

Description des surfaces métalliques et modèles utilisés

2.1 Caractéristiques des surfaces de cuivre et d'argent

Nous nous sommes intéressés dans cette thèse au cuivre et à l'argent qui cristallisent dans une structure cubique à faces centrées (voir Figure 2.1). La longueur d'une arête du cube est appelée paramètre de maille, que l'on

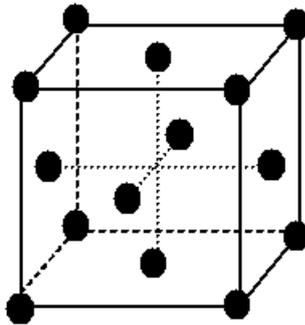


FIGURE 2.1: Maille cubique à faces centrées.

note a . Des expériences nous donnent $a_{Cu} = 3.614\text{\AA}$ [97] et $a_{Ag} = 4.086\text{\AA}$ [98]. Nous avons étudié ici l'interaction d'une molécule de dihydrogène avec une surface métallique de cuivre ou d'argent. On peut considérer plusieurs

CHAPITRE 2 : DESCRIPTION DES SURFACES MÉTALLIQUES ET MODÈLES UTILISÉS

surfaces qui sont identifiées à partir des indices de Miller. La Figure 2.2 montre trois types de surfaces (le cube représentant la maille cristalline). Dans cette thèse, nous ne considérerons que les surfaces (100) et (111). Notons

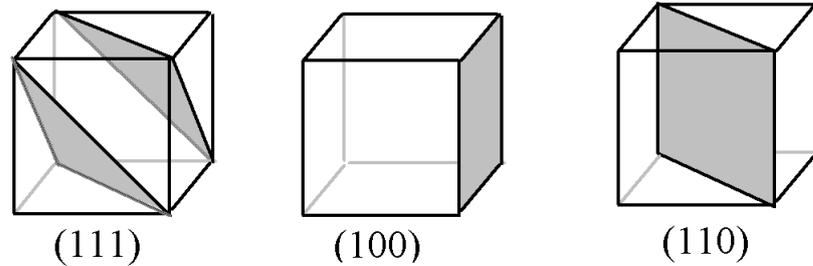


FIGURE 2.2: Différentes surfaces représentées par les indices de Miller.

aussi que l'argent ($Z=47$) a pour configuration électronique fondamentale $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^1$ et le Cuivre ($Z=29$) $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$.

2.1.1 Surface (111)

Pour la surface (111), la distance entre deux plans d'atomes parallèles adjacents est de $\frac{a}{\sqrt{3}}$ et la distance la plus courte entre deux atomes d'un même plan est $\frac{a}{\sqrt{2}}$. Si on regarde en vue de dessus une surface (111), on peut alors différencier plusieurs sites caractéristiques d'adsorption pour un atome ou une molécule. Ces derniers sont représentés sur la Figure 2.3.

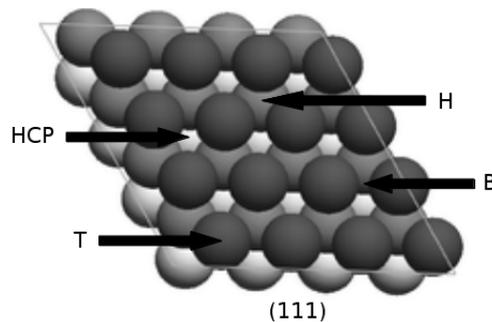


FIGURE 2.3: Différents sites caractéristiques d'adsorption pour une surface (111).

Le site top (T) se situe au-dessus d'un atome de la première couche, le site

bridge (B) entre deux atomes adjacents de la première couche, le site hollow (H) au-dessus d'un atome de la seconde couche et enfin le site (HCP) au-dessus d'un atome de la troisième couche.

2.1.2 Surface (100)

Pour la surface (100), la distance entre deux plans parallèles d'atomes adjacents est de $\frac{a}{2}$ et la distance la plus courte entre deux atomes d'un même plan est $\frac{a}{\sqrt{2}}$. Si on regarde une surface (100) en vue de dessus, on peut alors différencier les sites caractéristiques d'adsorption suivants représentés sur la Figure 2.4 :

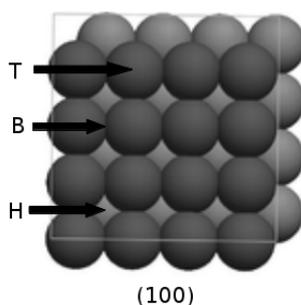


FIGURE 2.4: Différents sites caractéristiques d'adsorption pour une surface (100).

Le site top (T) se situe au-dessus d'un atome de la première couche, le site bridge (B) entre deux atomes adjacents de la première couche, le site hollow (H) au-dessus d'un atome de la seconde couche.

2.2 Description générale du système H_2 /Métal

Nous voulons étudier l'interaction d'une molécule de dihydrogène au-dessus d'une surface périodique lorsque la molécule H_2 est dans son état électronique fondamental. Un tel système possède 6 degrés de liberté. Ces derniers sont définis et représentés pour une surface (100) en Figure 2.5. Notons $\mathbf{R}_1 = (X_1, Y_1, Z_1)$ et $\mathbf{R}_2 = (X_2, Y_2, Z_2)$ les coordonnées des deux atomes

CHAPITRE 2 : DESCRIPTION DES SURFACES MÉTALLIQUES ET MODÈLES UTILISÉS

d'hydrogène dans le repère cartésien. Dans ce système de coordonnées et en unités atomiques, l'Hamiltonien a une forme très simple :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m_H}\Delta_{\mathbf{R}_1} - \frac{1}{2m_H}\Delta_{\mathbf{R}_2} + W(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = T + W \quad (2.1)$$

où $m_H = 1837.15 m_e$ est la masse d'un atome d'hydrogène, T l'opérateur d'énergie cinétique et W le potentiel électronique total d'interaction entre la surface et la molécule de dihydrogène, que l'on cherchera à calculer dans un premier temps. Dans un second temps, nous étudierons la dynamique et la spectroscopie du dihydrogène au-dessus de la surface. Notons aussi que pour l'étude de la physisorption, la distance entre les deux hydrogènes peut être fixée à $r = r_e = 0,74\text{\AA}$, qui correspond à la géométrie d'équilibre de la molécule libre. En effet, comme nous pourrons le vérifier, pour exciter H_2 dans son état fondamental électronique et vibrationnel vers son premier état excité vibrationnel il faut environ 500 meV [99] alors que les énergies impliquées dans le domaine d'énergie de la physisorption sont dix fois plus petites. Pour l'étude de la dynamique et de la spectroscopie, il est préférable d'utiliser les coordonnées $(X_H, Y_H, Z_H, r, \theta, \varphi)$ décrite en Figure 2.5 pour les surfaces (100) et les coordonnées $(x, y, Z_H, r, \theta, \varphi)$ où les axes x et y sont définis à la Figure 2.6 pour les surfaces (111). Ainsi, l'Hamiltonien du système $\text{H}_2/\text{M}(100)$ à 5 dimensions $(X_H, Y_H, Z_H, \theta, \varphi)$ s'écrit

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{4m_H} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) \\ & - \frac{1}{m_H r_e^2} \left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \\ & + W(X, Y, Z, \theta, \varphi) \end{aligned} \quad (2.2)$$

CHAPITRE 2 : DESCRIPTION DES SURFACES MÉTALLIQUES ET MODÈLES UTILISÉS

et l'Hamiltonien du système $H_2/M(111)$ à 5 dimensions (x,y,Z_H,θ,φ) s'écrit

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{4m_H} \frac{\partial^2}{\partial Z^2} - \frac{1}{4m_H \sin^2(\alpha)} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - 2 \cos(\alpha) \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \\ & - \frac{1}{m_H r_e^2} \left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \\ & + W(x, y, Z, \theta, \varphi), \end{aligned} \quad (2.3)$$

où α est défini en Figure 2.6. De plus, nous remarquons que la surface (100) est périodique de période $L_{100} = \frac{a}{\sqrt{2}}$ dans les deux directions X et Y . Pour la surface (111), les périodes sont identiques suivant les directions x ou y et la période vaut $L_{111} = \frac{a}{\sqrt{2}}$.

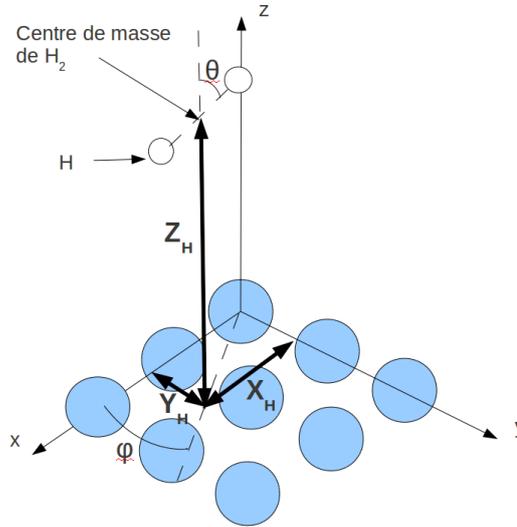


FIGURE 2.5: Système de coordonnées $(X_H, Y_H, Z_H, r, \theta, \varphi)$ utilisé pour le système $H_2/\text{Métal}$. Les distances X_H, Y_H, Z_H sont les coordonnées du centre de masse du dihydrogène, r est la distance entre les deux hydrogènes et les deux angles θ, φ représentent l'orientation du dihydrogène.

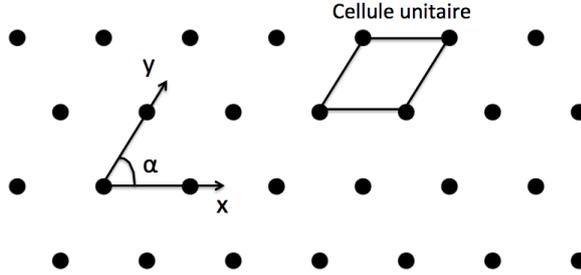


FIGURE 2.6: Vue du dessus de la première couche d'une surface (111). Les points représentent les atomes de métal. Les axes x et y sont définis pour prendre en compte la symétrie de la cellule unitaire. L'angle α entre ces deux axes vaut 60 degrés.

2.3 Approche périodique

2.3.1 Code CRYSTAL

Dans le code CRYSTAL, on prend en compte la périodicité, c'est-à-dire que le calcul DFT est effectué sur une cellule pour laquelle on prendra en compte les conditions aux bords périodiques. Comme nous voulons étudier l'interaction d'une molécule sur une surface, la cellule sera reproduite seulement dans deux directions de l'espace, on parle alors d'un SLAB. Nous étudierons avec le code CRYSTAL uniquement le système $H_2/Ag(100)$ et nous avons choisi un SLAB de 3 couches d'épaisseur représenté en Figure 2.7. Nous avons vérifié que cette cellule était assez grande pour que le dihydrogène d'une cellule ne puisse pas interagir avec celui d'une autre cellule. La cellule est suffisamment grande pour bien explorer les différentes géométries et tous les sites d'adsorption de la surface. Cependant, les atomes d'argent composant cette cellule ne seront pas tous traités de manière équivalente. Pour certains, on considèrera explicitement tous les électrons (atomes en gris sur la Figure 2.7), et pour d'autres seulement 19 électrons (les 28 électrons de cœur manquants seront modélisés par un pseudopotentiel, atomes en bleu sur la Figure 2.7). Nous avons effectué des calculs pour différentes valeurs de Z lorsque H_2 est perpendiculaire à la surface au-dessus d'un site top et nous avons vu qu'une cellule tous électrons et la cellule décrite en Figure 2.7 donnaient les mêmes résultats. Nous avons choisi une base [17s12p9d/6s5p3d] [100] pour

CHAPITRE 2 : DESCRIPTION DES SURFACES MÉTALLIQUES ET MODÈLES UTILISÉS

les atomes d'argent traités avec tous leurs électrons. Pour les autres atomes, nous avons testé deux pseudopotentiels avec leur base atomique associée. Les résultats étant presque identiques, nous avons choisi le pseudopotentiel de type HAYWSC [101]. Pour les atomes d'hydrogène, nous avons opté pour une base $[5s1p/3s1p]$ [102]. Pour ce qui est de la grille des points k , nous avons opté pour une grille comportant 145 points qui, comme nous l'avons vérifié, est largement suffisante.

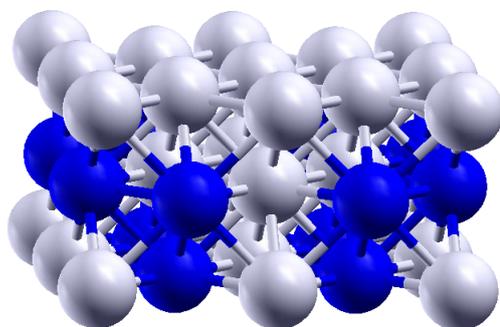


FIGURE 2.7: Supercellule pour une surface (100) - Les atomes gris sont traités tous électrons, alors que les atomes en bleu sont traités à l'aide d'un pseudopotentiel et un nombre réduit d'électrons.

2.3.2 Code VASP

Comme nous l'avons vu précédemment, le code VASP prend en compte la périodicité du cristal. Cependant, contrairement au code CRYSTAL, celui-ci utilise une supercellule périodique dans les trois directions de l'espace (X, Y, Z). Il faudra donc prendre une certaine quantité de vide pour la troisième direction (Z) pour pouvoir étudier l'interaction d'une molécule de dihydrogène avec un SLAB (voir Figure 2.8). On prendra une distance de 25 Å entre deux SLAB voisins. Ainsi le dihydrogène d'une supercellule n'interagira qu'avec un seul SLAB. Nous utiliserons différentes supercellules pour décrire

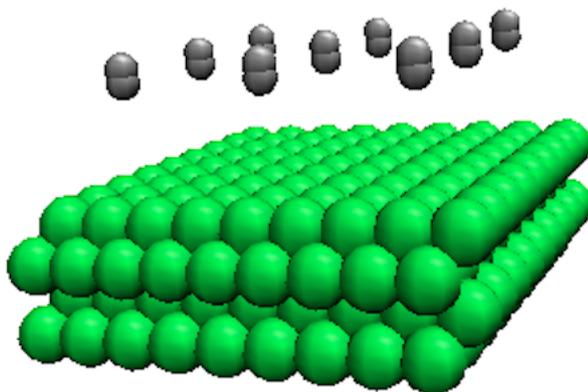


FIGURE 2.8: Schéma représentant une supercellule reproduite trois fois dans les directions X et Y .

les SLAB. Nous en représentons une pour la surface (100) en Figure 2.9 et une pour la surface (111) en Figure 2.10. Notons que deux dihydrogènes

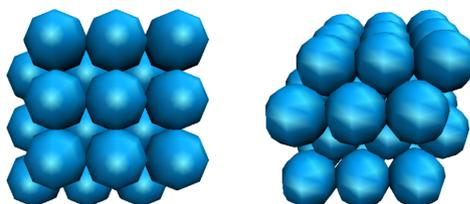


FIGURE 2.9: Supercellule du SLAB pour une surface (100) comportant 36 atomes formant 4 couches ; (à gauche) vue de dessus et (à droite) vue de côté.

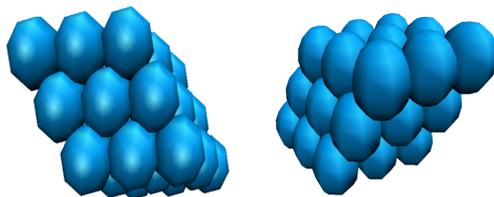


FIGURE 2.10: Supercellule du SLAB pour une surface (111) comportant 27 atomes formant 3 couches ; (à gauche) vue de dessus et (à droite) vue de côté.

appartenant à deux supercellules voisines doivent être assez éloignés pour ne pas interagir entre eux. Ceci est bien le cas pour les supercellules que nous avons considérées où la distance entre deux dihydrogènes successifs est supérieure à 6 Å. Nous avons utilisé des pseudopotentiels de type PAW, contenant 11 électrons actifs par atome de la cellule (Ag ou Cu). De plus, nous avons choisi une énergie de coupure de 250 eV. Pour la fonction d'occupation, nous avons opté pour la méthode Methfessel-Paxton à l'ordre 1. Pour le choix du paramètre σ et de la grille de points k , plusieurs tests seront effectués suivant le système, l'objectif étant d'avoir des résultats convergés pour l'énergie avec une erreur acceptable. Typiquement celle-ci doit être très inférieure à 1 meV par atome.

2.4 Approche cluster

2.4.1 Description des clusters

Au vu de la taille des supercellules, les approches périodiques ne sont réalisables qu'avec des méthodes Hartree-Fock ou DFT. Pour avoir recours à des méthodes plus sophistiquées (méthodes hautement corrélées (MCSCF, MRCI, CC)), il faut modéliser la surface par un petit agrégat d'atomes (cluster en anglais). Ceci ne nous permet pas d'explorer toutes les positions de H_2 au dessus de la surface. En effet, les calculs étant très longs, ils sont réalisables uniquement en considérant les symétries du système. De plus, comme le cluster est petit, cela engendre des effets de bords indésirables. Le cluster que l'on a utilisé pour modéliser une surface (100) est représenté en Figure

CHAPITRE 2 : DESCRIPTION DES SURFACES MÉTALLIQUES ET MODÈLES UTILISÉS

2.11 et pour une surface (111) en Figure 2.12. Ainsi, nous nous limiterons aux

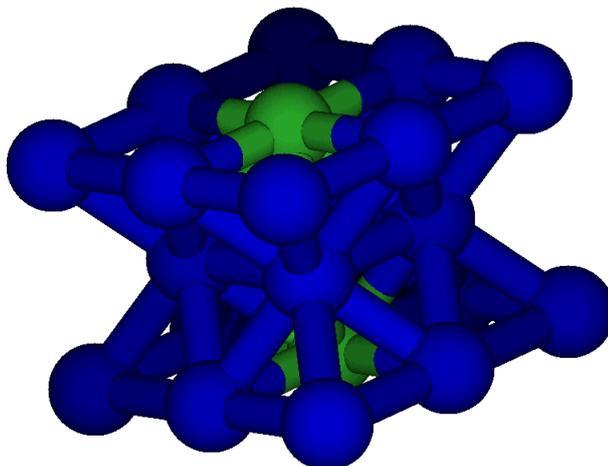


FIGURE 2.11: Cluster utilisé pour modéliser une surface (100). Celui-ci est constitué de 3 couches. La première et la dernière sont composées de 9 atomes et la seconde de 4 atomes.

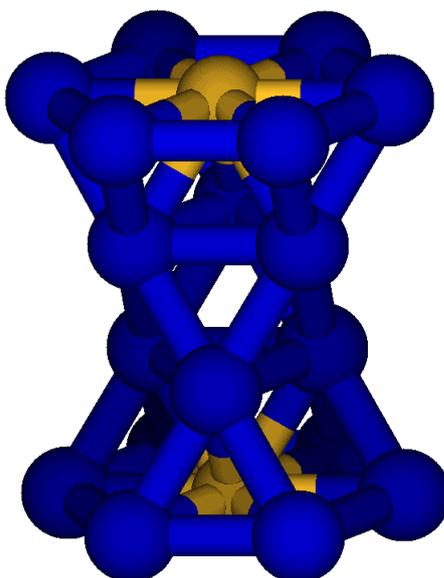


FIGURE 2.12: Cluster utilisé pour modéliser une surface (111). Celui-ci est constitué de 4 couches. La première et la dernière sont composées de 7 atomes et les deuxième et troisième de 3 atomes.

CHAPITRE 2 : DESCRIPTION DES SURFACES MÉTALLIQUES ET MODÈLES UTILISÉS

géométries où le centre de masse du dihydrogène reste au-dessus de l'atome central du cluster, ce qui permet de garder un maximum de symétrie. Pour de telles géométries, le groupe de symétrie considéré pour le calcul est C_{2v} pour le cluster à 3 couches et C_s pour l'autre (ceci n'est vrai que si le dihydrogène est perpendiculaire ou parallèle à la surface et contenu dans un plan de symétrie du cluster). Les tableaux de symétrie de ces groupes sont en Annexe A. Notons qu'au vu des symétries, le cluster représenté en Figure 2.11 ne présente pas de polarisation artificielle, comme cela était le cas avec le cluster de 13 atomes utilisé dans les études précédentes [26–28]. En ce qui concerne la description des électrons des atomes, l'argent ($Z=47$) a pour configuration électronique $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^1$ et le cuivre ($Z=29$) $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$. Les électrons des couches internes participant très peu aux interactions, nous pouvons donc les modéliser par un potentiel effectif ou pseudopotentiel qui agit sur les électrons externes. L'Hamiltonien électronique pour les électrons externes s'écrit alors (en unités atomiques) :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + \sum_i V(r_i) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

où $V(r_i)$ est le pseudopotentiel.

Pour notre étude, on ne traite pas tous les atomes de la même façon. Les deux atomes au centre de la première et de la dernière couche du cluster forment un premier groupe noté M_1 . Tous les autres atomes appartiennent à un autre groupe noté M_2 ($M = \text{Ag}$ ou Cu). Pour le groupe M_1 les 19 électrons externes seront traités explicitement lors du calcul, le reste sera modélisé par un pseudopotentiel de la forme :

$$V(r_i) = -\frac{Q}{r_i} + \sum_l \sum_k A_{lk} \exp(-\alpha_{lk} r_i^2) \sum_{m_l} |lm_l\rangle \langle lm_l| \quad (2.5)$$

avec Q la charge du cœur électronique, l le moment angulaire et m_l le nombre quantique magnétique. Les paramètres A_{lk} et α_{lk} ont été ajustés par rapport aux énergies de valence totales par des calculs atomiques relativistes [103].

2.4.2 Bases pour le cluster d'argent

Pour le groupe Ag_1 , nous avons choisi la base de gaussiennes contractées (8s7p6d)/[6s5p3d] [103] pour les orbitales (s,p,d) ainsi que 3 fonctions gaussiennes non contractées pour chaque orbitale de type f . Pour le groupe Ag_2 , on ne traite que l'électron $5s^1$ pour chaque atome d'argent, les 46 autres électrons étant modélisés par un pseudopotentiel de la forme :

$$V(r) = -\frac{Q}{r} + V_{pol} \sum_l \sum_k B_{lk} \exp(-\beta_{lk} r^2) \sum_{m_l} |lm_l\rangle \langle lm_l| \quad (2.6)$$

où V_{pol} est une fonction permettant de décrire la corrélation coeur-valence. Les paramètres B_{lk} et β_{lk} ont été ajustés par rapport aux énergies d'ionisation expérimentales dans une étude effectuée en 1984 [104]. Pour ce groupe d'atomes, on utilise cette fois-ci la base de gaussiennes contractées (8s7p)/[6s5p] [103] pour les orbitales (s,p).

2.4.3 Bases pour le cluster de cuivre

Pour le groupe Cu_1 , nous avons choisi la base de gaussiennes contractées [106] pour les orbitales (s,p,d) relative au pseudopotentiel [105]. Pour le groupe Cu_2 , on ne traite que l'électron $4s^1$ pour chaque atome de cuivre où on utilise des fonctions de base (s,p) [106], les 28 autres électrons étant modélisés par un pseudopotentiel à plus large cœur [107].

2.4.4 Base pour les hydrogènes

Pour les atomes d'hydrogène, nous avons opté pour une base de Dunning (s,p,d) aug-cc-pVTZ [108] pour tous les systèmes.

Il y a donc en tout 60 électrons traités pour le système $H_2/Cluster(100)$ et 58 électrons traités pour le système $H_2/Cluster(111)$. Les calculs ont été effectués avec la version 2012 du code MOLPRO [109].

2.5 Procédure d'incorporation

Les calculs les plus précis de structure électronique sont faisables uniquement en modélisant la surface par un cluster. Or, en réalité les systèmes sont beaucoup plus gros que les clusters que l'on a considérés et se rapprochent plus de systèmes périodiques infinis. Donc, le modèle cluster engendre des effets de bords qui peuvent être importants, que des calculs périodiques permettraient de corriger. Cependant, les fonctionnelles de la DFT ne sont pas encore assez précises pour décrire ces types d'interactions faibles. Dans cette section, on va parler d'une manière de combiner ces deux types de calculs en gardant l'aspect périodique et en considérant une partie du système mieux décrite. Pour cela, on utilise une procédure d'incorporation. Dans le cas général, celle-ci inclut un haut niveau de description (HL) d'un petit cluster et une correction pour les effets de périodicité induits par l'utilisation d'une surface étendue, calculée à un niveau plus bas de théorie (LL). De telles approches ont été introduites dans les années 1970 et une des plus populaires est l'approche ONIOM [110]. Dans cette méthode, le système tout entier (molécule + Slab) est modélisé à un plus bas niveau de théorie (LL). Puis, on découpe un petit cluster comprenant le ou les sites d'adsorption qui nous intéressent et on calcule avec ce modèle l'énergie d'interaction avec le bas niveau (LL) et le haut niveau (HL) de théorie (voir Figure 2.13). Ainsi, l'énergie initialement

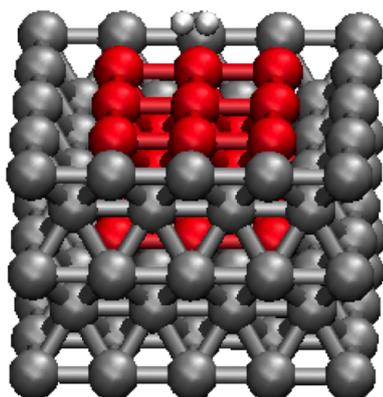


FIGURE 2.13: Schéma représentant la procédure d'incorporation - Un exemple de découpe de cluster est en couleur rouge.

CHAPITRE 2 : DESCRIPTION DES SURFACES MÉTALLIQUES ET MODÈLES UTILISÉS

calculée avec le bas niveau est corrigée par la différence d'énergie obtenue avec le cluster entre le bas et le haut niveau de théorie. L'énergie ONIOM s'écrit donc

$$E_{tot}^{ONIOM} = E_{cluster}^{HL} - E_{cluster}^{LL} + E_{slab}^{LL}, \quad (2.7)$$

où HL et LL correspondent respectivement aux haut et bas niveaux de calcul utilisés. L'avantage de cette approche est sa simplicité. Elle permet de corriger le modèle avec un haut niveau de calculs en ajoutant les effets de délocalisation manquants. Une telle procédure a été utilisée de manière satisfaisante dans le calcul de la surface d'énergie potentielle traitant de la dissociation d'une molécule de dihydrogène sur une surface (100) de cuivre [111], où les effets de délocalisation et de relaxation ont dû être pris en compte. Pour le problème de la physisorption, les effets de relaxation sont très faibles et donc ne devraient pas affecter beaucoup le potentiel d'interaction. Ainsi, ces effets ne seront pas traités pour les systèmes qui nous intéressent.

2.6 Interpolation de la surface d'énergie potentielle

Avec les calculs de structure électronique, on obtient le potentiel ressenti par les noyaux pour certaines géométries de ces derniers. Or, pour étudier la spectroscopie et la dynamique, il est utile d'avoir une description continue du potentiel que l'on obtient avec une forme analytique de ce potentiel. Nous allons expliquer notre stratégie pour avoir un potentiel d'interaction à 4 dimensions (X, Y, Z, θ) pour une surface périodique. En effet, nous montrerons plus loin que le potentiel ne dépend que faiblement de la coordonnée angulaire φ , et nous pouvons raisonnablement négliger cette dépendance. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel Mathematica [112]. Présentons maintenant brièvement la stratégie que l'on a adoptée pour interpoler nos valeurs d'énergies en un potentiel analytique en 4D (X, Y, Z, θ) . Pour chaque couple (X, Y) , dont on possède une grille de valeurs pour les coordonnées (Z, θ) , on interpole une première fois avec des "splines" dans le but de densifier cette grille de valeurs. Ensuite, un fit est effectué dans cette nouvelle grille avec

CHAPITRE 2 : DESCRIPTION DES SURFACES MÉTALLIQUES ET MODÈLES UTILISÉS

des fonctions du type

$$F_{ij}(Z, \theta) = \frac{\cos(2i\theta)}{Z^j} \quad \text{avec } 0 \leq i \leq 4 \text{ et } 0 \leq j \leq 3 \quad (2.8)$$

et on écrit

$$V_{XY}(Z, \theta) = \sum_{ij} C_{ij}^{XY} F_{ij}(Z, \theta) \quad (2.9)$$

en cherchant à optimiser les C_{ij}^{XY} tels que $V_{XY}(Z, \theta)$ soit proche de nos données. On trouve les coefficients C_{ij}^{XY} pour une grille de points (X, Y) . Ainsi, pour obtenir une forme analytique à 4D de notre potentiel, on fitte chacun de ces coefficients C_{ij}^{XY} par une fonction de la forme

$$v_{ij}(X, Y) = \sum_{kl} \alpha_{kl} \cos\left(\frac{2k\pi X}{L^x}\right) \cos\left(\frac{2l\pi Y}{L^y}\right) \quad \text{avec } 0 \leq k, l \leq 2, \quad (2.10)$$

où L^x et L^y sont respectivement les périodes suivants x et y des surfaces. Ainsi, le potentiel analytique aura la forme suivante :

$$V(X, Y, Z, \theta) = \sum_{ij} v_{ij}(X, Y) F_{ij}(Z, \theta). \quad (2.11)$$

Nous vérifierons que cela est suffisant au vu de la forme des potentiels calculés. L'erreur maximale que l'on fera est d'environ 0,5 meV qui correspond à environ 1% de la profondeur du puits de potentiel.

CHAPITRE 2 : DESCRIPTION DES SURFACES MÉTALLIQUES ET MODÈLES UTILISÉS

Chapitre 3

Dynamique nucléaire

Pour vérifier l'exactitude d'un potentiel d'interaction, il n'est pas suffisant de comparer la profondeur des puits avec des valeurs expérimentales, puisque la forme du potentiel est également très importante. Pour vérifier que la forme du potentiel est correcte on peut avoir recours à une étude spectroscopique utilisant ce potentiel. Pour connaître l'évolution d'un système qui a un Hamiltonien ne dépendant pas du temps, il est équivalent de connaître toutes les solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps ou de résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Pour obtenir un spectre nous allons utiliser la théorie des perturbations dépendantes du temps au première ordre. Ici, la perturbation sera engendrée par un champ électrique sinusoïdal et son Hamiltonien sera de la forme $H_1 = \mu_{dip} \cdot F \cos(\omega t)$, où μ_{dip} est le moment dipolaire du dihydrogène au-dessus de la surface, F l'intensité de crête du champ et ω sa pulsation. On peut développer la fonction d'onde selon

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_k C_k(t) e^{-iE_k t} |k\rangle \quad (3.1)$$

où les E_k sont les valeurs propres et $|k\rangle$ les vecteurs propres de l'Hamiltonien \hat{H} du système non perturbé. La théorie des perturbations dépendantes du temps à l'ordre 1 nous permet ainsi de connaître la probabilité de transition entre deux états (i et j) en fonction du temps

$$P_{i \rightarrow j}(t) = |C_{ij}^{(1)}(t)|^2 \quad (3.2)$$

où dans notre cas, l'ordre 1 du coefficient C_j s'écrit

$$C_{ij}^{(1)}(t) = \frac{\langle j | \mu_{dip} E | i \rangle}{2} \left(\frac{e^{i(E_j - E_i \pm \omega)t} - 1}{E_j - E_i \pm \omega} \right). \quad (3.3)$$

Ainsi, il nous faut évaluer $\langle j | \mu_{dip} E | 0 \rangle$ et les différences d'énergie $E_j - E_0$ où E_0 est l'énergie de l'état fondamental. Dans la suite nous décrirons deux méthodes pour obtenir ces grandeurs. La première en diagonalisant l'Hamiltonien du système et la seconde par dynamique quantique.

3.1 Méthode par diagonalisation

D'après la description de notre système, le cadre mathématique de notre étude est alors l'espace de Hilbert $L^2(\Omega)$ avec l'ouvert $\Omega = \omega \times]0, L[\times \mathbb{S}^1 \times \mathbb{S}^1$ où ω est une supercellule 2D (qui dépend de la surface métallique considérée) possédant des conditions de périodicité et \mathbb{S}^1 désigne la 1-sphère, c'est-à-dire un cercle. L'opérateur hamiltonien H à 5D du dihydrogène au-dessus d'une surface (100) est le suivant (écrit en coordonnées de $(X_H, Y_H, Z_H, \theta, \varphi)$) :

$$\begin{aligned} H = & -\frac{1}{4m_H} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) \\ & - \frac{1}{m_H r_e^2} \left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \\ & + W(X, Y, Z, \theta, \varphi). \end{aligned} \quad (3.4)$$

qui peut s'écrire aussi $H = \sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i|$ où $\{\phi_i\}$ est une base orthonormale de $L^2(\Omega)$. De plus, on peut montrer que cet opérateur est auto-adjoint borné inférieurement sur un domaine $D(H)$ bien choisi :

$$D(H) = \left\{ |\phi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} x_i |\phi_i\rangle \mid \sum_{i=1}^{\infty} |x_i|^2 \varepsilon_i^2 < \infty \right\} \quad (3.5)$$

On peut aussi définir un domaine de forme de H par

$$q(H) = \left\{ |\phi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} x_i |\phi_i\rangle \mid \sum_{i=1}^{\infty} |x_i|^2 (1 + |\varepsilon_i|) < \infty \right\} \quad (3.6)$$

CHAPITRE 3 : DYNAMIQUE NUCLÉAIRE

où $q(H)$ est un sous espace vectoriel de L^2 tel que $D(H) \subset q(H) \subset L^2$. H admet ici une infinité de valeurs propres

$$\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \varepsilon_3 \leq \dots \quad (3.7)$$

Le problème que l'on considère est donc le suivant :

$$(I) \begin{cases} H|\phi\rangle = \varepsilon|\phi\rangle \\ \|\phi\| = 1 \end{cases} \quad (3.8)$$

De plus, on peut montrer que pour trouver les ε_k avec k inférieur ou égale à un certain n , on peut résoudre

$$(II) \begin{cases} \text{Chercher } (\varepsilon, \phi) \in \mathbb{R} \times q(H) \\ \forall \Psi \in q(H), \langle \Psi | H | \phi \rangle = \varepsilon \langle \Psi | \phi \rangle \\ \|\phi\| = 1 \end{cases} \quad (3.9)$$

Ce qui entraîne pour tout $1 \leq k \leq n$ que

$$\varepsilon_k = \min_{V_k \in \mathcal{V}_k} \max_{\substack{\phi \in V_k \\ \|\phi\|=1}} \langle \phi | H | \phi \rangle \quad (3.10)$$

avec \mathcal{V}_k ensemble des sous espaces vectoriels de $q(H)$ de dimension k . Cependant, ce que l'on fait dans la pratique, c'est remplacer $q(H)$ par un sous espace vectoriel X^N de $q(H)$ de dimension N , que l'on appelle espace de discrétisation. Ainsi, on obtient l'approximation variationnelle de II :

$$\begin{cases} \text{Chercher } (\varepsilon^N, \phi^N) \in \mathbb{R} \times X^N \\ \forall \Psi^N \in X^N, \langle \Psi^N | H | \phi^N \rangle = \varepsilon^N \langle \Psi^N | \phi^N \rangle \\ \|\phi^N\| = 1 \end{cases} \quad (3.11)$$

qui est équivalent à

$$\begin{cases} \text{Chercher } (\varepsilon^N, \Phi^N) \in \mathbb{R} \times \mathbb{C}^N \\ H^N \Phi^N = \varepsilon^N S^N \Phi^N \\ (\Phi^N)^* S^N \Phi^N = 1 \end{cases} \quad (3.12)$$

CHAPITRE 3 : DYNAMIQUE NUCLÉAIRE

avec $H_{jk}^N = \langle X_j | H | X_k \rangle$ et $S_{jk}^N = \langle X_j | X_k \rangle$ où (X_1, \dots, X_N) est une base de X^N . Ainsi,

$$\varepsilon_k^N = \min_{V_k \in \mathcal{V}_k^N} \max_{\substack{\phi \in V_k \\ \|\phi\|=1}} \langle \phi | H | \phi \rangle \quad (3.13)$$

avec \mathcal{V}_k^N ensemble des sous espaces vectoriels de X^N de dimension k . D'où, $\varepsilon_k \leq \varepsilon_k^N$ et on peut estimer, dans notre cas, l'erreur commise par :

$$0 \leq \varepsilon_k^N - \varepsilon_k \leq C \min_{\Psi^N \in X^N} \|\phi_k - \Psi^N\|_{H^1} \quad (3.14)$$

où H^1 est l'espace de Sobolev d'ordre 1. Ainsi, si on prend une base orthonormée, il suffit de diagonaliser la matrice H_{jk}^N (que l'on notera H dorénavant) qui sera hermitienne de taille N (si on considère la périodicité en faisant une transformation de Bloch de l'Hamiltonien, sinon elle sera directement réelle symétrique) pour obtenir des approximations des valeurs propres et des vecteurs propres de notre problème. Pour ce faire, nous avons converti le problème complexe hermitien en un problème réel symétrique. La matrice Hamiltonienne H étant de la forme

$$H = A + iB \quad (3.15)$$

où A est réelle symétrique et B réelle antisymétrique, et le problème $N \times N$ aux valeurs propres complexe suivant

$$(A + iB).(u + iv) = E(u + iv) \quad (3.16)$$

est équivalent au problème réel symétrique $2N \times 2N$ suivant

$$\begin{pmatrix} A & -B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}. \quad (3.17)$$

Pour diagonaliser la matrice ci-dessus, que l'on note \mathcal{A} , nous utiliserons la librairie LAPACK [113]. Tout d'abord, la matrice \mathcal{A} est décomposée sous la forme $\mathcal{A} = QTQ^T$ où Q est orthogonale et T tridiagonale symétrique. Puis, la matrice T est mise sous la forme $S\Lambda S^T$ où S est orthogonale et Λ diagonale.

CHAPITRE 3 : DYNAMIQUE NUCLÉAIRE

De plus, les valeurs diagonales de Λ sont les valeurs propres de T et donc de \mathcal{A} . Les vecteurs-colonnes de S sont les vecteurs propres de T . Ainsi, les vecteurs propres de \mathcal{A} sont les vecteurs-colonnes de la matrice $Z = QS$.

3.1.1 Modèles simplifiés à deux degrés de liberté

3.1.1.1 Modèle 1

Nous allons décrire ici la base utilisée et le calcul de la matrice Hamiltonienne pour un modèle en dimension réduite. Nous allons considérer que le dihydrogène reste dans le plan xOz . Ce modèle contraint ne permet pas de décrire la rotation du dihydrogène dans l'espace. On utilisera ce dernier pour étudier les mouvements purement vibrationnels du dihydrogène par rapport à la surface. Ce modèle correspond à une description des atomes d'hydrogène à 2 coordonnées cartésiennes uniquement ce qui permet d'obtenir une forme particulièrement simple de l'Hamiltonien qui s'écrit

$$H_{2D} = -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial Z_H^2} - \frac{1}{2\mu r_e^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + W(Z_H, \theta) = T + W \quad (3.18)$$

où $M \simeq 3674.30 m_e$ est la masse totale du système H_2 et $\mu \simeq 918.58 m_e$ est sa masse réduite. Nous utiliserons un potentiel moyenné pour la coordonnée X_H du centre de masse. Le système ne possède alors plus que 2 degrés de liberté (Z_H, θ) .

L'ensemble des fonctions de base que l'on a considérées est de la forme

$$\varphi_{kl}(Z, \theta) = \chi_k(Z) \xi_l(\theta) \quad (3.19)$$

CHAPITRE 3 : DYNAMIQUE NUCLÉAIRE

avec $\theta \in [0, 2\pi]$, $Z \in [0, Zmax]$, $l \in \{0, \dots, N_\theta - 1\}$, $k \in \{1, \dots, N_Z\}$ (N_θ et N_Z paire) et où

$$\begin{cases} \xi_0(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \\ \xi_{2i}(\theta) = \frac{\cos(i\theta)}{\sqrt{\pi}} & 1 \leq i < \frac{N_\theta}{2} \\ \xi_{2i-1}(\theta) = \frac{\sin(i\theta)}{\sqrt{\pi}} & 1 \leq i \leq \frac{N_\theta}{2} \\ \chi_k(Z) = \sqrt{\frac{2}{Zmax}} \sin\left(k\pi \frac{Z}{Zmax}\right) & 1 \leq k \leq N_Z. \end{cases} \quad (3.20)$$

On a alors

$$\int_{-\infty}^{\infty} \chi_i^*(Z) \chi_j(Z) dZ = \delta_{ij} \quad (3.21)$$

et

$$\int_{-\infty}^{\infty} \xi_k^*(\theta) \xi_l(\theta) d\theta = \delta_{kl}. \quad (3.22)$$

De plus,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \chi_i^*(Z) \left(-\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) \chi_j(Z) dZ = \frac{ij \delta_{ij} \pi^2}{2MZmax^2} \quad (3.23)$$

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \xi_k^*(\theta) \left(-\frac{1}{2\mu r_e^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) \xi_l(\theta) d\theta = \frac{A(l) \delta_{kl}}{2\mu r_e^2} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} A(l) = \frac{l^2}{4} & \text{si } l \in 2\mathbb{N} \\ A(l) = \frac{(l+1)^2}{4} & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.24)$$

Ainsi nous pouvons obtenir les éléments de matrice de H dans cette base. On pourra vérifier que H est bien une matrice réelle symétrique de taille $N_\theta \times N_Z$.

3.1.1.2 Modèle 2

Dans un second modèle à deux degrés de liberté, nous faisons les hypothèses suivantes : Tout d'abord, nous considérons seulement le mouvement vertical (Z) pour le centre de masse du dihydrogène. Ainsi, nous fixons $X = Y = 0$ et négligeons la dépendance du potentiel en X et Y et aussi l'énergie cinétique correspondante. De plus, l'approximation du rotateur rigide est utilisée pour la molécule H_2 , d'où $r = r_e$ et le terme d'énergie cinétique correspondant est négligé. Ceci est justifié par le fait que les énergies d'excitation vibrationnelles de H_2 sont beaucoup plus grandes que les énergies d'interaction calculées précédemment. Nous négligeons aussi dans ce modèle

CHAPITRE 3 : DYNAMIQUE NUCLÉAIRE

la dépendance en φ du potentiel, de telle sorte que le nombre quantique m devient exact. Donc, l'Hamiltonien du système écrit en 3.4 devient un Hamiltonien à 2 dimensions dépendant du nombre quantique m par le terme d'énergie cinétique $\frac{m^2}{m_H r_e^2 \sin^2 \theta}$, et celui-ci s'écrit comme

$$\hat{H}_{2D} = -\frac{1}{4m_H} \frac{\partial^2}{\partial Z^2} + \frac{1}{m_H r_e^2} \left[-\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] + W_{2D}(Z, \theta) \quad (3.25)$$

Nous devons alors effectuer plusieurs diagonalisations en faisant varier le paramètre m . L'espace de discrétisation pour l'obtention des valeurs propres de cet Hamiltonien est la base de fonctions suivantes :

$$\phi_{klm}(Z, \theta) = \chi_k(Z) \Theta_{lm}(\theta) \quad (3.26)$$

où $\Theta_{lm}(\theta)$ ($l \geq |m|$) sont les fonctions de Legendre associées. Nous en utiliserons 200 et pour la coordonnée Z , nous utiliserons 300 fonctions de bases Sinc-DVR [128] dans l'intervalle [2.6 - 18.5] Å. Les éléments de matrice de l'Hamiltonien 2D valent

$$\langle k'l' | \hat{H}_{2D} | kl \rangle = -\frac{\delta_{l'l}}{4m_H} \langle k' | \frac{\partial^2}{\partial Z^2} | k \rangle + \frac{\delta_{k'k} \delta_{l'l} l(l+1)}{m_H r_e^2} + \langle k'l' | W_{2D} | kl \rangle. \quad (3.27)$$

Pour évaluer les éléments de matrice du potentiel, la transformation DVR a été appliquée. Pour H_2 ou D_2 (D signifie atome de Deutérium), l'Hamiltonien est invariant par rapport à l'opération de symétrie $\theta \rightarrow \pi - \theta$, et donc la fonction d'onde doit être symétrique ou anti-symétrique par rapport à cette transformation. Pour le système HD, le potentiel n'est plus symétrique par rapport à cette transformation, puisque le centre de masse (CM) de HD n'est pas le centre de la liaison H-D. Ainsi, la modification du potentiel suivante est nécessaire :

$$W_{2D}^{HD}(Z_{CM}, \theta) = W_{2D}(Z_{CM} + \alpha \cos \theta, \theta) \quad (3.28)$$

CHAPITRE 3 : DYNAMIQUE NUCLÉAIRE

où Z_{CM} est la position du centre de masse de HD, et

$$\alpha = \frac{r_e}{2} \times \frac{M_D - M_H}{M_H + M_D}. \quad (3.29)$$

3.1.2 Modèle simplifié à trois degrés de liberté

Dans ce nouveau modèle, nous allons ajouter la coordonnée X_H au modèle 1. Nous considérerons l'intervalle $[0, NR_l]$ où R_l est la période du potentiel suivant X_H et N un nombre entier positif. Comme le potentiel est R_l -périodique, le théorème de Bloch et la condition aux limites de Born-Von-Karman ($\phi(X_H + NR_l) = \phi(X_H)$), permettent de se limiter à la propagation de $\phi(X_H)$ sur une maille primitive du réseau de Bravais (RB) $[0, R_l]$. De plus,

$$\phi(X_H) = \int_{\Gamma^*} \phi_q(X_H) e^{iqx} dq \quad (3.30)$$

où $\Gamma^* = [0, \frac{2\pi}{R_l}]$ est la première zone de Brillouin et les $\phi_q(X_H)$ s'écrivent

$$\phi_q(X_H) = \sum_{R \in RB} \phi(X_H + R) e^{-iq(X_H + R)} \quad (3.31)$$

et où les q peuvent se limiter aux valeurs $\frac{m}{N} \frac{2\pi}{R_l}$ avec $m=0,1,\dots,N-1$. Puisque nous travaillons avec les $\phi_q(X_H)$ et non $\phi(X_H)$, l'opérateur

$$-\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X_H^2} \quad (3.32)$$

se transforme en

$$-\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X_H^2} - \frac{iq}{M} \frac{\partial}{\partial X_H} + \frac{|q|^2}{2M}. \quad (3.33)$$

Ainsi, pour ce modèle, on a affaire à un ensemble de N Hamiltoniens de la forme

$$H_q = -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X_H^2} - \frac{iq}{M} \frac{\partial}{\partial X_H} + \frac{|q|^2}{2M} - \frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial Z_H^2} - \frac{1}{2\mu r_e^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + W(X_H, Z_H, \theta), \quad (3.34)$$

et donc il faudra faire N diagonalisations pour décrire le système et ainsi on obtiendra une structure de bande des niveaux d'énergie. Nous nous limiterons

à ce modèle car les calculs ne seront rapidement plus réalisables pour des modèles plus élaborés.

3.2 Méthode par dynamique quantique

3.2.1 Equations générales

Pour obtenir les grandeurs utiles pour étudier la spectroscopie du dihydrogène au-dessus de la surface (positions et intensités des pics d'absorption), nous allons faire évoluer le système en prenant comme état initial

$$|\Psi(0)\rangle = \mu_{dip}|0\rangle \quad (3.35)$$

où $|0\rangle$ est l'état fondamental du système. Puis nous allons calculer la fonction d'autocorrélation suivante :

$$C(t) = \Theta(t)\langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle, \quad (3.36)$$

où $\Theta(t)$ est la fonction de Heaviside. Comme

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_k C_k e^{-iE_k t} |k\rangle \quad (3.37)$$

avec $C_k = \langle k|\mu_{dip}|0\rangle$, on a alors

$$C(t) = \Theta(t) \sum_k |\langle k|\mu_{dip}|0\rangle|^2 e^{-iE_k t}. \quad (3.38)$$

Comme $\Theta(t)e^{-iE_k t} \notin L^1$, on ne peut pas prendre la transformée de Fourier de $C_A(t)$ dans L^1 . Cependant $\Theta(t)e^{-iE_k t}e^{-\eta t} \in L^1$ pour tout $\eta > 0$ et converge dans l'espace des distributions tempérées quand $\eta \rightarrow 0^+$ vers $\Theta(t)e^{-iE_k t}$. Ainsi, on peut définir la transformée de Fourier de $\Theta(t)e^{-iE_k t}$ qui sera égale par continuité à la limite quand $\eta \rightarrow 0^+$ de la transformée de Fourier de

CHAPITRE 3 : DYNAMIQUE NUCLÉAIRE

$\Theta(t)e^{-iE_k t}e^{-\eta t}$ que l'on peut calculer explicitement :

$$\int_0^{+\infty} e^{i(\omega - E_k + i\eta)t} dt = \frac{i}{\omega - E_k + i\eta} \xrightarrow{\eta \rightarrow 0^+} \pi \delta_{E_k} + i \text{v.p.} \left(\frac{1}{\omega - E_k} \right). \quad (3.39)$$

Ainsi, on a

$$\Re(\widehat{C}(\omega)) = \pi \sum_k^{\infty} |\langle k | \mu_{dip} | 0 \rangle|^2 \delta_{E_k}(\omega). \quad (3.40)$$

A partir de cette équation, on est maintenant capable de calculer les probabilités de transitions. Les positions des pics nous donneront les valeurs des E_k et les aires des pics nous fourniront les quantités $|\langle k | \mu_{dip} | 0 \rangle|^2$. Dans la pratique, on intègre jusqu'au temps de propagation T . Afin de lisser la partie réelle de la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation, nous allons utiliser un filtre lorentzien ou gaussien χ_T qui permet d'annuler progressivement la fonction d'autocorrélation en T . On devra alors calculer

$$\Re(\widehat{C}_{\chi_T}(\omega)) = \Re(\widehat{C}(\omega) * \widehat{\chi}_T(\omega)) = \Re(\widehat{C}(\omega)) * \widehat{\chi}_T(\omega) \approx \Re(\widehat{C}(\omega)) \quad (3.41)$$

puisque χ_T est réelle et paire et sa transformée de Fourier est proche de la distribution de Dirac δ_0 . En résumé, pour modéliser un spectre, c'est-à-dire connaître les positions des pics (E_k) et leur intensités ($|\langle k | \mu_{dip} | 0 \rangle|^2$), il suffit de calculer la partie réelle de la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation. Pour calculer cette dernière, nous utiliserons la méthode du "Split-Operator" que l'on va décrire en détail ci-dessous.

3.2.2 Méthode du Split-Operator

Pour étudier l'évolution au cours du temps de l'état du système, il faut résoudre l'équation de Schrödinger

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(X_H, Y_H, Z_H, \theta, \varphi, t) = H \Psi(X_H, Y_H, Z_H, \theta, \varphi, t) \quad (3.42)$$

CHAPITRE 3 : DYNAMIQUE NUCLÉAIRE

où Ψ est la fonction d'onde du système. On peut montrer à partir de cette équation et en se donnant un état initial $\Psi(t_0)$ que

$$\Psi(t) = U(t, t_0)\Psi(t_0) \quad (3.43)$$

où U est un opérateur linéaire appelé opérateur d'évolution. Ce dernier s'écrit

$$U(t, t_0) = e^{-i(t-t_0)H} \quad (3.44)$$

pour un Hamiltonien H ne dépendant pas du temps, ce qui est le cas pour notre étude. De plus, l'opérateur d'évolution peut être approximé de la façon suivante en utilisant la méthode du Split-Operator [114]

$$U(t + \Delta t, t) \simeq e^{-\frac{i\Delta t T}{2}} e^{-i\Delta t W} e^{-\frac{i\Delta t T}{2}} + o(\Delta t^2) \quad (3.45)$$

où T est la partie cinétique de l'Hamiltonien et W la partie potentielle. Ainsi pour obtenir l'état du système à l'instant $t > t_0$, nous allons appliquer à un état initial $\Psi(t_0)$ l'opérateur $U(t + \Delta t, t)^n$ tel que $n\Delta t = t - t_0$. Cette procédure s'appelle la méthode du split-operator [115] et conserve la norme L^2 ce qui sera une première vérification du bon fonctionnement du code de dynamique. Le pas de temps et le temps de propagation doivent être choisis en fonction de ce que l'on veut étudier. Dans notre cas c'est la spectroscopie ro-vibrationnelle du dihydrogène qui a pour gamme d'énergie le dixième de meV. La période correspondant à ces énergies est environ de $1,5 \times 10^6 \frac{\hbar}{E_H}$ (environ 35 ps). Il faudra donc étudier la dynamique sur un temps plus long. Le but du split-operator est de faciliter l'application de l'opérateur d'évolution sur la fonction d'onde. En effet, dans l'espace de Fourier l'opérateur cinétique a une forme très simple. On passera alors dans cet espace pour appliquer la partie cinétique, puis on effectuera la transformation inverse pour la partie potentielle. Notons que cette méthode a déjà été utilisée avec succès sur ces types de systèmes [19, 29, 116–119].

3.2.2.1 Discrétisation

Le but est d'inclure tous les degrés de liberté dans l'étude de la dynamique du dihydrogène au-dessus d'une surface. Nous allons uniquement décrire ici l'algorithme et la discrétisation sur le modèle en dimension réduite décrit en 3.1.1. Nous allons maintenant discuter de la manière de discrétiser les variables d'espace. Pour la coordonnée Z , nous allons étudier la dynamique sur l'intervalle $[0, Z_{max}]$ en utilisant une grille de N_Z points uniformément espacés ($\Delta Z = \frac{Z_{max}}{N_Z}$). De plus, on imposera les conditions aux bords pour la fonction d'onde $\Psi(0, \theta) = \Psi(Z_{max}, \theta) = 0$ pour tout $\theta \in [0, 2\pi]$. Pour la coordonnée θ , nous allons étudier la dynamique sur l'intervalle $[0, 2\pi]$ en utilisant une grille de N_θ points uniformément espacés ($\Delta\theta = \frac{2\pi}{N_\theta}$).

3.2.2.2 Transformée de Fourier rapide (FFT)

Pour effectuer les transformées de Fourier discrètes de la fonction d'onde, nous utiliserons l'algorithme de transformée de Fourier rapide (FFT) [120] qui a une complexité algorithmique en $N \log(N)$ où N est le nombre de points. Pour les fonctions à plusieurs variables, la FFT s'effectue à partir de plusieurs FFT à une variable. La plupart de ces FFT étant indépendantes les unes des autres, on peut ainsi paralléliser la procédure pour réduire considérablement le temps de calcul. La FFT permet aussi de revenir dans la représentation dans l'espace direct ; on parle alors de transformation inverse. Pour la coordonnée Z , nous utiliserons la FFT avec une base de sinus afin de bien vérifier les conditions aux limites. Notons que pour réaliser une FFT de la façon la plus efficace possible, les nombres de points N_Z et N_θ doivent être des puissances de 2.

3.2.2.3 Notations

Dans un souci pratique et afin de rendre les équations lisibles, nous allons introduire quelques notations. En voici la liste

$$\begin{aligned} W_{il} &= W(i\Delta Z, l\Delta\theta) \\ \Psi_{il} &= \Psi(i\Delta Z, l\Delta\theta) \\ \tilde{\Psi}_{il} &= \tilde{\Psi}(k_{Z_i}, k_{\theta_l}) \end{aligned} \quad (3.46)$$

où $\tilde{\Psi}$ est la transformée de Fourier discrète de Ψ . Les valeurs discrètes des coordonnées dans l'espace de Fourier valent

$$\left\{ \begin{array}{ll} k_{Z_i} = i \frac{\pi}{Z_{max}} & \forall i \in \{0, \dots, N_Z - 1\}, \\ k_{\theta_l} = l & \text{si } l < \frac{N_\theta}{2} \text{ et } l \in \{0, \dots, N_\theta - 1\}, \\ k_{\theta_l} = 0 & \text{si } l = \frac{N_\theta}{2}, \\ k_{\theta_l} = -l + 2 \left(l - \frac{N_\theta}{2} \right) & \text{si } l > \frac{N_\theta}{2} \text{ et } l \in \{0, \dots, N_\theta - 1\}. \end{array} \right. \quad (3.47)$$

3.2.2.4 Description de l'algorithme

Décrivons maintenant l'algorithme, basé sur la méthode du paquet d'onde dépendant du temps [121], pour faire évoluer la fonction d'onde Ψ de l'instant t à l'instant $t + \Delta t$.

- Etape 1 : On effectue une FFT à 2 dimensions pour passer en représentation de Fourier ($\Psi \rightarrow \tilde{\Psi}$). Afin d'appliquer la première partie de l'opérateur évolution, on modifie $\tilde{\Psi}$ de la façon suivante

$$\tilde{\Psi}_{il} \leftarrow \exp\left(-i \frac{\Delta t T(k_{Z_i}, k_{\theta_l})}{2}\right) \tilde{\Psi}_{il} \quad \forall i \in \{0, \dots, N_Z - 1\}, \forall l \in \{0, \dots, N_\theta - 1\} \quad (3.48)$$

où $T(k_{Z_i}, k_{\theta_l}) = \frac{1}{2M} k_{Z_i}^2 + \frac{1}{2\mu r_e^2} k_{\theta_l}^2$ est l'opérateur d'énergie cinétique dans l'espace de Fourier.

- Etape 2 : On repasse dans l'espace direct par FFT inverse. Puis, on fait

CHAPITRE 3 : DYNAMIQUE NUCLÉAIRE

agir la deuxième partie de l'opérateur d'évolution sur Ψ :

$$\Psi_{il} \leftarrow \exp(-i\Delta t W_{il}) \Psi_{il} \quad \forall i \in \{0, \dots, N_Z - 1\}, \forall l \in \{0, \dots, N_\theta - 1\} \quad (3.49)$$

- Etape 3 : On refait l'étape 1. Ainsi, nous avons appliqué l'opérateur d'évolution tout entier et donc fait évoluer la fonction d'onde Ψ de l'instant t à l'instant $t + \Delta t$.

- Etape 4 : On calcule la fonction d'autocorrélation $C(t + \Delta t)$:

$$C(t + \Delta t) \approx \sum_{i=0}^{N_Z-1} \sum_{l=0}^{N_\theta-1} \Psi_{il}^*(t = 0) * \Psi_{il}(t + \Delta t) * \Delta Z * \Delta \theta. \quad (3.50)$$

On appellera $g(t)$ le module au carré de cette fonction d'autocorrélation à l'instant t . Pour un état stationnaire, celle-ci devra être constante égale à 1 (on devra vérifier que c'est bien le cas). Pour faire évoluer le système jusqu'à un temps de propagation $T = n\Delta t$, il suffit de refaire les étapes de 1 à 4, n fois. A la fin de la propagation, on calculera alors la partie réelle de la transformée de Fourier de $C(t)$ pour différentes valeurs d'énergie ω :

$$\Re(\widehat{C}(\omega)) \approx \sum_{k=0}^n [(\Re[C(k\Delta t)] \cos(k * \Delta t * \omega) + \Im[C(k\Delta t)] \sin(k * \Delta t * \omega)) \Delta t]. \quad (3.51)$$

Comme nous discrétisons l'espace et le temps, il faudra alors comparer les résultats obtenus avec différents paramètres de discrétisation. Pour évaluer les résultats obtenus avec une grille d'espace à Δt et T donnés, on calculera la norme L^2 de la différence des parties réelles de la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation obtenues avec cette grille (N_Z, N_θ) et une grille de référence $(1024, 128)$:

$$G(N_\theta, N_Z) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} |\Re(\widehat{C}(\omega))[N_Z, N_\theta] - \Re(\widehat{C}(\omega))[1024, 128]|^2 d\omega}{\int_{-\infty}^{+\infty} |\Re(\widehat{C}(\omega))[1024, 128]|^2 d\omega}. \quad (3.52)$$

CHAPITRE 3 : DYNAMIQUE NUCLÉAIRE

Cela permettra de sélectionner la meilleure grille qui donnera des résultats convergés en minimisant le temps de calcul et l'espace mémoire.

Pour vérifier la convergence pour le pas de temps on fixera les autres paramètres et on comparera la norme L^2 de la différence des densités obtenues à la fin de la propagation avec un pas de temps de Δt et un pas de temps de référence ($1 \frac{\hbar}{E_H}$)

$$f(\Delta t) = \int_0^{2\pi} \int_0^{Z_{max}} |\rho(Z, \theta, 1 \frac{\hbar}{E_H}) - \rho(Z, \theta, \Delta t)|^2 d\theta dZ. \quad (3.53)$$

Comme la méthode du split-operator est en $o(\Delta t^2)$. Ceci permettra de sélectionner empiriquement le plus grand pas de temps admissible afin de minimiser le nombre de pas de temps nécessaire pour faire évoluer le système jusqu'à un temps T .

CHAPITRE 3 : DYNAMIQUE NUCLÉAIRE