = \frac{1}{m}\left(\hat{p}_u^2 + \hat{p}_v^2\right) + \frac{1}{2m}\left(\hat{p}_{z_1}^2 + \hat{p}_{z_2}^2\right) + V(u, v, z_1, z_2) \tag{4.9}$$

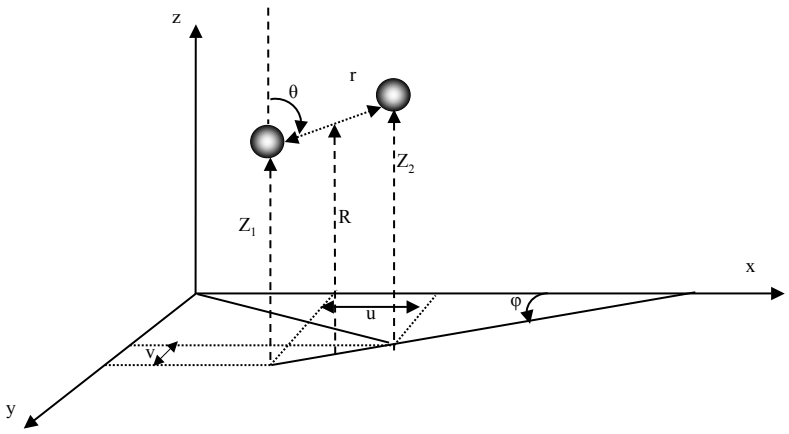

FIG. 4.4 – *Définition du système de coordonnées*

L'élément de volume associé à la fonction d'onde Φ régie par ce hamiltonien est $dudvdz_1dz_2$.

Pour étudier la dynamique, nous avons décidé d'utiliser le système de coordonnées (r, θ, φ) de la molécule H_2 dans le repère de coordonnées sphériques et la distance R, suivant l'axe z, entre la surface et la molécule H_2 (figure 4.4). Ce système de coordonnés a été choisi car le potentiel d'interaction est indépendant de l'angle azimutal φ. Le nouveau système de coordonnées est relié au précédent par les relations :

$$\begin{cases} R = \frac{z_1+z_2}{2} \\ r = \left((z_2-z_1)^2+u^2+v^2\right)^{\frac{1}{2}} \\ \tan\varphi = \frac{u}{v} \\ \cos\theta = \frac{z_2-z_1}{\left((z_2-z_1)^2+u^2+v^2\right)^{\frac{1}{2}}} \end{cases} \tag{4.10}$$

Dans ce système de coordonnées l'expression du hamiltonien 4.9 devient :

$$\hat{H} = \frac{1}{4m}\hat{p}_R^2 + \frac{1}{m}\left(\hat{p}_r^2 + \frac{2}{r}\hat{p}_r + \frac{1}{r^2}\left(\hat{p}_\theta^2 + \frac{1}{\tan\theta}\hat{p}_\theta\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\hat{p}_\varphi^2\right) + V(R,r,\theta) \tag{4.11}$$

où $V(R, r, \theta)$ est indépendant de φ. L'élément de volume associé à la fonction d'onde $\Theta(R, r, \theta, \varphi)$ que régit ce hamiltonien s'écrit :

$$r^2 dr dR \sin\theta d\theta d\varphi$$

Nous introduisons une nouvelle fonction d'onde $\Psi(R, r, \theta, \varphi)$ définie par :

$$\Theta(R,r,\theta,\varphi) = \frac{1}{r}\Psi(R,r,\theta,\varphi) \tag{4.12}$$

qui est associée à l'élément de volume $drdR\sin\theta d\theta d\varphi$. Le hamiltonien $\hat{H}$ qui régit l'évolution de $\Psi(R,r,\theta,\varphi)$ est de la forme :

$$\hat{H} = \frac{1}{4m}\hat{p}_R^2 + \frac{1}{m}\left(\hat{p}_r^2 + \frac{1}{r^2}\left(\hat{p}_\theta^2 + \frac{1}{\tan\theta}\hat{p}_\theta\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\hat{p}_\varphi^2\right) + V(R,r,\theta) \tag{4.13}$$

Ce changement fait disparaître le terme $\frac{2}{r}\hat{p}_r$ du hamiltonien 4.11. Dans 4.13 on reconnaît l'expression du hamiltonien d'une molécule diatomique au dessus d'un plan.

Comme le potentiel d'interaction V est indépendant de l'angle azimutal φ. La fonction d'onde peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\Psi(R,r,\theta,\varphi) = \sum_\nu \phi_\nu(R,r,\theta)\frac{\exp(i\nu\varphi)}{\sqrt{2\pi}} \tag{4.14}$$

où ν est la projection du moment angulaire de rotation de H_2 sur l'axe z. Chaque fonction d'onde $\phi_\nu(R,r,\theta)$ est associée à l'élément de volume $drdR\sin\theta d\theta$.

Pour chaque valeur du nombre quantique ν, nous avons réalisé les calculs de paquets d'ondes avec 3 degrés de liberté (R,r,θ). Pour chaque ν la fonction d'onde $\phi_\nu(R,r,\theta)$ est régie par un hamiltonien de la forme :

$$\hat{H}_\nu = \frac{1}{4m}\hat{p}_R^2 + \frac{1}{m}\left(\hat{p}_r^2 + \frac{1}{r^2}\left(\hat{p}_\theta^2 + \frac{1}{\tan\theta}\hat{p}_\theta\right)\right) + V(R,r,\theta) + \frac{\hbar^2\nu^2}{mr^2\sin^2\theta} \tag{4.15}$$

$\frac{\hbar^2\nu^2}{mr^2\sin^2\theta}$ est le potentiel centrifuge. $V(R,r,\theta)$ est le potentiel d'interaction qui est représenté sur la figure 4.5 pour différentes valeurs de l'angle θ en fonction de la distance H-H' (r) et de la distance entre la surface et le centre de masse de H-H' (R). Nous avons représenté le potentiel :

1. pour un angle θ nul qui correspond au cas où l'axe internucléaire H-H' est perpendiculaire à la surface (c'est à dire au plan Oxy)
2. pour un angle θ de $\frac{\pi}{4}$ qui correspond au cas où l'axe internucléaire H-H' fait un angle de $\frac{\pi}{4}$ avec la normale à la surface
3. pour un angle θ de $\frac{\pi}{2}$ qui correspond au cas où l'axe internucléaire H-H' est parallèle à la surface

Sur la figure 4.5 nous observons dans la direction r que la longueur d'onde de De Broglie

sera plus grande dans la zone asymptotique que dans la zone d'interaction. Nous pouvons donc utiliser dans la direction r la technique de réduction de grille afin de réduire le temps de calcul.

Les parties du hamiltonien 4.15 en R et r sont évaluées par la méthode de Fourier (paragraphe 2.2.3.2), la partie angulaire θ est évaluée par la méthode de Gauss-Legendre (paragraphe 2.2.3.1). La propagation en temps est réalisée par la méthode de Lanćzos. En fin de propagation, le paquet d'ondes est analysé par la méthode d'analyse en flux.

4.2.2 Technique de réduction de grille

La technique de réduction de grille que nous utilisons ici est identique à celle que nous avons mis en oeuvre lors de l'étude du mécanisme Eley-Rideal (paragraphe 3.2.5). Pour cela nous introduisons une nouvelle coordonnée r' qui dépend de r suivant la relation :

$$dr' = \frac{(2m\,(E - U(r)))^{\frac{1}{2}}}{2\pi} dr \tag{4.16}$$

$$J = \frac{dr}{dr'} \tag{4.17}$$

où $U(r)$ est le potentiel de mapping :

$$U(r) = \frac{v_{min} - v_{as}}{\left(\frac{r-r_0}{r_1-r_0}\right)^2 + 1} + v_{as} \tag{4.18}$$

qui est choisi de façon à envelopper le potentiel $W_\nu(r)$ de la voie d'entrée défini comme :

$$W_\nu(r) = \min_{0<R<+\infty} \left(V(R, r, \theta = \frac{\pi}{2}) + \frac{\hbar^2 \nu^2}{m r^2} \right) \tag{4.19}$$

Dans l'équation 4.18, v_{min} est le minimum $W_\nu(r_0)$ du potentiel $W_\nu(r)$ et v_{as} est la valeur à l'infini de $W_\nu(r \rightarrow \infty)$, r_1 est choisi de façon à satisfaire la relation $W_\nu(r_1) = \frac{v_{as}+v_{min}}{2}$. L'expression 4.18 est identique à celle 3.27 du chapitre précédent. Sur la figure 4.6 est représenté le potentiel de mapping $U(r)$ obtenue pour $W_{\nu=0}(r)$.

La technique de réduction change l'expression de l'opérateur d'impulsion comme nous l'avons vu dans le chapitre 2 dans le paragraphe 2.3.2. L'opérateur $\hat{P}_r$ dans l'expression 4.15 est remplacé par [16] :

$$\hat{P}_{r'} = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{\sqrt{J}} \frac{\partial}{\partial r'} \frac{1}{\sqrt{J}} \tag{4.20}$$

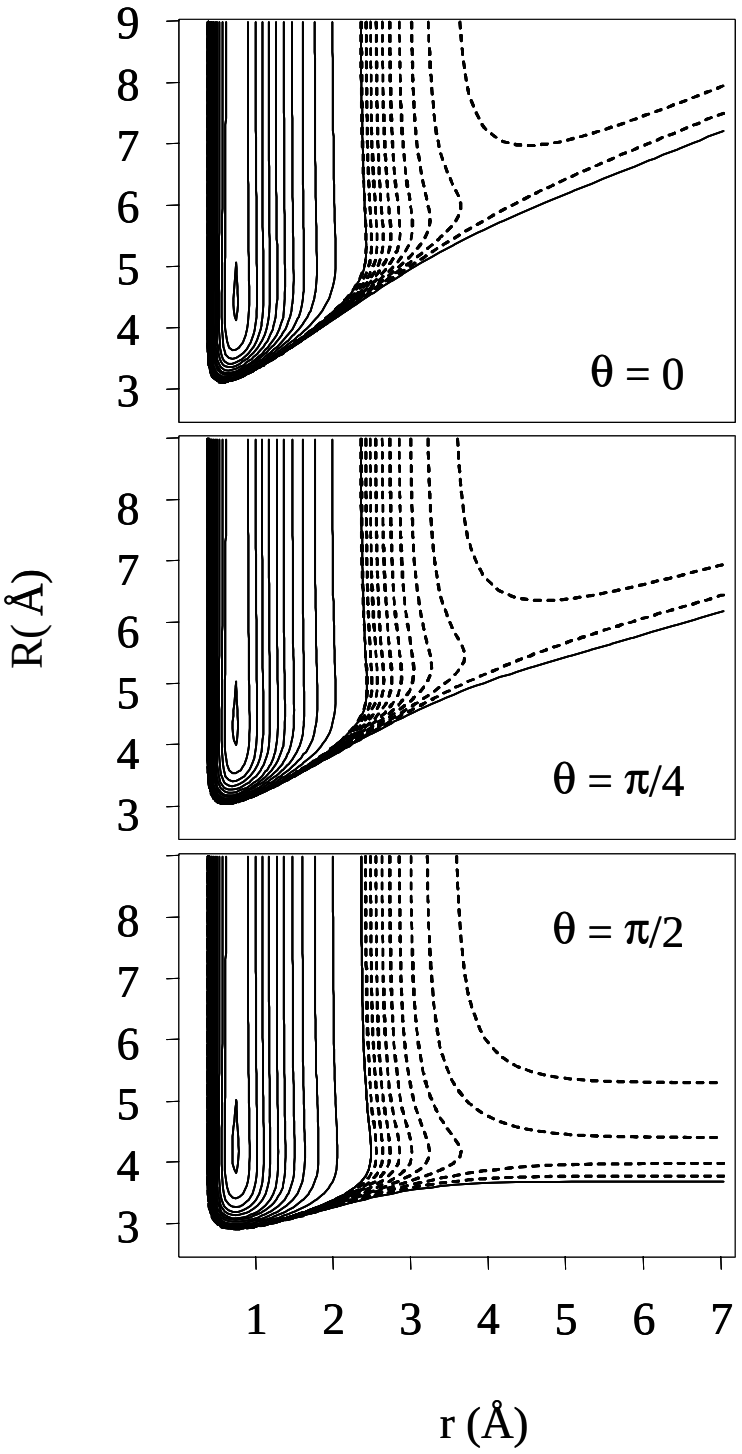

FIG. 4.5 – *Potentiel d'interaction $V(R, r, \theta)$ en fonction de R et r pour différentes valeurs de θ. En pointillés : les lignes de niveaux sont distantes de $40meV$. En trait plein : les lignes de niveaux sont distantes de $400meV$.*

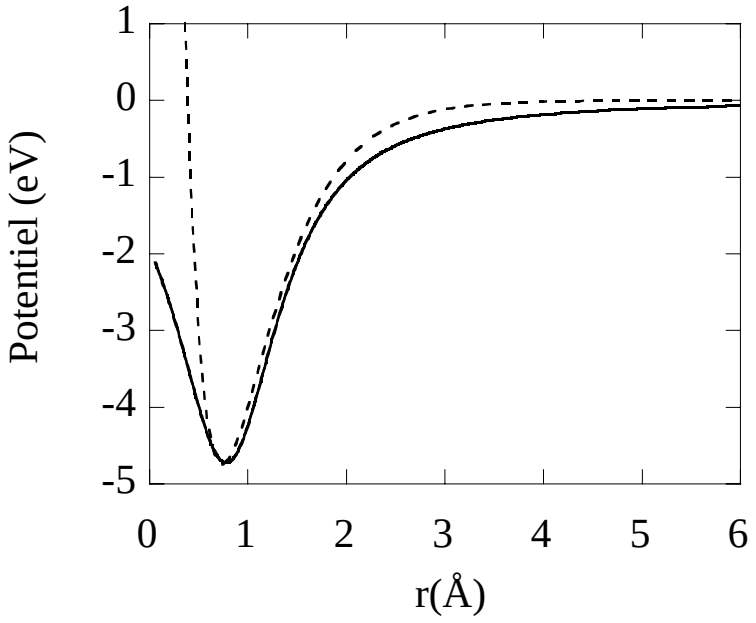

FIG. 4.6 – *Potentiels utilisés pour la technique de réduction de grille calculé pour* $\nu = 0$. *En pointillé :* $W_{\nu=0}(r)$. *En trait plein : potentiel de mapping* $U(r)$

et est évalué par la méthode de Fourier.

4.2.3 Régions asymptotiques

4.2.3.1 Paquet d'ondes initial

Le paquet d'ondes initial est calculé dans la zone asymptotique où l'interaction entre les deux atomes d'hydrogène est négligeable. Dans cette zone, le système de coordonnées sphériques n'est pas adapté puisque le potentiel dépend fortement de l'angle θ à tel point que, à R infini, seule la valeur de $\theta = \frac{\pi}{2}$ est autorisée. Les coordonnées cylindriques semblent mieux adaptées. Nous utilisons ces coordonnées cylindriques ρ, z_1, z_2, φ où $\rho = r \sin\theta$ est la projection de la distance internucléaire r entre les deux atomes d'hydrogène sur la surface de graphite, et où z_1, z_2 sont respectivement la distance entre la surface et l'atome H puis la distance entre la surface et l'atome H'. Le potentiel d'interaction est indépendant de φ. La fonction d'onde $\psi(\rho, z_1, z_2, \varphi)$ peut d'exprimer de la façon suivante :

$$\psi(\rho, z_1, z_2, \varphi) = \sum_{\nu} \varphi_\nu(\rho, z_1, z_2) \frac{\exp(i\nu\varphi)}{\sqrt{2\pi}} \tag{4.21}$$

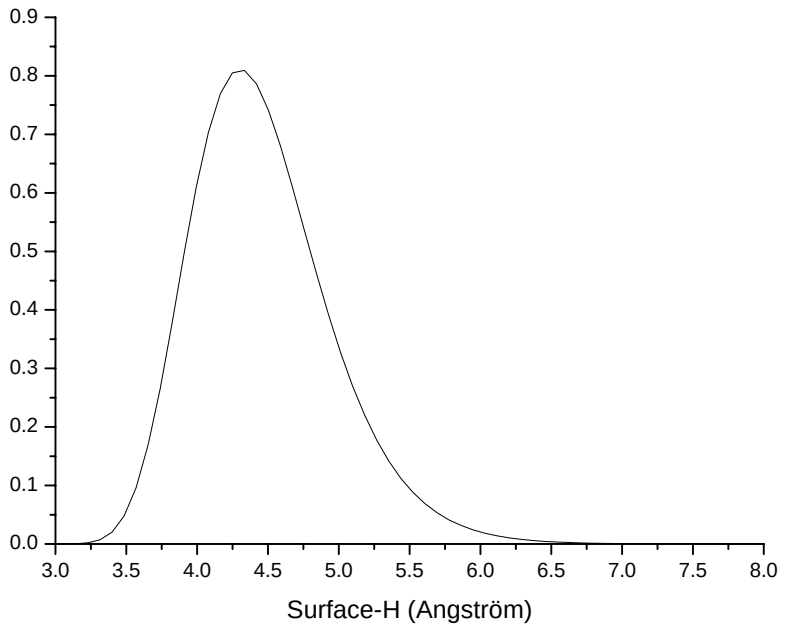

FIG. 4.7 – *Etat propre $v = 0$ surface-H dans le puits de physisorption.*

Chaque fonction d'onde $\varphi_\nu(\rho, z_1, z_2)$ est associée à un élément de volume $d\rho dz_1 dz_2$ et est régie dans la zone asymptotique par le hamiltonien :

$$\hat{H}_\nu = \left(\frac{\hat{p}_\rho^2}{m} + \frac{\hbar^2\left(\nu^2 - \frac{1}{4}\right)}{4m\rho^2}\right) + \left(\frac{\hat{p}_{z_1}^2}{2m} + V_{gr-H}(z_1)\right) + \left(\frac{\hat{p}_{z_2}^2}{2m} + V_{gr-H}(z_2)\right) \quad (4.22)$$

où les coordonnées sont découplées.

La fonction d'onde initiale est choisie comme :

$$\varphi_\nu(\rho, z_1, z_2) = F(\rho)\chi_0(z_1)\chi_0(z_2) \quad (4.23)$$

étant le produit d'un paquet d'ondes gaussien $F(\rho)$ d'impulsion moyenne k_0 et de position moyenne ρ_0 :

$$F(\rho) = \left(\frac{2}{\pi a^2}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\left(\frac{\rho - \rho_0}{a}\right)^2\right) \exp\left(-ik_0\rho\right) \quad (4.24)$$

par les fonctions propres $v = 0$ de chaque atome d'hydrogène dans le puits de physisorption

$(\chi_0(z_1)\ et\ \chi_0(z_2))$. Cette fonction propre d'énergie $\varepsilon_0 = -31.5meV$ [1] est représentée sur la figure 4.7. La fonction d'onde initiale $\varphi_\nu(\rho, z_1, z_2)$ est choisie indépendante du nombre quantique ν.

4.2.3.2 Spectre énergétique du paquet d'ondes initial

Pour effectuer l'analyse en flux il est nécessaire de connaître le spectre énergétique du paquet d'ondes initial. C'est pourquoi dans cette partie nous allons déterminer son spectre en énergie $|a_\nu(E)|^2$.

Dans la zone asymptotique en r, les fonctions $\Lambda_{\nu k}(\rho)$ états propres de l'opérateur cinétique $\hat{T}_\rho$:

$$\hat{T}_\rho \Lambda_{\nu k}(\rho) = \left(\frac{\hat{p}_\rho^2}{m} + \frac{\hbar^2 \left(\nu^2 - \frac{1}{4}\right)}{4m\rho^2} \right) \Lambda_{\nu k}(\rho) = \frac{\hbar^2 k^2}{m} \Lambda_{\nu k}(\rho) \tag{4.25}$$

sont définies par :

$$\Lambda_{\nu k}(\rho) = \sqrt{k\rho} J_\nu(k\rho) \tag{4.26}$$

où les $J_\nu(k\rho)$ sont les fonctions de Bessel de première espèce[8]. Les $\Lambda_{\nu k}(\rho)$ sont normalisés en impulsion.

Le paquet d'ondes gaussien $F(\rho)$ s'écrit formellement de la façon suivante :

$$F(\rho) = \int_0^{+\infty} a_\nu(E) \Lambda_{\nu E}(\rho) dE \tag{4.27}$$

où $a_\nu(E)$ est obtenu en projetant le paquet d'ondes gaussien $F(\rho)$ sur les fonctions analytiques $\Lambda_{\nu k}(\rho)$. Les $\Lambda_{\nu k}(\rho)$ sont reliées aux fonctions $\Lambda_{\nu E}(\rho)$ normalisées en énergie par la relation :

$$\Lambda_{\nu E}(\rho) = \sqrt{\frac{m}{2k}} \Lambda_{\nu k}(\rho) \tag{4.28}$$

L'expression du spectre en énergie $|a_\nu(E)|^2$ du paquet d'ondes initial est donc de la forme :

$$|a_\nu(E)|^2 = \left| \int_{\rho=0}^{+\infty} \sqrt{\frac{m}{2k}} \Lambda_{\nu k}(\rho) F(\rho) d\rho \right|^2 \tag{4.29}$$

Le spectre en énergie $|a_\nu(E)|^2$ dépend de ν, alors que la fonction initiale (équation 4.23) est indépendante de ν.

[1] l'origine des énergies du potentiel V_{gr-H} est à l'infini (voir figure 4.3)

Numériquement, l'énergie moyenne $\langle e^{\nu} \rangle$ du paquet d'ondes initial est donnée par la relation :

$$\langle e^{\nu} \rangle = \frac{\int_0^{+\infty} |a_{\nu}(E)|^2 \, E dE}{\int_0^{+\infty} |a_{\nu}(E)|^2 \, dE} \tag{4.30}$$

4.2.3.3 Paquet d'ondes initial dans le système de coordonnées sphériques

Lorsque les éléments de volume $d\rho dz_1 dz_2 d\varphi$ d'une part et $dRdrd\cos\theta d\varphi$ d'autre part correspondent à la même région de l'espace, alors les probabilités de trouver le système dans la région $d\rho dz_1 dz_2 d\varphi$ d'une part et $dRdrd\cos\theta d\varphi$ d'autre part sont évidemment égales :

$$|\psi(\rho, z_1, z_2, \varphi)|^2 \, d\rho dz_1 dz_2 d\varphi = |\Psi(R, r, \theta, \varphi)|^2 \, dRdrd\cos\theta d\varphi \tag{4.31}$$

Pour que cette égalité soit vérifiée, il faut que

$$d\rho dz_1 dz_2 d\varphi = \begin{vmatrix} \frac{\partial\rho}{\partial R} & \frac{\partial\rho}{\partial r} & \frac{\partial\rho}{\partial\cos\theta} & \frac{\partial\rho}{\partial\varphi} \\ \frac{\partial z_1}{\partial R} & \frac{\partial z_1}{\partial r} & \frac{\partial z_1}{\partial\cos\theta} & \frac{\partial z_1}{\partial\varphi} \\ \frac{\partial z_2}{\partial R} & \frac{\partial z_2}{\partial r} & \frac{\partial z_2}{\partial\cos\theta} & \frac{\partial z_2}{\partial\varphi} \\ \frac{\partial\varphi}{\partial R} & \frac{\partial\varphi}{\partial r} & \frac{\partial\varphi}{\partial\cos\theta} & \frac{\partial\varphi}{\partial\varphi} \end{vmatrix} dRdrd\cos\theta d\varphi \tag{4.32}$$

$$= \frac{r}{\sin\theta} dRdrd\cos\theta d\varphi \tag{4.33}$$

D'où :

$$\Psi(R, r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{r}{\sin\theta}} \psi(\rho, z_1, z_2, \varphi) \tag{4.34}$$

Comme le potentiel d'interaction est indépendant de φ, les fonctions d'onde $\psi(\rho, z_1, z_2, \varphi)$ et $\Psi(R, r, \theta, \varphi)$ s'écrivent comme une somme sur ν (4.21 et 4.14). La fonction d'onde en coordonnées sphériques $\phi_{\nu}(R, r, \theta)$ est reliée à celle en coordonnées cylindriques 4.15 par la relation :

$$\phi_{\nu}(R, r, \theta) = \sqrt{\frac{r}{\sin\theta}} \varphi_{\nu}(\rho, z_1, z_2) \tag{4.35}$$

Les expressions de z_1 et z_2 sont obtenues à partir des relations 4.10 en fonction de R, r, θ. En tenant compte de la technique de réduction de grille 4.2.2 dans la direction r, la relation 4.35 devient :

$$\phi_\nu(R, r', \theta) = \sqrt{\frac{r(r')J(r')}{\sin\theta}}\varphi_\nu(\rho, z_1, z_2) \tag{4.36}$$

où $r(r')$ est obtenu par intégration de la relation 4.17 du jacobien $J(r')$.

4.2.3.4 Etats rovibrationnels de la molécule H_2

Dans la partie asymptotique en R du potentiel, le hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{m}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{j(j+1)\hbar^2}{mr^2} + V(r) \tag{4.37}$$

où m est la masse de l'atome d'hydrogène. Les fonctions d'ondes $\xi(r, \theta, \varphi)$ [3] sont

$$\xi_{vj}^{(\nu)}(r, \theta, \varphi) = u_{vj}(r)Y_j^\nu(\theta, \varphi) \tag{4.38}$$

solutions de ce hamiltonien et sont des états propres des opérateurs $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$. Ces fonctions d'ondes sont le produit d'une fonction radiale $u_{vj}(r)$ et une harmonique sphérique $Y_j^\nu(\theta, \varphi)$.

4.2.4 Symétrie

Les deux atomes d'hydrogène sont initialement dans le même état quantique de vibration. Lors de l'échange des deux atomes d'hydrogène c'est à dire quand θ est changé en $\pi - \theta$ et φ en $\varphi + \pi$, la densité de probabilité est donc invariante. D'où :

$$|\Psi(R, r, \theta, \varphi)|^2 = |\Psi(R, r, \pi - \theta, \varphi + \pi)|^2 \tag{4.39}$$

La fonction d'onde $\Psi(R, r, \theta, \varphi)$ s'écrit dans le système de coordonnées sphériques de la façon suivante :

$$\Psi(R, r, \theta, \varphi) = \sum_\nu \phi_\nu(R, r, \theta)\frac{\exp(i\nu\varphi)}{\sqrt{2\pi}} \tag{4.40}$$

La parité de la fonction d'onde $\Psi(R, r, \theta, \varphi)$ dépend de la parité des $\phi_\nu(R, r, \theta)$ et de celle des $\exp(i\nu\varphi)$, qui est présentée dans la tableau 4.1.

Dans la voie d'entrée, la parité de fonction d'onde $\phi_\nu(R, r, \theta)$ (équation 4.36) est celle de $\varphi_\nu(\rho, z_1, z_2)$. La relation 4.23 montre que $\varphi_\nu(\rho, z_1, z_2)$ est invariante par échange des deux atomes d'hydrogène ($\rho \leftrightarrow \rho,\ z_1 \leftrightarrow z_2$). Donc la fonction d'onde initiale $\phi_\nu(R, r, \theta)$ par rapport à l'échange de θ en $\pi - \theta$ est paire quelque soit la valeur de ν. Ceci permet de réduire le domaine d'étude à la région comprise entre 0 et $\frac{\pi}{2}$ pour l'angle θ puisque $\phi_\nu(R, r, \pi - \theta) = \phi_\nu(R, r, \theta)$.

Parité	$\Psi(R,r,\theta,\varphi)$	$\exp(i\nu\varphi)$	$\phi_\nu(R,r,\theta)$
ν pair	pair	pair	pair
ν impair	impair	impair	pair

TAB. 4.1 – *Parité de la fonction d'onde en fonction de la parité de ν*

Dans la voie de sortie, les états rovibrationnels de la molécule H_2 sont le produit (4.38 d'une fonction radiale $u_{vj}(r)$ par une harmonique sphérique $Y_j^\nu(\theta,\varphi)$. La parité de ces harmoniques sphériques est $(-1)^j$[2].

Ainsi, quand le nombre quantique ν est pair, seul les états de j pair vont être formées, ce qui correspond à de l'ortho-H_2, puisque $\Psi(R,r,\theta,\varphi)$ est paire (tableau 4.1). Par contre quand le nombre quantique ν est impair, seul les états de j impair vont être formés, ce qui correspond à du para-H_2, puisque $\Psi(R,r,\theta,\varphi)$ est impaire (tableau 4.1).

4.2.5 Analyse en flux

La méthode d'analyse en flux que nous allons exposer dans ce paragraphe est similaire à celle du chapitre précédent. Maintenant, nous étudions une collision réactive de la forme :

$$Graphite - H(v_1) + Graphite - H(v_2) \rightarrow Graphite + H_2(v,j) \tag{4.41}$$

pour chaque valeur du nombre quantique ν. La molécule H_2 est formée dans un état rovibrationnel (v,j). Cela va changer l'expression du flux sortant. Par analogie au calcul du chapitre précédent dans la partie 3.4.2.2, nous obtenons l'expression suivante :

$$c_{vj}^{(\nu)}(t) = \int_{r=0}^{+\infty}\int_{\theta=0}^{\pi} \phi_\nu(R^*,r',\theta')\xi_{vj}(r',\theta')dr'\sin\theta' d\theta' \tag{4.42}$$

où $\xi(r',\theta')$ sont les états rovibrationnels de la molécule H_2. R^* est la ligne d'analyse dans la voie de sortie. Ces coefficients sont stockés au cours de la propagation en temps. Après la propagation, on calcul par transformée de Fourier l'amplitude de la composante de la fonction d'onde d'énergie E,

$$c_{vj}^{(\nu)}(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} c_{vj}^{(\nu)}(t)\exp\left(\frac{iEt}{\hbar}\right)dt \tag{4.43}$$

dans l'état rovibrationnel νjv. L'expression de la probabilité de formation de la molécule H_2 est donnée par :

$$P^{(\nu)}(E,v,j) = \frac{\hbar^2 K_{vj}}{M'} \frac{\left|c_{vj}^{\nu}(E)\right|^2}{\left|a_\nu(E)\right|^2} \tag{4.44}$$

avec $E = \frac{\hbar^2 K_{vj}}{2M'} + \varepsilon_{vj} = \langle e^\nu \rangle + 2\varepsilon_0$ où ε_{vj} est l'énergie rovibrationnelle de H_2 et ε_0 est l'énergie de vibration de graphite-H physisorbé et $\langle e^\nu \rangle$ est l'énergie moyenne du paquet d'ondes initial obtenu par la relation 4.30. $|a_\nu(E)|^2$ est le spectre en énergie du paquet d'ondes initial déterminé par l'équation 4.29. La probabilité de formation dans un état rotationnel j de H_2 est donné par :

$$P_j^{(\nu)}(E) = \sum_v P^\nu(E,v,j) \tag{4.45}$$

La probabilité totale de réaction est donnée par :

$$P^{(\nu)}(E) = \sum_{vj} P^\nu(E,v,j) \tag{4.46}$$

4.2.6 Calcul des largeurs efficaces

A partir des probabilités de réaction calculées par la méthode d'analyse en flux, nous allons établir l'expression de la largeur efficace.

4.2.6.1 Particules discernables

4.2.6.1.1 Fonction d'onde incidente Le paquet d'ondes initial est le produit de la fonction propre $v = 0$ pour chaque atome H dans le puits de physisorption par une superposition d'ondes planes. C'est donc une superposition de fonctions ζ_k définies par :

$$\zeta_k(z_1,z_2,x) = \chi_0(z_1)\chi_0(z_2)\exp(ikx) \tag{4.47}$$

Le courant incident $J_x(z_1,z_2,x)$ dans la direction x associé à ζ_k vaut :

$$J_x(z_1,z_2,x) = \frac{1}{\mu} R_e \left[\zeta_k^*(z_1,z_2,x)\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\zeta_k(z_1,z_2,x)\right] \tag{4.48}$$

$$|J_x| = \frac{2\hbar k}{m}\left|\chi_0(z_1)\right|^2\left|\chi_0(z_2)\right|^2 \tag{4.49}$$

Le nombre N_ν^{in} de particules incidentes par unité de temps sur un segment de largeur λ parallèle à O_y :

$$N_\nu^{in}(\lambda) = \int_{z_1=0}^{+\infty}\int_{z_2=0}^{+\infty}\int_{y=-\frac{\lambda}{2}}^{\frac{\lambda}{2}} |J_i|\, dz_1 dz_2 dy \tag{4.50}$$

$$N_\nu^{in}(\lambda) = \frac{2\lambda\hbar k}{m} \tag{4.51}$$

D'autre part, la décomposition d'une onde plane en une onde circulaire est donnée par la relation :

$$e^{ikx} = \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} e^{i\frac{\nu\pi}{2}} J_\nu(k\rho) e^{i\nu\varphi} \tag{4.52}$$

Dans la région asymptotique, l'onde circulaire libre est donnée par la forme asymptotique de la fonction de Bessel J_ν *[8]* :

$$J_\nu(k\rho) = \frac{1}{\sqrt{2\pi k\rho}}\left(e^{ik\rho}e^{-i\left(\frac{\nu\pi}{2}+\frac{\pi}{4}\right)} + e^{-ik\rho}e^{i\left(\frac{\nu\pi}{2}+\frac{\pi}{4}\right)}\right) \tag{4.53}$$

ζ_k est donc la superposition d'une onde entrant en $e^{-ik\rho}$ et d'une onde sortant en $e^{ik\rho}$. :

$$\zeta_k(z_1, z_2, \rho, \varphi) = \chi_0(z_1)\chi_0(z_2)\frac{1}{\sqrt{2\pi k\rho}}\sum_{\nu=-\infty}^{+\infty}\left(e^{i\nu\varphi}e^{-i\frac{\pi}{4}}e^{ik\rho} + e^{i\left(\nu\pi+\frac{\pi}{4}\right)}e^{i\nu\varphi}e^{-ik\rho}\right) \tag{4.54}$$

Le nombre N_ν^{en} de particules entrant par unité de temps dans un cercle de rayon ρ est donné par la relation :

$$N_\nu^{en}(\rho) = \int_{z_1=0}^{+\infty}\int_{z_2=0}^{+\infty}\int_{\varphi=0}^{2\pi} |J_\nu^{en}(z_1, z_2, \rho)|\, dz_1 dz_2 \rho d\varphi \tag{4.55}$$

avec $J_\nu^{en}(z_1, z_2, \rho)$ la densité de courant de probabilité radiale :

$$J_\nu^{en}(z_1, z_2, \rho) = \frac{2}{m} Re\left[\zeta_k^*(z_1, z_2, \rho, \varphi)\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\rho}\zeta_k(z_1, z_2, \rho, \varphi)\right] \tag{4.56}$$

$$= |\chi_0(z_1)|^2 |\chi_0(z_2)|^2 \frac{\hbar}{2\pi m\rho} \tag{4.57}$$

On en déduit donc :

$$N_\nu^{en} = \frac{2\hbar}{m} \tag{4.58}$$

4.2.6.1.2 Fonction d'onde après réaction Dans la vallée des produits, la fonction d'onde s'écrit formellement sous la forme d'une superposition d'ondes sortant selon R dans les différents états rovibrationnels de la molécule H_2. Une telle onde s'écrit :

$$\xi_{vj}^{(\nu)}(R, r, \theta, \varphi) = \sum_{vj\nu} \alpha_{vj\nu} u_{vj}(r) Y_j^\nu(\theta, \varphi) \exp(iK_{vj}R) \tag{4.59}$$

où $u_{vj}(r)$ sont les fonctions radiales, $Y_j^\nu(\theta, \varphi)$ sont des harmoniques sphériques. Le nombre de particule sortant N_ν^{so} dans la direction R par unité de temps est donné par :

$$N_\nu^{so} = \int_{r=0}^{+\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |J_\nu^{so}(r, \theta, \varphi)| \sin\theta d\theta dr d\varphi \tag{4.60}$$

où $J_\nu^{so}(r, \theta, \varphi)$ est la composante en R de la densité de courant de probabilité associé à l'onde sortant :

$$J_\nu^{so}(r, \theta, \varphi) = |\alpha_{vj\nu}|^2 |u_{vj}(r)|^2 \left|Y_j^\nu(\theta, \varphi)\right|^2 \frac{\hbar K_{vj}}{m} \tag{4.61}$$

On en déduit donc :

$$N_\nu^{so} = |\alpha_{vj\nu}|^2 \frac{\hbar K_{vj}}{m} \tag{4.62}$$

4.2.6.1.3 Probabilité de réaction La probabilité de réaction P_{vj}^ν , à une énergie E, de trouver la molécule H_2 dans un état rovibrationnel vj pour une onde ν quelconque est le rapport entre le nombre de particule sortant N_ν^{so} dans la direction R par unité de temps et le nombre de particule entrant N_ν^{en} dans un cercle de rayon ρ par unité de temps :

$$P_{vj}^\nu(E) = \frac{N_\nu^{so}}{N_\nu^{en}} = |\alpha_{vj\nu}|^2 \frac{K_{vj}}{2} \tag{4.63}$$

4.2.6.1.4 Largeur efficace Le nombre de particules incidentes sur la largeur efficace λ est, par définition, égal au nombre de particules sortant dans la direction R à chaque unité de temps :

$$N_\nu^{in}(\lambda) \quad = \quad N_\nu^{so} \tag{4.64}$$

On en déduit à partir des équations 4.51 et 4.62 la largeur efficace λ_{vj}^ν :

$$\lambda_{vj}^\nu(E) = \frac{1}{k} P_{vj}^\nu(E) \tag{4.65}$$

Les largeurs efficaces partielles correspondant à la formation de la molécule H_2 dans un état rovibrationnel vj quelconque :

$$\lambda_{vj}(E) = \frac{1}{k} \sum_\nu P_{vj}^\nu(E) \tag{4.66}$$

4.2.6.2 Particules indiscernables

4.2.6.2.1 Fonction d'onde incidente La molécule H_2 est une molécule homonucléaire. La fonction d'onde asymptotique est symétrique ou antisymétrique par échange des deux atomes d'hydrogène. L'équation 4.47 devient donc :

$$\zeta_k(z_1, z_2, x) = \chi_0(z_1)\chi_0(z_2) \left(\frac{\exp(ikx) + (-1)^p \exp(-ikx)}{\sqrt{2}} \right) \tag{4.67}$$

où p dépend de la nature ortho $(p = 0)$ ou para $(p = 1)$ de la molécule H_2 [2]. Le nombre N_ν^{in} de particules incidentes par unité de temps sur un segment de largeur λ parallèle à O vaut :

$$N_\nu^{in}(\lambda) \quad = \quad \frac{2\lambda\hbar k}{m} \tag{4.68}$$

Grâce aux équations 4.52 et 4.53, on établit que l'onde entrant en $\exp(-ik\rho)$ dans la région asymptotique est de la forme :

$$\zeta_k(z_1, z_2, \rho, \varphi) = \chi_0(z_1)\chi_0(z_2) \frac{\exp(-ik\rho)}{\sqrt{k\rho}} (-1)^p \left(\frac{i}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} e^{i\nu\varphi} \tag{4.69}$$

Le nombre N_ν^{en} de particules entrant par unité de temps dans un cercle de rayon ρ vaut :

$$N_\nu^{en} = \frac{4\hbar}{m} \tag{4.70}$$

[2] qui arrivent "par la droite" ou "par la gauche"

Cette équation est équivalente à l'équation 4.55

4.2.6.2.2 Fonction d'onde réactive Dans la vallée des produits, la fonction d'onde s'écrit formellement sous la forme d'une onde sortante, symétrique ou antisymétrique par échange des deux atomes d'hydrogène, dans les différents états rovibrationnels de la molécule H_2. L'équation 4.59 devient :

$$\xi_{vj}^{(\nu)}(R,r,\theta,\varphi) = \sum_{vj\nu} \alpha_{vj\nu} u_{vj}(r) \frac{Y_j^\nu(\theta,\varphi) + (-1)^p Y_j^\nu(\pi-\theta,\varphi+\pi)}{\sqrt{2}} \exp\left(iK_{vj}R\right) \tag{4.71}$$

où $u_{vj}(r)$ sont les fonctions radiales, $Y_j^\nu(\theta,\varphi)$ sont des harmoniques sphériques. Le nombre N_ν^{so} de particules sortant par unité de temps dans la direction R vaut :

$$N_\nu^{so} \quad = \quad |\alpha_{vj\nu}|^2 \frac{\hbar K_{vj}}{m} \tag{4.72}$$

4.2.6.2.3 Probabilité de réaction La probabilité de réaction P_{vj}^ν , à une énergie E, de trouver la molécule H_2 dans un état rovibrationnel vj pour une onde ν quelconque est le rapport entre le nombre de particules sortant N_ν^{so} dans la direction R par unité de temps et le nombre de particules entrant N_ν^{en} dans un cercle de rayon ρ par unité de temps :

$$P_{vj}^\nu(E) = \frac{N_\nu^{so}}{N_\nu^{en}} = |\alpha_{vj\nu}|^2 \frac{K_{vj}}{4} \tag{4.73}$$

4.2.6.2.4 Largeur efficace Le nombre de particules incidentes sur la largeur efficace λ est par définition égal au nombre de particules sortant dans la direction R à chaque unité de temps :

$$N_\nu^{in}(\lambda) \quad = \quad N_\nu^{so} \tag{4.74}$$

On en déduit à partir des équations 4.72 et 4.68 la largeur efficace λ_{vj}^ν :

$$\lambda_{vj}^\nu(E) = \frac{2}{k} P_{vj}^\nu(E) \tag{4.75}$$

Les largeurs efficaces partielles correspondant à la formation de la molécule H_2 dans un état rovibrationnel vj quelconque pour le l'ortho-H_2 sont données par la relation :

$$\lambda_{vj}^{ortho}(E) = \frac{2}{k} \sum_{\nu\, pair} P_{vj}^{\nu}(E) \tag{4.76}$$

Les largeurs efficaces partielles correspondant à la formation de la molécule H_2 dans un état rovibrationnel vj quelconque pour le para-H_2 sont données par la relation :

$$\lambda_{vj}^{para}(E) = \frac{2}{k} \sum_{\nu\, impair} P_{vj}^{\nu}(E) \tag{4.77}$$

Un autre point est que les spins électroniques des deux atomes d'hydrogène qui entrent en collision ne sont pas polarisés. La probabilité que deux atomes d'hydrogène forment une molécule H_2 dans son état fondamental $\left({}^1\Sigma_g^+\right)$ est seulement de $\frac{1}{4}$. Les largeurs efficaces de l'ortho-H_2 et du para-H_2 ont donc respectivement pour expression :

$$\lambda_{vj}^{ortho}(E) = \frac{1}{2k} \sum_{\nu\, pair} P_{vj}^{\nu}(E) \tag{4.78}$$

$$\lambda_{vj}^{para}(E) = \frac{1}{2k} \sum_{\nu\, impair} P_{vj}^{\nu}(E) \tag{4.79}$$

Enfin dans le milieu interstellaire les spins nucléaires de l'atome d'hydrogène sont eux aussi orientés aléatoirement. Les deux atomes d'hydrogène forment la molécule H_2 soit dans l'état ortho avec un poids $w_{ortho} = \frac{1}{4}$ soit dans l'état para avec un poids $w_{para} = \frac{3}{4}$. L'expression de la largeur efficace totale λ_{tot} est donc la suivante :

$$\lambda_{tot}(E) = w_{ortho}\lambda_{ortho}(E) + w_{para}\lambda_{para}(E) \tag{4.80}$$

avec

$$\lambda_{ortho}(E) = \sum_{vj} \lambda_{vj}^{ortho}(E) \quad et \quad \lambda_{para}(E) = \sum_{vj} \lambda_{vj}^{para}(E) \tag{4.81}$$

4.2.7 Etude classique

4.2.7.1 Système de coordonnées cartésiennes

Les deux atomes d'hydrogène H et H' ont respectivement pour coordonnées (x_1, y_1, z_1) et (x_2, y_2, z_2) dans le système de coordonnés cartésiennes $Oxyz$. Le hamiltonien est celui de

l'expression 4.5. Les conditions initiales pour chaque atome d'hydrogène dans le puits de physisorption sont les suivantes :

1. L'atome H a pour position $x_1^{(i)} = -x_0$, avec $x_0 = 30ua$, $y_1^{(i)} = -\frac{b^*}{2}$, où b^* est le paramètre d'impact projeté dans le plan Oxy et $z_1^{(i)}$ est compris dans l'intervalle $[z_i, z_f]$ satisfaisant l'équation $e - V(z) = 0$, où $V(z)$ est le potentiel H-graphite et e est la valeur du demi quantum d'énergie dans le puits de physisorption. L'atome H a pour impulsion $p_{x_1}^{(i)} = \sqrt{2mE_{coll}}$, où E_{coll} est l'énergie de collision, $p_{y_1}^{(i)} = 0$ et $p_{z_1}^{(i)}$ correspondant à un demi-quantum d'énergie dans la puits de physisorption.
2. L'atome H' a pour position $x_2^{(i)} = x_0$, $y_2^{(i)} = \frac{b^*}{2}$ et $z_2^{(i)}$ est obtenu de façon identique à $z_1^{(i)}$. L'atome H' a pour impulsion $p_{x_1}^{(i)} = -\sqrt{2mE_{coll}}$, $p_{y_1}^{(i)} = 0$ et $p_{z_2}^{(i)}$ correspondant à un demi-quantum d'énergie dans la puits de physisorption.

4.2.7.2 Système de coordonnées sphériques

Dans le système de coordonnées sphériques (R, r, θ, φ), le hamiltonien s'écrit de la façon suivante :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_R^2}{4m} + \frac{\hat{p}_r^2}{m} + \frac{\hat{p}_\theta^2}{mr^2} + \frac{\hat{p}_\varphi^2}{mr^2 \sin^2\theta} + V(R, r, \theta) \tag{4.82}$$

$\hat{p}_\varphi$ est une constante du mouvement. $\frac{\hat{p}_\varphi^2}{mr^2 \sin^2\theta}$ est le potentiel centrifuge qui est intégré dans le potentiel :

$$W(R, r, \theta) = \frac{\hat{p}_\varphi^2}{mr^2 \sin^2\theta} + V(R, r, \theta) \tag{4.83}$$

Etudier classiquement ce système revient à résoudre les équations de Hamilton :

$$\begin{array}{ll} \dot{R} = \frac{\hat{p}_R}{2m} & \dot{p_R} = -\frac{\partial W(R,r,\theta)}{\partial R} \\ \dot{r} = \frac{2\hat{p}_r}{m} & \dot{p_r} = -\frac{\partial W(R,r,\theta)}{\partial r} \quad + \dfrac{2\hat{p}_\theta}{mr^3} \\ \dot{\theta} = \frac{2\hat{p}_\theta}{mr^2} & \dot{p_\theta} = -\frac{\partial W(R,r,\theta)}{\partial \theta} \end{array} \tag{4.84}$$

Les coordonnées sphériques sont reliées au coordonnées cartésiennes par les relations :

$$\left\{ \begin{array}{c} R = \frac{z_1+z_2}{2} \\ r = \sqrt{(x_1-x_2)^2 + (y_1-y_2)^2 + (z_1-z_2)^2} \\ \theta = \arctan\left[\frac{\left(\sqrt{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2}\right)}{(z_1-z_2)^2}\right] \end{array} \right. \tag{4.85}$$

L'expression des impulsions en coordonnées sphériques est reliée à celles en coordonnées cartésiennes par les relations :

$$\begin{cases} \hat{p}_R = m(\dot{z}_1 - \dot{z}_2) \\ \hat{p}_r = \frac{m((x_1-x_2)(\dot{x}_1-\dot{x}_2)+(y_1-y_2)(\dot{y}_1-\dot{y}_2)+(z_1-z_2)(\dot{z}_1-\dot{z}_2))}{2r} \\ \hat{p}_\theta = \frac{m}{2}\left(\frac{((x_1-x_2)(\dot{x}_1-\dot{x}_2)+(y_1-y_2)(\dot{y}_1-\dot{y}_2))}{\tan\theta} - \tan\theta(z_1-z_2)(\dot{z}_1-\dot{z}_2)\right) \\ \hat{p}_\varphi = \frac{m((x_1-x_2)(\dot{y}_1-\dot{y}_2)+(y_1-y_2)(\dot{x}_1-\dot{x}_2))}{2} \end{cases} \tag{4.86}$$

4.2.7.3 Expression de la largeur efficace classique

La largeur efficace à une énergie de collision e est calculée de la manière suivante :

$$\lambda_{class}(e) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(b^*)db^* \tag{4.87}$$

où b est la projection du paramètre d'impact sur la surface, $P(b^*)$ est la probabilité de réaction à b donné. Classiquement, le moment angulaire ν est relié à la projection de l'impulsion $p^* = \hbar k^*_{class}$ dans le plan définissant la surface par la relation :

$$\nu = p^* b^* \tag{4.88}$$

La largeur efficace s'écrit alors :

$$\lambda_{class}(e) = \frac{1}{k^*_{class}} \int_{-\infty}^{+\infty} P(\nu, e)d\nu \tag{4.89}$$

Cette équation est équivalente à celle obtenue lors du calcul de la largeur efficace quantique lorsque le pas de discrétisation $\delta\nu$ vaut 2, ainsi qu'il est attendu pour une molécule homonucléaire.

4.3 Etude quantique

Pour chaque valeur de ν, nous avons effectué l'étude quantique de la collision réactive suivant l'équation 4.41. Différents cas se présentent en fonction de la valeur de ν :

1. lorsque ν est nul, le moment angulaire initial associé au mouvement relatif de H-H' est parallèle à la surface.
2. les ν différents de zéro correspondent aux situations où le moment angulaire initial associé au mouvement relatif H-H' est orienté de manière quelconque. Plus ν augmente et plus

l'inclinaison du moment angulaire par rapport à la surface est importante.

4.3.1 Potentiel centrifuge

Au potentiel $V(R, r, \theta)$, représenté sur la figure 4.5 , est ajouté un potentiel centrifuge $\frac{\hbar^2\nu^2}{mr^2\sin^2\theta}$ qui dépend de la valeur de ν (équation 4.15). Sur la figure 4.8 est représenté ce potentiel centrifuge en fonction de la distance r entre les atomes d'hydrogène H et H' pour un angle θ de $\frac{\pi}{6}$, $\frac{\pi}{4}$, $\frac{\pi}{3}$ et de $\frac{\pi}{2}$ pour les valeurs de ν comprise entre 1 et 15. Plus ν augmente et plus le potentiel centrifuge possède un mur répulsif. Pour chaque valeur de ν, plus l'angle θ augmente jusqu'à $\frac{\pi}{2}$ et plus la valeur du mur répulsif diminue. La réaction est favorisée pour les valeurs de l'angle proche de $\frac{\pi}{2}$, c'est à dire quand l'axe internucléaire H-H' est parallèle à la surface.

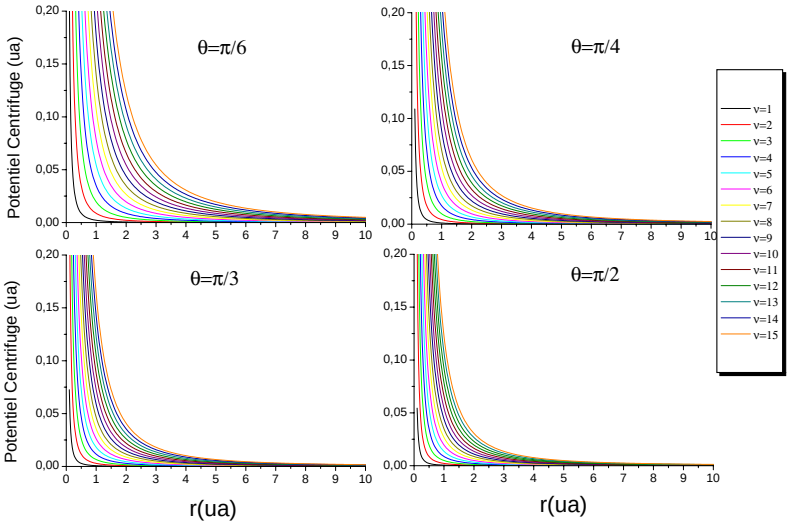

FIG. 4.8 – *Potentiel centrifuge associé à chaque valeur de ν en fonction de la distance r entre les deux atomes d'hydrogène pour θ* valant $\frac{\pi}{6}$, $\frac{\pi}{4}$, $\frac{\pi}{3}$ et $\frac{\pi}{2}$

Sur la figure 4.9 est tracé le potentiel de la voie d'entrée lorsque les deux atomes d'hydrogène sont à la distance d'équilibre dans le puits de physisorption $(R_{eq} = 4.18\text{Å})$ et que l'axe internucléaire entre H et H' est parallèle à la surface.

$$\Gamma(r) = V(R_{eq}, r, \theta = \frac{\pi}{2}) + \frac{\hbar^2\nu^2}{mr^2} - V(R_{eq}, r \to \infty, \theta = \frac{\pi}{2}) \tag{4.90}$$

Ce potentiel ainsi calculé correspond au potentiel minimal de la voie d'entrée en fonction de la distance entre les deux atomes d'hydrogène H et H' pour différentes valeurs de ν. Ainsi est

mise en évidence l'augmentation de la valeur de la barrière centrifuge avec l'augmentation de ν. Pour réagir, le système doit atteindre la zone de puits de potentiel, qui est représentée par un cercle sur la figure 4.9. Plus ν augmente et plus il est difficile au système de réagir. Ceci va imposer une valeur maximale à ν, au delà de laquelle le système ne réagira plus. Les calculs que nous réalisons ont des énergies comprises entre 4 et $50meV$. A $\nu = 16$, il est difficile au système de réagir à cause de la barrière centrifuge (figure 4.9). Les calculs montrent que l'onde $\nu = 16$ ne contribue pas dans l'étude de la dynamique, c'est pourquoi nous présenterons les résultats obtenus pour ν allant jusqu'à 15.

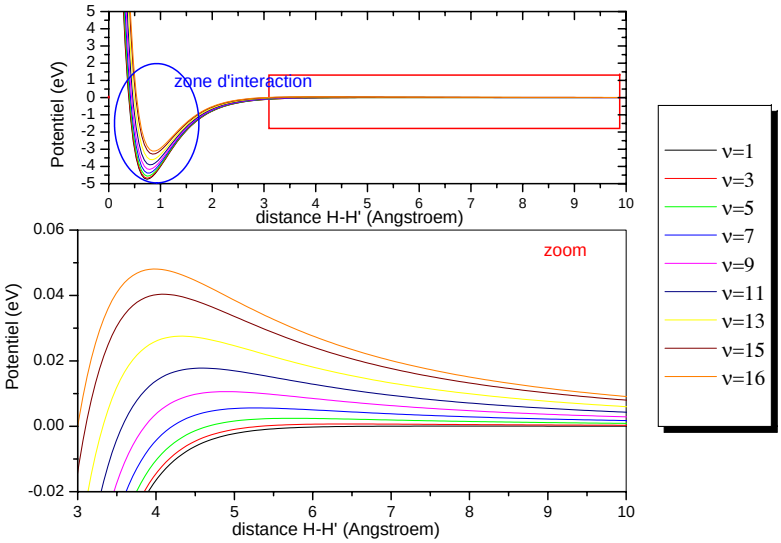

FIG. 4.9 – *Potentiel $\Gamma(r)$ dans la voie d'entrée en fonction de la distance r entre les deux atomes d'hydrogène pour différentes valeurs de ν. La figure du bas est un zoom de la figure du haut pour illustrer l'augmentation de la barrière centrifuge avec ν.*

4.3.2 Aspects techniques

4.3.2.1 Caractéristiques

Quelle que soit la valeur de ν, pour couvrir la gamme d'énergie variant de 4 à $50meV$, nous avons réalisé un calcul de paquet d'ondes d'énergie moyenne est de $20meV$. La paquet d'ondes initial, qui a pour équations 4.23 et 4.24, possède une extension a égale à $6a_0$. Dans le tableau 4.2 sont reportées les caractéristiques des grilles et de l'absorption du calcul de paquet d'ondes que nous avons réalisé pour couvrir cette gamme d'énergie. Dans la direction r nous avons utilisé la technique de réduction de grille, ce qui explique le nombre de points de grille peu important pour décrire une taille de grille importante ($50a_0$).

$E_{coll}(meV)$	20
a	6
$\rho_0(a_0)$	25
$n_R * n_r * n_\theta$	$200 * 110 * 35$
$R_{min}(a_0)$	0.1
$R_{max}(a_0)$	37
$r_{min}(a_0)$	0.1
$r_{max}(a_0)$	50
ΔR	10
Δr	25
$\beta_R(ua)$	$1.64.10^{-4}$
$\beta_r(ua)$	$1.71.10^{-6}$

TAB. 4.2 – *Caractéristiques du calcul de paquet d'ondes*

A une date t où la totalité de la partie non réactive du système est ressortie dans la vallée d'entrée, le reste du paquet d'ondes se trouve dans la zone d'interaction du potentiel ou dans la vallée des réactifs. Nous pouvons alors réduire le nombre de points dans la direction θ. En effet, le paquet d'ondes est alors peu localisé en θ à l'inverse de la situation initiale, où il est très piqué autour de $\theta = \frac{\pi}{2}$. Nous ne sommes donc plus obligés de considérer le grand nombre de points nécessaires à la description du paquet initial. Comme le système vérifie cette condition pour $t\ 2.2ps$, nous choisissons cette date pour interrompre la calcul et le relancer avec un nombre de points en θ de 20 au lieu de 35. Ceci permet de gagner un facteur d'environ 2 sur le temps de calcul. En effet avec une grille à 3D de $200 * 110 * 35$ il faut $3h27min$ alors qu'avec une grille $200 * 110 * 20$ il faut $1h28min$ pour propager le système pendant $48fs$, pour $\nu = 0$.

Dans le tableau 4.3 est reporté le temps de propagation pour les différentes valeurs de ν. Plus ν augmente et plus nous avons dû propager longuement le système.

ν	0	1	2	3 à 12	13	14	15
temps de propagation (ps)	9.3	13.5	13.8	21.7	21.6	21.7	24

TAB. 4.3 – *Temps de propagation pour les différentes valeur de ν*

4.3.2.2 Spectres en énergie

Pour toutes les valeurs de ν sont représentés sur les figures 4.10 et 4.11 les spectres en énergie du paquet d'ondes initial, c'est à dire les modules au carré de $a_\nu(E)$ calculé par la formule 4.29. Plus ν augmente et plus le spectre en énergie est décalé vers les plus hautes

énergies.

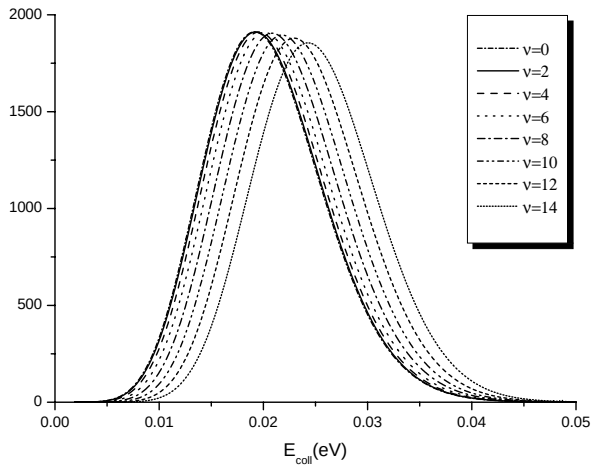

FIG. 4.10 – *Spectre en énergie du paquet d'ondes initial pour ν pair*

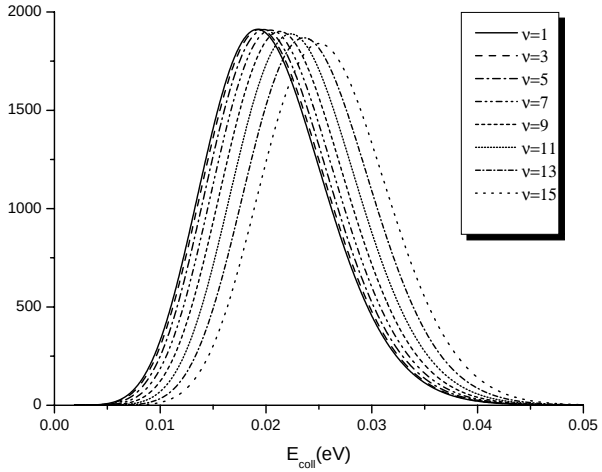

FIG. 4.11 – *Spectre en énergie du paquet d'ondes initial pour ν impair*

4.3.3 Probabilité totale de réaction

Sur les figures 4.12 à 4.27 sont représentées les probabilités de réaction quantique et classique en fonction de l'énergie de collision pour les valeurs de ν comprises entre 0 et 15. La forme de la probabilité de réaction quantique est complexe : elle présente des oscillations quelle que soit la valeur de ν. Nous observons l'apparition de structures de plus en plus fines quand ν augmente et de plus en plus espacées en énergie, qui sont la signature de résonances aiguës ayant une longue durée de vie (voir annexe C). Plus ces résonances sont fines et plus la durée de vie est longue. Pour les plus hautes valeurs de ν, la molécule H_2 n'est formée que sur des états résonnants.

Nous pensons que le mécanisme de formation sur une surface de graphite plane et rigide est efficace puisque la probabilité de réaction est importante.

Nous remarquons que la probabilité diminue quand l'énergie de collision augmente. Classiquement, la probabilité suit le même comportement de décroissance. La probabilité de réaction classique suit le même comportement que celle quantique à l'exception des structures oscillantes. Le calcul classique ne permet pas de prévoir les résonances.

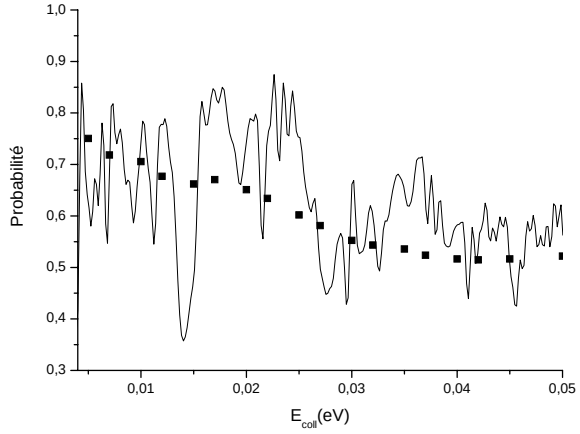

FIG. 4.12 – *Probabilité de réaction en fonction de l'énergie de collision pour ν=0. En trait plein : probabilité obtenue par les calculs de paquet d'ondes. Carrés : probabilité classique*

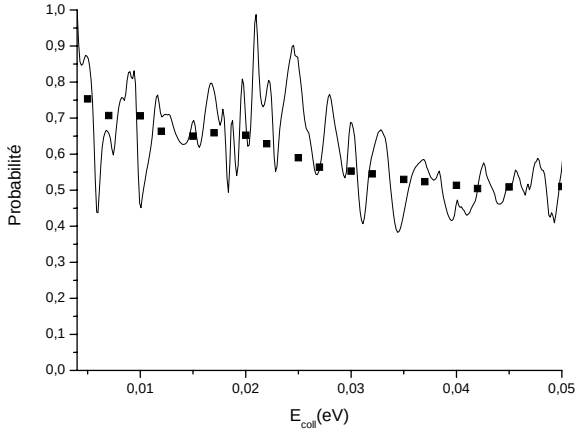

FIG. 4.13 – *Figure identique à la figure 4.12 pour $\nu = 1$*

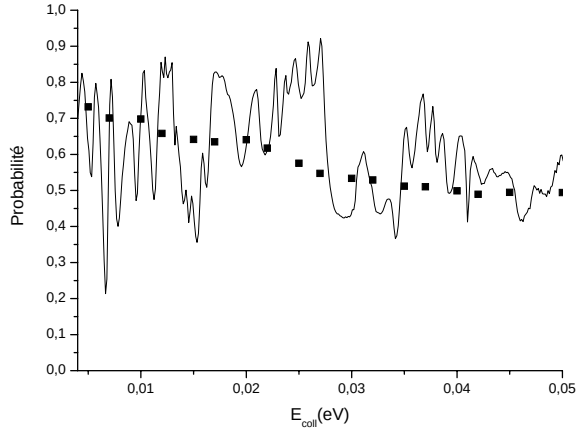

FIG. 4.14 – *Figure identique à la figure 4.12 pour $\nu = 2$.*

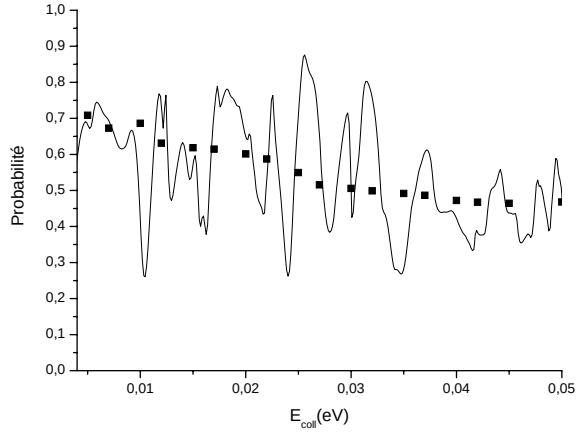

FIG. 4.15 – *Figure identique à la figure 4.12 pour $\nu = 3$.*

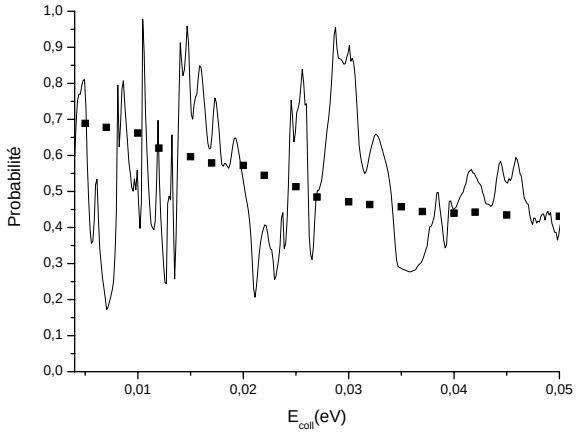

FIG. 4.16 – *Figure identique à la figure 4.12 pour* $\nu = 4$.

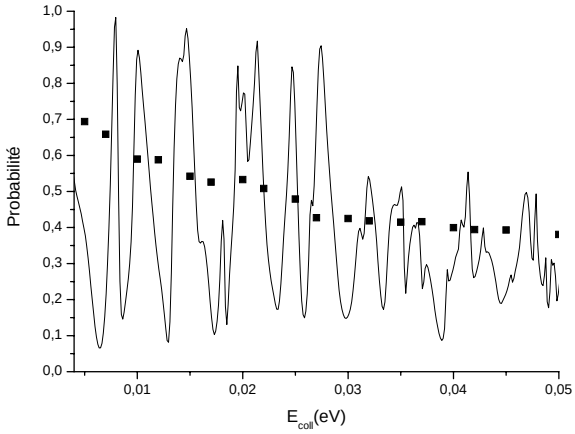

FIG. 4.17 – *Figure identique à la figure 4.12 pour* $\nu = 5$.

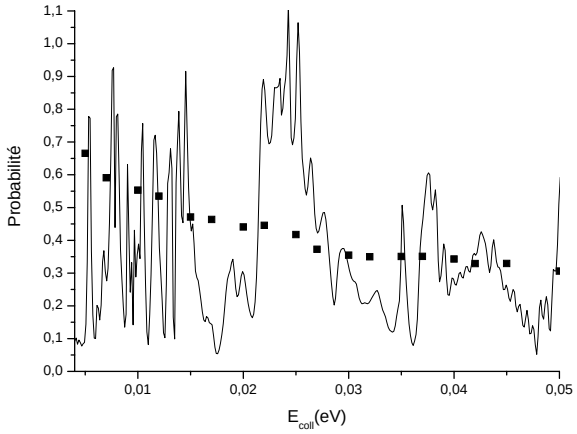

FIG. 4.18 – *Figure identique à la figure 4.12 pour* $\nu = 6$

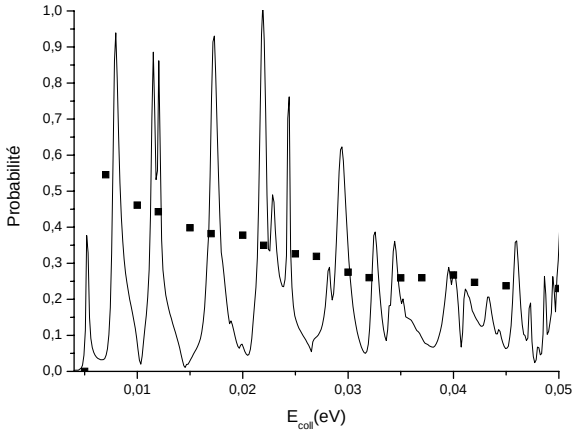

FIG. 4.19 – *Figure identique à la figure 4.12 pour* $\nu = 7$.

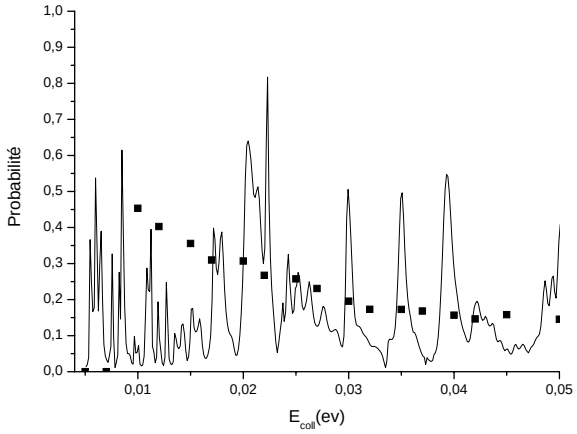

FIG. 4.20 – *Figure identique à la figure 4.12 pour* $\nu = 8$

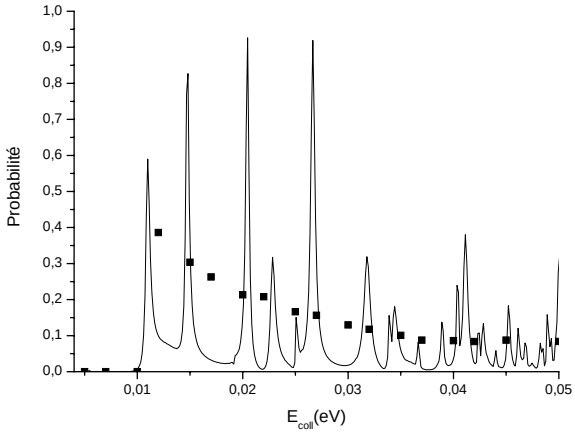

FIG. 4.21 – *Figure identique à la figure 4.12 pour* $\nu = 9$.

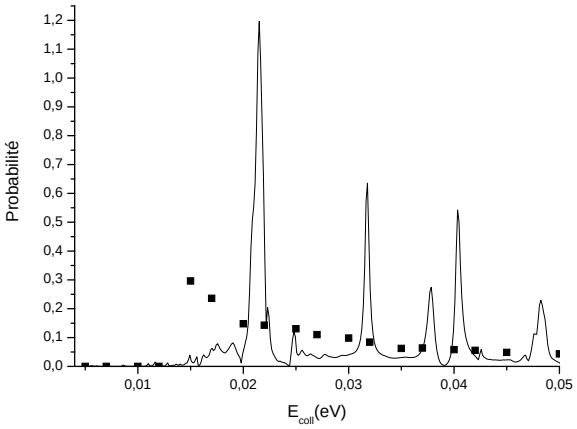

FIG. 4.22 – *Figure identique à la figure 4.12 pour* $\nu = 10$

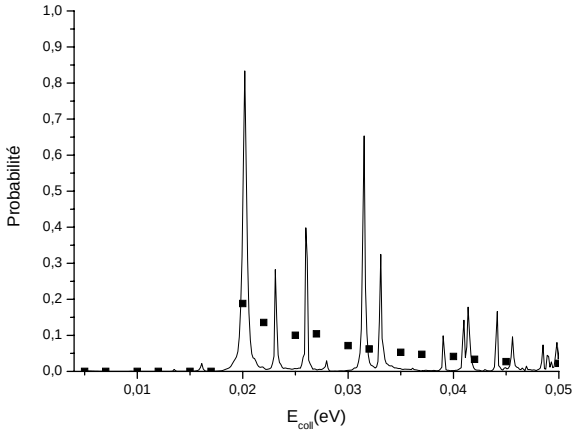

FIG. 4.23 – *Figure identique à la figure 4.12 pour* $\nu = 11$.

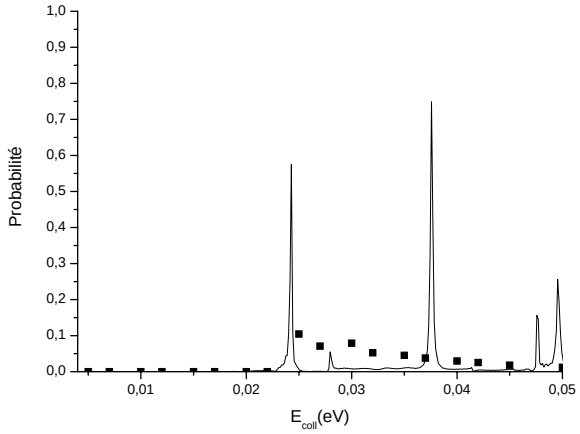

FIG. 4.24 – *Figure identique à la figure 4.12 pour* $\nu = 12$

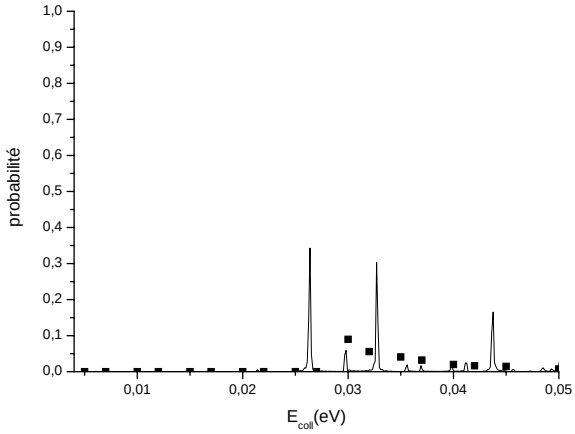

FIG. 4.25 – *Figure identique à la figure 4.12 pour* $\nu = 13$.

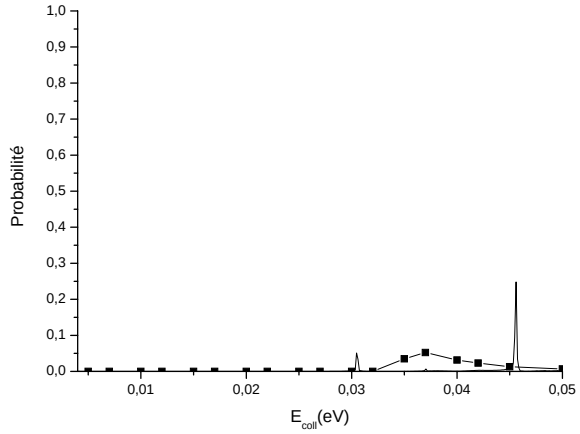

FIG. 4.26 – *Figure identique à la figure 4.12 pour* $\nu = 14$.

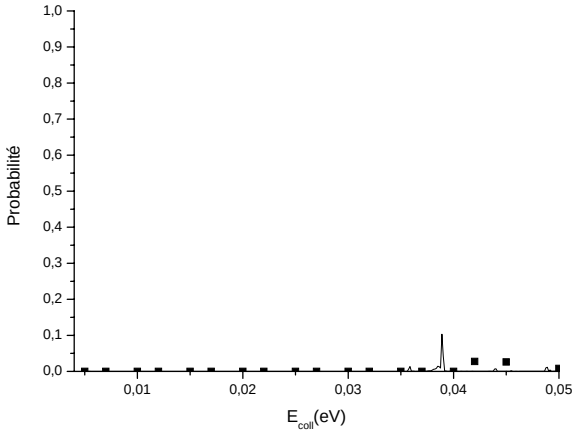

FIG. 4.27 – *Figure identique à la figure 4.12 pour* $\nu = 15$.

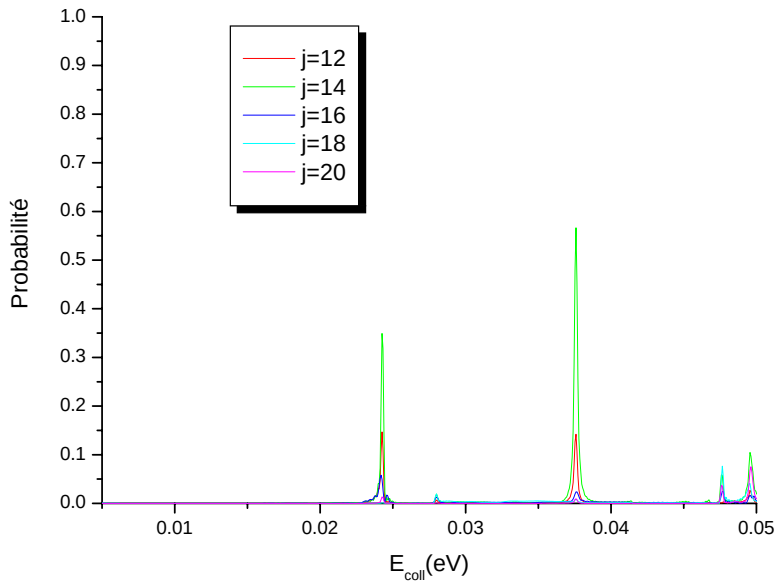

FIG. 4.28 – *Probabilité de réaction en fonction de l'énergie de collision pour $\nu = 12$, pour les états rotationnels j sommés sur les états vibrationnels de la molécule H_2 formée.*

4.3.4 Les résonances

4.3.4.1 Distribution sur les états rovibrationnels

Nous présentons sur la figure 4.28 la probabilité de réaction à $\nu = 12$ pour chaque état rotationnel j et en faisant la somme sur les états vibrationnels de la molécule H_2 formée. Nous observons, pour les deux résonances les plus peuplées aux énergies de collision de $24meV$ et de $37.5meV$, que les états rotationnels j peuplés sont identiques. $j = 14$ est l'état le plus peuplé sur ces deux résonances, suivi dans l'ordre des états $j = 16$, $j = 18$, $j = 12$ et $j = 20$. Sur la figure 4.29 est représentée la probabilité de réaction à $\nu = 12$ pour chaque état vibrationnel v en sommant les états rotationnels. Aux énergies de collision de $24meV$ et de $37.5meV$, nous observons que les états de vibration les plus peuplés sont identiques pour les deux résonances : l'état $v = 11$ est le plus peuplé suivi dans l'ordre des états $v = 12$, $v = 10$.

Pour se donner une idée plus précise de la répartition sur les états de H_2 sur lequel le déclin s'effectue, nous avons tracé, sur les figures 4.30 et 4.31, la distribution rovibrationnelle de la molécule H_2 aux énergies de collision de $24meV$ et de $37.5meV$. Quelle que soit l'énergie, nous observons le même comportement : la molécule H_2 se met pratiquement toujours dans l'état vibrationnel maximum auquel elle est autorisée.

L'image véhiculée par ces éléments est celle de la formation d'un complexe intermédiaire

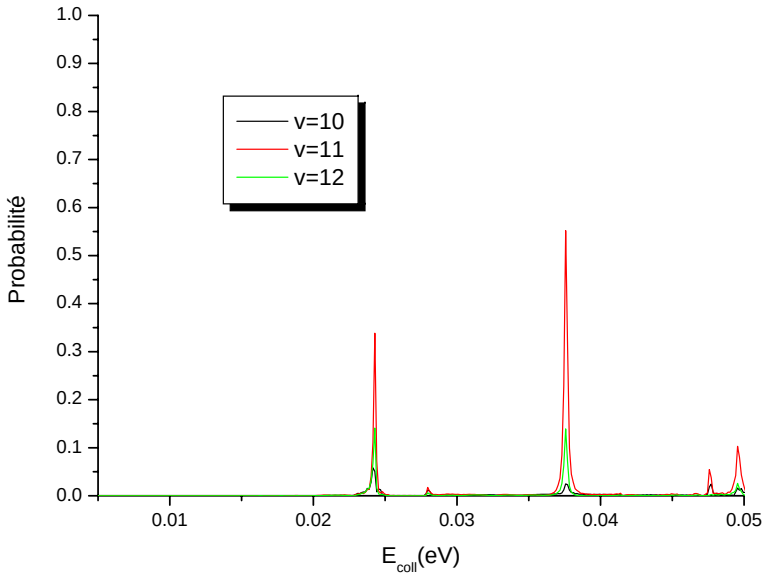

FIG. 4.29 – *Probabilité de réaction en fonction de l'énergie de collision pour $\nu = 12$, pour les états vibrationnels v sommés sur les états rotationnels de la molécule H_2 formée.*

qui se forme à certaines énergies bien déterminées (énergies de résonances), et qui décline en peuplant les niveaux avec lesquels il est couplé (les états vj mentionnés plus haut).

Quelle que soit la valeur de ν, nous observons le même comportement que celui décrit précédemment. Les résonances situées à des énergies distinctes peuplent les mêmes états rovibrationnels de la molécule H_2. Pour le vérifier, nous avons représenté sur les figures 4.32, 4.33 la distribution rovibrationnelle de H_2 pour $\nu = 13$ aux énergies de collision de $26.4meV$ et de $32.6meV$ correspondant à 2 résonances.

Quelle que soit la valeur de ν, nous remarquons que les états rotationnels les plus peuplés sont les états ayant le nombre quantique j parmi les plus faibles autorisés. En effet, j et ν sont reliés par la relation $j \geq \nu$. Par exemple, pour $\nu = 12$, le premier état rotationnel autorisé est l'état $j = 12$, au maximum l'état $j = 20$ est peuplé alors qu'énergétiquement l'état $j = 30$ est accessible.

4.3.4.2 Caractérisation des résonances

Pour calculer la probabilité de réaction, nous devons connaître les coefficients $c_{vj}^{(\nu)}(t)$ (équation 4.42) stockés au cours de la propagation temporelle. Pour obtenir les probabilités de réaction correspondant aux résonances de longue durée de vie, il faut effectuer une propagation en temps des paquets d'ondes très longue. Lorsque le système peuple des états résonnants, les

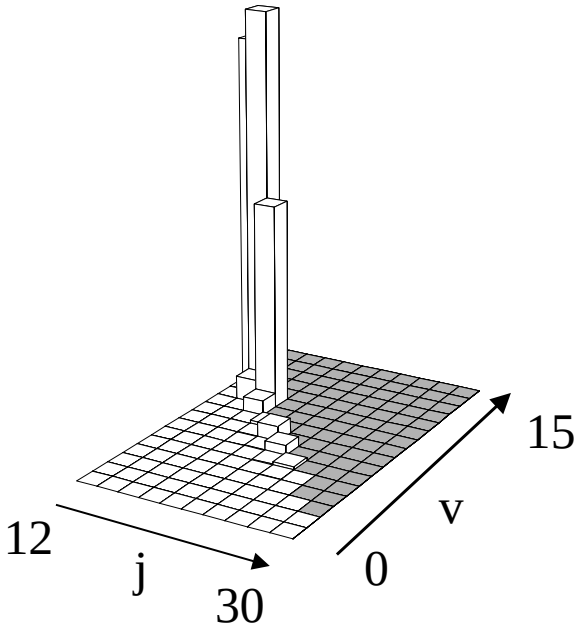

FIG. 4.30 – *Distribution rovibrationnelle pour* $\nu = 12$ *à une énergie de* $24meV$. *j est pair*

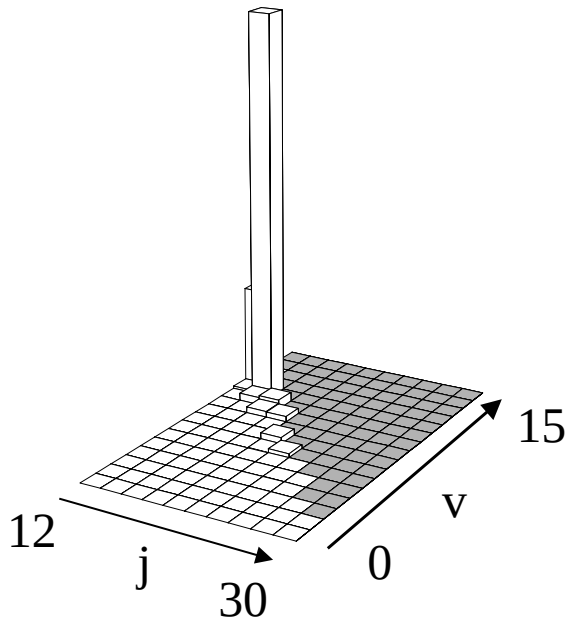

FIG. 4.31 – *Distribution rovibrationnelle pour* $\nu = 12$ *à une énergie de* $37.5meV$. *j est pair*

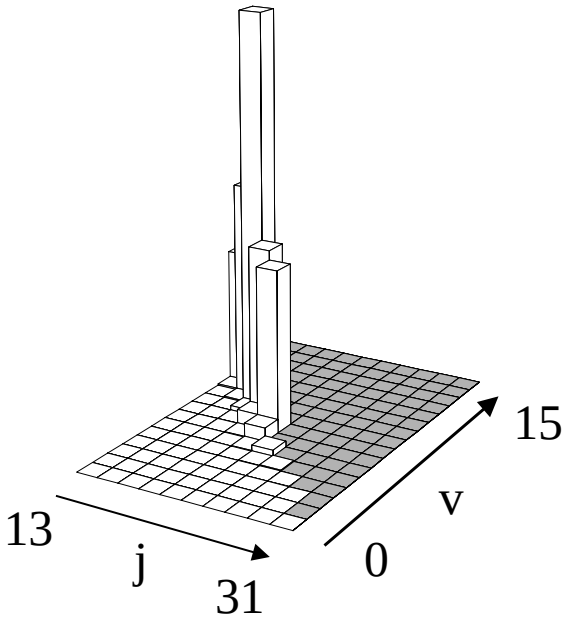

FIG. 4.32 – *Distribution rovibrationnelle pour* $\nu = 13$ *à une énergie de* $26.4meV$. *j est impair*

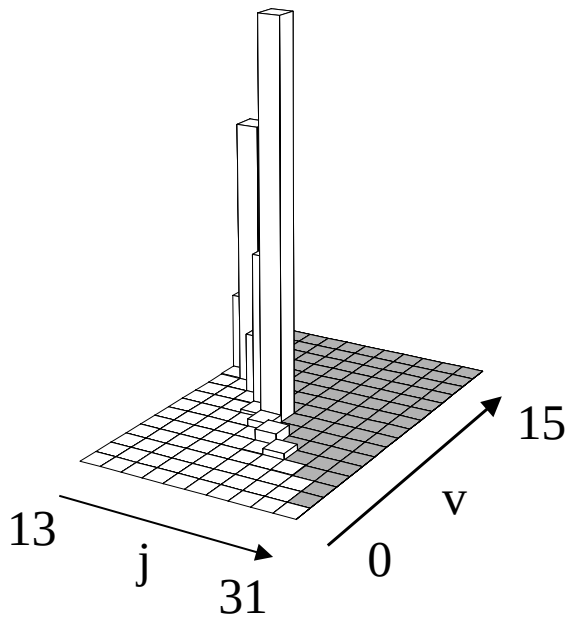

FIG. 4.33 – *Distribution rovibrationnelle pour* $\nu = 13$ *à une énergie de* $32.6meV$. *j est impair*

coefficients $c_{vj}^{(\nu)}(t)$ doivent avoir l'expression analytique suivante aux temps longs :

$$c_{vj}^{(\nu)}(t) = \sum_{k=1}^{n} A_k^{(\nu)} \exp\left(-i\Omega_k^{(\nu)} t\right) \exp\left(-\Gamma_k^{(\nu)} t\right) \tag{4.91}$$

où k le numéro de la résonance et n le nombre total de résonances peuplées. $A_k^{(\nu)}$ est l'amplitude de la résonance, $\Omega_k^{(\nu)}$ est son énergie et $\Gamma_k^{(\nu)}$ est relié à sa durée de vie $\tau_k^{(\nu)}$ par :

$$\tau_k^{(\nu)} = \frac{1}{2\Gamma_k^{(\nu)}} \tag{4.92}$$

Ces trois quantités caractérisent la résonance. Pour $\nu = 12$, nous présentons sur la figure 4.34 l'évolution temporelle de ce coefficient correspondant aux valeurs $j = 12$ et $v = 13$ obtenues par les calculs de paquets d'ondes. Sur la figure 4.35 est représentée ce même coefficient qui a été obtenu en utilisant la formule analytique 4.91, pour laquelle nous avons ajusté les coefficients inconnus n, A, Ω et Γ. Nous observons un bon accord entre les deux courbes. Ceci implique que pour les résonances, les coefficients $c_{vj}^{(\nu)}(t)$ ont bien pour expression la formule analytique 4.91. Typiquement pour $\nu = 12$ la durée de vie moyenne $\tau_k^{(\nu)}$ d'une résonance est de $1.5.10^5 ua = 3.6 ps$.

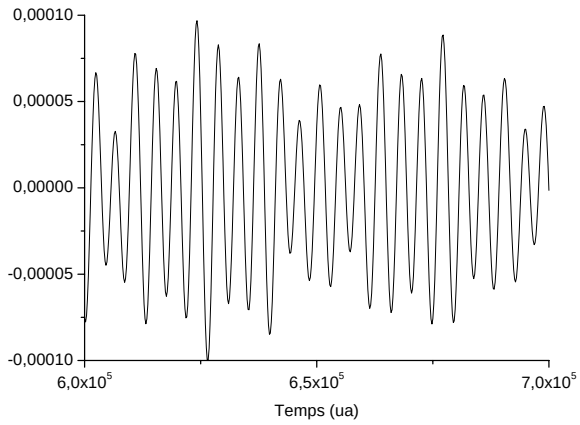

FIG. 4.34 – *Coefficient* $c_{v=13,j=12}^{(\nu=12)}(t)$

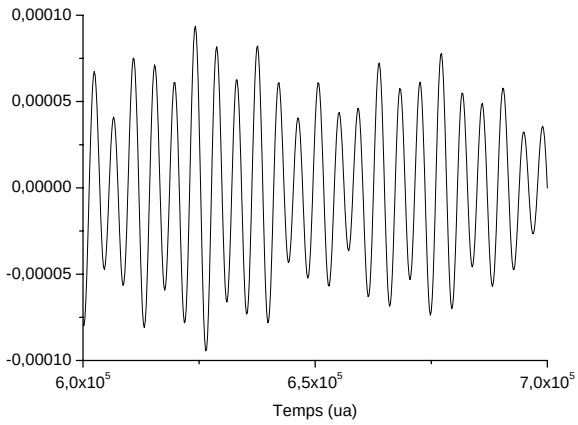

FIG. 4.35 – *Coefficient* $c_{v=13,j=12}^{(\nu=12)}(t)$ *obtenue par l'expression 4.91*

La formule 4.91 permet de prolonger analytiquement les coefficients $c_{vj}^{(\nu)}(t)$. Nous avons regardé l'effet de cette prolongation analytique sur la probabilité de réaction pour $\nu = 12$, en reportant dans le tableau 4.4 la probabilité totale de réaction aux énergies de collision, correspondant à 2 résonances, à différents temps. Nous remarquons qu'à un temps de propagation

de $21ps$ le système est convergé puisque l'erreur commise sur la probabilité de réaction entre le temps de $21ps$ et la prolongation analytique à $43ps$ est, d'environ 0.7% pour la résonance située à une énergie de $24.3meV$ et d'environ 3.7% pour la résonance située à une énergie de $37.6meV$.

$E_{coll}(meV)$	24.3	37.6
temps de propagation $t = 14ps$	0.382	0.651
temps de propagation $t = 21.7ps$	0.575	0.748
prolongation analytique $t = 36ps$	0.572	0.775
prolongation analytique $t = 43ps$	0.579	0.776

TAB. 4.4 – *Evolution de la probabilité de réaction aux énergies de collision de* $24.3meV$ *et* $37.6meV$ *pour* $\nu = 12$.

4.3.5 Excitation rovibrationnelle

4.3.5.1 Diagramme en énergie

La molécule H_2 est formée dans différents états rovibrationnels. Afin de se donner une idée des états qui vont pouvoir être peuplés, nous avons tracé sur la figure 4.36, à gauche le niveau vibrationnel $v' = 0$ de graphite-H initial, à droite les états rovibrationnels pairs de H_2. La bande hachurée sur les deux graphiques représente la gamme d'énergie dans laquelle est effectué le calcul de paquet d'ondes.

Lors de la collision, l'énergie du système va se répartir entre l'énergie de translation de H_2 et l'énergie rovibrationnelle de H_2.

4.3.5.2 Probabilité rovibrationnelle

Afin d'illustrer le comportement de la probabilité rovibrationnelle de la molécule H_2 sur la gamme d'énergie de collision comprise entre $2meV$ et $50meV$, nous présentons pour $\nu = 0$ (figure 4.37) pour chaque état rotationnel la probabilité de formation sommée sur les états de vibration de H_2. Sur la figure 4.29 est représentée la probabilité de réaction en fonction de l'énergie de collision pour chaque état vibrationnel excité sommée sur les états de rotation de H_2. Ces probabilités sont très complexes et présentent de fortes oscillations, qui sont similaires à celles observées sur la probabilité totale (figure 4.12).

Pour les autres valeurs de ν, le comportement de la probabilité est similaire.

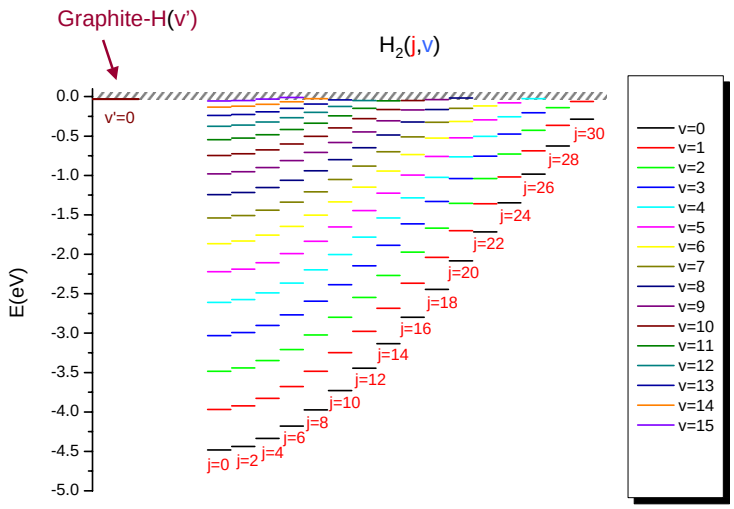

FIG. 4.36 – *Diagramme en énergie. Sont présentées sur le graphique les états d'énergie correspondant à de l'ortho-H_2.*

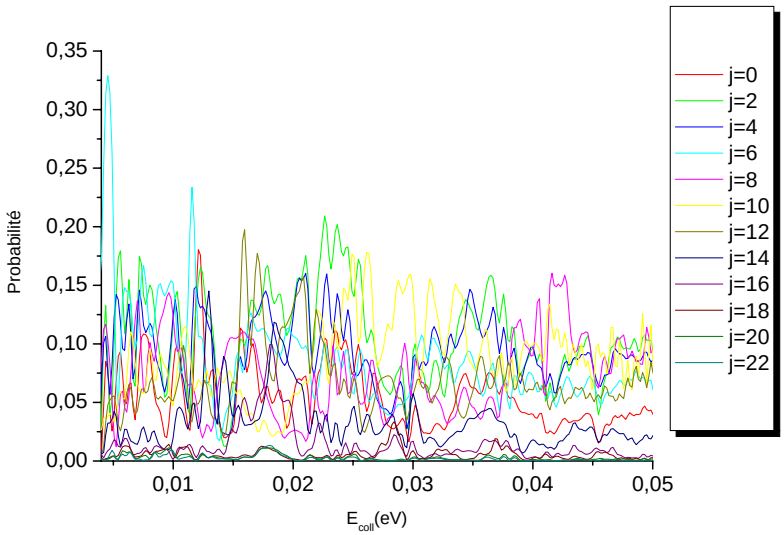

FIG. 4.37 – *Probabilité de formation de H_2 en fonction de l'énergie de collision dans les différents états rotationnels sommée sur les états vibrationnels pour $\nu = 0$.*

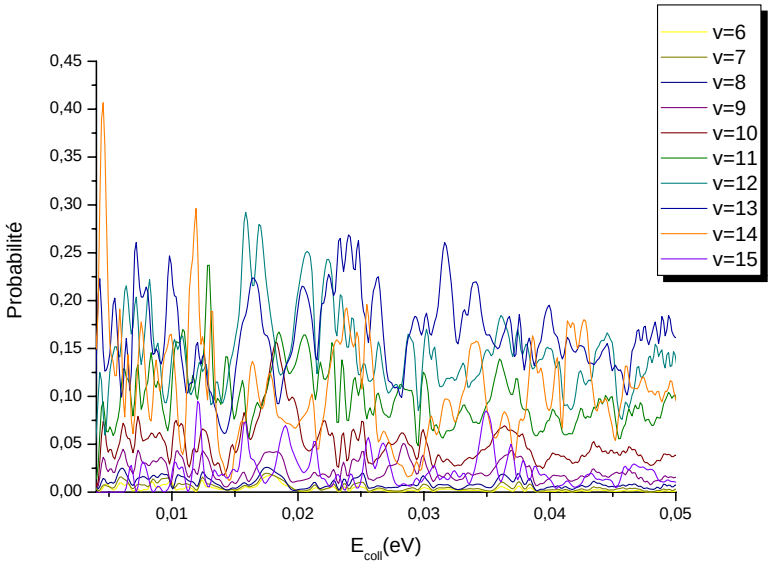

FIG. 4.38 – *Probabilité de formation de H_2 en fonction de l'énergie de collision dans les différents états vibrationnels sommée sur les états rotationnels pour $\nu = 0$.*

4.3.5.3 Distribution rovibrationnelle

Nous avons tracé pour 2 énergies de collision $8.16meV$ (figure 4.39), $27meV$ (figure 4.40), la probabilité de réaction en fonction des états rovibrationnels vj de H_2. Nous remarquons, qu'à chaque valeur de j, la molécule H_2 se met toujours dans l'état vibrationnel maximum auquel elle est autorisée. Les règles de Polanyi [7] sont valables dans le cas de l'étude cette réaction : il est normal que la molécule H_2 soit fortement excitée vibrationnellement vu la forme du potentiel (figure 4.5) . Pour l'excitation rotationnelle, nous observons une distribution presque uniforme pour j compris entre 0 et 12.

Pour les valeurs de $\nu = 1, 2, 3, 4$, nous avons représenté la distribution rovibrationnelle pour des énergies de $8.16meV$ et de $27meV$ sur les figures 4.41 à 4.48. Quelle que soit la valeur de ν, le système suit le même comportement à chaque valeur de j. La molécule H_2 se met toujours dans les états vibrationnels maximum auquel elle est autorisée. Les nombres rotationnels j les plus peuplés ne sont pas les états rotationnels les plus hauts autorisés.

Sur les figures 4.49 et 4.50 sont représentées respectivement la valeur moyenne de j et celle de v en fonction de l'énergie de collision pour des petites valeurs[3] de ν compris entre 0 et 7. La valeur moyenne de j croît légèrement quand ν augmente. La valeur moyenne de v est élevée

[3]Pour les valeurs de ν supérieures nous ne présentons pas les valeurs moyennes puisque le système ne réagit qu'à certaines énergies de collision correspondant aux résonances. Dans ce cas, les valeurs moyennes obtenues sur toute la gamme d'énergie résultent du bruit numérique.

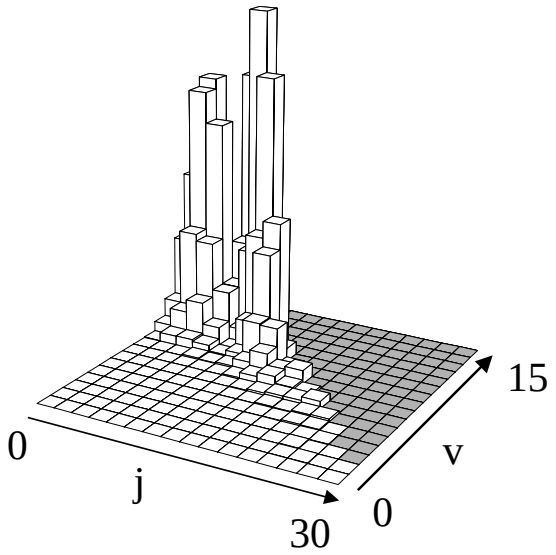

FIG. 4.39 – *Distribution rovibrationnelle à une énergie de* $8.16meV$ *pour* $\nu = 0$. *j est pair*

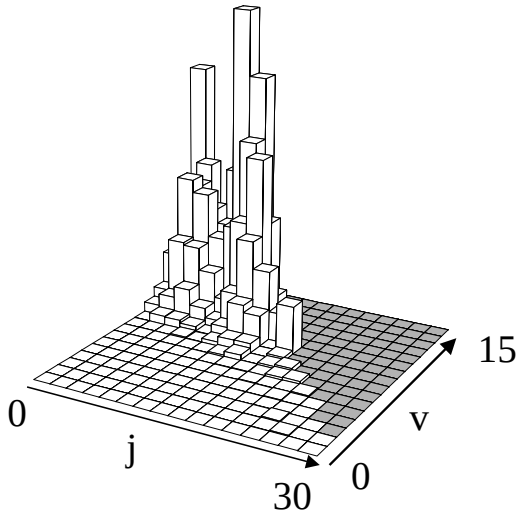

FIG. 4.40 – *Distribution rovibrationnelle à une énergie de* $27meV$ *pour* $\nu = 0$. *j est pair*

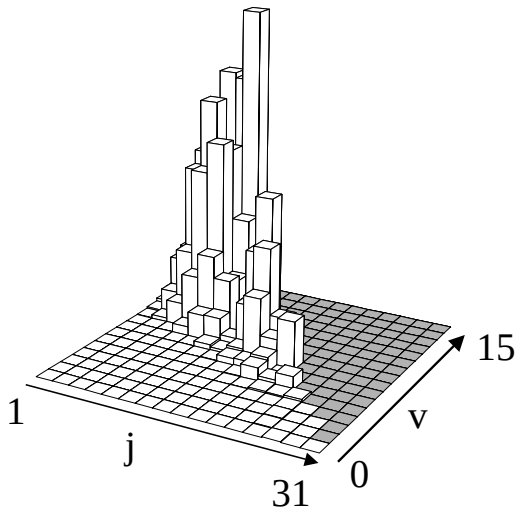

FIG. 4.41 – *Distribution rovibrationnelle pour* $\nu = 1$ *à une énergie de* $8.16meV$.

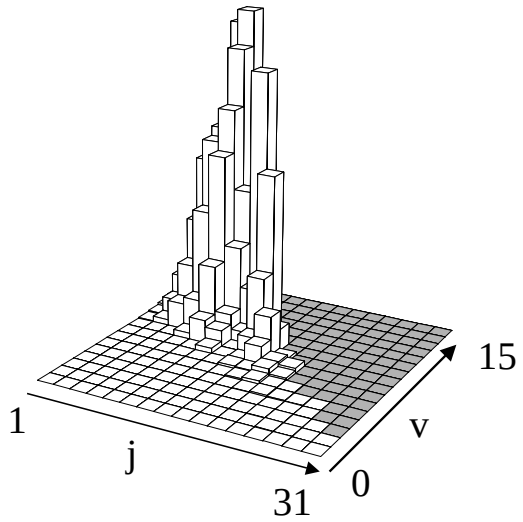

FIG. 4.42 – *Distribution rovibrationnelle pour* $\nu = 1$ *à une énergie de* $27meV$.

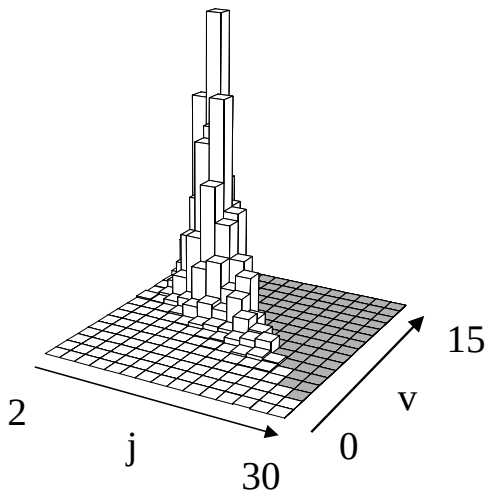

FIG. 4.43 – *Distribution rovibrationnelle pour* $\nu = 2$ *à une énergie de* $8.16meV$.

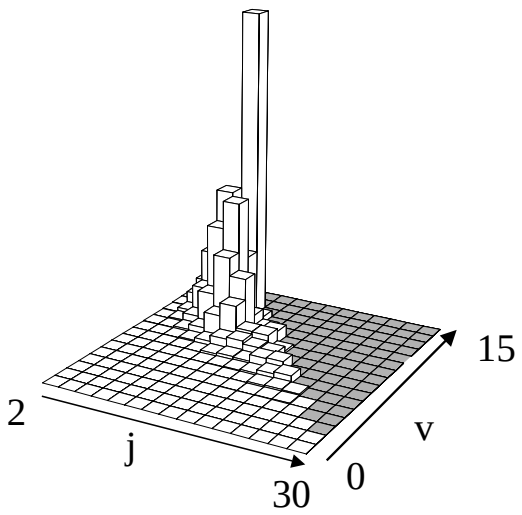

FIG. 4.44 – *Distribution rovibrationnelle pour* $\nu = 2$ *à une énergie de* $27meV$.

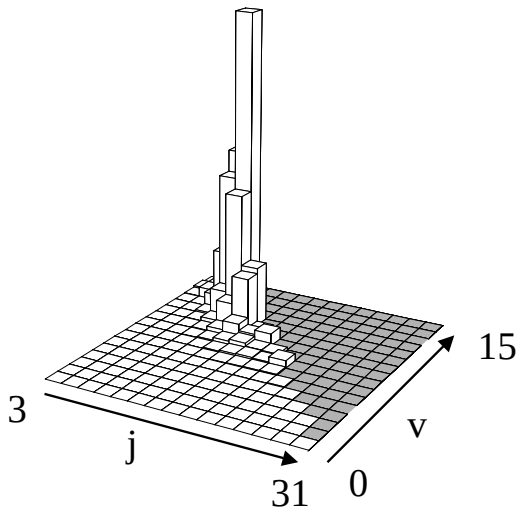

FIG. 4.45 – *Distribution rovibrationnelle pour* $\nu = 3$ *à une énergie de* $8.16meV$.

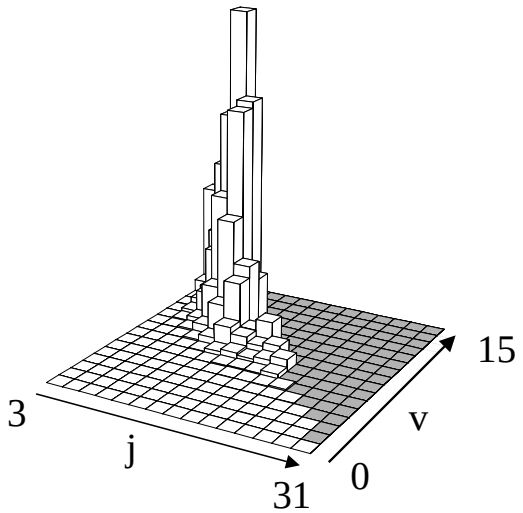

FIG. 4.46 – *Distribution rovibrationnelle pour* $\nu = 3$ *à une énergie de* $27meV$.

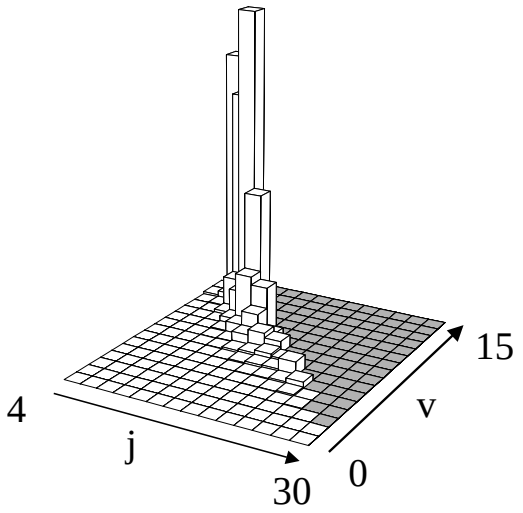

FIG. 4.47 – *Distribution rovibrationnelle pour* $\nu = 4$ *à une énergie de* $8.16meV$.

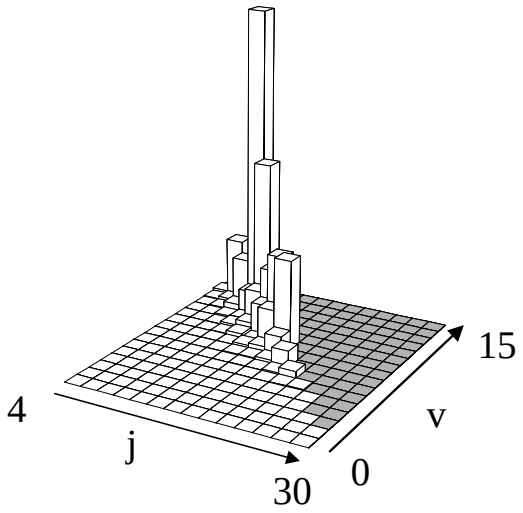

FIG. 4.48 – *Distribution rovibrationnelle pour* $\nu = 4$ *à une énergie de* $27meV$.

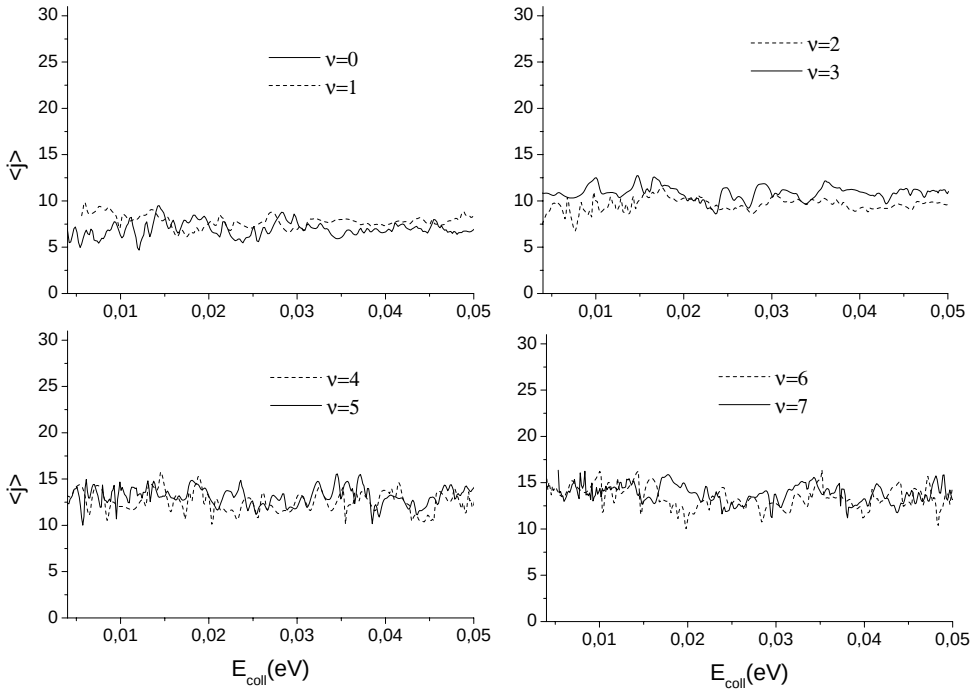

FIG. 4.49 – *Valeur moyenne de* j *en fonction de l'énergie de collision pour* ν *allant de* 0 *à* 7

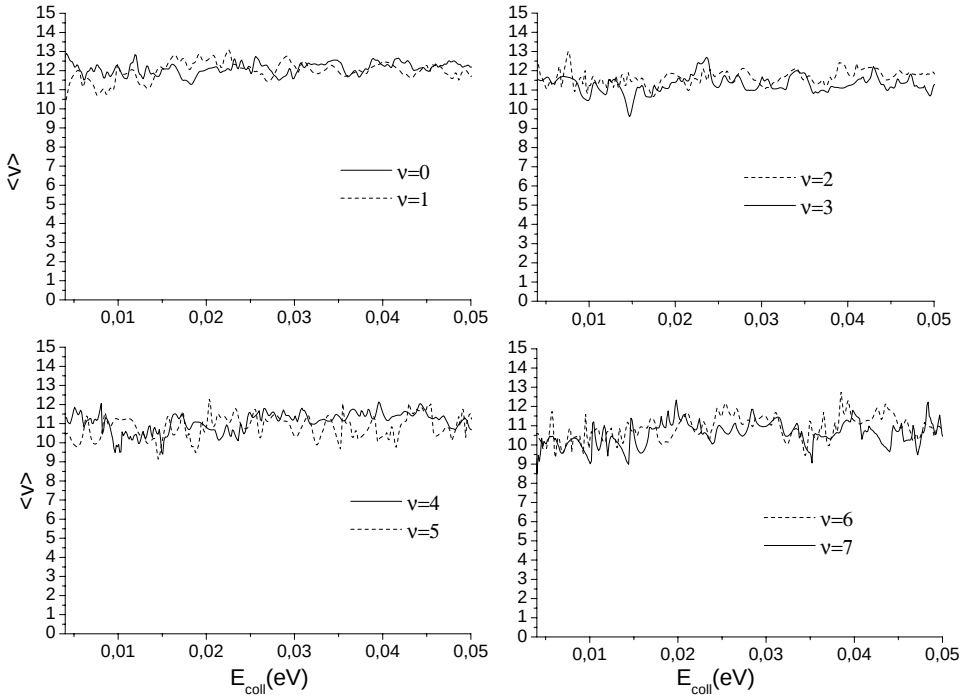

FIG. 4.50 – *Valeur moyenne de v en fonction de l'énergie de collision pour ν allant de 0 à 7*

quelque soit ν.

4.3.6 Les largeurs efficaces

A partir des probabilités obtenues pour les différentes valeurs de ν, nous pouvons calculer les largeurs partielles (équations 4.78 et 4.79) dont nous avons établi l'expression dans la section 4.2.6. La définition de la largeur efficace est analogue à celle de la section efficace dans un système à deux dimensions. Pour une cible "sphère dure", la section efficace est la surface de la cible projetée dans le plan perpendiculaire au faisceau de projectiles. Par analogie, pour une cible "disque dur", la largeur efficace est le diamètre de la cible projeté dans le plan perpendiculaire au faisceau de projectiles. Sur la figure 4.51 sont représentées les largeurs efficaces de formation de l'ortho-H_2 (j est pair) et du para-H_2 (j est impair) en fonction de l'énergie de collision.

Nous remarquons que la largeur efficace diminue avec l'augmentation de l'énergie de collision, qu'elle est oscillante, comme nous l'avons observé sur la probabilité de réaction de chaque ν. La largeur efficace ortho-H_2 et celle para-H_2 sont du même ordre de grandeur avec des fluctuations. Par exemple à une énergie de collision de $8meV$ la largeur efficace de l'ortho-H_2 ($4.22ua$) est environ 1.3 fois plus grande que celle du para-H_2($3.21ua$). A une énergie de collision de $31meV$ la largeur efficace du para-H_2 ($1.79ua$) est environ 1.3 fois plus grande que celle de l'ortho-H_2($1.38ua$).

Sur la figure 4.52 est représenté le rapport entre les largeurs efficace de l'ortho-H_2 et du para-H_2 en fonction de l'énergie de collision. Celui oscille entre 0.5 et 2 sur la gamme d'énergie de collision étudiée.

Sur la figure 4.53 est tracée en fonction de l'énergie de collision la largeur efficace totale obtenue par le calcul quantique (en suivant l'équation 4.80) ainsi que celle obtenue par le calcul classique. Elles sont en accord, à l'exception des structures liées à l'existence de résonances, qui laissent des signatures sur les probabilités de réaction quantique.

Sur les figures 4.54 et 4.55 sont représentées en fonction de l'énergie de collision les largeurs efficaces partielles pour chaque valeur de j sommée sur tous les états v. Sur les figures 4.56 et 4.57 sont représentées en fonction de l'énergie de collision les largeurs efficaces partielles pour chaque valeur de v sommée sur tous les états j. Ces largeurs efficaces sont très oscillantes.

Sur les figures 4.58 à 4.65 sont représentées les distributions rovibrationnelles de la largeur efficace pour des énergies de collision de $5meV$, $11meV$, $22meV$ et $44meV$ lorsque que la molécule H_2 est formée dans son état ortho ou para. Les nombres quantiques de rotation j correspondant aux valeurs de largeur efficace les plus importantes sont de plus en plus élevés

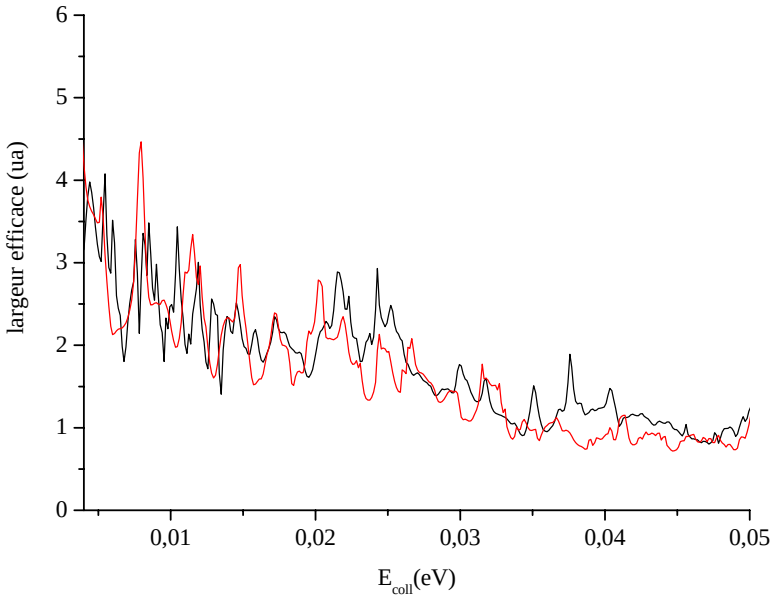

FIG. 4.51 – *Largeur efficace en fonction de l'énergie de collision. En noir : ortho-H_2. En rouge : para-H_2.*

lorsque l'énergie de collision augmente. Ceci est dû au fait que pour une valeur de ν on ne peut peupler que les états de rotation j supérieurs ou égale à ν. Donc plus ν augmente et plus les valeurs de j qui vont contribuer sont grandes. Pour chaque état de rotation j peuplé, les états de vibration peuplés sont les états maximum autorisés énergétiquement.

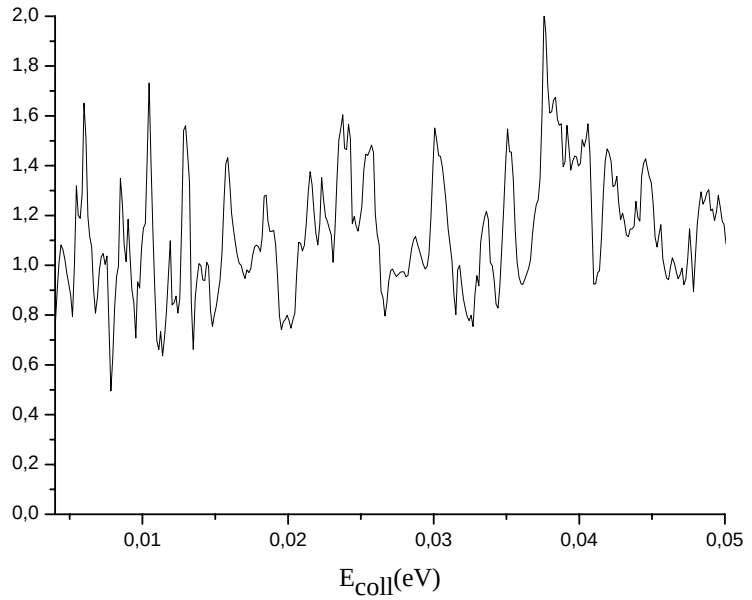

FIG. 4.52 – *Rapport des largeurs efficaces entre l'ortho-H_2 et le para-H_2 en fonction de l'énergie de collision.*

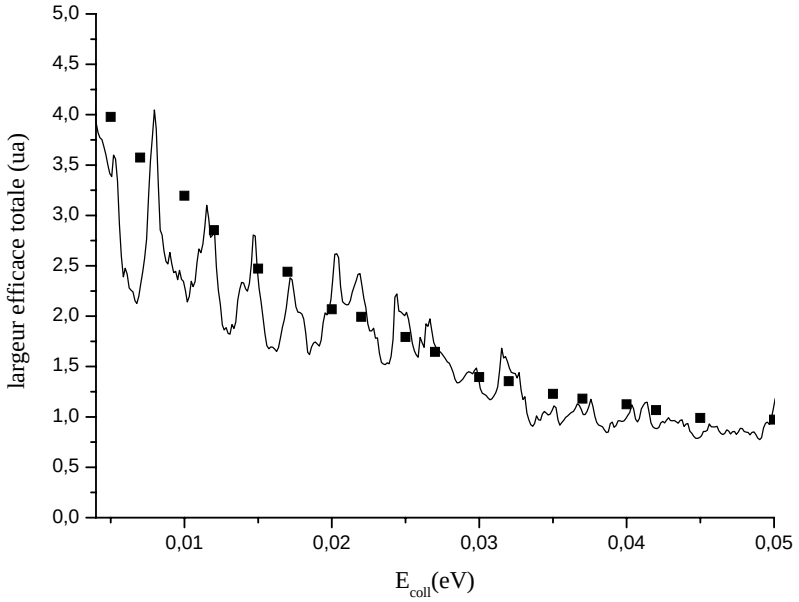

FIG. 4.53 – *Largeurs efficaces totale en fonction de l'énergie de collision. En trait plein : calcul quantique. Les carrés : calcul classique.*

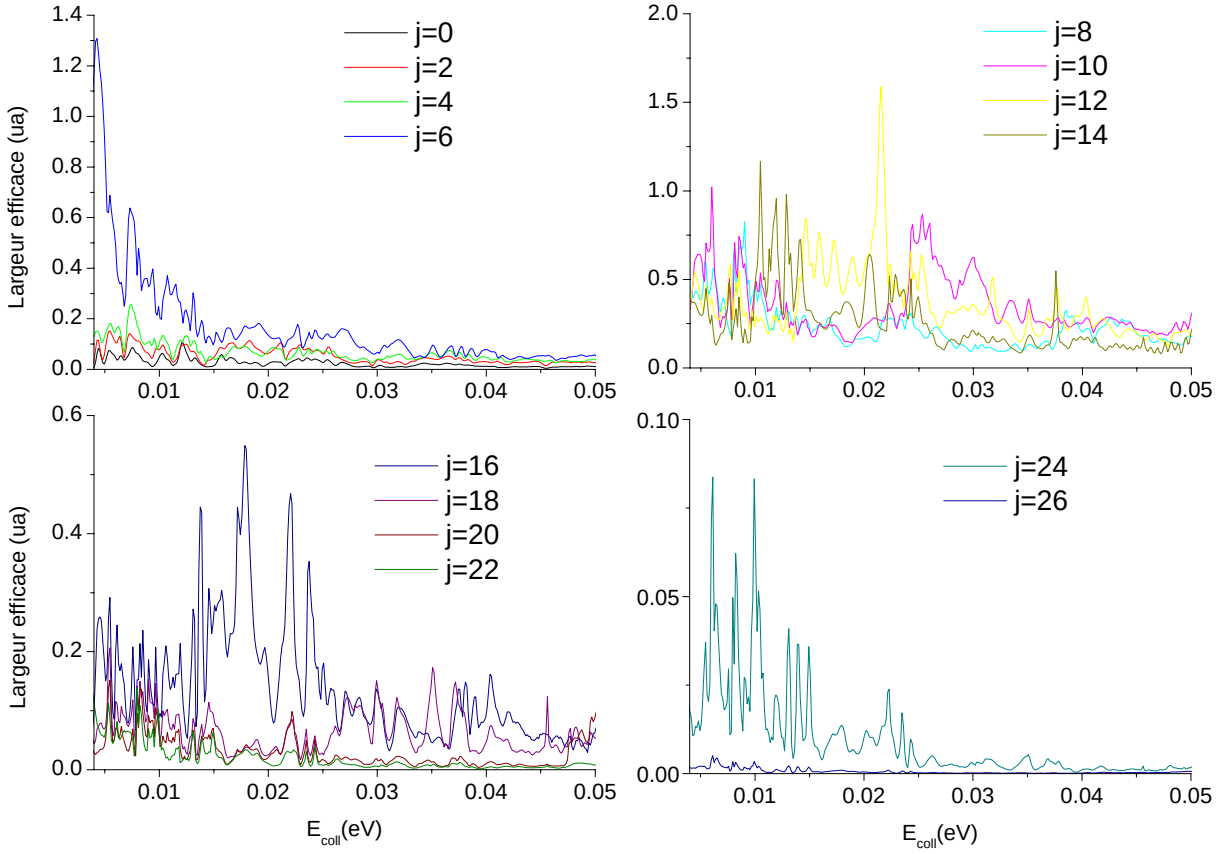

FIG. 4.54 – *Largeur efficace de chaque état rotationnel j sommée sur les états vibrationnels v en fonction de l'énergie de collision pour l'ortho-H_2.*

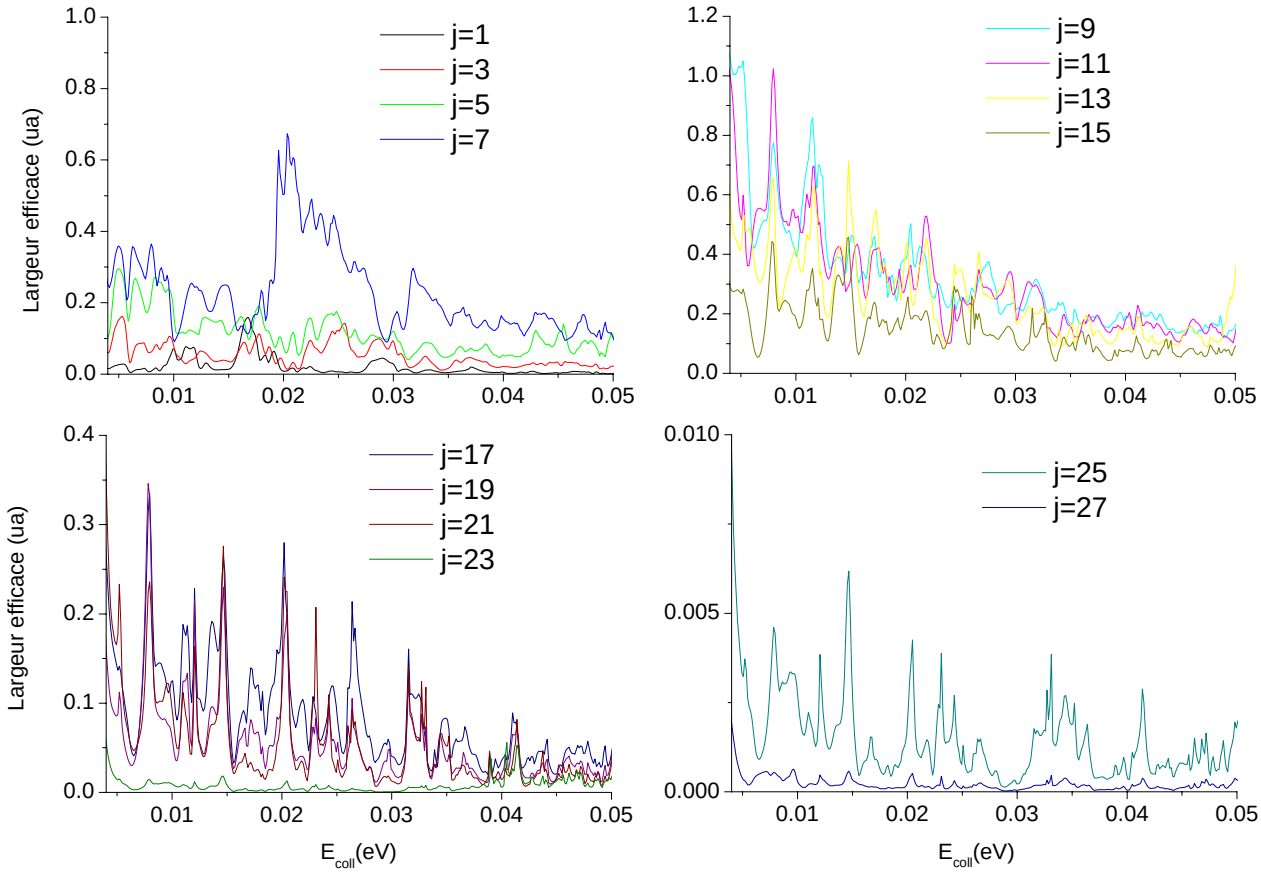

FIG. 4.55 – *Largeur efficace de chaque état rotationnel j sommée sur les états vibrationnels v en fonction de l'énergie de collision pour le para-H_2.*

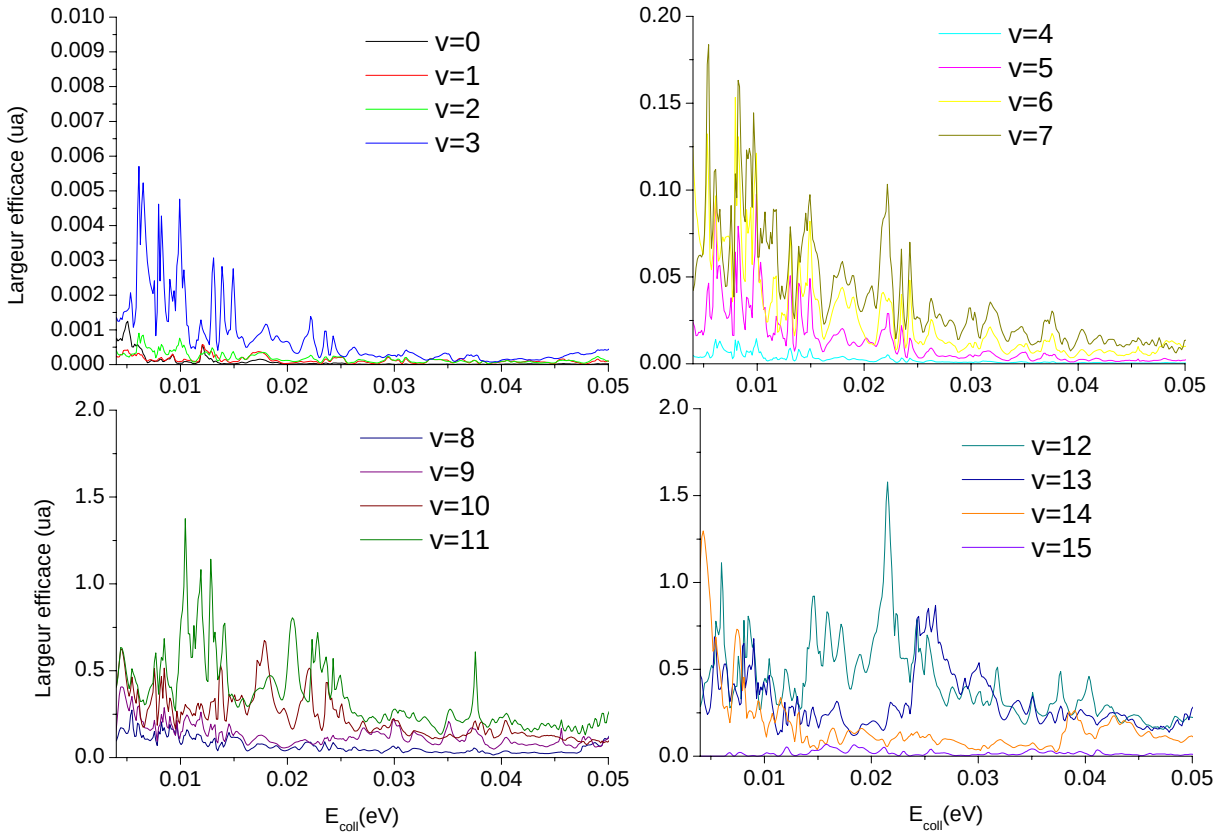

FIG. 4.56 – *Largeur efficace de chaque état vibrationnel v sommée sur les états rotationnels j en fonction de l'énergie de collision pour l'ortho-H_2.*

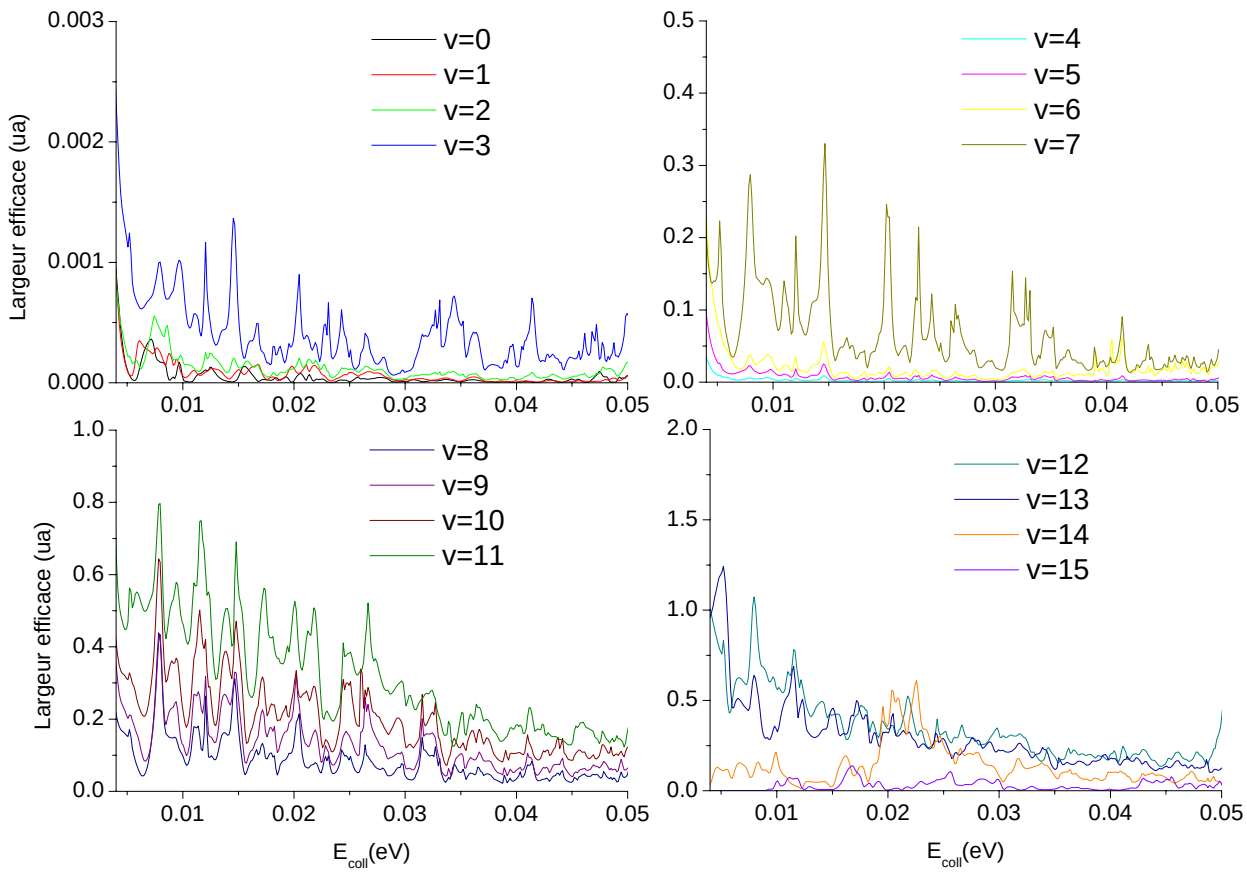

FIG. 4.57 – *Largeur efficace de chaque état vibrationnel v sommée sur les états rotationnels j en fonction de l'énergie de collision pour le para-H_2.*

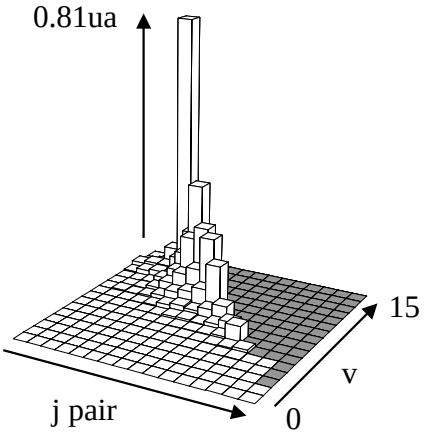

FIG. 4.58 – *Distribution rovibrationnelle de la largeur efficace à une énergie de collision de* $5meV$ *pour l'ortho-*H_2.

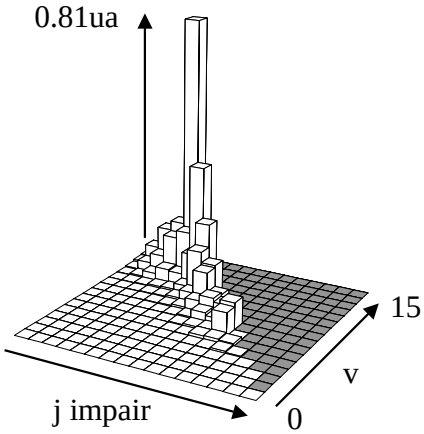

FIG. 4.59 – *Distribution rovibrationnelle de la largeur efficace à une énergie de collision de* $5meV$ *pour le para-*H_2.

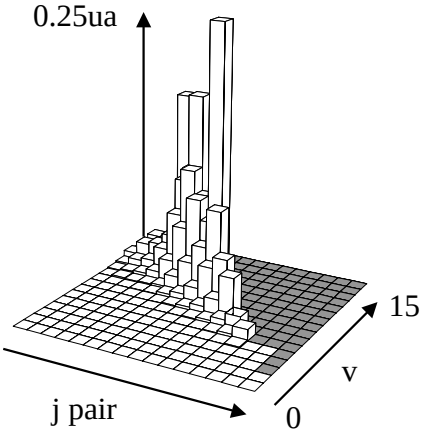

FIG. 4.60 – *Distribution rovibrationnelle de la largeur efficace à une énergie de collision de* $11meV$ *pour l'ortho-*H_2.

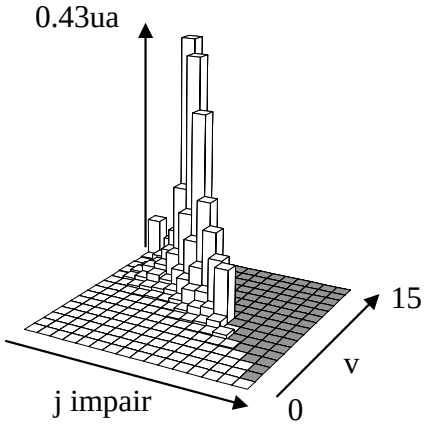

FIG. 4.61 – *Distribution rovibrationnelle de la largeur efficace à une énergie de collision de* $11meV$ *pour le para-*H_2.

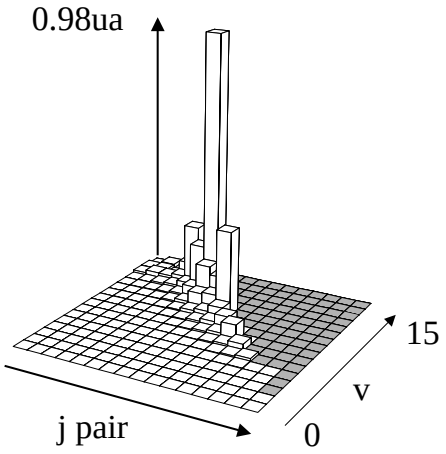

FIG. 4.62 – *Distribution rovibrationnelle de la largeur efficace à une énergie de collision de* $22meV$ *pour l'ortho-*H_2.

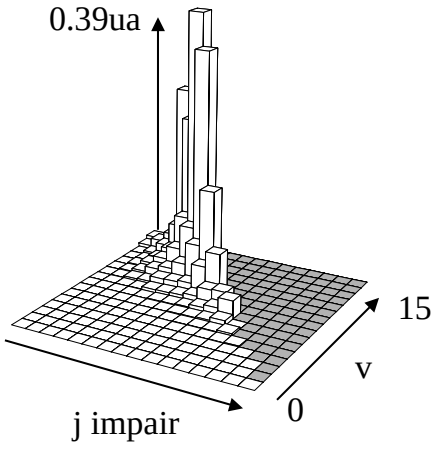

FIG. 4.63 – *Distribution rovibrationnelle de la largeur efficace à une énergie de collision de* $22meV$ *pour le para-*H_2.

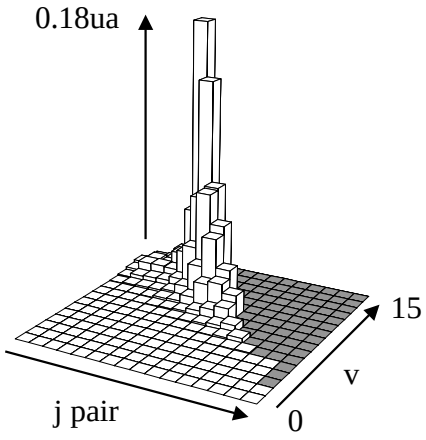

FIG. 4.64 – *Distribution rovibrationnelle de la largeur efficace à une énergie de collision de* $44meV$ *pour l'ortho-*H_2.

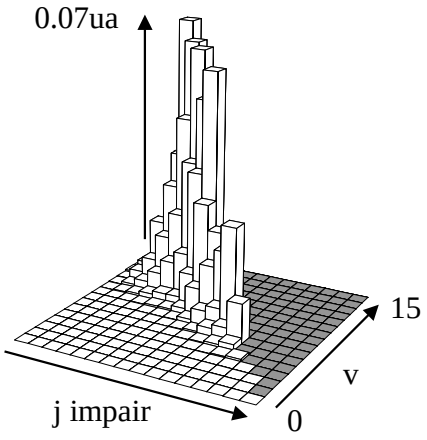

FIG. 4.65 – *Distribution rovibrationnelle de la largeur efficace à une énergie de collision de* $44meV$ *pour le para-*H_2.

4.4 Modèle

Classiquement la valeur ν est reliée à la projection b^* du paramètre d'impact dans le plan Oxy de la surface par la relation :

$$\nu = p^* b^* \tag{4.93}$$

où p^* est la quantité du mouvement relatif H-H' projetée dans le plan Oxy. Le $\nu = 0$ correspond à la projection du paramètre b^* dans le plan Oxy nulle. Lorsque ν est différent de zéro, cela correspond bien sûr au cas classique où b^* est différent de zéro. (figure 4.66) Lorsque $\nu = 0$ la réaction est quasi colinéaire : elle est colinéaire dans le plan xy mais pas suivant l'axe z.

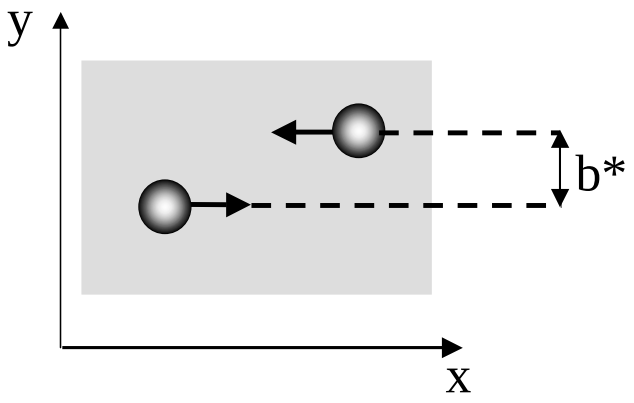

FIG. 4.66 – *Vue classique de la collision dans le plan de la surface xy pour ν différent de 0*

.

4.4.1 Mécanisme de formation

Sur une trajectoire classique à $\nu = 0$ (figure 4.67) est représentée suivant l'axe z la position de chaque atome d'hydrogène H et H' par rapport à la surface de graphite. Cette figure permet de visualiser le mécanisme de formation de la molécule H_2, qui se décompose qualitativement en 3 phases :

1. phase 1 : phase d'approche des atomes H et H'. Ces deux atomes vibrent indépendamment l'un de l'autre dans le puits de physisorption de H-graphite. Pendant cette phase, la surface ne sert qu'à piéger les atomes dans le puits de physisorption. Le plan du mouvement des deux atomes d'hydrogène est perpendiculaire à la surface.

2. phase 2 : phase d'impact entre les deux atomes H et H'. Pendant cette étape, l'interaction H-graphite devient négligeable devant l'interaction H-H'.

3. phase 3 : éloignement de H-H'. C'est la formation de la molécule H_2.

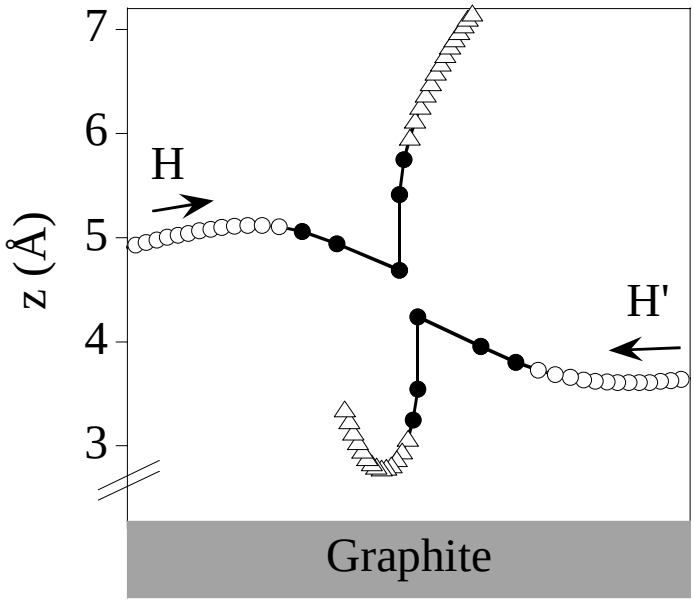

FIG. 4.67 – *Mécanisme de formation à $\nu = 0$. Phase 1 (cercle vide) : phase d'approche. Phase 2 (cercle plein) : impact. Phase 3 (triangle) : phase d'éloignement.*

Ce mécanisme direct, où une collision avec la surface est suffisante pour entraîner directement l'extraction de la molécule H_2, peut se comprendre en traçant le chemin d'énergie minimum.

4.4.2 Chemin d'énergie minimum

Sur la figure 4.68 est représentée le chemin d'énergie minimum. Initialement, les deux atomes d'hydrogène sont adsorbés sur la surface indépendamment l'un de l'autre et vibrent dans le puits de physisorption de H-graphite.

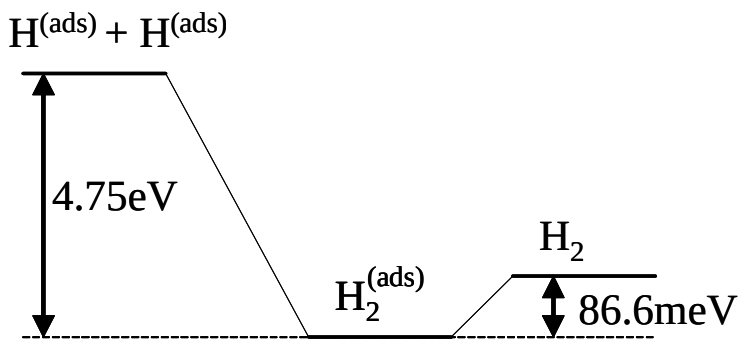

FIG. 4.68 – *Chemin d'énergie*

La coordonnée de réaction associée à l'état initial est la coordonnée r (distance H-H', figure 4.5). Pratiquement toute l'énergie disponible se trouve dans la l'élongation H-H', étant donné que l'énergie de vibration de H dans le puits de physisorption est faible (figure 4.7). Lorsque la molécule H_2 est formée, la coordonnée de réaction associée est la coordonnée R (figure 4.5) correspondant à l'éloignement de la molécule de la surface. Pour que la molécule H_2 s'éloigne de la surface, il faut que l'énergie transférée au degré de liberté R soit supérieure à $86.6meV$. Entre ces deux étapes, il existe un état intermédiaire où la molécule H_2 formée est adsorbée sur la surface. Deux cas peuvent se présenter :

1. le premier où la première collision de H_2 juste formé avec la surface permet un transfert d'énergie de vibration de H-H' vers la translation de H_2 supérieur à $86.6meV$. On se retrouve alors dans le cas du mécanisme de formation exposé dans la partie 4.4.1.
2. le deuxième où la première collision avec la surface engendre un transfert d'énergie inférieur à $86.6meV$ dans la translation de H_2, tout en laissant moins de $4.75eV$ dans la vibration de H_2. Dans ce cas une partie de l'énergie est transférée à la rotation de H_2 (figure 4.69). La molécule H_2 adsorbée sur la surface est alors excitée rotationnellement et vibrationnellement. Elle ne possède pas assez d'énergie de translation pour pouvoir être extraite ou pour dissocier. D'autres collisions avec la surface vont être nécessaires pour pouvoir transférer de l'énergie à la translation. Ceci est la signature de la formation d'un complexe.

Le mécanisme peut donc être soit direct, soit complexe. Il est direct quand l'angle d'incidence H-surface est important, c'est à dire proche de $\frac{\pi}{2}$ (figure 4.69). Il est complexe quand l'angle

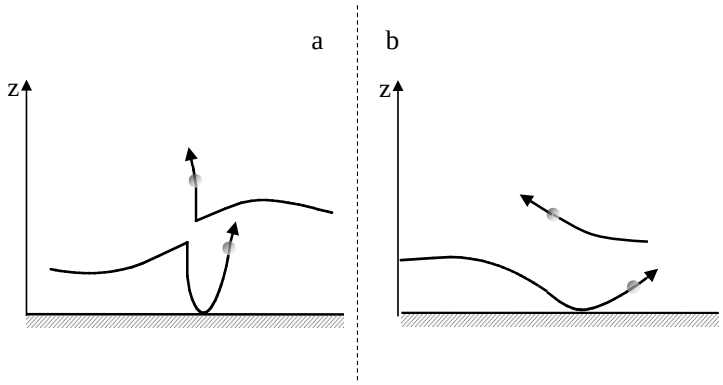

FIG. 4.69 – *A gauche, mécanisme de formation quand l'angle d'incidence H-graphite est important, peu rotation (mécanisme direct). A droite, mécanisme de formation quand l'angle d'incidence H-graphite est faible (formation d'un complexe), où une partie de l'énergie est piégée dans la rotation.*

d'incidence H-surface est faible (figure 4.69).

L'orientation du plan de collision H-H' (figure 4.70) par rapport au plan de la surface joue un rôle déterminant dans le poids relatif du mécanisme direct ou complexe. A ν élevé, le vecteur moment cinétique est proche de l'axe z, normal à la surface. Le plan de collision H-H' est donc très incliné sur le plan de la surface (figure 4.70). Dans ce cas l'angle d'incidence H-graphite est toujours faible, ce qui favorise le mécanisme complexe. En revanche, lorsque $\nu = 0$, le vecteur moment cinétique est parallèle à la surface. Le plan de collision H-H' est donc perpendiculaire à cette surface. L'angle d'incidence H-graphite a donc la possibilité d'être important. Le mécanisme de formation peut alors être soit direct, soit complexe.

4.4.3 Complexe, trajectoire classique

Pour illustrer la formation du complexe, nous avons tracé sur la figure 4.71 une trajectoire classique représentative pour une énergie de collision de $20meV$. Sur la figure 4.71 nous visualisons la distance r, en fonction du temps, entre les deux atomes H-H', la distance z_1 entre H et la surface, la distance z_2 entre H' et la surface. Nous observons sur cette figure que lors de la première collision avec la surface l'énergie transférée à la translation de H_2 n'est pas suffisante pour permettre à la molécule de désorber. Cette collision stabilise la molécule H_2 avec une forte excitation rovibrationnelle. D'autres collisions H_2-graphite sont nécessaire pour permettre à la

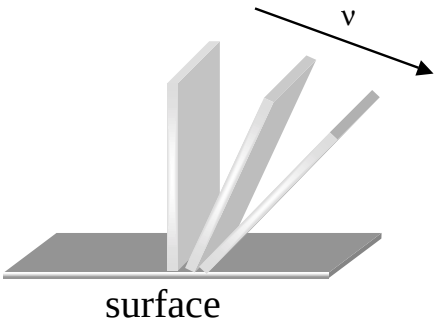

FIG. 4.70 – *Plan de collision H-H' dans lequel se déroule le mouvement lorsque l'interaction H-H' est plus forte que l'interaction H-surface. Quand ν augmente le plan de collision est de plus en plus incliné par rapport à la surface*

molécule de désorber. Elles induisent le transfert d'énergie de la rotation de H_2 vers la vibration et surtout vers la translation de la molécule H_2. La molécule H_2 formée possède plus d'excitation vibrationnelle après sa désorption, comme nous pouvons le voir sur la figure 4.71, où l'amplitude des oscillations de la distance H-H' est plus importante après la désorption de H_2.

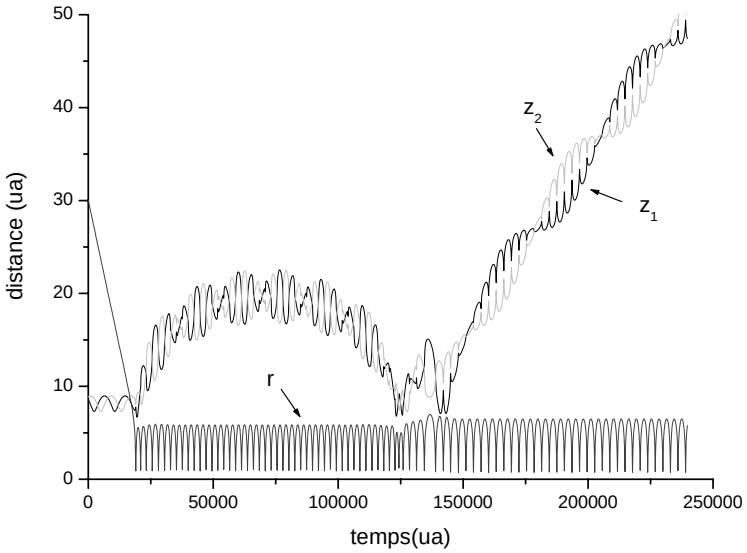

FIG. 4.71 – *Trajectoire classique à une énergie de* $20meV$

L'observation de complexe en classique se traduit sur la probabilité quantique de formation de H_2 par des oscillations. De plus nous observons sur les distributions rovibrationnelles de

H_2 que les états rotationnels les plus peuplés ne sont pas les états maximum autorisés. Ce modèle permet de l'expliquer. Lorsque le mécanisme est direct, la molécule H_2 est formée avec peu d'excitation rotationnelle. Par contre, lorsque le mécanisme est complexe, la molécule H_2 passe par la formation d'un complexe fortement excité qui désorbe en se désexcitant rotationnellement. Quel que soit le mécanisme, la molécule H_2 ne peut pas être formée sur les états de rotation les plus élevés.

Pour qu'il y ait réaction, il faut que les atomes d'hydrogène interagissent entre eux. A haute énergie de collision (vitesse importante), les atomes d'hydrogène peuvent interagir entre eux, mais cette interaction n'engendrera peu ou pas de modification sur leur trajectoire : l'angle de déflexion H-H' est faible voire quasi nul, le système ne réagira peu ou pas. Au contraire, à basse énergie de collision (faible vitesse), l'angle de déflexion H-H' est important, ce qui permet au système de réagir. Donc quand l'énergie de collision augmente le système réagit de moins en moins. Ceci explique la diminution de la probabilité de réaction observée sur le calcul quantique (paragraphe 4.3.3) quand l'énergie de collision augmente.

4.4.4 Temps moyen de réaction

Sur la figure 4.72 est représenté le temps moyen de réaction classique pour chaque valeur de ν (c'est à dire de b^*). Nous remarquons que le temps moyen de réaction augmente avec ν. En effet plus ν augmente, plus le paramètre d'impact b^* entre les atomes d'hydrogène augmente. La molécule H_2 adsorbé sur la surface possède de la rotation. Cette rotation est moins empêchée lorsque ν est grand que lorsque ν est faible. Il est alors de plus en plus difficile à la molécule H_2 de désorber. Ceci explique la formation de complexe ayant une durée de vie de plus en plus importante lorsque ν augmente. Sur les calculs quantiques nous retrouvons le même comportement : nous observons des résonances de plus en plus prononcées lorsque ν augmente, qui sont la signature de formation de complexe. Ceci contraint à adopter des temps de propagation qui sont importants. Le temps de propagation maximum est de $24ps$ pour $\nu = 15$ (tableau 4.3). Nous avons pu estimer la durée de vie des résonances en utilisant la forme analytique 4.91 de $c_{vj}^{(\nu)}(t)$. Pour $\nu = 12$ la durée moyenne de vie des résonances est de $1.5.10^5 ua = 3.6ps$. Nous pouvons comparer cette valeur au temps moyen d'une réaction représenté sur la figure 4.72 pour $\nu = 12$. Nous remarquons que ces valeurs sont du même ordre de grandeur.

Sur la figure 4.72, nous observons un seuil en énergie où le système commence à réagir, qui augmente avec ν. Ce seuil est dû à l'existence de la barrière centrifuge (figure 4.8), qui est de plus en plus importante avec l'augmentation de ν.

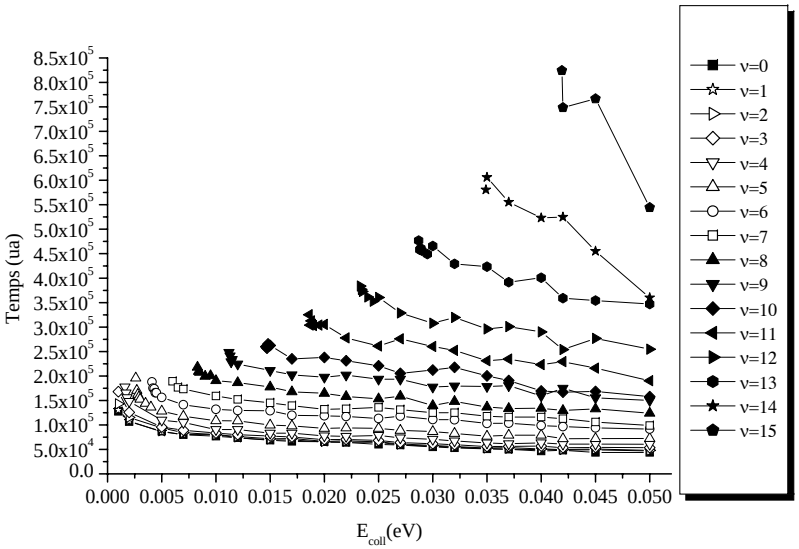

FIG. 4.72 – *Temps moyen de réaction pour chaque valeur de ν*

4.5 Conclusion

Nous avons étudié le mécanisme Langmuir-Hinshelwood lorsque les deux atomes d'hydrogène sont physisorbés sur la surface. Pour ce faire nous avons réalisé un calcul quantique à 4 degrés de liberté. Notre principal résultat est que le mécanisme LH est efficace sur une surface plane et rigide. La molécule H_2 produite est fortement excitée vibrationnellement. Elle atteint les états de vibration maximum auquel elle est autorisée pour chaque état de rotation. Par contre les états rotationnels les plus peuplés ne sont pas parmi les états les plus élevés. Les calculs quantiques ont mis en évidence des résonances qui sont la signature de formation de complexe ayant une durée de vie importante.

Pour interpréter les résultats quantiques, nous avons développé un modèle. Ce dernier nous a permis de comprendre le mécanisme de formation de la molécule H_2. Il se décompose en 3 phases : la première est la phase d'approche des atomes d'hydrogène où la surface ne sert qu'à piéger les atomes dans le puits de physisorption ; la deuxième est l'impact entre les deux atomes d'hydrogène où l'interaction H-surface est négligeable devant l'interaction entre les deux atomes H ; la troisième est l'éloignement de la molécule H_2. Le modèle classique a permis de mettre en évidence deux mécanismes de formation. Le premier est un mécanisme direct où la molécule H_2 est formée avec peu ou pas d'excitation rotationnelle. Le deuxième est un mécanisme indirect où la désorption de la molécule H_2 passe par la formation d'un complexe fortement excité rotationnellement. Pour désorber plusieurs collisions H_2-surface sont nécessaires pour permettre le transfert de l'énergie de rotation vers la vibration et surtout la translation

de H_2.

Quel que soit le mécanisme, la molécule H_2 est donc formée dans des états rotationnels qui ne peuvent pas capter toute l'énergie disponible. Ceci explique la "faible" excitation rotationnelle de H_2. Les résultats obtenus par ce modèle classique sont en très bon accord avec nos résultats quantiques.

Dans le milieu interstellaire, l'efficacité du mécanisme peut se caractériser en comparant le temps que mettent deux atomes d'hydrogène adsorbés pour réagir et le temps entre deux collisions successives d'un atome d'hydrogène avec le grain. La probabilité qu'un grain subisse une collision avec un atome H pendant un temps dt est :

$$dp = \pi r^2 n_H V_{gaz} dt \tag{4.94}$$

où n_H est la densité d'atome d'hydrogène dans le milieu interstellaire, r est le rayon du grain de poussière interstellaire (en faisant l'hypothèse que ce dernier est sphérique) et V_{gaz} est la vitesse de l'atome d'hydrogène dans le gaz :

$$V_{gaz} = \sqrt{\frac{3k_B T_{gaz}}{m}} \tag{4.95}$$

Dans l'équation 4.95, k_B est la constante de Boltzmann et T_{gaz} la température du gaz. D'après 4.94 le temps T_1 entre deux collisions successives entre un atome d'hydrogène et le grain vaut typiquement :

$$T_1 = \frac{1}{\pi r^2 n_H V_{gaz}} \tag{4.96}$$

D'autre part, le temps T_2 que mettent deux atomes d'hydrogène adsorbés sur le grain pour former la molécule H_2 vaut :

$$T_2 = \frac{4\pi r^2}{\lambda_{tot}(T_{grain})} \sqrt{\frac{m}{2k_B T_{grain}}} \tag{4.97}$$

ou T_{grain} est la température du grain et $\lambda_{tot}(T_{grain})$ la largeur efficace totale de réaction. Le grain et le gaz sont à l'équilibre thermique. Sur les figures 4.73 et 4.74 sont représentées ces temps caractéristiques dans le cas d'un milieu interstellaire dense et dans le cas d'un milieu interstellaire diffus. Le temps que met un atome pour balayer la surface et rencontrer un atome d'hydrogène pour former une molécule H_2 est inférieur au temps entre deux collisions successives entre l'atome d'hydrogène et le grain. Le mécanisme est donc efficace. Toutefois il semblerait plus efficace dans le milieu interstellaire dense que dans le milieu interstellaire dif-

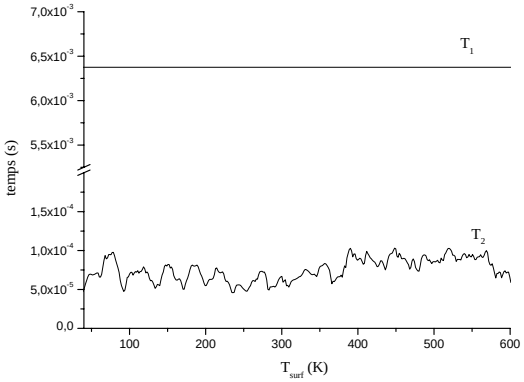

FIG. 4.73 – *Comparaison des temps caractéristiques T_1 et T_2. $n_H = 10^4 atomes/cm^{-3}$, $T_{gaz} = 10K$ et $r = 1\mu m$. Milieu interstellaire dense.*

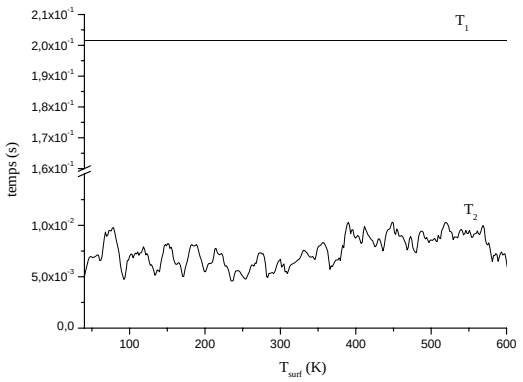

FIG. 4.74 – *Comparaison des temps caractéristiques T_1 et T_2. $n_H = 10 atomes/cm^{-3}$,$T_{gaz} = 100K$ et $r = 10\mu m$. Milieu interstellaire diffus.*

fus. Ce calcul est un peu sommaire puisqu'il ne prend pas en compte le temps que reste adsorbé un atome d'hydrogène sur le grain avant de désorber thermiquement.

De nombreux travaux expérimentaux [11, 12, 13, 14] sont consacrés à la formation de H_2 sur des surfaces dans les conditions régnant dans le milieu interstellaire. Pirronello et al. [11] ont réalisé des expériences à des températures comprises entre $5K$ et $20K$. Ils concluent que le processus Langmuir-Hinshelwood est efficace sur des grains de poussière interstellaire de carbone, de silicate. De l'excitation vibrationnelle de H_2 a été observé : Perry et al. [12] ont détecté du $v = 1$ alors que Gough et al. [13] obtiennent une forte excitation vibrationnelle de l'état $v = 7$. Burton et al. [14] observent des transitions vers l'état $v = 8$ dans la nébuleuse en réflexion NGC2023. Dans ces travaux, l'excitation de la molécule H_2 ne peut être attribuée au seul mécanisme Langmuir-Hinshelwood.

Quelques travaux théoriques [9, 10, 15] concernent l'étude de la formation de la molécule H_2 par le mécanisme Langmuir-Hinshelwood. Ferro et al. [15] se sont limités à la formation de H_2 quand les atomes d'hydrogène sont chimisorbés sur la surface. Dans ces conditions les atomes d'hydrogène migrent difficilement sur la surface alors que dans notre étude ils migrent très facilement.

Habart et al [9] ainsi que Cazaux et al. [10] proposent que le mécanisme Langmuir-Hinshelwood contribuant le plus efficacement à la formation de la molécule H_2 soit composé d'un atome H physisorbé sur la surface (sur laquelle il peut migrer) qui rentre en collision avec un atome H

chimisorbé sur la surface (sur laquelle il ne peut migrer). Habart et al. [9] pensent que parmi les différents mécanismes, le mécanisme entre atomes physisorbés n'est pas efficace pour les petits grains parce que la vitesse de destruction par les rayons UV est plus rapide que celle de formation. C'est pourquoi, ils suggèrent que la formation de H_2 aux températures inférieurs à $30K$ est gouvernée par la réaction d'un atome H physisorbé avec un atome H chimisorbé. Cazaux et al. [10] sont arrivés à une conclusion similaire. Nous ne pouvons pas comparer nos résultats avec les autres travaux théoriques puisque ces derniers ont été réalisés dans des conditions différentes des nôtres.

Plusieurs perspectives sont maintenant ouvertes :

1. Le type de mécanisme LH proposé par Habart et al. [9] ainsi que par Cazaux et al. [10] devrait pouvoir être étudié par les techniques de paquets d'ondes. Il serait intéressant de pouvoir comparer les résultats avec ceux que nous avons obtenus pour le mécanisme LH avec deux atomes physisorbés, afin de pouvoir conclure sur la prédominance de l'un ou de l'autre type de mécanisme LH. Toutefois un problème subsiste : la barrière de potentiel pour qu'un atome d'hydrogène se chimisorbe sur une surface de graphite $(0.2eV)$ semble quasi infranchissable dans les conditions de températures régnant dans le milieu interstellaire.
2. Dans nos calculs, nous ne prenons pas en compte la température de la surface. Il serait intéressant de voir l'effet de cette température en particulier sur le temps que reste collé un atome H avant de désorber.
3. Pour le grain de poussière interstellaire nous avons utilisé une surface de graphite plane et rigide. Pour rendre la surface plus réaliste il faudrait prendre en compte sa corrugation . Comme pour le mécanisme Eley-Rideal que nous avons étudié dans le chapitre précédent, il serait intéressant de connaître l'effet de la nature et de la topologie du substrat sur la formation de H_2 [17].

Bibliographie

[1] Ghio E., Mattera L., Salvo C., Tommasini F., Valbusa U. J.Chem.Phys. 73 556 (1980)

[2] Cohen-Tannoudji C., Diu B., Laloë F., Mécanique Quantique Tome 1 p689

[3] Cohen-Tannoudji C., Diu B., Laloë F., Mécanique Quantique Tome 1 p788

[4] Brenner D.W. Phys.Rew. B 42 9458 (1990)

[5] Jeloaica L., Sidis V. Chem.Phys.Lett. 300 157 (1999) ; Sidis V., Jeloaica L., Borisov A.G., Deutscher S.A., dans ”Molecular hydrogen in space”, ed. F.Combes and G.Pineau des Forêts, Cambridge Contemporary Astrophysics series, Cambridge University Press, 2000 pp89-97

[6] Farebrother A.J., Meijer A.J.H.M., Clary D.C., Fisher A.J. Chem.Phys.Lett. 319 303 (2000) ; Sha X., Jackson B. Surf.Sci. 496 318 (2002) ; Sha X., Jackson B., Lemoine D. J.Chem.Phys. 116 7158 (2002)

[7] Polanyi J.C., Wong W.H. J.Chem.Phys 51 1439 (1969)

[8] Handbook of Mathematical Functions, Edited by Abramowitz M., Stegun I.A., Chap 9 p358

[9] Habart E., Boulanger F., Verstraete L., Walmsley C.M., Pineau des Forêts G. A&A 414 531 (2004)

[10] Cazaux S., Tielens A.G.G.M. Astro. J. 575 L29 (2002) ; Cazaux S., Tielens A.G.G.M. Astro. J. 604 222 (2004)

[11] Pirronello V., Liu C., Roser J.E., Vidali G. Astron. Astrophys. 344 681 (1999) ; Pirronello V., Liu C., Shen L., Vidali G. Astro. J. 475 L69 (1997)

[12] Perry J.S.A., Gingell J.M., Newson K.A., To J., Watanabe N., Price S.D. Meas.Sci.Technol. 13 1414 (2002)

[13] Gough S., Schermann C., Pichou F., Landau M., Cadez I., Hall R.I. Astron. Astrophys. 305 687 (1996)

[14] Burton M.G., Bulmer M., Moorhouse A., Geballe T.R., Brand P.W.J.L. MNRAS 257 1 (1992)

[15] Ferro Y., Marinelli F., Allouche A. Chem. Phys. Lett. 368 609 (2003)

[16] Borisov A.G. J.Chem.Phys. 114 7770 (2001)

[17] Hornekaer L., Baurichter A., Petrunin V.V., Field D., Luntz A.C. Science 302 1943 (2003)

CONCLUSION

Nous avons étudié la formation de la molécule H_2 sur un grain de poussière interstellaire modélisé par une surface de graphite (0001) ou par un hydrocarbure aromatique polycyclique (PAH) plan aux propriétés voisines : le coronène $C_{24}H_{12}$. Deux mécanismes connus peuvent entraîner la formation de H_2 sur les grains, qui dépendent de la nature de la liaison entre le grain et l'atome d'hydrogène. Un atome d'hydrogène peut soit se chimisorber, soit se physisorber sur le grain. Nous avons étudié le mécanisme Eley-Rideal où un atome d'hydrogène en phase gazeuse entre en collision avec un atome d'hydrogène chimisorbé sur la surface. Nous avons aussi étudié le mécanisme Langmuir-Hinshelwood où les deux atomes d'hydrogène sont physisorbés sur la surface sur laquelle ils diffusent et entrent en collision l'un avec l'autre.

Nous avons traité la dynamique de ces deux mécanismes par des techniques numériques identiques : la méthode de propagation de paquets d'ondes. Notre objectif était de pouvoir atteindre les faibles températures (~10K) qui règnent dans le milieu interstellaire. Cela nécessite de préparer des paquets d'ondes très froids, ce qui est difficile à manipuler dans le formalisme des paquets d'ondes. Aussi avons nous adapté la technique de réduction de grille dite de "mapping" à nos problèmes. Ainsi, nous avons couvert la gamme d'énergie de collision comprise entre $0.4meV$ et $46meV$ pour le mécanisme Eley-Rideal et celle comprise entre $4meV$ et $50meV$ pour le mécanisme Langmuir-Hinshelwood.

Un des apports de ce travail a été d'illustrer et de comprendre la dynamique des réactions étudiées. Nous avons ainsi mis en évidence :

1. la relaxation du substrat accompagnant la réaction avec un atome chimisorbé
2. la coexistence dans le mécanisme Langmuir-Hinshelwood d'une voie directe, observée plutôt à petit paramètre d'impact et d'une voie indirecte, observée plutôt à grand paramètre d'impact.

Nous avons aussi obtenu des résultats qui contribuent à répondre aux questions soulevées dans l'introduction : le taux de formation de H_2, l'excitation interne de H_2, le rapport entre l'ortho-H_2 et le para-H_2. Ceci permet de mieux comprendre la dynamique des nuages interstellaires.

Nous avons obtenu en effet les résultats suivants :

1. Quel que soit le mécanisme (Eley-Rideal ou Langmuir-Hinshelwood), nous observons une très forte excitation vibrationnelle de la molécule H_2. Le chauffage du grain ou l'excitation rotationnelle , lorsque nous avons pu les calculer, ont toujours été bien plus faible.
2. Pour le mécanisme Langmuir-Hinshelwood, nous avons obtenu des largeurs efficaces de l'ordre de $2ua$ à $4ua$ sur une large gamme d'énergie de collision. Ce mécanisme nous paraît donc très efficace : en effet, le temps que mettent deux atomes d'hydrogène physisorbés à se rencontrer et à réagir est de plusieurs ordres de grandeur plus petit que le temps séparant l'impact des deux atomes d'hydrogène sur le grain dans les conditions typiques du milieu interstellaire
   Pour le mécanisme Eley-Rideal nous n'avons pas obtenu de section efficace puisque nous sommes limités à une géométrie colinéaire. Toutefois, nos calculs ont montré que la relaxation de la surface favorise la réaction mais que le mécanisme Eley-Rideal est peu efficace aux faibles températures. Cependant ce dernier est lié à l'existence d'une faible barrière de potentiel obtenu par les calculs de DFT, dont la réalité reste à confirmer.

3. En ce qui concerne le rapport entre l'ortho-H_2 et le para-H_2, nous n'avons de résultat que pour le mécanisme Langmuir-Hinshelwood. Nous n'observons d'ailleurs aucun effet notable sur la prédominance de l'ortho-H_2 ou du para-H_2.

L'étude que nous avons réalisée est loin d'être complète. De nombreuses interrogations subsistent :

1. La nature du grain de poussière interstellaire n'est pas connue exactement. Pour le modéliser nous avons utilisé une surface de graphite (0001). Il est connu que le grain est composé soit de graphite soit de silicate et qu'il peut être recouvert d'un manteau de glace. Quel est l'effet de la nature du substrat sur la formation de la molécule H_2 ?
   De plus la surface du grain n'est parfaite, il faudrait prendre en compte ces défauts et même modéliser sa topologie.
   Nous avons adsorbé sur le grain un seul atome d'hydrogène pour reproduire le mécanisme Eley-Rideal et deux atomes d'hydrogène pour reproduire le mécanisme Langmuir-Hinshelwood. Nous n'avons donc pas pris en compte un taux de couverture plus important en atomes d'hydrogène. Ceci pourrait changer considérablement les taux de formation.
   Pour le mécanisme Eley-Rideal, la relaxation de la surface est prise en compte en faisant bouger un seul atome de carbone. Pour le mécanisme Langmuir-Hinshelwood, la surface est rigide. Nous n'avons pas pris en compte les modes de vibrations des atomes de

carbone formant la surface de graphite.

2. Nous avons fait des calculs en dimensionnalité réduite. Pour le mécanisme Eley-Rideal, nous nous sommes limités à une géométrie colinéaire. Pour le mécanisme Langmuir-Hinshelwood, nous avons utilisé une surface plane. Il faudrait augmenter progressivement les degrés de liberté pour voir l'effet de leur contribution.
3. Nous avons étudié le mécanisme Langmuir-Hinshelwood lorsque les deux atomes d'hydrogène sont physisorbés sur la surface. Or il existe un autre type de mécanisme Langmuir-Hinshelwood où un atome est chimisorbé et un autre est physisorbé sur la surface. Il serait intéressant de pouvoir étudier ce type de mécanisme.
4. Nous avons étudié le mécanisme Eley-Rideal lorsque qu'un atome est chimisorbé sur la surface. Toutefois, il est probablement difficile de chimisorber un atome d'hydrogène puisqu'il existe une barrière à la chimisorption considérable par rapport aux conditions énergétiques régnant dans le milieu interstellaire. Notre question est : comment l'atome d'hydrogène se chimisorbe-t-il sur la surface ?

Annexe A

HERMITICITÉ DE L'OPÉRATEUR $\hat{P}_x\hat{P}_y + \hat{P}_y\hat{P}_x$ SUR UNE GRILLE EN L

Démontrons que la représentation numérique de l'opérateur $\hat{P}_x\hat{P}_y + \hat{P}_y\hat{P}_x$ sur une grille en L est hermitique. La grille considérée pour effectuer les transformées de Fourier suivant le schéma 3.11 compte $n_x * m_y$ points dans la vallée des réactifs et $n_y * m_x$ points dans la vallée des produits. La transformée de Fourier, suivant x, g d'une fonction f représentée sur une grille en L s'exprime :

$$g(j',k) = w'_x(j',k) \sum_{j=0}^{n_x-1} f(j,k)\omega_x^{-jj'} \tag{A.1}$$

avec $\omega_x = \exp\left(\frac{2i\pi}{n_x}\right)$ et avec $f(j,k) \neq 0$ seulement sur la grille en forme de L. On définit $w'_x(j',k)$ de la façon suivante :

$$\begin{cases} w'_x(j',k) = \frac{1}{\sqrt{n_x}} \; si \; k < m_y \\ w'_x(j',k) = \frac{1}{\sqrt{m_x}} \; si \; k \geq m_y \;\; et \; j' \; multiple \; de \; \dfrac{n_x}{m_x} \\ \quad w'_x(j',k) = 0 \; sinon \end{cases} \tag{A.2}$$

La transformée de Fourier inverse en x s'exprime :

$$f(j,k) = w_x(j,k) \sum_{j=-\frac{n_x}{2}}^{\frac{n_x}{2}-1} g(j',k)\omega_x^{jj'} \tag{A.3}$$

où $w_x(j,k)$ est défini par :

$$\begin{cases} w_x(j,k) = \frac{1}{\sqrt{n_x}} \; si \; k < m_y \\ w_x(j,k) = \frac{1}{\sqrt{m_x}} \; si \; k \geq m_y \;\; et \; j' < m_x \\ \quad w_x(j,k) = 0 \; sinon \end{cases} \tag{A.4}$$

On exprime de la transformée de Fourier suivant y ainsi que son inverse :

$$h(j,k') \;=\; w'_y(j,k') \sum_{k=0}^{n_y-1} f(j,k)\omega_y^{-kk'} \tag{A.5}$$

$$f(j,k) \;=\; w_y(j,k) \sum_{k=-\frac{n_y}{2}}^{\frac{n_y}{2}-1} g(j',k)\omega_y^{kk'} \tag{A.6}$$

avec $\omega_y = \exp\left(\frac{2i\pi}{n_y}\right)$ et avec pour définition de $w'_y(j,k')$ et de $w_y(j,k)$ les expressions suivantes :

$$\begin{cases} w'_y(j,k') = \frac{1}{\sqrt{n_y}} \; si \; j < m_x \\ w'_y(j,k') = \frac{1}{\sqrt{m_y}} \; si \; j \geq m_x \;\; et \; k' \; multiple \; de \; \dfrac{n_y}{m_y} \\ \quad w'_y(j,k') = 0 \; sinon \end{cases} \tag{A.7}$$

$$\begin{cases} w_y(j,k) = \frac{1}{\sqrt{n_y}} \; si \; j < m_x \\ w_y(j,k) = \frac{1}{\sqrt{m_y}} \; si \; j \geq m_y \;\; et \; k' < m_y \\ \quad w_y(j,k) = 0 \; sinon \end{cases} \tag{A.8}$$

L'opérateur $\hat{p}_x$ est appliqué à la fonction $f(j,k)$. On obtient alors :

$$\hat{p}_x f(j,k) = \sum_{j'=-\frac{n_x}{2}}^{\frac{n_x}{2}-1} \sum_{j''=0}^{n_x-1} P_x(j',j,k) f(j",k)\omega_x^{-j'(j"-j)} \tag{A.9}$$

avec $P_x(j',j,k) = \frac{1}{n_x} w_x(j,k) w'_x(j',k) p_x(j')$. On obtient de même l'action de l'opérateur $\hat{p}_y$ sur la fonction $f(j,k)$:

$$\hat{p}_y f(j,k) = \sum_{k'=-\frac{n_y}{2}}^{\frac{n_y}{2}-1} \sum_{k''=0}^{n_y-1} P_y(k',k,j) f(j,k")\omega_y^{-k'(k"-k)} \tag{A.10}$$

avec $P_y(k',k,j) = \frac{1}{n_y} w_y(j,k) w'_y(j,k') p_y(k')$.

$p_x(j')$ et $p_y(k')$ sont définis de la façon suivante :

$$p_x(j') = \frac{j'\pi}{\delta_x} \qquad p_y(k') = \frac{k'\pi}{\delta_y} \tag{A.11}$$

où δ_x et δ_y sont respectivement le pas de la grille dans la direction x et le pas de la grille dans la direction y.

Calculons maintenant l'action des opérateurs $\hat{p}_x\hat{p}_y$ et $\hat{p}_y\hat{p}_x$ sur la fonction $f(j,k)$:

$$\hat{p}_y\hat{p}_x f(j,k) = \sum_{k'k"j'j"} P_x(j',j,k)P_y(k',k,j")f(j",k")\omega_x^{-j'(j"-j)}\omega_y^{-k'(k"-k)} \tag{A.12}$$

$$\hat{p}_x\hat{p}_y f(j,k) = \sum_{k'k"j'j"} P_x(j',j,k")P_y(k',k,j)f(j",k")\omega_x^{-j'(j"-j)}\omega_y^{-k'(k"-k)} \tag{A.13}$$

Calculons les produits scalaires suivants :

$$\begin{aligned} S_1 &= < f_1 \,|\hat{p}_y\hat{p}_x f_2 > & \text{(A.14)} \\ &= \sum_{jkk'k"j'j"} f_1^*(j,k)P_x(j',j,k)P_y(k',k,j")f_2(j",k")\omega_x^{-j'(j"-j)}\omega_y^{-k'(k"-k)} & \text{(A.15)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_2 &= < f_2 \,|\hat{p}_y\hat{p}_x f_1 > & \text{(A.16)} \\ &= \sum_{jkk'k"j'j"} f_2^*(j",k")P_x(j',j",k")P_y(k',k",j)f_1(j,k)\omega_x^{j'(j"-j)}\omega_y^{k'(k"-k)} & \text{(A.17)} \end{aligned}$$

Si l'opérateur $\hat{p}_y\hat{p}_x$ était hermitique alors S_1 serait égal au conjugué de $S_{\dot{2}}$. Ce n'est pas le cas, car $P_x(j',j,k)$ de S_1 est différent de $P_x(j',j",k")$ de $S_{\dot{2}}$ et $P_y(k',k,j")$ de S_1 est différent de $P_y(k',k",j)$ de $S_{\dot{2}}$. Donc l'opérateur $\hat{p}_y\hat{p}_x$ n'est pas hermitique.

Ensuite calculons :

$$\begin{aligned} S_3 &= < f_1 \,|\hat{p}_x\hat{p}_y f_2 > & \text{(A.18)} \\ &= \sum_{jkk'k"j'j"} f_1^*(j,k)P_x(j',j,k")P_y(k',k,j)f_2(j",k")\omega_x^{-j'(j"-j)}\omega_y^{-k'(k"-k)} & \text{(A.19)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_4 &= < f_2 \,|\hat{p}_x\hat{p}_y f_1 > && \text{(A.20)} \\ &= \sum_{jkk'k"j'j"} f_2^*(j",k")P_x(j',j",k)P_y(k',k",j'')f_1(j,k)\omega_x^{j'(j"-j)}\omega_y^{k'(k"-k)} && \text{(A.21)} \end{aligned}$$

Si l'opérateur $\hat{p}_x\hat{p}_y$ était hermitique alors S_3 serait égal au conjugué de S_4. Ce n'est pas le cas, car $P_x(j',j,k")$ de S_3 est différent de $P_x(j',j",k)$ de S_4 et $P_y(k',k,j)$ de S_{31} est différent de $P_y(k',k",j'')$ de S_4. Donc l'opérateur $\hat{p}_x\hat{p}_y$ n'est pas hermitique non plus.

En revanche, en calculant S_1+S_3 et S_2+S_4 :

$$\begin{aligned} S_1+S_3 &= \sum_{jkk'k"j'j"} g^*(j,k)f(j",k")\omega_x^{-j'(j"-j)}\omega_y^{-k'(k"-k)} \\ &\quad [P_x(j',j,k)P_y(k',k,j")+P_x(j',j,k")P_y(k',k,j)] && \text{(A.22)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_2+S_4 &= \sum_{jkk'k"j'j"} f^*(j",k")g(j,k)\omega_x^{j'(j"-j)}\omega_y^{k'(k"-k)} \\ &\quad [P_x(j',j",k")P_y(k',k",j)+P_x(j',j",k)P_y(k',k",j'')] && \text{(A.23)} \end{aligned}$$

et en notant que partout sur une grille en L, on a la relation suivante :

$$\begin{aligned} P_x(j',j,k)P_y(k',k,j")+P_x(j',j,k")P_y(k',k,j) &= P_x(j',j",k")P_y(k',k",j) \\ &+ P_x(j',j",k)P_y(k',k",j") && \text{(A.24)} \end{aligned}$$

on voit que l'opérateur $\hat{p}_x\hat{p}_y+\hat{p}_y\hat{p}_x$ est hermitique sur la grille en forme de L.

Annexe B

CALCUL CLASSIQUE : MÉCANISME ELEY-RIDEAL

B.1 Calcul classique dans l'approximation soudaine

Dans l'approximation soudaine du mécanisme Eley-Rideal, nous avons étudié le système par la méthode classique, que nous décrivons dans cette annexe. Dans le système de coordonnées de Jacobi, le hamiltonien du système Cor-H-H' est de la forme :

$$H = \frac{1}{2m}P_r^2 + \frac{1}{2m}P_R^2 + V(r,R) \tag{B.1}$$

où r est la distance Cor-H, R est la distance Cor-H', m est la masse de l'atome d'hydrogène et $V(r,R)$ est le potentiel d'interaction. Pour étudier ce système classiquement, il suffit de résoudre les équations de Hamilton :

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} \tag{B.2}$$

où $q = r\ ou\ R$ est la position et $p = p_r\ ou\ p_R$ est l'impulsion. Les équations de Hamilton sont résolues par la méthode de Runge Kutta. Le système est réduit à une géométrie colinéaire, nous avons donc un système de quatre équations de Hamilton à résoudre :

$$\begin{cases} \dot{r} = \frac{P_r}{m} \\ \dot{R} = \frac{P_R}{m} \\ \dot{P}_r = -\frac{\partial V(r,R)}{\partial r} \\ \dot{P}_R = -\frac{\partial V(r,R)}{\partial R} \end{cases} \tag{B.3}$$

Initialement, le système Cor-H est isolé. Il vibre avec un demi quantum d'énergie e et ne possède pas d'impulsion. Dans notre calcul, la phase initiale de vibration Coronène-H est aléatoire et uniformément distribuée. Pour la fixer le système Coronène-H est propagé pendant un temps aléatoire compris entre 0 et sa période de vibration T. Afin de calculer la période de vibration T, il est nécessaire de calculer les points tournants intérieur r_i et extérieur r_f , qui correspondent aux solutions de l'équation $e - V'(r) = 0$, où $V'(r)$ est le potentiel d'interaction de Coronène-H. Cette équation est résolue par la méthode de dichotomie. Nous avons obtenu les valeurs suivantes pour r_i et r_f :

$$\begin{aligned} r_i &= 1.95ua \\ r_f &= 2.39ua \end{aligned}$$

La période T de vibration de ce système est obtenu en calculant :

$$T = 2\int_{ri}^{rf} \sqrt{\frac{m}{2(e - V'(r))}}dr \tag{B.4}$$

où m est la masse de l'atome d'hydrogène, . Nous obtenons la valeur de T :

$$T = 580.99ua$$

Initialement, la position R de l'atome d'hydrogène H' est loin du système Cor-H, c'est à dire se trouve à une distance telle que l'interaction avec le système Cor-H est négligeable, typiquement $R = 15ua$ et possède une impulsion relative :

$$p = -\sqrt{2mE_{coll}} \tag{B.5}$$

où E_{coll} est l'énergie de collision.

B.2 Calcul classique pour le calcul exact (3D)

Nous nous sommes intéressés à l'étude classique du système Coronène-C-H-H' lorsque l'on prend en compte le mouvement de l'atome de carbone. Pour cela, on exprime le hamiltonien dans le système de coordonnée de Jacobi :

$$H = \frac{1}{2M}P_z^2 + \frac{1}{2m}P_r^2 + \frac{1}{2m}P_R^2 + V(z, r, R) \tag{B.6}$$

où r est la distance Coronène-H, R est la distance Coronène-H', z est la distance Cor-C, M et m sont respectivement la masse de l'atome de carbone et la masse de l'atome d'hydrogène et $V(z, r, R)$ est le potentiel d'interaction. Pour étudier ce système classiquement, il suffit de résoudre les équations de Hamilton B.7. Ces équations sont résolues par la méthode de Runge Kutta. Le système est réduit à une géométrie colinéaire, nous avons donc un système de six équations de Hamilton à résoudre :

$$\begin{cases} \dot{r} = \frac{P_r}{m} \\ \dot{R} = \frac{P_R}{m} \\ \dot{z} = \frac{P_z}{M} \\ \dot{P}_r = -\frac{\partial V(z,r,R)}{\partial r} \\ \dot{P}_R = -\frac{\partial V(z,r,R)}{\partial R} \\ \dot{P}_z = -\frac{\partial V(z,r,R)}{\partial z} \end{cases} \tag{B.7}$$

Initialement le système Coronène-C-H est dans l'état vibrationel initial 00. Ce système est échantillonné en position et en impulsion.

B.2.1 Echantillonnage en position

La connaissance de la fonction d'onde $\Psi_{00}(z', r')$ de Coronène-C-H où z' et r' sont les coordonnées pondérées en masse qui sont reliées au coordonnées z et r par les relations suivantes :

$$\begin{cases} z' = \left(\frac{M}{m}\right)^{\frac{1}{4}} z \\ r' = \left(\frac{m}{M}\right)^{\frac{1}{4}} r \end{cases} \tag{B.8}$$

A chaque couple de points de position (z', r') est associée une densité de présence $|\Psi_{00}(z', r')|^2$. On effectue un tirage aléatoire sur la somme cumulée de la densité de présence. A chaque tirage aléatoire correspond un couple de points (z', r') qui permet de déterminer une position. Ce tirage est réitéré le nombre de fois voulu afin d'avoir un échantillonnage en position le plus représentatif.

B.2.2 Echantillonnage en impulsion

A partir de l'échantillonnage en position (z', r') précédent, on va obtenir l'échantillonnage en impulsion. A chaque position (z', r'), l'énergie totale E_{tot} du système est définie par :

$$E_{tot} = \frac{1}{2\mu} P_{z'}^2 + \frac{1}{2\mu} P_{r'}^2 + V(z', r') \tag{B.9}$$

où $\mu = \sqrt{mM}$. Ceci permet de calculer l'énergie cinétique :

$$E_c = E_{tot} - V(z', r') \tag{B.10}$$
$$E_c = \frac{1}{2\mu} P_{z'}^2 + \frac{1}{2\mu} P_{r'}^2 \tag{B.11}$$

Pour effectuer l'échantillonnage en impulsion, il faut résoudre l'équation B.11. Dans l'espace des phases, cette équation est celle d'un cercle de rayon $\sqrt{2\mu E_c}$. Dans ce cercle, on échantillonne l'angle θ dans l'intervalle $[0, 2\pi]$, où :

$$P_{z'} = \sqrt{2\mu E_c} \cos\theta \tag{B.12}$$
$$P_{r'} = \sqrt{2\mu E_c} \sin\theta \tag{B.13}$$

Pour chaque couple d'impulsion $(P_{z'}, P_{r'})$, on calcul la densité de présence $\left|\widetilde{\Psi}_{00}(P_{z'}, P_{r'})\right|^2$ ainsi que la somme cumulée associée. Pour déterminer l'échantillonnage en impulsion, on effectue un tirage aléatoire sur la somme cumulée à laquelle est associée un couple d'impulsion $(P_{z'}, P_{r'})$. Pour avoir un échantillonnage le plus représentatif possible, nous effectuons les deux dernières opérations le nombre de fois voulu.

Typiquement, le nombre de points d'échantillonnage en position et en impulsion est de 300.

B.2.3 Répartition des points et des impulsions d'échantillonnage

Afin de s'assurer que les points d'échantillonnages explorent tout l'espace des phases, nous propageons par la méthode de Runge-Kutta dans le système de coordonnées non pondérées en masse les points d'échantillonnage en position et en impulsion. Ceci rend leur répartition homogène. En fin de propagation les nouveaux points d'échantillonnage obtenus sont utilisés pour effectuer le calcul de l'étude de la collision avec trois degrés de liberté en géométrie colinéaire.

B.2.4 Energie de collision

Initialement, la position de l'atome d'hydrogène H' est loin du système Cor-H, c'est à dire se trouve à une distance telle que l'interaction avec le système Cor-H soit négligeable et possède une impulsion relative :

$$p = -\sqrt{2mE_{coll}} \tag{B.14}$$

où E_{coll} est l'énergie de collision.

Annexe C

RÉSONANCE AU FRANCHISSEMENT D'UN PUITS CARRÉ

Dans un potentiel de puits carré de profondeur V (figure C.1), on considère une particule de masse m et d'énergie E supérieure à la valeur V du puits de potentiel arrivant de la région 1. Les fonctions d'onde dans chaque régions ont pour expression :

$$\Psi_1(r) = A_1 \exp(ik_1 r) + A_1^{,} \exp(-ik_1 r) \tag{C.1}$$

$$\Psi_2(r) = A_2 \exp(ik_2 r) + A_2^{,} \exp(-ik_2 r) \tag{C.2}$$

$$\Psi_3(r) = A_3 \exp(ik_1 r) \tag{C.3}$$

avec $k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ et $k_2 = \frac{\sqrt{2m(E-V)}}{\hbar}$. Les conditions de raccordement entre les différentes régions permettent de déterminer le coefficient de transmission T[1]

$$T = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} = \frac{1}{1 + \frac{V^2}{4E(E-V)} \sin^2(k_2 l)} \tag{C.4}$$

Ce coefficient oscille de manière périodique entre ses extremums lorsque l'énergie E varie. Il apparaît une résonance quand k est un multiple de $\frac{\pi}{l}$.

Dans la régions 1 (figure C.1), le courant incident F a pour expression :

$$F = \frac{\hbar k_1}{m} |A_1|^2 \tag{C.5}$$

[1]Cohen-Tannoudji C., Diu B., Laloë F., Mécanique quantique I, Hermann éditeurs des sciences et des arts, p73-74

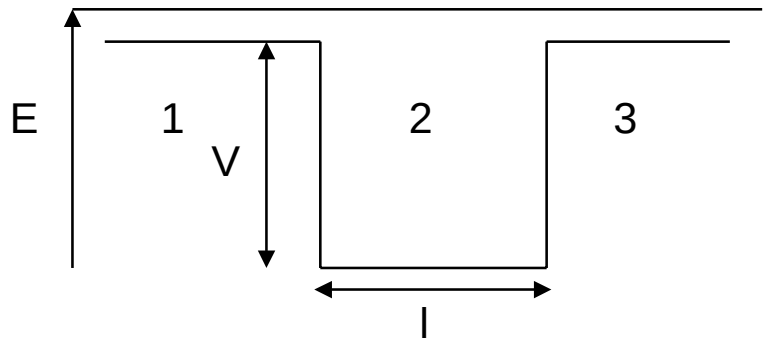

FIG. C.1 – *Schéma du puits carré*

On appelle t le temps qui sépare l'arrivée de deux particules dans le puits. t est relié à A_1 par :

$$A_1 = \sqrt{\frac{m}{\hbar k_1 t}} \tag{C.6}$$

La probabilité de présence P d'une particule dans le puits, c'est à dire dans la région 2 de la figure C.1, est :

$$P = \int_0^l |\Psi_2(r)|^2 \, dr \tag{C.7}$$

Le calcul de $|\Psi_2(r)|^2$conduit à

$$P = |A_3|^2 \left(\frac{2E - V}{2(E - V)} l + \frac{V}{2(E - V)} \frac{\sin^2(k_2 l)}{2k_2} \right)$$

soit

$$P = T \left(\frac{2E - V}{2(E - V)} l + \frac{V}{2(E - V)} \frac{\sin^2(k_2 l)}{2k_2} \right) \frac{m}{\hbar k_1 t}$$

Dans le puits, où il y a P particules, il en arrive une tous les t . La durée de vie τ d'une particule dans un puits carré est donc

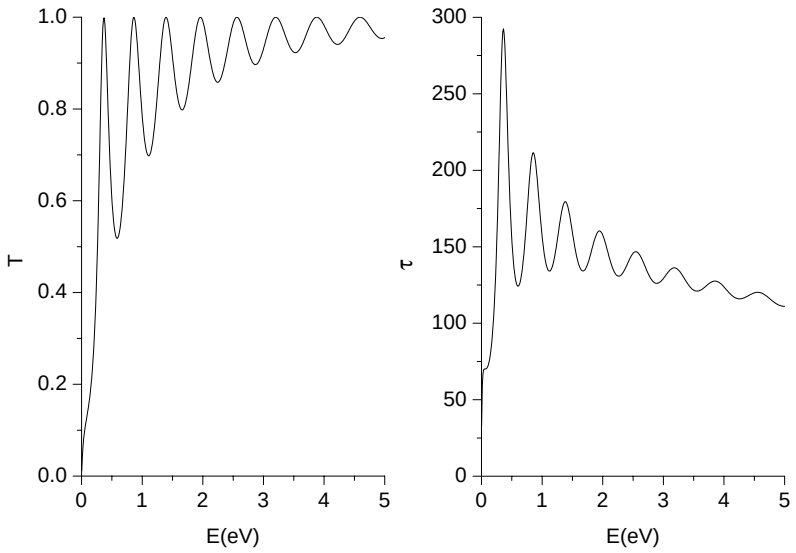

FIG. C.2 – *A droite : coefficient de transmission dans un puits carré en fonction de l'énergie. A gauche : durée de vie (en unité atomique) d'une particule dans un puits carré en fonction de l'énergie. Le puits est de profondeur*$V = -2.72eV$ *et de largeur* $l = 2$.

$$\tau = Pt = T\left(\frac{2E-V}{2(E-V)}l + \frac{V}{2(E-V)}\frac{\sin^2(k_2 l)}{2k_2}\right)\frac{m}{\hbar k_1} \tag{C.8}$$

Sur la figure C.2 sont représentées les variations, du coefficient de transmission et de la durée de vie d'une particule dans le puits de profondeur V en fonction de l'énergie E. Les résonances observées sur le coefficient de transmission T sont plus fines quand la durée de vie de la particule dans le puits est importante.