

Avant-propos

Je remercie tout d'abord Monsieur Alberto Beswick, Professeur à l'Université Paul Sabatier, et Monsieur Philippe Sautet, directeur de recherche au CNRS, d'avoir accepté de juger ce travail de thèse en qualité de rapporteurs. J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur Michel Delamar, Professeur à l'Université Paris VII, et à Monsieur Gérard Vignoles, Professeur à l'Université Bordeaux 1, qui ont eu l'amabilité de participer à ce jury en tant que président et rapporteur de séance.

Je tiens à remercier chaleureusement le Professeur Jean-Claude Rayez pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour m'avoir encadrée lors de cette thèse. Depuis la licence de Chimie-Physique, son enthousiasme, sa bienveillance et ses qualités de pédagogue hors pair ont guidé mes pas dans le monde de la chimie théorique. J'admire sa bonne humeur communicative et son bon sens : ces qualités ont été indispensables à la bonne conduite de ce travail. Lors de ce voyage initiatique qu'a été la thèse, il m'a également appris une grande leçon : garder « a stiff upper lip » !

Je souhaite également remercier le Dr Laurent Bonnet pour m'avoir encadrée lors de cette thèse et pour avoir inspiré par son esprit créatif une grande partie de ce travail. J'espère sincèrement que nous aurons l'occasion de travailler à nouveau ensemble.

Je remercie Cédric Crespos et Pascal Larrégaray pour l'aide et le soutien qu'ils ont su m'apporter au cours de conversations aussi bien scientifiques qu'informelles.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance au Professeur Daniel Liotard pour son aide précieuse et efficace. Sa grande disponibilité et ses connaissances incroyables des surfaces d'énergie potentielles ont été décisives quant à la bonne conduite de ce projet.

Je voudrais témoigner ma profonde gratitude à l'ensemble des personnes rencontrées au cours de mes activités d'enseignement, à l'Université Bordeaux 1, à l'IUT Mesures Physiques et à L'ENSCP. Je remercie en particulier Astrid Bergeat, Claire Rivenc, Patrice Dordor, Michel Tranquille et Daniel Liotard pour leur confiance. J'ai également eu la grande chance de rencontrer Christian Bérard : ses conseils avisés guideront longtemps mes pas.

Je remercie l'ensemble du personnel du Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire pour leur accueil et pour leur gentillesse. J'ai particulièrement apprécié les discussions informelles que nous avons pu partager autour d'un plateau repas, d'un café ou d'une poche de fraises tagada. Grâce à ces moments, j'ai toujours pris un réel plaisir à venir au laboratoire. Je souhaite particulièrement remercier Claude, Sylvie, Chantal, Josette, Francis et ma « compatriote » Colette. Je leur souhaite à tous beaucoup de courage pour la suite de l'aventure « ISM ». Je voudrais également remercier Raphaël pour notre cohabitation « rythmée » dans le bureau 321, Marité pour nos petites conversations qui me manquent beaucoup (son amitié m'a été plus que précieuse) et Éric pour les conseils inestimables qu'il a su me donner.

Je voudrais remercier l'ensemble des doctorants et étudiants rencontrés au LPCM durant ces trois années : Séverine qui m'a guidée lors de ma première année et qui restera une véritable amie, Guillaume, Cristina, Jean-Paul, Jean-Michel, Marianne, Ildiko, Tannin, Coralie, Mathieu, Deplhine, Stéphane que j'attends pour une nouvelle descente en rafting, ma copine de ragots Stéphanie, Wissam et ses Wissamettes, Francesca que j'espère revoir en Italie, Etienne... La petite famille que nous formions me manque déjà beaucoup... Quels que soient nos avenir respectifs, j'espère que nous garderons notre complicité et que nos routes se croiseront à nouveau à Paris, en Hongrie, en Italie ou qui sait à Bordeaux... Je souhaite également bonne route aux « petits nouveaux » : Ludo, Fabien, Greg, Killian et Maud!

J'ai une pensée particulière pour l'ensemble des doctorants qui se sont investis dans l'Association des Doctorants Chimistes (ADoC) et je voudrais faire une « spéciale

dédicace » à Vincent, Florent, Pascal Mar., Cédric, Cathel, Pacal Mas. et à nouveau Stéphane. Lors de ma thèse, cette association m'a apporté un réel équilibre : j'ai appris à faire 200 croque-monsieur à la chaîne, à organiser des tournois basket pour 250 personnes, à cuire des saucisses sous la pluie, mais j'ai surtout appris qu'il fallait croire en ses idées et ceci constitue une grande leçon de ma thèse. J'invite tous les nouveaux doctorants à croire et à s'investir dans cette association. Longue vie à l'ADoC!

Je voudrais enfin remercier mes parents, mes grands parents, ma soeur et mes amis pour la présence et le soutien qu'ils m'ont toujours témoignés. Merci à tous!

Table des matières

Introduction générale	3
1 Processus à barrière retardée : système H_2 / Pt(111)	25
1.1 Présentation de l'étude	25
1.1.1 Description du système H_2 / Pt(111)	26
1.1.2 Simulation de dynamique classique	28
1.1.3 Distribution d'états dans les produits : application de la théorie de l'état de transition	30
1.2 Publication	35
2 Processus à barrière avancée : système H_2/Cu(111)	47
2.1 Etude de dynamique classique	49
2.1.1 Présentation de l'étude	49
2.1.2 Publication	57
2.2 Approche Statistico-Dynamique : distribution d'états rotationnels dans les produits	89
2.2.1 Présentation de l'étude	89
2.2.2 Publication	97
Conclusion générale	121

Introduction générale

Les réactions élémentaires molécule / surface

En chimie et en physique, l'étude des réactions de molécules sur des surfaces métalliques présente un grand intérêt. Ces réactions interviennent dans de nombreux phénomènes physico-chimiques intéressant le monde industriel tels que la corrosion, la friction ou l'oxydation. Par ailleurs, pour certaines réactions, la surface peut jouer le rôle de catalyseur : en abaissant les barrières d'activation, elle favorise le processus considéré sans toutefois participer directement à la réaction. La *catalyse hétérogène* est ainsi utilisée dans des processus industriels majeurs tels que la synthèse de l'ammoniac, le raffinage du pétrole ou la réduction des oxydes d'azote dans les pots catalytiques. L'étude des mécanismes d'interaction molécule/surface amène également à une meilleure compréhension de processus naturels, notamment en chimie atmosphérique. Ainsi, au niveau des nuages stratosphériques polaires, les espèces « réservoirs » de chlore normalement inertes (ClONO_2 , HCl) peuvent réagir à la surface des particules de glace. Ces réactions conduisent à la formation d'espèces photochimiquement très actives qui libèrent, lors du printemps austral, le chlore sous forme atomique. Ce dernier s'attaque alors immédiatement à l'ozone stratosphérique dont 90% peut disparaître en quelques semaines. Les réactions entre molécules en phase gazeuse et surfaces de glace sont donc directement impliquées dans le phénomène de disparition de la couche d'ozone au-dessus de l'Antarctique et jouent, par là-même, un rôle déterminant dans la composition chimique de l'atmosphère [1].

De part la grande diversité des applications et des domaines impliqués, l'étude des réactions entre molécule et surface constitue aujourd'hui un domaine de recherche étendu. En particulier, l'étude des mécanismes élémentaires, sur lesquels reposent les réactions complexes de catalyse hétérogène, apporte de précieuses informations sur la

cinétique et la dynamique de ces réactions. Plusieurs types de processus élémentaires gaz-surface ont ainsi été identifiés, quatre d'entre eux étant représentés sur la figure 1. Lors de l'*adsorption dissociative* (schéma (a), figure 1), une molécule issue de la phase gazeuse rentre en collision avec la surface et se dissocie alors en deux fragments. Il y a cassure d'une liaison intramoléculaire et création d'une liaison chimique entre chaque fragment et la surface. Il s'agit donc d'un processus de chimisorption, par opposition au processus de physisorption qui, lui, met en jeu des forces de dispersion beaucoup plus faibles. A l'approche de la surface, la molécule, suivant la valeur de son énergie initiale et la nature des interactions existant avec la surface, peut également être réfléchie (schéma (b), figure 1). On parle alors de *diffusion* inélastique ou élastique selon que cette réflexion conduise ou non à un changement d'état rovibrationnel de la molécule. La *désorption associative* (schéma (c), figure 1) peut être considérée comme la réaction inverse de l'adsorption dissociative. Deux atomes (ou fragments) adsorbés sur une surface diffusent sur cette dernière. Ils vont alors pouvoir se rencontrer et former une nouvelle molécule qui va s'échapper vers la phase gazeuse. La désorption associative est un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood, à opposer aux processus de type Eley-Rideal. Lors d'une réaction de type Eley-Rideal, un atome issu de la phase gazeuse (atome A sur le schéma (d), figure 1) rentre directement en collision avec un atome adsorbé sur la surface (atome B). La nouvelle molécule formée AB s'échappe alors aussitôt de la surface.

Parmi ces mécanismes, la désorption associative conduit directement aux produits de la réaction de catalyse hétérogène. Elle peut également fournir des informations sur le processus inverse d'adsorption dissociative, ceci par l'application du principe de la balance détaillée [2–4]. La compréhension de ce mécanisme élémentaire peut donc apporter de précieuses informations dynamiques et cinétiques sur les réactions entre une molécule et une surface. Depuis 50 ans, de nombreuses études aussi bien expérimentales que théoriques ont été consacrées aux réactions de désorption associative [5, 6]. La plupart de ces travaux s'intéressent aux réactions de désorption de H_2 ou D_2 d'une surface métallique.

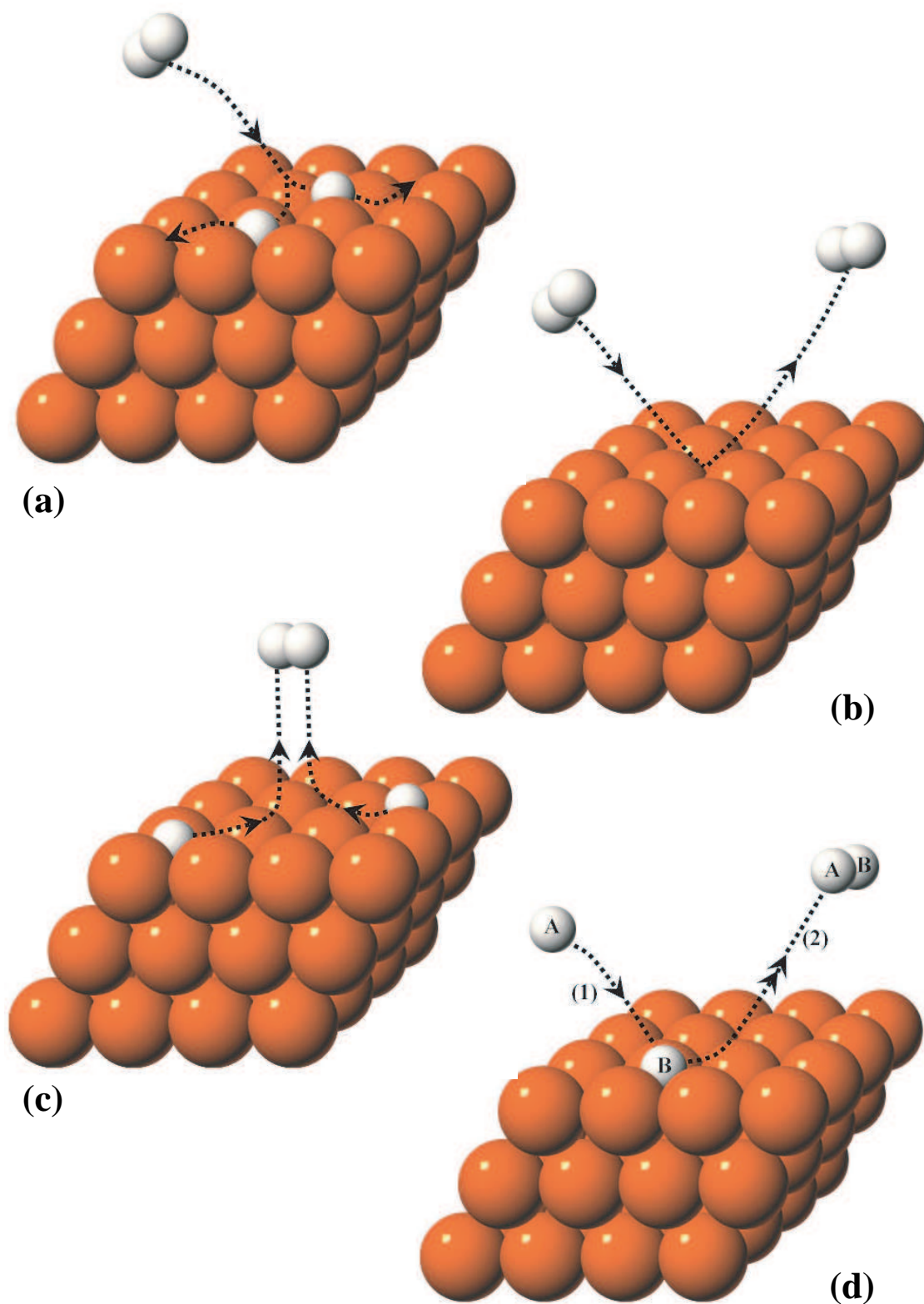


FIG. 1: Mécanismes d'interaction molécule / surface : (a) adsorption dissociative, (b) diffusion, (c) désorption associative, (d) mécanisme de type Eley-Rideal.

Expériences de désorption associative

Du point de vue expérimental, les manipulations dites de « *perméation* » proposées par Van Willigen [7] permettent de déterminer les *distributions d'états* de molécules désorbant d'une surface cristalline. Dans ces expériences [5, 8, 9], un échantillon cristallin, d'une épaisseur comprise entre 0,5 et 1 mm, est maintenu à une température proche de 1000 K. Les molécules, injectées sur l'une des faces, vont se dissocier et les atomes libérés vont traverser le cristal jusqu'à atteindre la face opposée. Ces derniers vont alors s'associer formant une nouvelle molécule qui va pouvoir désorber de la surface. Le flux de molécules quittant la surface est ensuite sondé par la technique « REMPI » (resonance enhanced multiphoton ionisation) couplée à la spectrométrie de masse. Ce procédé de détection permet de déterminer à la fois l'état rovibrationnel et l'énergie cinétique (grâce à la mesure du temps de vol) des molécules formées. Les distributions d'états de H_2 et D_2 désorbant d'une surface de Cu(111) et Cu(100) ont ainsi été mesurées par Kubiak et collaborateurs [8] et par Michelsen, Rettner et Auerbach [4, 10–13].

Plus récemment, les travaux de désorption associative ont montré qu'il était possible de mesurer l'orientation préférentielle des molécules désorbées. L'alignement quadrupolaire de ces molécules a été déterminé à la fois pour un état rovibrationnel donné [14, 15] et pour une énergie translationnelle donnée [16].

Les distributions d'états et d'énergie obtenues par ces expériences font partie des informations les plus détaillées disponibles sur la réactivité entre molécules et surfaces. La description et la compréhension de ces distributions constituent donc un but majeur en chimie théorique. Une première voie d'investigation théorique possible est la simulation qui peut reproduire, à partir des équations fondamentales de la physique, les résultats expérimentaux [17–19].

Simulation des réactions de désorption associative

Dans le cadre de l'approximation Born-Oppenheimer, la notion de surface d'énergie potentielle (SEP) permet une analyse directe des mouvements nucléaires. Les forces agissant sur les noyaux sont directement liées aux dérivées du potentiel par rapport aux coordonnées nucléaires. La réaction correspond alors au réarrangement d'atomes

sous l'action de ces forces.

Détermination des surfaces d'énergie potentielle

La première étape de toute simulation repose donc sur la détermination d'une SEP. Dans ce but, il s'agit tout d'abord de calculer la structure électronique du système pour différentes configurations, c'est-à-dire pour différentes positions du centre de masse de la molécule par rapport à la surface et différentes orientations moléculaires. Dans le cas des interactions molécule/surface, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [20,21] est la plus souvent utilisée. La simulation nécessitant une connaissance complète de la SEP, on réalise ensuite un ajustement ou une interpolation des résultats *ab initio* obtenus. Le premier potentiel modèle introduit [22,23] pour décrire l'interaction entre une molécule diatomique et une surface rigide reposait sur l'utilisation de potentiel de type « *LEPS* » (*London-Eyring-Polanyi-Sato*) [24–27]. Cette forme analytique permet de représenter une interaction entre trois corps à partir de potentiels de paire de type Morse. Dans le cas des interactions molécule/surface, deux types de potentiel de paire sont introduits : l'interaction atome-atome et l'interaction atome-surface. Par la suite, des paramètres permettant de rendre compte de la rugosité (« corrugation » en anglais) de la surface ont été introduits [28–30]. Cette SEP analytique présente l'avantage de requérir très peu de points *ab initio*, nécessaires à l'ajustement des différents paramètres de la fonction. Néanmoins, elle n'offre pas toujours suffisamment de flexibilité pour représenter les interactions molécule/surface dans toute leur diversité. Par la suite, une méthode d'interpolation a été proposée par Busnengo et collaborateurs [31]. Cette méthode, également connue sous le nom de *procédure de réduction de la « corrugation »* (CRP), vise à réduire les importantes variations de la SEP dues à la forte répulsion entre un atome et la surface pour certaines configurations. Ces fortes variations rendent l'interpolation à la fois difficile et coûteuse en nombre de points *ab initio*. Cette méthode efficace et précise a été utilisée pour obtenir la SEP de systèmes tels que $H_2 / Pd(111)$ [32], $H_2 / Pt(111)$ et $H_2 / Cu(100)$ [33], $H_2 / NiAl(110)$ [34]...

Ces études théoriques, combinées aux études expérimentales, ont permis d'identifier deux grandes catégories de réactions molécule/surface correspondant à des topologies différentes de la SEP :

- les *processus non activés* : pour ces systèmes, il existe des chemins de réaction qui

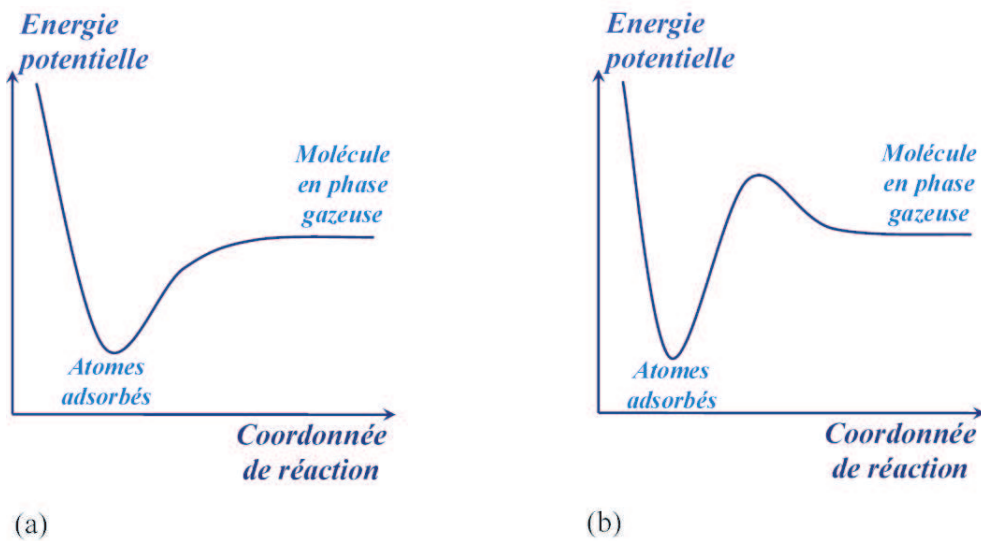
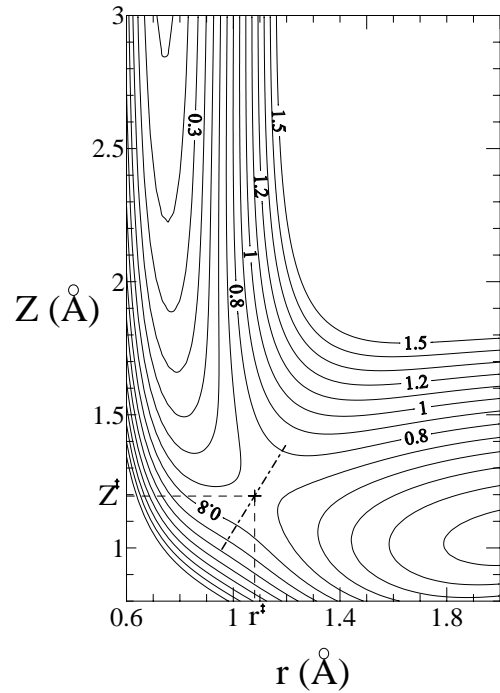


FIG. 2: Représentation schématique de la surface d'énergie potentielle le long du chemin de réaction pour un système (a) non-activé et (b) activé.

ne présentent pas de barrière de potentiel (voir figure 2, schéma a). Nous pouvons citer en particulier les systèmes $H_2 / Pd(111)$, $H_2 / Pd(100)$ ou $H_2 / Pd(110)$ [35–37].

- les *processus activés* : quels que soient le site de surface et l'orientation de la molécule, la réaction de désorption associative (et la réaction inverse d'adsorption) nécessite le franchissement d'une barrière de potentiel (voir figure 2, schéma b). Le système $H_2 / Cu(111)$ en constitue l'exemple le plus étudié [8, 13, 28, 29, 38]. Par ailleurs, le positionnement de la barrière le long du chemin réactionnel permet de distinguer deux types de processus activés. Les figures 3 et 4 représentent une coupe bidimensionnelle de la SEP respectivement associée aux systèmes $H_2 / Cu(111)$ [29] et $H_2 / Pt(111)$ [33]. Les deux coordonnées utilisées pour cette coupe sont la distance du centre de masse de la molécule par rapport à la surface (Z) et la distance entre les deux atomes d'hydrogène (r). Comme nous pouvons le voir sur la figure 3, le système $H_2 / Cu(111)$ présente le long du chemin de désorption une barrière située dans la vallée des réactifs. La position de la barrière de potentiel est définie par une faible valeur de Z ($Z^\ddagger = 1.21 \text{ \AA}$) et par une valeur de r caractérisant une forte extension de la liaison entre les deux atomes d'hydrogène ($r^\ddagger = 1.10 \text{ \AA}$ contre $r_{H_2} = 0.74 \text{ \AA}$ pour la molécule libre dans son état d'équilibre). Il s'agit donc d'une *réaction à barrière avancée*. A l'inverse pour le système $H_2 / Pt(111)$ (figure 4), la barrière de désorption est située dans la vallée des

FIG. 3: Système $H_2/Cu(111)$. Représentation en 2 dimensions de la SEP de la SEP de Dai et Zhang [29] en fonction de r (distance interatomique) et Z (distance entre le centre de masse de la molécule et la surface). Les courbes d'isovaleurs sont en eV (incrément 0.2 eV). La position de la barrière de réaction est donnée par $r^\ddagger = 1.10 \text{ \AA}$ et $Z^\ddagger = 1.21 \text{ \AA}$.



produits. En effet, au niveau de la barrière, la valeur de Z est grande ($Z^\ddagger = 2.24 \text{ \AA}$) alors que la valeur de r ($r^\ddagger = 0.78 \text{ \AA}$) est proche de celle de la molécule de dihydrogène libre. On parle ainsi de *réaction à barrière retardée*.

Calculs théoriques de dynamique quantique et classique

Une fois la SEP déterminée, il est alors possible de déterminer le mouvement des noyaux sur ce potentiel en utilisant soit une approche quantique, soit une approche classique.

Les approches quantiques consistent en la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante ou indépendante du temps. D'une manière générale, ces méthodes conduisent à de bons accords avec l'expérience mais le temps de calcul peut devenir prohibitif, dès que le nombre de degrés de liberté devient supérieur à six. Concernant plus particulièrement les réactions de désorption associative, seuls les calculs quantiques indépendants du temps [39, 40] ont été utilisés.

L'approche classique consiste à intégrer numériquement les équations du mouvement classique. L'état dynamique de notre système correspond à un point dans l'espace des phases à $6N$ dimensions ($3N$ positions et $3N$ moments conjugués des positions) où

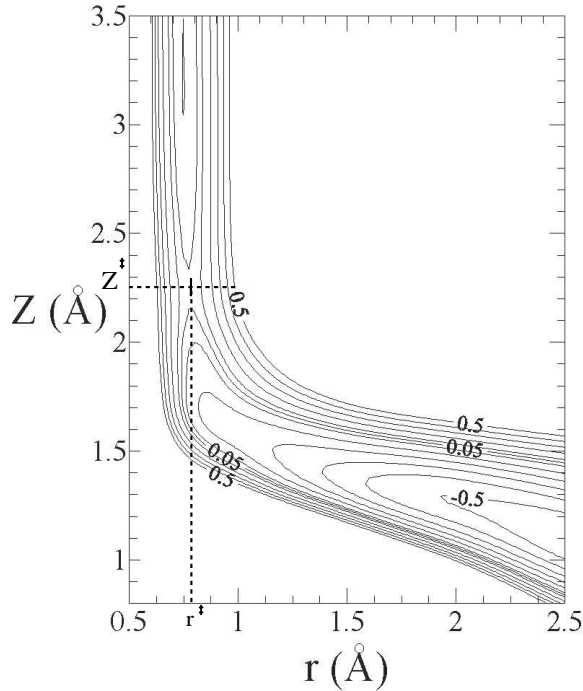


FIG. 4: Système $H_2 / Pt(111)$. Représentation en 2 dimensions de la SEP de Olsen et collaborateurs [33] en fonction de r et Z . Les courbes d'isovaleurs sont en eV (incrément 0.1 eV, le niveau 0.05 eV ayant été ajouté). La position de la barrière de réaction est donnée par $r^\ddagger = 0.78 \text{ \AA}$ et $Z^\ddagger = 2.24 \text{ \AA}$.

N est le nombre d'atomes. A partir d'un jeu de conditions initiales dans l'espace des phases, l'évolution temporelle du système est alors gouvernée par les équations de Hamilton. L'ensemble des points de l'espace des phases empruntés par le système au cours du temps constitue une trajectoire. Cette approche, appelée *méthode des trajectoires classiques*, fournit le plus souvent des résultats quantitativement corrects s'il n'y a pas de changement de l'état électronique du système lors de la réaction (si la réaction est électroniquement adiabatique). Plusieurs groupes s'intéressant aux réactions de désorption associative [7, 22, 23, 41–44] ont ainsi utilisé la dynamique classique pour simuler ce processus, le plus souvent sur des SEP à dimensionalité réduite.

D'une manière générale, les calculs classiques et quantiques reproduisent les résultats expérimentaux de manière très satisfaisante. Toutefois, ces méthodes ne permettent pas toujours une mise en évidence directe des relations entre les caractéristiques du système (topologie de la SEP, paramètres mécaniques...) et les observables (distribution d'états, probabilités de réaction, constantes de vitesse...). Le but principal de ce travail consiste donc à aller au-delà des expériences de simulation afin de comprendre, à l'aide de modèles analytiques simples, la dynamique des réactions de désorption associative. L'utilisation des méthodes statistiques permet de mener à bien cet objectif. En effet, ces méthodes possèdent un grand pouvoir interprétatif : elles offrent dans un certain

nombre de cas des expressions analytiques simples mettant explicitement en évidence les paramètres influençant la dynamique de la réaction. Généralement moins précises que les simulations dynamiques, ces approches sont toutefois beaucoup plus commodes d'utilisation et moins coûteuses en temps de calcul. Au laboratoire, ces dernières années, ces théories statistiques ont ainsi été appliquées aux réactions en phase gazeuse, et en particulier aux réactions indirectes triatomiques. Des méthodes, dérivées de la théorie de l'état de transition (TET) et destinées à fournir des expressions analytiques des distributions d'énergie, ont notamment été développées [45–50]. Il s'agit donc d'appliquer ces théories statistiques à la détermination des distributions d'états et d'énergies des molécules désorbant d'une surface. A notre connaissance, aucune étude semblable n'a été réalisée et, d'une manière plus générale, peu de travaux ont cherché à appliquer les théories statistiques aux réactions de type « gaz-surface ». Nous pouvons citer les travaux de Harrison et collaborateurs qui se rapportent à l'adsorption dissociative du méthane sur les surfaces de Pt(111) [51] et de Ni(100) [52]. Ils ont pour cela développé un modèle dérivé de la TET, appelé « *physisorbed complex microcanonical unimolecular rate theory* » ou « *PC-MURT* ». Cette approche leur permettrait d'obtenir, en fonction de l'état quantique initial ou de la température du flux de molécules envoyées vers la surface, les probabilités de dissociation du méthane sur ces surfaces. Ils se sont plus récemment intéressés à la probabilité d'adsorption du silane SiH_4 sur une surface de Si(100) [53]. Par ailleurs, Fichthorn et Miron ont utilisé la TET afin d'obtenir les constantes de vitesse canonique de désorption de la série des n-alcanes (n=1 à 12) d'une surface d'Au(111) [54]. Après avoir rappelé brièvement les fondements des approches statistiques, nous présentons les travaux réalisés dans le cadre de ces méthodes afin de déterminer et d'analyser les distributions d'états et d'énergies de H_2 désorbant d'une surface métallique.

Présentation des approches statistiques

La théorie de l'état de transition (TET)

La TET (« TST » pour les anglo-saxons) a été introduite par Marcelin en 1913 [55] avant d'être reprise simultanément dans les années 30 par Eyring [56], Evans et Polanyi [57] et d'autres encore (voir [58] et références citées). Tous s'intéressaient alors

particulièrement à la détermination des constantes de vitesse des réactions chimiques.

La TET repose sur la mécanique classique : elle suppose donc l'hypothèse de Born-Oppenheimer validée c'est-à-dire la réaction électroniquement adiabatique. Dans ce contexte, deux hypothèses fondamentales sont alors introduites [58] :

-1^{ère} hypothèse : dans la région des réactifs, il existe une *distribution microcanonique* (énergie E constante) ou *canonique* (température T constante) des états du système dans l'espace des phases. Ainsi, pour un système microcanonique, la densité de probabilité pour le système d'être en un point de la nappe $H=E$ (où H est l'Hamiltonien du système) de l'espace des phases est constante. Pour une distribution canonique, chaque point de l'espace des phases est affecté du facteur de Boltzmann. Dans quels cas pouvons nous considérer cette hypothèse comme vérifiée ?

En phase gazeuse, pour les *processus indirects à énergie constante*, il existe, le long du chemin réactionnel, un complexe intermédiaire dont la durée de vie peut atteindre quelques picosecondes. De forts couplages entre les différents degrés de liberté apparaissant au niveau du puits de potentiel associé à ce complexe, la dynamique précédant la séparation de cet intermédiaire est chaotique : des trajectoires proches dans l'espace des phases à un instant donné vont diverger exponentiellement. Au bout d'un temps de l'ordre de la picoseconde, les états correspondant à ces trajectoires sont distribués aléatoirement dans l'espace des phases. La redistribution d'énergie intramoléculaire entraîne donc le peuplement uniforme de l'espace des phases, c'est-à-dire une distribution microcanonique des états du système. Pour que cette description soit correcte, il est néanmoins nécessaire que la vitesse de redistribution intramoléculaire soit très supérieure à la vitesse moyenne de dissociation.

Pour les *processus à température constante*, la thermalisation maintient très généralement la distribution canonique des états du système réactif dans l'espace des phases. La raison est que la vitesse de thermalisation doit être nécessairement supérieure à la vitesse de réaction. Concernant les réactions de désorption associative telles que H_2 désorbant d'une surface métallique, le système des réactifs correspond aux deux atomes adsorbés sur la surface. Cette dernière joue alors le rôle d'un thermostat dont la température est proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne des atomes de surface. Ainsi, nous avons une distribution canonique de l'énergie associée aux degrés de liberté

des deux atomes adsorbés et des atomes de surface. On dit alors que les deux atomes adsorbés sont en équilibre thermique avec la surface.

-2^{ème} hypothèse : pour une énergie E donnée, la TET suppose l'existence d'une hypersurface de l'espace des phases séparant les réactifs et les produits, et possédant la propriété de n'être traversée qu'une seule fois par toute trajectoire réactive la croisant dans la direction des produits. Cette hypothèse dite de “*non-recroisement*” (ou “*no-recrossing*” en anglais) fut introduite par Marcelin en 1914 [59] avant d'être reprise par Eyring et Wigner (voir [58] et références citées). Comme le suggère la figure 5, le flux au travers de cette hypersurface, représentée par la surface S_2 , est minimal. En effet, toutes les surfaces voisines, S_1 et S_3 , sont recroisées par certaines trajectoires. De ce fait, le flux au travers de ces surfaces, proportionnel au nombre de croisements dans le sens réactifs→produits, est supérieur au flux au travers de S_2 . L'hypersurface S_2 est appelée « *état de transition* » (ET).

Comme l'ET n'est jamais recroisé, toute trajectoire la traversant dans le sens réactifs→produits est réactive. Autrement dit, le flux au travers de l'ET est précisément égal au flux réactif. Ce flux, divisé par le volume d'espace des phases correspondant aux réactifs, donne la probabilité de formation des produits par unité de temps, soit la constante de vitesse $k(E)$ du processus (l'hypothèse 1 doit cependant au préalable être vérifiée). La constante de vitesse canonique $k(T)$ est alors obtenue comme une moyenne de $k(E)$ pondérée par le facteur de Boltzmann.

Il apparaît donc que l'étape centrale de la théorie de l'ET réside dans la localisation de ce dernier. Pour les processus activés, au sommet de la barrière, la diminution de l'énergie disponible entraîne un rétrécissement de l'espace des phases. Une bonne approximation de l'ET est alors la surface orthogonale au chemin réactionnel au voisinage du point selle. Pour les réactions sans barrière, la localisation de l'ET (dont l'existence est rendue possible par les barrières centrifuges) est plus délicate. Elle fait généralement appel à une approche variationnelle : comme le flux au travers de l'ET est minimal, on calcule le flux au travers d'une surface dont on fait varier la position. L'ET est alors approché par la surface correspondant au flux minimal.

Les études de dynamique montrent que l'hypothèse d'existence d'un tel ET non recroisé est généralement valide, en particulier pour les réactions avec barrière, comme

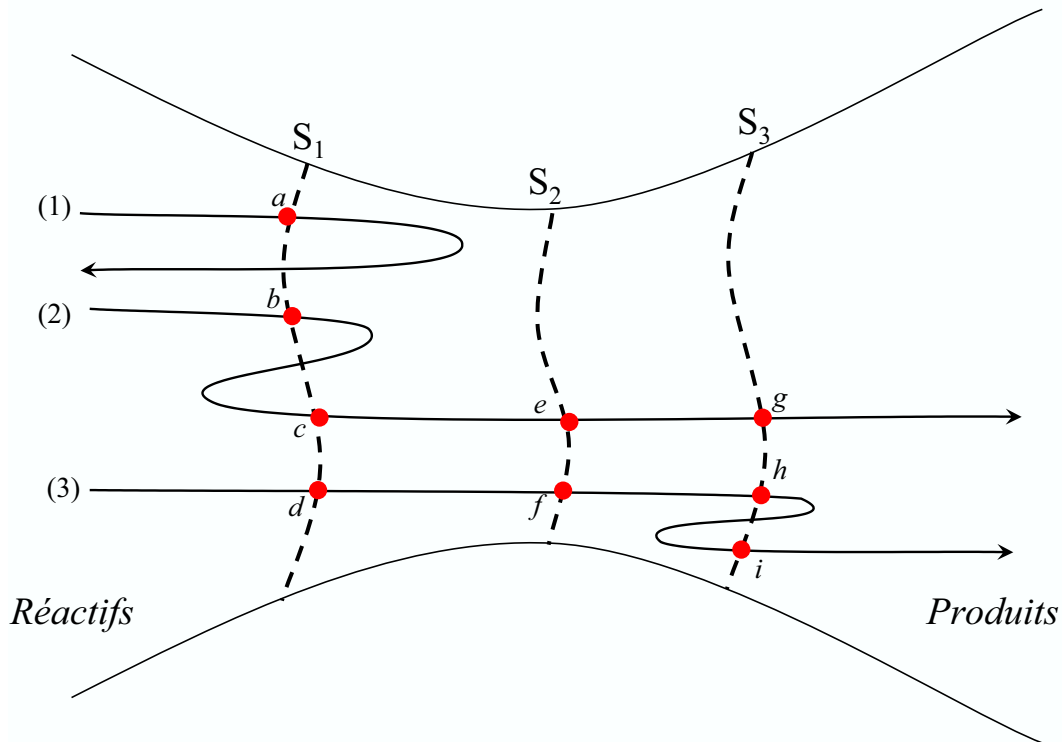


FIG. 5: Représentation schématique dans l'espace des phases d'un ensemble de trajectoires issues de la région des réactifs. Trois surfaces divisantes sont envisagées (S_1 , S_2 et S_3). Des surfaces quelconques (S_1 ou S_3) peuvent être traversées à la fois par des trajectoires rebroussant chemin vers les réactifs (trajectoire 1 pour S_1), par des trajectoires recroisant la surface plusieurs fois avant d'atteindre la région des produits (trajectoires 2 pour S_1 et 3 pour S_3) et par des trajectoires réactives ne traversant la surface considérée qu'une seule fois (trajectoires 3 pour S_1 , 2 et 3 pour S_2 , 2 pour S_3). Dans le sens réactifs→produits, la surface S_1 est ainsi traversée 4 fois (points a, b, c et d) et la surface S_3 3 fois (points g, h et i). S_2 n'est, elle, traversée que 2 fois dans le sens réactifs→produits (points e et f) : le flux est donc minimal au travers de cette hypersurface.

celles étudiées dans cette thèse. Dans certains cas cependant, il existe bien une surface de flux minimal, mais elle se trouve recroisée par certaines trajectoires. Le flux au travers de l'ET est donc supérieur au véritable flux réactif et la TET ne fournit alors qu'une limite supérieure de la constante de vitesse. La procédure développée par Keck [60–62] et Anderson [63, 64], basée sur les remarques de Wigner [65], permet de corriger les effets dûs aux recroisements. Cette méthode fait cependant appel à des calculs de trajectoires, contrairement à la TET.

Dans les années 70, de nombreuses études furent consacrées à la vérification de l'hypothèse concernant l'existence d'un tel ET [66–68]. La conclusion majeure fut que l'ET est associé à des mouvements périodiques du système dans la région de cassure des anciennes liaisons et de formation des nouvelles. Pour une réaction colinéaire à deux degrés de liberté, on peut montrer que l'ET est l'hypersurface dans l'espace des phases dont la projection sur le plan des configurations, coïncide avec une orbite périodique selon le degré de liberté orthogonal à la coordonnée de réaction. L'ET voit alors sa dénomination pleinement justifiée par son lien étroit à une entité dynamique ne pouvant être associée ni aux réactifs ni aux produits.

Pour un système à énergie constante (respectivement température constante), les hypothèses (1) et (2) de la TET impliquent une distribution microcanonique (respectivement canonique) du système lorsqu'il traverse l'ET. Cette propriété, importante pour la suite de ce travail a été démontrée par Keck [62] et Anderson [63].

Enfin, nous terminerons cette présentation de la TET en mettant l'accent sur une aptitude centrale de cette théorie, celle à décrire les distributions d'états des produits naissants, sur laquelle cette thèse repose principalement. En effet, la distribution des états au moment où le système traverse l'ET est proportionnelle au flux partiel correspondant à ces états au travers de l'ET.

Par ailleurs, s'il n'existe pas de couplages entre les différents degrés de liberté dans la voie de sortie (c'est-à-dire entre l'état de transition et les produits), les états du système se conservent au-delà de l'état de transition. Les distributions prédites par la TET peuvent alors être directement comparées aux résultats expérimentaux. Ceci est particulièrement vérifié en phase gazeuse pour les réactions de dissociation indirectes

gouvernées par des forces à longue portée [69].

Au delà de la TET

A l'inverse, si ces mêmes réactions impliquent des forces à courte portée, l'état de transition est situé dans une zone de potentiel particulièrement anisotrope. Dans la voie de sortie, il existe alors de forts couplages entre les différents degrés de liberté, pouvant entraîner une modification de la distribution d'états entre l'état de transition et les produits. Intéressons-nous plus particulièrement aux réactions de dissociation triatomique $ABC \rightarrow AB + C$ pour lesquelles le chemin de réaction est défini par une valeur fixe φ de l'angle de Jacobi (voir figure 6). Dans ce cas, la coordonnée de réaction correspond à la distance R entre les centres de masse des deux fragments AB et C . D'une façon générale, pour ce type de processus, le mouvement de vibration de la molécule AB n'est pas couplé aux autres degrés de liberté au-delà de l'état de transition. Le mouvement de vibration est donc généralement adiabatique dans la voie de sortie. Concernant les mouvements de rotation et translation, il existe un fort couplage provenant de la force de pliage ou « bending » du complexe ABC qui s'évanouit au fur et à mesure que les deux fragments s'éloignent l'un de l'autre.

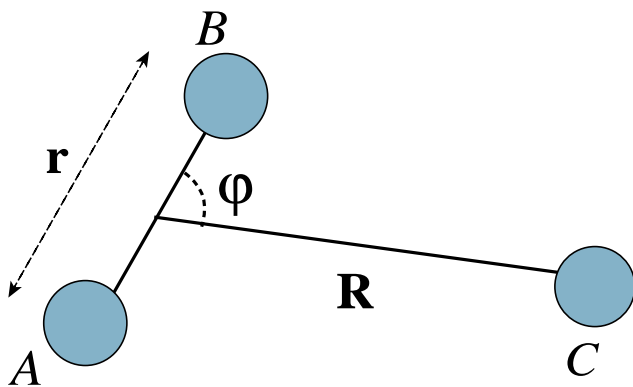


FIG. 6: Représentation des coordonnées de Jacobi pour un système triatomique.

Une première prise en compte des couplages rotranslationnels dans la voie de sortie a été proposée par Quack et Tröe, et Marcus dans les années 70 ([70, 71] et références citées). Ils supposent, dans le cadre de la dynamique quantique, que les niveaux associés au mouvement de « bending » à l'état de transition corréleront adiabatiquement avec ceux de rotation dans les produits. Étant donné que la vibration est adiabatique et que les niveaux associés au mouvement de « bending » sont plus espacés que ceux

correspondant aux niveaux rotationnels dans les produits, ce modèle (« *modèle des canaux adiabatiques* », « *Adiabatic Channel Method* » ou ACM en anglais) prédit un transfert d'énergie de la rotation vers la translation relative. Cette méthode qui fournit de bons résultats pour des couplages faibles, peut être en complet désaccord avec les simulations de dynamique si le couplage est fort ce qui est généralement le cas [72].

L'approche statistico-dynamique (SDA)

Il était donc nécessaire d'aller au delà de ce modèle afin de pouvoir prédire, à l'aide des méthodes statistiques, la distribution d'états rotationnels et la distribution d'énergie de recul des produits issus de réactions gouvernées par des forces à courte portée. Au laboratoire, P. Larrégaray, lors de sa thèse [73], s'est ainsi particulièrement attaché au développement d'une méthode permettant cette description. Cette étude a porté sur les réactions de dissociations unimoléculaires triatomiques à moment angulaire total nul pour lesquelles le mouvement de vibration est adiabatique entre l'état de transition et les produits. Pour ces systèmes, le chemin de réaction est donné par une valeur fixe de φ (voir figure 6) et la coordonnée de réaction correspond au vecteur \mathbf{R} . Les couplages entre les mouvements de rotation et translation sont ainsi liés aux forces de "bending". Le potentiel associé au mouvement le long de la coordonnée φ est supposé harmonique à l'état de transition et exponentiellement évanescents le long du chemin réactionnel.

Dans l'espace de phase, l'analyse de la dynamique de la phase finale de séparation des fragments a amené à proposer un modèle analytique rendant compte des transferts d'énergie entre les mouvements de rotation et translation liés uniquement aux forces de « bending » : le *modèle de transformation linéaire* (*Linear Transformation Model* ou LTM) [48]. Celui-ci, couplé à la TET, conduit à une théorie statistique corrigée dynamiquement, l'*approche statistico-dynamique* (SDA pour l'expression anglaise « *Statistico-Dynamical Approach* »), qui permet une description analytique de la distribution des états rotationnels de la molécule diatomique formée. Pour les processus sans barrière, l'analyse physique des effets de voie de sortie a montré d'une part, que la forme de la distribution du moment angulaire de la molécule est quasiment conservée entre l'état de transition et les produits et d'autre part, que cette distribution se décale vers les plus faibles valeurs du moment rotationnel. L'intensité de ce décalage est liée à un seul paramètre physique z_0 appelé *paramètre de transfert*. Ce paramètre est défini

par $z_0 = 2\pi\tau/T$ où τ correspond au temps nécessaire au système pour s'éloigner de la région de l'état de transition et T s'identifie à la période du mouvement de « bending » à l'état de transition [49]. Les couplages rotranslationnels dans la voie de sortie sont responsables d'un transfert d'énergie de la rotation vers la translation relative. La connaissance du paramètre de transfert permet de caractériser ces transferts et de prédire la distribution d'états rotationnels dans les produits.

Présentation du travail de thèse

L'objectif principal de ce travail consiste donc à utiliser les théories statistiques afin de prédire et interpréter la distribution d'états de molécules diatomiques désorbant d'une surface métallique. Deux types d'approches s'offrent à nous : la TET, dans le cas où les couplages entre degrés de liberté sont négligeables entre l'état de transition et les produits, et la SDA qui prend en compte les couplages rotranslationnels pouvant exister dans la voie de sortie. En nous intéressant plus particulièrement aux processus activés, nous examinons successivement les réactions à barrière retardée puis avancée. Ces deux types de réactions présentent des SEP de topologie distincte amenant à des comportements dynamiques très différents au-delà de l'état de transition. En effet, selon la position de la barrière le long du chemin de désorption, les types de force gouvernant ces processus pourront être à longue ou courte portée. L'approche statistique permettant de reproduire et comprendre les distributions d'états mesurées par les expériences de perméation pourra donc être différente.

Dans une première partie de travail, nous nous intéressons aux processus à barrière retardée et en particulier à la réaction de désorption de H_2 d'une surface de Pt(111) (voir figure 4). Aucune expérience de désorption n'ayant été conduite pour de tels processus, nous avons tout d'abord été amenés à réaliser des calculs de trajectoires classiques pouvant servir de référence aux calculs statistiques. Les résultats de ces simulations nous ont montré qu'au niveau de l'état de transition, l'énergie du système pouvait s'écrire sous la forme d'une somme de trois termes : l'énergie vibrationnelle, l'énergie rotationnelle et l'énergie non-rovibrationnelle, cette dernière s'apparentant à l'énergie translationnelle uniquement dans les produits. Pour ce système, en raison de la position de la barrière et de la légèreté de la molécule H_2 , cette partition de l'énergie

est conservée dans la voie de sortie. La TET peut donc fournir de manière simple et précise une description de la distribution d'états de la molécule formée. Ce travail a fait l'objet d'un article paru dans *Surface Science* en mars 2005.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à la réaction de désorption de H_2 et D_2 d'une surface de Cu(111). Comme précédemment expliqué, ce système, largement étudié expérimentalement et théoriquement, est un processus à barrière avancée (voir figure 3) impliquant donc des forces à courte portée. Nous avons tout d'abord effectué des simulations de dynamique classique, réalisés pour la première fois sur une surface d'énergie potentielle à six dimensions. Les résultats de ces simulations, présentés sous la forme d'un article soumis au *Journal of Physical Chemistry*, nous ont permis de reproduire les distributions d'énergie translationnelle et d'états rovibrationnels mesurées expérimentalement. Ces simulations nous ont également montré que, en raison de la topologie de la SEP, il existait une forte variation des distributions d'énergie entre l'état de transition et la région des produits. Nous nous sommes alors plus particulièrement attachés à la description de la distribution d'états rotationnels de H_2 et D_2 ayant désorbés d'une surface de Cu(111). Pour cela, nous avons étudié les couplages entre les mouvements de rotation et translation existant dans la voie de sortie. Les études dynamiques nous ont montré que la nature de ces couplages étaient similaires aux couplages rotranslationnels liés à la force de « bending » existant dans les réactions de dissociations unimoléculaires triatomiques. Nous avons donc adapté la SDA au cas des réactions de désorption associative. Les distributions d'états rotationnels obtenues par cette approche sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux. Ce travail récemment soumis au *Journal of Chemical Physics* est présenté dans une troisième partie.

Dans un dernier chapitre, nous présentons les conclusions générales de cette étude ainsi que les perspectives associées à ce travail.

Bibliographie

- [1] J. P. D. Abbatt, *Chem. Rev.* 103 (2003) 4783.
- [2] G. Comsa, R. David, *Surf. Sci.* 117 (1982) 77.
- [3] H. A. Michelsen, D. J. Auerbach, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 7502.
- [4] H. A. Michelsen, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 8294.
- [5] G. Comsa, R. David, *Surf. Sci. Rep.* 5 (1985) 145.
- [6] H. A. Michelsen, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, *Surface Reactions*, Vol. 34 of Springer Series in Surface Sciences, Springer-Verlag, Berlin, 1994, p. 185.
- [7] W. V. Willigen, *Phys. Lett. A* 28 (1968) 80.
- [8] G. D. Kubiak, G. O. Sitz, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 2538.
- [9] C. T. Rettner, D. J. Auerbach, J. C. Tully, A. W. Kleyn, *J. Chem. Phys.* 100 (1996) 13021.
- [10] C. T. Rettner, H. A. Michelsen, D. J. Auerbach, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1164.
- [11] H. A. Michelsen, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 2678.
- [12] C. T. Rettner, H. A. Michelsen, D. J. Auerbach, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (1993) 1901.
- [13] C. T. Rettner, H. A. Michelsen, D. J. Auerbach, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 4625.
- [14] D. Wetzig, M. Rutkowski, R. David, H. Zacharias, *Europhys. Lett.* 36 (1996) 31.
- [15] S. J. Gulding, A. M. Wodtke, H. Hou, C. T. Rettner, H. A. Michelsen, D. J. Auerbach, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 9702.
- [16] H. Hou, S. J. Gulding, C. T. Rettner, A. M. Wodtke, D. J. Auerbach, *Science* 277 (1997) 80.
- [17] R. N. Porter, L. M. Raff, *Dynamics of Molecular collisions, Part B*, Plenum, New York, 1976.
- [18] H. R. Mayne, *Dynamics of Molecule and Chemical Reactions*, Dekker, New York, 1996.
- [19] R. D. Levine, R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Oxford University Press, Oxford, 1987.

- [20] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [21] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [22] J. H. McCreery, J. G. Wolken, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 4072.
- [23] J. H. McCreery, J. G. Wolken, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2845.
- [24] P. J. Kuntz, E. M. Nemeth, J. C. Polanyi, S. D. Rosner, C. E. Young, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 1168.
- [25] S. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 28 (1955) 450.
- [26] S. Sato, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 592.
- [27] S. Sato, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 2465.
- [28] A. Forni, G. Wiesenekker, E. J. Baerends, G. F. Tantardini, *J. Phys. Condens. Matter* 7 (1995) 7195.
- [29] J. Dai, J. Z. H. Zhang, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 6280.
- [30] S. Caratzoulas, B. Jackson, M. Persson, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 6420.
- [31] H. F. Busnengo, A. Salin, W. Dong, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 7641.
- [32] H. F. Busnengo, C. Crespos, W. Dong, J. C. Rayez, A. Salin, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 9005.
- [33] R. A. Olsen, H. F. Busnengo, A. Salin, M. F. Somers, G. J. Kroes, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 3841.
- [34] P. Riviere, H. F. Busnengo, F. Martin, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 751.
- [35] M. Beult, M. Riedler, K. D. Rendulic, *Chem. Phys. Lett.* 247 (1995) 249.
- [36] M. Gostein, G. O. Sitz, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 7378.
- [37] H. F. Busnengo, W. Dong, A. Salin, *Chem. Phys. Lett.*
- [38] G. R. Darling, S. Holloway, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 3268.
- [39] H. Kasai, A. Okiji, *Prog. Surf. Sci.* 44 (1993) 101.
- [40] W. A. Dino, H. Kasai, A. Okiji, *Prog. Surf. Sci.* 63 (2000) 63.
- [41] J. H. McCreery, J. G. Wolken, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 2551.
- [42] J. Harris, S. Holloway, T. S. Rahman, K. Yang, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 4427.
- [43] J. Harris, T. S. Rahman, K. Yang, *Surf. Sci.* 198 (1988) 312.

- [44] K. Yang, T. S. Rahman, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 6834.
- [45] L. Bonnet, J. C. Rayez, *Eur. Phys. J. D* 4 (1998) 169.
- [46] L. Bonnet, J. C. Rayez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 2383.
- [47] L. Bonnet, J. C. Rayez, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 4772.
- [48] P. Larregaray, L. Bonnet, J. C. Rayez, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 3349.
- [49] P. Larregaray, L. Bonnet, J. C. Rayez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2002) 1577.
- [50] P. Larregaray, L. Bonnet, J. C. Rayez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2002) 1781.
- [51] A. Bukoski, D. Blumling, I. Harrison, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 843.
- [52] H. Abbott, A. Bukoski, I. Harrison, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 3792.
- [53] D. F. Kavulak, H. Abbott, I. Harrison, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 685.
- [54] K. A. Fichthorn, R. A. Miron, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 196103.
- [55] R. Marcelin, *Compt. Rend. Hebd. Séances Acad. Sci.* 157 (1913) 1419.
- [56] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 107.
- [57] M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* 31 (1935) 875.
- [58] D. G. Truhlar, B. C. Garrett, S. J. Klippenstein, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 12771.
- [59] R. Marcelin, *Compt. Rend. Hebd. Séances Acad. Sci.* 158 (1914) 116.
- [60] J. C. Keck, *J. Chem. Phys.* 32 (1960) 1035.
- [61] J. C. Keck, *Discuss. Faraday Soc.* 33 (1962) 173.
- [62] J. C. Keck, *Adv. Chem. Phys.* 13 (1967) 85.
- [63] J. B. Anderson, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 4684.
- [64] R. L. Jaffe, J. M. Henry, J. B. Anderson, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 1128.
- [65] E. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 29.
- [66] P. Pechukas, F. J. MacLafferty, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 1622.
- [67] P. Pechukas, *Dynamics of Molecular Collisions, Part B*, Plenum Press, New York, 1976, p. 269.
- [68] E. Pollack, *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, CRC, Boca Raton, 1985.
- [69] L. Bonnet, J. C. Rayez, *Chem. Phys. Lett.* 296 (2001) 19.
- [70] M. Quack, J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 79 (1975) 170.

- [71] G. Morry, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 1636.
- [72] L. Bonnet, J. C. Rayez, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 2929.
- [73] P. Larregaray, Thèse Université Bordeaux 1, "Nouvelle perspective en Théorie de l'Etat de Transition", 2001.

Chapitre 1

Processus à barrière retardée : système H_2 / Pt(111)

Sommaire

1.1	Présentation de l'étude	25
1.1.1	Description du système H_2 / Pt(111)	26
1.1.2	Simulation de dynamique classique	28
1.1.3	Distribution d'états dans les produits : application de la théorie de l'état de transition	30
1.2	Publication	35

1.1 Présentation de l'étude

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la détermination de la distribution d'états de H_2 désorbant d'une surface de Pt(111). Pour ce système, les calculs de trajectoires classiques nous montrent que les distributions d'énergies et d'états obtenues à l'état de transition, sont conservées lorsque la molécule s'éloigne de la surface. Nous appliquons donc directement la théorie de l'état de transition (TET) qui permet de prédire les distributions d'états de la molécule désorbée dans le cas où les couplages entre différents degrés de liberté sont négligeables dans la voie de sortie.

1.1.1 Description du système $\text{H}_2 / \text{Pt}(111)$

L'espace de phase de la molécule H_2 est défini par le jeu de coordonnées canoniques $(X, P_X, Y, P_Y, Z, P_Z, r, p_r, \theta, p_\theta, \phi, p_\phi)$. X et Y sont les coordonnées du centre de masse de la molécule dans un plan parallèle à la surface, Z est la distance entre le centre de masse de H_2 et la surface, r correspond à la distance entre les deux atomes, θ est l'angle entre l'axe de la molécule et la normale à la surface et ϕ est l'angle azimuthal (Fig. 1.1). Les moments $P_X, P_Y, P_Z, p_r, p_\theta$ et p_ϕ sont respectivement les moments conjugués aux positions X, Y, Z, r, θ et ϕ .

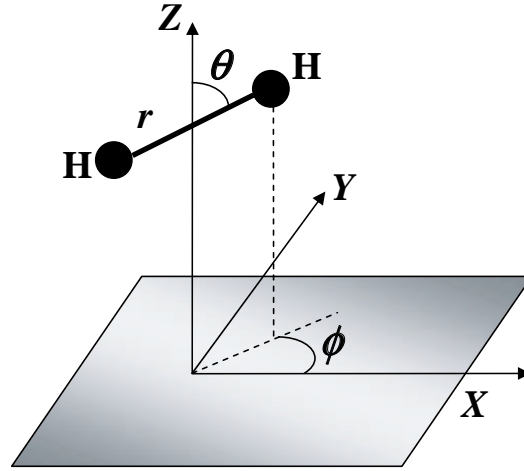


FIG. 1.1: Système de coordonnées utilisé dans la modélisation de la réaction de désorption associative de H_2 d'une surface métallique.

Dans cette étude, pour des raisons explicitées dans la section suivante, nous ne considérons pas les degrés de liberté des atomes appartenant à la surface de $\text{Pt}(111)$. Dans ce jeu de coordonnées, l'Hamiltonien du système s'écrit :

$$H = \frac{P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2}{2M} + \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{J^2}{2I} + V \quad (1.1)$$

avec

$$J^2 = p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2\theta} \quad (1.2)$$

et

$$I = \mu r^2. \quad (1.3)$$

M et μ s'identifient à la masse et à la masse réduite de H_2 . J est le moment angulaire

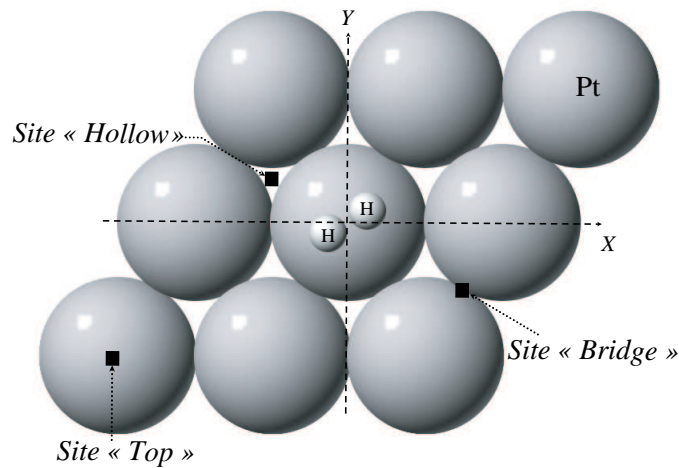


FIG. 1.2: $H_2/Pt(111)$: définition des différents sites de surface et projection dans le plan (X, Y) de la position des atomes d'hydrogène au point selle.

de la molécule diatomique et I son moment d'inertie.

Nous avons utilisé la surface d'énergie potentielle (SEP) V proposée par Olsen *et al* [1]. Afin de caractériser la topologie de cette SEP, le calcul du potentiel a été incorporé, avec l'aide de Daniel Liotard, dans le logiciel AMPAC 7.25 [2]. Nous avons alors déterminé, en utilisant la méthode « CHAIN » développée par Liotard et collaborateurs [3,4], les chemins de désorption possibles. Cette méthode nous a montré que dans une maille élémentaire, il n'existait qu'un seul point selle le long du chemin réactionnel considéré. Les coordonnées de ce point sont définies par $X^\ddagger = 0$, $Y^\ddagger = 0$, $Z^\ddagger = 2.24 \text{ \AA}$, $r^\ddagger = 0.78 \text{ \AA}$, $\theta^\ddagger = \frac{\pi}{2}$ et $\phi^\ddagger = \frac{\pi}{6}$. Le centre de masse de H_2 est donc localisé au dessus d'un site de symétrie « top » (voir figure 1.2). La différence d'énergie entre ce point selle et la molécule H_2 dans sa position d'équilibre en phase gazeuse est $V^\ddagger = 57 \text{ meV}$. Par ailleurs, la projection de la SEP dans l'espace (r, Z) nous montre que la barrière de désorption définie par ce point selle est localisée dans la vallée des produits (voir figure 4 dans l'introduction générale) : la désorption de H_2 de la surface Pt(111) est donc un *processus faiblement activé à barrière retardée*. Pour les réactions impliquant une barrière le long du chemin réactionnel, comme expliqué dans l'introduction, l'état de transition (ET) est approximativement défini par le sommet de cette barrière. En calculant les vecteurs propres de la matrice hessienne au sommet de cette barrière, nous pouvons remarquer qu'une excellente approximation de la coordonnée de réaction correspond à la coordonnée Z . L'état de transition est donc défini par le plan d'équation

$Z = Z^\ddagger = 2.24 \text{ \AA}$ (voir figure 4 de l'introduction).

1.1.2 Simulation de dynamique classique

Aucune expérience de désorption de H_2 d'une surface de Pt(111) n'ayant été réalisée, nous comparons les distributions d'états obtenues par les méthodes statistiques avec celles déduites des calculs de dynamique classique. Les premiers calculs reposant sur la méthode des trajectoires classiques ont été réalisés par MacCreery et Wolken [5–7]. Ils ont intégré un ensemble de trajectoires depuis la région des réactifs vers celle des produits, à partir de conditions initiales distribuées canoniquement (la température d'équilibre étant la température de la surface métallique T_s). La difficulté d'une telle méthode est que, sur l'ensemble des trajectoires considérées, une grande majorité ne va pas atteindre la région des produits. En effet, la réaction de désorption d'une molécule d'une surface est un événement statistiquement peu fréquent. Grimmelman et collaborateurs [8] ont par la suite proposé une méthode basée sur la TET qui permet d'étudier ce type de réactions. Lorsqu'ils sont adsorbés sur la surface métallique, les deux atomes d'hydrogène sont supposés être en équilibre thermique avec la surface métallique. Si l'on suppose l'hypothèse de « *non recroisement* » vérifiée, la molécule en voie de formation est donc toujours en équilibre thermique avec la surface de platine à l'ET [9, 10]. Il suffit donc de générer, à l'ET, un ensemble de trajectoires, croisant l'ET dans le sens réactifs→produits, aux conditions initiales distribuées canoniquement et d'intégrer chacune de ces trajectoires entre la barrière et les produits. Pour appliquer cette méthode, il faut vérifier à la fois que les trajectoires considérées sont réactives et qu'elles ne recroisent pas l'ET. Pour cela, nous avons intégré un ensemble de trajectoires traversant la surface divisante dans le sens réactifs→produits, depuis l'ET vers la région des réactifs, puis de l'ET vers celle des produits. Nous avons pu voir que le nombre de trajectoires non réactives ou recroisant l'ET était vraiment négligeable (ces trajectoires représentaient moins de 1% de la totalité des trajectoires).

Étant donné que nous intégrons les trajectoires depuis l'ET vers la région des produits, il apparaît tout à fait raisonnable de négliger les degrés de liberté des atomes de Pt. En effet, au niveau de la barrière, la molécule en voie de formation est déjà éloignée de la surface : les couplages entre les degrés de liberté de H_2 et des atomes de Pt sont donc très faibles. Ceci est d'autant plus vrai que H_2 , molécule très légère, va s'éloigner

de la surface avec une vitesse très grande en comparaison avec la vitesse moyenne de déplacements des atomes de Pt, beaucoup plus lourds.

Dans les produits, la quantification du mouvement de vibration de H_2 est prise en compte en utilisant la méthode dite de « Gaussian weighting » ou « pondération gaussienne » [11,12] développée par Laurent Bonnet et Jean-Claude Rayez. Cette méthode permet de privilégier les trajectoires atteignant la région des produits avec une action vibrationnelle proche d'une valeur entière.

A l'ET, la partition suivante de l'énergie totale du système est introduite :

$$H = H_V^\ddagger + H_R + H_{NRV}^\ddagger \quad (1.4)$$

avec

$$H_V^\ddagger = \frac{p_r^2}{2\mu} + V_r^\ddagger(r), \quad (1.5)$$

$$V_r^\ddagger(r) = \frac{1}{2}k_r(r - r^\ddagger)^2, \quad (1.6)$$

k_r étant la constante de force de la molécule au point selle,

$$H_R = \frac{J^2}{2I} \quad (1.7)$$

et

$$H_{NRV}^\ddagger = H - H_V^\ddagger - H_R = \frac{P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2}{2M} + V - V_r^\ddagger(r). \quad (1.8)$$

H_V^\ddagger , H_R et H_{NRV}^\ddagger sont respectivement les hamiltoniens vibrationnel, rotationnel et non-vibrationnel. Le signe « \ddagger » n'est pas indiqué pour l'hamiltonien rotationnel H_R car sa forme est conservée entre l'ET et les produits.

Les calculs de trajectoires classiques montrent que cette partition de l'énergie est conservée entre l'ET et les produits :

1- Le mouvement de vibration de H_2 est adiabatique dans la voie de sortie. Étant donné que la fréquence de vibration varie peu au delà de l'ET, l'énergie vibrationnelle n'est donc pas modifiée.

2- Les valeurs de l'énergie rotationnelle et du moment angulaire de rotation J associées à chaque trajectoire ne varient pas entre l'ET et les produits. La distribution d'états rotationnels $P(J)$ est donc conservée.

3- Dans les produits, l'hamiltonien de translation H_T s'écrit :

$$H_T = \frac{P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2}{2M}. \quad (1.9)$$

Nous pouvons constater que la valeur E_T de l'énergie de translation dans les produits est en moyenne égale à la valeur E_{NRV}^\ddagger de l'énergie non-rovibrationnelle H_{NRV}^\ddagger à l'ET (équation (1.8)). Le terme potentiel $V - V_r^\ddagger(r)$ de l'hamiltonien non rovibrationnel à l'ET (équation (1.8)) est donc converti en énergie translationnelle dans les produits (équation (1.9)). La distribution d'énergie E_T dans les produits s'identifie ainsi à la distribution d'énergie non-rovibrationnelle E_{NRV}^\ddagger à l'ET.

La conservation, au-delà de l'ET, de la partition de l'énergie envisagée en (1.4) provient de la topologie de la SEP. La barrière de désorption étant retardée, la force associée au mouvement de rotation de H_2 associé à l'angle θ est faible. Par ailleurs, H_2 est une molécule très légère qui va très rapidement s'échapper de la zone d'interaction. Au delà de l'ET, les transferts d'énergie entre la rotation et la translation sont donc peu efficaces. La TET peut ainsi nous fournir une description de la distribution d'états de H_2 dans les produits.

1.1.3 Distribution d'états dans les produits : application de la théorie de l'état de transition

Afin d'appliquer la TET au système $\text{H}_2/\text{Pt}(111)$, les hypothèses suivantes ont été considérées :

1- Les deux atomes d'hydrogène adsorbés sont en équilibre thermique avec la surface et l'hypothèse de « *non-recroisement* » est vérifiée par les calculs de dynamique classique. Dans le cadre de ces deux hypothèses et comme expliqué dans l'introduction, la distribution des états de H_2 dans l'espace de phase est canonique à l'ET.

2- Comme la barrière est retardée, nous pouvons négliger la « corrugation » de la surface et donc supposer que le potentiel d'interaction V ne dépend pas des coordonnées

X , Y et ϕ . A l'ET, cette énergie potentielle est donc raisonnablement décrite par :

$$V = V^\ddagger + V_r^\ddagger(r) + V_\theta^\ddagger(\theta) \quad (1.10)$$

avec $V_r^\ddagger(r)$ défini par l'équation (1.6) et

$$V_\theta^\ddagger(\theta) = \alpha \cos^2\theta. \quad (1.11)$$

V^\ddagger est la hauteur de la barrière à l'ET et $V_\theta^\ddagger(\theta)$ est le potentiel associé au mouvement de rotation de H_2 à l'ET. On suppose que le mouvement de « bending » de la molécule s'effectue uniquement dans un plan orthogonal à la surface. α est la constante de force de « bending » à l'ET.

3- A l'ET, toutes les orientations de H_2 sont possibles. Néanmoins, dans le cadre de la distribution canonique, les configurations correspondant à l'axe de la molécule orienté parallèlement à la surface sont plus probables et nous avons en moyenne $\theta = \theta^\ddagger = \frac{\pi}{2}$.

Dans le cadre de ces hypothèses, nous montrons que la distribution d'états rotationnels $P(J)$ s'écrit :

$$P(J) \propto J \exp\left[-\frac{\beta J^2}{2I}\right]. \quad (1.12)$$

avec $\beta=1/(k T_s)$ où T_s est la température de la surface métallique. De la même façon, il est possible de prédire la distribution d'énergie translationnelle de H_2 une fois que la molécule s'est échappée de la surface :

$$P(E_T) \propto \exp(-\beta E_T) \int_0^\pi d\theta f(\theta, E_T) \Theta[f(\theta, E_T)] \quad (1.13)$$

avec

$$f(\theta, E_T) = E_T - V^\ddagger - \alpha \cos^2\theta \quad (1.14)$$

et Θ la fonction d'Heaviside.

La comparaison des distributions d'énergie translationnelle et d'états rotationnels obtenues respectivement par l'application de la TET et par les calculs de dynamique classique nous montre que ces deux approches sont en très bon accord (voir figures 1.3 et 1.4).

D'une manière plus générale, pour des processus à barrière retardée impliquant des molécules légères, la TET pourra être utilisée pour prédire la distribution d'états de la nouvelle molécule formée.

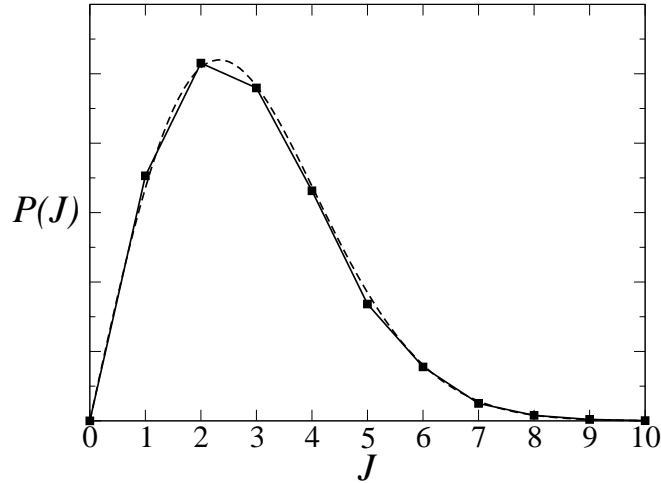


FIG. 1.3: $H_2/Pt(111)$ ($T_s=850K$). Distribution d'états rotationnels obtenue par les calculs de trajectoires classiques (carrés et trait plein) et par l'application de la TET (courbe pointillée).

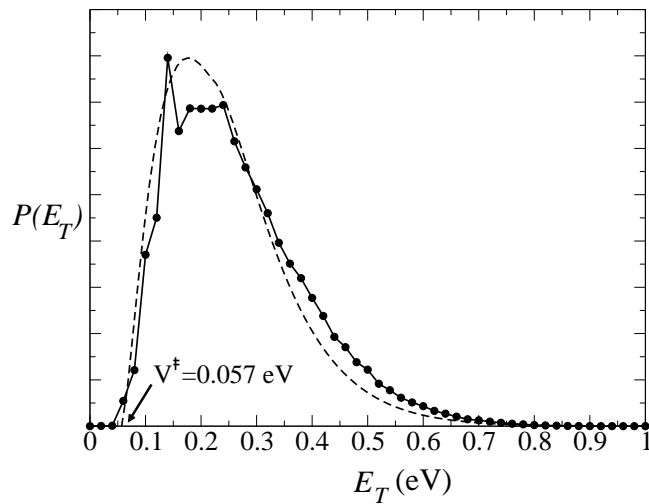


FIG. 1.4: $H_2/Pt(111)$ ($T_s=850K$). Distribution de l'énergie translationnelle obtenue par les calculs de trajectoires classiques (cercles et trait plein) et par l'application de la TET (courbe pointillée).

Bibliographie

- [1] R. A. Olsen, H. F. Busnengo, A. Salin, M. F. Somers, G. J. Kroes, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 3841.
- [2] AMPAC 7.0 ©, Semichem, Inc. PO Box 1649, Shawnee, KS 66222, 1992-2003.
- [3] D. A. Liotard, J. P. Penot, *Numerical methods in the study of critical phenomena*, Springer-Verlag, Berlin, 1981, p. 213.
- [4] D. A. Liotard, *Int. J. Quant. Chem.* 44 (1992) 723.
- [5] J. H. McCreery, J. G. Wolken, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 4072.
- [6] J. H. McCreery, J. G. Wolken, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2845.
- [7] J. H. McCreery, J. G. Wolken, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 2551.
- [8] E. K. Grimmelmann, J. C. Tully, E. Helfand, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 5300.
- [9] J. B. Anderson, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 4684.
- [10] J. B. Anderson, *Adv. Chem. Phys.* 91 (1995) 381.
- [11] L. Bonnet, J. C. Rayez, *Chem. Phys. Lett.* 277 (1997) 183.
- [12] L. Bonnet, J. C. Rayez, *Chem. Phys. Lett.* 397 (2004) 106.

1.2 Publication

“On the dynamics of H₂ desorbing from a Pt(111) surface”

A. Perrier, L. Bonnet, D. A. Liotard and J.-C. Rayez

Surface Science 581 (2005) 189



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Surface Science 581 (2005) 189–198

www.elsevier.com/locate/susc

On the dynamics of H₂ desorbing from a Pt(1 1 1) surface

A. Perrier *, L. Bonnet, D.A. Liotard, J.-C. Rayez

Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire, UMR 5803, Université Bordeaux 1 and CNRS, 33405 Talence Cedex, France

Received 13 October 2004; accepted for publication 20 February 2005

Available online 17 March 2005

Abstract

A theoretical study of the dynamics of H₂ desorbing from a Pt(1 1 1) surface is reported. This study makes use of the ab initio potential energy surface (PES) of Olsen et al. [J. Chem. Phys. 116 (2002) 3841]. The topological study of the PES by the CHAIN method reveals unambiguously that the transition state (TS) is located at the top of a unique late barrier corresponding to a top site. The adsorbed H atoms are supposed to be in thermal equilibrium with the surface. In addition to that, classical trajectories show that recrossing of the TS is negligible. Accordingly, the nascent molecule H₂ is supposed to be still thermalized at the TS and batches of trajectories are run from the TS onto the products with their initial conditions canonically distributed. From the TS on, the total energy can be partitioned into three quantities: the vibrational energy, the rotational energy and the remaining energy, purely translational in the products only. It is found that on the average, the previous energy partitioning does not vary between TS and products. This finding is justified by the late barrier and the lightness of H₂. Last but not least, it is shown that transition state theory leads to a straightforward, but nevertheless accurate description of final state distributions.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Associative desorptions; State distributions; Classical trajectories; Transition state theory

1. Introduction

Recombinative desorption and dissociative adsorption are two fundamental processes in gas–surface chemistry. This is why their dynamics has been widely studied both experimentally and

theoretically during the last 50 years [1]. Since the pioneering work of van Willigen in 1968 [2], some of these works concern the recombinative desorption of hydrogen from metal surfaces. In the last 10 years, for instance, a lot of publications have been devoted to the dynamics of desorption of H₂ and D₂ from Cu(1 1 0) and Cu(1 1 1); the H₂/Cu system is in fact considered as an important model system for the understanding of activated gas–surface reactions. Without mentioning all these works, let us quote two recent reviews on

* Corresponding author. Tel.: +33 5 4000 6309; fax: +33 5 4000 6645.

E-mail addresses: a.perrier@ipcm.u-bordeaux1.fr (A. Perrier), l.bonnet@ipcm.u-bordeaux1.fr (L. Bonnet).

this (and related) topic, respectively written by Hodgson [3] and Michelsen et al. [4].

In the present paper, we report a theoretical study of the dynamics of H_2 desorbing from a $\text{Pt}(111)$ surface. Accurate quantum chemical calculations show that this desorption involves a late barrier along the reaction path [5,6]. The adsorbed H atoms are supposed to be in thermal equilibrium with the surface. In addition to that, classical trajectories show that recrossing of the transition state (TS), roughly localized at the barrier top, is negligible. Therefore, H_2 should be still thermalized at the TS. Classical trajectories (CT) are then carried out from the barrier top onto the products with their initial conditions canonically distributed. In order to account for the final vibrational quantization of H_2 , we apply the gaussian weighting procedure recently introduced in gas-phase reaction dynamics [7–14]. From the transition state (TS) on, the total energy is partitioned into three quantities: the vibrational energy, the rotational energy and the remaining energy, purely translational in the products only. CT calculations show that this energy partitioning is unaltered beyond the barrier top. Such a finding is justified by the late nature of the barrier and the lightness of H_2 . It is then shown that in such a case, transition state theory (TST) [15] can be used for a straightforward description of final state distributions.

The paper is organized as follows. In Section 2, we present the coordinate system, the classical function of Hamilton as well as the ab initio potential energy surface (PES) used in the work. CT calculations are presented in Section 3. TST expressions of state distributions are derived in Section 4. Comparison between CT and TST results is performed in Section 5. We conclude in Section 6.

2. The $\text{H}_2/\text{Pt}(111)$ system

The dynamical state of H_2 is defined by the following set of canonical coordinates $(X, P_X, Y, P_Y, Z, P_Z, r, p_r, \theta, p_\theta, \phi, p_\phi)$. X and Y are the coordinates of the center of mass G of the molecule in a plane parallel to the surface, Z is the distance between G and the surface, r is the distance between the two atoms, θ is the angle between the molecule

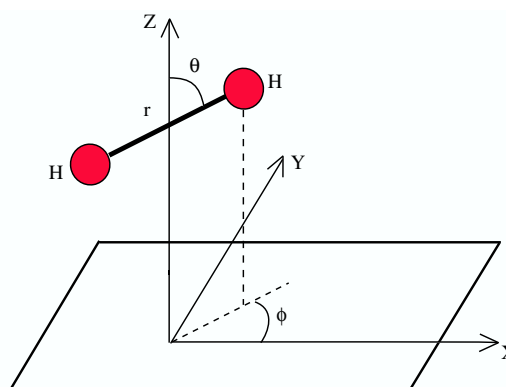


Fig. 1. Coordinate system for the $\text{H}_2 + \text{Pt}(111)$ system.

and the surface normal, and ϕ is the azimuthal angle (see Fig. 1). $P_X, P_Y, P_Z, p_r, p_\theta$ and p_ϕ are the conjugate momenta of X, Y, Z, r, θ and ϕ , respectively. In the framework of this coordinate system, the corresponding Hamiltonian is given by

$$H = \frac{P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2}{2M} + \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{J^2}{2I} + V \quad (2.1)$$

with

$$J^2 = p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2\theta} \quad (2.2)$$

and

$$I = \mu r^2. \quad (2.3)$$

M and μ are respectively the mass and the reduced mass of H_2 . J is the rotational angular momentum of H_2 and I is its moment of inertia. The potential energy V is zero for Z tending to infinity and for $r = r_e$, where r_e is the equilibrium bond distance of the free H_2 .

Surface degrees of freedom are not included in this study. As previously stated, classical trajectories are carried out from the barrier top onto the products. At the barrier top, the nascent molecule is already far from the surface so that the couplings between the H_2 degrees of freedom and the surface modes are extremely weak. In addition to that, the very light H_2 molecule recoils from the surface with a large velocity as compared with the average velocity of the much heavier Pt atoms. For

both reasons, we believe that not including the surface degrees of freedom in the present study is a very good approximation.

The potential energy V used in this work [5] was obtained from the corrugation-reducing procedure [16]. In order to characterize the topology of the corresponding PES, the potential calculation was implemented in the AMPAC 7.25 package [17]. The possible reaction paths between the adsorbed phase (two H atoms adsorbed on the surface) and the gas phase were then determined using the CHAIN method [18,19]. Briefly, this method consists in (a) defining a reactant and a product configuration, (b) generating a series of geometries forming a smooth continuous path between the two previous configurations, and (c) relaxing the geometries in directions perpendicular to the chain path. For activated processes, this procedure, detailed in Refs. [18,19] (see also Ref. [20]), leads to the saddle point corresponding to the highest energy along the relaxed path (other saddle points may exist along the relaxed path but their energy is lower).

Product configurations were defined by $Z = 6 \text{ \AA}$, $r = r_e$ and a random selection of X , Y , θ and ϕ . For the set of adsorbed configurations, r was kept at 2.77 \AA , the maximum value available for the PES of Olsen et al. [5]. X , Y , Z , θ and ϕ were then randomly assigned within the restriction $Z < 3 \text{ \AA}$.

We ran a batch of 500 CHAIN calculations which led to the same saddle point. We therefore concluded that each trajectory corresponding to H_2 desorbing from a Pt(111) surface should go through the barrier corresponding to this saddle point.

This point is defined by $X^\ddagger = 0$, $Y^\ddagger = 0$, $Z^\ddagger = 2.24 \text{ \AA}$, $r^\ddagger = 0.78 \text{ \AA}$, $\theta^\ddagger = \frac{\pi}{2}$ and $\phi^\ddagger = \frac{\pi}{6}$. The center of mass of H_2 is therefore located over a top site (see Fig. 2). The energy difference between this saddle point and the H_2 molecule in the gas phase at its equilibrium geometry is $V^\ddagger = 57 \text{ meV}$. This value is in good agreement with the barrier threshold of the dissociative adsorption of H_2 on Pt(111) found by Crespos et al. [6].

As can be seen in Fig. 3, the desorption barrier defined by this saddle point is located in the exit

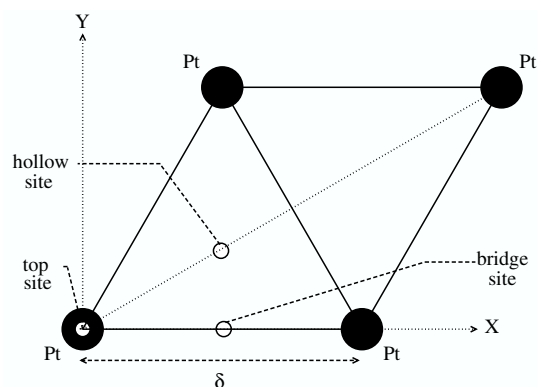


Fig. 2. High symmetry sites (top, bridge, hollow) on the Pt(111) surface. These sites are represented by open circles. δ corresponds to the smallest distance between two Pt atoms ($\delta = 2.77 \text{ \AA}$).

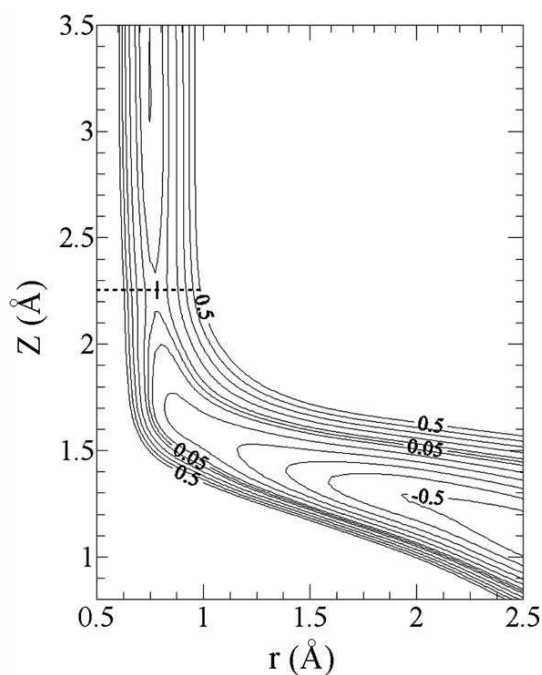


Fig. 3. Contour plot representation in the (r, Z) plane of the PES used in the calculation. The center of mass of the molecule is located over a top site with $\theta = \frac{\pi}{2}$ and $\phi = \frac{\pi}{6}$. The energy level spacing is 0.1 eV and the level 0.05 eV has been added. The dashed line in the figure represents the planar transition state defined by $Z = Z^\ddagger = 2.24 \text{ \AA}$.

channel. The desorption of H₂ from Pt(111) is thus characterized by a late barrier.

By calculating the eigenvectors of the hessian matrix at the saddle point, we obtained the direction of the reaction coordinate in the neighbourhood of this point. We found that an excellent approximation of the reaction coordinate is the Z coordinate. For the sake of convenience, we shall then define the dividing surface, i.e. the TS, by the simple equation $Z = Z^\ddagger = 2.24 \text{ \AA}$ (see Fig. 3). In other words, the TS is supposed to be planar in our coordinate system.

3. Classical trajectory calculations

3.1. Methodology

Stricto sensus, our definition of the TS is only valid in the neighbourhood of the saddle point. As a consequence, some trajectories may cross the planar TS in the direction of the products and recross it back to the reagents without reaching the real TS. An analogous remark holds for non reactive trajectories coming from the products. In addition to that, it cannot be excluded that some trajectories may recross the real (and/or the planar) TS. However, we have checked that the percentage of trajectories of this kind is negligible.

While adsorbed on the Pt(111) surface, the two hydrogen atoms are supposed to be in thermal equilibrium, at temperature T_s , with the metal surface. At the TS, the nascent molecule can still be considered as being in thermal equilibrium with the metal surface since recrossing of the TS is negligible (this is a necessary condition—see, for instance, Ref. [21] and references therein). In the completely classical picture, the distribution of its phase space states is canonical and the desorption flux through the TS is given by [21]:

$$F^\ddagger(T_s) = \int d\mathbf{q} d\mathbf{p} dP_Z \frac{P_Z}{M} \times \exp[-\beta H(\mathbf{q}, Z^\ddagger, \mathbf{p}, P_Z)] \Theta(P_Z) \quad (3.1)$$

with $\mathbf{q} = (X, Y, r, \theta, \phi)$, $\mathbf{p} = (P_X, P_Y, p_r, p_\theta, p_\phi)$ and H defined in Eq. (2.1). $\beta = 1/(k_B T_s)$ where k_B is the

Boltzmann constant. Θ is the Heaviside function. The initial conditions of the i th trajectory are therefore \mathbf{q}_i , Z_i^\ddagger , \mathbf{p}_i and P_{Zi} (with $P_{Zi} \geq 0$) and its statistical weight is

$$W_i^\ddagger \propto P_{Zi} \exp[-\beta H(\mathbf{q}_i, Z_i^\ddagger, \mathbf{p}_i, P_{Zi})]. \quad (3.2)$$

The total energy E of each trajectory ($E = H$) is allowed to vary between the value of the potential barrier V^\ddagger and $10k_B T_s$, a value above which the weighting factor is negligible.

We shall not work, however, in the framework of the fully classical picture. Rather, we shall assume that the final vibration motion of H₂ is quantized. A convenient way to deal with this quantization is to run gaussian weighted trajectories [7–14] according to the following procedure. The Hamiltonian function can be written as (Eq. (2.1)):

$$H = H_V + H_R + H_T \quad (3.3)$$

with

$$H_V = \frac{p_r^2}{2\mu} + V, \quad (3.4)$$

$$H_R = \frac{J^2}{2I} \quad (3.5)$$

and

$$H_T = \frac{P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2}{2M}. \quad (3.6)$$

H_V , H_R and H_T are the vibrational, rotational and translational Hamiltonians in the separated products. The vibration action x of the final H₂ is thus defined by

$$x = \frac{H_V}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \quad (3.7)$$

with ω the vibrational frequency of H₂.

The i th trajectory is then weighted by the following factor:

$$\delta_i = \sum_{v_i} \delta_{v_i}, \quad (3.8)$$

where v_i is the vibrational quantum number ($v_i = 0, 1 \dots$) and

$$\delta_{v_i} = \exp \left[\frac{(v_i - x_i)^2}{\epsilon^2} \right] \quad (3.9)$$

is a gaussian function (x_i is the vibration action of the i th trajectory).

When the vibrational action is close to an integer value, the weighting factor is large. On the opposite, a vibrational action far from an integer value leads to a weighting factor close to zero.

The full-width-half-maximum ϵ of the gaussian functions was chosen small enough to quantize the vibration but sufficiently large to get a satisfying statistics. ϵ was kept at 0.1.

The overall weighting factor W_i^f of the i th trajectory in the products is therefore:

$$W_i^f = \delta_i W_i^\ddagger. \quad (3.10)$$

Gaussian weighting in CT calculations has been recently applied to several gas-phase chemical reactions and good agreement has been found with quantum scattering calculations when tunneling is negligible [9–14]. This procedure has been recently justified in the framework of classical S -matrix [8], i.e. the semiclassical theory of molecular collisions proposed by Miller and Marcus in the early seventies (see Refs. [5–7] in Ref. [8]).

In the following, we shall also consider the following partition of the total energy:

$$H = H_V^\ddagger + H_R + H_{\text{NRV}}^\ddagger \quad (3.11)$$

with

$$H_V^\ddagger = \frac{p_r^2}{2\mu} + V_r^\ddagger(r), \quad (3.12)$$

$$V_r^\ddagger(r) = \frac{1}{2}k_r(r - r^\ddagger)^2, \quad (3.13)$$

k_r being the stretching force constant at the saddle point and

$$H_{\text{NRV}}^\ddagger = H - H_V^\ddagger - H_R \\ = \frac{P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2}{2M} + V - V_r^\ddagger(r). \quad (3.14)$$

H_V^\ddagger is the vibrational Hamiltonian, H_R is given by Eq. (3.5) and H_{NRV}^\ddagger is the remaining non rovibrational part of the total Hamiltonian. The vibration action at the TS is given by

$$x^\ddagger = \frac{H_V^\ddagger}{\hbar\omega^\ddagger} - \frac{1}{2}, \quad (3.15)$$

ω^\ddagger being the vibrational frequency at the saddle point.

3.2. Dynamical results

The surface temperature T_s was kept at 850 K. The CT calculations involved 2×10^5 reactive trajectories. The final distributions of the rotational, translational and vibrational energies as well as the distribution of the total energy (Eqs. (3.3)–(3.6)) are represented in Fig. 4. Because of the gaussian-weighting procedure, the final vibrational energy distribution is a gaussian function centered at the H_2 zero point energy (0.27 eV). The mean value of the vibrational action is -0.01 at the TS and -0.03 in the products, a value very close to zero. The vibration motion of H_2 is thus adiabatic beyond the TS. Moreover, the level spacing does not vary significantly in this region. The vibrational energy is thus roughly a constant of motion in the exit-channel.

In Fig. 5, the value E_T of the translational energy H_T in the final products (Eq. (3.6)) is plotted against the value E_{NRV}^\ddagger of the non rovibrational energy H_{NRV}^\ddagger at the TS (Eq. (3.14)). We note that on the average:

$$E_T = E_{\text{NRV}}^\ddagger. \quad (3.16)$$

Therefore, the potential term $V - V_r^\ddagger(r)$ of the non rovibrational hamiltonian (see Eq. (3.14)) is

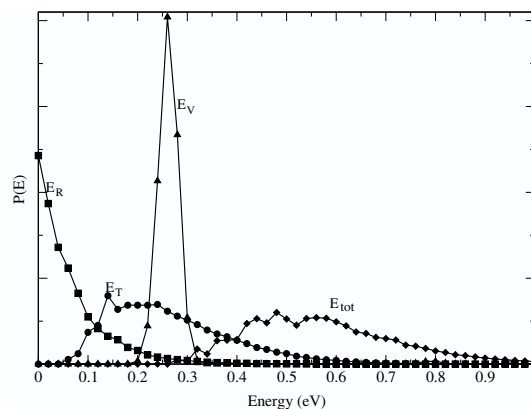


Fig. 4. Final energy distributions of the desorbed H_2 ; squares: rotational energy distribution; circles: translational one; triangles: vibrational one; diamonds: total energy distribution.

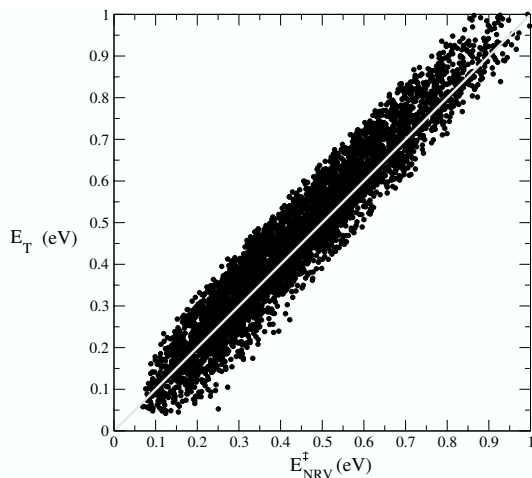


Fig. 5. Translational energy in the product region E_T plotted as a function of the energy $E_{\text{NRV}}^{\ddagger}$ (dots). The grey solid line corresponds to $E_T = E_{\text{NRV}}^{\ddagger}$.

released into translational energy in the products (see Eq. (3.6)). From now on, we will not differentiate $E_{\text{NRV}}^{\ddagger}$ and E_T which will be both denoted by E_T . The final translational energy distribution $P(E_T)$ is then the same as the TS one:

$$P(E_T) = P^{\ddagger}(E_T). \quad (3.17)$$

The mean value of the final rotational energy, depicted in Fig. 4, is 71 meV, i.e. nearly kT_s (74 meV at $T_s = 850$ K). The value of the angular momentum J in the products is given in Fig. 6 as a function of the angular momentum J^{\ddagger} at the TS. We can see that on the average the rotation motion is unaltered beyond the TS:

$$J = J^{\ddagger}. \quad (3.18)$$

The final rotational state distribution $P(J)$ is thus the same as the TS one:

$$P(J) = P^{\ddagger}(J). \quad (3.19)$$

The fact that the energy partitioning is conserved on the way from the TS to the products can be explained as follows: the desorption barrier being late, the torque on H_2 for θ values different from $\frac{\pi}{2}$ is rather weak. In addition to that, H_2 is very light. Accordingly, the time spent by the molecule in the interaction region is expected to be very

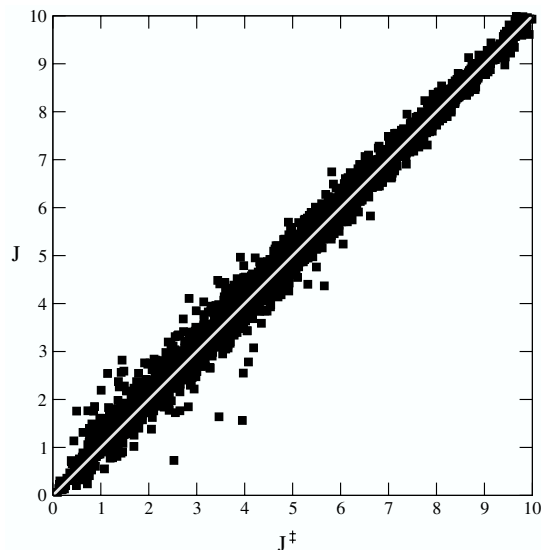


Fig. 6. Angular momentum J in the products plotted as a function of the angular momentum J^{\ddagger} at the transition state (squares). The grey solid line corresponds to $J = J^{\ddagger}$.

short. In other words, there is no time for the energy transfer between rotation and translation motions to be efficient. In the next section, we shall use this finding to show that TST leads to a straightforward description of final state distributions of the desorbed H_2 molecule.

4. Transition state theory description of state distributions

4.1. Assumptions

(1) We have assumed that the adsorbed H atoms are in thermal equilibrium with the surface. Moreover, we have seen that recrossing of the TS is negligible. These two statements, which are actually the basic assumptions of TST, make canonical the distribution of the phase space states of H_2 at the TS (see Ref. [21] and references therein).

(2) As the desorption barrier is late, we assume that from the TS onto the products, the interaction potential does not depend on the X , Y and ϕ coordinates. We thus neglect the surface corrugation.

Moreover, at the TS, we have found that a reasonable approximation of the potential energy is given by

$$V = V^\ddagger + V_r^\ddagger(r) + V_\theta^\ddagger(\theta) \quad (4.1)$$

with $V_r^\ddagger(r)$ given by Eq. (3.13) and

$$V_\theta^\ddagger(\theta) = \alpha \cos^2 \theta. \quad (4.2)$$

V^\ddagger is the barrier threshold previously introduced and $V_\theta^\ddagger(\theta)$ is the term associated with the bending motion of H_2 at the TS. The bending motion is thus supposed to be limited to a plane orthogonal to the surface. k_r and α , the stretching and bending force constants at the TS, are respectively equal to 31.5 eV \AA^{-2} and 0.162 eV . Eq. (4.2) respects the π periodicity and reaches a minimum when $\theta = \theta^\ddagger = \frac{\pi}{2}$. Within this definition of the interaction potential at the TS, the Hamiltonian H_{NRV}^\ddagger (Eq. (3.14)) can be written as

$$H_{\text{NRV}}^\ddagger = \frac{P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2}{2M} + V_T, \quad (4.3)$$

where

$$V_T = V - V_r^\ddagger(r) = V^\ddagger + V_\theta^\ddagger(\theta). \quad (4.4)$$

(3) At the TS, all the orientations of the H_2 molecule are possible. Nevertheless, within the canonical distribution framework, configurations corresponding to a molecule parallel to the surface are more likely. We thus assume that the angle θ is fluctuating around the value $\theta^\ddagger = \frac{\pi}{2}$. We shall thus replace in Eq. (2.2), the expression $\sin^2 \theta$ by its average value $\langle \sin^2 \theta \rangle$ which is a constant slightly smaller than 1. At the TS, we have thus:

$$J^2 \simeq p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\langle \sin^2 \theta \rangle}. \quad (4.5)$$

4.2. Translational energy distribution

According to TST (Ref. [15] and references therein, Ref. [22]), the distribution of the non rovibrational energy E_T at the TS is defined by

$$P^\ddagger(E_T) = \frac{F^\ddagger(E_T, T_s)}{F^\ddagger(T_s)}, \quad (4.6)$$

where $F^\ddagger(T_s)$ is the canonical flux of trajectories through the TS. Unlike Eq. (3.1), $F^\ddagger(T_s)$ is only due here to trajectories for which the vibrational action of H_2 has an integer value from the TS on. $F^\ddagger(E_T, T_s)$ is the contribution of $F^\ddagger(T_s)$ due to trajectories crossing the TS with a non rovibrational energy E_T . We recall that the non rovibrational energy at the TS becomes the translational energy in the products. Accordingly, the above density is also the final translational energy distribution $P(E_T)$ (see Eq. (3.17)).

$P(E_T)$ is thus directly proportional to $F^\ddagger(E_T, T_s)$ given by

$$F^\ddagger(E_T, T_s) = \sum_{v=0}^{\infty} F^\ddagger(E_T, v, T_s) \quad (4.7)$$

with

$$F^\ddagger(E_T, v, T_s) = \int d\Gamma \exp(-\beta H) \times \frac{P_Z}{M} \Theta(P_Z) \delta_1 \delta_2 \delta_3, \quad (4.8)$$

$$d\Gamma = dX dP_X dY dP_Y dZ dP_Z dr dp_r d\theta dp_\theta d\phi dp_\phi, \quad (4.9)$$

$$\delta_1 = \delta(Z - Z^\ddagger), \quad (4.10)$$

$$\delta_2 = \delta\left(v + \frac{1}{2} - \frac{H_V^\ddagger}{\hbar\omega}\right) \quad (4.11)$$

and

$$\delta_3 = \delta(E_T - H_{\text{NRV}}^\ddagger). \quad (4.12)$$

β is equal to $(kT_s)^{-1}$ and H is defined by Eq. (2.1). δ_1 implies the flux calculation through the TS, δ_2 limits the integration to the states corresponding to the value v of the vibrational action, and δ_3 limits the integration to the states corresponding to the value E_T of the non rovibrational energy.

It is shown in the appendix that:

$$F^\ddagger(E_T, v, T_s) \propto \exp[-\beta(E_T + \hbar\omega v)] \times \int_0^\pi d\theta f(\theta, E_T) \Theta[f(\theta, E_T)] \quad (4.13)$$

196

A. Perrier et al. / Surface Science 581 (2005) 189–198

with

$$f(\theta, E_T) = E_T - V^\ddagger - \alpha \cos^2 \theta. \quad (4.14)$$

We finally arrive at:

$$P(E_T) \propto \exp(-\beta E_T) \times \int_0^\pi d\theta f(\theta, E_T) \Theta[f(\theta, E_T)], \quad (4.15)$$

which can be trivially evaluated numerically.

4.3. Rotational state distribution

The distribution of the angular momentum J at the TS is defined by

$$P(J) = \frac{F^\ddagger(J, T_s)}{F^\ddagger(T_s)}, \quad (4.16)$$

where $F^\ddagger(J, T_s)$ is the canonical flux of trajectories crossing the TS with a given angular momentum J . $P(J)$ is thus directly proportional to $F^\ddagger(J, T_s)$, given by the following expression:

$$F^\ddagger(J, T_s) = \sum_{v=0}^{\infty} F^\ddagger(J, v, T_s) \quad (4.17)$$

with

$$F^\ddagger(J, v, T_s) = \int d\Gamma \exp(-\beta H) \times \frac{P_Z}{M} \Theta(P_Z) \delta_1 \delta_2 \delta_4 \quad (4.18)$$

and

$$\delta_4 = \delta \left[J - (2IH_R^\ddagger)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (4.19)$$

(d Γ , δ_1 and δ_2 are defined as previously).

Proceeding as in the appendix, it is found that:

$$F^\ddagger(J, v, T_s) \propto J \exp \left[-\beta \left(\frac{J^2}{2I} + \hbar \omega v \right) \right]. \quad (4.20)$$

We finally arrive at:

$$F^\ddagger(J, T_s) \propto J \exp \left[-\frac{\beta J^2}{2I} \right]. \quad (4.21)$$

The normalised expression of the rotational state distribution is thus given by:

$$P(J) = \frac{\beta}{I} J \exp \left[-\frac{\beta J^2}{2I} \right]. \quad (4.22)$$

5. Comparison between CT and TST calculations

The translational energy and rotational state distributions found from CT and TST calculations are represented in Figs. 7 and 8 for a temperature T_s of 850 K. The agreement between both approaches is very satisfying, as expected from the

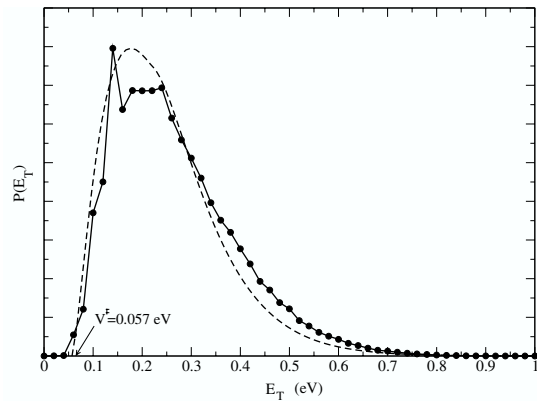


Fig. 7. Translational energy distribution obtained by CT calculations in the product region (filled circles connected by segments). The TST translational energy distribution is represented by a dashed line.

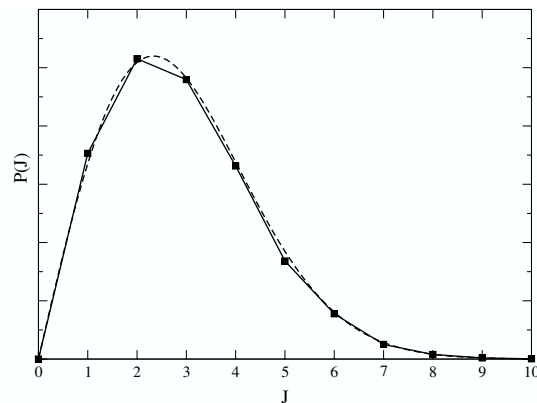


Fig. 8. Rotational state distribution obtained by CT calculations in the products region (filled squares; the solid line is a guide for the eyes). The dashed line represents the TST rotational state distribution.

invariance of the energy partitioning in the exit-channel discussed in Section 3.2.

6. Conclusion

A theoretical study of the dynamics of H₂ desorbing from a Pt(111) surface has been reported. The main conclusions of the study are as follows:

(1) For the ab initio PES of Olsen et al. [5], the CHAIN method of Liotard and coworkers [18,19] shows unambiguously that the TS is located at the top of a unique barrier along the reaction path. Moreover, the barrier is late so that the TS is well defined by the value $Z^\ddagger = 2.24 \text{ \AA}$ between the Pt(111) surface and the center of mass of H₂.

(2) The adsorbed H atoms are supposed to be in thermal equilibrium with the surface. Since recrossing of the TS is found to be negligible, the nascent H₂ molecule is expected to be still thermalized at the TS. Batches of trajectories have thus been run from the TS onto the products with their initial conditions canonically distributed. The gaussian weighting procedure recently introduced in gas-phase reaction dynamics has been applied in order to account for the final vibrational quantization of H₂ [7–14].

From the TS on, the total energy is partitioned into three quantities: the vibrational energy, the rotational energy and the non rovibrational energy, purely translational in the products only. We have found that on the average, this energy partitioning does not vary between TS and products. The reasons are as follows: (a) the barrier is late; the vibration motion is adiabatic and the angular torque that H₂ experiences when going down to the barrier is rather small. (b) H₂ is a very light molecule which does not spend enough time on the product side of the barrier for its rotation motion to be altered by the small torque. So is the non rovibrational energy which becomes purely translational in the final products.

(3) For such a system, TST can be used for a straightforward and accurate description of final state distributions.

Acknowledgement

The authors are grateful to Professor R. Olsen for providing us with the PES used in this work and to Professor A. Salin for helpful discussion.

Appendix

Integrating Eq. (4.8) with respect to the Z variable results in

$$F^\ddagger(E_T, v, T_s) = \int d\Gamma' \exp(-\beta H) \times \frac{P_Z}{M} \Theta(P_Z) \delta_2 \delta_3 \quad (\text{A.1})$$

with

$$d\Gamma' = dX dP_X dY dP_Y dP_Z dr dp_r d\theta dp_\theta d\phi dp_\phi. \quad (\text{A.2})$$

H is given in Eq. (3.11) and δ_2 and δ_3 are defined in Section 4.2.

From Eqs. (3.12)–(3.14), (4.2)–(4.4), we can notice that the X , Y and ϕ variables do not appear in H . We can thus trivially integrate with respect to these variables, then arriving at

$$F^\ddagger(E_T, v, T_s) \propto \int dP_X dP_Y dP_Z dr dp_r d\theta dp_\theta dp_\phi \times \exp(-\beta H) \frac{P_Z}{M} \Theta(P_Z) \delta_2 \delta_3. \quad (\text{A.3})$$

From Eqs. (3.11), (3.5) and (4.5), we can integrate with respect to p_θ and p_ϕ , leading to

$$F^\ddagger(E_T, v, T_s) \propto \int dP_X dP_Y dP_Z dr dp_r d\theta \times \exp[-\beta(H_{\text{NRV}}^\ddagger + H_{\text{V}}^\ddagger)] \frac{P_Z}{M} \Theta(P_Z) \delta_2 \delta_3. \quad (\text{A.4})$$

Setting

$$\rho \cos \psi = \sqrt{\frac{P_r^2}{\mu \hbar \omega}} \quad (\text{A.5a})$$

and

$$\rho \sin \psi = \sqrt{\frac{k_r (r - r^\ddagger)^2}{\hbar \omega}}, \quad (\text{A.5b})$$

Eq. (A.4) becomes:

$$F^\ddagger(E_T, v, T_s) \propto \int dP_X dP_Y dP_Z \rho d\rho d\psi d\theta \\ \times \exp[-\beta(H_{\text{NRV}}^\ddagger + H_V^\ddagger)] \frac{P_Z}{M} \Theta(P_Z) \delta_2 \delta_3 \quad (\text{A.6})$$

with

$$H_V^\ddagger = \frac{\hbar\omega}{2} \rho^2. \quad (\text{A.7})$$

After integration with respect to ρ and ψ , we have:

$$F^\ddagger(E_T, v, T_s) \propto \int dP_X dP_Y dP_Z d\theta \\ \times \exp[-\beta(H_{\text{NRV}}^\ddagger + \hbar\omega v)] \frac{P_Z}{M} \Theta(P_Z) \delta_3. \quad (\text{A.8})$$

Since

$$dP_Z \left(\frac{P_Z}{M} \right) = d \left(\frac{P_Z^2}{2M} \right) = dx \quad (\text{A.9})$$

and

$$H_{\text{NRV}}^\ddagger = \frac{P_X^2 + P_Y^2}{2M} + V_T + x, \quad (\text{A.10})$$

integration with respect to x leads to

$$F^\ddagger(E_T, v, T_s) \propto \exp[-\beta(E_T + \hbar\omega v)] \int dP_X dP_Y d\theta \\ \times \Theta \left[E_T - \left(\frac{P_X^2 + P_Y^2}{2M} + V_T \right) \right] \quad (\text{A.11})$$

with V_T defined in Eq. (4.4).

The final integration with respect to P_X and P_Y leads to Eqs. (4.13) and (4.14).

References

- [1] G. Comsa, R. David, Surf. Sci. Rep. 5 (1985) 145.
- [2] W.V. Willigen, Phys. Lett. A 28 (1968) 80.
- [3] A. Hodgson, Prog. Surf. Sci. 63 (2000) 1.
- [4] H.A. Michelsen, C.T. Rettner, D.J. Auerbach, Surface Reactions Springer series in surface sciences, vol. 34, Springer-Verlag, Berlin, 1994, p. 185.
- [5] R.A. Olsen, H.F. Busnengo, A. Salin, M.F. Somers, G.J. Kroes, E.J. Baerends, J. Chem. Phys. 116 (2002) 3841.
- [6] C. Crespos, M.A. Collins, E. Pijper, G.J. Kroes, J. Chem. Phys. 120 (2004) 2392.
- [7] L. Bonnet, J.C. Rayez, Chem. Phys. Lett. 277 (1997) 183.
- [8] L. Bonnet, J.C. Rayez, Chem. Phys. Lett. 397 (2004) 106.
- [9] L. Banares, F.J. Aoiz, P. Honvault, B. Bussery-Honvault, J.M. Launay, J. Chem. Phys. 118 (2003) 565.
- [10] L. Banares, F.J. Aoiz, S.A. Vasquez, T.S. Ho, H. Rabitz, Chem. Phys. Lett. 374 (2003) 243.
- [11] A.E. Pomerantz, F. Ausfelder, R.N. Zare, S.C. Althorpe, F.J. Aoiz, L. Banares, J.F. Castillo, J. Chem. Phys. 120 (2004) 3244.
- [12] L. Banares, F.J. Aoiz, P. Honvault, J.M. Launay, J. Phys. Chem. A 108 (2004) 1616.
- [13] N. Balucani, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 6 (2004) 4957.
- [14] T. Xie, J. Bowman, J.W. Duff, M. Braunstein, B. Ramachandran, J. Chem. Phys. 122 (2005) 14301.
- [15] D.G. Truhlar, B.C. Garrett, S.J. Klippenstein, J. Phys. Chem. 100 (1996) 12771.
- [16] H.F. Busnengo, A. Salin, W. Dong, J. Chem. Phys. 112 (2000) 7641.
- [17] AMPAC 7.0 ©, Semichem, Inc. P.O. Box 1649, Shawnee, KS 66222, 1992–2003.
- [18] D.A. Liotard, J.P. Penot, Numerical Methods in the Study of Critical Phenomena, Springer-Verlag, Berlin, 1981, p. 213.
- [19] D.A. Liotard, Int. J. Quant. Chem. 44 (1992) 723.
- [20] AMPAC 8 User Manual, AMPAC 8.0 ©, Semichem, Inc. P.O. Box 1649, Shawnee, KS 66222, 1992–2004.
- [21] J.B. Anderson, Adv. Chem. Phys. 91 (1995) 381.
- [22] P. Larregaray, L. Bonnet, J.C. Rayez, J. Chem. Phys. 114 (2001) 3349.

Chapitre 2

Processus à barrière avancée : système $\text{H}_2/\text{Cu}(111)$

Sommaire

2.1 Etude de dynamique classique	49
2.1.1 Présentation de l'étude	49
2.1.2 Publication	57
2.2 Approche Statistico-Dynamique : distribution	
d'états rotationnels dans les produits	89
2.2.1 Présentation de l'étude	89
2.2.2 Publication	97

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la détermination de la distribution d'états de H_2 et D_2 désorbant d'une surface de $\text{Cu}(111)$. Pour ce système, nous avons tout d'abord réalisé une étude de dynamique basée sur la méthode des trajectoires classiques. Par la suite, nous avons cherché à prédire la distribution d'états rotationnels des molécules désorbées à l'aide d'une méthode dérivée de la TET, l'Approche Statistico-Dynamique (SDA).

2.1 Etude de dynamique classique

2.1.1 Présentation de l'étude

Nous avons effectué des simulations de dynamique classique selon la procédure présentée dans le chapitre précédent. Pour le système $\text{H}_2/\text{Cu}(111)$, seules existent des surfaces d'énergie potentielle (SEP) de type « LEPS ». Une première SEP utilisant cette méthode d'ajustement a été proposée par Dai et Zhang [1]. Les paramètres de cette fonction LEPS ont été ajustés pour reproduire les caractéristiques de la barrière de potentiel trouvées par les calculs de structure électronique réalisés par Hammer et collaborateurs [2], à savoir :

- sa hauteur : les calculs de structure électronique, qui utilisent la DFT, ont montré que la différence d'énergie entre le sommet de la barrière et la molécule H_2 libre dans sa position d'équilibre était de 0.73 eV.

- sa position : au niveau du point selle, le centre de masse de la molécule se trouve au-dessus d'un site « bridge ». Par ailleurs, les coordonnées de la barrière sont définies par $Z = 1.21 \text{ \AA}$ et $r = 1.10 \text{ \AA}$.

Néanmoins, les calculs de structure électronique sur lesquels repose la SEP de Dai et Zhang présentent des défauts de convergence. En effet, Hammer et collaborateurs ont eux-mêmes montré [2] qu'en augmentant le nombre d'atomes de Cu et de points \mathbf{k} de la zone de Brillouin considérés dans les calculs, la valeur de la barrière de potentiel diminue de 0.73 à environ 0.5 eV. La SEP proposée par Dai et Zhang surestime donc la hauteur de la barrière de potentiel d'au moins 0.2 eV.

Une autre SEP a été proposée par Persson et collaborateurs [3] afin d'étudier la réaction de type Eley-Rideal entre un atome d'hydrogène provenant de la phase gazeuse et un atome d'hydrogène adsorbé sur la surface de Cu. Cette SEP repose également sur des calculs de structure électronique utilisant la DFT réalisés par Persson *et al.* Dans leur publication, Persson et collaborateurs ont montré que la barrière d'activation pour la réaction d'adsorption dissociative était de 0.54 eV, les coordonnées de la barrière étant données par $Z = 1.2 \text{ \AA}$ et $r = 1.0 \text{ \AA}$. Néanmoins, des calculs réalisés avec le programme fourni par Mats Persson ont montré qu'une erreur avait été commise dans le code donnant la valeur du potentiel. La valeur réelle de la barrière de potentiel est 0.70 eV et non pas 0.54 eV.

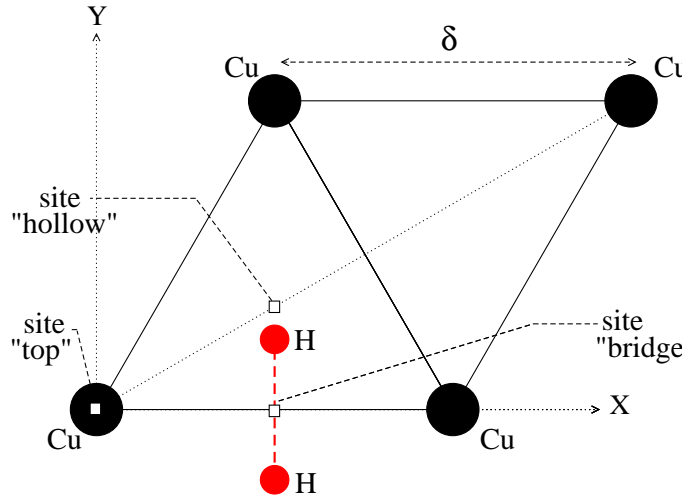


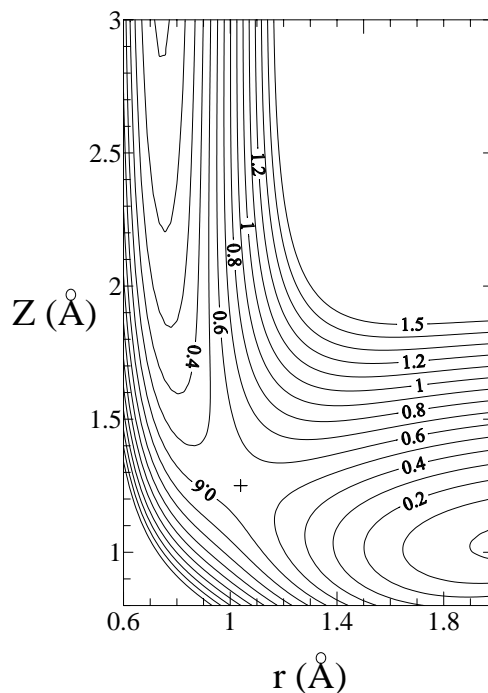
FIG. 2.1: $H_2/Cu(111)$: définition des différents sites de surface et projection dans le plan (X, Y) de la position des atomes d'hydrogène au point selle.

Par conséquent, ces deux SEP présentent les mêmes caractéristiques quant à la hauteur de la barrière de réaction. Nous avons choisi d'utiliser la SEP de Dai et Zhang qui a été construite pour décrire la réaction d'adsorption dissociative, réaction inverse de la désorption dissociative, et qui est donc plus adaptée à notre problème. Nous avons alors modifié les paramètres de la fonction LEPS afin d'abaisser la barrière de réaction sans modifier sa position. Nous avons trouvé que le meilleur compromis possible consistait à abaisser les énergies de dissociation des fonctions de Morse décrivant les interactions atome/surface.

Afin d'étudier la topologie de cette surface « modifiée », nous avons incorporé le calcul du potentiel dans le logiciel AMPAC 7.25 [4] et nous avons déterminé les chemins de désorption possibles en utilisant la méthode « *CHAIN* ». Cette méthode nous a montré que, dans une maille élémentaire, il n'existait qu'un seul point selle le long du chemin réactionnel considéré. Les coordonnées de ce point sont définies par $X^\ddagger = 1.28 \text{ \AA} = \delta/2$, où δ est le paramètre de maille de la surface de $Cu(111)$, $Y^\ddagger = 0$, $Z^\ddagger = 1.26 \text{ \AA}$, $r^\ddagger = 1.03 \text{ \AA}$, $\theta^\ddagger = \frac{\pi}{2}$ et $\phi^\ddagger = \frac{\pi}{2}$ (voir figure 2.1). Par rapport à la surface LEPS originale, les valeurs de X^\ddagger , Y^\ddagger , θ^\ddagger et ϕ^\ddagger sont inchangées. Nous observons une légère

modification de Z^\ddagger , 1.26 Å contre 1.21 Å pour la SEP originale de Dai et Zhang, et de r^\ddagger , 1.03 Å contre 1.10 Å avant modification. La topologie de la SEP est donc quasi inchangée, comme le montre par ailleurs la coupe bidimensionnelle dans l'espace (r, Z) de la SEP modifiée (figure 2.2 à comparer avec la figure 3 de l'introduction). La barrière d'activation est localisée dans la vallée des réactifs et la réaction de désorption de H_2 d'une surface de Cu(111) est donc un *processus activé à barrière avancée*. La différence d'énergie entre ce point selle et la molécule de H_2 libre à l'équilibre vaut maintenant $V^\ddagger = 0.56$ eV contre 0.73 eV pour la SEP non modifiée. La fonction LEPS étant très peu flexible, nous n'avons pas pu jouer sur les paramètres pour davantage abaisser l'énergie sans modifier de façon drastique la topologie de la SEP.

FIG. 2.2: Système $H_2/Cu(111)$. Représentation en 2 dimensions de la SEP modifiée de Dai et Zhang (voir [1] et texte) en fonction de r et Z . Les courbes d'isovaleurs sont en eV (incrément 0.1 eV). Le centre de masse de la molécule est localisé au-dessus d'un site bridge, les angles θ et ϕ prenant la valeur $\pi/2$. La position de la barrière de réaction est donnée par $r^\ddagger = 1.03$ Å et $Z^\ddagger = 1.26$ Å.



Nous avons alors déterminé la coordonnée de réaction en calculant les vecteurs propres de la matrice hessienne au sommet de la barrière. Nous avons défini l'état de transition par le plan orthogonal à la coordonnée de réaction passant par le point selle. Comme pour le système $H_2/Pt(111)$, nous avons généré, à l'ET, un ensemble de trajectoires, croisant l'ET dans le sens réactifs→produits, aux conditions initiales distribuées canoniquement. Nous avons suivi le parcours de chacune de ces trajectoires entre la barrière et les produits. Comme expliqué dans le chapitre précédent, nous avons pris

soin de vérifier que le nombre de « recroisements » était négligeable (3 % de la totalité des trajectoires traversent plusieurs fois l'ET). Dans les produits, nous utilisons, comme précédemment, la méthode de « Gaussian weighting » [5, 6] afin de prendre en compte la quantification du mouvement de vibration de la molécule.

Les distributions d'états de H_2 et D_2 désorbant d'une surface de $Cu(111)$ ont été calculées pour deux températures de surface T_s différentes, 850 K et 925 K. Ainsi, ces résultats ont pu être directement comparés aux distributions mesurées expérimentalement [7] pour H_2 et D_2 désorbant du $Cu(111)$ à $T_s=850$ K, [8] pour $T_s=925$ K). Pour ces deux températures et ces deux systèmes [$H_2/Cu(111)$ et $D_2/Cu(111)$], les calculs de trajectoires nous ont montré que :

1- La position avancée de la barrière le long du chemin réactionnel conduit à une excitation vibrationnelle. En effet, les populations des niveaux vibrationnels excités des molécules ayant désorbé du $Cu(111)$ sont bien supérieures à celles prédites par une statistique de Boltzmann à la température T_s .

2- Comme nous pouvons le voir sur la figure 2.3, la distribution d'états rotationnels $P(J)$ subit un fort décalage vers les plus faibles valeurs de J entre l'ET et les produits. Comme nous allons le montrer dans le chapitre suivant, ce décalage provient des

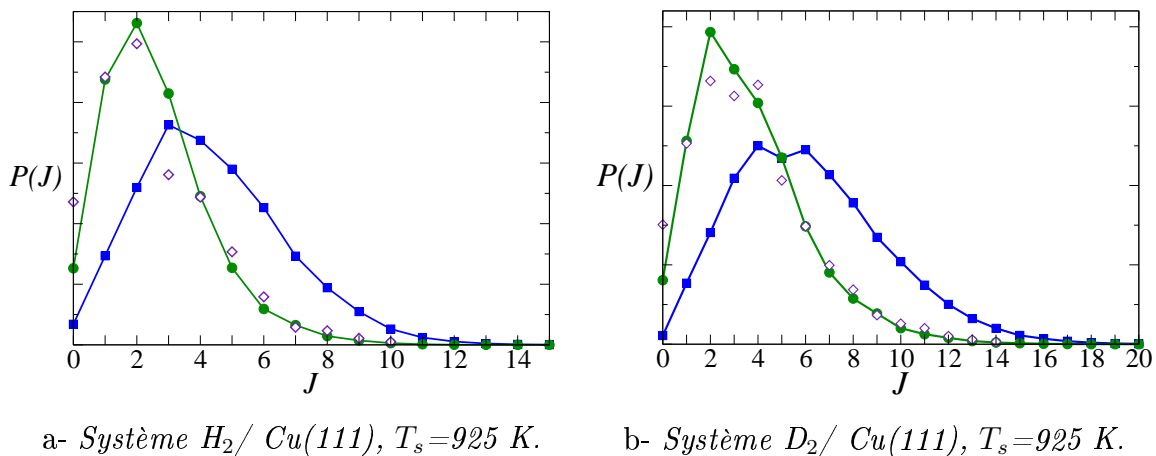


FIG. 2.3: Distribution d'états rotationnels obtenue par les calculs dynamiques à l'ET (trait plein et carrés), par les calculs dynamiques dans les produits (trait plein et cercles), et par l'expérience (losanges) [8].

transferts d'énergie entre les mouvements de rotation et de translation dans la voie de sortie. Parallèlement, nous pouvons remarquer que les distributions d'états rotationnels obtenues par les calculs de trajectoires classiques sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux de Michelsen et collaborateurs [8].

3- La valeur de l'énergie moyenne de translation décroît quand le niveau vibrationnel augmente. Par ailleurs, cette valeur dépend du moment rotationnel J de façon non-monotone. Nous pouvons remarquer que nos résultats dynamiques, en bon accord qualitatif avec les résultats expérimentaux, surestiment toutefois la valeur moyenne de l'énergie translationnelle. Ceci pourrait être dû à la surévaluation de la barrière de potentiel (0.56 eV alors que les calculs de structure électronique suggèrent une hauteur de barrière de 0.50 eV).

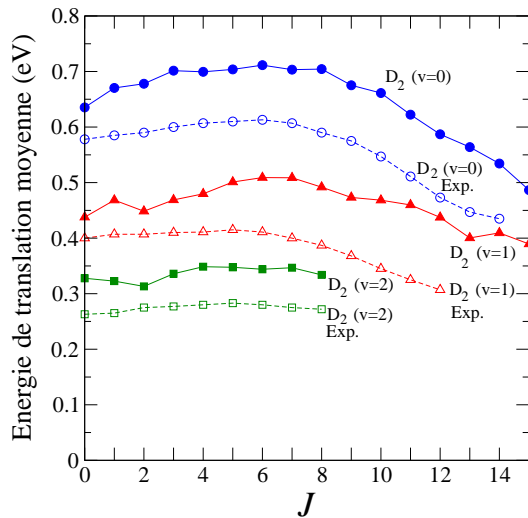
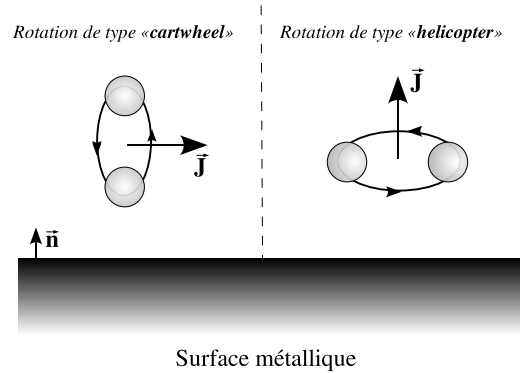


FIG. 2.4: Système $D_2/Cu(111)$, $T_s=925$ K. Energie de translation moyenne obtenue en fonction du moment rotationnel J pour différents états vibrationnels v . Traits pleins : résultats obtenus par les calculs dynamiques; pointillés : résultats expérimentaux [9].

4- L'orientation du plan de rotation est aléatoire pour des faibles valeurs de J . Nous pouvons observer à la fois des mouvements de rotation de type « helicopter » et « cartwheel » (voir figure 2.5). Pour des grandes valeurs de J , ce plan devient préférentiellement parallèle à la surface métallique : nous observons une prédominance du mouvement « helicopter ».

FIG. 2.5: Schéma de l'orientation du moment angulaire \mathbf{J} par rapport au vecteur normal à la surface \mathbf{n} pour une molécule présentant un mouvement de rotation de type "cartwheel" et "helicopter"



Les distributions d'états obtenues par ces calculs, en bon accord avec les résultats expérimentaux, nous montrent que la dynamique de désorption de H_2 d'une surface de $\text{Cu}(111)$ est beaucoup plus complexe que dans le cas de $\text{Pt}(111)$. Le processus considéré présentant une barrière avancée, la dynamique du système en est totalement modifiée. Dans la région de l'ET, il existe une forte anisotropie du potentiel qui conduit à de forts couplages entre les différents degrés de liberté. La partition de l'énergie entre les mouvements de vibration, de rotation et le degré de liberté restant n'est donc plus conservée entre l'ET et les produits. En particulier, les forces correspondant au mouvement de rotation de H_2 associé aux angles θ et ϕ sont beaucoup plus grandes que précédemment et perturbent la distribution d'états rotationnels dans la voie de sortie. Il va ainsi être nécessaire d'aller au-delà de la TET pour obtenir une description de la distribution d'états de la molécule formée.

Bibliographie

- [1] J. Dai, J. Z. H. Zhang, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 6280.
- [2] B. Hammer, M. Scheffler, K. W. Jacobsen, J. K. Norskov, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 1400.
- [3] M. Persson, J. Stromquist, L. Bengtsson, B. Jackson, D. V. Shalashilin, B. Hammer, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 2240.
- [4] AMPAC 7.0 ©, Semichem, Inc. PO Box 1649, Shawnee, KS 66222, 1992-2003.
- [5] L. Bonnet, J. C. Rayez, *Chem. Phys. Lett.* 277 (1997) 183.
- [6] L. Bonnet, J. C. Rayez, *Chem. Phys. Lett.* 397 (2004) 106.
- [7] G. D. Kubiak, G. O. Sitz, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 2538.
- [8] H. A. Michelsen, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 8294.
- [9] C. T. Rettner, H. A. Michelsen, D. J. Auerbach, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (1993) 1901.

2.1.2 Publication

“A dynamical study of H_2 and D_2 desorbing from a Cu(111) surface”

A. Perrier, L. Bonnet and J.-C. Rayez

Dynamical study of H₂ and D₂ desorbing from a Cu(111) surface

A. Perrier, L. Bonnet and J.-C. Rayez

Abstract

A theoretical study of H₂ and D₂ desorbing from Cu(111) is reported. The study makes use of the LEPS PES of Dai and Zhang [J. Chem. Phys. 102 (1995) 6280]. The LEPS parameters have been modified in order to lower the barrier threshold in conformity with accurate ab initio electronic structure calculations. The topological study of the modified PES by the CHAIN method reveals unambiguously that the transition state (TS) is located at the top of a unique early barrier along the desorption path. The adsorbed H atoms are supposed to be in thermal equilibrium with the metal surface. Batches of classical trajectories (CT) are then carried out from the TS onto the products with their initial conditions canonically distributed and the effect of their possible recrossing of the TS taken into account according to Keck's method [Discuss. Faraday Soc. 33 (1962) 173]. Product state distributions are then calculated using the Gaussian weighting procedure [L. Bonnet and J.-C. Rayez, Chem. Phys. Lett. 397 (2004) 106 and references therein] to account for the quantization of the vibration motion of the desorbed diatom. These distributions are in overall good agreement with experimental measurements. On average, the early barrier to desorption results in a significant vibrational excitation of the final diatom and a strong desexcitation of its rotational angular momentum J from the TS onto the products. Moreover, the orientation of the rotation plane is roughly random for low values of J (both cartwheel and helicopter motions are observed) while it is more likely parallel to the metal surface for large values of J (predominance for helicopter motion). These findings are analysed in some details.

1 Introduction

Associative desorptions are fundamental processes in gas-surface chemistry. This is why their dynamics has been widely studied both experimentally and theoretically during the last fifty years [1, 2]. Many of these works concern the recombinative desorption of H₂ and D₂ from Cu(111) and Cu(110); the H₂/Cu system is in fact considered as an important model system for the understanding of activated gas-surface reactions.

Internal state distribution of H₂ and D₂ associatively desorbing from Cu(111) and Cu(110) have been measured by different groups [3–8]. In these experiments, H and D atoms, after permeating through a Cu crystal, recombine at the metal surface and desorb. The desorbing molecules are detected in a state-specific manner using resonance enhanced multiphoton ionisation (REMPI) combined with mass spectroscopy. The results of these experiments have shown that the energy distributions of the desorbed molecules present a strong deviation from the Boltzmann distribution at the metal surface temperature. The desorbed molecules present a significant vibrational excitation and a large translational energy. Besides, the mean translational energy is a decreasing function of the vibrational state and a non-monotonous function of the rotational state J [8–10]. Concerning the rotational state distribution, Michelsen and coworkers [8–10] observed distributions that significantly differ from a Boltzmann distribution. More recently, Wetzig *et al* [11] and Gulding *et al* [12, 13] determined the preferential steric orientation for D₂ desorbing from Cu(111) by measuring the rotational polarization anisotropy of the desorbing molecule. The experiments of Gulding and coworkers revealed a small preference for "helicopter" motion (\mathbf{J} perpendicular to the surface) with respect to "cartwheel" motion (\mathbf{J} parallel to the surface) that increases with increasing J .

Theoretically, earliest classical trajectory calculations [14, 15] reproduced qualitatively the essential features of the experimental observations related to the translational and vibrational energy distributions of the desorbed H₂ molecules. These calculations focused on the vibrational energy of the desorbed molecules and used a model two-dimensional potential energy surface (PES). Since the rotation motion was kept uncoupled from the translation and vibration motions, the rotational energy distribution remained Boltzmannian after desorption. More recent classical trajectory calculations [16] used a 3-dimensional model PES where two types of coupling were introduced : a

coupling between the translational degree of freedom and the vibrational one, and a coupling between the translational degree of freedom and the cartwheel type degree of rotation. These classical trajectory calculations showed that there is a rotational cooling between the transition state (TS) and the products, and also that the desorbed molecules preferentially exhibit a helicopter-like motion. Their study, however, does not take into account the coupling between the helicopter type degree of freedom and the remaining coordinates.

Quantum calculations of the desorption probability were also performed by solving the time-independent Schrödinger equation for a D_2 molecule moving along the reaction path under the influence of an orientationally anisotropic PES ([17, 18] and references therein). The dynamical variables considered are the translational and vibrational coordinates of the desorbing molecule as well as the two types of rotational motions ("cartwheel" and "helicopter"). These calculations focused on the rotational effects in the associative desorption dynamics of D_2 and H_2 on Cu(111) and no indication concerning the translational and vibrational energy distributions is given.

Therefore, no theoretical study gives a complete description of internal state distributions of H_2 or D_2 desorbing from a Cu(111) surface and existing results are only in partial agreement with experimental features. This is why in this paper, we report a full dimensional dynamical study of the desorption of H_2 and D_2 from a Cu(111) surface with a systematic comparison with existing data.

The paper is organized as follows. In section 2, we present the system under scrutiny as well as the *ab initio* PES used in the dynamical calculations. Section 3 deals with the details of the classical trajectory (CT) calculations. Comparisons between experimental data and CT results as well as their discussion is performed in section 4. We conclude in section 5.

2 The H_2 /Cu(111) System

H_2 is defined by the following set of 12 canonical coordinates ($X, P_X, Y, P_Y, Z, P_Z, r, p_r, \theta, p_\theta, \phi, p_\phi$). X and Y are the coordinates of the center of mass G of the molecule in a plane parallel to the surface, Z is the distance between G and the surface, r is the distance between the two atoms, θ is the angle between the molecule

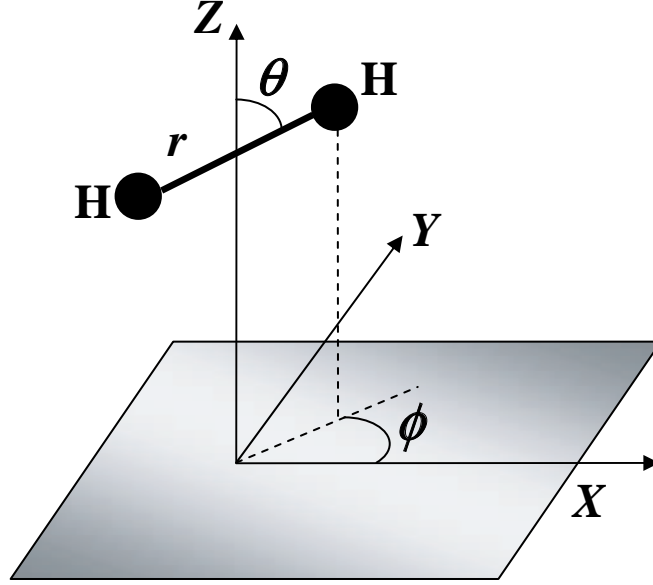


FIG. 1: Coordinate system for the $\text{H}_2 + \text{Cu}(111)$ system

and the surface normal, and ϕ is the azimuthal angle [see Fig. 1]. θ and ϕ are associated with the cartwheel and helicopter motions, respectively. P_X , P_Y , P_Z , p_r , p_θ and p_ϕ are the conjugate momenta of the previous space coordinates. The classical function of Hamiltonian can be written as :

$$H = \frac{P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2}{2M} + \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{J^2}{2I} + V \quad (2.1)$$

with

$$J^2 = p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2\theta} \quad (2.2)$$

and

$$I = \mu r^2. \quad (2.3)$$

M and μ are respectively the mass and the reduced mass of H_2 . J is the rotational angular momentum of H_2 and I is its reduced moment of inertia. The potential energy V is zero for Z tending to infinity and for r equal to r_e , the equilibrium bond distance of the free H_2 ($r_e = 0.742 \text{ \AA}$).

Surface degrees of freedom are not taken into account in this study. As we shall see in the following, classical trajectory calculations are only carried out from the barrier

top onto the products. During this stage, the very light H₂ or D₂ molecules recoil from the surface with a large velocity as compared with the velocity of the much heavier Cu atoms. For such a reason, we believe that keeping the Cu atoms at their equilibrium position is a good approximation.

To describe the interaction V between the H atoms and the Cu(111) surface, we have used a LEPS Potential Energy Surface built by Dai and Zhang [19]. This 6D PES was based on Density Functional Calculations (GGA approximation) performed by Hammer *et al* [20]. In order to describe the corrugation of the surface, the atom-surface potential parameters of this PES are dependent on the surface site. The Sato parameters were adjusted to reproduce the barrier height (0.720 eV in the LEPS-PES vs 0.730 eV in the DFT calculations) and the barrier location ($Z = 1.2 \text{ \AA}$ and $r = 1.1 \text{ \AA}$) for the bridge-to-hollow dissociation geometry for which Hammer *et al* found the lowest reaction barrier.

However, the DFT-GGA barrier (0.730 eV) obtained by Hammer *et al* [20] is too high. Hammer *et al* [20] have performed convergence tests that have shown that increasing the number of electronic states in the calculation lowers the barrier height by about 0.2 eV. Hence, the LEPS-PES [19] whose parameters are fitted to reproduce the DFT-GGA barrier overestimates the minimum threshold to dissociation. Accordingly, we adjusted the LEPS parameters to lower the barrier without modifying its position. We found that a good compromise was to lower the dissociation energies of the Morse functions describing the atom-surface interactions. The three atom-surface dissociation energies used in the LEPS PES (corresponding to three symmetric sites top, bridge and hollow) were shifted down by 0.05 a.u., *i.e.*, 0.136 eV.

In order to check that the topology of the PES was unchanged, except the barrier height, the potential calculation was implemented in the AMPAC 7.25 package [21]. The possible reaction paths between the adsorbed phase (two H atoms adsorbed on the surface) and the gas phase were then determined using the CHAIN method [22,23]. Briefly, this method consists in (a) defining a reactant and a product configuration, (b) generating a series of geometries forming a smooth continuous path between the two previous configurations, and (c) relaxing the geometries in directions perpendicular to the chain path. For activated processes, this procedure, detailed in refs. [22,23] (see also ref. [24]), leads to the saddle point corresponding to the highest energy along the

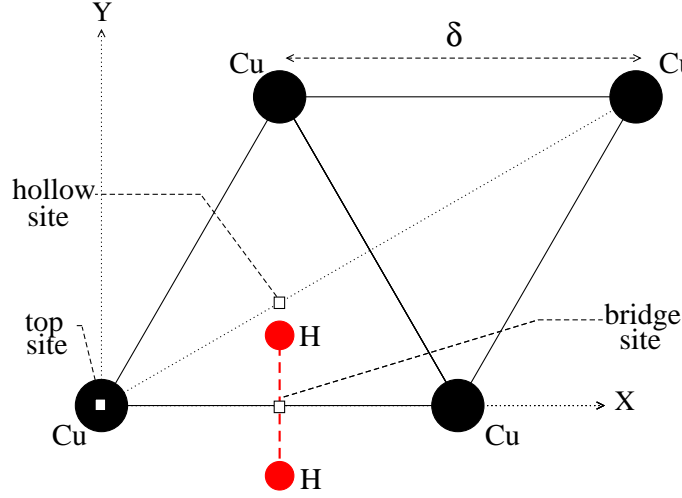


FIG. 2: High symmetry sites (top, bridge, hollow) on the $\text{Cu}(111)$ surface. These sites are represented by open squares. δ corresponds to the smallest distance between two Cu atoms ($\delta = 2.56 \text{ \AA}$). The projection of the position of the two H atoms at the TS ($X^\ddagger = \delta/2$, $Y^\ddagger = 0$, $Z^\ddagger = 1.26 \text{ \AA}$, $r^\ddagger = 1.03 \text{ \AA}$, $\theta^\ddagger = \frac{\pi}{2}$ and $\phi^\ddagger = \frac{\pi}{2}$) is also depicted.

relaxed path (other saddle points may exist along the relaxed path but their energy is lower). This method was previously used to characterize the topology of the $\text{H}_2 / \text{Pt}(111)$ PES [25, 26]. Product configurations were defined by $Z^\ddagger = 6 \text{ \AA}$, $r = r_e$ and a random selection of X , Y , θ and ϕ . The set of adsorbed configurations was determined as follows : each of the two H atoms was localized in a high symmetry site (top, bridge, hollow as shown on Fig. 2) within the restriction that the distance r between the two atoms was lower than 5 \AA . We used this restriction in order to limit the number of possible adsorbed configurations. Each configuration was then optimized using the "trust radii" method (see ref. [24] and references therein). We then ran a batch of 500 CHAIN calculations, each one joining one adsorbed minimum to a random gas phase configuration. All these calculations led to a single saddle point. This point is precisely defined by $X^\ddagger = 1.28 \text{ \AA}$, $Y^\ddagger = 0$, $Z^\ddagger = 1.26 \text{ \AA}$, $r^\ddagger = 1.03 \text{ \AA}$, $\theta^\ddagger = \frac{\pi}{2}$ and $\phi^\ddagger = \frac{\pi}{2}$. The center of mass of H_2 is thus located over a bridge site (see Fig. 2). The values of X^\ddagger , Y^\ddagger , θ^\ddagger and ϕ^\ddagger were unmodified with respect to the original PES while we observe a small variation of Z^\ddagger and r^\ddagger . Z^\ddagger was shifted from 1.21 \AA for the original LEPS PES to

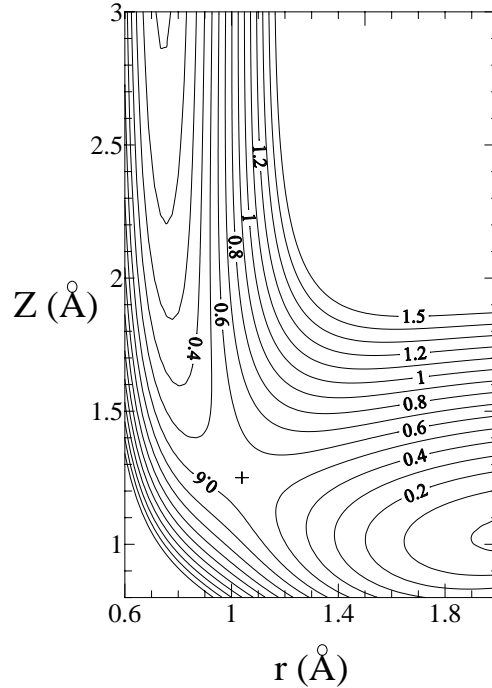


FIG. 3: Contour plot representation in the (r, Z) plane of the modified LEPS PES used in the calculations. The center of mass of the molecule is located over a bridge site with $\theta = \frac{\pi}{2}$ and $\phi = \frac{\pi}{2}$. The energy level spacing is 0.1 eV. The cross in the figure represents the saddle point.

1.26 Å for the modified one, and r^\ddagger decreases from 1.10 Å to 1.03 Å. The topology of the PES is thus quasi unchanged and the coordinates of the one and only saddle point are very close to the coordinates of the original one. The energy difference between this saddle point and the H₂ molecule at equilibrium in the gas phase is $V^\ddagger = 0.562$ eV instead of 0.720 eV for the unmodified PES. As can be seen in Fig. 3, the desorption barrier defined by this saddle point is located in the entrance channel. The desorption of H₂ from Cu(111) is thus characterized by an early barrier.

The eigenvectors (\vec{U}_i with $i = 1\dots 6$) of the mass-weighted cartesian Hessian matrix were calculated at the saddle point. In the neighbourhood of this point, the reaction coordinate was defined by the eigenvector with the negative eigenvalue (\vec{U}_1). We have thus defined the TS as the planar hypersurface of the phase space which is orthogonal to the vector \vec{U}_1 and which projection onto the configuration space contains the saddle point (SP). Our description of the TS does not correspond to the rigorous definition, *i.e.* the minimum of the desorption flux in phase space. However, localizing the TS at

the top of the barrier is a good approximation for activated processes (see refs. [27,28] and references therein).

In the neighborhood of the saddle point, H₂ can be defined by a new set of canonical coordinates (u_i, p_i) , with $i = (1, \dots, 6)$, where u_i is the space coordinate of H₂ along the vector \vec{U}_i and p_i is its conjugate momentum. The saddle point SP is defined by $u_i = 0$ for $i = (1, \dots, 6)$. Using this coordinate system, the Hamiltonian [Eq.(2.1)] becomes :

$$H = \sum_{i=1}^6 \frac{p_i^2}{2} + V. \quad (2.4)$$

Our planar approximation P of the TS is therefore $u_1 = u_1^\ddagger = 0$.

3 Methodology

3.1 Desorption flux according to Keck's method

While adsorbed on the Cu(111) surface, the two hydrogen atoms are in thermal equilibrium, at temperature T_s , with the metal surface. In the framework of the coordinate system previously introduced, the classical equilibrium desorption flux is rigorously given by [29–32]

$$F^\ddagger(T_s) \propto \int d\mathbf{u} d\mathbf{p} dp_1 p_1 \exp[-\beta H(u_1 = 0, \mathbf{u}, p_1, \mathbf{p})] \Theta(p_1) \xi(\mathbf{u}, p_1, \mathbf{p}) \quad (3.1)$$

with $\mathbf{u} = (u_2, u_3, u_4, u_5, u_6)$, $\mathbf{p} = (p_2, p_3, p_4, p_5, p_6)$, H defined in Eq.(2.4), Θ the Heaviside function and β equal to $1/(k_B T_s)$ with k_B the Boltzmann constant. $\xi(\mathbf{u}, p_1, \mathbf{p})$ is zero if the trajectory crossing P with \mathbf{u}, p_1 and \mathbf{p} goes back to the reagents or comes initially from the products through direct scattering. It is the inverse of the number of crossing in the product direction for the remaining trajectories which come from the reagents and end in the products. This method was introduced by Keck in the early sixties [29] and subsequently used and developed by several authors [30, 33]. It turns out, however, that recrossings are negligible (see further below).

The initial conditions of the n th reactive trajectory, namely, $u_1 = 0$, p_1^n ($p_1^n \geq 0$),

\mathbf{u}^n and \mathbf{p}^n , are randomly assigned and its statistical weight is therefore

$$W^{\ddagger n} = p_1^n \exp[-\beta H(u_1 = 0, \mathbf{u}^n, p_1^n, \mathbf{p}^n)] \xi(\mathbf{u}^n, p_1^n, \mathbf{p}^n). \quad (3.2)$$

We know the phase space coordinates of the H_2 system in the Hessian eigenvector basis set. For convenience, we shall integrate the equations of motion in cartesian coordinates, for this is the physical space. The initial phase space coordinates of H_2 are thus transformed from the Hessian eigenvector basis set to the cartesian coordinate basis set. Moreover, in order to calculate the partition of the total energy among the different degrees of freedom, the values of the internal coordinates (X, Y, Z, r, θ, ϕ) and their corresponding momenta are determined. Some details about these transformations are given in the appendix.

The total energy of each trajectory was allowed to vary between the value of the potential barrier V^\ddagger and $V^\ddagger + 10 k T_s$, a value above which the weighting factor is negligible.

3.2 Product state distributions

The Hamiltonian function (Eq. (2.1)) can be written as :

$$H = H_R + H_V + H_T. \quad (3.3)$$

H_R , H_V and H_T are the rotational, vibrational and translational Hamiltonians in the separated products respectively defined by :

$$H_R = \frac{J^2}{2I}, \quad (3.4)$$

$$H_V = \frac{p_r^2}{2\mu} + V \quad (3.5)$$

and

$$H_T = \frac{P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2}{2M}. \quad (3.6)$$

I is given by Eq. (2.3) with r kept at r_e (rigid rotor approximation).

In order to account for the quantization of the final vibration motion of H_2 (D_2), we shall not work in the framework of the fully classical picture. A convenient way to

deal with this quantization is to apply the Gaussian-weighting procedure [34, 35]. The product vibration action x is defined by :

$$x = \frac{H_V}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \quad (3.7)$$

with ω the vibrational frequency of H₂. For the n th trajectory, another weighting factor is then introduced, namely :

$$\delta_n = \sum_v \delta_v^n \quad (3.8)$$

where v is the vibrational quantum number ($v=0,1,\dots$) and

$$\delta_v^n = \exp\left[-\frac{(v - x_n)^2}{\epsilon^2}\right] \quad (3.9)$$

is a Gaussian function (x_n is the final vibrational action for the n th trajectory). When the vibrational action is close to an integer value, the weighting factor is large. On the opposite, a vibrational action far from an integer value leads to a weighting factor close to zero. The ϵ parameter of the Gaussian functions was chosen small enough to quantize the vibration motion but sufficiently large to get a satisfying statistics. ϵ was kept at 0.1.

As a consequence of the Gaussian-weighting procedure, the overall weighting factor W^n of the n th reactive trajectory will be given by

$$W^n = \delta_n W^{\ddagger n} \quad (3.10)$$

instead of Eq. (3.2) which would correspond to a full classical treatment of the whole degrees of freedom.

Gaussian weighting in CT calculations has been recently introduced in gas-phase dynamics and good agreement was found with quantum scattering calculations as for product state distributions are concerned [36–41]. This method has also been recently applied to the desorption reaction of H₂ from a Pt(111) surface [26].

To determine the final rotational state distribution, we use a histogram binning procedure since the energy difference between two rotational levels is much smaller than the energy difference between two vibrational states.

TABLE 2.1: Vibrational population ratios of H_2 and D_2 desorbing from $Cu(111)$ at two different temperatures ($T_s=850$ K and $T_s=925$ K). Classical trajectory calculations (CT) are compared with experimental data and Boltzmann predictions.

	$T_s=850$ K			$T_s=925$ K		
	CT	Exp.	Boltzmann	CT	Exp.	Boltzmann
	$H_2/Cu(111)$					
$P(v=1)/P(v=0)$	0.058	0.084 ± 0.030 [4]	0.0009	0.073	0.029 ± 0.007 [8]	0.0016
	$D_2/Cu(111)$					
$P(v=1)/P(v=0)$	0.147	0.35 ± 0.20 [4]	0.0063	0.162	0.20 ± 0.03 [8]	0.010
$P(v=2)/P(v=0)$	0.0008	-	5.10^{-5}	0.011	0.0096 ± 0.0020 [8]	0.0012

4 Comparison between CT calculations and experimental data

Product state distributions of H_2 and D_2 desorbing from $Cu(111)$ were measured for two different surface temperatures T_s , 850 K and 925 K. For such relatively high temperatures, we expect that tunneling is very weak and our classical treatment of the dynamics should be satisfying. We shall now compare our CT calculations with the experimental data. Each batch of calculations involved 400.000 trajectories. In each case, around 250.000 trajectories were found to be reactive and 97% of these reactive trajectories connect the reacting zone to the product region without recrossing the planar dividing surface P.

4.1 Vibrational state population

The vibrational population ratios are given in Table 2.1. CT calculations are compared with experimental results and with Boltzmann expectations.

We first notice that CT ratios are in satisfying agreement with experimental values. At $T_s=850$ K, our results are close to the lower limit of the experimental error bar for both H_2 and D_2 . At $T_s=925$ K, our results overestimate the population of the $v=1$ state for H_2 . However, the $P(v=1) / P(v=0)$ ratio measured for a surface temperature of 925 K [4] is surprisingly much smaller than the value of the same ratio measured at

$T_s=850$ K [8]. Further experimental studies are necessary to settle. For D₂, the ratios are in good agreement with experimental data.

Besides, both theory and experiments show a strong vibrational excitation of the desorbing molecule as compared with Boltzmann predictions. As a matter of fact, for D₂ desorbed from Cu(111) at $T_s=925$ K, the calculated $P(v=1) / P(v=0)$ and $P(v=2) / P(v=0)$ ratios are consistent with vibrational temperatures of 2360 K and 1860 K respectively.

The strong vibrational excitation of the desorbed molecule can be explained by the early nature of the barrier to desorption (see Fig. 3). At the TS, the diatom bond distance ($r^\ddagger=1.03$ Å) is significantly larger than the final equilibrium distance ($r_e = 0.74$ Å). A significant amount of energy is thus stored in the bond coordinate beyond the TS and part of it is retained into the gas phase. This vibrational excitation is well understood in terms of Polanyi's rules [42] (see also [9, 14, 15, 17, 43, 44]).

4.2 Rotational state distributions

The vibrationally resolved rotational state distributions found from CT calculations are compared with the measured ones in Figs. 4 and 5. The agreement between both sets of results is very satisfying. This agreement is also displayed in Fig. 6 where, for the sake of convenience, state distributions are separately represented for each vibrational state.

Fig. 7 enables us to straightforwardly compare the CT vibrationally resolved rotational state distributions as well as the rotational state distribution at the TS (all these distributions are normalized to the same area). As a matter of fact, the $v=0$, $v=1$ and $v=2$ final distributions are identical to. Moreover, one can notice that the rotational state distribution is strongly shifted towards the small J values on the way from the TS onto the products. Fig. 8 confirms this finding, and provides supplementary information on the shift. This figure shows that the average rotational state $\langle J^\ddagger \rangle$ at the TS is systematically larger than the final rotational state J . As shown elsewhere [45], such a shift of the rotational state distribution is mainly due to energy transfers between rotation and translation motions. These transfers have been discussed at length in gas-phase triatomic and tetra-atomic unimolecular reactions [46–49] and the interested reader will find many details in the corresponding references. To last, Fig.8 shows that,

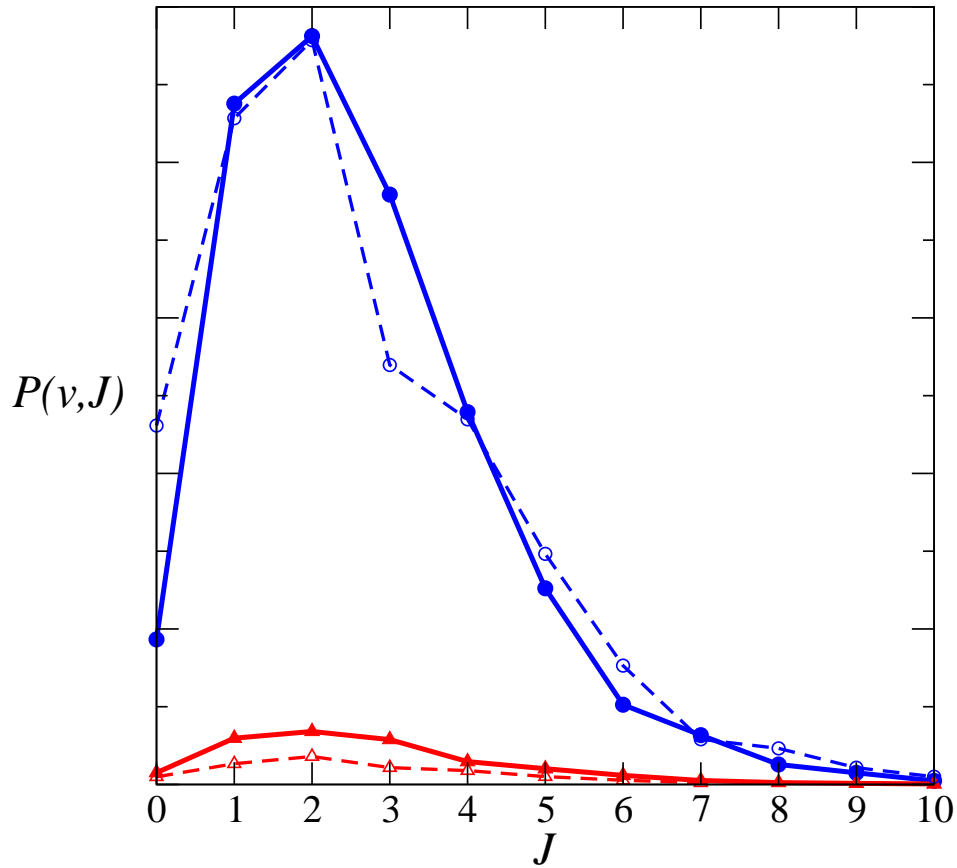


FIG. 4: Rovibrational state distribution of H_2 desorbed from $Cu(111)$ at 925 K. Results are plotted as a function of the rotational state J for different vibrational states (filled circles ($v=0$) and filled triangles ($v=1$) connected by solid lines). The experimental results obtained by Rettner et al. [10] are represented by open symbols with dashed lines. These distributions were originally displayed in a plot of $\ln[F_{(v,J)} / (g_n(2J+1))]$ as a function of the rotational energy where $F_{(v,J)}$ is the flux measured for each state, g_n is the nuclear spin degeneracy and $(2J+1)$ is the corresponding quantum rotational degeneracy (see Fig. 7 in ref. [10]). The experimental rovibrational state thus corresponds to the exponential value of the signal $\ln[F_{(v,J)} / (g_n(2J+1))]$ multiplied by the corresponding $(2J+1)$ factor.

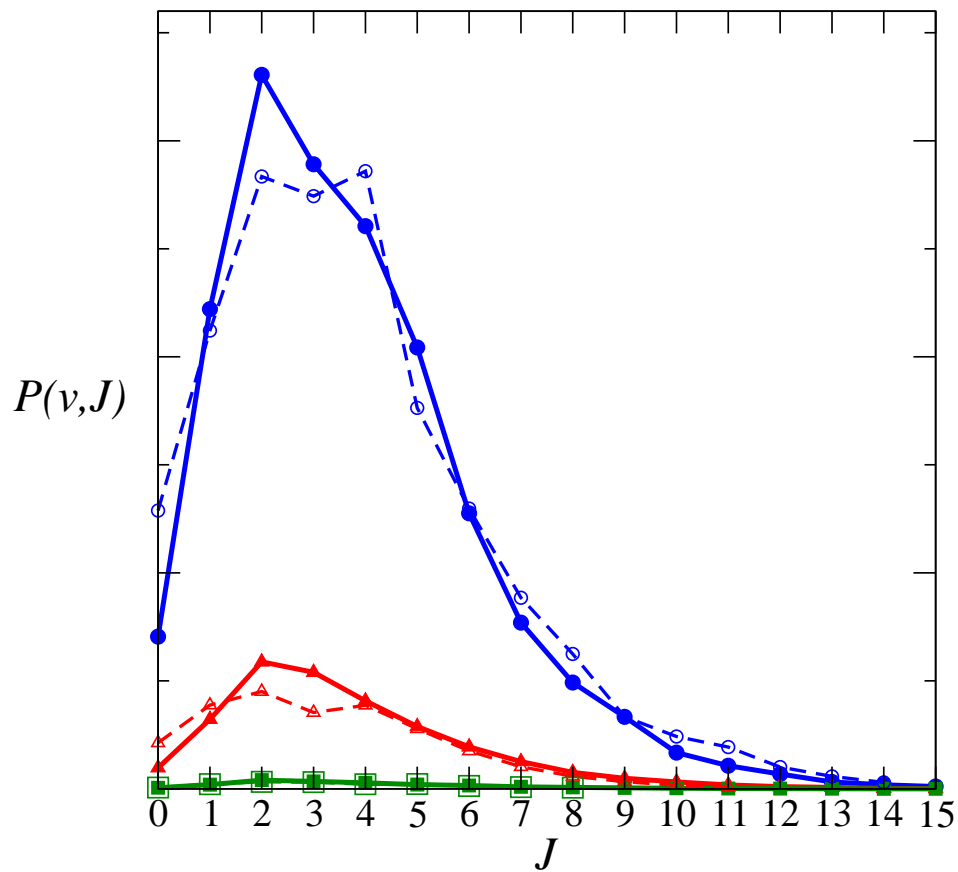


FIG. 5: Rovibrational state distribution of D_2 desorbed from $\text{Cu}(111)$ at 925 K. Results are plotted as a function of the rotational state J for different vibrational states (filled circles ($v=0$), filled triangles ($v=1$) and filled squares ($v=2$) connected by solid lines). The experimental results obtained by Michelsen et al. [8] for several vibrational state are represented by open symbols with dashed lines (see Fig. 4 for explanations).

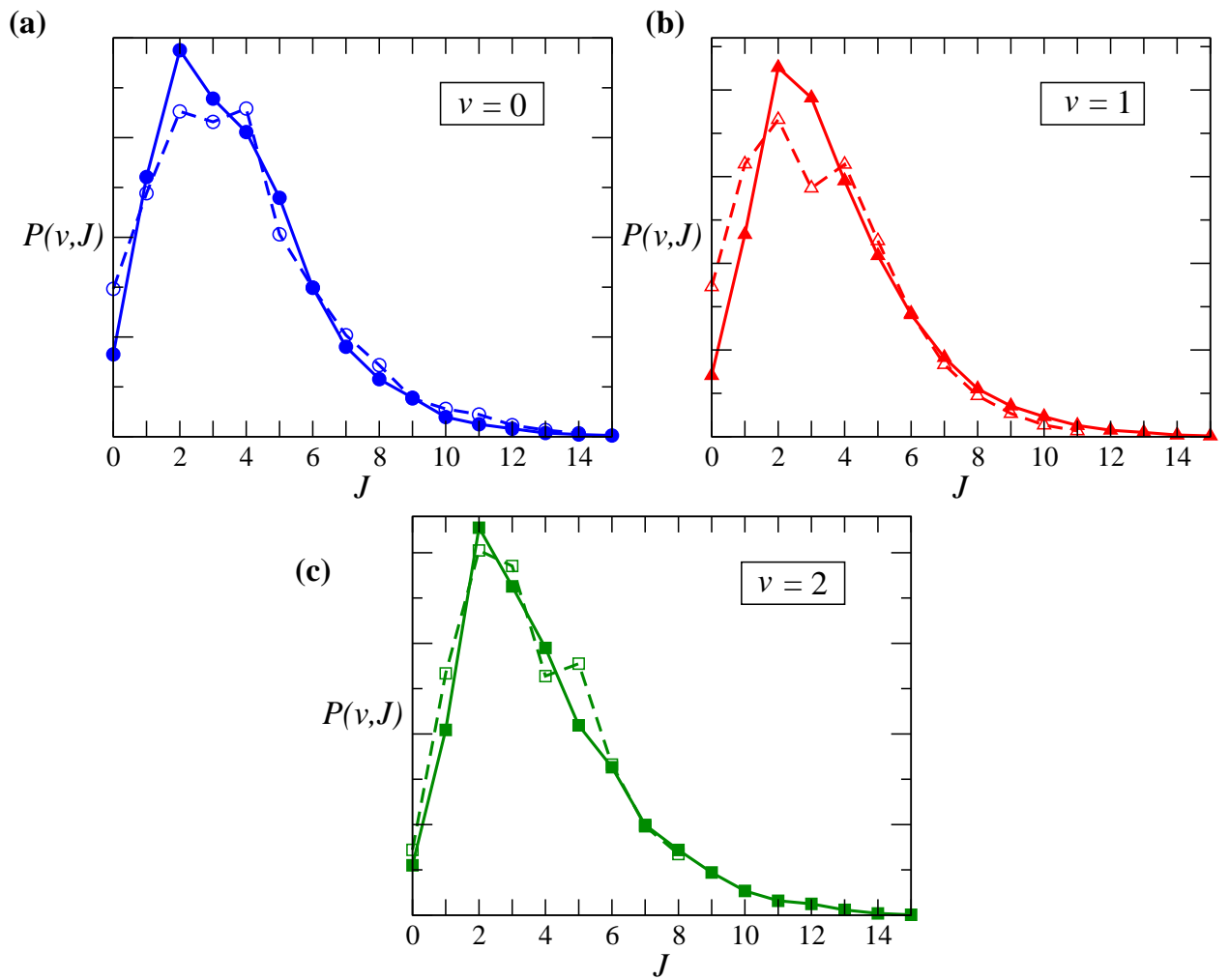


FIG. 6: Like in Figure 5, except that the three vibrational state resolved distributions are separated and equally normalized.

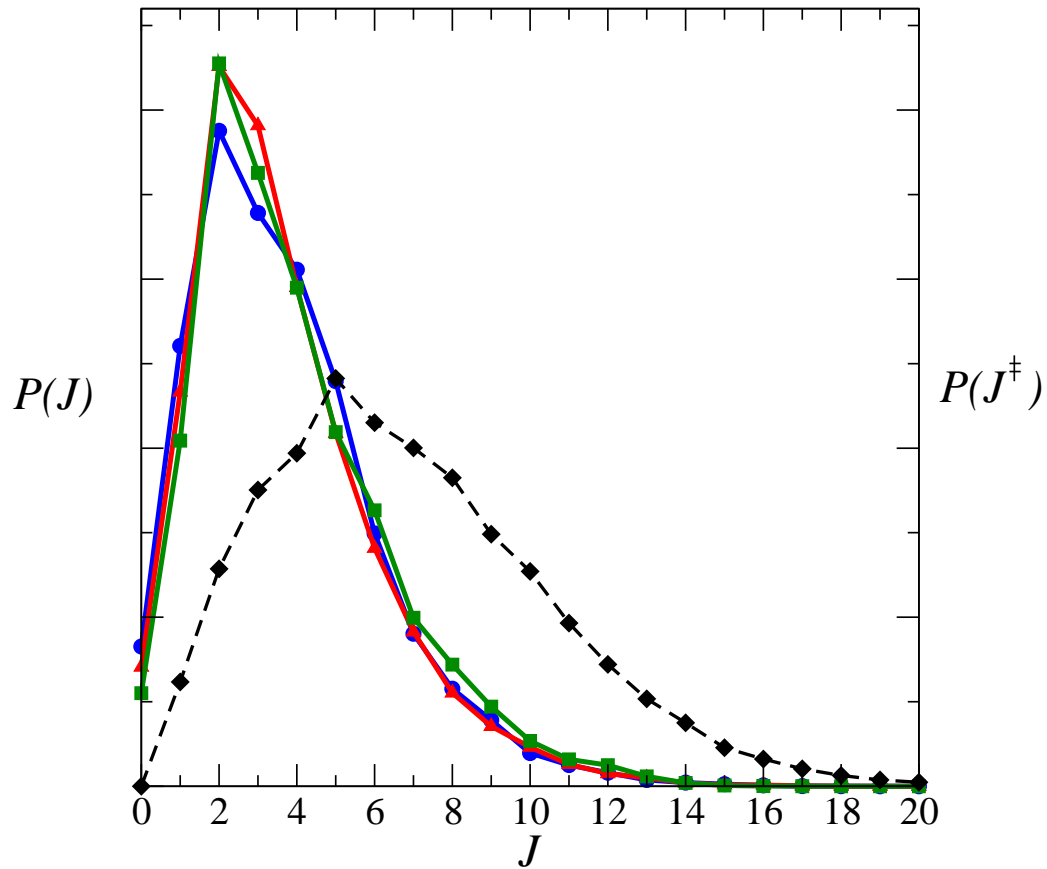


FIG. 7: Rotational state distribution of D_2 desorbed from $\text{Cu}(111)$ at 925 K. Results are plotted as a function of the rotational state J for different vibrational states (filled circles ($v=0$), filled triangles ($v=1$) and filled squares ($v=2$) connected by solid lines). The distribution at the TS is also depicted (dashed curve with diamonds).

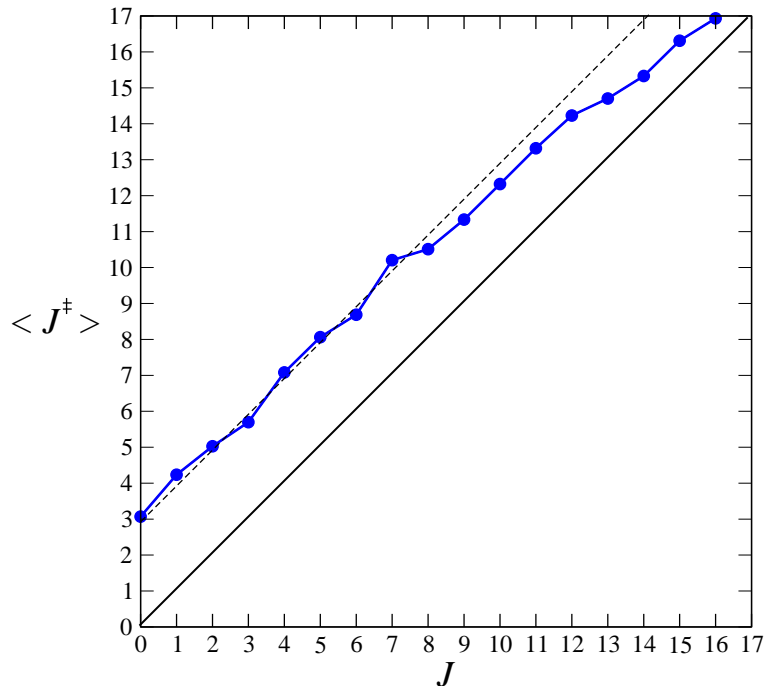


FIG. 8: Average value of the rotational state J^\ddagger at the TS (D_2 ($v=0$) desorbed from Cu(111) at $T_s=925$ K) plotted as a function of the rotational state in the products. The solid line ($\langle J^\ddagger \rangle = J$) and the dashed line are guides for the eyes.

as the final value of J increases ($J > 8$), the average value of J^\ddagger gets closer to the value of J in the gas phase. The reason is that the molecules which are rotationally excited at the TS are less sensitive to the anisotropy of the PES than those which are not. Their rotational state is thus less modified from the TS on.

4.3 Translational energy distribution

The average value of the translational energy is depicted in Figs. 9 and 10 for H_2 and D_2 desorbing from Cu(111) at $T_s=925$ K. The mean translational energy is plotted as a function of the rotational angular momentum J for the different vibrational states available.

As can be observed, there is a semi-quantitative agreement between theory and experiment [9]. If we average over all quantum states, we find for instance that for D_2 , the mean translational energy is 0.65 eV while the value measured by Michelsen *et al* [7] is (0.58 ± 0.05) eV. The variation of the mean translational energy as a function of the vibrational and rotational state is well reproduced. For both H_2 and D_2 , the

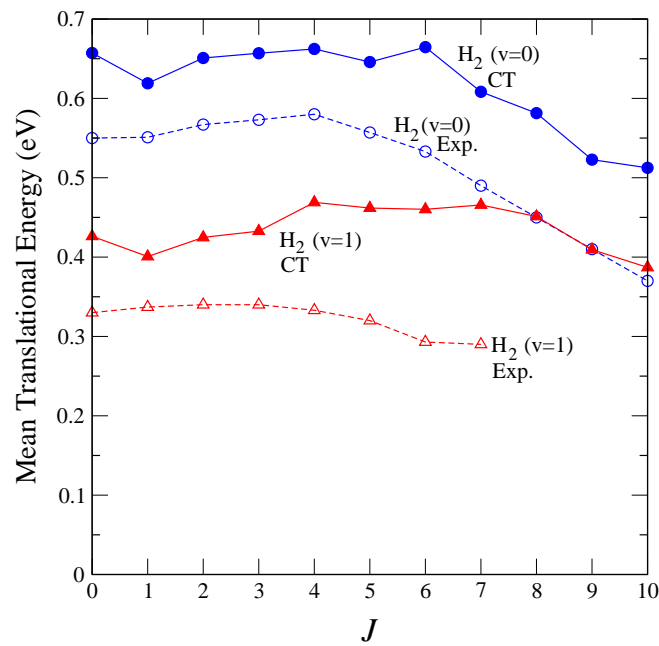


FIG. 9: Mean translational energy of H_2 desorbed from $\text{Cu}(111)$ at 925 K. Results are plotted as a function of the rotational state J for different vibrational states. Results obtained by CT calculations are represented by filled symbols with solid lines. Experimental results obtained by Rettner et al [9] are represented by open symbols with dashed lines.

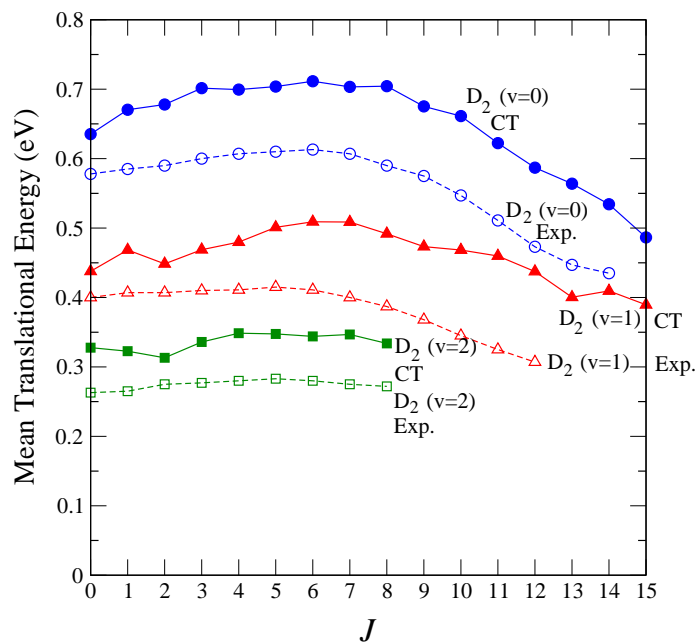


FIG. 10: As in Fig. for D_2 desorbed from $\text{Cu}(111)$ at 925 K.

mean kinetic energy of the molecule decreases as the vibrational state v increases and is a non-monotonous function of the rotational state.

The dependence of the mean value of the translational energy on both the vibrational state and the rotational state will be discussed in a future work.

4.4 Rotational alignment

The average rotational quadrupole alignment $A_0^{(2)}(J)$ reveals information on the alignment of molecules desorbing from a surface with a rotational angular momentum J . This quantity is defined by [50] :

$$A_0^{(2)}(J) = \langle 3 \cos^2 \Xi - 1 \rangle_J \quad (4.1)$$

where Ξ is the angle between the rotational angular momentum vector and the Z axis. By introducing the definition of the angle Ξ , $A_0^{(2)}(J)$ can be written as [50] :

$$A_0^{(2)}(J) = \left\langle \frac{3m^2 - J(J+1)}{J(J+1)} \right\rangle_J \quad (4.2)$$

where m is the quantized projection on the Z axis of the rotational angular momentum in \hbar units.

In classical mechanics, this quantity becomes

$$A_0^{(2)}(J) = \left\langle \frac{3J_z^2 - J^2}{J^2} \right\rangle_J \quad (4.3)$$

where J_z is the projection of the rotational angular momentum vector on the Z axis.

A positive/negative value of $A_0^{(2)}(J)$ corresponds to a preferential alignment of the rotational angular momentum perpendicular/parallel to the surface. This corresponds to helicopter/cartwheel motion, on average. Since classically, J_z varies from 0 to J , $A_0^{(2)}(J)$ ranges from -1 for purely cartwheel motion, to 2 for purely helicopter motion.

For $D_2(v=0,1)$ desorbed from Cu(111) at $T_s=925$ K, the values of $A_0^{(2)}(J)$ found from CT calculations are depicted in Fig. 11 and compared with the experimental results of Gulding *et al* [12]. Gulding *et al* measured the average alignment, by using the REMPI detection technique, for both the P and R branches of D_2 ($v=0$, $v=1$) desorbed from Cu(111) at $T_s=920$ K. The agreement is qualitatively correct. The theoretical alignment

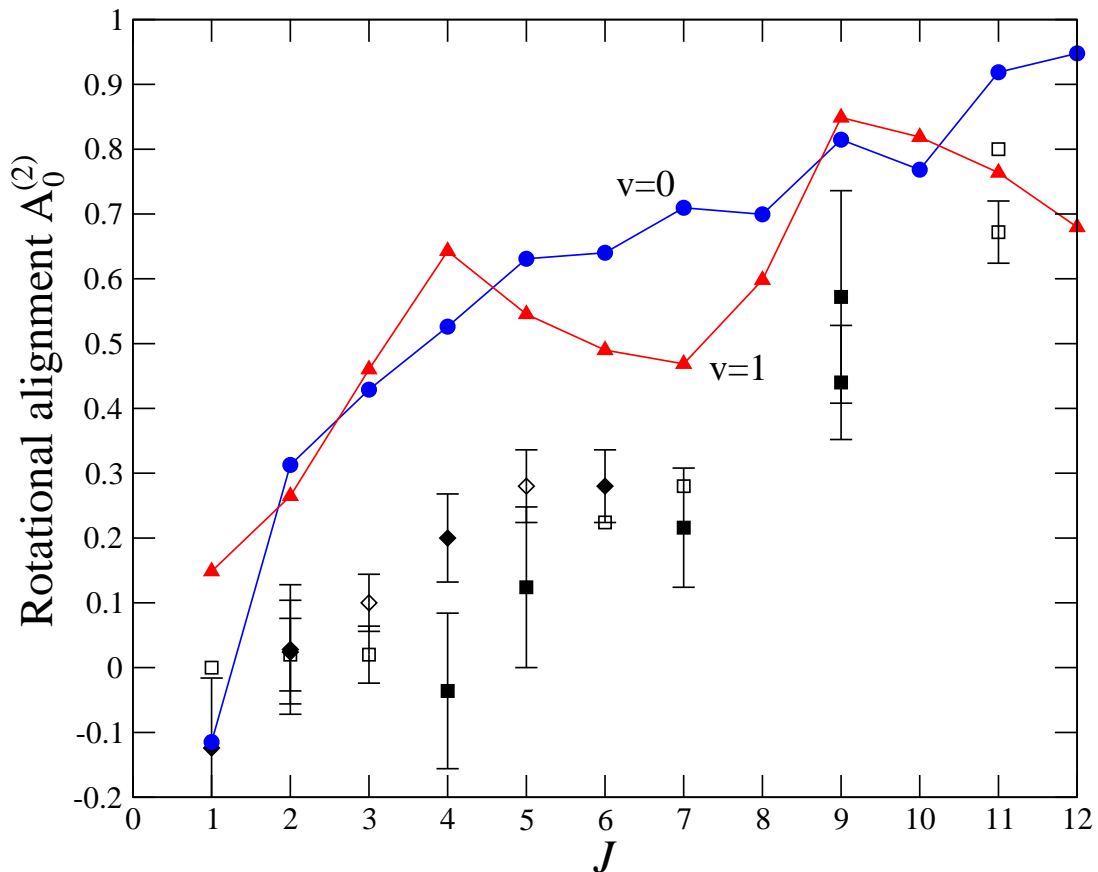


FIG. 11: Vibrationaly resolved average value of the rotational alignment $A_0^{(2)}(J)$ of D_2 (filled circles ($v=0$) and filled triangles ($v=1$) connected by solid lines) desorbed from $\text{Cu}(111)$ at $T_s=925$ K as a function of the rotational state. Experimental results obtained for D_2 at $T_s=920$ K using REMPI detection [12] : filled and open squares, $v=0$, P and R branch transitions respectively; filled and open diamonds, $v=1$, P and R branch transitions respectively.

is however a bit more excited than the experimental ones. We also notice that our CT calculations are in good agreement with the four-dimensional quantum dynamics results performed by Dino *et al* (see Fig. 33 in ref. [18]).

We wish now to understand why the average alignment increase in terms of J . The answer to this question is somewhat subtle and requires first the examination of Fig. 12 and Fig. 13 in which the final alignment

$$A_0^{(2)} = A_0^{(2)}(J, J_z) = \frac{3J_z^2 - J^2}{J^2} \quad (4.4)$$

is represented in terms of the alignment at the TS

$$A_0^{(2)\ddagger} = A_0^{(2)\ddagger}(J^\ddagger, J_z^\ddagger) = \frac{3J_z^{\ddagger 2} - J^{\ddagger 2}}{J^{\ddagger 2}} \quad (4.5)$$

for trajectories reaching the products with $J=2$ (case I) and $J=12$ (case II). J_z^\ddagger in Eq. (4.5) is the projection of the rotational angular momentum vector at the TS on the Z axis.

In case I, Fig. 8 shows that the average value of J^\ddagger is ~ 5 . Since this value is rather small, the molecule rotates slowly while leaving the TS. In the first instants, it is thus highly sensitive to the anisotropy of the PES. A very weak correlation is expected between $A_0^{(2)}$ and $A_0^{(2)\ddagger}$, as shown by the quasi uniform points distribution displayed in Fig. 12. Due to a slightly larger statistical weight in the region corresponding to trajectories exhibiting a cartwheel motion both at the TS and in the products, the average alignment is close to zero (see Fig. 11).

In case II, Fig. 8 shows that the average value of J^\ddagger is ~ 14 . Since this value is rather high, the molecule rotates quickly while leaving the TS. In the first instants, it is thus less sensitive to the anisotropy of the PES than in case I. A strong correlation is expected between $A_0^{(2)}$ and $A_0^{(2)\ddagger}$, as shown in Fig. 12 by the high density of points along the bisector axis. We note, however, that the statistical weight in the region corresponding to trajectories exhibiting a helicopter motion is larger than the one corresponding to trajectories exhibiting a cartwheel motion. The average alignment is therefore larger than in case I, close to 1.

To understand this, consider Fig. 14 and Fig. 15 in which the final value J of the rotational angular momentum is given as a function of its value J^\ddagger at the TS for

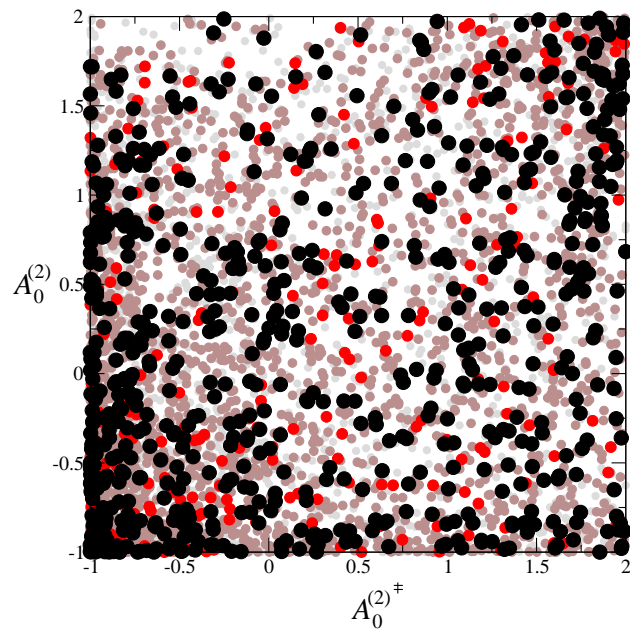


FIG. 12: Rotational alignment $A_0^{(2)}$ in the products plotted as a function of the rotational alignment $A_0^{(2)\ddagger}$ at the transition state for trajectories reaching the products with $J=2$. D_2 desorbed from $\text{Cu}(111)$ at $T_s=925$ K. The darkness of the dots is proportional to the weighting factor of the corresponding trajectory.

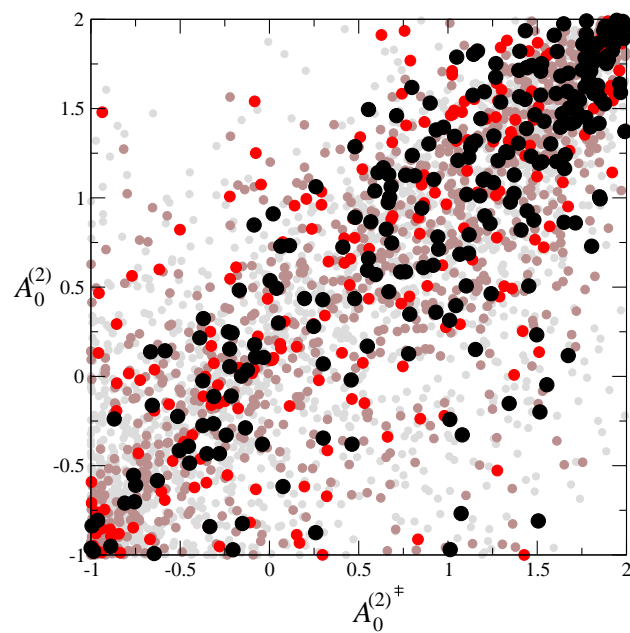


FIG. 13: Rotational alignment $A_0^{(2)}$ in the products plotted as a function of the rotational alignment $A_0^{(2)\ddagger}$ at the transition state for trajectories reaching the products with $J=12$. D_2 desorbed from $\text{Cu}(111)$ at $T_s=925$ K. The darkness of the dots is proportional to the weighting factor of the corresponding trajectory.

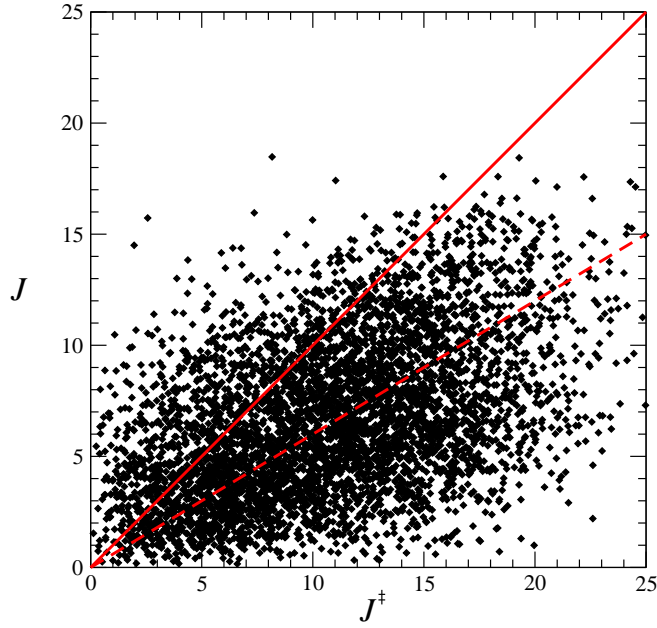


FIG. 14: Angular momentum J in the products plotted as a function of the angular momentum J^\ddagger at the transition state for trajectories reaching the products with $-1.0 \leq A_0^{(2)}(J) \leq -0.8$ ("cartwheel" trajectories). D_2 desorbed from $Cu(111)$ at $T_s=925$ K. Solid line : $J = J^\ddagger$; dashed line : $J = 0.6 J^\ddagger$.

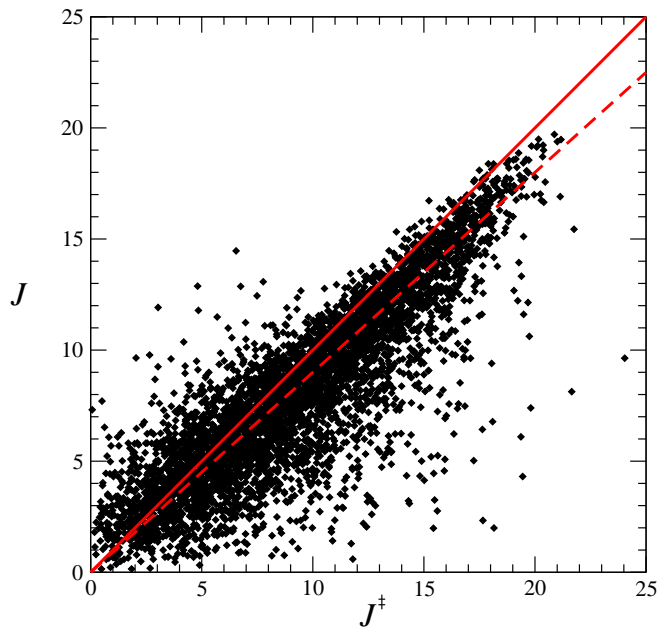


FIG. 15: Angular momentum J in the products plotted as a function of the angular momentum J^\ddagger at the transition state for trajectories reaching the products with $1.8 \leq A_0^{(2)}(J) \leq 2.0$ ("helicopter" trajectories). D_2 desorbed from $Cu(111)$ at $T_s=925$ K. Solid line : $J = J^\ddagger$; dashed line : $J = 0.9 J^\ddagger$.

trajectories respectively reaching the products with cartwheel and helicopter motions. Fig. 14 shows that for cartwheel trajectories, the rotation motion is strongly modified beyond the TS since on average, $J = 0.6J^\ddagger$. For the case of interest, i.e. $J = 12$, the average value of J^\ddagger is found by visual inspection to be equal to ~ 15 . The rotation motion at the TS is indeed in a plane orthogonal to the surface, so that it is strongly hindered. As shown in ref. [47], the coupling between Z and θ from the TS on leads to strong energy transfers from rotation to translation motion so that the rotational state distribution is shifted towards the small values of J . In the present case, J decreases from ~ 15 (on average) to 12. On the opposite, Fig. 15 shows that for helicopter trajectories, the rotation motion is weakly modified beyond the TS. J^\ddagger has roughly the same value as in the products, i.e., ~ 12 . Now, because of the Boltzmann weighting factor, the probability that J^\ddagger is equal to 15 is much lower than the one to be equal to 12. Accordingly, helicopter trajectories are more probable than cartwheel one, thereby justifying the higher probability density in the high alignment region in Fig. 12.

To end, we notice in Fig. 11 that when J increases, there is a continuous transition between case I and case II, with a monotonous variation of the average alignment.

5 Conclusion

A theoretical study of H₂ and D₂ desorbing from Cu(111) has been reported. This study makes use of a modified version of the LEPS PES of Dai and Zhang [19]. The LEPS parameters have been modified in order to lower the barrier threshold in conformity with accurate ab initio electronic calculations. The topological study of the modified PES by the CHAIN method reveals unambiguously that the state (TS) is located at the top of a unique early barrier. The adsorbed H atoms are supposed to be in thermal equilibrium with the metal surface. Moreover, classical trajectories show that recrossing of the TS is negligible. Accordingly, the nascent molecule is supposed to be still thermalized at the TS and batches of classical trajectories (CT) are carried out from the TS onto the products with their initial conditions canonically distributed. Keck's correction for multiple crossings of the TS is used [29]. Product state distribution of the reactive trajectories are then calculated using the Gaussian weighting procedure to account for the quantization of the vibration motion in gas phase [34, 35]. These

distributions are in overall good agreement with experimental measurements :

(1) The early barrier to desorption results in a significant vibrational excitation of the desorbed molecule.

(2) The rotational state distribution is strongly modified from the TS onto the products. There is actually a desexcitation of the rotational angular momentum in the exit channel due to energy transfers between rotation and translation motions (see also ref. [45]).

(3) The variation of the mean translational energy is a decreasing function of the vibrational state and a non-monotonous function of the rotational state.

(4) The orientation of the rotation plane is roughly random for low J values (both cartwheel and helicopter motions are observed) while it is more likely parallel to the metal surface for large J values (predominance of helicopter motions). This finding has been analysed in terms of the anisotropy of the PES in the exit channel.

Acknowledgments

The authors are grateful to Professor A. Salin, Dr. C. Crespos and Dr. P. Larrégaray for useful discussions.

Appendix

By calculating the eigenvectors \vec{U}_i of the mass-weighted Cartesian Hessian matrix, one knows the components of these vectors on the weighted Cartesian coordinates basis set. If we note \mathbf{U} the Hessian eigenvector basis set and \mathbf{C} the mass-weighted Cartesian coordinate basis set, we have :

$$\mathbf{U} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{C} \quad (\text{A.1})$$

where \mathbf{M} is the transformation matrix.

By assigning the values of u_i ($i = 1..6$) the projections of H₂ (or D₂) coordinates on the vector \vec{U}_i , and by using the inverse transformation matrix, one can then easily determine the mass-weighted Cartesian coordinates c_i of the molecule : $c_1 = \sqrt{m_A} x_A$, $c_2 = \sqrt{m_A} y_A$, $c_3 = \sqrt{m_A} z_A$, $c_4 = \sqrt{m_B} x_B$, $c_5 = \sqrt{m_B} y_B$ and $c_6 = \sqrt{m_B} z_B$. A and B denote the two atoms, and m_A and m_B their respective masses.

The calculation of the Cartesian coordinates of the two atoms is then straightforward and by using simple coordinate transformations, one can evaluate the values of the internal coordinates (X, Y, Z, r, θ, ϕ).

If we derive the set of mass-weighted Cartesian coordinates with respect to time, we obtain for each coordinate c_i :

$$\dot{c}_i = \frac{dc_i}{dt} = \sum_{j=1}^6 \frac{\partial c_i}{\partial u_j} \frac{du_j}{dt}. \quad (\text{A.2})$$

The partial derivatives $\frac{\partial c_i}{\partial u_j}$ are obtained from Eq. (A.1).

In the mass-weighted Cartesian coordinates basis set, the Hamiltonian is given by :

$$H = \sum_{i=1}^6 \frac{p_{c_i}^2}{2} + V, \quad (\text{A.3})$$

where p_{c_i} is the conjugated momentum of the coordinate c_i . Therefore, in Eq. (A.2), we have :

$$\dot{c}_i = \frac{\partial H}{\partial p_{c_i}} = p_{c_i}. \quad (\text{A.4})$$

Moreover, from Eq. (2.4), we obtain :

$$\frac{du_j}{dt} = \dot{u}_j = \frac{\partial H}{\partial p_{u_j}} = p_{u_j} \quad (\text{A.5})$$

where p_{u_j} is defined in Section 2.2.2. Using Eqs. (A.4) and (A.5), Eq. (A.2) thus becomes :

$$p_{c_i} = \sum_{j=1}^6 \frac{\partial c_i}{\partial u_j} p_{u_j}. \quad (\text{A.6})$$

Therefore, by knowing the values of the momenta p_u , one can easily determine the values of the different momenta p_c in the mass-weighted Cartesian coordinate basis set. They are straightforwardly deduced in the Cartesian coordinates basis set by : $p_{x_A} = \sqrt{m_A} p_{c_1}$, $p_{y_A} = \sqrt{m_A} p_{c_2}$, $p_{z_A} = \sqrt{m_A} p_{c_3}$, $p_{x_B} = \sqrt{m_B} p_{c_4}$, $p_{y_B} = \sqrt{m_B} p_{c_5}$ and $p_{z_B} = \sqrt{m_B} p_{c_6}$. Using standard transformations, one can then calculate the values of P_X , P_Y , P_Z , p_r , p_θ and p_ϕ .

References

- [1] G. Comsa, R. David, Surf. Sci. Rep. 5 (1985) 145.
- [2] H. A. Michelsen, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, Surface Reactions, Vol. 34 of Springer Series in Surface Sciences, Springer-Verlag, Berlin, 1994, p. 185.
- [3] G. Comsa, R. David, Surf. Sci. 117 (1982) 77.
- [4] G. D. Kubiak, G. O. Sitz, R. N. Zare, J. Chem. Phys. 83 (1985) 2538.
- [5] H. A. Michelsen, D. J. Auerbach, J. Chem. Phys. 94 (1991) 7502.
- [6] C. T. Rettner, H. A. Michelsen, D. J. Auerbach, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 1164.
- [7] H. A. Michelsen, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 2678.
- [8] H. A. Michelsen, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, R. N. Zare, J. Chem. Phys. 98 (1993) 8294.
- [9] C. T. Rettner, H. A. Michelsen, D. J. Auerbach, J. Vac. Sci. Technol. A 11 (1993) 1901.
- [10] C. T. Rettner, H. A. Michelsen, D. J. Auerbach, J. Chem. Phys. 102 (1995) 4625.
- [11] D. Wetzig, M. Rutkowski, R. David, H. Zacharias, Europhys. Lett. 36 (1996) 31.

- [12] S. J. Gulding, A. M. Wodtke, H. Hou, C. T. Rettner, H. A. Michelsen, D. J. Auerbach, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 9702.
- [13] H. Hou, S. J. Gulding, C. T. Rettner, A. M. Wodtke, D. J. Auerbach, *Science* 277 (1997) 80.
- [14] J. Harris, S. Holloway, T. S. Rahman, K. Yang, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 4427.
- [15] J. Harris, T. S. Rahman, K. Yang, *Surf. Sci.* 198 (1988) 312.
- [16] K. Yang, T. S. Rahman, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 6834.
- [17] H. Kasai, A. Okiji, *Prog. Surf. Sci.* 44 (1993) 101.
- [18] W. A. Dino, H. Kasai, A. Okiji, *Prog. Surf. Sci.* 63 (2000) 63.
- [19] J. Dai, J. Z. H. Zhang, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 6280.
- [20] B. Hammer, M. Scheffler, K. W. Jacobsen, J. K. Norskov, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 1400.
- [21] AMPAC 7.0 ©, Semichem, Inc. PO Box 1649, Shawnee, KS 66222, 1992-2003.
- [22] D. A. Liotard, J. P. Penot, *Numerical methods in the study of critical phenomena*, Springer-Verlag, Berlin, 1981, p. 213.
- [23] D. A. Liotard, *Int. J. Quant. Chem.* 44 (1992) 723.
- [24] AMPAC 8 User Manual, AMPAC 8.0 ©, Semichem, Inc. PO Box 1649, Shawnee, KS 66222, 1992-2004.
- [25] R. A. Olsen, H. F. Busnengo, A. Salin, M. F. Somers, G. J. Kroes, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 3841.
- [26] A. Perrier, L. Bonnet, J. C. Rayez, *Surf. Sci.* 581 (2005) 189.
- [27] V. S. Melissas, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem.* 99 (1993) 1013.
- [28] D. G. Truhlar, B. C. Garrett, S. J. Klippenstein, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 12771.
- [29] J. C. Keck, *Discuss. Faraday Soc.* 33 (1962) 173.
- [30] C. H. Bennett, *Algorithms for Chemical Computation*, American Chemical Society, Washington, D. C., 1977.
- [31] E. K. Grimmlmann, J. C. Tully, E. Helfand, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 5300.
- [32] A. P. J. Jansen, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 8444.

- [33] J. B. Anderson, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 4684.
- [34] L. Bonnet, J. C. Rayez, *Chem. Phys. Lett.* 277 (1997) 183.
- [35] L. Bonnet, J. C. Rayez, *Chem. Phys. Lett.* 397 (2004) 106.
- [36] L. Banares, F. J. Aoiz, P. Honvault, B. Bussery-Honvault, J. M. Launay, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 565.
- [37] L. Banares, F. Aoiz, S. A. Vasquez, T. S. Ho, H. Rabitz, *Chem. Phys. Lett.* 374 (2003) 243.
- [38] A. E. Pomerantz, F. Ausfelder, R. N. Zare, S. C. Althorpe, F. J. Aoiz, L. Banares, J. F. Castillo, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 3244.
- [39] L. Banares, F. J. Aoiz, P. Honvault, J. M. Launay, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 1616.
- [40] N. Balucani, G. Capozza, L. Cartechini, A. Bergeat, R. Bobbenkamp, P. Casavecchia, F. J. Aoiz, L. Banares, P. Honvault, B. Bussery-Honvault, J. M. Launay, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 4957.
- [41] T. Xie, J. Bowman, J. W. Duff, M. Braunstein, B. Ramachandran, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 14301.
- [42] J. C. Polanyi, W. H. Wong, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 1439.
- [43] G. R. Darling, S. Holloway, *Surf. Sci. Lett.* 268 (1992) 305.
- [44] G. R. Darling, S. Holloway, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 64 (1993) 571.
- [45] A. Perrier, L. Bonnet, J. C. Rayez, In preparation.
- [46] L. Bonnet, J. C. Rayez, *Eur. Phys. J. D* 4 (1998) 169.
- [47] P. Larregaray, L. Bonnet, J. C. Rayez, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 3349.
- [48] L. Bonnet, P. Larregaray, J. C. Rayez, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 3665.
- [49] L. Bonnet, P. Larregaray, J. C. Rayez, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 3679.
- [50] R. N. Zare, *Angular Momentum : Understanding spatial aspects in chemistry and physics*, Wiley Interscience, New York, 1988.

2.2 Approche Statistico-Dynamique : distribution d'états rotationnels dans les produits

2.2.1 Présentation de l'étude

Dans cette partie, nous appliquons l'Approche Statistico-Dynamique (SDA), présentée dans l'introduction, à la description de la distribution d'états rotationnels de H_2 et D_2 désorbant d'une surface de Cu(111). Cette méthode est à la fois basée sur la TET et sur un modèle analytique simple qui rend compte des effets dynamiques existant entre l'ET et les produits : le modèle de transformation linéaire. Comment pouvons-nous donc utiliser cette approche, développée pour les réactions de dissociation triatomique, aux réactions de désorption associative ?

Les deux atomes adsorbés étant en équilibre avec la surface et les calculs de dynamique classique nous ayant montré que le nombre de « recroisements » est négligeable, nous pouvons en déduire que la molécule en voie de formation est toujours en équilibre thermique avec la surface au niveau de l'état de transition (ET). La TET peut donc nous fournir les distributions d'états de H_2 (ou D_2) à l'ET. Il s'agit maintenant de vérifier les conditions d'application du modèle de transformation linéaire et pour cela d'analyser la dynamique de la réaction de désorption considérée dans la voie de sortie. Dans ce but, nous proposons une approche phénoménologique du potentiel d'interaction entre la molécule et la surface au-delà de l'ET. Tout d'abord, nous supposons que le chemin de réaction est bien décrit par la coordonnée Z et que l'état de transition est défini par la valeur $Z=Z^\ddagger$. La barrière étant avancée, les définitions de la surface divisante et de la coordonnée de réaction sont en fait beaucoup plus complexes. Néanmoins, ces hypothèses permettent de mener tous les développements analytiques à leur terme et nous conduisent à des résultats en bon accord avec les résultats dynamiques, comme nous le verrons par la suite. Au delà de l'ET, la surface d'énergie potentielle

(SEP) V s'écrit alors :

$$V = v(r) + V_{H_2/Cu}(X, Y, Z, \theta, \phi) \quad (2.1)$$

où $v(r)$ s'identifie au potentiel vibrationnel de la molécule que l'on suppose indépendant de la position de H₂ par rapport à la surface. La molécule est décrite comme un rotateur rigide dont le moment d'inertie I est égal à sa valeur moyenne dans la zone de transfert. Par ailleurs, en supposant que le potentiel d'interaction entre la molécule et la surface $V_{H_2/Cu}(X, Y, Z, \theta, \phi)$ ne dépend pas des coordonnées X et Y dans la voie de sortie, nous obtenons :

$$V_{H_2/Cu}(X, Y, Z, \theta, \phi) \simeq V_{H_2/Cu}(Z, \theta, \phi) \quad (2.2)$$

Nous supposons alors que le potentiel d'interaction s'écrit :

$$V_{H_2/Cu}(Z, \theta, \phi) = V_Z(Z) + V_\theta(Z, \theta) + V_\phi(Z, \phi) \quad (2.3)$$

avec

$$V_\theta(Z, \theta) = v_\theta(\theta) \exp[-\alpha_\theta (Z - Z^\ddagger)] \quad (2.4)$$

et

$$V_\phi(Z, \phi) = v_\phi(\phi) \exp[-\alpha_\phi (Z - Z^\ddagger)]. \quad (2.5)$$

$V_Z(Z)$ est l'équivalent du potentiel radial dans les réactions unimoléculaires. $v_\theta(\theta)$ et $v_\phi(\phi)$ sont les potentiels associés aux mouvements de rotation de la molécule dans des plans respectivement orthogonal et parallèle à la surface. Le terme exponentiel rend compte du fait que les forces dues à ces mouvements de rotation décroissent lorsque la molécule s'éloigne de la surface. Les paramètres α_θ et α_ϕ , appelés coefficients de « damping », caractérisent l'ampleur de cette évanescence.

Pour les températures de surface usuelles, les variations de θ et ϕ autour de leur position d'équilibre doivent être faibles. Les potentiels $v_\theta(\theta)$ et $v_\phi(\phi)$ peuvent donc être raisonnablement décrits par une approximation harmonique :

$$v_\theta(\theta) = \frac{1}{2} C_\theta (\theta - \theta_e^\ddagger)^2 \quad (2.6)$$

et

$$v_\phi(\phi) = \frac{1}{2} C_\phi (\phi - \phi_e^\ddagger)^2 \quad (2.7)$$

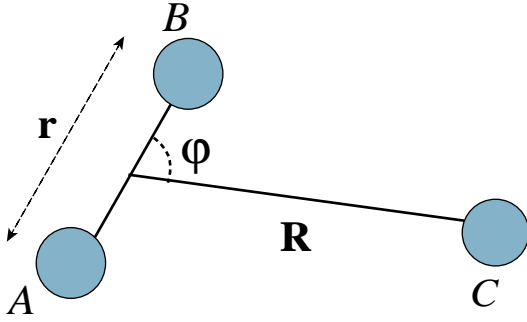


FIG. 2.6: Représentation des coordonnées de Jacobi pour un système triatomique.

où C_θ et C_ϕ définissent les constantes de force de rotation. θ_e^\ddagger et ϕ_e^\ddagger correspondent aux valeurs des angles minimisant respectivement les potentiels $v_\theta(\theta)$ et $v_\phi(\phi)$ à la fois à l'ET et le long du chemin de désorption. Pour le système $\text{H}_2/\text{Cu}(111)$, au niveau du point selle, l'axe de la molécule est parallèle à la surface et nous avons donc $\theta_e^\ddagger = \frac{\pi}{2}$. Sur l'ensemble des trajectoires, toutes les orientations de la molécule sont possibles. Néanmoins, pour une distribution canonique des états de la molécule dans l'espace des phases à la température T_s ($T_s < 1000$ K), il est plus probable que les trajectoires traversent l'ET près du point selle et nous avons en moyenne $\theta^\ddagger \simeq \theta_e^\ddagger = \frac{\pi}{2}$. Par ailleurs, nous pouvons montrer que dans la zone de transfert (région où les transferts entre les degrés de liberté de rotation et de translation sont les plus importants), la valeur de θ reste proche de $\pi/2$.

Dans le cadre de ces hypothèses, l'analyse de la dynamique du système dans la voie de sortie conduit aux équations différentielles suivantes :

$$\ddot{\theta} + \frac{C_\theta}{I} \exp[-\alpha_\theta(Z - Z^\ddagger)](\theta - \theta_e^\ddagger) = 0 \quad (2.8)$$

et

$$\ddot{\phi} + \frac{C_\phi}{I} \exp[-\alpha_\phi(Z - Z^\ddagger)](\phi - \phi_e^\ddagger) = 0. \quad (2.9)$$

Ces équations sont similaires à l'équation différentielle donnant l'évolution temporelle de l'angle φ (voir figure 2.6) associé au mouvement de « bending » dans les réactions de dissociations triatomiques [1]. Une résolution approchée de ce type d'équation a été conduite dans le cadre du modèle de transformation linéaire. Ce modèle nous fournit les évolutions des angles θ et ϕ et de leurs moments conjugués, p_θ et p_ϕ , dans

la zone de transfert :

$$\begin{pmatrix} \theta^b - \theta_e^\dagger \\ p_\theta^b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11}^\theta & M_{12}^\theta \\ M_{21}^\theta & M_{22}^\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \theta^\dagger - \theta_e^\dagger \\ p_\theta^\dagger \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

et

$$\begin{pmatrix} \phi^b - \phi_e^\dagger \\ p_\phi^b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11}^\phi & M_{12}^\phi \\ M_{21}^\phi & M_{22}^\phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi^\dagger - \phi_e^\dagger \\ p_\phi^\dagger \end{pmatrix}. \quad (2.11)$$

A chaque couple $(\theta^\dagger, p_\theta^\dagger)$ [respectivement $(\phi^\dagger, p_\phi^\dagger)$] à l'ET correspond donc un couple (θ^b, p_θ^b) [respectivement (ϕ^b, p_ϕ^b)] à la sortie de la zone des transferts. Les éléments de matrice M_{ij}^θ et M_{ij}^ϕ (i,j=1,2) dépendent du temps, de fonctions de Bessel des paramètres z_0^θ et z_0^ϕ , eux-mêmes fonctions des caractéristiques mécaniques du système et de la topologie de la SEP :

$$z_0^\theta = \frac{2}{\alpha_\theta v} \left(\frac{C_\theta}{I} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

et

$$z_0^\phi = \frac{2}{\alpha_\phi v} \left(\frac{C_\phi}{I} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.13)$$

Dans ces expressions, C_θ , C_ϕ , α_θ et α_ϕ sont les paramètres topologiques de la SEP. v est la vitesse maximale possible pour le mouvement de recul de la molécule diatomique :

$$v = \left(\frac{2 \langle E \rangle}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

où $\langle E \rangle$ est la valeur moyenne de l'énergie totale à laquelle on soustrait la quantité d'énergie présente dans le mouvement de vibration. Le paramètre z_0^θ peut également s'écrire :

$$z_0^\theta = \frac{2\pi\tau_\theta}{T_\theta} \quad (2.15)$$

avec $\tau_\theta = 2/(\alpha_\theta v)$ s'interprétant comme le temps nécessaire au système pour s'éloigner de la zone de transferts et $T_\theta = \left(\frac{C_\theta}{I} \right)^{\frac{1}{2}}$ représentant la fréquence du mouvement de « bending » associé à θ à l'ET. Nous pouvons écrire le paramètre z_0^ϕ comme étant lui aussi le rapport de deux temps caractéristiques, $\tau_\phi = 2/(\alpha_\phi v)$ et $T_\phi = \left(\frac{C_\phi}{I} \right)^{\frac{1}{2}}$.

Connaissant les paramètres z_0^θ et z_0^ϕ et donc les moments p_θ^b et p_ϕ^b à la sortie de la zone de transfert (équations (2.12) et (2.13)), il est alors possible de déterminer la valeur du moment rotationnel J . La valeur de θ restant proche de $\pi/2$ dans la zone de transfert, nous avons :

$$J^2 = p_\theta^{b^2} + \frac{p_\phi^{b^2}}{\sin^2\theta} \simeq p_\theta^{b^2} + p_\phi^{b^2}. \quad (2.16)$$

Ainsi, la TET nous fournit la distribution d'états rotationnels à l'ET et le modèle de transformation linéaire nous donne l'évolution du moment rotationnel dans la zone de transferts. Nous pouvons alors montrer que la distribution d'états rotationnels dans les produits s'écrit :

$$P(J) \propto J \int_0^{2\pi} d\psi \exp\left[-\frac{\beta}{2I} J^2 \left(\frac{\sin^2\psi}{\Gamma_\theta^2} + \frac{\cos^2\psi}{\Gamma_\phi^2}\right)\right] \quad (2.17)$$

où ψ est une variable d'intégration angulaire ($0 \leq \psi \leq 2\pi$). Cette distribution dépend donc à la fois de la température de surface par l'intermédiaire de $\beta=1/(kT_s)$, de I et des paramètres mécaniques Γ_θ et Γ_ϕ . Le paramètre Γ_θ est défini par

$$\Gamma_\theta = 1 - 0.3 z_0^\theta \quad (2.18a)$$

dans le cas où $z_0^\theta \leq 1.46$ et

$$\Gamma_\theta = 0.67 - 0.075 z_0^\theta \quad (2.18b)$$

si $z_0^\theta > 1.46$. En remplaçant l'indice θ par ϕ dans les expressions précédentes, nous pouvons définir de la même façon le paramètre Γ_ϕ .

Il est donc possible de prédire la distribution d'états rotationnels de H_2 et D_2 désorbant d'une surface de Cu(111) en tenant compte des transferts d'énergie dans la voie de sortie. Ce résultat est illustré par la figure 2.7 où les résultats de la SDA sont comparés aux calculs de trajectoires classiques et aux résultats expérimentaux de Michelsen, Rettner et Auerbach [2]. Nous pouvons voir que ce modèle reproduit le décalage de la distribution d'états rotationnels vers les plus petites valeurs de J observé par les calculs de dynamique classique : les transferts d'énergie dans la voie de sortie ont lieu de la rotation vers la translation. Les paramètres z_0^θ et z_0^ϕ qui apparaissent implicitement dans l'expression de la distribution d'états rotationnels de H_2 ou D_2 (voir l'équation (2.17)),

permettent de caractériser l'intensité des transferts entre mouvements de rotation et translation et sont par là-même appelés « *paramètres de transfert* ».

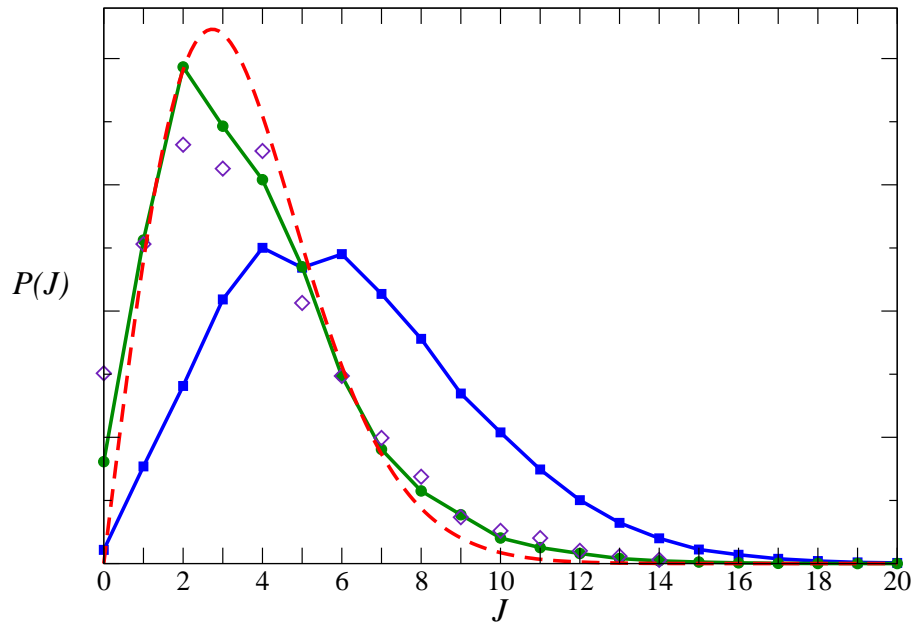


FIG. 2.7: Système $D_2 / Cu(111)$ ($T_s=925K$). Distribution d'états rotationnels obtenue par les calculs dynamiques à l'ET (trait plein et carrés), par les calculs dynamiques dans les produits (trait plein et cercles), par l'application de la SDA (pointillés) et par l'expérience [2] (losanges).

Bibliographie

- [1] P. Larregaray, L. Bonnet, J. C. Rayez, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 3349.
- [2] H. A. Michelsen, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 8294.

2.2.2 Publication

“A statistico-dynamical approach of rotational state distributions in associative desorptions”

A. Perrier, L. Bonnet and J.-C. Rayez

A statisticodynamical approach of rotational state distributions in associative desorptions

A. Perrier, L. Bonnet and J.-C. Rayez

Abstract

In unimolecular reactions governed by short-range forces, strong energy transfers between rotational and translational degrees of freedom occur on the way from the transition state (TS) onto the products so that state distributions are not the same at the TS and in the products. In the recent years, we proposed a statisticodynamical approach (SDA) of product state distributions which combines transition state theory (TST) for the description of state distributions at the TS and a simple dynamical model for the description of the post-TS dynamics and its effects on nascent state distributions.

In the present work, we extend SDA to the description of rotational state distributions in the products of associative molecular desorptions governed by short-range forces. The agreement found between SDA predictions, classical trajectory calculations and experimental results in the case of H₂ and D₂ desorbing from Cu(111) is very encouraging. In addition to that, the formulation highlights some key factors of rotational state distributions which would have been difficult to directly extract from a dynamical study.

1 Introduction

Because associative desorptions are fundamental processes in gas-surface chemistry, their dynamics has been widely studied both experimentally and theoretically during

the last fifty years [1,2]. Many of these works concern the recombinative desorption of H₂ and D₂ from Cu(111) or Cu(110), for these processes are important model systems for the understanding of gas-surface reactions involving activated barriers in the reverse direction.

Internal state distributions of H₂ and D₂ obtained from the previous desorptions have been measured by different groups [3–10]. These distributions provide among the most detailed informations on gas-surface reactivity. Describing and understanding their shape is therefore a basic goal in theoretical reaction dynamics.

To some extent, recombinative desorptions are to gas-surface chemistry what unimolecular reactions are to gas-phase chemistry. As far as the latter are concerned, statistical approaches based on transition state theory (TST) are well suited to their study [11]. On the one hand, they lead to simple numerical calculations as compared with dynamical methods, though the price to pay is obviously less accuracy. On the other hand, they have a powerful explicative and interpretative power, for many physical assumptions are involved, and some key factors of state distributions appear explicitly in the analytical developments [12,13]. Therefore, we recently undertook to extend the application of TST-based approaches to the description of associative desorption dynamics as to our knowledge, this work had never been done at that time [14].

We started with the desorption of H₂ from Pt(111) which also involves an activated barrier in the reverse direction. To summarize, we found that from the transition state (TS) (roughly located at the barrier top) onto the products, the total energy can be partitioned into three quantities : the vibrational energy, the rotational energy, and the remaining energy, purely translational in the products only. Moreover, the previous energy partitioning does not vary beyond the TS (on the average), a finding justified by the late character of the barrier as well as the lightness of H₂. It is then possible to show that TST leads to a straightforward, but nevertheless accurate description of final state distributions.

For H₂ and D₂ desorbing from Cu(111), the exit-channel dynamics is more complex [15]. The barrier to reaction is an early barrier and the TS is defined by a smaller average distance between H₂ and the copper surface as in the previous case. When going down to the barrier, the H atoms are accelerated towards each other and the angular torques that H₂ experiences are stronger than previously. The separability assumption

between vibrational, rotational and remaining degrees of freedom is violated, and TST alone fails at describing final state distributions. A few years ago, however, Larrégaray et al [16] derived a simple dynamically corrected statistical treatment of state distributions in the products of triatomic unimolecular reactions involving efficient energy transfers between rotation and translation motions en route to products. In these reactions, transfers are mainly due to the force responsible for the bending motions of the reagent molecule. The bending potential is supposed to be harmonic at the TS and decreases exponentially along the reaction path. The rotranslational energy transfers were analyzed through the development of the so-called linear transformation model (LTM). The latter, combined with TST, led to an analytical expression of the desired rotational state distribution of the final diatomic molecule. This method, called the statisticodynamical approach (SDA), was subsequently applied to the dissociation of isocyanic acid. In both cases, very satisfying agreement between dynamical calculations and SDA predictions was found.

The aim of the present paper is to extend SDA to the description of the rotational state distribution of H_2 and D_2 associatively desorbing from $\text{Cu}(111)$.

The paper is organized as follows. In Section 2, we present the system and the basic assumptions involved in its description. The exit-channel dynamics is described in Section 3. The expression of the rotational state distribution is derived in Section 4. Comparison between classical trajectory (CT) calculations and SDA predictions is performed in Section 5 and we conclude in Section 6.

2 System and assumptions

For the sake of convenience, we deal with the $\text{H}_2/\text{Cu}(111)$ system. The treatment is then applied to both $\text{H}_2/\text{Cu}(111)$ and $\text{D}_2/\text{Cu}(111)$ in section 5.

The diatomic molecule H_2 is defined by the following set of canonical coordinates $(X, P_X, Y, P_Y, Z, P_Z, r, p_r, \theta, p_\theta, \phi, p_\phi)$. X and Y are the coordinates of the center of mass G of the molecule in a plane parallel to the surface, Z is the distance between G and the surface, r is the distance between the two atoms, θ is the angle between the molecule and the surface normal and ϕ is the azimuthal angle [see Fig. 1]. $P_X, P_Y, P_Z, p_r, p_\theta$ and p_ϕ are the conjugate momenta of X, Y, Z, r, θ and ϕ , respectively. In the

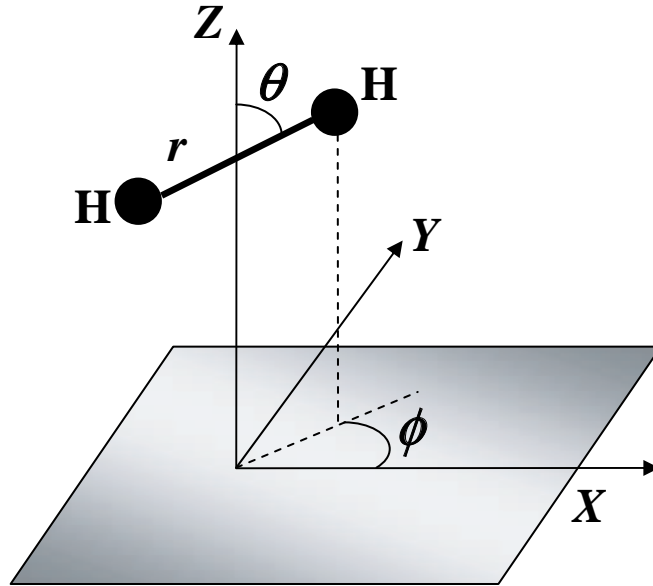


FIG. 1: Coordinate system for the H_2 molecule.

framework of this coordinate system, the corresponding classical function of Hamilton is given by :

$$H = \frac{P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2}{2M} + \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{J^2}{2I} + V \quad (2.1)$$

with

$$J^2 = p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2\theta} \quad (2.2)$$

and

$$I = \mu r^2. \quad (2.3)$$

M and μ are respectively the mass and the reduced mass of the molecule. J is the rotational angular momentum of H_2 and I is its reduced moment of inertia. The potential energy V is zero for Z tending to infinity and $r = r_e$, where r_e is the equilibrium bond distance of the free diatomic molecule ($r_e = 0.74 \text{ \AA}$).

Our statisticodynamical approach lies on the following assumptions :

(1) While adsorbed on the metal surface, the two atoms are in thermal equilibrium at the surface temperature T_s . Moreover, classical trajectory (CT) calculations show that recrossing of the transition state (TS) is negligible [15]. Consequently, the nascent molecule can be still considered in thermal equilibrium with the metal surface at the

TS [17].

(2) En route to products, we shall assume that the moment of inertia I has the constant value

$$I = \frac{\mu r^{\ddagger 2} + \mu r_e^2}{2} \quad (2.4)$$

where r^{\ddagger} is the value of r at the exit-barrier saddle point and r_e has been defined above. This expression is a rough estimate of the average value of I in the transfer region corresponding to the product side of the barrier. This approximation was introduced a few years ago in the study of the gas phase processes $\text{O}_2\text{H}(\text{D}, \text{T}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}(\text{D}, \text{T})$ and led to rotational state distributions in good agreement with CT calculations [18].

(3) It is assumed that Z is the reaction coordinate from the TS onto the products. The TS is thus defined by a given value Z^{\ddagger} of Z . This assumption is crude as the barrier to reaction is early. Nevertheless, it allows the derivation of a simple expression of the final rotational state distribution in good agreement with the dynamical results, as shown further below. The true post TS dynamics is in fact quite complex and we have not found it possible to deal with a more realistic definition of the TS while keeping analytical the full treatment.

(4) In the exit channel, we make the approximation that the interaction potential energy between the diatomic molecule and the metal surface does not depend on the X and Y coordinates. In the framework of assumption (3), a reasonable approximation of the potential energy may be given by :

$$V \simeq V(Z, \theta, \phi) = V_Z(Z) + V_\theta(Z, \theta) + V_\phi(Z, \phi) \quad (2.5)$$

with

$$V_\theta(Z, \theta) = v_\theta(\theta) \exp[-\alpha_\theta (Z - Z^{\ddagger})] \quad (2.6)$$

and

$$V_\phi(Z, \phi) = v_\phi(\phi) \exp[-\alpha_\phi (Z - Z^{\ddagger})]. \quad (2.7)$$

$V_Z(Z)$ is the equivalent of the radial potential term in unimolecular reactions. $v_\theta(\theta)$ and $v_\phi(\phi)$ are associated with bending motions of H_2 in planes respectively orthogonal and parallel to the surface. The exponential terms are damping terms taking into account the decrease of the bending forces as the molecule separates from the metal surface.

Since for standard values of T_s (less than ~ 1000 K), θ and ϕ are expected to take values close around their equilibrium ones, $v_\theta(\theta)$ and $v_\phi(\phi)$ can be reasonably described by a harmonic approximation :

$$v_\theta(\theta) = \frac{1}{2}C_\theta (\theta - \theta_e^\ddagger)^2 \quad (2.8)$$

and

$$v_\phi(\phi) = \frac{1}{2}C_\phi (\phi - \phi_e^\ddagger)^2 \quad (2.9)$$

where C_θ and C_ϕ are the bending force constants and θ_e^\ddagger and ϕ_e^\ddagger are the equilibrium angles at the TS. For the desorption of interest, H₂ is parallel to the surface at the saddle point, i.e., $\theta_e^\ddagger = \pi/2$.

(5) For a canonical distribution of the reagent phase space states corresponding to standard values of T_s , trajectories are very likely to cross the TS near the saddle point. Molecules are thus expected to be roughly parallel to the metal surface at the TS. As shown in Appendix A, this hypothesis is supported by a dynamical study of H₂ desorbing from Cu(111).

(6) As shown in Appendix B, the transfer region is crossed in about 20 fs. The rotational angular momentum is indeed a constant of motion beyond this time. Also shown in this appendix is the important fact that θ , close to $\pi/2$ at the TS, remains sufficiently close to this value across the whole transfer region for $\sin \theta$ to be reasonably replaced by 1 in Eq. (2.2). We have thus :

$$J^2 \simeq p_\theta^2 + p_\phi^2 \quad (2.10)$$

throughout the transfer region.

3 Exit-channel dynamics : application of the linear transformation model

We shall now model the dynamics in the transfer region. The Newton second law is

$$\dot{p}_\theta = -\frac{\partial H}{\partial \theta} \quad (3.1)$$

with H defined in Eq.(2.1). From Eqs. (2.1), (2.5) and (2.10), we have

$$\dot{p}_\theta = -\frac{\partial V_\theta(Z, \theta)}{\partial \theta}. \quad (3.2)$$

With $V_\theta(Z, \theta)$ defined by Eqs. (2.6) and (2.8), we finally obtain :

$$\dot{p}_\theta = -C_\theta \exp[-\alpha_\theta(Z - Z^\ddagger)](\theta - \theta_e^\ddagger). \quad (3.3)$$

Moreover, since

$$p_\theta = I\dot{\theta} \quad (3.4)$$

and I does not vary in time (assumption (2)), Eq. (3.3) results in :

$$\ddot{\theta} + \frac{C_\theta}{I} \exp[-\alpha_\theta(Z - Z^\ddagger)](\theta - \theta_e^\ddagger) = 0. \quad (3.5)$$

We wish to emphasize here the limitation of the validity of the above equation to the transfer region. Beyond this region, θ has no reason to stay close to $\pi/2$ and Eq. (3.2) is no longer valid.

As far as p_ϕ is concerned, we have :

$$\dot{p}_\phi = -\frac{\partial H}{\partial \phi} = -\frac{\partial V_\phi(Z, \phi)}{\partial \phi} \quad (3.6)$$

with $V_\phi(Z, \phi)$ defined in Eqs. (2.7) and (2.9), and p_ϕ given by

$$p_\phi = I \sin^2 \theta \dot{\phi}. \quad (3.7)$$

From assumptions (2) and (6), Eq. (3.6) becomes :

$$\ddot{\phi} + \frac{C_\phi}{I} \exp[-\alpha_\phi(Z - Z^\ddagger)](\phi - \phi_e^\ddagger) = 0. \quad (3.8)$$

Eqs. (3.5) and (3.8) are similar to Eq. (3.6) in ref. [16] and can be analytically solved. The mathematical procedure involves some approximations but the final expressions (see Eqs. (3.9) to (3.19) in ref. [16]) are in satisfying agreement with dynamical calculations. After ref. [16], we find that at the boundary between the transfer region and the free products, the conjugate momenta of θ and ϕ are given in terms of the rotational

state $(\theta^\ddagger, p_\theta^\ddagger, \phi^\ddagger, p_\phi^\ddagger)$ of the system at the TS by the following linear transformations :

$$p_\theta^b = M_{21}^\theta (\theta^\ddagger - \theta_e^\ddagger) + M_{22}^\theta p_\theta^\ddagger = g(\theta^\ddagger, p_\theta^\ddagger) \quad (3.9)$$

and

$$p_\phi^b = M_{21}^\phi (\phi^\ddagger - \phi_e^\ddagger) + M_{22}^\phi p_\phi^\ddagger = h(\phi^\ddagger, p_\phi^\ddagger) \quad (3.10)$$

(see Eq.(3.21) in [16] where a sign error was done). M_{21}^θ , M_{22}^θ , M_{21}^ϕ and M_{22}^ϕ are given by Eqs. (3.22a) and (3.22b) in ref. [16] :

$$M_{21}^i = -(C_i I)^{\frac{1}{2}} J_1(z_0^i) \quad (3.11a)$$

and

$$M_{22}^i = J_0(z_0^i) \quad (3.11b)$$

with i corresponding to θ or ϕ (in Eq.(3.22a) of [16], a sign error was also done). J_0 is the Bessel function of first kind and J_1 is minus the derivative of J_0 . z_0^θ and z_0^ϕ are respectively given by :

$$z_0^\theta = \frac{2}{\alpha_\theta v} \left(\frac{C_\theta}{I} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.12)$$

and

$$z_0^\phi = \frac{2}{\alpha_\phi v} \left(\frac{C_\phi}{I} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

(see Eq. (3.15) in ref. [16]). v is the final average velocity of recoil given by

$$v = \left(\frac{2 \langle E \rangle}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.14)$$

where $\langle E \rangle$ is here the mean value of the total energy with respect to the products minus the amount of energy present in the vibration motion of the final H₂. Note that for usual surface temperatures, the final vibrational energy of H₂ is equal to the zero point energy for most trajectories, as shown by the authors in a recent study [15]. A quick estimation of $\langle E \rangle$ is then possible from statistical thermodynamics. Since H₂ is supposed to be in thermal equilibrium at the TS (roughly located at the barrier top) and the whole dimension of the system is 6, a crude estimate of the total energy

with respect to the products is given by the barrier height for the reverse process of dissociative adsorption plus $6kT_s$. $\langle E \rangle$ is then the previous amount minus the zero point energy of the free H_2 .

Last but not least, it is shown in Appendix C for the interested reader that the dynamics of diatom desorptions exhibits strong similarities with the one of triatomic unimolecular reactions, thereby justifying the present use of the linear transformation model (Eqs. (3.9) and (3.10)).

All the equations necessary to derive the final rotational state distribution are now at our disposal.

4 Final rotational state distribution

According to TST ([13–15], see also [20] and references therein), the density of probability to have a given set of θ^\ddagger , p_θ^\ddagger , ϕ^\ddagger and p_ϕ^\ddagger values at the TS satisfies :

$$P^\ddagger(\theta^\ddagger, p_\theta^\ddagger, \phi^\ddagger, p_\phi^\ddagger) \propto F^\ddagger(\theta^\ddagger, p_\theta^\ddagger, \phi^\ddagger, p_\phi^\ddagger, T_s) \quad (4.1)$$

where $F^\ddagger(\theta^\ddagger, p_\theta^\ddagger, \phi^\ddagger, p_\phi^\ddagger, T_s)$ is the canonical flux through the TS due to trajectories crossing the TS with θ^\ddagger , p_θ^\ddagger , ϕ^\ddagger and p_ϕ^\ddagger values. $F^\ddagger(\theta^\ddagger, p_\theta^\ddagger, \phi^\ddagger, p_\phi^\ddagger, T_s)$ is given by

$$F^\ddagger(\theta^\ddagger, p_\theta^\ddagger, \phi^\ddagger, p_\phi^\ddagger, T_s) = \int d\Gamma \exp(-\beta H) \frac{P_Z}{M} \Theta(P_Z) \delta_1 \delta_2 \delta_3 \delta_4 \delta_5 \quad (4.2)$$

with

$$d\Gamma = dX dP_X dY dP_Y dZ dP_Z dr dp_r d\theta dp_\theta d\phi dp_\phi, \quad (4.3)$$

$\beta = (kT_s)^{-1}$, Θ the Heaviside function, H given by Eq. (2.1) and

$$\delta_1 = \delta(Z - Z^\ddagger) \quad (4.4)$$

(see assumption (3) in section 2),

$$\delta_2 = \delta(\theta - \theta^\ddagger), \quad (4.5)$$

$$\delta_3 = \delta(p_\theta - p_\theta^\ddagger), \quad (4.6)$$

$$\delta_4 = \delta(\phi - \phi^\ddagger) \quad (4.7)$$

and

$$\delta_5 = \delta(p_\phi - p_\phi^\ddagger). \quad (4.8)$$

From Eqs. (2.1) and (2.5)-(2.9), it can be easily shown that $P^\ddagger(\theta^\ddagger, p_\theta^\ddagger, \phi^\ddagger, p_\phi^\ddagger)$ can be written as :

$$P^\ddagger(\theta^\ddagger, p_\theta^\ddagger, \phi^\ddagger, p_\phi^\ddagger) \propto P^\ddagger(\theta^\ddagger, p_\theta^\ddagger) P^\ddagger(\phi^\ddagger, p_\phi^\ddagger) \quad (4.9)$$

with

$$P^\ddagger(\theta^\ddagger, p_\theta^\ddagger) \propto \exp\left\{-\frac{\beta}{2}\left[\frac{p_\theta^{\ddagger 2}}{I} + C_\theta(\theta^\ddagger - \theta_e^\ddagger)^2\right]\right\} \quad (4.10)$$

and

$$P^\ddagger(\phi^\ddagger, p_\phi^\ddagger) \propto \exp\left\{-\frac{\beta}{2}\left[\frac{p_\phi^{\ddagger 2}}{I} + C_\phi(\phi^\ddagger - \phi_e^\ddagger)^2\right]\right\}. \quad (4.11)$$

The density of probability to find a trajectory with a momentum p_θ^b at the boundary between the transfer region and the products is then given by :

$$P(p_\theta^b) \propto \int P^\ddagger(\theta^\ddagger, p_\theta^\ddagger) \delta[p_\theta^b - g(\theta^\ddagger, p_\theta^\ddagger)] d\theta^\ddagger dp_\theta^\ddagger \quad (4.12)$$

with $g(\theta^\ddagger, p_\theta^\ddagger)$ defined in Eq.(3.9). It is shown in appendix D that :

$$P(p_\theta^b) \propto \exp\left(-\frac{\beta}{2I} \frac{p_\theta^{b2}}{\Gamma_\theta^2}\right) \quad (4.13)$$

with

$$\Gamma_\theta = 1 - 0.3 z_0^\theta \quad (4.14a)$$

if $z_0^\theta \leq 1.46$ and

$$\Gamma_\theta = 0.67 - 0.075 z_0^\theta \quad (4.14b)$$

if $z_0^\theta > 1.46$.

From Eqs. (4.11) and (3.10), it can be similarly shown that :

$$P(p_\phi^b) \propto \exp\left(-\frac{\beta}{2I} \frac{p_\phi^{b2}}{\Gamma_\phi^2}\right) \quad (4.15)$$

(see Eqs. (4.14a) and (4.14b) for the definition of Γ_ϕ , θ being replaced by ϕ).

The probability density to have a given value of J^2 in the products is defined by :

$$Q(J^2) \propto \int dp_\theta^b dp_\phi^b P(p_\theta^b)P(p_\phi^b) \delta(J^2 - p_\theta^{b2} - p_\phi^{b2}). \quad (4.16)$$

The Dirac distribution $\delta(J^2 - p_\theta^{b2} - p_\phi^{b2})$ forces Eq. (2.10), this latter being valid up to the boundary of the transfer region, to be satisfied. Setting

$$p_\theta^b = \rho \sin \psi \quad (4.17a)$$

and

$$p_\phi^b = \rho \cos \psi \quad (4.17b)$$

in Eq. (4.16), and integrating with respect to ρ leads to the expression :

$$Q(J^2) \propto \int_0^{2\pi} d\psi \exp \left[-\frac{\beta}{2I} J^2 \left(\frac{\sin^2 \psi}{\Gamma_\theta^2} + \frac{\cos^2 \psi}{\Gamma_\phi^2} \right) \right]. \quad (4.18)$$

The rotational state distribution $P(J)$ being related to $Q(J^2)$ by

$$P(J)dJ = Q(J^2)d(J^2), \quad (4.19)$$

we finally arrive at the key expression of the work

$$P(J) \propto J \int_0^{2\pi} d\psi \exp \left[-\frac{\beta}{2I} J^2 \left(\frac{\sin^2 \psi}{\Gamma_\theta^2} + \frac{\cos^2 \psi}{\Gamma_\phi^2} \right) \right]. \quad (4.20)$$

which can be trivially evaluated numerically. This expression highlights the dependence of the rotational state distribution on β , I and the mechanical parameters Γ_θ and Γ_ϕ .

5 Comparison between CT calculations and SDA predictions

Both H₂ and D₂ desorbing from Cu(111) were studied at $T_S=925\text{K}$. Batches of 250000 trajectories were run from the TS onto the products on a modified version of the LEPS potential energy surface (PES) of Dai and Zhang [21]. The details of the calculations are discussed at length in ref. [15].

Concerning SDA calculations (Eq. (4.20)), the parameters C_θ , C_ϕ , α_θ and α_ϕ were obtained by fitting Eqs. (2.5)-(2.9) to the modified PES. These parameters, as well as the parameters z_0^θ and z_0^ϕ (see Eqs. (3.12) and (3.13)), are given in Table 2.

TAB. 2: Parameters of the H₂ / Cu(111) system and of the D₂ / Cu(111) system ($T_s=925$ K) for the modified PES of Dai and Zhang [21]. Set of parameters associated with both the θ and ϕ angles are given.

	I^a	$\langle E \rangle^b$	v_m^c	C^d	α^e	z_0	Γ
H ₂ / Cu(111)							
θ	0.4021	0.731	8397	1.504	2.69	1.682	0.544
ϕ	0.4021	0.731	8397	0.436	3.59	0.679	0.796
D ₂ / Cu(111)							
θ	0.8042	0.810	6250	1.504	2.69	1.682	0.550
ϕ	0.8042	0.810	6250	0.436	3.59	0.645	0.807

Units : ^a *uma*. Å ; ^b eV ; ^c m.s⁻¹ ; ^d eV. rad⁻² ; ^e Å⁻¹.

The rotational state distributions found from CT and SDA are represented in Figs. 2 and 3. As a matter of fact, they are in good agreement for both processes. Moreover, as can be see in Fig. 4, the agreement between SDA calculations and experimental observations [8] is very satisfying.

As observed several times in barrierless unimolecular reactions, the rotational state distribution is strongly shifted towards the small values of J . Basic reasons for that are proposed in ref. [16, 19, 22].

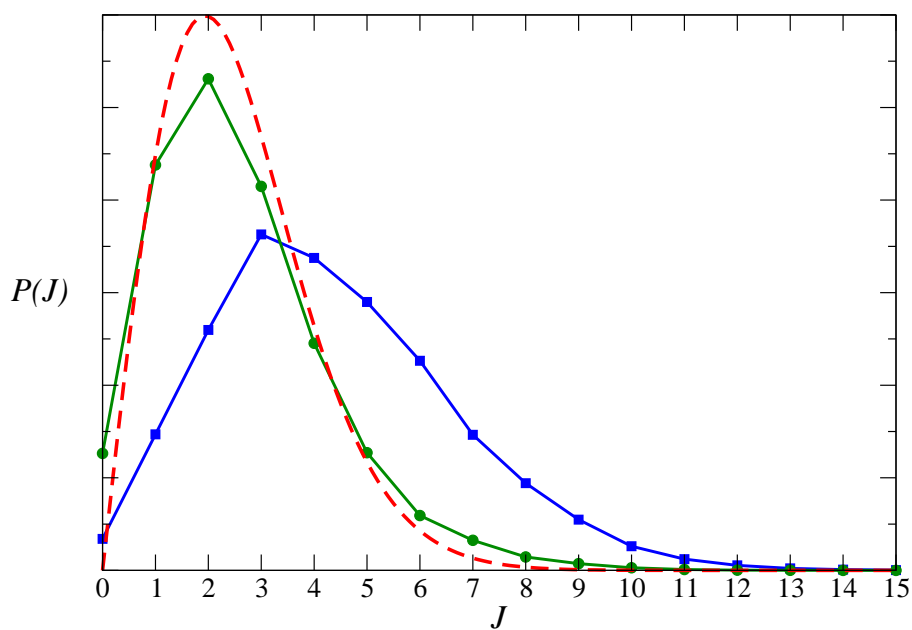


Figure 2: $H_2 / Cu(111)$ system. Rotational state distribution obtained by CT calculations ($T_s=925$ K) at the TS (squares) and in the products (circles). The SDA distribution is represented by a dashed line.

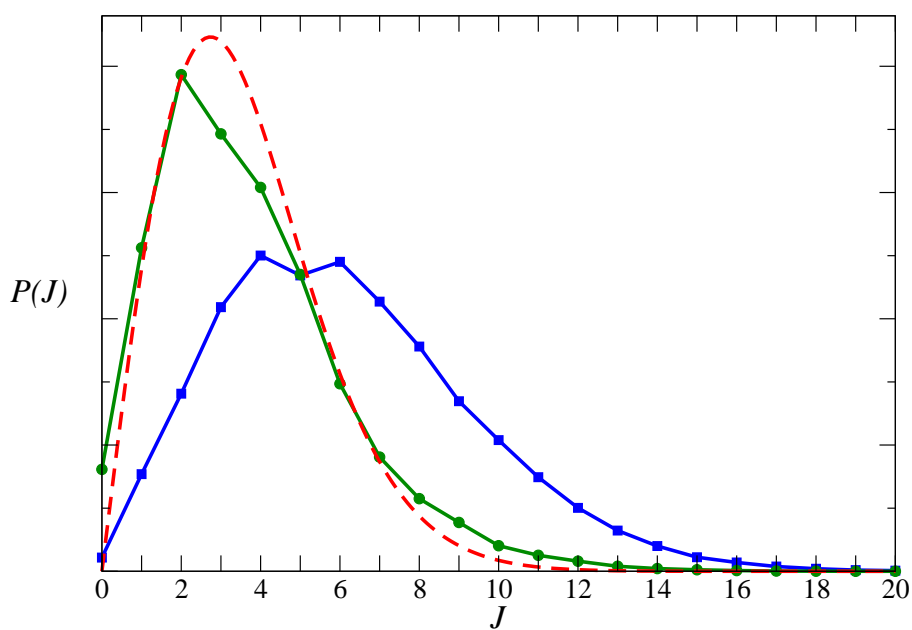


Figure 3: Same as fig. 2 for $D_2 / Cu(111)$ system.

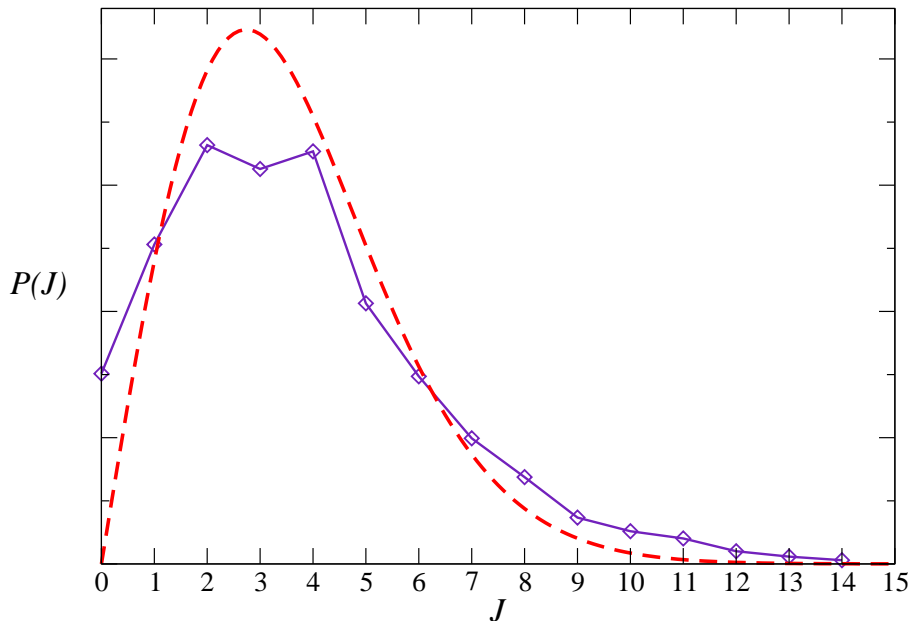


Figure 4: $\text{D}_2 / \text{Cu}(111)$ system. Rotational state distribution obtained from SDA (dashed line) and experiments [8] (solid line with diamonds).

6 Conclusion

In the recent years, we proposed a statisticodynamical approach (SDA) of rotational state distributions in the products of unimolecular reactions governed by short-range forces. In these processes, strong energy transfers between rotational and translational degrees of freedom take place on the way from the transition state (TS) onto the products. SDA combines transition state theory (TST) for the calculation of state distributions at the transition state (TS) and a simple dynamical model for the description of the post-TS dynamics and its effects on nascent state distributions.

In the present work, we have extended SDA to the description of rotational state distributions in the products of associative molecular desorptions governed by short-range forces since to our knowledge, no TST-based approach had been applied to such a problem to date. The agreement found between SDA predictions, classical trajectory calculations and experimental results in the case of H_2 and D_2 desorbing from $\text{Cu}(111)$ is very encouraging. In addition to that, the formulation highlights some key factors of rotational state distributions which would have been difficult to directly extract from a dynamical study.

Appendix A: Distribution of $\sin\theta$ at the TS

Assumption 5 states that at the TS, θ takes values close to $\frac{\pi}{2}$. As shown in Fig. 5, this hypothesis is confirmed by classical trajectory (CT) calculations performed at $T_s=925$ K. The distribution of $\sin\theta$ at the TS is indeed strongly peaked at 1. The details of the CT calculations, which make use of a modified version of the LEPS potential energy surface of Dai and Zhang [21], are fully described in ref. [15].

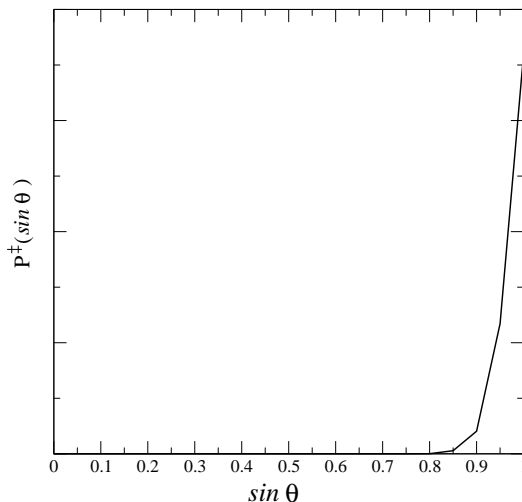


Figure 5: Distribution of $\sin\theta$ at the TS (H_2 desorbing from $Cu(111)$ at $T_s=925$ K) obtained by CT calculations (see ref. [15]).

Appendix B: Distribution of $\sin\theta$ in the transfer region

We are first interested in the definition of the transfer region. The time evolution of the rotational angular momentum J for 25 trajectories starting from the TS is displayed in Figure 6. These 25 trajectories have a large weighting factor (defined in ref. [15]) and thus play an important role in the statistics. We can see that, for the majority of the trajectories, the value of the rotational angular momentum J is conserved beyond $t = 20$ fs. Therefore, we shall make the approximation that trajectories cross the transfer region during the first 20 fs of the dynamics.

As depicted in Fig. 7, the distribution of $\sin\theta$ at the boundary of the transfer region is still strongly peaked at 1. We shall thus approximate $\sin\theta$ by 1 in Eq. (2.2) throughout the whole transfer region.

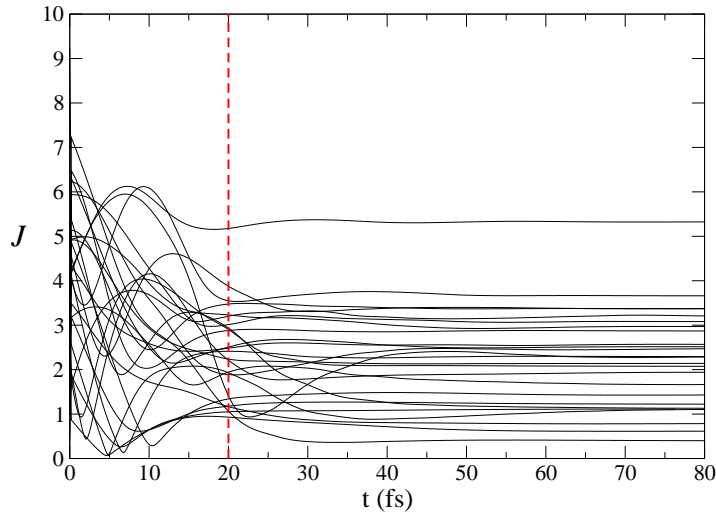


Figure 6: Time evolution of J for 25 trajectories (H_2 desorbing from $Cu(111)$ at $T_s=925$ K). t and J are in fs and \hbar unit, respectively. The dashed line is a guide for the eyes.

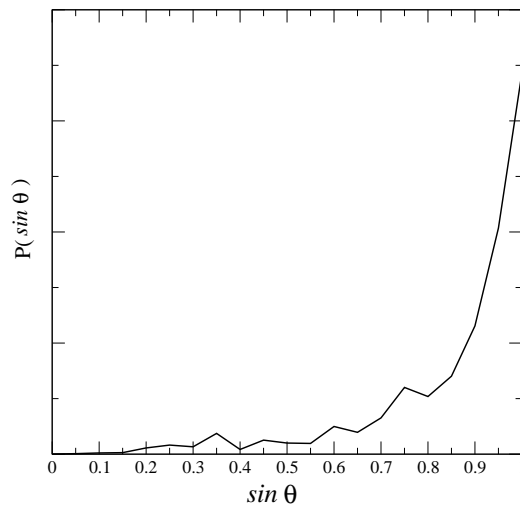


Figure 7: Distribution of $\sin \theta$ at $t = 20$ fs (H_2 desorbing from $Cu(111)$ at $T_s=925$ K) obtained by CT calculations.

Appendix C: Exit-channel dynamics

Figs. 8 and 9 show the transformations undergone in the (θ, p_θ) and (ϕ, p_ϕ) planes in the transfer region. In the CT calculations (see ref. [15]), the total energy E of each trajectory is allowed to vary between V^\ddagger , the value of the potential barrier, and $V^\ddagger + E_{MAX}$. We have chosen here $E_{MAX} = 0.3$ eV in order to consider only trajectories

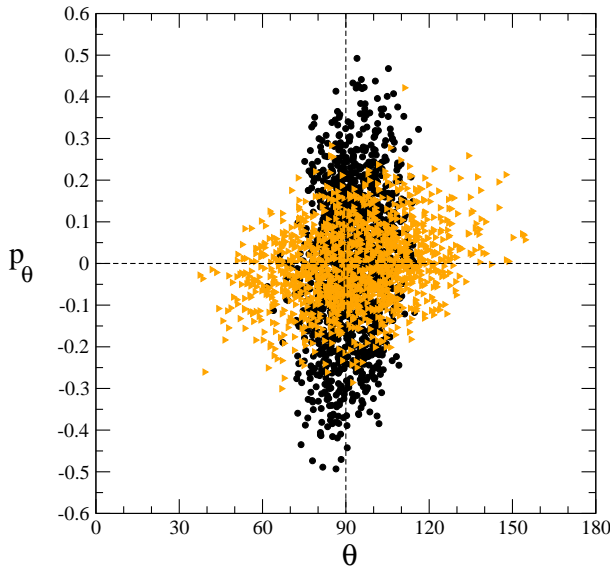
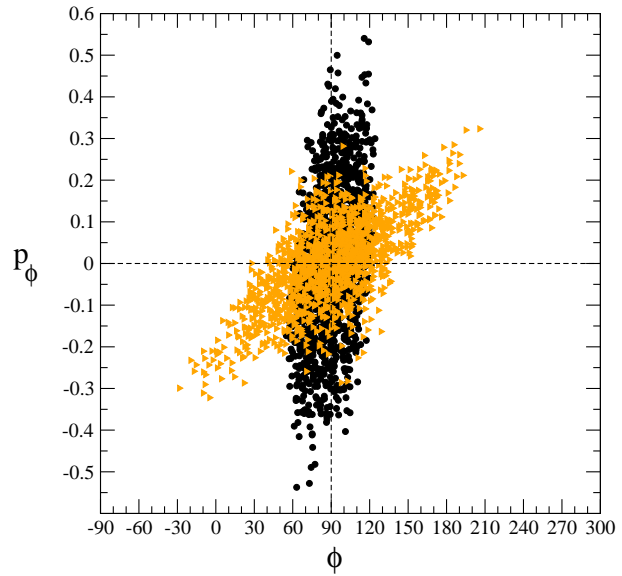


Figure 8: Time evolution of θ and p_θ (H_2 desorbing from $Cu(111)$ at $T_s=925$ K) between $t = 0$ fs (black dots) and $t = 20$ fs (grey triangles). θ and p_θ are in degree and $eV^{\frac{1}{2}}$. $uma^{\frac{1}{2}}$. Å , respectively.

Figure 9: Time evolution of ϕ and p_ϕ (H_2 desorbing from $Cu(111)$ at $T_s=850$ K) between $t = 0$ fs (black dots) and $t = 20$ fs (grey triangles). ϕ and p_ϕ are in degree and $eV^{\frac{1}{2}}$. $uma^{\frac{1}{2}}$. Å , respectively.



with a large weighting factor (for a “complete” batch of trajectories [15], E_{MAX} may take values up to ~ 1 eV). From Eqs. (2.1) and (2.5)-(2.9), and within the framework of assumptions (2) and (4), one can show that at the TS:

$$H_\theta^\ddagger \leq E_{MAX} \quad (\text{A.1})$$

with

$$H_{\theta}^{\ddagger} = \frac{p_{\theta}^{\ddagger 2}}{2I} + \frac{1}{2}C_{\theta}(\theta^{\ddagger} - \frac{\pi}{2})^2 \quad (\text{A.2})$$

and

$$H_{\phi}^{\ddagger} \leq E_{MAX} \quad (\text{A.3})$$

with

$$H_{\phi}^{\ddagger} = \frac{p_{\phi}^{\ddagger 2}}{2I} + \frac{1}{2}C_{\phi}(\phi^{\ddagger} - \frac{\pi}{2})^2. \quad (\text{A.4})$$

Therefore, the distributions of (θ, p_{θ}) and (ϕ, p_{ϕ}) have an elliptic shape at the TS (black dots in Figs 8 and 9).

Moreover, Fig. 8 and 9 show that, during the 20 first femtoseconds of the dynamics, these distributions remain elliptic (grey dots). Actually, as Fig. 3 in ref. [16], in the transfer region, the ellipses are stretched along their major axis and reduced along their minor one (see ref. [19] for qualitative explanations and ref. [16] for quantitative ones). The dynamics of the H₂/Cu(111) desorptions thus presents strong similarities with the one of triatomic unimolecular reactions, thereby justifying the application of the linear transformation model to the former processes : the transformations in the (θ, p_{θ}) and (ϕ, p_{ϕ}) planes at time t may thus be described by Eqs. (3.11), (3.17) and (3.18) in ref. [16].

Appendix D: Final rotational state distribution: analytical developments

Developing Eq. (4.12) leads to:

$$P(p_{\theta}^b) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{ -\frac{\beta}{2} \left[\frac{p_{\theta}^{\ddagger 2}}{I} + C_{\theta} \left(\frac{p_{\theta}^b - M_{22}^{\theta} p_{\theta}^{\ddagger}}{M_{21}^{\theta}} \right)^2 \right] \right\} dp_{\theta}^{\ddagger}. \quad (\text{B.1})$$

This latter equation can be written as:

$$P(p_{\theta}^b) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{ -\frac{\beta}{2} [(Ap_{\theta}^{\ddagger} + B)^2 + D] \right\} dp_{\theta}^{\ddagger} \quad (\text{B.2})$$

with

$$A = \left(\frac{1}{I} + C_\theta \frac{M_{22}^{\theta 2}}{M_{21}^{\theta 2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.3})$$

$$B = -C_\theta \frac{M_{22}^\theta}{M_{21}^{\theta 2}} \frac{1}{A} p_\theta^b \quad (\text{B.4})$$

and

$$D = -B^2 + \frac{C_\theta}{M_{21}^{\theta 2}} p_\theta^{b2}. \quad (\text{B.5})$$

Eq. (B.2) thus becomes:

$$P(p_\theta^b) \propto \exp\left(-\frac{\beta}{2} D\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{\beta}{2} [(Ap_\theta^\ddagger + B)^2]\right\} dp_\theta^\ddagger. \quad (\text{B.6})$$

The integral of a gaussian function being a constant, we have:

$$P(p_\theta^b) \propto \exp\left(-\frac{\beta}{2} D\right). \quad (\text{B.7})$$

By developing Eq. (B.5), one can show that

$$D = \left[I \left(M_{22}^{\theta 2} + \frac{M_{21}^{\theta 2}}{C_\theta I} \right) \right]^{-1} p_\theta^{b2}. \quad (\text{B.8})$$

From Eqs. (3.26) and (3.31) in ref. [16], we have:

$$\left(M_{22}^{\theta 2} + \frac{M_{21}^{\theta 2}}{C_\theta I} \right)^{\frac{1}{2}} = \Gamma^\theta \quad (\text{B.9})$$

and we thus obtain the expression of $P(p_\theta^b)$ given in Eq. (4.13).

Appendix E: Remarks on the H₂ / Pt(111) system

For the H₂/ Pt(111) system, it has been shown that the rotational state distribution is conserved from the TS onto the products [14]. For this system, as can be seen in Fig. 10, the potential term $V_\phi(\phi)$ is negligible at the TS. Therefore, the momentum p_ϕ is quasi constant in the exit channel (see Eq. (3.6)) and the parameters z_0^θ and Γ^ϕ are respectively equal to zero and unity. Moreover, as shown in Table 3, the value of the transfer parameter z_0^θ is small. This can be explained by the late nature of the barrier

to desorption : the bending force constant C_θ is much smaller than for an early barrier process ($0.116\text{eV} \cdot \text{rad}^{-2}$ with respect to $1.504\text{eV} \cdot \text{rad}^{-2}$ for the $\text{H}_2/\text{Cu}(111)$ system) and the torque on H_2 for θ values different from $\frac{\pi}{2}$ is thus rather weak. Moreover, in comparison with the $\text{H}_2/\text{Cu}(111)$ system, the time necessary to cross the transfer region defined by [18]:

$$\tau_\theta = \frac{2}{\alpha_\theta v_m} \simeq 4 \text{ fs} \quad (\text{C.1})$$

is smaller ($\tau_\theta \simeq 9 \text{ fs}$ for the $\text{H}_2/\text{Cu}(111)$ system). Accordingly, there is less time for the energy transfer between rotation and translation to be efficient.

Since both Γ_θ and Γ_ϕ tends towards unity, Eq. (4.20) becomes:

$$P(J) \propto J \exp\left[-\frac{\beta}{2I} J^2\right] \quad (\text{C.2})$$

which is the expression of the rotational state distribution given in Eq. (4.22) of ref. [14].

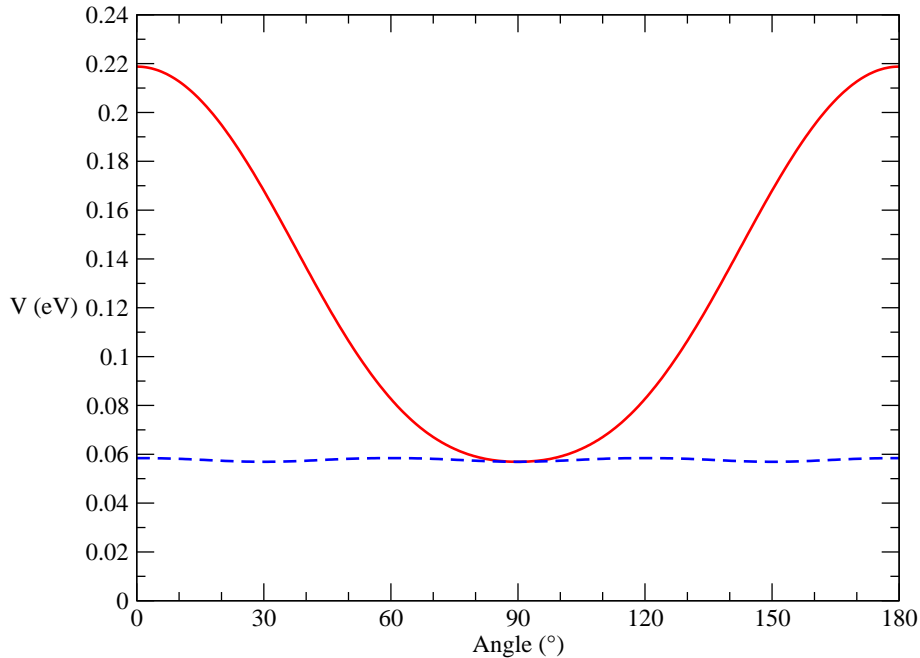


Figure 10: $\text{H}_2 / \text{Pt}(111)$ system. Dependence of the PES of Olsen et al [23] on the θ angle (solid line) and the ϕ angle (dashed line) at the TS.

Table 3: Parameters of the $H_2 / Pt(111)$ system ($T_s=925K$) for the PES of Olsen et al [14]. C_θ and α_θ were obtained by fitting the PES of Olsen et al by Eqs. (2.5), (2.6) and (2.8).

I^a	$\langle E \rangle^b$	v_m^c	C_θ^d	α_θ^e	z_0^θ	Γ^θ
0.3042	0.265	5058	0.116	10.0	0.240	0.928

Units: a uma. Å; b eV ; c m.s $^{-1}$; d eV. rad $^{-2}$; e Å $^{-1}$.

Bibliography

- [1] G. Comsa, R. David, Surf. Sci. Rep. 5 (1985) 145.
- [2] H. A. Michelsen, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, Surface Reactions, Vol. 34 of Springer Series in Surface Sciences, Springer-Verlag, Berlin, 1994, p. 185.
- [3] G. Comsa, R. David, Surf. Sci. 117 (1982) 77.
- [4] G. D. Kubiak, G. O. Sitz, R. N. Zare, J. Chem. Phys. 83 (1985) 2538.
- [5] H. A. Michelsen, D. J. Auerbach, J. Chem. Phys. 94 (1991) 7502.
- [6] C. T. Rettner, H. A. Michelsen, D. J. Auerbach, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 1164.
- [7] H. A. Michelsen, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 2678.
- [8] H. A. Michelsen, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, R. N. Zare, J. Chem. Phys. 98 (1993) 8294.
- [9] C. T. Rettner, H. A. Michelsen, D. J. Auerbach, J. Vac. Sci. Technol. A 11 (1993) 1901.
- [10] C. T. Rettner, H. A. Michelsen, D. J. Auerbach, J. Chem. Phys. 102 (1995) 4625.
- [11] T. Baer, W. L. Hase, Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments, Oxford University Press, New York, 1996.

- [12] L. Bonnet, J. C. Rayez, J. Chem. Phys. 110 (1999) 4772.
- [13] L. Bonnet, J. C. Rayez, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 2383.
- [14] A. Perrier, L. Bonnet, J. C. Rayez, Surf. Sci. 581 (2005) 189.
- [15] A. Perrier, L. Bonnet, J. C. Rayez, In preparation.
- [16] P. Larregaray, L. Bonnet, J. C. Rayez, J. Chem. Phys. 114 (2001) 3349.
- [17] J. B. Anderson, J. Chem. Phys. 58 (1973) 4684.
- [18] P. Larregaray, L. Bonnet, J. C. Rayez, Phys. Chem. Chem. Phys. (2002) 1577.
- [19] L. Bonnet, J. C. Rayez, Eur. Phys. J. D 4 (1998) 169.
- [20] D. G. Truhlar, B. C. Garrett, S. J. Klippenstein, J. Phys. Chem. 100 (1996) 12771.
- [21] J. Dai, J. Z. H. Zhang, J. Chem. Phys. 102 (1995) 6280.
- [22] L. Bonnet, J. C. Rayez, Phys. Chem. Chem. Phys. submitted.
- [23] R. A. Olsen, H. F. Busnengo, A. Salin, M. F. Somers, G. J. Kroes, E. J. Baerends, J. Chem. Phys. 116 (2002) 3841.

Conclusion générale

Conclusions

L'objectif principal de ce travail fut d'utiliser les approches statistiques basées sur la théorie de l'état de transition afin d'étudier la dynamique des réactions de désorption associative. Nous nous sommes principalement attachés à la description des distributions d'états des molécules diatomiques (H_2 , D_2) désorbant d'une surface métallique. Ces distributions, qui peuvent être mesurées expérimentalement à l'aide des manipulations dites de "perméation", constituent les données les plus fines disponibles sur la réactivité entre molécules et surfaces. Jusqu'à ce jour, aucune étude n'avait appliqué les approches statistiques, qui présentent un grand pouvoir à la fois prédictif et interprétatif, à la détermination de telles observables.

Dans ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à deux types de processus activés, les processus à barrière retardée tels que H_2 désorbant d'une surface de Pt(111) et les processus à barrière avancée tels que le système $H_2/Cu(111)$. Ces deux types de réactions présentent des surfaces d'énergie potentielle de topologie distincte amenant à des comportements dynamiques très différents au-delà de l'état de transition. En effet, selon la position de la barrière le long du chemin de désorption, les processus considérés sont gouvernés par des forces de portée différente. Après le passage de l'état de transition, la nature des couplages entre les différents degrés de liberté diffère selon la réaction étudiée. Afin de reproduire et comprendre les distributions d'états mesurées par les expériences de "perméation", il est ainsi nécessaire d'envisager des approches statistiques distinctes.

1- Pour le système $H_2/Pt(111)$, présenté dans le premier chapitre, les calculs de trajectoires classiques nous ont montré qu'au niveau de l'état de transition, l'énergie

du système pouvait s'écrire sous la forme d'une somme de trois termes : l'énergie vibrationnelle, l'énergie rotationnelle et l'énergie non-rovibrationnelle, cette dernière s'apparentant à l'énergie translationnelle uniquement dans les produits. Pour ce système, en raison de la position de la barrière et de la légèreté de la molécule de dihydrogène, les couplages entre degrés de liberté sont négligeables entre l'état de transition et les produits. La partition de l'énergie sus mentionnée est alors conservée dans la voie de sortie. La théorie de l'état de transition fournit donc de manière simple et précise une description de la distribution d'états de la molécule formée.

2- Le système $H_2/Cu(111)$, largement étudié expérimentalement et théoriquement, est un processus à barrière avancée impliquant des forces à courte portée. Dans la première partie du deuxième chapitre, nous avons effectué des simulations de dynamique classique, réalisées pour la première fois sur une surface d'énergie potentielle à six dimensions. Les résultats de ces simulations nous ont permis de reproduire les distributions d'énergie translationnelle et d'états rovibrationnels mesurées expérimentalement. Ces simulations nous ont également montré que, en raison de la topologie de la surface d'énergie potentielle, il existait une forte variation des distributions d'états et d'énergie entre l'état de transition et la région des produits. Dans la dernière partie de ce manuscrit, nous nous sommes alors particulièrement concentrés sur la description de la distribution d'états rotationnels de H_2 et D_2 ayant désorbé d'une surface de $Cu(111)$. Pour cela, nous avons étudié les couplages entre les mouvements de rotation et de translation existant dans la voie de sortie. Les études dynamiques nous ont montré que la nature de ces couplages étaient similaires aux couplages rotranslationnels liés à la force de "pliage" ou "bending" existant dans les réactions de dissociations unimoléculaires triatomiques. Pour ces processus, un modèle analytique permettant de rendre compte des transferts d'énergie entre mouvements de rotation et de translation liés uniquement aux forces de bending avait été proposé au laboratoire : le "modèle de transformation linéaire". Celui-ci, couplé à la théorie de l'état de transition, permet de rendre compte de la distribution d'états rotationnels J de la molécule diatomique formée lors des réactions de dissociations unimoléculaires triatomiques. Nous avons donc adapté cette approche, connue sous le nom d' "Approche Statistico-Dynamique", au cas des réactions de désorption associative. Les distributions d'états rotationnels

obtenues par cette méthode sont en très bon accord à la fois avec les résultats expérimentaux et les calculs de dynamique classique. L'Approche Statistico-Dynamique reproduit le décalage de la distribution d'états rotationnels vers les plus petites valeurs de J observé par les simulations dynamiques dans la voie de sortie. Cette méthode met en évidence un transfert d'énergie de la rotation vers la translation provenant des couplages rotranslationnels existant au-delà de l'état de transition. L'intensité de ces transferts est liée à deux paramètres physiques z_0^θ et z_0^ϕ , qui sont chacun fonction des caractéristiques mécaniques du système. Ces paramètres rendent compte des effets dynamiques au-delà de l'état de transition et permettent ainsi de prédire les distributions d'états rotationnels des molécules de H_2 et D_2 désorbant d'une surface de Cu(111).

Perspectives

Les résultats obtenus au cours de cette thèse sont très prometteurs quant aux possibilités d'application des théories statistiques aux réactions de type "gaz-surface". Ces systèmes impliquant de très nombreux degrés de liberté, les théories statistiques représentent une alternative de choix face aux simulations dynamiques difficiles et coûteuses à mettre en oeuvre. Par ailleurs, ces approches amènent une interprétation plus aisée des phénomènes physiques.

1- Dans un premier temps, il serait intéressant d'étendre ces théories à d'autres topologies de surface d'énergie potentielle. Ainsi, une surface d'énergie potentielle reposant sur la méthode de réduction de la corrugation a été proposée par Rivière et collaborateurs pour le système $H_2/NiAl(110)$ [J. Chem. Phys, Vol. 121, 751 (2004)]. Une analyse de ce potentiel par la méthode "CHAIN" nous a montré qu'il existait deux barrières le long du chemin d'énergie minimale de désorption (voir figures 11 et 12). La première barrière est localisée dans la vallée des réactifs ($Z^\ddagger = 1.23 \text{ \AA}$ et $r^\ddagger = 1.23 \text{ \AA}$) alors que la deuxième se trouve dans la zone de séparation des produits ($Z^\ddagger = 1.85 \text{ \AA}$ et $r^\ddagger = 0.79 \text{ \AA}$). Le franchissement de chacune de ces deux barrières nécessite une énergie comparable ($V_{ET1}=0.301 \text{ eV}$ et $V_{ET2}=0.275 \text{ eV}$). Par ailleurs, un puits ($V_{Min}=0.203 \text{ eV}$) sépare ces deux barrières. Nous pouvons donc nous interroger sur le comportement d'un tel processus. La dynamique du système va-t-elle être contrôlée par une de ces deux barrières ? Quel peut être le rôle du puits de potentiel ? Il pourrait également

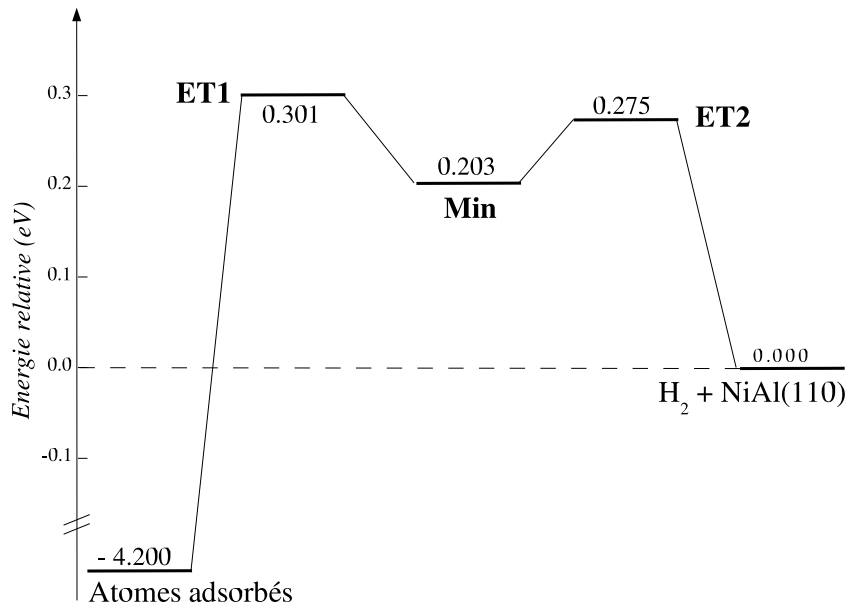


Figure 11: $H_2/NiAl(110)$: Chemin d'énergie minimale le long de la surface d'énergie potentielle [P. Rivière, H. F. Busnengo, F. Martin, *J. Chem. Phys.*, Vol. 121, 751 (2004)].

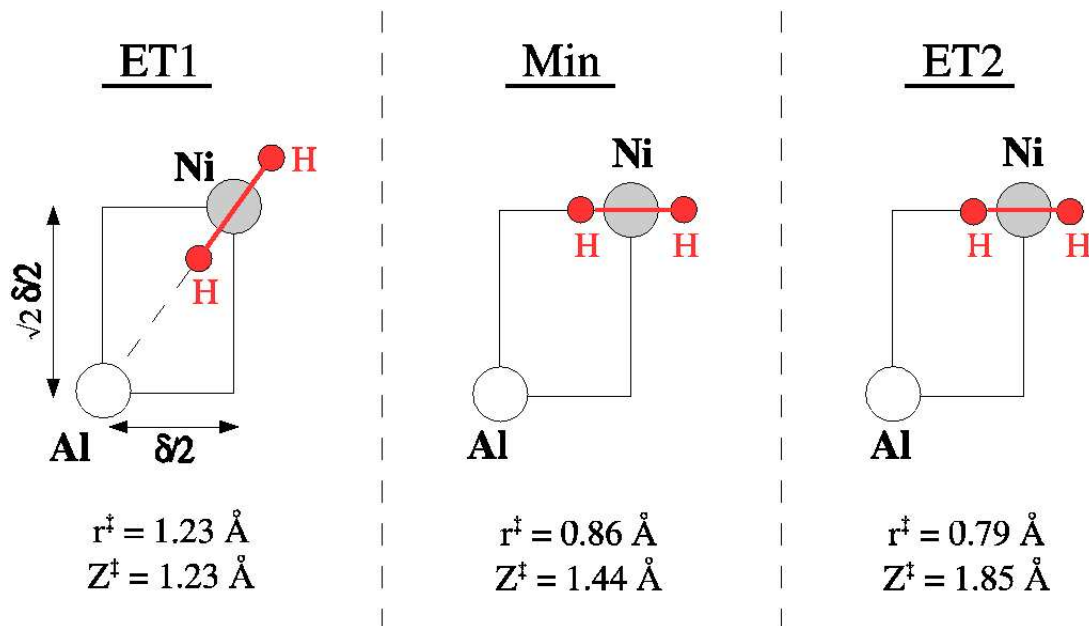


Figure 12: $H_2/NiAl(110)$: Projection des différents points critiques (ET1, Min et ET2) dans le plan de la surface. $\delta = 2.892 \text{ \AA}$ est le paramètre de maille de la surface de $NiAl(110)$.

être intéressant d'étudier la dynamique de cette réaction de désorption en fonction de la température de la surface métallique.

2- Une deuxième voie d'étude possible concerne la *prédiction d'états vibrationnels* de H_2 ou D_2 désorbant d'une surface de Cu(111). Nous avons réalisé des calculs de dynamique classique à dimensionnalité réduite en ne considérant que les coordonnées r et Z . Pour chaque trajectoire, les valeurs initiales des coordonnées X , Y , θ et ϕ sont déterminées aléatoirement et sont gelées dans la suite de la dynamique. Ces calculs nous ont conduit aux mêmes distributions d'états vibrationnels que celles obtenues par les calculs à six dimensions. Nous pouvons donc en déduire que la distribution d'états vibrationnels est principalement due aux couplages entre les degrés de liberté de vibration d'élongation et de translation au-delà de l'état de transition. Serait-il donc possible de modéliser les couplages entre les coordonnées r et Z entre l'état de transition et les produits ? Une fois ces couplages modélisés, pourrait-on coupler ces informations à la théorie de l'état de transition pour obtenir la distribution d'états vibrationnels de la molécule désorbée ?

Dans cette analyse, nous parvenons à reproduire la distribution d'états rotationnels de H_2 ou D_2 désorbant du Cu(111) en considérant les couplages entre modes de translation et rotation. Parallèlement, la distribution d'états vibrationnels est bien décrite par la seule prise en compte des couplages entre les degrés de liberté de vibration et de translation. Les modes de vibration et de rotation semblent donc ne pas être directement couplés, le degré de liberté de translation jouant le rôle de "tampon" ou "réservoir" énergétique entre ces deux modes. Connaissant les couplages rotation/translation, sera-t-il possible, une fois les couplages vibration/translation analysés, d'envisager une prédiction de la distribution d'énergie translationnelle de H_2 ou D_2 ayant atteint la phase gazeuse ?

3- L'étude des transferts d'énergie entre modes de rotation, translation et vibration pourrait par la suite être appliqué à d'autres processus tels que la dissociation du formaldéhyde $H_2CO \rightarrow H_2 + CO$. Dans cette réaction, les deux modes d'élongation de CH et celui de pliage de CH_2 évoluent en mode de vibration de H_2 , de rotation des deux fragments et de translation relative. Ces transferts d'énergie pourront-ils se

comprendre en termes de couplages rotranslationnels puis “transvibrationnels”, comme dans le cas des réactions de désorption associative présentant une barrière avancée ?

En conclusion, au cours de cette thèse, des théories analytiques au fort pouvoir interprétatif et prédictif ont été appliquées à des problèmes de réactivité gaz-surface. Le développement de telles théories devraient permettre à l’avenir d’appréhender les phénomènes physiques à l’origine de réactions chimiques de plus en plus complexes.