
Dynamique quantique des interactions hydrogène-surface : réactions Eley-Rideal entre atomes d'hydrogène et atomes adsorbés

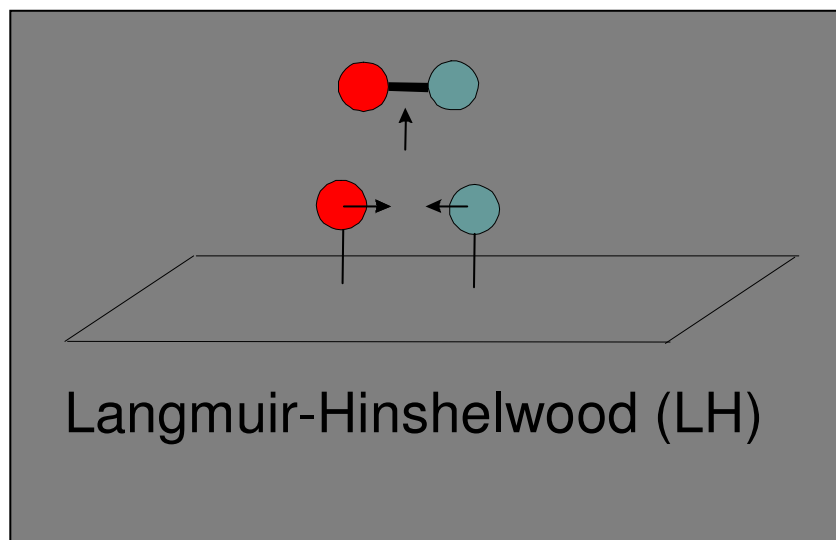
Joseph G. Quattrucci,^a Xianwei Sha,^a Bret Jackson^a et Didier Lemoine^b

^b `didier.lemoine@irsamc.ups-tlse.fr`

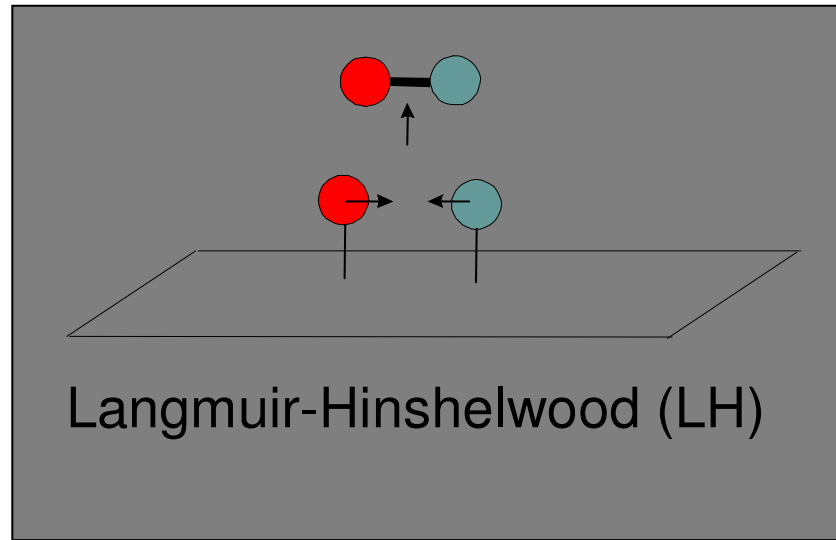
^a University of Massachusetts, Amherst, USA

^b Laboratoire Collisions, Agrégats, Réactivité, Université Paul Sabatier, Toulouse

Mécanismes réactionnels

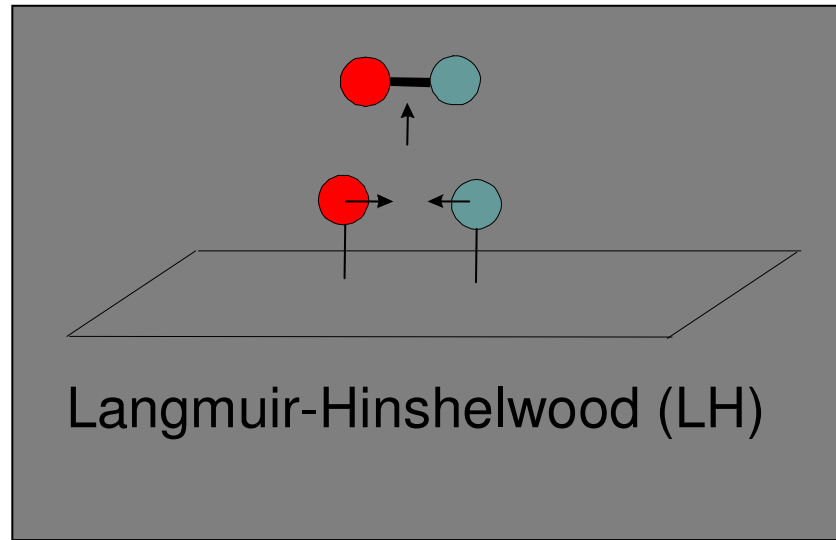


Mécanismes réactionnels



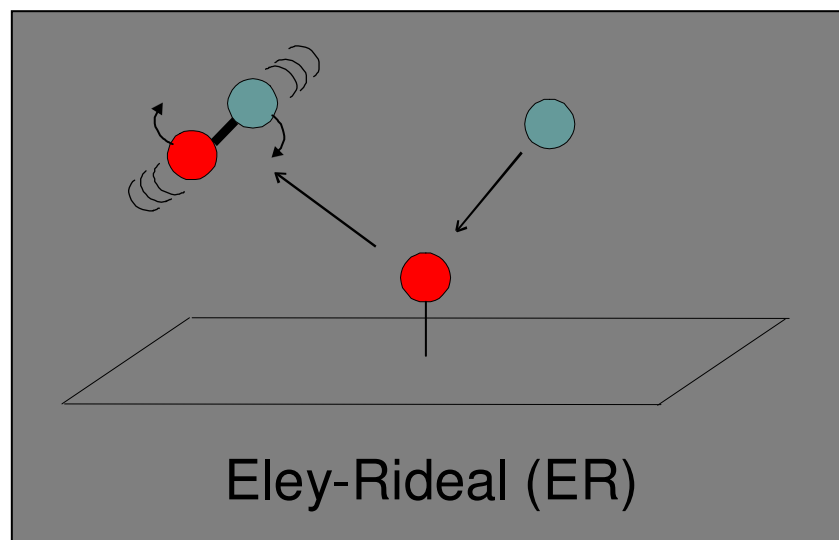
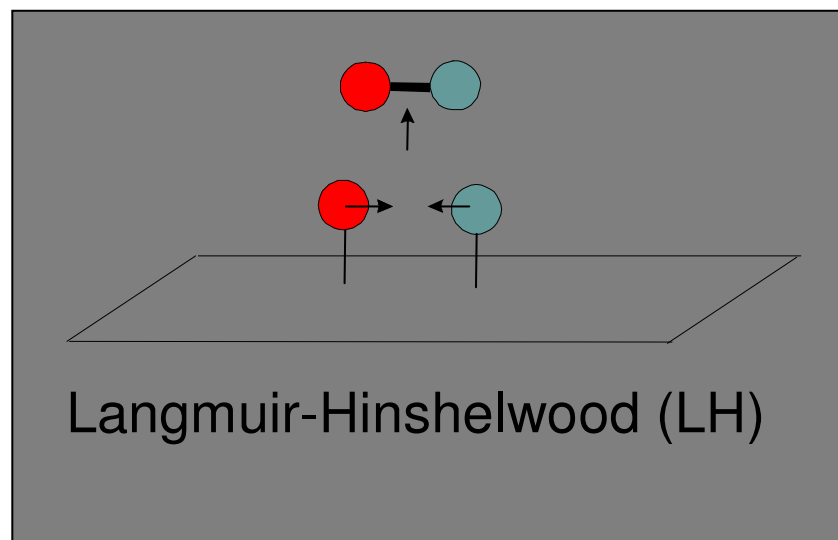
- Processus inverse de la dissociation
⇒ poster de Sven Nave sur la dissociation activée de H_2 et de D_2 sur $\text{Cu}(111)$

Mécanismes réactionnels

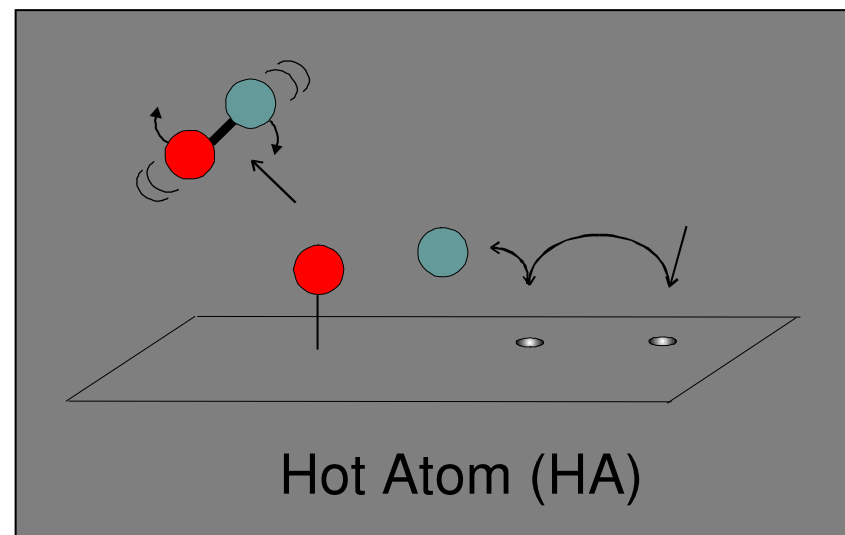
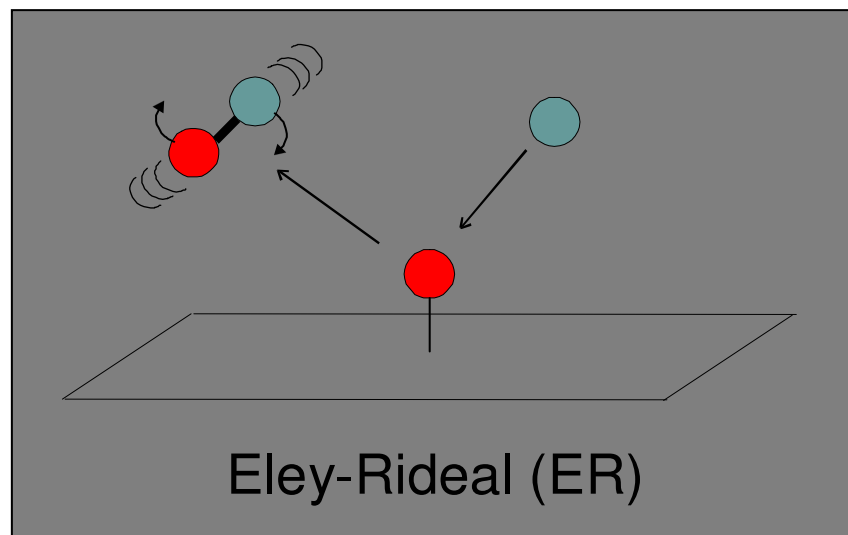
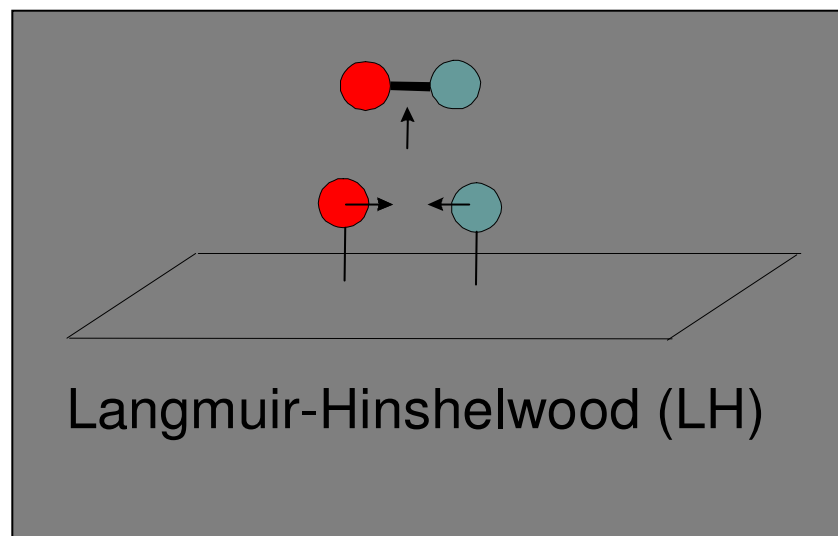


- Processus inverse de la dissociation
⇒ poster de Sven Nave sur la dissociation activée de H_2 et de D_2 sur $\text{Cu}(111)$
- Piégeage préalable et thermalisation des adsorbats
⇒ poster de Florian Wippel sur les états de chimisorption de H sur le graphite

Mécanismes réactionnels



Mécanismes réactionnels



Chimie et physique Eley-Rideal

Quelques exemples :

- Catalyse – étapes limitantes sur les métaux

Chimie et physique Eley-Rideal

Quelques exemples :

- Catalyse – étapes limitantes sur les métaux
- Semi-conducteurs – reconstruction et passivation

Chimie et physique Eley-Rideal

Quelques exemples :

- Catalyse – étapes limitantes sur les métaux
- Semi-conducteurs – reconstruction et passivation
- Astrophysique – formation de H_2 sur les grains
 - graphitiques
 - silicates amorphes and cristallins
 - glaces

Chimie et physique Eley-Rideal

Quelques exemples :

- Catalyse – étapes limitantes sur les métaux
- Semi-conducteurs – reconstruction et passivation
- Astrophysique – formation de H_2 sur les grains
 - graphitiques
 - silicates amorphes and cristallins
 - glaces
- Tokamaks – interactions plasma-parois

Chimie et physique Eley-Rideal

Quelques exemples :

- Catalyse – étapes limitantes sur les métaux
- Semi-conducteurs – reconstruction et passivation
- Astrophysique – formation de H_2 sur les grains
 - graphitiques
 - silicates amorphes and cristallins
 - glaces
- Tokamaks – interactions plasma-parois
- Stockage de l'hydrogène chimisorbé – compétition

Plan

- Mécanismes réactionnels

Plan

- Mécanismes réactionnels
- Méthodes quantiques

Plan

- Mécanismes réactionnels
- Méthodes quantiques
- Influence du substrat sur la réaction de H₂

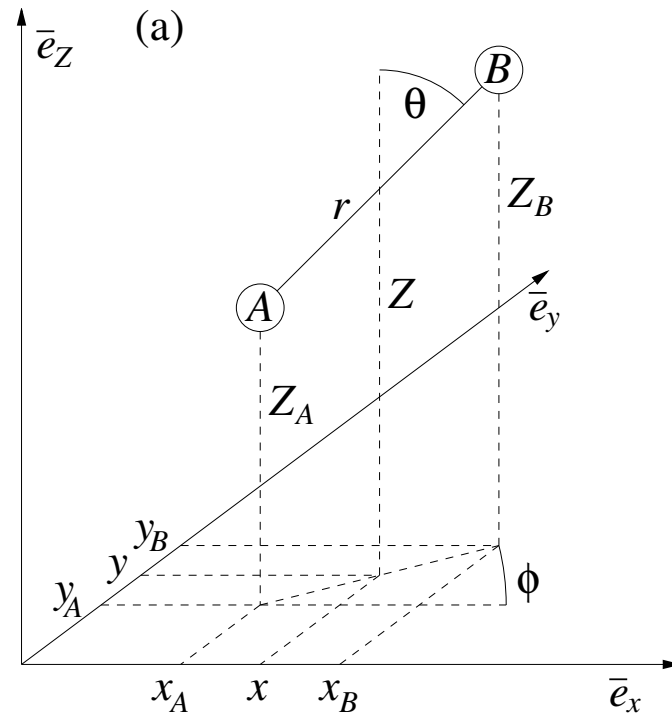
Plan

- Mécanismes réactionnels
- Méthodes quantiques
- Influence du substrat sur la réaction de H₂
- Recombinaison de H₂, HD sur le graphite

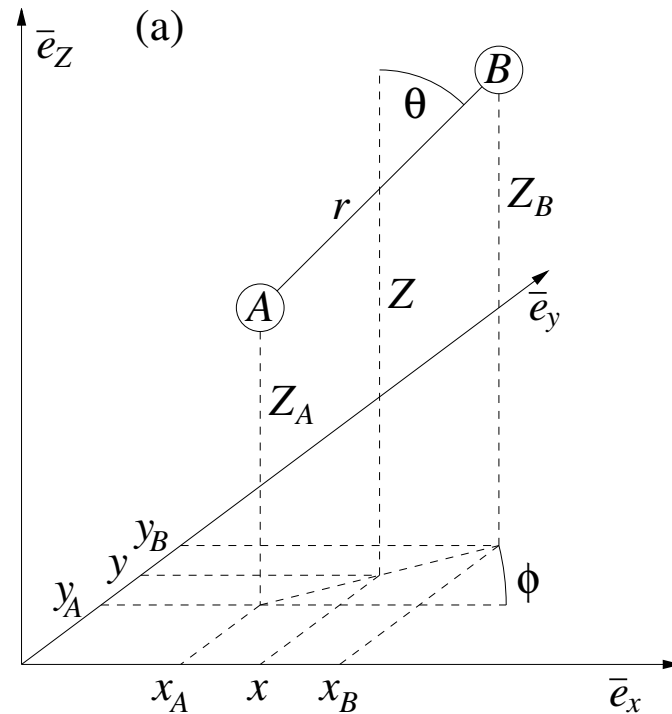
Plan

- Mécanismes réactionnels
- Méthodes quantiques
- Influence du substrat sur la réaction de H₂
- Recombinaison de H₂, HD sur le graphite
- H + Cl/Au(111)

Systeme de coordonnees



Systeme de coordonnees



A adsorbat cible (target) et B atome incident
+ surface plate \Rightarrow symetrie cylindrique avec $V(Z,z,\rho)$

$$Z = Z_B - Z_A = z_i - z_t = r \cos \theta$$

$$\rho = r \sin \theta$$

Paquet d'ondes initial

Distribution gaussienne pour la diffusion selon z_i
localisée dans la zone asymptotique

$$G(z_i) = (2\pi\sigma^2)^{-1/4} e^{-\left(\frac{z_i - z_0}{2\sigma}\right)^2} e^{ik_{z_0}z_i}$$

$$G(k_{z_i}) = \left(\frac{2\sigma^2}{\pi}\right)^{1/4} e^{-(k_{z_i} - k_{z_0})^2\sigma^2 + i(k_{z_i} - k_{z_0})(z_1 - z_0)}$$

Paquet d'ondes initial

Distribution gaussienne pour la diffusion selon z_i
localisée dans la zone asymptotique

$$G(z_i) = (2\pi\sigma^2)^{-1/4} e^{-\left(\frac{z_i - z_0}{2\sigma}\right)^2} e^{ik_{z_0}z_i}$$

$$G(k_{z_i}) = \left(\frac{2\sigma^2}{\pi}\right)^{1/4} e^{-(k_{z_i} - k_{z_0})^2\sigma^2 + i(k_{z_i} - k_{z_0})(z_1 - z_0)}$$

La fonction d'onde initiale est le produit de $G(k_{z_i})$ par une onde plane selon k_{\parallel} , soit une fonction de Bessel selon k_{ρ} , et par un état vibrationnel pour l'adsorbat

Paquet d'ondes initial

Distribution gaussienne pour la diffusion selon z_i
localisée dans la zone asymptotique

$$G(z_i) = (2\pi\sigma^2)^{-1/4} e^{-\left(\frac{z_i - z_0}{2\sigma}\right)^2} e^{ik_{z_0}z_i}$$

$$G(k_{z_i}) = \left(\frac{2\sigma^2}{\pi}\right)^{1/4} e^{-(k_{z_i} - k_{z_0})^2\sigma^2 + i(k_{z_i} - k_{z_0})(z_1 - z_0)}$$

La fonction d'onde initiale est le produit de $G(k_{z_i})$ par une onde plane selon k_{\parallel} , soit une fonction de Bessel selon k_{ρ} , et par un état vibrationnel pour l'adsorbat

À $G(k_{z_i})$ correspond une distribution $G(E)$
localisée dans un domaine d'énergie

Analyse de flux

Analyse du flux en résolution d'énergie et d'état final j

$$P_j(E) = \frac{\hbar}{\mu} \frac{1}{[G(E)]^2} \text{Im} \left[\psi_j^*(Z_f, E) \left(\frac{d\psi_j(Z, E)}{dZ} \right)_{Z=Z_f} \right]$$

Analyse de flux

Analyse du flux en résolution d'énergie et d'état final j

$$P_j(E) = \frac{\hbar}{\mu} \frac{1}{[G(E)]^2} \text{Im} \left[\psi_j^*(Z_f, E) \left(\frac{d\psi_j(Z, E)}{dZ} \right)_{Z=Z_f} \right]$$

obtenu après transformées de Fourier de la fonction d'onde et de sa dérivée au point d'analyse $Z_f (\leq Z_\infty)$

$$\psi_j(Z_f, E) = \int_0^\infty \psi_j(Z_f, t) e^{i\frac{Et}{\hbar}} dt$$

$$\left(\frac{d\psi_j(Z, E)}{dZ} \right)_{Z=Z_f} = \int_0^\infty \left(\frac{d\psi_j(Z, t)}{dZ} \right)_{Z=Z_f} e^{i\frac{Et}{\hbar}} dt$$

Opérateur partitionné (split)

$\mathbf{H}_0(\mathbf{k})$ opérateur d'énergie cinétique

$\mathbf{V}(\mathbf{q})$ opérateur d'énergie potentielle

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \mathbf{H} \Psi(t) = (\mathbf{H}_0 + \mathbf{V}) \Psi(t) \Rightarrow \Psi(t) = e^{-i \frac{\mathbf{H}t}{\hbar}} \Psi(0)$$

Opérateur partitionné (split)

$\mathbf{H}_0(\mathbf{k})$ opérateur d'énergie cinétique

$\mathbf{V}(\mathbf{q})$ opérateur d'énergie potentielle

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \mathbf{H} \Psi(t) = (\mathbf{H}_0 + \mathbf{V}) \Psi(t) \Rightarrow \Psi(t) = e^{-i \frac{\mathbf{H}t}{\hbar}} \Psi(0)$$

Feit, Fleck, Steiger [J. Comp. Phys. 47 (1982) 412]

$$\mathbf{U}^{(2)}(\Delta t) = e^{-i \frac{\mathbf{H}_0 \Delta t}{2\hbar}} e^{-i \frac{\mathbf{V} \Delta t}{\hbar}} e^{-i \frac{\mathbf{H}_0 \Delta t}{2\hbar}}$$

Opérateur partitionné (split)

$\mathbf{H}_0(\mathbf{k})$ opérateur d'énergie cinétique

$\mathbf{V}(\mathbf{q})$ opérateur d'énergie potentielle

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \mathbf{H} \Psi(t) = (\mathbf{H}_0 + \mathbf{V}) \Psi(t) \Rightarrow \Psi(t) = e^{-i \frac{\mathbf{H} t}{\hbar}} \Psi(0)$$

Feit, Fleck, Steiger [J. Comp. Phys. 47 (1982) 412]

$$\mathbf{U}^{(2)}(\Delta t) = e^{-i \frac{\mathbf{H}_0 \Delta t}{2\hbar}} e^{-i \frac{\mathbf{V} \Delta t}{\hbar}} e^{-i \frac{\mathbf{H}_0 \Delta t}{2\hbar}}$$

Absorption en bouts de grille après chaque Δt : $e^{-\frac{f_{abs} \Delta t}{\hbar}} \Psi$

$$f_{abs}(q > q_{abs}) = \varepsilon \left[(q - q_{abs}) / L_{abs} \right]^3$$

Représentation pseudo-spectrale

Choix d'une base de fonctions **orthogonales** $\{\phi_i\}_N$

$$\psi(q) = \sum_{i=0}^{N_{SR}-1} a_i \phi_i(q)$$

$T_{i\alpha}^\dagger = \sqrt{\omega_\alpha} \phi_i(q_\alpha)$ de sorte que $\mathbf{S} = \mathbf{T}^\dagger \mathbf{T} = \mathbf{1}$

$$V_{ij}^{PS} = \sum_{\alpha=1}^{N-1} \omega_\alpha \phi_i^*(q_\alpha) V(q_\alpha) \phi_j(q_\alpha) = [T^\dagger V T]_{ij}$$

Représentation pseudo-spectrale

Choix d'une base de fonctions **orthogonales** $\{\phi_i\}_N$

$$\psi(q) = \sum_{i=0}^{N_{SR}-1} a_i \phi_i(q)$$

$T_{i\alpha}^\dagger = \sqrt{\omega_\alpha} \phi_i(q_\alpha)$ de sorte que $\mathbf{S} = \mathbf{T}^\dagger \mathbf{T} = \mathbf{1}$

$$V_{ij}^{PS} = \sum_{\alpha=1}^{N-1} \omega_\alpha \phi_i^*(q_\alpha) V(q_\alpha) \phi_j(q_\alpha) = [T^\dagger V T]_{ij}$$

\Rightarrow schéma gaussien d'ordre $2N - 1$

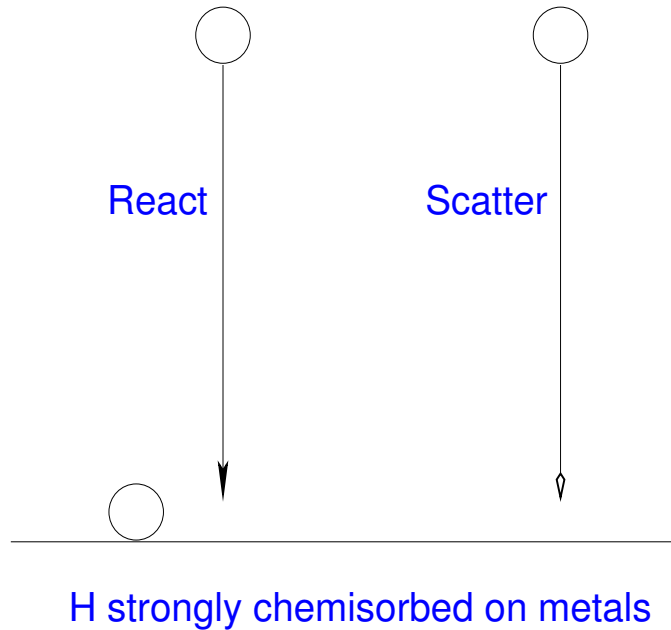
Bases d'ondes planes selon Z et z (FFTs), et de Bessel selon ρ (transformée de Bessel discrète)

Réaction H₂ : influence du substrat

Jackson, Lemoine [J. Chem. Phys. 114 (2001) 474]
⇒ étude systématique de la réactivité Eley-Rideal
en fonction de l'énergie d'adsorption de H

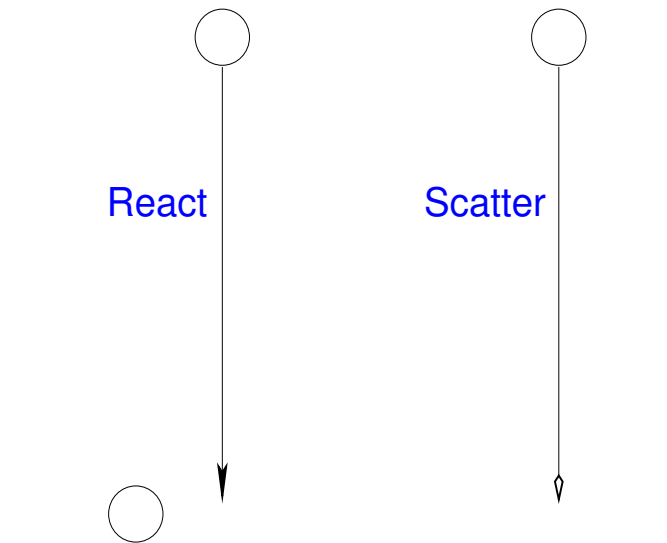
Réaction H₂ : influence du substrat

Jackson, Lemoine [J. Chem. Phys. 114 (2001) 474]
⇒ étude systématique de la réactivité Eley-Rideal
en fonction de l'énergie d'adsorption de H

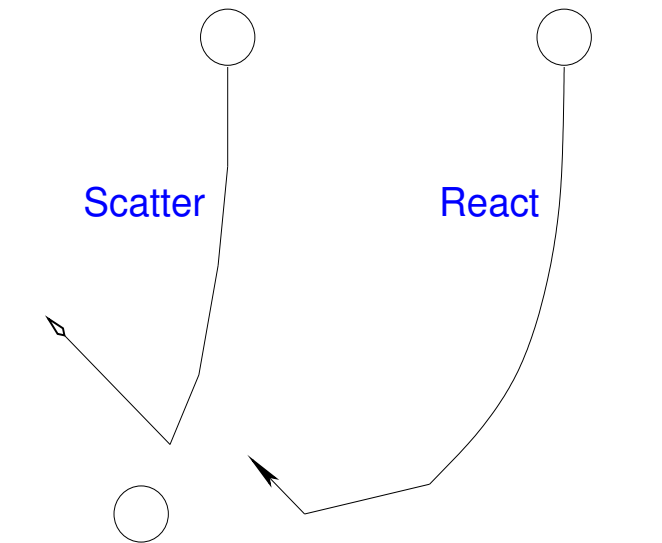


Réaction H_2 : influence du substrat

Jackson, Lemoine [J. Chem. Phys. 114 (2001) 474]
⇒ étude systématique de la réactivité Eley-Rideal
en fonction de l'énergie d'adsorption de H



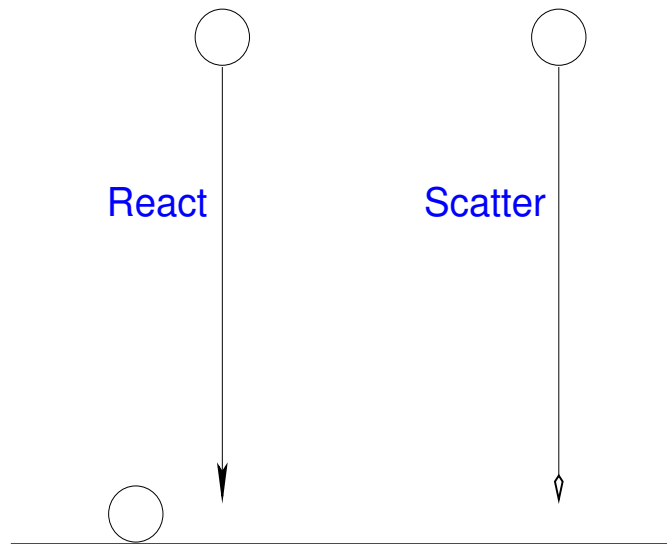
H strongly chemisorbed on metals



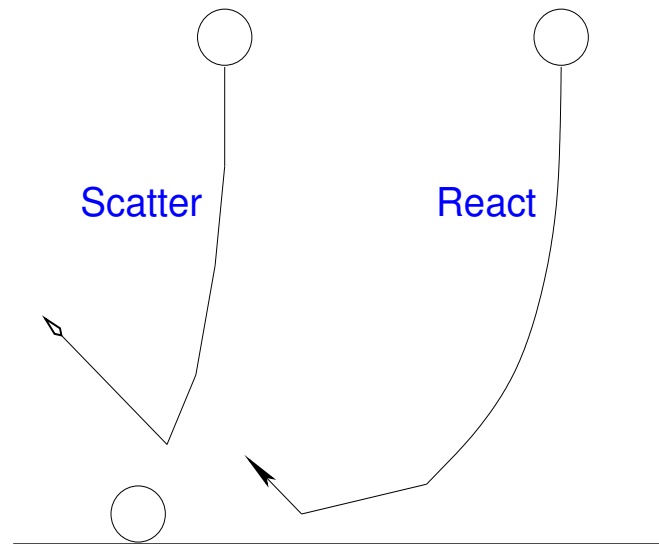
H weakly adsorbed on carbonaceous surface

Réaction H₂ : influence du substrat

Jackson, Lemoine [J. Chem. Phys. 114 (2001) 474]
⇒ étude systématique de la réactivité Eley-Rideal
en fonction de l'énergie d'adsorption de H



H strongly chemisorbed on metals

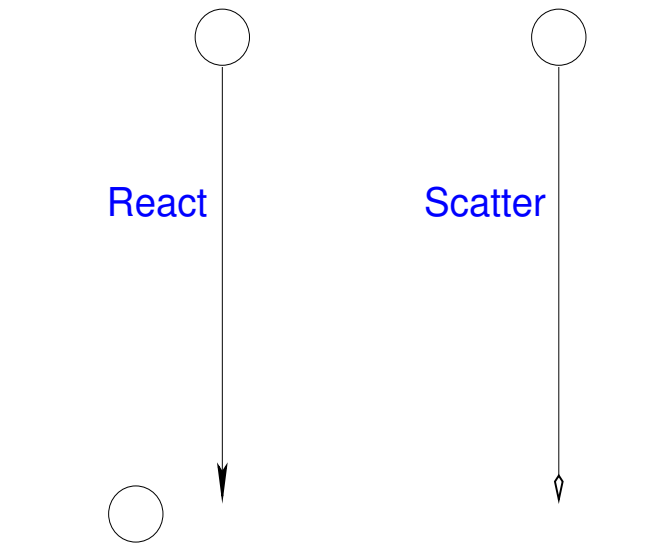


H weakly adsorbed on carbonaceous surface

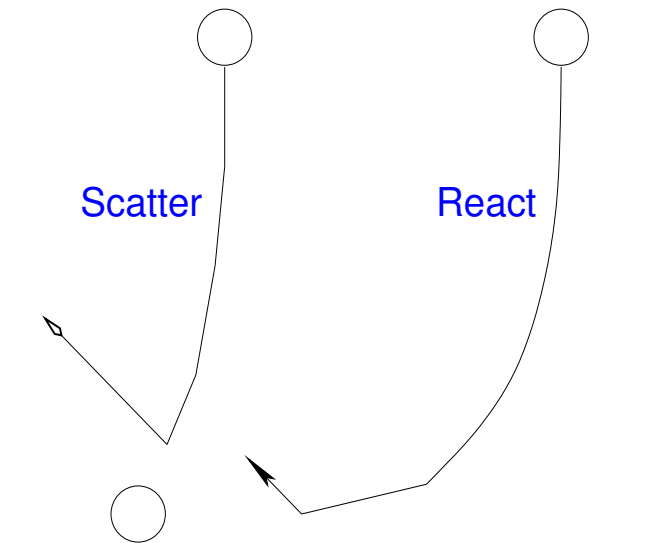
- réactions d'atomes chauds majoritaires sur les métaux

Réaction H₂ : influence du substrat

Jackson, Lemoine [J. Chem. Phys. 114 (2001) 474]
⇒ étude systématique de la réactivité Eley-Rideal
en fonction de l'énergie d'adsorption de H



H strongly chemisorbed on metals



H weakly adsorbed on carbonaceous surface

- réactions d'atomes chauds majoritaires sur les métaux
- compétition Eley-Rideal–atomes chauds sinon
- réactivité Eley-Rideal “énorme” en physisorption

Recombinaison de H₂ sur le graphite

- Calculs de fonctionnelle de la densité^a : code VASP

Recombinaison de H₂ sur le graphite

- Calculs de fonctionnelle de la densité^a : code VASP
- Dynamique de paquets d'ondes quantiques [2-4]
 - adsorbat H isolé avec liaison H-C rigide
 - adsorbat H isolé avec liaison H-C relaxée
 - physisorbat H isolé

Recombinaison de H₂ sur le graphite

- Calculs de fonctionnelle de la densité^a : code VASP
- Dynamique de paquets d'ondes quantiques [2-4]
 - adsorbat H isolé avec liaison H-C rigide
 - adsorbat H isolé avec liaison H-C relaxée
 - physisorbat H isolé
- Cinétique de formation de HD à énergie thermique [5]

[1] X. Sha, B. Jackson, Surf. Sci. **496**, 38 (2002)

[2] D. Lemoine, B. Jackson, Comput. Phys. Comm. **137**, 415 (2001)

[3] B. Jackson, D. Lemoine, J. Chem. Phys. **114**, 474 (2001)

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

[5] T. Zecho, A. Güttler, X. Sha, D. Lemoine, B. Jackson, J. Küppers, Chem. Phys. Lett. **366**, 188 (2002)

Recombinaison de H₂ sur le graphite

- Réactivité “énorme” : $\sigma_{ER} = 8-12 \text{ \AA}^2$
 - par rapport à H(gaz) + H/métal
 - “steering” de H incident vers H adsorbé

Recombinaison de H₂ sur le graphite

- Réactivité “énorme” : $\sigma_{ER} = 8-12 \text{ \AA}^2$
 - par rapport à H(gaz) + H/métal
 - “steering” de H incident vers H adsorbé
- H(gaz) + H(physisorbat) \rightarrow 2H(gaz) possible pour $E_i > 36 \text{ meV} \Rightarrow \sigma_{ER}$ chute brutalement

Recombinaison de H₂ sur le graphite

- Réactivité “énorme” : $\sigma_{ER} = 8-12 \text{ \AA}^2$
 - par rapport à H(gaz) + H/métal
 - “steering” de H incident vers H adsorbé
- H(gaz) + H(physisorbat) \rightarrow 2H(gaz) possible pour $E_i > 36 \text{ meV} \Rightarrow \sigma_{ER}$ chute brutalement
- Cinétique de formation de HD à énergie thermique suggère $\sigma_{ER} > 7 \text{ \AA}^2$ pour $\Theta < 0.1 \text{ ML}$, en bon accord avec le modèle quantique

Recombinaison de H₂ sur le graphite

- Réactivité “énorme” : $\sigma_{ER} = 8-12 \text{ \AA}^2$
 - par rapport à H(gaz) + H/métal
 - “steering” de H incident vers H adsorbé
- H(gaz) + H(physisorbat) \rightarrow 2H(gaz) possible pour $E_i > 36 \text{ meV} \Rightarrow \sigma_{ER}$ chute brutalement
- Cinétique de formation de HD à énergie thermique suggère $\sigma_{ER} > 7 \text{ \AA}^2$ pour $\Theta < 0.1 \text{ ML}$, en bon accord avec le modèle quantique
- Perspectives :
 - ajouter la vibration H-C
 - étudier la dynamique de Langmuir-Hinshelwood

Plan H + Cl/Au(111)

- Expériences

Plan H + Cl/Au(111)

- Expériences
- Calculs de fonctionnelle de la densité^a
 - code VASP

Plan H + Cl/Au(111)

- Expériences
- Calculs de fonctionnelle de la densité^a
 - code VASP
- Dynamique de paquets d'ondes quantiques^b
 - adsorbat Cl isolé sur une surface plate

Plan H + Cl/Au(111)

- Expériences
- Calculs de fonctionnelle de la densité^a
 - code VASP
- Dynamique de paquets d'ondes quantiques^b
 - adsorbat Cl isolé sur une surface plate
- Trajectoires quasi-classiques^a
 - adsorbat Cl isolé sur une surface plate
 - adsorbat Cl isolé sur une surface ondulée
 - approche multi-adsorbats avec $\Theta_{Cl} = 1/4$ ML

Plan H + Cl/Au(111)

- Expériences
- Calculs de fonctionnelle de la densité^a
 - code VASP
- Dynamique de paquets d'ondes quantiques^b
 - adsorbant Cl isolé sur une surface plate
- Trajectoires quasi-classiques^a
 - adsorbant Cl isolé sur une surface plate
 - adsorbant Cl isolé sur une surface ondulée
 - approche multi-adsorbats avec $\Theta_{Cl} = 1/4$ ML
- Comparaison avec les expériences

Conclusions H + Cl/Au(111)

- Réactivité substantielle : $\sigma_{QC} \approx \sigma_{QM} \approx 2-3 \text{ \AA}^2$
 - bon accord avec les expériences
 - σ_{ER} bien plus important que pour H(gaz) + D/métal
 - “steering” de H vers Cl *vs* attraction H-Au
 - rôle mineur de l’ondulation de surface
 - $\sigma \nearrow$ avec T_S mais trop faiblement *vs* expériences

Conclusions H + Cl/Au(111)

- Réactivité substantielle : $\sigma_{QC} \approx \sigma_{QM} \approx 2-3 \text{ \AA}^2$
 - bon accord avec les expériences
 - σ_{ER} bien plus important que pour H(gaz) + D/métal
 - “steering” de H vers Cl *vs* attraction H-Au
 - rôle mineur de l’ondulation de surface
 - $\sigma \nearrow$ avec T_S mais trop faiblement *vs* expériences
- Distribution TOF composite et bimodale ER-HA

Conclusions H + Cl/Au(111)

- Réactivité substantielle : $\sigma_{QC} \approx \sigma_{QM} \approx 2-3 \text{ \AA}^2$
 - bon accord avec les expériences
 - σ_{ER} bien plus important que pour H(gaz) + D/métal
 - “steering” de H vers Cl *vs* attraction H-Au
 - rôle mineur de l’ondulation de surface
 - $\sigma \nearrow$ avec T_S mais trop faiblement *vs* expériences
- Distribution TOF composite et bimodale ER-HA
- Échange possible : désorption de Cl et piégeage de H
 - signaux de transition REMPI en provenance de Cl atomique
 - non observé pour H(gaz) + H/métal
 - écrantage de l’interaction Cl-Au par H