



**HAL**  
open science

# Formation d'hydrogène moléculaire sur des grains carbonés du milieu interstellaire. Rôle de la surface, de sa relaxation, de sa morphologie.

Damien Bachellerie

## ► To cite this version:

Damien Bachellerie. Formation d'hydrogène moléculaire sur des grains carbonés du milieu interstellaire. Rôle de la surface, de sa relaxation, de sa morphologie.. Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2008. Français. NNT: . tel-00368417

**HAL Id: tel-00368417**

**<https://theses.hal.science/tel-00368417>**

Submitted on 16 Mar 2009

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

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

Orsay,  
N° d'ordre : 9293

Université de Paris-Sud 11  
U.F.R. Scientifique d'Orsay

## Thèse

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD 11

par

Damien Bachellerie

Sujet :

*Formation d'hydrogène moléculaire sur des grains carbonés  
du milieu interstellaire.*

*Rôle de la surface, de sa relaxation, de sa morphologie.*

Soutenue le 1<sup>er</sup> décembre 2008 devant la commission d'examen composée de :

M.	Cédric	Crespos	
Mme.	Dolorès	Gauyacq	Présidente
M.	Jean-Louis	Lemaire	
M.	Gérard	Parlant	Rapporteur
M.	Fernand	Spiegelman	Rapporteur
Mme.	Muriel	Sizun	Directrice de thèse



## Remerciements

Tout d'abord j'aimerais remercier Ms. Fernand Spiegelman et Gérard Parlant pour avoir accepté de juger mon travail de thèse en tant que rapporteurs. Je remercie également Ms. Cédric Crespos et Jean-Louis Lemaire d'avoir bien voulu appartenir à mon jury de thèse. Enfin, je tiens à remercier Mme. Dolorès Gauyacq pour avoir présidé le jury mais aussi et surtout pour m'avoir donné l'opportunité d'étudier la chimie-physique en m'accueillant il y a cinq ans à l'université Paris-Sud.

Je remercie Victor Sidis, directeur du *Laboratoire des collisions atomiques et moléculaires*, de m'avoir accueilli dans le laboratoire et permis d'y effectuer ma thèse.

Je tiens à remercier toute l'équipe "structure, réactivité et dynamique" du LCAM. En premier, Muriel Sizun pour m'avoir encadré durant mes stages de maîtrise et de M2, et pour avoir accepté d'être ma directrice de thèse. Je remercie aussi énormément Dominique et Nathalie pour les nombreux échanges scientifiques de ces dernières années ainsi que pour leur gentillesse et leur attention. Je tiens enfin à remercier M. François Aguillon pour avoir accepté de sacrifier de nombreux temps de repas afin de m'aider à voir mon sujet de thèse sous de nouveaux angles.

Pour effectuer une thèse, il est nécessaire d'avoir une rigueur scientifique mais surtout une grande volonté car celle-ci prend énormément sur la vie privée. Je n'ai pas eu à souffrir de cela car au sein du laboratoire, sourires, preuves de soutien et d'encouragements m'ont constamment été donnés. De nombreux membres du laboratoire sont d'ailleurs devenus des amis et je tiens à offrir toute ma gratitude à l'ensemble du personnel du LCAM, chercheurs, enseignant-chercheurs et ITA.

Parmi eux, je veux remercier plus particulièrement Anne, Yan, Magda, Danièle et Pierre qui m'ont toujours soutenu.

Un autre soutien non négligeable m'a été donné par ma famille. Depuis le début de mes études, j'ai été soutenu par ma mère qui a tout fait pour m'aider à réaliser mon projet universitaire. Je ne pourrai jamais assez la remercier. Elle a, de même que le reste de ma famille, accepté de me voir rarement lors de trop brefs retours en Normandie. Je désire tous les remercier pour cela, ainsi que d'être venu m'encourager lors de ma soutenance de thèse.

C'est un souvenir qui ne s'effacera jamais. Je pense que j'arriverai néanmoins à oublier la chanson.

Une pensée particulière va à la petite troupe de Franqueville. Les week-end que nous avons partagés ont énormément comptés pour moi et sans eux, j'aurais sûrement arrêté ma thèse en route. Merci infiniment.

Il me reste en dernier à remercier mes amis qui m'ont entouré durant ses dernières années.

En premier, je tiens à remercier les nombreux étudiants, thésards, post-docs et stagiaires que j'ai eu la chance de côtoyer au LCAM. Les pauses thés dans la salle des étudiants, cherry-thea sous l'arbre et les balades à St Michel sont des instants inoubliables. En vrac, je pense à Patrick, Valéria, Isabelle, Pierre, Marie, Hicham, Adnan, Erika, et Justine.

Je n'oublie pas Mathieu avec qui j'ai partagé de nombreux moments au laboratoire. Malgré, ton expansionnisme impressionnant au niveau des bureaux, on trouve encore régulièrement des documents t'appartenant, et ta période de rédaction en apnée, je n'ai que de bons souvenirs avec toi. Merci à toi de m'avoir forcé à quitter mon PC pour aller lever le verre et de m'avoir incité à oublier pendant certains WE mes ennuis de compilations.

Merci au beau macho ibérico d'avoir constamment égayé mes journées ainsi que mes débuts de soirées par son humour, ses petites danses et sa gentillesse.

Enfin en dernier, je veux donner mon infinie gratitude à Caroline, ma copine de thèse et de galère. Merci d'avoir toujours été une oreille attentive à mes petits soucis et d'être présente pour moi.

En second, je veux remercier mes amis hors labo, que ce soit ceux de la cité U, Oggy, Boom, Tromp, Benji et Marc. Ceux que j'ai rencontré durant mon master, Rami, Anja et Arnaud. Mais surtout mes amis de Caen et affiliés, qui pour la plupart vivent maintenant en région parisienne, Sébastien, Greg, Delphine, Aurore, Fred, Nurs, Laura, Julien, Alex, Virgine, Steph et tant d'autres. La liste est très longue et vous êtes tous dans mon coeur.

Un dernier message et le plus important va à Aurélie, le pilier de ma santé mentale, à qui je dois énormément. Merci à toi de toujours être là.

à ceux qui ne sont plus là....



# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>ix</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>1</b>
1.1 Description schématique du milieu interstellaire . . . . .	2
1.1.1 Le Milieu ionisé . . . . .	3
1.1.1.1 Les régions HII . . . . .	3
1.1.1.2 Le milieu ionisé diffus . . . . .	4
1.1.1.3 Le milieu ionisé chaud . . . . .	4
1.1.2 Le milieu neutre . . . . .	5
1.1.2.1 Les régions HI ou nuages diffus . . . . .	5
1.1.2.2 Les nuages moléculaires ou nuages denses . . . . .	6
1.1.3 Les régions de photodissociation . . . . .	7
1.1.3.1 Schéma d'un PDR . . . . .	8
1.2 La chimie du milieu interstellaire . . . . .	9
1.2.1 Les différents mécanismes chimiques possibles . . . . .	9
1.2.1.1 Les réactions neutre-neutre . . . . .	9
1.2.1.2 Les réactions ions-neutre . . . . .	9
1.2.1.3 Photo-dissociation et association radiative . . . . .	9
1.2.1.4 Les réactions sur des surfaces . . . . .	10
1.2.2 Les grains de poussières . . . . .	10
1.2.2.1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques . . . . .	12
1.2.2.2 Les très petits grains . . . . .	12
1.2.2.3 Les gros grains . . . . .	13
1.2.2.4 Les glaces . . . . .	13
1.3 La formation de H <sub>2</sub> . . . . .	14
1.3.1 Les différents mécanismes possibles . . . . .	14
1.3.2 La recombinaison sur les grains . . . . .	15
1.3.2.1 Les trois mécanismes au voisinage des surfaces . . . . .	15
1.3.3 Les travaux antérieurs . . . . .	16



1.3.3.1	Les observations . . . . .	16
1.3.3.2	Les études expérimentales . . . . .	16
1.3.3.3	Les travaux théoriques . . . . .	17
1.4	Conclusion . . . . .	19
	Bibliographie . . . . .	20
<b>2</b>	<b>Un nouveau potentiel</b>	<b>25</b>
2.1	Le potentiel de Brenner . . . . .	26
2.1.1	Le potentiel à ordre de liaison . . . . .	26
2.1.2	Le potentiel de Brenner . . . . .	27
2.2	Un nouveau potentiel pour le système graphène-H-H . . . . .	31
2.2.1	Chimisorption d'un hydrogène sur une surface de graphite : graphène-H . . . . .	31
2.2.1.1	Les données ab-initio . . . . .	31
2.2.1.2	Graphène-H : des caractéristiques particulières . . . . .	31
2.2.1.3	Les limites du potentiel de Brenner . . . . .	34
2.2.2	Un nouveau potentiel pour le système graphène-H-H . . . . .	37
2.2.2.1	De nombreuses modifications . . . . .	37
2.2.2.2	Comparaison entre le nouveau potentiel et des calculs de DFT . . . . .	45
2.3	Conclusion . . . . .	51
	Bibliographie . . . . .	53
<b>3</b>	<b>Mécanisme Eley-rideal sur une surface froide</b>	<b>55</b>
3.1	Modélisation du système grain+2H et paramètres de la dynamique moléculaire . . . . .	57
3.1.1	Le système grain + 2 H . . . . .	57
3.1.2	Dynamique moléculaire classique et équations de Hamilton . . . . .	58
3.1.3	Conditions initiales du système . . . . .	60
3.1.4	Les voies de sortie et l'attribution des niveaux rovibrationnels de H <sub>2</sub> . . . . .	61
3.1.4.1	Les différentes voies de sortie . . . . .	61
3.1.4.2	Attribution des niveaux rovibrationnels de H <sub>2</sub> . . . . .	62
3.2	La dynamique de recombinaison en limitant la géométrie du système . . . . .	63
3.2.1	Comparaison de la dynamique de recombinaison avec différentes surfaces d'énergie potentielle . . . . .	63
3.2.2	Dynamique de formation du dihydrogène avec une surface pouvant relaxer entièrement lors d'une approche apicale du second H . . . . .	65
3.3	Dynamique complète de la formation de H <sub>2</sub> sur une surface initialement froide . . . . .	69
3.3.1	Probabilités de réaction et bilan énergétique moyen . . . . .	71
3.3.1.1	Les probabilités de réaction . . . . .	71
3.3.1.2	Bilan énergétique moyen . . . . .	73

3.3.2	Distributions rovibrationnelles et bilan énergétique de la réaction . . . . .	77
3.4	Conclusion . . . . .	80
	Bibliographie . . . . .	81
<b>4</b>	<b>Formation de H<sub>2</sub> sur une surface thermalisée</b>	<b>83</b>
4.1	La thermalisation d'un système . . . . .	85
4.1.1	Mise de la surface à la température initiale à t = 0fs . . . . .	85
4.1.2	Maintien de la température, T, de la surface au cours de la dynamique . . . . .	86
4.1.3	Présentation d'algorithmes utilisés dans la littérature . . . . .	87
4.1.3.1	L'algorithme de Nosé-Hoover . . . . .	87
4.1.3.2	Les thermostats de "faibles couplages" . . . . .	87
4.2	Evolution du système pour effectuer une dynamique dans un ensemble canonique . . . . .	89
4.2.1	Etude préalable du temps de relaxation d'un excès d'énergie dans la surface . . . . .	89
4.2.2	Procédure employée pour introduire le thermostat . . . . .	90
4.2.2.1	Etude de référence pour introduire le thermostat . . . . .	92
4.2.2.2	Choix de la taille du bain et du thermostat . . . . .	94
4.3	Résultats d'une dynamique de recombinaison d'atomes H lors d'un mécanisme ER avec une surface thermalisée . . . . .	98
4.3.1	Les sections efficaces et les probabilités de réaction . . . . .	98
4.3.2	Le bilan énergétique de la réaction . . . . .	101
4.3.2.1	Le bilan énergétique moyen de la réaction . . . . .	101
4.3.2.2	Les distributions rovibrationnelles et énergétiques de la réaction . . . . .	103
4.4	Conclusion . . . . .	108
	Bibliographie . . . . .	110
	<b>Conclusion générale</b>	<b>111</b>
	<b>Annexes</b>	<b>115</b>
	Etude de la dynamique de formation de H <sub>2</sub> lors d'un mécanisme ER sur une surface prése- ntant un ad-atome H . . . . .	116
	Bibliographie . . . . .	118
	Etude de la formation de H <sub>2</sub> lors d'un mécanisme LH sur une surface non contrainte . . . . .	125
	Bibliographie . . . . .	126



# Introduction générale

L'étude des interactions entre des surfaces carbonées et des atomes d'hydrogène est un vaste sujet de recherche. Ces études peuvent apporter de nombreuses réponses dans des domaines scientifiques très différents.

D'un point de vue fondamental, celles-ci peuvent permettre de mieux comprendre la formation de  $H_2$  dans le milieu interstellaire et donc d'apporter des informations aussi bien sur la chimie du milieu interstellaire que sur le cycle de formation des étoiles.

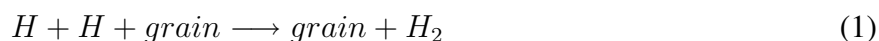
D'un coté plus pratique, ces études sont effectuées dans le cadre du stockage du  $H_2$  au sein de recherches sur de futures énergies. En effet, l'emploi de l'hydrogène en tant que source d'énergie, par l'intermédiaire de piles à combustible, nécessite la possibilité de pouvoir le stocker et le transporter facilement pour un usage domestique. De nombreuses recherches ont lieu sur les nanotubes et d'autres matériaux qui pourraient servir pour le stockage.

Toujours sur le plan pratique, connaître les interactions entre hydrogène et surface de carbone est important pour comprendre les mécanismes d'interaction entre des hydrogènes et les parois des tokamaks.

Le but principal de ce travail de thèse est d'aider à la compréhension de la formation du dihydrogène dans le milieu interstellaire.

En effet, notre galaxie est constituée d'un vaste ensemble d'étoiles, de gaz et de poussières interstellaires en interaction gravitationnelle et en orbite autour d'un noyau commun. La formation des étoiles a lieu au coeur de vastes nuages moléculaires qui constituent le milieu interstellaire. La composition de ces nuages est mal connue. On sait cependant que la molécule  $H_2$  en est le composant principal et donc l'élément majeur de la formation des étoiles. La dissociation constante de  $H_2$  que ce soit à la suite de chocs ou de bombardements de photons ou de rayons cosmiques nécessite un mécanisme efficace de recombinaison des atomes H.

Il est admis à présent que cette réaction a principalement lieu à la surface de grains de poussières interstellaires qui servent de catalyseur :



De nombreux travaux, théoriques comme expérimentaux, ont déjà été réalisés sur cette réaction principalement en utilisant une surface de graphite représentant un grain interstellaire. Cependant, les

---

modèles théoriques ne permettent pas d'expliquer en détail la formation de  $H_2$ . En effet, bien que de nombreux mécanismes aboutissent à la formation de  $H_2$ , les molécules formées ne sont pas dans les états rovibrationnels froids observés dans le milieu interstellaire mais dans des états beaucoup plus excités. Un élément manque donc à la compréhension de cette réaction.

Quelques études ont cependant pris en compte de façon partielle l'influence que pouvait avoir la surface sur la molécule formée. Les travaux présentés dans cette thèse sont une continuité de celles-ci.

Nous avons étudié l'influence de la relaxation totale de la surface sur la réaction de recombinaison d'atomes d'hydrogène. Cette étude permet d'accéder aux résultats suivants :

- la réactivité de la formation de  $H_2$  lors d'un mécanisme Eley-Rideal
- la répartition de l'énergie libérée par la formation de la molécule  $H_2$  ( $\sim 4.5\text{eV}$ ). Cette énergie pouvant se retrouver soit dans l'énergie cinétique de  $H_2$ , soit dans son énergie rovibrationnelle, soit dans la surface. De cette répartition dépendra l'évolution thermique du nuage et son aptitude à pouvoir se contracter pour former une étoile.
- l'influence de la température de la surface sur la formation de  $H_2$  lors d'un mécanisme Eley-Rideal

Afin d'obtenir ces résultats, nous avons réalisé une étude de dynamique moléculaire de la réaction de recombinaison d'atomes d'hydrogène sur une surface de graphite simulant un grain de poussière interstellaire. Ces travaux sont intégralement présentés dans ce manuscrit de thèse. Pour effectuer ces travaux, il a été nécessaire de concevoir un potentiel multidimensionnel pour décrire le système graphite-H-H. Ce potentiel est lui aussi décrit dans le manuscrit.

En plus de ces travaux, nous avons étudié :

- L'influence de la présence d'un atome supplémentaire d'hydrogène sur le mécanisme Eley-Rideal lors d'une approche colinéaire à l'aide d'une méthode de dynamique quasi-classique.
- La possibilité de formation de  $H_2$  par le mécanisme Langmuir-Hinshelwood à partir d'atomes physisorbés sur une surface flexible.
- La possibilité qu'aurait une molécule  $H_2$  excitée de se désexciter par collisions multiples sur les parois d'un pore dans le cas d'une surface poreuse.

Les résultats de ces travaux sont présentés en annexe sous la forme de deux articles.

# Chapitre 1

## Introduction

### Le milieu interstellaire et la formation de H<sub>2</sub>

Ce chapitre a pour but d'expliquer les motivations qui ont amené ce sujet de recherche. Il est composé de trois parties. La première comporte une description du milieu interstellaire, sa composition ainsi qu'une description des différentes zones le constituant. La seconde partie porte sur la chimie du milieu interstellaire. Enfin la troisième et dernière partie a pour objectif de présenter les différents travaux expérimentaux et théoriques ayant porté sur la molécule H<sub>2</sub>.

## 1.1 Description schématique du milieu interstellaire [1]

Notre univers est constitué de nombreuses galaxies. Ces galaxies peuvent être décrites très simplement par des sphères. Si nous effectuons une coupe de ces sphères (figure 1.1), nous pouvons isoler trois parties, en premier le bulbe au centre, en second le disque qui part du bulbe et en dernier, le Halo. Si nous retirons toutes les étoiles de la galaxie, ce qui reste correspond au milieu interstellaire (MIS). Dans le schéma, cela correspond à l'intégralité du halo ainsi qu'à une partie du bulbe et du disque. La majeure partie de la matière du milieu interstellaire est cependant localisée entre les systèmes stellaires du disque galactique.

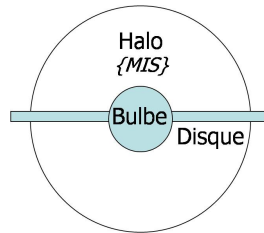


FIG. 1.1 – Schéma simplifié d'une galaxie

*On peut isoler trois zones distinctes dans une galaxie, le bulbe au centre, le disque intergalactique et le halo.*

Cette matière est constituée à 99% de gaz et 1% de poussières interstellaires, en masse. Ce gaz peut être schématiquement décrit en trois grands groupes. Le premier, l'hydrogène représente 90% du gaz total. L'hélium constitue le second groupe et correspond à environ 9.9% du gaz. Enfin, le dernier groupe, environ 0.1%, rassemble les éléments lourds comme C, N, O, Si, Fe... Les poussières seront décrites ultérieurement. Même si le milieu interstellaire est présent dans presque tout l'espace d'une galaxie, la masse de la matière le constituant ne représente que 5% de celle des étoiles et seulement 0.5% de la masse totale de la galaxie. Il est important de noter que la masse du milieu interstellaire et des étoiles ne représentent pas 100% de la masse totale de la galaxie. Une partie de la masse de la galaxie n'a toujours pas été détectée. La piste actuelle concerne la matière noire. Néanmoins, la faible quantité de matière du MIS est très importante car c'est à partir de celle-ci, et notamment de l'hydrogène atomique et moléculaire, que se forment de nouvelles étoiles.

Cette matière est répartie de manière non-uniforme en différentes régions. Ces régions peuvent être neutres ou ionisées, chaudes ( $> 10^6$  K) ou froides ( $\simeq 10$  K), peu denses ( $6.10^{-3} \text{ cm}^{-3}$ ) ou denses ( $> 1000 \text{ cm}^{-3}$ ) (tableau 1.1 p.3). Il n'existe pas de réelles séparations entre ces différentes régions, cependant afin de décrire facilement le milieu interstellaire, on a coutume de distinguer les régions ionisées des régions neutres comme nous le ferons dans la suite de ce chapitre. Nous nous intéresserons aussi à l'interface entre une région ionisée, dite HII, et une région neutre, dite nuage moléculaire. Cette interface est appelée "région de photodissociation" (PDR) ou "région dominé par les photons". Celle-ci a un rôle majeur dans la formation du dihydrogène dans le milieu interstellaire.

Les régions du milieu interstellaire		
Région	Température (K)	Densité ( $\text{cm}^{-3}$ )
Le milieu ionisé		
Milieu ionisé diffus	8000	$10^{-1}$
Milieu ionisé chaud	$10^6$	$3 \cdot 10^{-3}$
Région HII	$10^4$	$10^3$ - $10^4$
Le milieu neutre		
Nuage diffus	100-8000	0.5-50
Nuage moléculaire	10	>200

TAB. 1.1 – Tableau résumant les caractéristiques des différentes régions du milieu interstellaire [1]

### 1.1.1 Le Milieu ionisé

La présence de rayonnement UV lointain, pouvant provenir d'étoiles chaudes, la possibilité de chocs résultant de la formation stellaire, ainsi que la présence de rayons X ou l'interaction avec des particules de haute énergie font que le gaz interstellaire peut être ionisé. La majorité du gaz étant de l'hydrogène atomique, l'espèce majoritaire de ce milieu est donc logiquement  $\text{H}^+$ . Ce milieu ionisé ne contient pas de molécule et la présence de  $\text{H}_2$  n'a pas été détectée lors d'observations. Comme le milieu ionisé interagit avec le milieu neutre mais que celui-ci ne nous intéresse pas en particulier, seule une description très succincte sera faite de ses caractéristiques.

Trois types de milieu interstellaire ionisé peuvent être différenciés, le milieu ionisé diffus, le milieu ionisé chaud et les régions HII.

#### 1.1.1.1 Les régions HII

Aussi appelées nébuleuses gazeuses, les régions HII sont des grandes poches de gaz entourant des étoiles chaudes. Les UV émis par ces étoiles provoquent l'ionisation du gaz contenu dans ce milieu, ce qui explique l'absence d'hydrogène atomique. On trouve ces nébuleuses à proximité des nuages moléculaires. Il a été possible de caractériser les régions HII car celles-ci émettent un rayonnement continu dans une très large gamme allant de l'UV aux ondes radios. L'analyse de ce rayonnement a permis d'en déduire une température de gaz,  $\sim 10\,000$  K. Sa densité est variable. Suivant les nébuleuses, elle peut être élevée,  $10^3$ - $10^4 \text{ cm}^{-3}$  comme dans la nébuleuse d'Orion (Orion Nebula figure 1.2) ou relativement faible et diffuse,  $10 \text{ cm}^{-3}$ , comme dans la nébuleuse de l'Amérique du nord (North America Nebula). A partir du fort rayonnement émis, il a aussi été possible de caractériser la grande variété de sa composition chimique. Des grains de poussières interstellaires ont aussi pu être mis en évidence grâce à leur rayonnement UV et visible.





FIG. 1.2 – La nébuleuse d’Orion

*On peut voir au centre de l’image, en rouge, la nébuleuse d’émission d’Orion ou région HII. On peut aussi voir le nuage moléculaire dense formant la tête de cheval occultant une partie de l’image.*

*(APOD <http://antwrp.gsfc.nasa.gov/apod/>)*

### 1.1.1.2 Le milieu ionisé diffus

De faible densité,  $0.1 \text{ cm}^{-3}$ , le milieu ionisé diffus est le plus froid des trois types de milieu ionisé,  $\sim 8000 \text{ K}$ . Le gaz le constituant provient de deux sources différentes. D’une part, les rayons UV provenant d’étoiles chaudes peuvent ioniser le gaz neutre pour former  $\text{H}^+$ . D’autre part, une partie du gaz formant les régions HII peut s’échapper et former ce milieu diffus. On peut observer les milieux ionisés diffus par absorption dans l’UV de sources situées sur la ligne de visée derrière ces milieux ainsi qu’à partir de l’émission des raies, Balmer $_{\alpha}$  ou  $\text{H}_{\alpha}$  de l’hydrogène. Celle-ci est cependant très faible et peu facilement être dissimulée par l’émission issue des régions HII.

### 1.1.1.3 Le milieu ionisé chaud

Le milieu ionisé chaud a la densité la plus basse de toutes les régions du milieu interstellaire,  $\sim 3.10^{-3} \text{ cm}^{-3}$ , et la température la plus élevée,  $10^6 \text{ K}$ . Ce gaz chaud provient de restes de supernovae et se répand dans le milieu interstellaire. Les éléments le constituant présentent un haut degré d’ionisation. Celui-ci est caractéristique d’un milieu extrêmement chaud.

## 1.1.2 Le milieu neutre

Le milieu interstellaire ne contenant pas d'ions hydrogène, mais uniquement de l'hydrogène sous formes atomique ou moléculaire, est qualifié de neutre. Ce milieu neutre peut être séparé en deux parties. Elles se distinguent facilement du fait de caractéristiques très différentes. La présence d'hydrogène moléculaire a été détectée dans le milieu neutre. Nous allons donc décrire plus particulièrement ces régions du milieu interstellaire.

### 1.1.2.1 Les régions HI ou nuages diffus

Les régions HI, aussi appelées nuages diffus, sont en fait constituée de deux types de nuages possédant des propriétés propres. Le premier, est plus dense ( $\sim 50 \text{ cm}^{-3}$ ) et relativement froid ( $\sim 100 \text{ K}$ ). Le second est moins dense ( $< 0.5 \text{ cm}^{-3}$ ) et beaucoup plus chaud ( $100 \text{ K} < T < 8000 \text{ K}$ ).

Malgré les différences entre ces deux types de nuages, leur composition est identique. On peut y trouver de petites molécules :  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}^+$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HCO}^+$ ,  $\text{HCN}$ . . . On peut voir que certaines de ces molécules sont ionisées. Ceci est dû à la présence de photons UV qui peuvent facilement traverser les nuages diffus. C'est cette particularité qui a donné à ces nuages la désignation : "diffus". Ces photons jouent un rôle important dans la chimie de ce milieu car ils permettent la photo-dissociation des molécules les constituant. Ils peuvent aussi ioniser des molécules dont le potentiel d'ionisation est inférieur à celui de l'hydrogène atomique (13.6eV). Les molécules d'hydrogène sont constamment dissociées dans les nuages diffus. Si on analyse le rapport  $\text{H}_2/\text{H}$ , on voit que celui-ci, inférieur à un, est constant au sein d'un nuage donné. Cela implique que les  $\text{H}_2$  dissociés par les photons sont constamment reformés. On conclut donc à l'existence d'un mécanisme de recombinaison dans les nuages diffus.

C'est l'observation de la raie à 21 cm de l'hydrogène atomique qui a permis en premier de détecter ces nuages diffus. La forte intensité de cette raie a aussi permis de voir que le rapport  $\text{H}_2/\text{H}$  était inférieur à 1. La composition chimique de ce milieu a pu être caractérisée grâce aux télescopes spatiaux, tels ISO, il y a quelques années et SPITZER aujourd'hui, qui, en s'affranchissant des contraintes liées à l'atmosphère, ont permis de détecter les structures fines dans l'infrarouge lointain ainsi que les raies d'absorptions des petites molécules. L'analyse de ces raies spectrales permet aussi de connaître les caractéristiques physiques de ces molécules. On peut en effet De plus gros systèmes semblent aussi être présents dans les nuages diffus, comme des grains de poussières. Ces grains semblent être un mélange entre des silicates amorphes et du matériel carboné comme des hydrocarbures aromatiques polycycliques(PAH) ou des composés présentant des caractéristiques similaires. Les poussières seront plus détaillées au 1.2.2, il est intéressant néanmoins de retenir que la température moyenne des surfaces de ces poussières dans les nuages diffus est d'environ 20K mais que les grains les plus petits peuvent avoir des températures beaucoup plus importantes, jusqu'à 1500K [2, 3].

Comme dit précédemment, le rapport  $\text{H}_2/\text{H}$  est inférieur à 1 dans les nuages diffus, celui-ci est cependant inversé dans les nuages denses décrit ci-dessous.

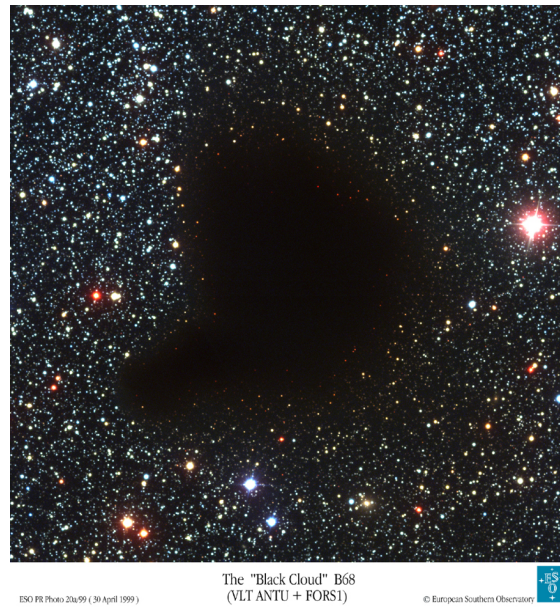


FIG. 1.3 – Un nuage moléculaire

*On peut voir au centre de cette image le nuage moléculaire Barnard 68 qui peut être vu vers la constellation du serpentaire (Ophiucius). L'absence d'étoile visible au centre est due à la grande densité de poussières et de gaz moléculaires qui occulte leur lumière.*

*(APOD <http://antwrp.gsfc.nasa.gov/apod/>)*

### 1.1.2.2 Les nuages moléculaires ou nuages denses

Les nuages moléculaires (figure 1.3) correspondent aux régions les plus denses et les plus froides du milieu interstellaire. On y trouve une densité importante,  $>200 \text{ cm}^{-3}$ , à des températures de l'ordre de 10 K. La forme moléculaire de l'hydrogène,  $\text{H}_2$ , est la plus abondante, cependant on peut tout de même y trouver minoritairement de l'hydrogène atomique [3]. Ces nuages contiennent aussi de nombreuses molécules et sont le lieu de nombreuses réactions chimiques. Ces molécules seront plus détaillées en 1.4. Une grande proportion des poussières interstellaires se trouve dans les nuages denses, la température de leur surface est d'environ 10K [2]. Ce sont ces poussières qui absorbent les rayonnements UV, les empêchant de pénétrer au coeur des nuages denses. De ce fait, on peut généralement voir ces nuages comme des zones opaques et sombres dans le milieu interstellaire.

Ces nuages subissent constamment, à leur périphérie, un rayonnement UV qui dissocie ces molécules et principalement  $\text{H}_2$ , du fait de son abondance. Nous discuterons plus particulièrement de l'interaction entre les rayonnements UV et les nuages denses au 1.1.3. De plus, bien que les UV ne pénètrent pas au coeur de ces nuages, les molécules présentes en leur sein, et donc  $\text{H}_2$ , peuvent se dissocier suite à des chocs ou suite à l'interaction avec des rayons cosmiques. Afin de compenser la dissociation de l'hydrogène moléculaire, il est là aussi essentiel qu'il y ait un mécanisme efficace de recombinaison de  $\text{H}_2$ . Nous en discuterons au 1.3.

Ces nuages denses sont caractérisés par l'intermédiaire de la transition  $J = 1-0$  à 2.6mm de la mo-

lécule CO, bien que la molécule H<sub>2</sub> soit prédominante. Ceci est dû au fait que la molécule H<sub>2</sub> étant homonucléaire, elle ne possède pas de transition dipolaire. Son émission résulte donc de transitions quadrupolaires de H<sub>2</sub>, par exemple J = 2-0 et J = 3-1, qui sont très faibles.

La composition chimique de ces nuages (figure 1.4) n'a pu être détectée que depuis une quarantaine d'année avec la radioastronomie et depuis, de nouvelles molécules sont constamment découvertes. On en a déjà observé plus de 200. La difficulté d'observer des molécules possédant un centre de symétrie fait qu'il est possible que de nombreuses molécules n'aient pas encore été identifiées.

GAS PHASE INTERSTELLAR/CIRCUMSTELLAR MOLECULES						
H <sub>2</sub>	KCl	HNC	NH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> S	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H HC <sub>4</sub> CN
CH	AlCl	HCO	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>7</sub> H, C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H
CH <sup>+</sup>	AlF	HCO <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> CO	SiH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> SH	HCOOCH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> COOH
NH	PN	HOC <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> CS	CH <sub>2</sub> NH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> CN H <sub>2</sub> C <sub>6</sub> (lin)
OH	SiN	HN <sub>2</sub> <sup>+</sup>	HCCH	H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> (lin)	CH <sub>3</sub> CN	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> H <sub>2</sub> COHCHO
C <sub>2</sub>	SiO	HNO	HCNH <sup>+</sup>	c-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> NC	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O
CN	SiS	HCS <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> CN	CH <sub>2</sub> CN	HC <sub>2</sub> CHO	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN
CO	CO <sup>+</sup>	C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H(lin)	NH <sub>2</sub> CN	NH <sub>2</sub> CHO	CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H
CSi	SO <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> O	c-C <sub>3</sub> H	CH <sub>2</sub> CO	HC <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	HC <sub>6</sub> CN
CP	H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> S	HCCN	HCOOH	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> (lin)	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO
CS	CH <sub>2</sub>	SiC <sub>2</sub>	HNCO	C <sub>4</sub> H	C <sub>5</sub> H	CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> CN?
HF	SiCN	SiCN	SiC <sub>3</sub>		C <sub>5</sub> N	
NO	NH <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> C <sup>+</sup>	HC <sub>2</sub> CN	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHOH	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH?
NS	H <sub>2</sub> O	OCs	HNCS	HCCNC	CH <sub>3</sub> CCH	HC <sub>8</sub> CN
SO	H <sub>2</sub> S	MgNC	C <sub>2</sub> CN	HNCCC	CH <sub>3</sub> CHO	c-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
HCl	C <sub>2</sub> H	MgCN	C <sub>3</sub> O	C <sub>4</sub> Si	CH <sub>2</sub> CHCN	HC <sub>10</sub> CN
NaCl	HCN	N <sub>2</sub> O	NaCN	H <sub>2</sub> COH <sup>+</sup>	c-CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> c-CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub>	+ ISOTOPOMERS

<http://www.physics.ohio-state.edu/~eric/index.html>

FIG. 1.4 – Tableau des espèces chimiques connues dans l'ISM (2005)

*Ce tableau regroupe une partie des molécules ayant été détectées par spectroscopie dans le milieu interstellaire. Il n'est pas exhaustif et de nouvelles molécules sont rajoutées tous les ans.*

Les nuages moléculaires ne font pas seulement office de réacteur chimique, ils sont aussi à la base de la formation des nouvelles étoiles. Suite à une période de stabilisation qui nécessite environ  $3.10^7$  années, ces nuages sous l'effet combiné de leur pression interne, de leur gravité et de turbulence magnétique, s'effondrent sur eux-mêmes et forment des proto-étoiles qui évolueront vers la création de nouvelles étoiles.

### 1.1.3 Les régions de photodissociation

L'interface entre les nuages moléculaires et les régions HII est appelée région de photodissociation ou régions dominés par les photons (PDR). Ces régions sont dominées par l'irradiation intense de

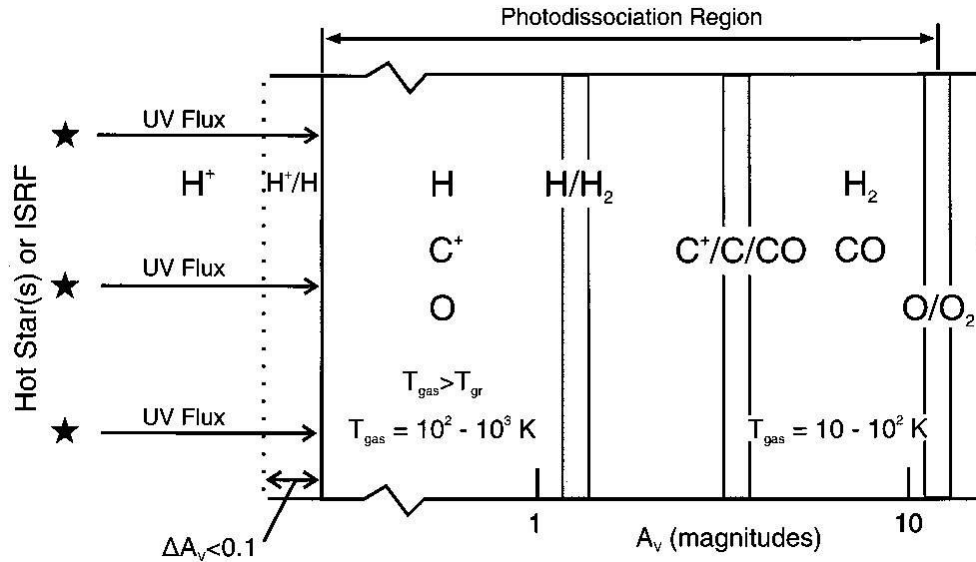


FIG. 1.5 – Schéma d'un PDR [4]

La région de photo-dissociation à droite montre l'évolution des composants dans un nuage moléculaire depuis la limite de la région HII avec des extinctions  $A_v < 0.1$  jusqu'à des valeurs  $> 10$  au plus profond du nuage. La ligne en pointillés à gauche représente la limite entre les régions HI et HII.

photons dans l'ultraviolet lointain provenant d'étoiles situées à proximité. En pénétrant dans le PDR, les photons peuvent être absorbés par les atomes et molécules présents. Ainsi, plus on avance au coeur du PDR, moins il y a de photon. Ces photons ne peuvent pas ioniser les espèces chimiques à l'intérieur du PDR mais ils ont la possibilité de dissocier les molécules.

L'intense rayonnement dans ces régions implique des températures pouvant être très importantes, ce qui peut permettre des réactions chimiques qui ne peuvent être vues dans le milieu diffus ou les nuages moléculaires plus froids.

### 1.1.3.1 Schéma d'un PDR

Un schéma simple représentant un PDR (figure 1.5) est proposé par Hollenbach et al. [4]. Il représente l'effet du rayonnement UV d'une (ou de plusieurs) étoile(s) comme celui du champ de rayonnement interstellaire (ISRF) sur un nuage moléculaire en fonction de l'extinction visuelle  $A_v$ . On peut voir à gauche : la région HII, puis de l'autre côté du front d'ionisation, la région de photodissociation (PDR), avec en son sein plusieurs limites de dissociation, en premier celle séparant H de  $\text{H}_2$ , et enfin le nuage moléculaire.

Il est aussi indiqué dans le schéma, les températures du gaz et sa composition chimique en fonction de  $A_v$ .

## 1.2 La chimie du milieu interstellaire

Comme on a pu le voir dans la section 1.1, le milieu interstellaire comporte de nombreuses régions très diversifiées. De plus, sa composition chimique est très variée. Ceci implique donc forcément une chimie extrêmement variée et très complexe. Toutes les réactions chimiques ne sont cependant pas simultanément présentes dans toutes les régions du milieu interstellaire. Les réactions exothermiques ainsi que celles ayant des barrières de potentiel ou d'activation ne seront pas possibles à basse température, dans les nuages moléculaires par exemple.

### 1.2.1 Les différents mécanismes chimiques possibles

Il existe de nombreux mécanismes chimiques possibles dans le milieu interstellaire. Compte-tenu de la grande variété d'espèces présentes (figure 1.4), cela implique un nombre conséquent de réactions chimiques. Nous n'allons donc pas énumérer toutes les réactions possibles, mais seulement les grandes familles de réactions qui peuvent intervenir.

#### 1.2.1.1 Les réactions neutre-neutre

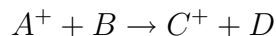
Les réactions neutre-neutre sont dûes à l'interaction entre atomes ou molécules neutres pour aboutir à la formation d'une nouvelle molécule.



Ces réactions peuvent être observées dans le milieu interstellaire neutre. Elles peuvent jouer un rôle important dans les nuages moléculaires.

#### 1.2.1.2 Les réactions ions-neutre

Ces réactions sont dûes à l'interaction entre un ion et un atome ou une molécule. Elles sont souvent sans barrière d'activation et peuvent permettre la formation d'ions complexes à basse température.

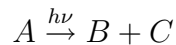


#### 1.2.1.3 Photo-dissociation et association radiative

##### *Les réactions de photo-dissociation*

Les réactions de photo-dissociation sont les réactions qui mènent à la destruction des molécules. Du fait de l'importance du rayonnement UV dans le milieu interstellaire, ces réactions sont très nombreuses et contribuent à maintenir l'équilibre entre les différentes molécules. Ces réactions prédo-

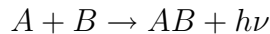
minent dans les PDR du fait de la grande exposition au rayonnement UV provenant des étoiles proches.



Les rayonnements UV permettent aussi de faire de la photo-ionisation de molécules.

#### *Les réactions d'association radiative*

L'association radiative consiste en la formation d'une molécule neutre par combinaison de deux éléments neutres. Cette molécule est initialement formée dans un état excité puis elle se désexcite par émission d'un photon.



Bien entendu, il faut que l'état dans lequel la molécule est formée présente des transitions permises avec l'état fondamental. Ce cas sera plus particulièrement illustré pour H<sub>2</sub> (1.3.1).

#### **1.2.1.4 Les réactions sur des surfaces**

Toutes les réactions décrites ci-dessus peuvent se produire en phase gaz comme au voisinage d'une surface. Les mécanismes de réaction sur des surfaces sont détaillés au 1.3.2.1.

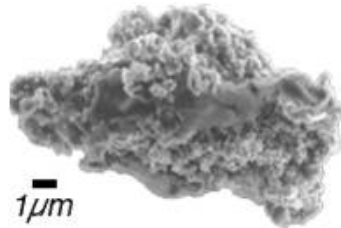


FIG. 1.6 – Grain de poussières interplanétaire ou cométaire

*Peu d'informations sont connues sur la morphologie des grains de poussières interstellaires, cependant, on estime qu'elle est proche de celle des grains cométaires et interplanétaires. Leur taille est cependant bien plus petite. ([http://spiff.rit.edu/classes/phys230/lectures/ism\\_dust/ism\\_dust.html](http://spiff.rit.edu/classes/phys230/lectures/ism_dust/ism_dust.html))*

## **1.2.2 Les grains de poussières**

Les grains de poussières interstellaires peuvent être formés par deux processus différents. Initialement, ils sont créés au coeur même des étoiles de forte masse et éjectés ensuite dans le milieu interstellaire lorsque ces étoiles atteignent la fin de leur vie et expulsent la matière les constituant en explosant sous forme de supernovae. Ensuite, ils peuvent se former par l'accrétion de petites molécules dans le milieu interstellaire lui-même ou par accrétion entre-eux.

Ces poussières sont constamment altérées, détruites et reformées. Même si elles représentent seulement 1% en masse de la matière du milieu interstellaire, leur rôle est essentiel et multiple :

- Elles absorbent et diffusent la lumière des étoiles.
- L'énergie qu'elles absorbent les chauffe. Les poussières se refroidissent alors en émettant dans l'IR ce qui a pour conséquence de chauffer le milieu les contenant. Les grains de poussières ont donc des températures qui dépendent des régions du milieu interstellaire. Au cœur des nuages denses, l'absence de rayonnement implique que les grains et le gaz qui les contient ont la même température. Le gaz étant à 10K, la surface des grains est donc aussi de 10K. Dans les autres milieux, les grains pouvant absorber les photons émis par les étoiles voisines, leur température dépend donc de l'intensité du rayonnement. Dans les nuages diffus, la surface des grains a une température d'environ 20K et le gaz de 50-100K. Enfin, du fait du flux intense de photons dans les PDR, les grains dans ces milieux ont des températures de l'ordre de 30-50K et sont à l'intérieur de gaz ayant des températures de 100 à 1500K. Ces températures sont des moyennes et peuvent varier suivant la taille des grains. Plus un grain est grand, plus il a la possibilité d'émettre facilement dans l'IR, donc plus il sera froid. De plus, lors d'événements particuliers, tels des chocs ou de fortes et brèves expositions au rayonnement d'une étoile proche, les grains peuvent voir leur température augmenter brièvement jusqu'à des valeurs beaucoup plus importantes supérieures à 100K. [2]
- Elles peuvent produire des électrons par effet photo-électrique.
- Lors de leur décomposition, elles modifient la composition du milieu interstellaire en y injectant les éléments lourds les constituant.
- Elles jouent le rôle de catalyseur pour de nombreuses réactions chimiques.

La distribution en taille des grains de poussières dépend de leur nature. La figure 1.7 représente un modèle décrivant la distribution en taille des grains de poussières. A l'aide de celui-ci, il a été possible de reproduire les résultats d'observations d'extinction de lumière de certaines étoiles et ce pour différentes régions de l'ISM comme les petit et grand nuages de Magellan (LMC et SMC). Ce modèle décrit la distribution en taille de grains, de composition carbonée et de silicate, en fonction de nombreux paramètres dont l'extinction visuelle du milieu étudié (noté ici  $R_v$ ) et d'un terme représentant la quantité de carbone dans les grains,  $b_c$ . Plus  $b_c$  est grand, plus il y a présence de carbone dans les grains. Différentes courbes de distribution sont tracées en fonction de  $b_c$ . On peut déterminer la constitution des grains, carbonée ou non, en regardant si l'évolution de  $b_c$  fait varier ces courbes. Les droites, marquées MRN, correspondent aux résultats obtenus à l'aide du premier modèle développé par Mathis et al. [5] en 1997, le modèle MRN.

Comme on peut le voir, les grains constitués de silicate et ne contenant pas de carbone (donc pas de variation des courbes en fonction de  $b_c$ ) sont principalement des grains de très grosse tailles  $a > 0.1 \mu m$ . Les grains constitués de carbone (variation des courbes en fonction de  $b_c$ ) sont en majorité des grains de petites tailles. Les différentes catégories de grains sont présentées ci-dessous.



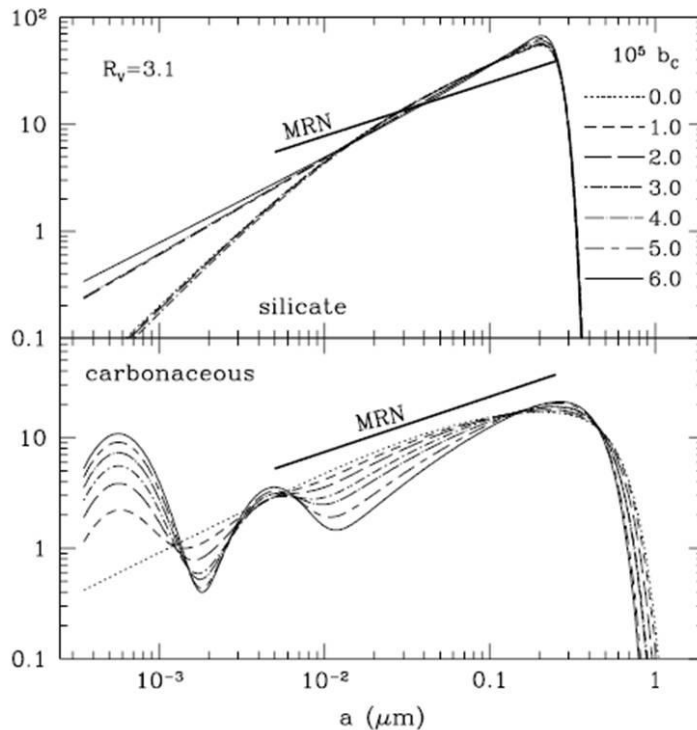


FIG. 1.7 – Distribution de taille des grains de poussières interstellaires [6]

*On peut remarquer sur la distribution l'importance des grains de petites tailles dans le milieu interstellaire,  $a < 10^{-3} \mu\text{m}$ . Ce sont des PAH.*

### 1.2.2.1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques, ou PAH, forment la classe des plus petits grains de poussières. Ils sont constitués de plusieurs cycles aromatiques. La détection dans l'infrarouge de bandes caractéristiques des cycles aromatiques (3.3, 6.2, 7.7, 8.6, 11.3, 12.6  $\mu\text{m}$ ) par Léger et al. [7] et par Allamandola et al. [8,9] a permis leur détection et leur association à des PAH. La taille de ces grains est de l'ordre de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Du fait de leur petite taille, les PAH ont moins la possibilité d'absorber le rayonnement des étoiles, ils ont donc la température la plus basse de tous les grains, 10K dans les nuages moléculaires et 10-30K dans les PDR. Néanmoins, leur petite taille les empêche de garder une température constante, ainsi l'absorption d'un photon élève brusquement leur température en attendant que le grain émette dans l'IR moyen pour se refroidir.

### 1.2.2.2 Les très petits grains

Les très petits grains, Very small Grains (VsG), sont plus gros que les PAH. Ce sont des grains constitués de carbone sous plusieurs formes, carbones amorphes, graphites... Ces grains peuvent aussi contenir d'autres éléments comme des atomes d'oxygène ou même d'azote. Ils sont détectables grâce aux mêmes bandes IR que les PAH, cependant, Allamandola et al. [8, 9] précisent qu'ils sont princi-

palement responsable des émissions à 6-9  $\mu\text{m}$  et à 11-13  $\mu\text{m}$  tandis que les PAH, plus petits, seraient responsables des autres composantes. Ils semblent aussi être à l'origine de la bosse située à 220nm dans les spectres d'extinction. Leur température se situe dans la moyenne indiquée ci-dessus (10-30K).

### 1.2.2.3 Les gros grains

Les gros grains, Big Grains (BG), forment la classe des plus gros grains. Ils peuvent mesurer quelques micromètres. La détection de la raie d'absorption à 9.7  $\mu\text{m}$  qui correspond à la liaison Si-O a permis de les caractériser dans les régions HII. Cette raie n'a pas pu être détectée dans les autres régions du milieu interstellaire, cependant la raie à 18  $\mu\text{m}$  caractéristique des déformations d'angle de Si-O-Si a été détectée dans les nuages moléculaires. Ces grains sont formés de silicates, qui peuvent être de magnésium ou de fer, comme la magnésite et la forstérite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{FeSiO}_4$ ). Comme pour les VsG, d'autres éléments peuvent être contenus dans les BG, comme le sodium Na, le calcium Ca ou l'aluminium Al. Les grains de silicate du fait de leurs tailles absorbent beaucoup de rayonnement UV et ont donc une température importante, 75K, dans les régions HII compactes.

### 1.2.2.4 Les glaces

Les glaces ne constituent pas réellement une classe de grain. Les trois types de grains précédents peuvent être recouverts d'un manteau de glace lorsqu'ils sont dans des régions du milieu interstellaire où règnent les basses températures, soit dans les nuages denses. De nombreuses composantes des glaces ont été identifiées par analyse des raies d'absorption. On peut citer entre autres,  $\text{H}_2\text{O}$ , CO,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$ ... Les grains recouverts de glace ont des températures très faibles de l'ordre de 10-30K. Leur morphologie n'est pas encore correctement connue. Cependant en comparant les spectres IR de films de glace d'eau obtenus en laboratoire et ceux du milieu interstellaire, il y a correspondance avec les films de glace appelés glaces d'eau amorphe dit de "haute densité" qui présentent un caractère poreux.

Bien que de nombreuses informations sur la nature des grains de poussières interstellaires aient pu être obtenues par l'analyse de spectres IR et la reconstitution de ceux-ci à l'aide de divers modèles astrophysiques, nous avons, faute de récolter des grains, aucune certitude sur celles-ci. Cela devrait bientôt changer suite au projet STARDUST.

En 1999, une sonde de la NASA, STARDUST, s'est envolée afin de rencontrer la comète WILD 2. Sa mission était double. Son but premier était de récupérer des poussières cométaires qui se trouvaient dans la queue de WILD 2, ce qu'elle fit en janvier 2004. Cependant, sur son trajet, la sonde STARDUST a traversé deux régions pouvant contenir des poussières interstellaires. Ainsi durant le premier semestre 2000 et le second semestre 2002, STARDUST a donc, en plus de sa mission principale, récolté des grains de poussières interstellaires.

La récolte des grains, cométaires comme interstellaires, a été effectuée à l'aide d'un nouveau matériau appelé AEROGEL. Celui-ci possède une densité 1000 fois moindre que le verre, ce qui a permis aux

poussières de ralentir en le pénétrant sans éclater à sa surface.

Cependant, bien que la sonde soit revenue sur Terre en janvier 2006, aucun grain de poussière interstellaire n'a encore été caractérisé et la recherche de grains interstellaires dans l'AEROGEL est encore en cours. Ceci est dû à la taille nanoscopique des grains qui est trop petite pour permettre de les détecter facilement ainsi qu'à de nombreuses difficultés techniques pour extraire les poussières de l'AEROGEL. Néanmoins, une fois des grains interstellaires identifiés dans l'AEROGEL, de nombreuses informations deviendront disponibles et pourront alors être employées pour mieux comprendre la chimie du milieu interstellaire.

Plus d'information peut être trouvée sur le site : <http://stardust.jpl.nasa.gov/home/index.html>

## 1.3 La formation de H<sub>2</sub>

L'hydrogène est l'élément le plus abondant du milieu interstellaire. On le trouve sous forme atomique, H, sous forme moléculaire, H<sub>2</sub> ainsi que sous forme ionisée, H<sup>+</sup> (notée aussi HII). Comme nous l'avons vu au 1.1.2.2 pour expliquer que le rapport entre les formes atomique et moléculaire reste à une valeur constante dépendant des régions du milieu interstellaire, il est nécessaire qu'il existe un mécanisme efficace de recombinaison de H.

### 1.3.1 Les différents mécanismes possibles

A partir du rapport des densités de colonnes de H<sub>2</sub>/H, on peut obtenir une valeur du taux de formation de H<sub>2</sub>, suite aux observations de zones du milieu interstellaire dans lesquelles le gaz a des températures de l'ordre de 50-100K et les poussières des températures de 15K. Celui-ci est de 1 à 3.10<sup>-17</sup>cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> [1, 10].

La formation de H<sub>2</sub> peut résulter de nombreux mécanismes tels que ceux décrit au 1.2.1. Cependant, ces mécanismes ne sont pas tous efficaces.

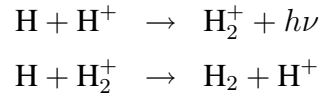
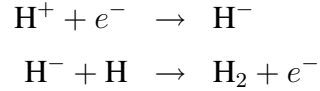
L'association radiative de deux H :



est un processus très lent. En effet, si l'hydrogène moléculaire est formé dans l'état fondamental  $^1\Sigma_g^+$ , il est à la limite du seuil de dissociation et sous l'effet de choc peut redonner deux atomes H. Si l'hydrogène est formé dans un état excité, il pourrait libérer un photon en revenant à l'état fondamental. Cependant, le premier état excité de H<sub>2</sub> est  $^3\Sigma_u^+$ , la transition vers le fondamental est donc interdite par le spin. De plus, cet état est dissociatif. Pour ces deux raisons, le taux de formation pour cette réaction est inférieur à 10<sup>-23</sup>cm<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>, ce qui est beaucoup trop faible pour expliquer l'abondance de la molécule H<sub>2</sub> observée.

Gould et Salpeter [11] ont étudié les mécanismes de formation de H<sub>2</sub> en phase gazeuse dans les régions HI.

Ils ont montré qu'il est possible d'obtenir la molécule H<sub>2</sub> par l'intermédiaire d'ions H<sup>-</sup> ou de protons.



Cependant, ces deux réactions ne peuvent avoir lieu que dans des régions où le degré d'ionisation est très élevé, seul endroit où la densité des ions nécessaire à ces deux réactions est suffisante.

Ils ont aussi mis en évidence la formation de H<sub>2</sub> par un mécanisme à trois corps dans lequel un grain de poussières interstellaire sert de catalyseur [12].

## 1.3.2 La recombinaison sur les grains

Il est maintenant clairement établi que la formation de H<sub>2</sub> a lieu à l'aide de mécanismes impliquant des grains de poussière interstellaire. Cependant, cette réaction de recombinaison n'est pas encore correctement comprise.

### 1.3.2.1 Les trois mécanismes au voisinage des surfaces

Il existe trois grands types de mécanismes permettant la formation de molécules sur une surface. Ceux-ci vont être décrits dans le cas de la formation de H<sub>2</sub>.

1. Le premier mécanisme, dit de « Eley-Rideal »(ER) [13], a lieu lorsqu'un atome d'hydrogène provient de la phase gaz et interagit directement avec un autre atome d'hydrogène initialement adsorbé sur la surface. Ce dernier peut être fortement lié à la surface par une liaison, dans ce cas il est chimisorbé, ou en interaction faible, dans ce cas il est dit physisorbé. Après interaction, la molécule formée, H<sub>2</sub>, peut alors désorber et être libérée dans la phase gaz.
2. Dans le second mécanisme, dit de « Langmuir-Hinshelwood »(LH) [13], les deux atomes sont adsorbés sur la surface. Un des atomes, au moins, diffuse sur la surface et a la possibilité de rencontrer le second pour former la molécule H<sub>2</sub>. Celle-ci peut désorber et partir dans la phase gazeuse.
3. Le dernier mécanisme, « Hot-atom »(HA) [14], est similaire au mécanisme LH. Cependant, dans celui-ci, l'atome qui diffuse sur la surface n'est pas encore complètement thermalisé avec celle-ci quand il interagit avec le second atome.

### 1.3.3 Les travaux antérieurs

#### 1.3.3.1 Les observations

De nombreuses observations dans l’ultra-violet ont montré la présence de la molécule  $H_2$  dans le milieu interstellaire. Carruthers [15] puis Spitzer et Jenkins [16] ont observé l’absorption UV du continu d’une étoile traversant les nuages interstellaires diffus. Il a été aussi mis en évidence la forte abondance de la molécule  $H_2$  dans ces nuages [15, 16] ainsi que son excitation rotationnelle [17]. A la même période, Hollenbach et al. [12] ont étudié la molécule  $H_2$  dans les nuages HI. Ils ont pu montrer l’abondance de  $H_2$  en fonction de la densité de ces nuages.

Jura [10] a été le premier à calculer la température de  $H_2$  dans les nuages diffus et à estimer le taux de formation sur des grains de poussière interstellaire. Son travail a permis de comprendre pourquoi les états rotationnellement excités étaient très abondants. Cependant, l’observation des transitions ro-vibrationnelles et rotationnelles est extrêmement difficile, du fait d’une part de leur origine quadrupolaire, et d’autre part de l’atmosphère peu perméable à l’infra-rouge moyen. Néanmoins, en employant un télescope à haute résolution spatiale dans l’IR, Burton et al. [18] ont pu observer l’émission de  $H_2$  ayant des niveaux vibrationnels  $v = 4$ , ceci a plus tard été à nouveau observé par Gianini et al. [19]. Grâce au satellite spatial ISO, Rosenthal et al. [20] ont mis en évidence des niveaux rotationnels très élevés, ( $v=0, j=30$ ) et ( $v=3, j=7$ ).

Plus récemment, Habart et al. [21] ont observé et étudié la molécule  $H_2$  dans de nombreuses régions de la galaxie. Ils ont pu mesurer la température et la densité du gaz observé et ainsi discuter des différents liens possibles entre irradiations photoniques, chocs et collisions entre particules et les possibilités d’excitation de  $H_2$ .

A partir de toutes ces observations et des nombreuses informations obtenues par leur intermédiaire, beaucoup de modèles ont été développés afin de comprendre la chimie à la surface des grains [1, 22–28].

#### 1.3.3.2 Les études expérimentales

De nombreuses études expérimentales ont été entreprises pour comprendre les mécanismes de formation de  $H_2$ , mais aussi pour déterminer l’état dans lequel la molécule est formée. Elles ont été réalisées sur différents substrats.

##### *Recombinaison sur des surfaces de glace d’eau*

Lee [29] puis Govers [30], tout d’abord et plus récemment, Hornekaer et al. [31], Dulieu et al. [32] ont réalisé des expériences sur la recombinaison de H sur des surfaces recouvertes de glace d’eau. Ils ont mis en évidence l’importance de la morphologie du substrat et ont montré que les molécules  $H_2$  étaient formées dans de faibles niveaux ro-vibrationnels.

### *Recombinaison sur des surfaces de silicate et de graphite*

Plusieurs études expérimentales de recombinaison ont été réalisées dans le groupe de Pironello et al. [25] en employant des surfaces de silicates.

De nombreuses expériences ont aussi été effectuées sur surfaces de nature graphitique, graphite HOPG ou carbone amorphe [33–40]. Les dernières expériences sur du graphite HOPG à 15K effectuées par l'équipe de Price et al. [41–43] ont mis en évidence la formation de H<sub>2</sub> en employant des jets de H ou D dans lesquels le gaz est à température ambiante. Les molécules formées sont dans des états rovibrationnels associés à des niveaux de  $v < 5$ .

Ces travaux ont permis de montrer l'importance et l'efficacité des grains de graphite et de silicate pour la formation de H<sub>2</sub>.

### **1.3.3.3 Les travaux théoriques**

Des études théoriques de dynamique moléculaire, en employant des substrats de glace, ont été effectuées par Takahashi et al [44,45] pour la formation de la molécule H<sub>2</sub>. Elles ont fourni des sections efficaces importante, 40 Å<sup>2</sup>. Cependant, les molécules H<sub>2</sub> obtenues lors de la réaction possèdent des niveaux rovibrationnels élevés, ce qui ne correspond pas aux expériences.

La majorité des travaux théoriques a porté sur des surfaces de graphite ou des PAH les représentant. Une première partie des travaux concerne l'interaction graphite-hydrogène sur le plan statique par des méthodes de chimie quantique traditionnelle ou par DFT.

Ceux-ci ont permis d'obtenir de nombreuses données relatives à la chimisorption (puits et barrières) ainsi qu'à la physisorption [46–49]. Le puits de physisorption avait été obtenu expérimentalement par Ghio et al. [50] et le puits de chimisorption a été confirmé par TPD par Zecho et al. [51]. Les travaux de Rufieux et al. ont aussi mis en évidence l'influence que pouvait avoir la surface sur l'absorption et notamment sa courbure [52] et ceux de Ferro et al. [53, 54] le fait qu'une seconde couche de carbone ne modifiait pas la chimisorption d'atomes d'hydrogène. Plus récemment, des travaux ont montré qu'il était possible de chimisorber plusieurs atomes d'hydrogène sur un même cycle aromatique [55–57]. Ces résultats ont été confirmés à l'aide d'expérience STM par Hornekaer et al. [58, 59]. Des travaux sur le collage d'atome sur des surfaces de graphite [60–62] ainsi que sur la physisorption et la diffusion d'atomes H sur ces surfaces [63] ont aussi été effectués.

L'étude de la dynamique de la formation de H<sub>2</sub> a été traitée par de nombreuses équipes théoriques. On peut citer les travaux précurseurs de Parneix et Brechignac [64] qui ont étudié la formation de H<sub>2</sub> à l'aide d'une étude de dynamique classique sur une surface de graphite. De nombreux autres travaux ont ensuite été réalisés. Plusieurs équipes ont étudié la formation par le mécanisme ER en utilisant des méthodes de dynamique classique [65, 66] ou de dynamique quasi-classique prenant en compte l'énergie de point zéro [67]. Des méthodes semi-classiques [68–71] et quantiques ont aussi été employées [37, 48, 49, 72–80], ainsi que des modèles employant une dynamique de Monte-Carlo

[81, 82]. Ces travaux ont permis d'obtenir des sections efficaces élevées pour la formation de  $H_2$  lors de mécanismes ER. Lorsque l'énergie de collision augmente, la section efficace de recombinaison augmente jusqu'à atteindre un maximum d'environ  $12 \text{ \AA}^2$ , ceci a été mis en évidence par les travaux de l'équipe de Lemoine et al.

Des études sur la formation de  $H_2$  à l'aide d'un mécanisme LH ont aussi été effectuées à l'aide de dynamique quantique [83–85].

Pour les deux mécanismes, les molécules  $H_2$  formées montrent une forte excitation vibrationnelle. Cette dernière est plus importante lors du mécanisme LH ( $v \sim 12$ ) se situe à la limite du seuil de dissociation. Pour le mécanisme ER, les niveaux vibrationnels sont majoritairement de  $v \sim 9$ . Dans les deux cas, cela ne correspond ni aux observations ni aux expériences effectuées en laboratoire.

Cependant, toutes ces études ont été effectuées dans une dimensionnalité réduite. La relaxation de la surface n'a jamais réellement été prise en compte. Les équipes de Rutigliano et al. et de Ree et al. [66, 68, 69] l'ont abordée mais avec une description "sommaire" du potentiel d'interaction. Elle a été entreprise souvent en l'assimilant lors du mécanisme ER à la vibration d'un seul carbone. Ainsi jusqu'à présent, le rôle du mouvement de la surface dans la dynamique de formation et dans la répartition de l'énergie entre les degrés internes de la molécule (vibration et rotation) et externe (translation) n'a pas été évalué.

D'autre part ces études ont montré que dans cette réaction très exothermique, la molécule  $H_2$  est formée dans de très hauts niveaux vibrationnels. Ceci permet d'appliquer la dynamique classique à cette molécule considérée généralement fortement quantique. D'ailleurs, les travaux de Morisset et al. [78–80, 83, 84], pour les deux mécanismes ER et LH, ont montré un bon accord entre des études quasiclassiques et des études quantiques lorsque l'on se situe à des énergies incidentes supérieures à la barrière à la réaction. Ces résultats nous permettent ainsi de justifier l'emploi de calculs classiques pour notre étude.

## 1.4 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre les différentes régions du milieu interstellaire et leurs caractéristiques. Puis, après une description rapide des différentes réactions chimiques existant dans ce milieu, nous avons vu les réactions intervenant pour la formation de  $H_2$ .

Comme il a été dit ci-dessus de nombreuses recherches sont effectuées pour comprendre la formation de  $H_2$  et connaître l'état rovibrationnel de la molécule naissante. Ces informations sont extrêmement importantes car l'évolution des différentes régions du milieu interstellaire dépendra de ces caractéristiques. La formation d'une molécule  $H_2$  libère une énergie de  $\sim 4.5eV$ . Selon sa répartition, le milieu peut être refroidi ou réchauffé. Si la molécule est dans un état rovibrationnel excité, elle peut se déexciter en émettant dans l'IR, ce qui a pour conséquence de refroidir le milieu. Par contre, si une partie de l'énergie de formation se retrouve dans la surface ou en énergie cinétique de la molécule  $H_2$ , cela aura pour conséquence un réchauffement du milieu. L'état interne de la molécule formée a aussi une importance dans la chimie du milieu interstellaire pour la suite des réactions dont  $H_2$  est un des premiers maillons. Les études théoriques contribuant à expliquer le mécanisme de recombinaison des atomes H apportent déjà de nombreuses informations mais la confrontation de leurs résultats avec les observations et les résultats expérimentaux laisse encore beaucoup d'interrogations.

Afin de pouvoir répondre à certaines questions encore sans réponse sur les mécanismes de formation de  $H_2$ , nous nous sommes intéressés à l'influence de la surface du grain servant de catalyseur sur la formation de  $H_2$  et plus particulièrement lors du mécanisme ER décrit ci-dessus. Nous avons choisi, comme la plupart des autres travaux théoriques, un substrat de graphène (une simple couche de graphite) et des énergies de collision représentatives du milieu diffus et des PDR.

Dans les PDR et dans les nuages diffus, il est essentiel comme il a été indiqué ci-dessus, de constamment recombinaison les atomes d'hydrogène afin de maintenir les ratios  $H_2/H$  présents dans le milieu interstellaire. Nous nous intéresserons donc dans notre étude aux températures des gaz et des surfaces que l'on peut trouver dans ces régions, à savoir des températures de gaz allant de 100K à 1500K et des températures de surfaces allant de 10K à plusieurs dizaines de kelvin.

Ce travail est une étude de dynamique moléculaire prenant en compte tous les atomes impliqués lors de la recombinaison, les atomes d'hydrogène et ceux d'une surface de graphène. Cette étude nécessitant l'emploi d'un potentiel analytique multidimensionnel pour décrire le système graphène-H-H, nous avons été conduit à concevoir ce potentiel. Ce nouveau potentiel ainsi que son élaboration sont expliqués au chapitre suivant.



## Bibliographie

- [1] A. Tielens, in *The physics and chemistry of the interstellar medium*, edited by A. Tielens (Cambridge university press, The Edinburg Building, Cambridge CB2 2RU, UK, 2005).
- [2] E. Herbst, Q. Chang, and H. M. Cuppen, *Journal of Physics : Conference Series* **6**, 18 (2005).
- [3] A. Li and B. T. Draine, *ApJ* **554**, 778 (2001).
- [4] D. J. Hollenbach and A. G. G. M. Tielens, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 173 (1999).
- [5] J. S. Mathis, W. Rumpl, and K. Nordsieck, *ApJ* **217**, 425 (1977).
- [6] J. C. Weingartner and B. T. Draine, *ApJ* **548**, 296 (2001).
- [7] A. Léger and J. Puget, *A&A* **137**, L5 (1984).
- [8] L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, and J. R. Barker, *ApJ* **290**, L25 (1985).
- [9] L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, and J. R. Barker, *ApJS* **71**, 733 (1989).
- [10] M. Jura, *ApJ* **197**, 575 (1975).
- [11] R. J. Gould and E. E. Salpeter, *ApJ* **138**, 393 (1963).
- [12] D. Hollenbach and E. E. Salpeter, *ApJ* **163**, 155 (1971).
- [13] G. Ertl, *Surf.Sci.* **299**, 742 (1994).
- [14] J. Harris and B. Kasemo, *Surf.Sci.* **105**, L281 (1981).
- [15] G. Carruthers, *ApJ* **161**, L81 (1970).
- [16] L. Spitzer and E. B. Jenkins, *ARA&A* **13**, 133 (1975).
- [17] L. Spitzer and W. D. Cochran, *ApJ* **186**, L23 (1973).
- [18] M. Burton, M. Bulmer, A. Moorhouse, T. Geballe, and B. P.W.J.L., *Mon. Not. R. Astr. Soc.* **257**, 1 (1992).
- [19] T. Giannini, C. McCoey, A. Caratti o Garatti, D. Nisini, B. and Lorenzetti, and D. R. Flower, *A&A* **419**, 999 (2004).
- [20] D. Rosenthal, F. Bertoldi, and S. Drapatz, *A&A* **356**, 705 (2000).
- [21] E. Habart, M. Walmsley, L. Verstraete, S. Cazaux, R. Maiolino, P. Cox, F. Boulanger, and G. Pineau des Forêts, *Space Science Review* **119**, 71 (2005).
- [22] T. I. Hasegawa, E. Herbst, and C. M. Leung, *ApJS* **82**, 167 (1992).
- [23] H. E. Lipshtat A., Biham O., *Mon. Not. R. Astr. Soc.* **348**, 1055 (2004).
- [24] H. Cuppen and E. Herbst, *Mon. Not. R. Astr. Soc.* **361**, 565 (2005).
- [25] G. Vidali, V. Pirronello, L. Li, J. Roser, G. Manico, E. Congiu, H. Mehl, A. Lederhändler, H. Perets, J. Brucato, and O. Biham, *J.Phys.Chem.A* **111**, 12611 (2007).
- [26] H. B. Perets and O. Biham, *Mon. Not. R. Astr. Soc.* **365**, 801 (2006).

- [27] S. Cazaux and M. Spaans, *ApJ* **611**, 40 (2004).
- [28] S. Cazaux and A. G. G. M. Tielens, *ApJ* **604**, 222 (2004).
- [29] T. Lee, *Nature (London) Phys. Sci.* **237**, 99 (1972).
- [30] T. Govers, L. Mattera, and G. Scoles, *J.Chem.Phys.* **72**, 5446 (1980).
- [31] L. Hornekaer, A. Baurichter, V. V. Petrunin, D. Field, and A. C. Luntz, *Science* **302**, 1943 (2003).
- [32] F. Dulieu, L. Amiaud, S. Baouche, A. Momeni, J.-H. Fillion, and J. Lemaire, *Chem.Phys.Lett.* **404**, 187 (2005).
- [33] S. Gough, C. Schermann, F. Pichou, M. Landau, I. Cadez, and R. I. Hall, *A&A* **305**, 687 (1996).
- [34] V. Pirronello, C. Liu, L. Shen, and G. Vidali, *ApJ* **475**, L69 (1997).
- [35] V. Pirronello, C. Liu, J. Roser, and G. Vidali, *A&A* **344**, 681 (1999).
- [36] N. Katz, I. Furman, O. Biham, V. Pirronello, and G. Vidali, *ApJ* **522**, 305 (1999).
- [37] T. Zecho, A. Güttler, X. Sha, D. Lemoine, B. Jackson, and J. Küppers, *Chem.Phys.Lett.* **366**, 188 (2002).
- [38] J. S. A. Perry, J. M. Gingell, K. A. Newson, J. To, N. Watanabe, and S. D. Price, *Measurement Science and Technology* **13**, 1414 (2002).
- [39] J. Perry and S. Price, *Astrophys. Space Sci.* **285**, 769 (2003).
- [40] S. Baouche, G. Gamborg, V. V. Petrunin, A. C. Luntz, A. Baurichter, and L. Hornekaer, *J.Chem.Phys.* **125**, 084712 (2006).
- [41] S. C. Creighan, J. S. A. Perry, and S. D. Price, *J.Chem.Phys.* **124**, 114701 (2006).
- [42] F. Islam, E. R. Latimer, and S. D. Price, *J.Chem.Phys.* **127**, 064701 (2007).
- [43] E. Latimer, F. Islam, and S. Price, *Chem.Phys.Lett.* **455**, 174 (2008).
- [44] J. Takahashi, K. Masuda, and M. Nagaoka, *ApJ* **520**, 724 (1999).
- [45] J. Takahashi, K. Masuda, and M. Nagaoka, *Mon. Not. R. Astr. Soc.* **326**, 22 (1999).
- [46] L. Jeloica and V. Sidis, *Chem.Phys.Lett.* **300**, 157 (1999).
- [47] V. Sidis, L. Jeloica, A. Borisov, and S. Deutscher, in *Molecular hydrogen in space*, edited by F. Combes and G. Pineau des Forêts (Cambridge university press, The Edinburg Building, Cambridge CB2 2RU, UK, 2000), pp. 89–97.
- [48] X. Sha and B. Jackson, *Surf.Sci.* **496**, 318 (2002).
- [49] X. Sha, B. Jackson, and D. Lemoine, *J.Chem.Phys.* **116**, 7158 (2002).
- [50] E. Ghio, L. Mattera, C. Salvo, F. Tommasini, and U. Valbusa, *J.Chem.Phys.* **73**, 556 (1980).
- [51] T. Zecho, A. Guttler, X. Sha, B. Jackson, and J. Kupperts, *J.Chem.Phys.* **117**, 8486 (2002).
- [52] P. Ruffieux, O. Gröning, M. Biemann, P. Mauron, L. Schlapbach, and P. Gröning, *Phys. Rev. B* **66**, 245416 (2002).

- [53] Y. Ferro, F. Marinelli, and A. Allouche, *J.Chem.Phys.* **116**, 8124 (2002).
- [54] Y. Ferro, F. Marinelli, and A. Allouche, *Chem.Phys.Lett.* **368**, 609 (2003).
- [55] Y. Miura, H. Kasai, W. Dino, H. Nakanishi, and T. Sugimoto, *JAP* **93**, 3395 (2003).
- [56] N. Rougeau, D. Teillet-Billy, and V. Sidis, *Chem.Phys.Lett.* **431**, 135 (2006).
- [57] T. Roman, W. A. Diño, H. Nakanishi, H. Kasai, T. Sugimoto, and K. Tange, *Carbon* **45**, 218 (2007).
- [58] L. Hornekaer, Z. Sljivancanin, W. Xu, R. Otero, E. Rauls, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, B. Hammer, and F. Besenbacher, *PRL*. **96**, 156104 (2006).
- [59] L. Hornekaer, E. Rauls, W. Xu, Z. Sljivancanin, R. Otero, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, B. Hammer, and F. Besenbacher, *PRL* **97**, 186102 (2006).
- [60] X. Sha, B. Jackson, D. Lemoine, and B. Lepetit, *J.Chem.Phys.* **122**, 014709 (2005).
- [61] J. Kerwin, X. Sha, and B. Jackson, *J.Phys.Chem.B* **110**, 18811 (2006).
- [62] J. Kerwin and B. Jackson, *J.Chem.Phys.* **128**, 084702 (2008).
- [63] M. Bonfanti, R. Martinazzo, G. Tantardini, and A. Ponti, *J.Phys.Chem.A* **111**, 5825 (2007).
- [64] P. Parneix and P. Brechignac, *A&A* **334**, 363 (1998).
- [65] J. Ree, Y. H. Kim, and H. K. Shin, *Chem.Phys.Lett.* **353**, 368 (2002).
- [66] J. Ree, Y. Kim, and H. Kim, *Bull kor chem soc* **28**, 635 (2007).
- [67] D. Bachellerie, M. Sizun, D. Teillet-Billy, N. Rougeau, and V. Sidis, *Chem.Phys.Lett.* **448**, 223 (2007).
- [68] M. Rutigliano, M. Cacciatore, and G. D. Billing, *Chem.Phys.Lett.* **340**, 13 (2001).
- [69] M. Rutigliano and M. Cacciatore, *ChemPhysChem* **9**, 171 (2008).
- [70] M. Cacciatore and M. Rutigliano, *Int.J.Quantum.Chem.* **106**, 631 (2006).
- [71] M. Cacciatore and M. Rutigliano, *Physica Scripta* **T124**, 80 (2006).
- [72] A. Farebrother, A. Meijer, D. Clary, and A. Fisher, *Chem.Phys.Lett.* **319**, 303 (2000).
- [73] B. Jackson and D. Lemoine, *J.Chem.Phys.* **114**, 474 (2001).
- [74] A. Meijer, A. Farebrother, D. Clary, and A. Fisher, *J.Phys.Chem.A* **105**, 2173 (2001).
- [75] A. Meijer, A. Fisher, and D. Clary, *J.Phys.Chem.A* **107**, 10862 (2003).
- [76] R. Martinazzo and G. Tantardini, *J.Phys.Chem.A* **109**, 9379 (2005).
- [77] R. Martinazzo and G. F. Tantardini, *J.Chem.Phys.* **124**, 124702 (2006).
- [78] S. Morisset, F. Aguillon, M. Sizun, and V. Sidis, *Chem.Phys.Lett.* **378**, 615 (2003).
- [79] S. Morisset, F. Aguillon, M. Sizun, and V. Sidis, *PCCP* **5**, 506 (2003).
- [80] S. Morisset, F. Aguillon, M. Sizun, and V. Sidis, *J.Phys.Chem.A* **108**, 8571 (2004).

- 
- [81] F. Dumont, F. Picaud, C. Ramseyer, C. Girardet, Y. Ferro, and A. Allouche, *Phys. Rev. B* **77**, 233401 (2008).
- [82] H. M. Cuppen and L. Hornekaer, *J.Chem.Phys.* **128**, 174707 (2008).
- [83] S. Morisset, F. Aguillon, M. Sizun, and V. Sidis, *J.Chem.Phys.* **122**, 194702 (2005).
- [84] S. Morisset, F. Aguillon, M. Sizun, and V. Sidis, *J.Chem.Phys.* **121**, 6493 (2004).
- [85] B. Kerkeni and D. C. Clary, *Chem.Phys.* **338**, 1 (2007).



## Chapitre 2

### Un nouveau potentiel

Ce chapitre décrit le potentiel multidimensionnel créé pour permettre l'étude de la formation de la molécule de dihydrogène sur une surface de graphite en prenant en compte la relaxation des atomes de la surface suivant tous les degrés de liberté.

Il s'articule comme suit. En premier, il sera fait un historique du potentiel qui a servi de base à ce nouveau potentiel ainsi qu'une explication de celui-ci. Ensuite, il sera décrit la formation du potentiel suivant deux étapes. Tout d'abord, l'élaboration du potentiel pour pouvoir décrire le système graphène + H. Puis sa modification et son évolution finale afin de pouvoir décrire le système graphène + 2 H.

## 2.1 Le potentiel de Brenner

### 2.1.1 Le potentiel à ordre de liaison

Afin de pouvoir étudier la dynamique de la réaction de recombinaison d'atomes d'hydrogène sur le graphite, il est nécessaire de pouvoir décrire à chaque instant l'hypersurface de potentiel du système. Du fait du grand nombre de degrés de liberté lorsque la surface entière est autorisée à relaxer, le calcul de cette surface ne peut être fait que par un potentiel semi-empirique et non en ne s'appuyant que sur un réseau de points ab-initio.

Le potentiel nécessaire au traitement de la dynamique de la formation de la molécule  $H_2$  doit inclure des distances H-surface assez grandes afin de correctement représenter la rupture des liaisons  $C-H$ . Il doit aussi inclure de grandes distances  $H-H$  pour fournir les niveaux vibrationnels excités de  $H_2$ . C'est une question délicate car les potentiels semi-empiriques ne sont en général pas créés dans le but de rompre des liaisons.

Pour satisfaire à ces critères, nous avons donc décidé de modifier un potentiel créé par Donald W. Brenner [1] qui est utilisé essentiellement pour des études de spectroscopie d'hydrocarbures. Celui-ci définit l'énergie potentielle d'un système comme étant la somme des énergies de chaque liaison. On se référera à ce potentiel dans la suite du chapitre en tant que : "potentiel de Brenner" afin de le différencier de notre nouveau potentiel.

D'autres potentiels modèles ont récemment été développés dans le but de prendre en compte des interactions à grandes distances entre les atomes et de pouvoir rompre des liaisons.

Le potentiel ReaxFF (Reactive Force Field) [2] a été employé pour étudier la dissociation de  $H_2$  sur le platine [3] ou l'interaction entre de gros agrégats de platine et de petites plaques de carbone [4, 5]. Le potentiel AIREBO (Adaptative Intermolecular Reactive Empirical Bond-Order) [6] est aussi issu du potentiel décrit par Brenner. Il a été employé pour des études de transition de phase liquide-liquide pour le carbone [7] et récemment pour étudier les interactions entre un atome d'hydrogène et le graphite [8].

Ces deux potentiels ont été développés de façon générale. Nous avons choisi une approche différente. Nous nous basons sur des données ab-initio du potentiel graphène-H-H pour modifier de façon "ad-hoc" le potentiel de Brenner et obtenir une formulation plus apte à décrire les ruptures de liaisons.

Au 2.1.2, il sera présenté l'essentiel des termes apparaissant dans le potentiel de Brenner en mettant en avant ceux qui seront directement utilisés et ceux qui devront être modifiés.

Le potentiel de Brenner s'appuie sur le concept d'ordre de liaison qui a été décrit par G.C. Abel [9] à la fin des années 80. Jusqu'alors les potentiels empiriques appartenait à deux groupes : soit des potentiels de paires (Lennard-Jones ou potentiel de Morse), soit des potentiels prenant en compte des distorsions de structure particulières.

Dans les potentiels de paires, l'énergie d'une liaison chimique,  $E_{ij}$ , peut être obtenue par la différence d'un potentiel répulsif,  $V_r$ , et d'un potentiel attractif,  $V_a$ , qui dépendent de la nature des atomes liés,

notés ici  $i$  et  $j$ , ainsi que de la distance inter-atomique,  $r_{ij}$  :

$$E_{ij} = V_r(r_{ij}) - V_a(r_{ij}) \quad (2.1)$$

Or il est connu que l'énergie d'une liaison atomique dépend aussi des atomes environnant cette liaison, les orbitales atomiques de ces atomes modifiant les orbitales moléculaires impliquées dans la liaison. Le fait de prendre en compte l'environnement de la liaison est un principe similaire à celui appliqué dans le second groupe de potentiel. G.C.Abel a alors ajouté un troisième paramètre à l'équation (2.1). Ce troisième terme a pour but de prendre en compte les perturbations provoquées par les atomes entourant la liaison étudiée et ainsi combiner les caractéristiques des deux types de potentiel semi-empiriques en un.

Ce terme dépend du nombre d'atomes environnant la liaison. La limite de "perception" des atomes de la liaison détermine ainsi ce qu'on appelle le nombre de coordination local. Ce nombre représente pour chacun des atomes de la liaison étudiée, le nombre de liaisons qu'il possède en commun avec les autres atomes du système. A partir de ce concept, "d'ordre de liaison", J.Tersoff [10] a développé le troisième terme afin de pouvoir représenter de nombreuses structures.

## 2.1.2 Le potentiel de Brenner

Pour calculer le potentiel de petits hydrocarbures ainsi que celui du diamant et du graphite, D.W.Brenner [1] a repris et légèrement modifié le potentiel décrit par J.Tersoff. Le potentiel de Brenner dans lequel l'énergie du système,  $E$ , est la somme des énergies de chaque liaison,  $E_l$ . L'énergie d'une liaison,  $E_l$ , correspond à l'équation (2.3) dans laquelle le potentiel attractif est modifié par un terme  $\overline{B_{ij}}$  qui prend en compte le couplage entre la liaison entre les atomes  $i$  et  $j$  et les environnements locaux de ces atomes :

$$E = \sum_l (E_l) \quad (2.2)$$

$$E_l = V_r(r_{ij}) - \overline{B_{ij}} \cdot V_a(r_{ij}) \quad (2.3)$$

$$V_r(r_{ij}) = f(r_{ij}) \cdot \frac{D_{ij}^e}{S_{ij}-1} \cdot \exp^{-\sqrt{2S_{ij}}\beta_{ij}(r_{ij}-R_{ij}^{(e)})} \quad (2.4)$$

$$V_a(r_{ij}) = f(r_{ij}) \cdot \frac{D_{ij}^e S_{ij}}{S_{ij}-1} \cdot \exp^{-\sqrt{2/S_{ij}}\beta_{ij}(r_{ij}-R_{ij}^{(e)})} \quad (2.5)$$

Les fonctions répulsives,  $V_r$ , et attractives,  $V_a$ , dépendent de la distance inter-atomique,  $r_{ij}$ , ainsi



que de quatre paramètres,  $D_{ij}^e$ , l'énergie de dissociation de la liaison  $i$ - $j$ ,  $R_{ij}^{(e)}$ , la distance d'équilibre de cette liaison,  $\beta_{ij}$ , la courbure et d'un terme  $S_{ij}$ .

Si  $\overline{B_{ij}} = 1$ ,  $S_{ij} = 2$  et les fonctions  $f = 1$ , l'équation (2.3) est alors l'équation d'un potentiel de Morse.

La distance d'interaction entre les atomes du système est limitée par une fonction de coupure  $f$ . Elle dépend de deux paramètres que l'on nommera, rayon de coupure,  $r_{ij}^{(1)}$  et  $r_{ij}^{(2)}$  et de la distance interatomique  $r_{ij}$ . La valeur des rayons de coupure dépend de la nature des atomes  $i$  et  $j$ . Cette fonction de coupure détermine trois zones :

$$f(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & \text{si } r_{ij} < r_{ij}^{(1)} \\ \frac{1}{2} \left[ 1 + \cos \left( \frac{\pi(r_{ij} - r_{ij}^{(1)})}{(r_{ij}^{(2)} - r_{ij}^{(1)})} \right) \right] & \text{si } r_{ij}^{(1)} < r_{ij} < r_{ij}^{(2)} \\ 0 & \text{si } r_{ij} > r_{ij}^{(2)} \end{cases} \quad (2.6)$$

Cette fonction de coupure est présente dans  $V_r$  (2.4) et  $V_a$  (2.5). L'équation (2.6) détermine ainsi quels sont les atomes qui forment des liaisons et quels sont les atomes qui n'interagissent pas.

La fonction de coupure  $f$  intervient aussi dans le terme  $\overline{B_{ij}}$ . Elle permet de déterminer quels sont les atomes  $k$  dans l'environnement de la liaison  $ij$  qui perturbent cette liaison par leur proximité avec  $i$  ou  $j$ .

Le terme  $\overline{B_{ij}}$  tel que décrit par D.W.Brenner est plus complexe que celui initialement prévu par J.Tersoff.

$$\overline{B_{ij}} = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} + \frac{F_{ij}(x_i, x_j)}{2} \quad (2.7)$$

$\overline{B_{ij}}$  représente l'influence de l'environnement des deux atomes  $i$  et  $j$  sur le potentiel attractif de la liaison  $i$ - $j$ .  $B_{ij}$  représente l'influence de l'environnement de l'atome  $i$  exclusivement dans le contexte de la liaison  $i$ - $j$ , soit ce qui est dû aux atomes  $k$ , différents de  $j$ , l'entourant. De la même façon,  $B_{ji}$  représente l'influence de l'environnement de l'atome  $j$ .  $F_{ij}(x_i, x_j)$  est une fonction correctrice.

$B_{ij}$  comprend plusieurs fonctions  $G_i(\theta_{kij})$  dépendant de l'angle formé par les liaisons  $i$ - $j$  et  $i$ - $k$ , une fonction exponentielle des distances inter-atomiques  $r_{ij}$  et  $r_{ik}$  où  $\alpha_{kij}$  est un paramètre dépendant de la nature des atomes  $i$ ,  $j$  et  $k$ .  $H_{ij}$  est un terme correcteur comme  $F_{ij}$ .

Les paramètres intervenant pour ces différentes fonctions sont ajustés à partir de résultats expérimentaux.

$$B_{ij} = \left( 1 + \sum_{k(\neq i,j)} G_i(\theta_{kij}) f(r_{ik}) \cdot e^{\alpha_{kij} [(r_{ij} - R_{ij}^{(e)}) - (r_{ik} - R_{ik}^{(e)})]} + H_{ij}(x_H, x_C) \right)^{-\delta} \quad (2.8)$$

Les termes  $H_{ij}(x_H, x_C)$  et  $F_{ij}(x_i, x_j)$  sont des fonctions correctives empiriques créés par Brenner pour améliorer l'accord entre le potentiel et des résultats expérimentaux, après avoir mis au point les règles concernant l'emploi des termes  $B_{ij}$ .

Le terme  $H_{ij}$  modifie l'influence, due aux atomes  $k$  environnant l'atome  $i$ , sur le potentiel de la liaison entre  $i$  et  $j$ .  $H_{ij}$  est non nul seulement si  $i$  est un atome de Carbone, que  $j$  soit un Carbone ou un Hydrogène dans une liaison  $C-C$  ou  $C-H$ . Il dépend de deux variables,  $x_H$  et  $x_C$ , obtenues par sommation des fonctions de coupure  $f(r_{ik})$  où les  $k$  sont respectivement pour  $x_C$  et  $x_H$ , les atomes de carbones et d'hydrogènes entourant  $i$ . Brenner a fourni les valeurs de  $H_i$  lorsque les  $x_C$  et  $x_H$  sont entiers. Pour les valeurs non-entières, nous effectuons une interpolation par des splines du second ordre.

$H_{CC}(0, 2)$	0
$H_{CC}(1, 2)$	0.0149
$H_{CH}(0, 3)$	-0.4460

TAB. 2.1 – Tableau des valeurs de  $H_{ij}$  (Brenner)

Les valeurs des dérivées de  $H_{ij}$  sont nulles.

$F_{ij}$  corrige directement le potentiel au niveau du terme  $\overline{B_{ij}}$ . Il n'intervient que pour les liaison carbone-carbone  $i-j$  et dépend de deux variables  $x_i$  et  $x_j$ .

Ces variables  $x_i$  et  $x_j$  sont obtenues en sommant les valeurs de  $f(r_{ik})$  associées aux atomes  $k$ , quelle que soit leur nature chimique, entourant respectivement  $i$  et  $j$ . Les valeurs de cette fonction  $F_{ij}$ , sont fournies par D.W.Brenner pour des valeurs entières de  $x_i$  et  $x_j$  et interpolées par des splines du second ordre pour les valeurs non-entières. Les splines utilisent les dérivées des fonctions  $F_{ij}$  par rapport aux variables  $x_i$  ou  $x_j$ .

Ainsi dans le graphite, chaque carbone  $i$  est entouré de trois autres atomes à des distances proches telles que  $f(r_{ik}) = 1$ , les liaisons  $C-C$  du graphite emploient donc le paramètre  $F(2,2)$ . Les variables  $x_i$  et  $x_j$  ont la valeur 2, due aux deux atomes  $k$  entourant chaque carbone de la liaison  $i-j$  et ne faisant pas partie de cette dernière. Dans le cas où il y aurait un hydrogène à proximité d'un des carbones d'une liaison  $C-C$ , il faudrait employer le terme  $F_{ij}(2+ f(r_{CH}), 2)$ , où  $r_{CH}$  représente la distance entre l'atome de carbone,  $i$ , de la liaison  $C-C$  et l'hydrogène,  $k$ , à proximité de  $i$ .

Les valeurs qui interviennent dans le système graphène-H sont résumées dans le tableau 2.2.

$F(2, 2)$	0
$F(3, 2) = F(2, 3)$	-0.0363
$F(3, 3)$	0
$\partial F(2, 2)/\partial x_i = \partial F(2, 2)/\partial x_j$	0
$\partial F(2, 3)/\partial x_i = \partial F(3, 2)/\partial x_i$	0.04515
$\partial F(2, 3)/\partial x_j = \partial F(3, 2)/\partial x_j$	0.04515
$\partial F(3, 3)/\partial x_i = \partial F(3, 3)/\partial x_j$	0

TAB. 2.2 – tableau des valeurs de F (Brenner)

La fonction angulaire  $G_i(\theta_{kij})$  est définie par :

$$G_i(\theta_{kij}) = a_0 \{ 1 + c_0^2/d_0^2 - c_0^2 / [d_0^2 + (1 + \cos \theta_{kij})^2] \} \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} a_0 &= 2.0813 \cdot 10^{-4} \\ c_0^2 &= 330^2 \\ d_0^2 &= 3.5^2 \end{aligned}$$

Le potentiel de Brenner permet d'obtenir les distances d'équilibre des liaisons C-C simple, double et triple, ainsi que relativement bien les constantes de forces associées à celles-ci. Il permet aussi d'obtenir l'énergie d'atomisation de petits hydrocarbures [1]. Il a été employé dans sa forme originale ou dans une seconde forme, REBO [11], afin d'étudier :

- L'approche de différents atomes sur des fullerènes,  $C_{60}$  [12]
- L'évolution de nanotubes de carbones [13]
- Le dépôt d'agrégat d'éthylène sur du diamant [14]

Pour décrire le système graphène-H-H, l'emploi du potentiel de Brenner s'avérait donc un choix judicieux. Cependant malgré ces nombreux emplois pour décrire des systèmes carbonés, le potentiel de Brenner est limité pour l'étude qui nous intéresse comme nous allons le voir par la suite. Cette limite provient en partie du fait qu'il est employé pour étudier des systèmes proches de l'équilibre, donc des liaisons quasi-stables qui ne se rompent pas. Nous avons donc dû modifier certains paramètres dans le potentiel mais aussi certaines fonctions dans le terme  $\overline{B_{ij}}$ .

## 2.2 Un nouveau potentiel pour le système graphène-H-H

### 2.2.1 Chimisorption d'un hydrogène sur une surface de graphite : graphène-H

#### 2.2.1.1 Les données ab-initio

Pour avoir un potentiel qui représente correctement le système, il est nécessaire d'avoir une connaissance préalable des caractéristiques de notre système. Dans notre cas, nous avons décidé de comparer nos résultats avec des résultats issus de calculs de DFT, théorie de la fonctionnelle de densité. De plus, nous verrons par la suite qu'il sera nécessaire de modifier des paramètres de notre potentiel et pour cela, nous avons décidé de fitter nos valeurs sur les résultats de DFT.

Les calculs de DFT ont été réalisés au sein du laboratoire à l'aide du code ADF (Amsterdam Density functional). Ils ont été effectués à l'aide de la fonctionnelle PW91 et en employant des bases de fonctions de Slater double et triple Dzeta, DZT et TZT. Ce sont des calculs de molécules, "cluster", dans lesquels la surface est représentée par un PAH, le coronène  $C_{24}H_{12}$ . Des calculs effectués sur un PAH plus gros ont montré que la taille du coronène est suffisante. Il est connu que ces calculs permettent d'obtenir de bons résultats pour représenter le système graphène-H-H.

On peut cependant préciser que les calculs de type "cluster" fournissent des puits d'adsorption moins profonds que les calculs de type "périodique" [15–17].

#### 2.2.1.2 Graphène-H : des caractéristiques particulières

Pour étudier correctement la dynamique de la recombinaison de l'hydrogène sur le graphite avec un mécanisme de type Eley-Rideal, il est nécessaire de bien reproduire la chimisorption d'un Hydrogène sur la surface. C'est extrêmement important car au début de la dynamique, un seul hydrogène sera présent sur la surface, de plus, s'il n'y a pas recombinaison, à la fin de la dynamique, nous serons dans le même cas.

Jeloaica et al. ont effectué des calculs de DFT afin de simuler l'interaction entre un atome d'hydrogène et un coronène  $C_{24}H_{12}$  [18, 19]. Celui-ci a été choisi dans le but de représenter une surface de graphite (0001) et la distance inter-atomique C-C avait donc pour valeur 1.415 Å comme dans le graphite. Les calculs ont été fait successivement à l'aide des bases DZT et TZT. En premier, ces auteurs ont effectué des calculs dans lesquels la surface du coronène était figée (figure 2.1). Cependant dans ce cas, il y a absence de puits de chimisorption. En second, ils ont autorisé un carbone de la couronne centrale du coronène à pouvoir relaxer suivant l'axe normal à la surface. Lors de l'approche d'un atome H à l'aplomb de ce carbone, ils ont alors mis en évidence une restructuration de la surface comme on peut le voir sur la figure (2.3). Alors que le carbone était initialement dans le plan, en configuration  $sp^2$ , celui-ci sort hors du plan vers l'atome d'hydrogène. Il y a alors apparition d'un puits de chimisorption lorsque le carbone prend la configuration  $sp^3$ . Ce puits de chimisorption n'apparaît qu'à l'aplomb d'un atome de carbone, site A. Si l'hydrogène est à l'aplomb d'un site B, le potentiel est un

peu moins répulsif, cependant il n'y a pas de puits de chimisorption. Dans le cas du site C, l'influence de la relaxation est négligeable.

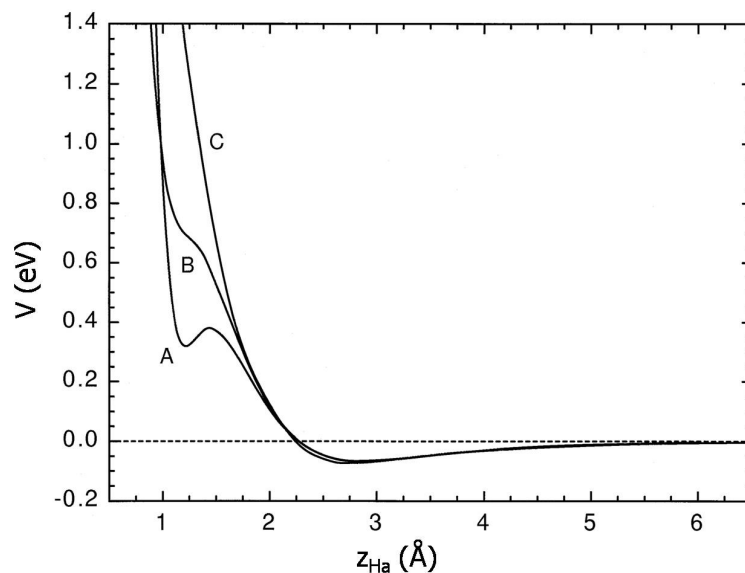


FIG. 2.1 – Evolution du potentiel lors de l'approche d'un hydrogène à l'aplomb des sites A, B et C lorsque la surface reste plane

*Ces courbes sont issues de calculs de DFT effectués par Jelojica et al. [18]. Les sites A, B et C sont décrits sur la figure (2.2)*

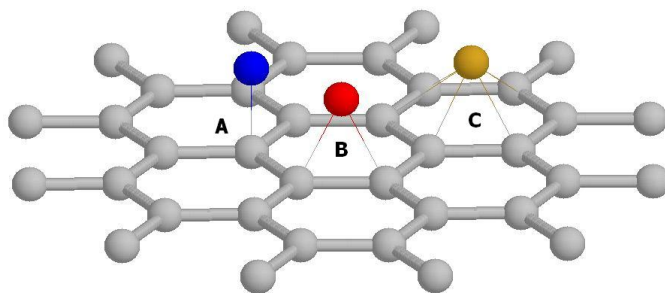


FIG. 2.2 – Trois sites de chimisorption potentiels

*De gauche à droite, on peut voir sur cette image les sites A, à l'aplomb d'un carbone, B, au dessus du centre d'une liaison C-C et C, au dessus d'un cycle.*

Les caractéristiques de cette chimisorption sont les suivantes :

$$z_C = 0.35 \text{ \AA}$$

$$z_H = 1.5 \text{ \AA}$$

$$V_{\text{chimisorption}} = -0.44 \text{ eV}$$

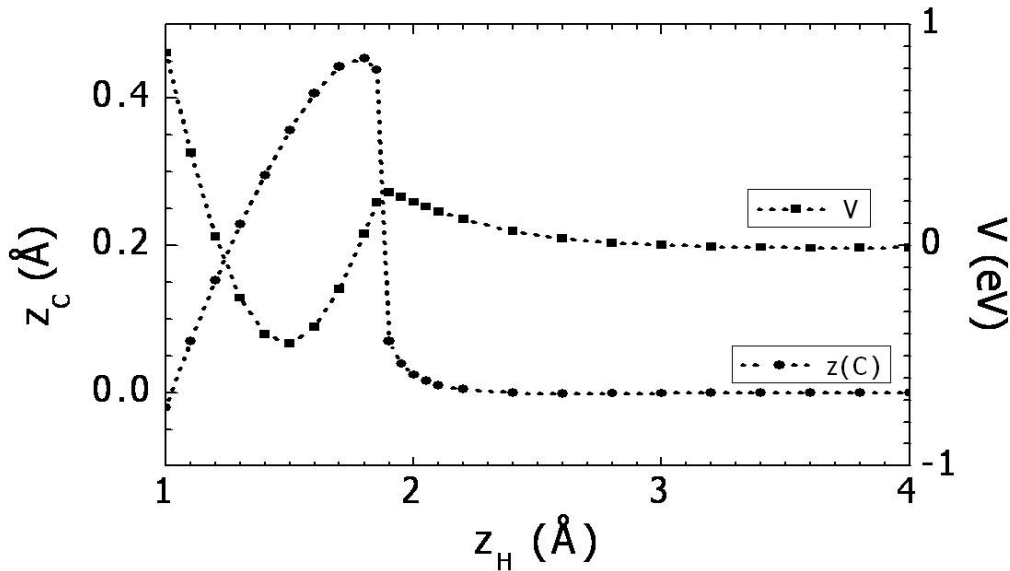


FIG. 2.3 – Chimisorption d'un H sur le coronène  $C_{24}H_{12}$  simulant le graphite

Résultats de calculs DFT obtenus par Jeloica et al. [18] montrant le carbone, sur lequel se chimisorbe l'hydrogène, sortir hors du plan du coronène. On peut aussi voir la barrière à la chimisorption.

On peut lire sur l'échelle de gauche l'ordonnée du carbone (rond) et sur l'échelle de droite le potentiel du système (carré).

Dans cette étude, ils ont aussi mis en évidence une barrière à la chimisorption qui a les caractéristiques suivantes :

$$z_H = 1.8 \text{ \AA}$$

$$V_{\text{barriere}} = 0.25 \text{ eV}$$

Ces résultats ont été confirmés par les calculs de DFT effectués par Sha et Jackson sur le graphite [16]. Ils ont obtenu un puits de chimisorption un peu plus profond  $V_{\text{chimisorption}} = -0.67 \text{ eV}$ . Les positions de l'atome de carbone et de l'atome d'hydrogène sont presque identiques à celles trouvées par Jeloica et al. :

$$z_C = 0.36 \text{ \AA}$$

$$z_H = 1.49 \text{ \AA}$$

$$V_{\text{chimisorption}} = -0.67 \text{ eV}$$

Ils ont aussi obtenu la barrière à la chimisorption. Elle est du même ordre de grandeur,  $V_{\text{barriere}} = 0.2 \text{ eV}$  que celle trouvée par Jeloica et al. cependant elle est un peu décalée vers les valeurs de  $z_H$  plus élevés :

$$z_H = 2.2 \text{ \AA}$$

$$V_{\text{barriere}} = 0.2 \text{ eV}$$

La valeur de la barrière,  $0.2 \text{ eV}$ , a été confirmée par une étude expérimentale sur la chimisorption de H et D sur le graphite [20].

Comme on peut le voir figure (2.1), en absence de restructuration de la surface, le potentiel entre un atome d'hydrogène et le graphène ne présente pas de puits attractif sous la limite asymptotique. De plus la forme de ce potentiel pour une approche perpendiculaire dépend du site. Ces sites sont illustrés sur la figure (2.2). Pour une approche en site A, il présente un puits le long du site répulsif, en site B un épaulement, en site C il est complètement répulsif. La restructuration de la surface ne permet chimisorption qu'au niveau du site A.

Pour traiter correctement l'approche d'un hydrogène en tout point de la surface, le potentiel que nous allons utiliser dans la dynamique devra rendre compte de l'allure du potentiel graphène-hydrogène suivant le site telle que décrite par Jeloica et Sidis [18].

### 2.2.1.3 Les limites du potentiel de Brenner

Si on cherche à reproduire la chimisorption de l'hydrogène sur le graphite avec le potentiel de Brenner, nous obtenons bien les caractéristiques principales décrites au 2.3. Lors de l'approche verticale d'un H à l'aplomb d'un site A, il y a bien restructuration de la surface afin de permettre la chimisorption. Cette chimisorption s'effectue pour des valeurs de  $z_C$  et  $z_H$  et une profondeur du puits de chimisorption proches de celles trouvées par Jeloica et al. :

$$z_C = 0.45 \text{ \AA} \quad z_H = 1.62 \text{ \AA} \quad V_{\text{chimisorption}} = -0.33 \text{ eV}$$

Dans ce contexte un meilleur accord est possible pour la distance C-C à l'équilibre pour le graphite (1.415 Å). En modifiant légèrement la valeur de  $R_{CC}^{(e)}$  et en conséquence celles de  $R_{CH}^{(e)}$  et  $\beta_{CH}$  pour conserver le bon accord de la position et la valeur du puits de chimisorption :

$$R_{CC}^e = 1.355 \text{ \AA} \quad R_{CH}^e = 1.08 \text{ \AA} \quad \beta_{CH} = 1.6 \text{ \AA}^{-1}$$

Si on s'intéresse cependant à la barrière à la chimisorption, on remarque que celle-ci est beaucoup trop grande, presque le triple que celle obtenue par Jeloica et al. :

$$V_{\text{barriere}} = 0.7 \text{ eV}$$

Ce désaccord quant à la barrière est un problème majeur. Il est lié au fait que la distance  $r_{CH}^{(2)}$  est petite. Un puits de chimisorption a pu être obtenu dans la zone de petite distance  $r_{CH} < 1.3 \text{ \AA}$ . Dès la distance  $r_{CH}^{(2)} = 1.8 \text{ \AA}$ , le potentiel  $V_{CH}$  est nul. En conséquence l'utilisation de la fonction de spline dans la zone intermédiaire,  $1.3 \text{ \AA} < r_{CH} < 1.8 \text{ \AA}$ , provoque une oscillation rapide responsable de cette bosse.

De la même façon, les courbes répulsives d'approche d'un H en site B ou C ne peuvent être reproduites correctement avec un rayon de coupure  $r_{CH}^{(2)} = 1.8 \text{ \AA}$ , pour la fonction  $f_{(r_{CH})}$ . Il est indispensable pour reproduire ces courbes qu'un atome H puisse "voir" plusieurs atomes C et donc augmenter la valeur du rayon de coupure  $r_{CH}^{(2)}$ .

Il en découle "un nombre de coordination local" d'un atome d'hydrogène supérieure à 1 et au minimum de 2 pour le site B et de 6 pour le site C. Cela change donc l'esprit du potentiel de Brenner. Alors qu'il décrivait le potentiel du système comme une somme d'énergies de liaison, il va à la suite de nos modifications décrire le potentiel comme la somme d'énergie de paires. Ces paires sont déterminées par la fonction de coupure  $f$  qui limite ainsi des sphères d'interaction entre les différents atomes.

Il a aussi fallu modifier d'autres paramètres prévus par Brenner. En premier,  $\alpha_{CCH}$ ,  $\alpha_{HCC}$  et  $\alpha_{CHC}$  qui apparaissent dans la formule du  $B_{ij}$  (2.8) sont directement liés à la valeur de  $r_{CH}^{(2)}$ . Suite à la modification de ce dernier, ils ne pouvaient donc plus conserver la même valeur. Comme indiqué ci-dessus, "le nombre de coordination" pour un atome d'hydrogène devient supérieur à 1. Cela joue directement sur le paramètre de correction  $F$  présent dans la formule de  $\overline{B}_{ij}$  (2.7).

$F(2, 2)$	0
$F(3, 2) = F(2, 3) = F(3, 3)$	-0.03
$\partial F(2, 2)/\partial x_i = \partial F(2, 3)/\partial x_i$	0
$\partial F(2, 2)/\partial x_j = \partial F(2, 3)/\partial x_j$	0
$\partial F(3, 2)/\partial x_i = \partial F(3, 3)/\partial x_i$	-0.075
$\partial F(3, 2)/\partial x_j = \partial F(3, 3)/\partial x_j$	-0.075

TAB. 2.3 – Tableau des valeurs de F (Nouveau Potentiel)

L'ensemble de ces observations nous a permis d'exprimer un critère pour le jeu de paramètres  $r_{CH}^{(2)}$ ,  $\alpha_{CCH} = \alpha_{HCC}$  et  $\alpha_{CHC}$ ,  $G_i(\theta_{kij})$   $i$  étant un hydrogène,  $k$  et  $j$  des carbones,  $F_{(ij)}(x_i, x_j)$  pour les couples  $(x_i=2, x_j=3$  ou  $x_i=3, x_j=2)$  et  $(x_i=3, x_j=3)$  et les dérivées de  $F_{(ij)}$  en ces points. On cherchera une valeur pour  $G$  indépendante de l'angle  $\theta$ .

Ce critère est la somme des écarts en valeur absolue aux valeurs de référence DFT pour :

- la hauteur du puits de chimisorption, sa position en  $Z_C$ ,  $Z_H$
- l'énergie à grande distance  $z_H = 2$  Å pour un bon comportement asymptotique des 4 courbes : site A ( $z_C = 0$  Å,  $z_C = 0.35$  Å), sites B et C
- l'énergie en d'autres points  $z_H(0.9$  Å,  $1.1$  Å,  $1.3$  Å et  $1.5$  Å) situés sur les 3 courbes (sites A, B et C), quand la surface est rigide, de façon à reproduire au maximum leur comportement et de plus en plus répulsif quand on passe du site A vers le site B puis C.

Pour obtenir le nouveau jeu de paramètre il a donc fallu minimiser le critère.

Nous avons alors remplacé la valeur initiale de  $r_{CH}^{(2)}$  par la nouvelle valeur obtenue ce qui nous permet de représenter correctement à la fois la barrière à la chimisorption ainsi que les courbes répulsives d'approches aux sites A, B et C. Celle-ci vaut à présent :

$$r_{CH}^{(2)} = 2.5 \text{ \AA}$$



Leurs autres valeurs obtenues sont fournies dans la table (2.7). Les valeurs de  $F$  modifiées sont disponibles dans la table 2.3.

Avec les nouveaux paramètres, on peut maintenant reproduire la chimisorption d'un hydrogène sur un site A d'une surface de graphite. Si on compare les résultats obtenus avec notre nouveau potentiel et ceux de calculs DFT (figure 2.4), on se rend compte que notre potentiel reproduit convenablement la chimisorption de l'hydrogène sur le graphène dans la zone où ont été fournis des calculs ab-initio.

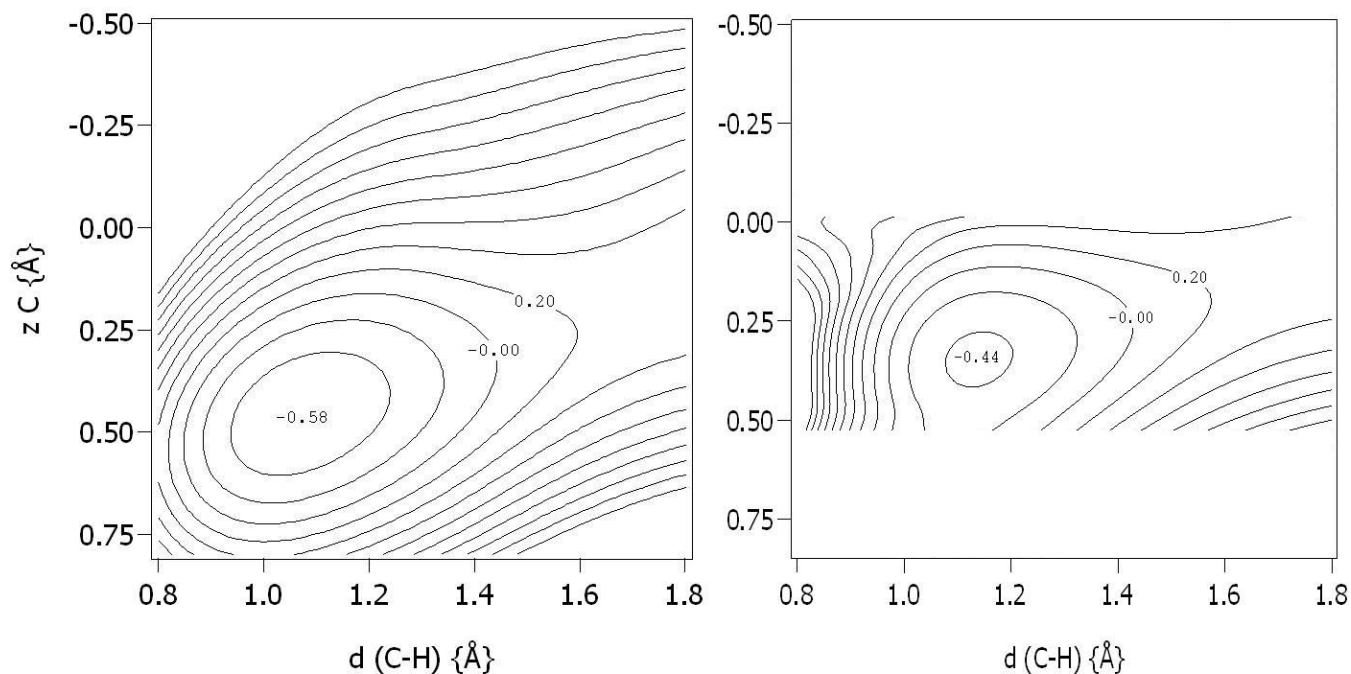


FIG. 2.4 – comparaison de la chimisorption de H sur graphite entre notre potentiel et des calculs de DFT

*Ces coupes représentent des coupes dans la surface de potentiel du système graphite-H-H en fonction de  $z_C$ , ordonnée du carbone sur lequel est chimisorbé l'hydrogène, et de  $d(C-H)$ , la distance carbone-Hydrogène. A gauche, le potentiel, à droite des résultats de DFT. Les lignes de niveaux sont représentées pour un pas 0.2eV. On peut dans les deux cas voir la présence du puits de chimisorption ainsi que sur la droite, vers  $d(C-H)=1.7$  Å, la présence de la barrière à la réaction d'un peu plus de 0.2eV.*

Les caractéristiques de la chimisorption sont :

DFT	nouveau potentiel
$z_C = 0.36 \text{ \AA}$	$z_C = 0.46 \text{ \AA}$
$z_H = 1.5 \text{ \AA}$	$z_H = 1.53 \text{ \AA}$
$V_{chimisorption} = -0.44 \text{ eV}$	$V_{chimisorption} = -0.58 \text{ eV}$
barrière à la chimisorption	
$z_C = 0.13 \text{ \AA}$	$z_C = 0.19 \text{ \AA}$
$z_H = 1.86 \text{ \AA}$	$z_H = 1.9 \text{ \AA}$
$V_{chimisorption} = 0.26 \text{ eV}$	$V_{chimisorption} = 0.25 \text{ eV}$

TAB. 2.4 – Comparaison des caractéristiques de la chimisorption entre la DFT et le potentiel

Comme indiqué ci-dessus (figure 2.4 et table 2.4), nous obtenons un puits de chimisorption plus profond de 0.14eV par rapport au calcul DFT de Sidis [19]. On peut cependant considérer cette valeur comme correcte car parmi les valeurs disponibles la profondeur des puits varie de -0.4 eV à -0.7eV [21] dans des calculs DFT périodiques.

On compare à présent les résultats obtenus, avec le potentiel et à partir de calculs de DFT, pour l'approche d'un H verticalement au dessus d'un site A, B ou C lorsque la surface est plane et non autorisée à relaxer, ainsi que pour un site A lorsque le carbone est maintenu figé dans sa position  $sp^3$ . Si on compare les courbes de la figure (2.5), on remarque que le comportement du potentiel en fonction de  $z_H$  est en accord avec celui obtenu par les calculs DFT pour les trois sites : léger puits en site A, épaulement pour le site B et complète répulsivité pour le site C. Néanmoins à grande distance, le potentiel au site C est moins répulsifs qu'aux sites A et B contrairement aux données ab-initio. Cependant, comme on peut le voir, le site A, lorsque le carbone est hors du plan, est extrêmement attractif (puits de chimisorption), les hydrogènes seront donc canalisés vers le site A ce qui provoquera une déformation de la surface. Les écarts entre notre potentiel et les calculs de DFT, quand la surface est plane, joueront donc peu sur la dynamique. Durant la dynamique on ne devrait donc pas explorer cette partie de la surface de potentiel.

Suite à nos modifications, notre potentiel représente bien comme il a été montré plus haut l'interaction entre le graphène et un atome d'hydrogène. On va donc s'intéresser à présent à l'interaction avec deux atomes d'hydrogènes en même temps.

## 2.2.2 Un nouveau potentiel pour le système graphène-H-H

### 2.2.2.1 De nombreuses modifications

L'ajout d'un second hydrogène au système graphène-H décrit par notre potentiel impose de nombreuses modifications. En effet, le rayon de coupure  $r_{HH}^{(2)}$  dans le potentiel de Brenner a pour valeur

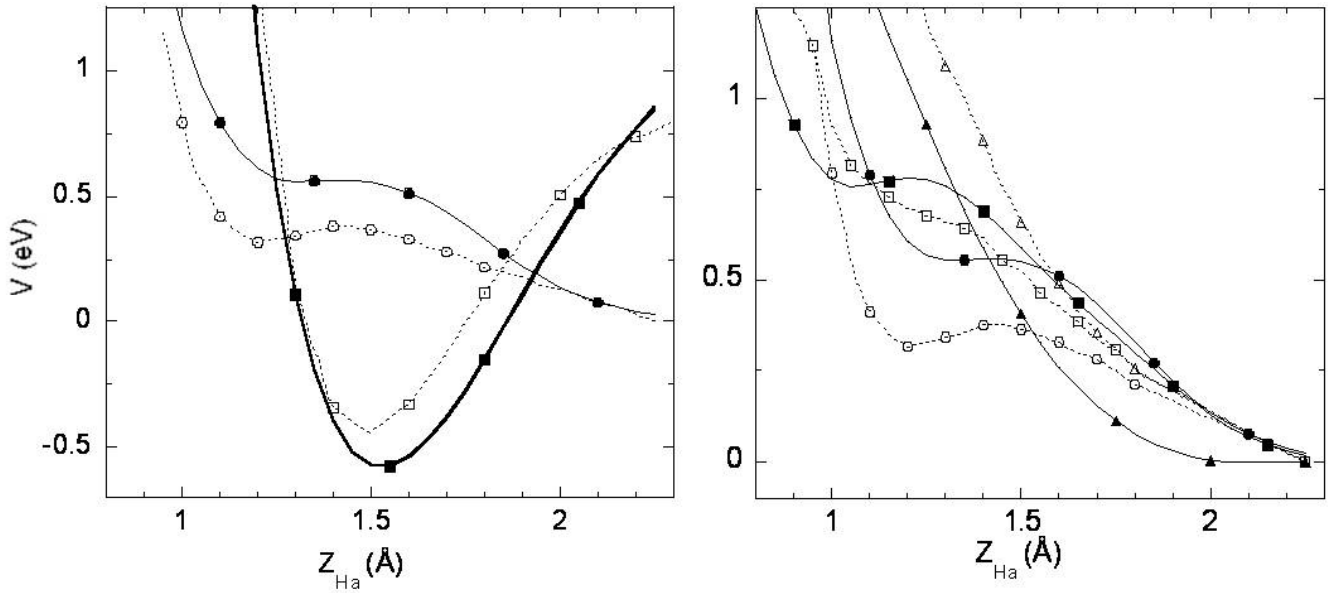


FIG. 2.5 – comparaison du potentiel pour les sites A, B et C

*Les traits et symboles pleins correspondent aux résultats du potentiel, les tirets et symboles creux sont des résultats de DFT.*

*La figure de gauche correspond à l'approche d'un H sur un site A lorsque la surface est plane (rond) ou avec le carbone à hauteur de chimisorption (carré). La figure de droite correspond à l'approche sur une surface plane à l'aplomb des sites A(rond), B(carré) et C(triangle).*

1.7 Å, ce qui convient pour l'étude spectroscopique de molécules, mais ne peut en aucun cas être satisfaisant dans l'étude de dynamique que nous voulons mener. Comme il a été indiqué, les précédentes études sur la recombinaison de l'hydrogène ont montré que la formation de  $H_2$  avait lieu dans les niveaux vibrationnels élevés. Pour bien les représenter, nous avons d'abord augmenté le rayon de coupure de la valeur initial jusqu'à  $r_{HH}^{(2)} = 5$  Å, puis nous avons remplacé la formule employée dans le potentiel de Brenner pour la liaison  $H-H$  par une autre formule de "Morse modifiée" qui permet ainsi une meilleure description des niveaux vibrationnels élevés. Elle dépend des paramètres décrits ci-dessous, le terme  $\beta$  habituel d'une fonction de Morse dépendant de la distance  $r$  :

$$V_{r_{HH}} = f'_{(HH)} \left( \frac{D_{HH}^e}{S_{HH} - 1} \exp^{-\beta_{HH} \sqrt{2S_{HH}} \cdot (xr_{(HH)})} \right) \quad (2.10)$$

$$V_{a_{HH}} = f'_{(HH)} \left( \frac{D_{HH}^e S_{HH}}{S_{HH} - 1} \exp^{-\beta_{HH} \sqrt{\frac{2}{S_{HH}}} \cdot (xr_{(HH)})} \right) \quad (2.11)$$

avec :

$$f'_{(HH)} = \begin{cases} 1 & \text{si } r_{(HH)} < r_{HH}^{(2)} \\ 0 & \text{si } r_{(HH)} > r_{HH}^{(2)} \end{cases} \quad (2.12)$$

$$xr_{(HH)} = \left( r_{(HH)} - R_{HH}^{(e)} \right) \left( 1 + \gamma \left( r_{(HH)} - R_{HH}^{(e)} \right) + \lambda \left( r_{(HH)} - R_{HH}^{(e)} \right)^2 \right) \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} \gamma &= -0.0297832 \text{ \AA}^{-1} \\ \lambda &= 0.0325081 \text{ \AA}^{-2} \end{aligned}$$

Ce changement de distance limite pour l'interaction hydrogène-hydrogène et surtout le fait que la présence d'une liaison  $C-H-H$  dans le système graphène-H-H n'ait pas été prévue dans la formulation du potentiel de Brenner vont nécessiter de nombreux changements dans la formulation de celui-ci tout en gardant l'esprit des formules des différents termes. Par exemple pour les paramètres  $\alpha_{CHH}$ ,  $\alpha_{HHC}$  et  $\alpha_{HCH}$ , il est indiqué dans l'article original que le choix avait été fait en se basant sur les données relatives à la molécule  $H_3$ .

L'allongement des rayons de coupure pour les potentiels  $C-H$  va induire la possibilité pour le 2<sup>ème</sup> atome H, si il est suffisamment proche de la surface d'avoir des interactions avec des atomes de carbone en présence du premier atome d'hydrogène, cependant plus proche de la surface. Nous distinguerons ces liaisons par le terme "secondaire". Ceci est dû à ce qui a été décrit précédemment sur la détermination des paires.

Ces considérations font que la formulation du potentiel a été difficile à mettre en œuvre et que pour atténuer l'effet de ces liaisons dites "secondaires" des modifications ont été faites dans l'expression du terme  $B_{ij}$  pour la liaison HC ainsi que dans le terme  $B_{ij}$  de la liaison HH.

Pour déterminer les différents paramètres, nous avons élaboré un critère, de la même façon que pour le potentiel graphène-hydrogène (2.2.1.3). Nous nous basons sur les potentiels DFT calculés par Jeloica et al. pour une approche perpendiculaire des deux atomes en site A avec ou sans relaxation du carbone sous-jacent.

Des coupes de ce potentiel peuvent être tracées en fonction de la distance  $H_a - H_b$ , le 1<sup>er</sup> atome restant fixe à une distance donnée ( $Z_{H_a}$ ) de la surface, celle ci étant soit rigide ( $Z_C=0\text{\AA}$ ), soit avec un carbone soulevé ( $Z_C=0.35\text{\AA}$ ) en position de chimisorption. Il s'agit de reproduire au plus près ces jeux de courbes  $V(H_a H_b; Z_{H_a}, Z_C)$  caractérisées par un minimum du potentiel, défini en énergie  $V_e$ , et en position  $Z_{H_b e}$ . La position de leur minimum  $H_a H_b e$  est pratiquement indépendante de  $z_{H_A}$ . D'autre part entre l'asymptote et le minimum elles ont un comportement monotone sans présenter de barrière.

Ces courbes correspondent à des coupes dans les surfaces de potentiel, figure 2.8 et 2.9, à  $z_{H_A} = Cste$  et sont présentées sur les figures 2.6 et 2.7.

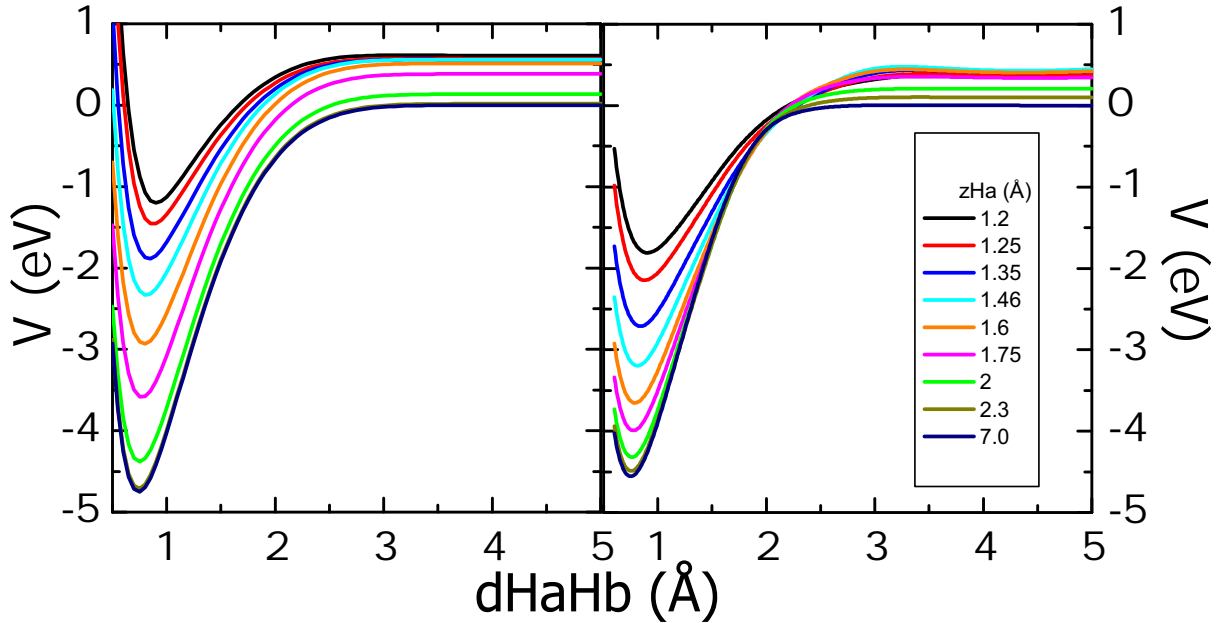


FIG. 2.6 – Courbe de potentiel du système graphène-H-H pour  $z_C = 0 \text{ \AA}$

*La figure de gauche correspond au potentiel et celle de droite aux données de DFT. On peut voir l'énergie potentielle en fonction de la distance  $H_a-H_b$  pour différentes valeurs de  $Z_{H_a}$ .*

La fonction à minimiser est une somme pondérée des écarts des minimas en position et en énergie entre les valeurs calculées à l'aide du potentiel et celles obtenues par DFT et des valeurs des éventuelles barrières obtenues entre ce minimum et l'asymptote sur l'ensemble des courbes  $V(H_a H_b ; z_{H_a}, z_C)$ .

Les meilleurs jeux de résultats seront confrontés d'abord à des résultats de calculs DFT où le 2<sup>ème</sup> atome d'hydrogène qui s'approche du premier en position de chimisorption n'est plus à l'aplomb du premier mais éloigné suivant les directions x et z.

Ces courbes sont présentées sur la figure (2.11).

Les différents paramètres à définir vont apparaître dans les termes d'ordre de liaison  $B_{ij}$  (2.8) :

- les paramètres  $\alpha_{kij}$  dans le facteur exponentiel de  $B_{ij}$  des potentiels  $V(ij)$  pour  $V(CH)$  et  $V(HH)$  définissent comment un atome k dans l'environnement d'un atome i influe sur la liaison ij. Trois paramètres de cette espèce sont à définir,  $\alpha_{HCH}$ ,  $\alpha_{HHC}$  dans  $V(CH)$  et  $\alpha_{CHH}$  dans  $V(H-H)$

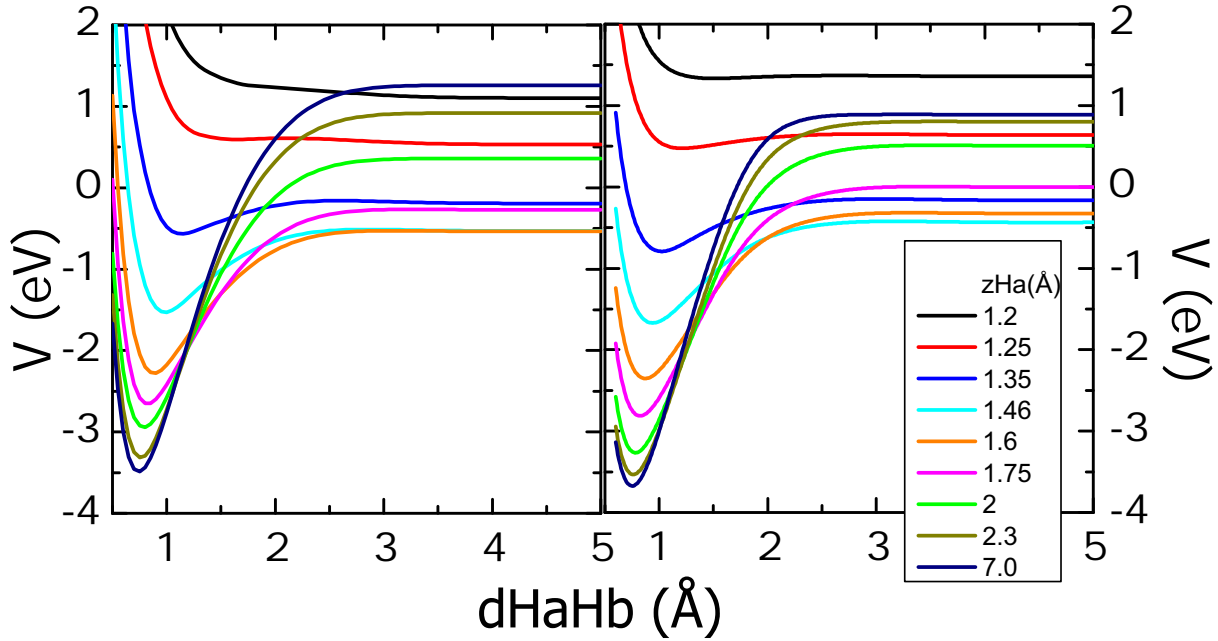


FIG. 2.7 – Courbe de potentiel du système graphène-H-H pour  $z_C$  à hauteur de chimisorption  
 La figure de gauche correspond au potentiel et celle de droite aux données de DFT. On peut voir  
 l'énergie potentielle en fonction de la distance  $H_a-H_b$  pour différentes valeurs de  $Z_{H_a}$ .

– Le terme  $Hi(x_H, x_C)$  qui est inclus aussi dans  $B_{ij}$ , doit pouvoir exprimer la possibilité pour un atome C :

1. d'une liaison C-H d'avoir à proximité un autre hydrogène dans  $H_{CH}(1, 3)$
2. d'une liaison C-C d'avoir deux hydrogènes proches dans  $H_{CC}(2, 2)$

– de même le terme  $F$  qui apparaît directement dans le terme (2.7) pour l'environnement d'un carbone d'une liaison C-C doit exprimer la présence de deux atomes d'hydrogène

Pour  $F_{ij}$ , nous avons choisi de modifier la valeur, obtenue avec l'hydrogène le plus proche de la liaison C-C perturbée, table (2.2), par une fonction dépendante de la perturbation du deuxième hydrogène sur la liaison :

$$F_T = F_1 (1 + af.F_2/0.03) \quad (2.14)$$

où :

- 0.03 est la valeur absolue des valeurs  $F(3,2) = F(2,3) = F(3,3)$
- $F_T$  : valeur de  $F$  totale employée dans le terme  $\overline{B_{ij}}$  d'une liaison C-C

- $F_1$  : valeur de  $F$  prenant en compte l'hydrogène le plus proche de la liaison C-C étudiée
- $F_2$  : valeur de  $F$  prenant en compte l'hydrogène le plus loin de la liaison C-C étudiée

La valeur de  $af$  joue énormément sur le potentiel lorsque les hydrogènes sont proches de la surface et notamment lorsqu'un des hydrogènes se situe hors de l'axe normal passant par le carbone auquel est chimisorbé le premier hydrogène.

Le terme  $B_{HH}$  de (2.8) lorsque  $i$  et  $j$  sont des hydrogènes a été modifié. Le terme exponentiel ne dépendant que de la distance des carbones voisins :

$$B_{HH} = \left( 1 + \sum_{k(\neq i,j) \text{ si } k=C} G_i(\theta_{kij}) f(r_{ik}) . e^{-\alpha_{kij} [r_{ik} - R_{ik}^{(e)}]} \right)^{-\delta} \quad (2.15)$$

Nous avons aussi transformé la formule du terme  $B_{HC}$  (2.8) en la séparant en deux parties. La première partie représentant la perturbation de la liaison par un carbone adjacent reste identique. La deuxième partie, représentant la perturbation de la liaison par un second atome  $H_k$ , a été modifiée en scindant le terme exponentiel en deux.

La partie dépendant de la différence  $r_{ij} - R_{ij}^{(e)}$  (CH) entre la distance  $H_i - C_j$  et la distance d'équilibre  $R_{ij}^{(e)}$  (CH) a été remplacée par une nouvelle fonction  $I(r_{CH})$ . Celle-ci contient un nouveau paramètre,  $\beta$  et est fonction de,  $r_{CHmin}$ , la distance entre l'atome H le plus proche du carbone  $j$  et le carbone le plus proche de cet atome H. La partie dépendant de la distance  $(r_{ik} - R_{ik}^{(e)})$ , paramétré par  $\alpha_{kij}$  reste inchangée.

$$B_{HC} = \left( 1 + \sum_{k(\neq i,j) \text{ si } k=C} G_i(\theta_{kij}) f(r_{ik}) . e^{\alpha_{kij} [(r_{ij} - R_{ij}^{(e)}) - (r_{ik} - R_{ik}^{(e)})]} \right. \\ \left. + \sum_{k(\neq i,j) \text{ si } k=H} G_i(\theta_{kij}) f(r_{ik}) . I(r_{CH}) . e^{\alpha_{kij} [-(r_{ik} - R_{ik}^{(e)})]} \right)^{-\delta} \quad (2.16)$$

La formule  $I(r_{CH})$  est définie ainsi :

$$I(r_{CH}) = e^{\beta \cdot (r_{CH} - r_{CHmin})} \quad (2.17)$$

avec :

- $r_{CH}$  : distance inter-atomique de la liaison C-H étudiée
- $r_{CHmin}$  : distance entre l'hydrogène le plus proche du carbone  $j$  et le carbone le plus proche de cet atome d'hydrogène

Quant aux formules angulaires  $G_i(\theta_{kij})$  (1.11) apparaissant dans l'expression de  $B_{ij}$  (1.10), la formule initiale de la fonction angulaire proposée par D.W. Brenner (1.11) sera conservée lors du calcul des termes  $B_{CC}$  des liaisons C-C, et  $B_{CH}$  des liaisons C-H que le carbone  $i$  soit perturbé par un atome de carbone ou d'hydrogène. Dans le terme  $B_{HC}$  d'une liaison C-H lorsque l'atome  $k$  perturbant l'hydrogène  $i$  est un carbone, la fonction angulaire,  $G_H(\theta_{CHH})$ , a une valeur fixe indépendante de l'angle obtenue au 2.2.1.3.

Pour les deux dernières possibilités,  $G_i(\theta_{HHC})$  lorsque l'hydrogène,  $i$ , d'une liaison H-C est perturbé par un atome d'hydrogène,  $k$  et  $G_i(\theta_{CHH})$  lorsque l'hydrogène,  $i$ , d'une liaison H-H est perturbé par un atome de carbone,  $k$ , nous employons une nouvelle formule dépendante de l'angle  $\theta_{kij}$ . Celle-ci devra permettre de reproduire le potentiel graphène-H-H dans une géométrie quelconque, une fois que nous aurons déterminé les valeurs pour l'approche perpendiculaire à la surface à l'aplomb d'un carbone (angle  $\theta_{kij}$  de 180 degrés si  $i$  est l'atome chimisorbé, 0 degrés si  $i$  est l'atome le plus éloigné de la surface).

Trois paramètres seront à déterminer pour une expression parabolique en  $\cos(\theta_{kij})$ .

$$G_H(\theta_{kij}) = aa \cos^2(\theta_{kij}) + bb \cos(\theta_{kij}) + cc \quad (2.18)$$

Cette fonction angulaire peut être décomposée en plusieurs parties. La première partie autour de 180 degrés est employée lorsque deux hydrogènes et un carbone sont alignés dans une approche colinéaire où  $G_H$  vaut 2.3. Quand  $\theta$  diminue et que l'on s'éloigne de l'approche colinéaire, la fonction croît et vaut 3.3 pour  $\theta=90$  degrés. Cet angle correspond à la situation de la double chimisorption, à savoir quand deux atomes d'hydrogène sont chimisorbés simultanément sur un même cycle aromatique. Les paramètres de cette fonction angulaire ont été choisis afin de représenter le mieux possible les cas de double chimisorption. Ces cas sont décrits page 48.

Enfin, les valeurs de la fonction angulaire pour des angles inférieurs à  $\pi/2$  ne sont pas réellement employées car ces angles ne peuvent avoir lieu que dans le cas de liaisons C-H dites "secondaires", donc leur contribution est fortement atténuée que ce soit par la fonction I ci-dessus (2.17) ou par la fonction de coupure  $f_{ij}$ . Il est important de savoir que ces liaisons "secondaires" peuvent dans certaines configurations avoir des angles compris entre  $\pi$  et  $\pi/2$ , cependant, l'atténuation provoquée par  $I$  et  $f_{ij}$  fait que l'influence des valeurs de  $G_H$  dans ce secteur sera négligeable.

Dix paramètres ont ainsi pu être déterminés,  $\alpha_{HCH}$ ,  $\alpha_{HHC}$  et  $\alpha_{CHH}$ ,  $af$ ,  $\beta$ ,  $aa$ ,  $bb$  et  $cc$ ,  $H_{CC}(2, 2)$  et  $H_{CH}(1, 3)$  :

(Les valeurs des dérivées de  $H_i$  sont nulles.)

Une fois ces modifications effectuées, nous avons donc pu étudier la surface de potentiel du système graphène-H-H. Nous avons comparé notre nouveau potentiel à des calculs de DFT qui ont été effectués au sein de l'équipe.



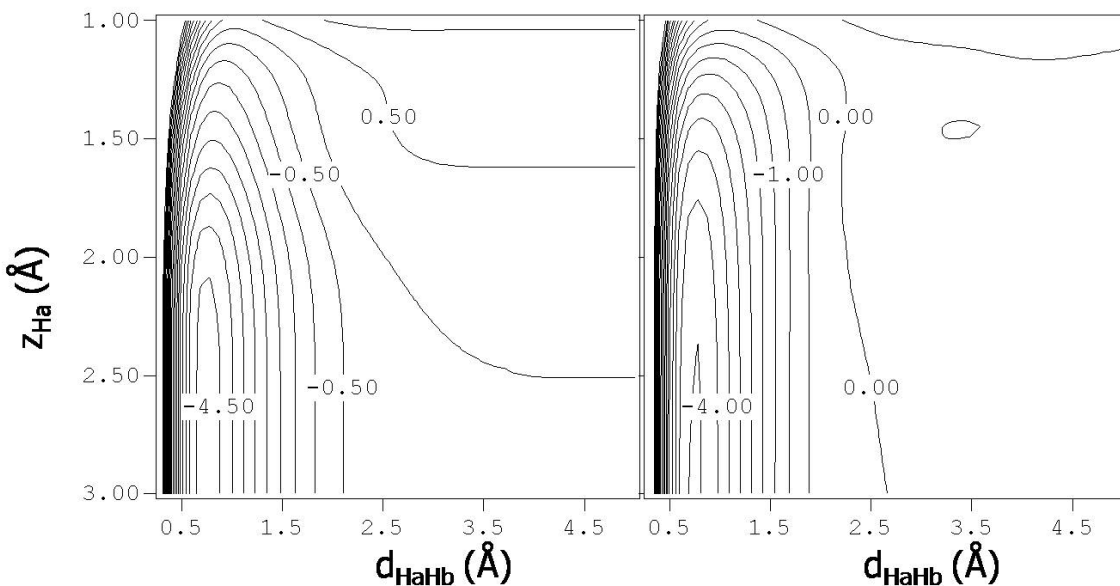


FIG. 2.8 – Comparaison de coupe de potentiel du système graphène-H-H pour  $z_C = 0 \text{ \AA}$   
 La figure de gauche correspond au potentiel et celle de droite aux données de DFT. On peut lire en abscisse la distance  $H_a-H_b$  et en ordonnée  $Z_{H_a}$ .  
 Les lignes de niveau sont espacées de  $0.5\text{eV}$ .

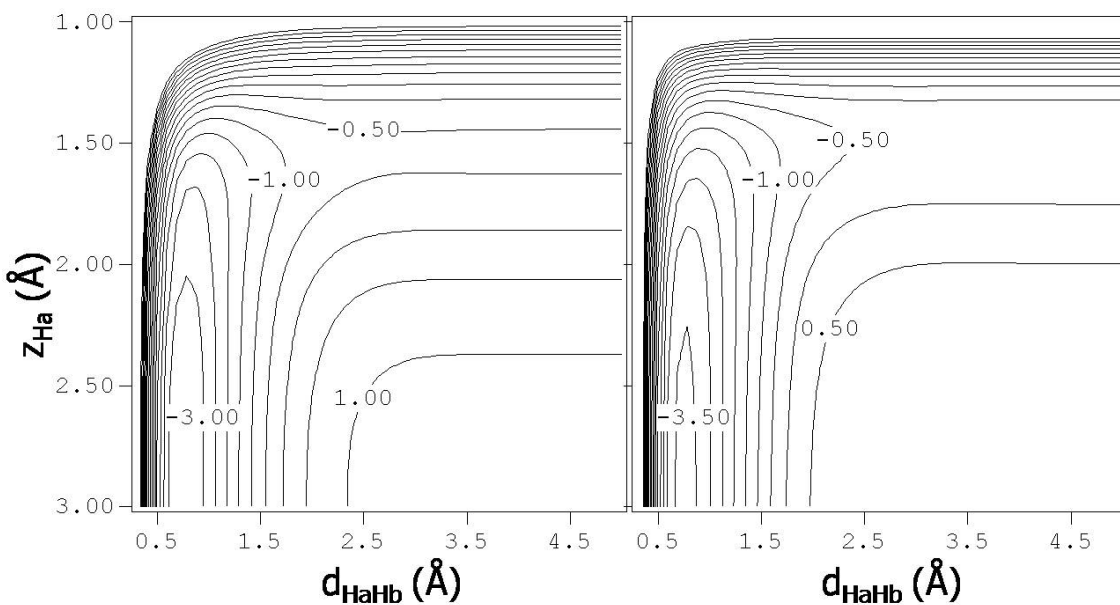


FIG. 2.9 – Comparaison de coupe de potentiel du système graphène-H-H pour  $z_C$  à hauteur de chimisorption

La figure de gauche correspond au potentiel et celle de droite aux données de DFT. On peut lire en abscisse la distance  $H_a-H_b$  et en ordonnée la distance  $C-H_a$ . Les lignes de niveau sont espacées de  $0.5\text{eV}$ .

$\alpha_{HCH} = 1.25 \text{ \AA}^{-1}$	$\alpha_{HHC} = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$	$\alpha_{CHH} = 3.25 \text{ \AA}^{-1}$
aa = -2	bb = -1	cc = 3.3
af = 3.0		$\beta = -9.449 \text{ \AA}^{-1}$
$H_{CC}(2, 2) = 0.3$	$H_{CH}(1, 3) = -0.3$	

TAB. 2.5 – tableau des nouveaux paramètres ajoutées pour le système graphène-H-H (Nouveau Potentiel)

### 2.2.2.2 Comparaison entre le nouveau potentiel et des calculs de DFT

**Etude colinéaire** Les paramètres du potentiel ont été déterminés pour le meilleur accord possible dans ce cadre.

Les cartes de contour du potentiel  $V(Z_{H_a}, H_a - H_b)$  présentées ci-dessous pour une approche colinéaire d'un second hydrogène  $H_b$  sur un premier situé à la distance  $Z_{H_a}$  de la surface à l'aplomb d'un carbone sont tracées pour deux valeurs de la position du carbone sous-jacent.

La première est pour une surface entièrement plane,  $Z_C = 0 \text{ \AA}$  (figure 2.8). Pour la seconde, nous avons fixé le carbone à hauteur de l'équilibre de chimisorption avec un hydrogène (figure 2.9). Les valeurs sont indiquées dans la table 2.4 page 37.

Lors de l'étude de la dynamique de recombinaison en géométrie colinéaire, lorsque le H venant de la phase gaz arrive à l'aplomb de celui initialement chimisorbé, on peut situer sur ces cartes de contour les voies d'entrée et de sortie de la réaction. Sur les cartes effectuées à  $Z_C = 0 \text{ \AA}$ , nous pouvons voir la vallée de sortie pour les petites valeurs de  $H_a - H_b$  et les grandes valeurs de  $Z_{H_a}$ . Sur les cartes où  $Z_C$  est à hauteur de chimisorption, la vallée d'entrée se situe aux grandes valeurs de  $H_a - H_b$  et aux petites de  $Z_{H_a}$ .

On remarque pour la coupe à  $z_C = 0 \text{ \AA}$  (figure 2.8) que l'on a une bonne correspondance entre la coupe obtenue avec notre potentiel et celle obtenue à partir de résultats de DFT. La vallée de sortie est un peu plus profonde avec notre potentiel. Cela vient du fait que le potentiel du dihydrogène obtenu à l'aide de calculs de DFT est moins profond (4.5eV) que celui employé dans le potentiel (4.75eV). Cependant, le comportement général est semblable dans les deux calculs et conviendra bien pour effectuer la dynamique de recombinaison de H.

Pour les cartes de contour effectuées lorsque le carbone est à hauteur de chimisorption (figure 2.9), on remarque de petites différences entre les résultats obtenus à partir du potentiel et ceux obtenus par calculs DFT. La vallée d'entrée est un peu plus profonde avec notre potentiel, reflétant la différence de la valeur du potentiel lors de la chimisorption d'un seul hydrogène sur le graphène.

**Etude hors-axe** L'étude de l'approche hors-axe est effectuée en chimisorbant un premier hydrogène sur le graphène à l'équilibre. On attribue un axe (noté  $0xx'$ ) (figure 2.10) à une des liaisons C-C auquel

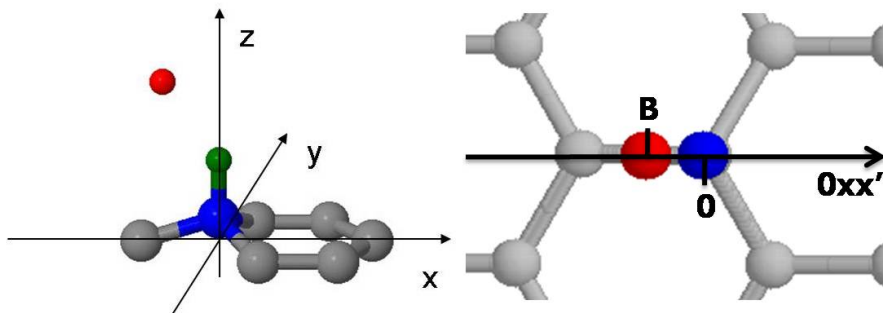


FIG. 2.10 – Schéma représentant l'axe  $Ox'x'$ .

La figure de gauche correspond à une vue de profil centrée sur l'atome de carbone sur lequel est chimisorbé  $H_a$ . Celui-ci sert d'origine lorsqu'il est dans le plan de la surface. On peut voir sur cette figure le repère orthonormé. La figure de droite est une vue de dessus.

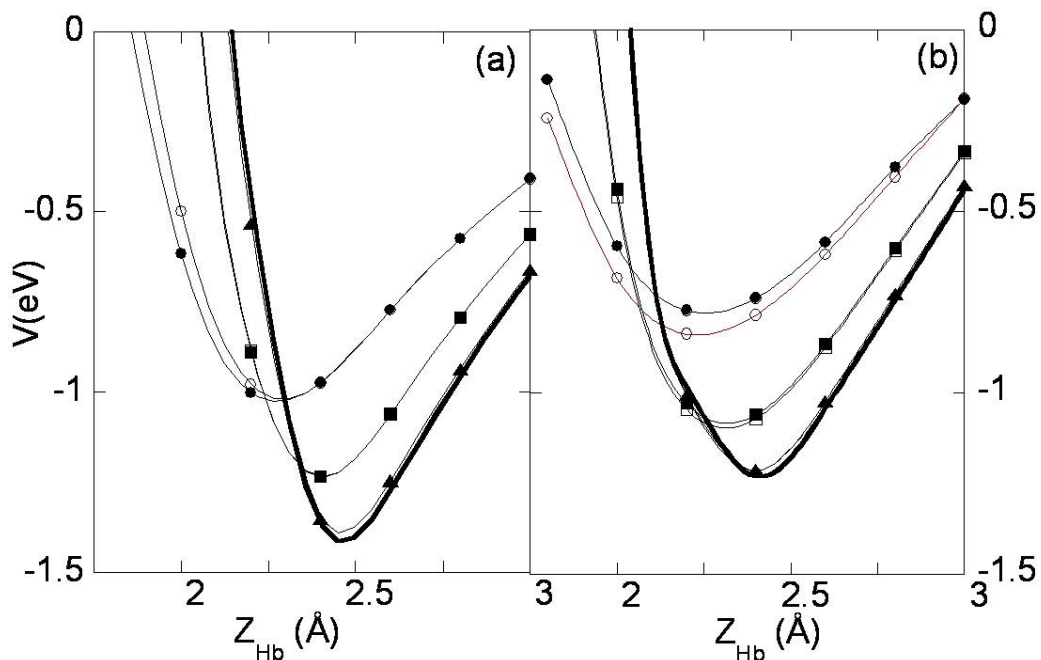


FIG. 2.11 – Comparaison de coupe de la surface d'énergie potentielle pour une approche suivant l'axe  $Ox'x'$  d'un second hydrogène.

Les coupes sur la gauche ont été obtenues à l'aide de notre potentiel. Celles sur la droite sont issues de calculs de DFT effectués au laboratoire. Les sept coupes correspondent à des valeurs différentes de  $dx(H_b)$ .

appartient le carbone sur lequel est chimisorbé l'hydrogène. On fait ensuite varier la distance  $z_{H_b}$  entre la surface et un second hydrogène que l'on a placé à différentes valeurs  $dx$  sur l'axe  $Ox'x'$ . On peut ainsi étudier l'interaction graphène-H..H suivant l'axe  $Ox'x'$ .

Nous avons étudié sept positions initiales de  $dx(H_b)$ . Nous allons d'une position à l'aplomb du site B ( $dx=-0.7075 \text{ \AA}$ ) à son symétrique par rapport au carbone à l'intérieur du cycle aromatique, en passant par la position dite on-top (colinéaire), que nous avons étudiée précédemment.

Si on regarde les courbes obtenues (figure 2.11), on remarque une bonne similitude entre nos résultats et ceux qui ont été obtenus à l'aide de calculs de DFT. On peut voir de faibles écarts au niveau des puits ( $\sim 0.3\text{eV}$ ), écarts qui peuvent être dûs à ceux existant déjà pour la chimisorption d'un seul hydrogène sur le graphène. Ces écarts étant d'environ le double de celui trouvé avec un seul hydrogène. On peut aussi remarquer que pour des distances inter-hydrogène faibles, nos résultats sont un peu plus répulsif que ceux obtenus à partir de calculs DFT. Les différences ne semblent donc pas s'être accrues.

On peut avec cette étude "hors-axe" effectuer une autre coupe dans la surface de potentiel. Alors que la coupe précédente (figure 2.11) dépendait de la distance entre le second hydrogène et le plan,  $z_{H_b}$ , pour différentes valeurs de  $dx(H_b)$ , nous avons, ici, effectué une coupe en fonction de  $dx(H_b)$  et de  $z_{H_b}$ .

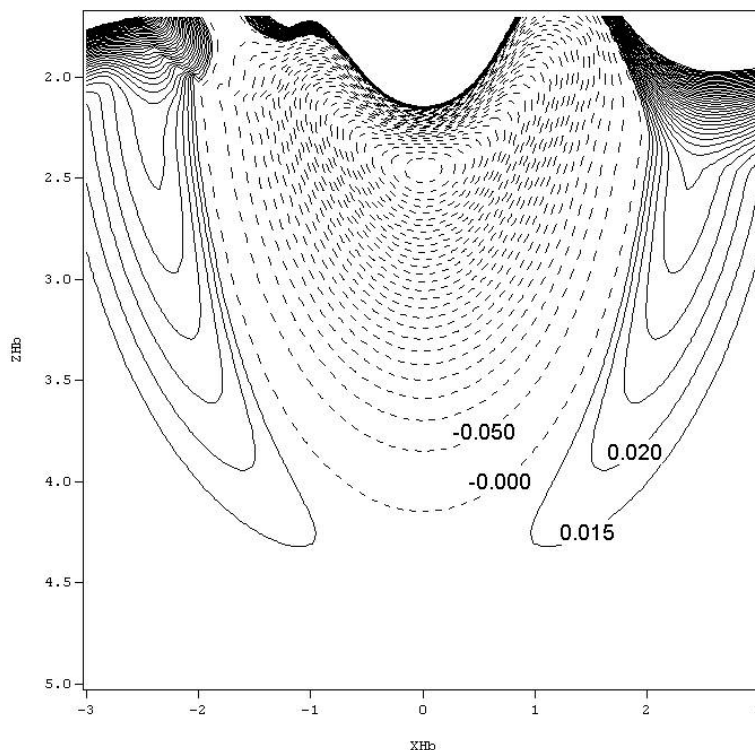


FIG. 2.12 – Entonnoir de réaction.

*La figure représente une coupe de la surface de potentiel quand  $H_a$  et le carbone sous-jacent,  $C_{95}$ , se situe à l'équilibre de chimisorption pour une approche de  $H_b$  dans le plan  $Oxz$ . Les lignes de niveaux sont espacées de  $0.05\text{eV}$  en dessous de 0 (lignes en pointillées) et de  $0.005\text{eV}$  au dessus de  $0.015\text{eV}$  (lignes pleines). Le zéro énergétique correspond au potentiel du système lorsque  $H_a$  est chimisorbé à l'équilibre et qu'il n'y a pas d'interaction avec  $H_b$ .*

La figure (2.12) permet de visualiser l'entonnoir de réactivité produit par l'atome d'hydrogène,  $H_a$

chimisorbé sur la surface lors de l'approche d'un second hydrogène. En fonction de l'énergie de collision des atomes  $H_b$  provenant de la phase gaz, et de leur distance  $dx$  par rapport à l'axe colinéaire, ceux-ci seront réfléchis ou canalisés vers  $H_a$ , ce qui jouera directement sur la valeur des sections efficaces de la recombinaison. On voit clairement cet entonnoir pour une énergie de collision de 0..015eV. Nous en discuterons aux chapitres suivants.

**Double chimisorption sur un cycle aromatique** A l'aide de calculs de DFT portant sur l'adsorption dissociative de  $H_2$  sur du graphite [22], de calculs de DFT étudiant la chimisorption de deux atomes d'hydrogènes sur un même cycle aromatique au sein d'un PAH [23] ou d'études expérimentales par STM ou laser sur la désorption de molécules  $H_2$  chimisorbées sur du graphite [24], il a récemment été mis en évidence la possibilité de chimisorber plus d'un atome d'hydrogène sur un même cycle carboné.

Il y a trois possibilités de chimisorber deux atomes d'hydrogènes sur un même cycle aromatique. Celles-ci se différencient par les carbones intervenant dans la double chimisorption.

Si ces carbones sont adjacents l'un de l'autre, on qualifie cette position de "ortho". S'ils sont séparés par un carbone, c'est la position dite "méta". Enfin, si les carbones sont à l'opposé sur le cycle aromatique, c'est la position "para". Ces trois possibilités de chimisorption sont décrites sur la figure (2.13).

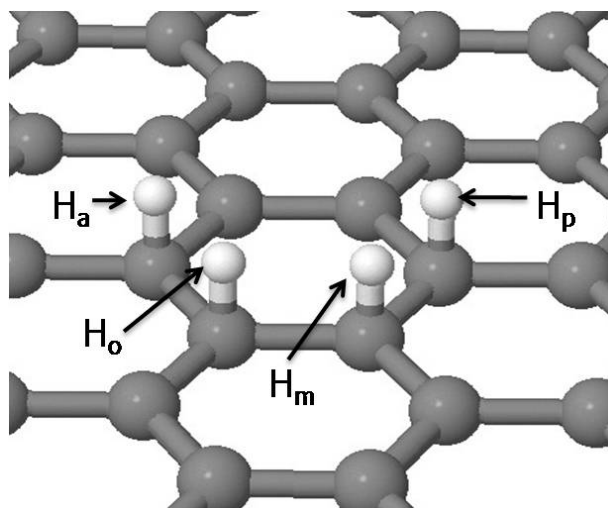


FIG. 2.13 – Trois possibilités de faire une double chimisorption  
*L'atome  $H_a$  représente le premier hydrogène chimisorbé. Les atomes  $H_o$ ,  $H_m$  et  $H_p$  sont situés respectivement par rapport à l'atome  $H_a$  aux positions "ortho", "méta" et "para".*

Pour la position "ortho", deux calculs de DFT ont été effectués. Dans le premier, les atomes de carbone et d'hydrogène ne sont pas autorisés à relaxer hors de l'axe normal au plan passant par les carbones. Il y a un puits de chimisorption d'une profondeur,  $V_{ortho} =$

-1.01 eV, lorsque les deux atomes d'hydrogène et les carbone sur lesquels ceux-ci se chimisorbent ont pour position :

$$z_C = 0.41 \text{ \AA} \quad z_H = 1.5 \text{ \AA}$$

Avec notre potentiel, nous obtenons des résultats un peu différents, la liaison C-H est un peu plus longue comme on peut le voir sur les positions des atomes de carbone et d'hydrogène :

$$z_C = 0.37 \text{ \AA} \quad z_H = 1.75 \text{ \AA}$$

De plus le puits est un peu plus profond,  $V_{ortho} = -1.37 \text{ eV}$ .

Dans le second calcul, les atomes sont autorisés à relaxer de part et d'autre des axes normaux passant par les carbones. Les hydrogènes prennent alors une structure que l'on peut retrouver dans la molécule d'éthane. Si on appelle dx, l'écart entre un atome et l'axe normal auquel il est relié (comme sur la figure 2.10), on a alors pour la double chimisorption en ortho lors de calculs DFT, les caractéristiques suivantes :

$$z_C = 0.47 \text{ \AA} \quad z_H = 1.53 \text{ \AA} \quad dx_H = 0.33 \text{ \AA} \quad V_{ortho} = -1.94 \text{ eV}$$

et on obtient avec notre potentiel :

$$z_C = 0.52 \text{ \AA} \quad z_H = 1.54 \text{ \AA} \quad dx_H = 0.45 \text{ \AA} \quad V_{ortho} = -1.92 \text{ eV}$$

On peut donc voir que notre potentiel reflète bien la géométrie des deux atomes d'hydrogènes comme elle est obtenue avec la DFT pour la double chimisorption en "ortho".

Si on s'intéresse à présent à la double chimisorption en "méta", Rougeau et al ont obtenu à l'aide de calculs de DFT :

$$z_C = 0.35 \text{ \AA} \quad z_H = 1.49 \text{ \AA} \quad V_{meta} = -0.761 \text{ eV}$$

et nous avons obtenu avec notre potentiel :

$$z_C = 0.37 \text{ \AA} \quad z_H = 1.40 \quad \text{\AA}V_{meta} = -1.034 \text{ eV}$$

Nous avons de petites différences par rapport aux résultats trouvés par DFT en ce qui concerne les positions relatives. Par contre, nous obtenons avec le potentiel un puits beaucoup plus profond. Malgré cela, nous obtenons tout de même un puits de chimisorption beaucoup plus petit en comparaison de celui de la chimisorption en "ortho".

Si on s'intéresse maintenant à la double chimisorption sur site "para", Rougeau et al. ont effectué deux calculs différents. Lors du premier, les spins des hydrogènes sont parallèles, et dans le second ils sont anti-parallèles. Pour ces deux calculs, ils ont mis en évidence un puits de double chimisorption, néanmoins bien que les deux puits se situent à la même position :

$$z_C = 0.37 \text{ \AA} \quad z_H = 1.49 \text{ \AA}$$

ils ont des caractéristiques très différentes.

Le puits obtenu avec les spins parallèles a une profondeur de  $V_{para}$  (spins parallèles) = -1.03 eV, peu différente de deux fois la profondeur du puits de chimisorption d'un atome d'hydrogène. Par contre, avec les spins anti-parallèles, le puits est deux fois plus profond,  $V_{para}$  (spins anti-parallèles) = -2.04 eV.

Double chimisorption		
	Nouveau potentiel	DFT
Ortho		
sans relaxation		
$z_C$	0.37 Å	0.41 Å
$z_H$	1.75 Å	1.5 Å
$V_{ortho}$	-1.37 eV	-1.01 eV
avec relaxation		
$z_C$	0.52 Å	0.47 Å
$z_H$	1.54 Å	1.53 Å
$dx$	0.45 Å	0.33 Å
$V_{ortho}$	-1.92 eV	-1.94 eV
Meta		
$z_C$	0.37 Å	0.35 Å
$z_H$	1.40 Å	1.49 Å
$V_{meta}$	-1.03 eV	-0.76 eV
Para		
		Spins parallèles
$z_C$	0.42 Å	0.36 Å
$z_H$	1.42 Å	1.49 Å
$V_{Para}$	-1.14 eV	-1.03 eV

TAB. 2.6 – tableau des paramètres de la double chimisorption

Si on cherche à obtenir une double chimisorption en "para" avec notre potentiel, nous obtenons un puits situé à ces positions :

$$z_C = 0.42 \text{ \AA} \quad z_H = 1.42 \text{ \AA}$$

il a pour profondeur  $V_{para}(potentiel) = -1.14 \text{ eV}$ . Si on le compare avec les résultats de DFT, on se rapproche de la double chimisorption obtenue avec les spins parallèles.

Bien que non conçu au départ pour étudier la dynamique de la double chimisorption d'atomes d'hydrogènes sur le graphite, le potentiel modifié s'avère très bien reproduire les résultats de DFT, mis à part la double chimisorption en para. Ce bon comportement sera un atout lors des études de dynamique si des configurations favorables à la double chimisorption se présentent. L'ensemble des caractéristiques de la double chimisorption est résumé dans la table 2.6.

## 2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, le potentiel qui va permettre de modéliser les interactions du système graphite-H-H, a été décrit. La première partie de ce chapitre contient une description du potentiel de Brenner, potentiel dont dérive notre nouveau potentiel. Le potentiel de Brenner a beaucoup été employé pour décrire des hydrocarbures et des systèmes carbonés. Cependant comme nous l'avons vu par la suite, il ne convenait pas pour l'étude qui nous intéresse. Des fonctions de coupure limitant les distances d'interactions entre les atomes ne permettaient pas de représenter des liaisons se brisant.

Une nouvelle modélisation, par l'ajout de nouvelles fonctions ou par la modification des valeurs de certains paramètres a été développée.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, on trouve une description étape par étape des modifications que nous avons apportées au potentiel de Brenner afin de pouvoir décrire notre système lors de la dynamique de recombinaison d'atomes H.

Ces modifications ont été effectuées en deux temps. En premier, celles qui nous ont permis de représenter le système graphène-H. Puis en second, en partant du système graphène-H, les changements nécessaires pour décrire le système qui nous intéresse, graphène-H-H.

Le potentiel modifié a été validé par des comparaisons systématiques avec des calculs DFT. On a pu en déduire que :

- Le nouveau potentiel représente correctement la chimisorption d'un hydrogène sur le graphite, que ce soit par la présence de la barrière à la chimisorption ou par la restructuration de la surface.
- Il représente le système graphène-H-H aussi bien dans des géométries colinéaires que hors-axe.
- A l'exception de la double chimisorption en para, il permet de représenter la double chimisorption.

On peut donc en conclure que les multiples modifications effectuées sur le potentiel de Brenner ont permis de développer un nouveau potentiel qui représentera correctement le système graphène-H-H. A l'aide de ce potentiel, il devient maintenant possible d'étudier la dynamique de recombinaison d'atomes d'hydrogène en se libérant des contraintes sur les géométries ainsi que sur la surface.

Dans les chapitres qui vont suivre sera décrit l'étude de la dynamique de la formation de  $H_2$ . Dans le chapitre 3 on pourra trouver l'étude de cette dynamique sur une surface initialement froide ( $T=0K$ ) dans un système micro-canonique. Puis dans le chapitre 4, nous verrons les modifications que peuvent apporter la température de la surface sur la recombinaison, la surface étudiée sera alors dans un ensemble canonique.



Paramètres du nouveau potentiel employé dans le système graphène-H			
$r_{CC}^{(e)}$	1.355 Å	$r_{CH}^{(e)}$	1.08 Å
$\beta_{CH}$	1.6 Å <sup>-1</sup>	$r_{CH}^{(2)}$	2.5 Å
$\alpha_{CCH}$	1.25 Å <sup>-1</sup>	$\alpha_{CHC}$	1.0 Å <sup>-1</sup>
$\alpha_{HCC}$	1.25 Å <sup>-1</sup>	$g_{CHC}$	0.025
$F(3, 2) = F(2, 3)$	0	$F(3, 3)$	0
$\partial F(2, 3)/\partial x_i$	0	$\partial F(2, 3)/\partial x_j$	0
$\partial F(3, 2)/\partial x_i$	-0.075	$\partial F(3, 2)/\partial x_j$	-0.075
$\partial F(3, 3)/\partial x_i$	-0.075	$\partial F(3, 3)/\partial x_j$	-0.075
Paramètres du nouveau potentiel employé dans le système graphène-H-H			
$r_{HH}^{(2)}$	5.0 Å	$\gamma$	-0.0297832 Å <sup>-1</sup>
$\lambda$	0.0325081 Å <sup>-2</sup>	$\alpha_{CHH}$	3.25 Å <sup>-1</sup>
$\alpha_{HCH}$	1.25 Å <sup>-1</sup>	$\alpha_{HHC}$	2.0 Å <sup>-1</sup>
af	3.0	$\beta$	-9.449 Å <sup>-1</sup>
$H_{CC}(2, 2)$	0.3	$H_{CH}(1, 3)$	-0.3
aa	-2.0	bb	-1.0
cc	3.3		
Paramètres du potentiel de Brenner conservés dans le nouveau potentiel			
$D_{CC}^e$	6.0 eV	$\beta_{CC}$	2.1 Å <sup>-1</sup>
$S_{CC}$	1.22	$\delta$	0.5
$r_{CC}^{(1)}$	1.7 Å	$r_{CC}^{(2)}$	2.0 Å
$\alpha_{CCC}$	0 Å <sup>-1</sup>		
$D_{CH}^e$	3.6422 eV	$S_{CH}$	1.69077
$r_{CH}^{(1)}$	1.3 Å		
$r_{HH}^{(e)}$	0.74144 Å	$D_{HH}^e$	4.7509 eV
$\beta_{HH}$	1.9436 Å <sup>-1</sup>	$S_{HH}$	2.3432
$r_{HH}^{(1)}$	1.1 Å		
a0	2.0813.10 <sup>-4</sup>	c0 <sup>2</sup>	330 <sup>2</sup>
d0 <sup>2</sup>	3.5 <sup>2</sup>		
$F(2, 2)$	0		
$\partial F(2, 2)/\partial x_i$	0	$\partial F(2, 2)/\partial x_j$	0
$H_{CC}(0, 2)$	0	$H_{CC}(1, 2)$	0.0149
$H_{CH}(0, 3)$	-0.446		

TAB. 2.7 – tableau des paramètres

## Bibliographie

- [1] D. W. Brenner, Phys. Rev. B **42**, 9458 (1990).
- [2] A. Van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. Goddard, J.Phys.Chem.A **105**, 9396 (2001).
- [3] J. Ludwig, D. Vlachos, A. vanDuin, and W. Goddard, J.Phys.Chem.B **110**, 4274 (2006).
- [4] K. Chenoweth, A. vanDuin, and W. Goddard, J.Phys.Chem.A **112**, 1040 (2008).
- [5] C. Sanz-Navarro, P.-O. Astrand, D. Chen, M. Ronning, A. vanDuin, T. Jacob, and W. Goddard, J.Phys.Chem.A **112**, 1392 (2008).
- [6] S. J. Stuart, A. B. Tutein, and J. A. Harrison, J.Chem.Phys. **112**, 6472 (2000).
- [7] O. Kum, F. H. Ree, S. J. Stuart, and C. J. Wu, J.Chem.Phys. **119**, 6053 (2003).
- [8] A. Ito and H. Nakamura, J.Plasma.Phys. **72**, 805 (2006).
- [9] G. C. Abell, Phys. Rev. B **31**, 6184 (1985).
- [10] J. Tersoff, Phys. Rev. B **37**, 6991 (1988).
- [11] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, and S. B. Sinnott, Journal of Physics : Condensed Matter **14**, 783 (2002).
- [12] R. Smith and K. Beardmore, Thin Solid Films **272**, 255 (1996).
- [13] Z. Mao, A. Garg, and S. B. Sinnott, Nanotechnology **10**, 273 (1999).
- [14] Y. Hu, S. Shen, L. Liu, C. S. Jayanthi, S.-Y. Wu, and S. B. Sinnott, J.Chem.Phys. **116**, 6738 (2002).
- [15] Y. Ferro, F. Marinelli, and A. Allouche, J.Chem.Phys. **116**, 8124 (2002).
- [16] X. Sha and B. Jackson, Surf.Sci. **496**, 318 (2002).
- [17] X. Sha, B. Jackson, and D. Lemoine, J.Chem.Phys. **116**, 7158 (2002).
- [18] L. Jeloica and V. Sidis, Chem.Phys.Lett. **300**, 157 (1999).
- [19] V. Sidis, L. Jeloica, A. Borisov, and S. Deutscher, in *Molecular hydrogen in space*, edited by F. Combes and G. Pineau des Forêts (Cambridge university press, The Edinburg Building, Cambridge CB2 2RU, UK, 2000), pp. 89–97.
- [20] T. Zecho, A. Güttler, X. Sha, D. Lemoine, B. Jackson, and J. Küppers, Chem.Phys.Lett. **366**, 188 (2002).
- [21] X. Sha, B. Jackson, D. Lemoine, and B. Lepetit, J.Chem.Phys. **122**, 014709 (2005).
- [22] Y. Miura, H. Kasai, W. Dino, H. Nakanishi, and T. Sugimoto, JAP **93**, 3395 (2003).
- [23] N. Rougeau, D. Teillet-Billy, and V. Sidis, Chem.Phys.Lett. **431**, 135 (2006).
- [24] L. Hornekaer, Z. Slijivancanin, W. Xu, R. Otero, E. Rauls, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, B. Hammer, and F. Besenbacher, PRL. **96**, 156104 (2006).

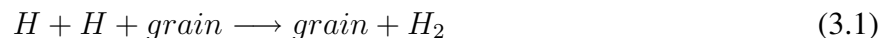


## Chapitre 3

# Mécanisme Eley-rideal sur une surface froide

Le but de ce chapitre est de présenter une première étude de la dynamique de recombinaison de H lors d'un mécanisme Eley-Rideal (ER) sur une surface de graphite représentée dans son entière dimensionnalité et ayant une température initiale de 0K.

Dans les milieux neutres, denses et diffus, du milieu interstellaire, ainsi que dans les PDR, la molécule H<sub>2</sub> est essentielle, qu'elle soit majoritaire (nuages denses) ou minoritaire (nuages diffus et PDR) par rapport à la forme atomique de l'hydrogène, H. Du fait de sa constante dissociation, un mécanisme de recombinaison efficace est essentiel. Il est maintenant admis que celui-ci se déroule à la surface de grain de poussières interstellaires qui servent de catalyseur à la réaction :



De nombreuses observations ont mis en évidence la présence de grains de différents types. Ils peuvent être constitués de matières carbonées, de silicates ou, dans les régions froides, recouverts de glaces. Nous nous sommes, dans cette étude, intéressé à des grains carbonés, représentés par un simple feuillet de graphite, le graphène.

Notre étude porte sur la formation de H<sub>2</sub> dans les milieux diffus et dans les PDR. Dans ces régions, alors que la température de la surface des grains est, sauf perturbation particulière, froide, entre 10K et 35K, la température du gaz peut être très importante de 100K à plus de 1500K. Ces valeurs importantes pour la température du gaz favorisent le mécanisme ER par rapport au mécanisme Langmuir-Hinshelwood présenté dans le premier chapitre. Le mécanisme ER nécessite, à ces températures, la présence d'un atome d'hydrogène initialement chimisorbé sur la surface du grain. Dans notre étude, nous débuterons la dynamique une fois cet atome H chimisorbé sur le grain et nous ne discuterons pas des conditions de sa chimisorption.

De nombreuses études ont été réalisées sans prendre en compte l'influence de la relaxation de la surface sur la recombinaison de H en se limitant à certains degrés de libertés ou en prenant un potentiel

sommaire. Dans ce chapitre, nous présenterons une étude prenant en compte l'influence de toute la surface du grain sur la formation de  $H_2$ . Cette étude de dynamique sera effectuée dans un ensemble microcanonique, donc à nombre d'atome, volume et énergie totale constants.

Ce chapitre sera constitué de 3 parties. En premier, la modélisation du système grain +  $2H$  ainsi que les conditions initiales du système seront décrites. En seconde partie pour tester le nouveau potentiel, on présentera des comparaisons avec des études précédentes en limitant la dynamique de recombinaison à certaines géométries d'approche des hydrogènes ou à certains degrés de relaxation de la surface. Enfin, en troisième et dernière partie, il sera fait une présentation des résultats obtenus en prenant en compte toutes les géométries d'approche des atomes d'hydrogène ainsi que tous les degrés de relaxation de la surface.

## 3.1 Modélisation du système grain+2H et paramètres de la dynamique moléculaire

### 3.1.1 Le système grain + 2 H

Pour effectuer la dynamique de formation du dihydrogène sur un grain de poussières interstellaires, nous avons choisi de modéliser la surface du grain par du graphite (0001). Cette surface est représentée par une plaque rectangulaire de 10\*20 atomes de carbone correspondant au plan (0001) du graphite. Cet unique feuillet de graphite est appelé graphène. L'emploi d'un unique feuillet de graphite est justifié par les calculs de Ferro et al. [1] qui ont montré qu'un second feuillet n'influence pas le système graphite-H. Afin de différencier les différents atomes de carbone de la surface, nous les avons numérotés de 0 à 199 comme représenté sur la figure (3.1).

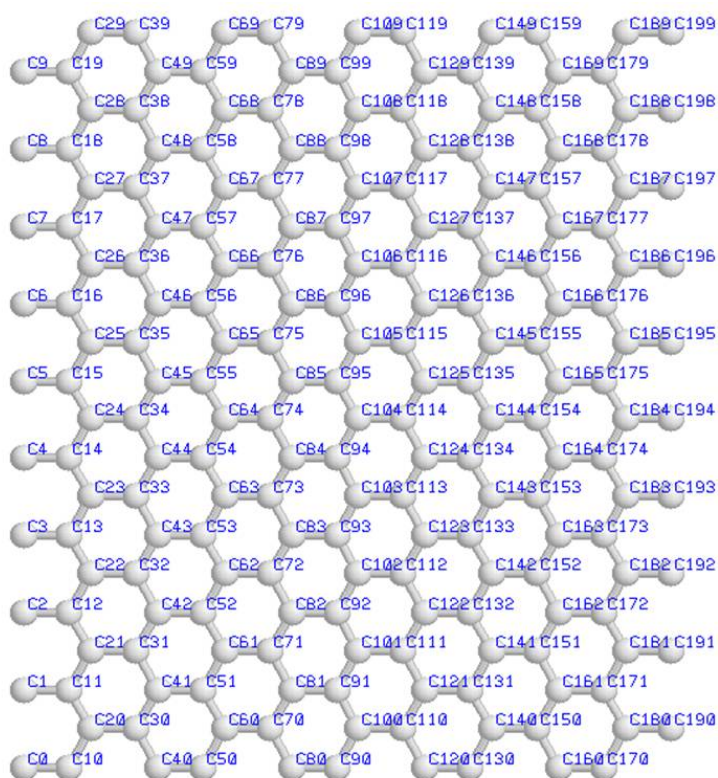


FIG. 3.1 – Plaque de 200 atomes de carbone

*Cette figure décrit la plaque de 200 atomes de carbone employée pour modéliser la surface du grain de poussières interstellaires. On peut lire à côté de chaque atome le numéro que nous lui avons attribué.*

Nous avons arbitrairement attribué un repère orthonormé au système. L'origine du repère a été fixée sur un des atomes de carbone au centre de la surface, l'atome ayant pour indice C95. L'axe x correspond à l'axe passant par les atomes de carbone ayant pour numéro C5 et C175. L'axe y passe

par les atomes de carbone possédant des numéros de même dizaine (de C90 à C99). Enfin l'axe  $z$  est normal au plan de la surface. Ce repère est illustré sur la figure (3.2).

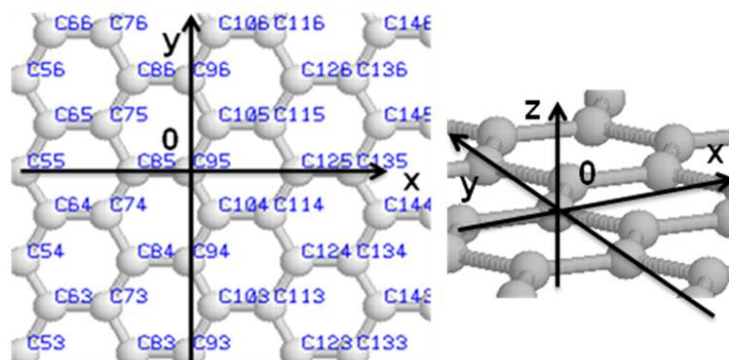


FIG. 3.2 – Repère orthonormé

*Cette figure a pour but de représenter le repère employé durant la dynamique. La figure de gauche représente la plaque de 200 carbones avec les axes  $Ox$  et  $Oy$ . Sur la figure de droite les trois axes du repère sont représentés au niveau du carbone C95.*

### 3.1.2 Dynamique moléculaire classique et équations de Hamilton

De nombreuses études de dynamique quantique ont été effectuées sur la recombinaison d'atomes H sur des surfaces de graphite par mécanisme ER. Ces études, très coûteuses en calculs, ont permis de mettre en évidence l'influence de l'effet tunnel sur la réaction de recombinaison pour des atomes d'hydrogène provenant de la phase gaz avec de faibles énergies incidentes. Elles ont aussi mis en évidence la formation du dihydrogène dans de niveaux vibrationnels élevés.

Le temps de calcul prohibitif de ces études a impliqué la nécessité de faire des approximations sur la géométrie du système. Ainsi, pour la plupart des études, il n'a été autorisé que certains mouvements pour quelques atomes, les autres atomes étant figés. Ceci a été fait soit en assimilant la relaxation de la surface au seul mouvement en  $z$  du carbone sur lequel est chimisorbé un des hydrogènes du système, soit de façon plus drastique à l'aide des approximations soudaine ou adiabatique pour le mouvement de cet atome. De plus le système est souvent étudié uniquement pour une approche à l'aplomb du premier atome chimisorbé.

Morisset et al. [2] ont réalisé une étude de dynamique pour la formation de  $H_2$  sur un coronène simulant une surface de graphite. Ces calculs ont été effectués avec un hydrogène initialement chimisorbé sur la surface et un second hydrogène arrivant à l'aplomb du premier. Seuls trois degrés de libertés ont été autorisés, la distance entre le carbone, sur lequel est chimisorbé le premier hydrogène, et le plan du coronène, la distance entre le premier hydrogène et le plan et la distance entre le second hydrogène et le plan. Ce travail a mis en évidence un très bon accord entre des calculs quantiques de

propagation de paquet d'onde et des calculs quasi-classiques. Bien entendu pour les petites énergies incidentes du second hydrogène, le calcul quasi-classique ne peut reproduire l'effet tunnel. Cependant pour des énergies supérieures à la barrière à la réaction, les deux dynamiques fournissent des résultats équivalents. Le calcul quasi-classique permet même, dans cette gamme d'énergies, d'obtenir de meilleurs résultats que des calculs quantiques à deux dimensions obtenus avec une approximation adiabatique pour la surface.

Nous nous intéressons dans cette étude à la recombinaison d'atomes H dans les milieux diffus et dans les PDR, régions où le gaz est chaud ce qui correspond aux énergies pour lesquelles Morisset et al. ont montré un bon accord classique-quantique. De plus, il est connu que la réaction de formation de H<sub>2</sub> est extrêmement exothermique (4.5eV). Les études précédentes ont d'ailleurs montré que la majorité de l'énergie libérée restait dans l'énergie interne de H<sub>2</sub> (en vibration ou rotation). Pour ces raisons, nous pouvons réaliser une étude classique de la recombinaison d'atomes d'hydrogène qui représentera convenablement la réalité. Cela va nous permettre ainsi de prendre en compte la relaxation totale de la surface qui sert de catalyseur ainsi que toutes les géométries d'approche des hydrogènes lors de la réaction.

Pour propager le système au cours du temps, il est nécessaire de résoudre les équations de Hamilton :

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} \quad (3.2)$$

dans lesquelles  $q$  représente la position,  $p$  l'impulsion et  $H$  représente le Hamiltonien du système.

Pour notre système constitué de deux cents atomes de carbones et des deux atomes d'hydrogènes, on peut écrire le Hamiltonien  $H$ , comme ceci :

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} (P_x + P_y + P_z) + V \quad (3.3)$$

Dans lequel  $i$  correspond à chacun des atomes du système,  $m_i$  représente la masse de l'atome  $i$  et  $P_x$ ,  $P_y$  et  $P_z$  sont les composantes cartésiennes de l'impulsion de l'atome  $i$ . Enfin,  $V$  correspond au potentiel du système, dans une géométrie donnée, calculé à l'aide de notre nouveau potentiel présenté au chapitre précédent.

Afin de résoudre les équations de Hamilton, nous avons employé l'algorithme de vitesse de Verlet. Cet algorithme est couramment employé en dynamique moléculaire. Le choix de l'algorithme de propagation est une étape importante en dynamique moléculaire. En effet, celui-ci détermine la précision des calculs ainsi que leur exactitude.



L'algorithme de Verlet est un des premiers algorithmes qui a été conçu. Il reste cependant très employé car il est connu pour conserver correctement l'énergie du système lors de dynamiques réalisées sur des temps importants. Ajouté au choix de l'algorithme, il est nécessaire de choisir convenablement le pas de calcul que l'on emploiera. Prendre un pas de calcul trop grand provoque des erreurs dites de troncature à cause des approximations effectuées sur le développement. A l'inverse, choisir un pas trop petit risque d'entraîner des erreurs dites d'arrondi propres aux machines employées. Nous avons testé plusieurs valeurs de  $dt$  et choisi un  $dt$  valant 0.12fs, ce qui correspond à un pas cinq fois plus petit que les pas usuellement employés avec cet algorithme. Bien qu'augmentant énormément le temps de calcul, le choix de ce pas permet de maintenir au mieux l'énergie totale du système au cours de la dynamique et d'avoir une erreur au maximum de  $3.10^{-4}$ eV.

### 3.1.3 Conditions initiales du système

Notre première étude a été effectuée afin de tester notre potentiel avec une surface initialement froide, condition la plus proche des études antérieures. A  $t=0$ , les atomes de la surface sont dans leur position d'équilibre avec des distances interatomiques C-C de 1.415 Å ce qui correspond à la distance d'équilibre du graphite. Un hydrogène est chimisorbé sur la plaque sur le cycle aromatique central, atome ayant pour indice C95. Ce carbone et cet hydrogène sont à leur position d'équilibre soit  $z_C = 0.45$  Å et  $z_{H_a} = 1.63$ .

Le second hydrogène,  $H_b$ , est situé initialement à une distance de la plaque,  $z_{H_b} = 7$  Å afin de ne subir aucune interaction avec le système. Pour ce qui est de sa position dans le plan de la plaque Oxy, celle-ci est tirée aléatoirement dans un cercle de rayon  $b_{max}$ , centré à la position d'équilibre de l'atome sur lequel est chimisorbé le premier hydrogène,  $H_a$  (3.3). La valeur  $b_{max}$  est choisie afin qu'aucune réaction de recombinaison ne puisse avoir lieu si un atome d'hydrogène  $H_b$  est situé, dans le plan Oxy, à une distance  $b_{max}$  de l'origine. La distance entre le second hydrogène et l'origine est alors le paramètre d'impact noté  $b$  et vaut :

$$b = \sqrt{x_{H_b}^2 + y_{H_b}^2} \quad (3.4)$$

Cette valeur dépend de l'énergie de collision,  $E_{coll}$ , attribuée à l'atome  $H_b$  et augmente avec celle-ci.

Nous avons choisi d'étudier uniquement des atomes incidents ayant une vitesse normale au plan, approche dite orthogonale. La vitesse de ces atomes n'a donc qu'une composante suivant  $z$ ,  $V_z$ , et vaut donc :

$$V_z = -\sqrt{\frac{2E_{coll}}{m}} \quad (3.5)$$

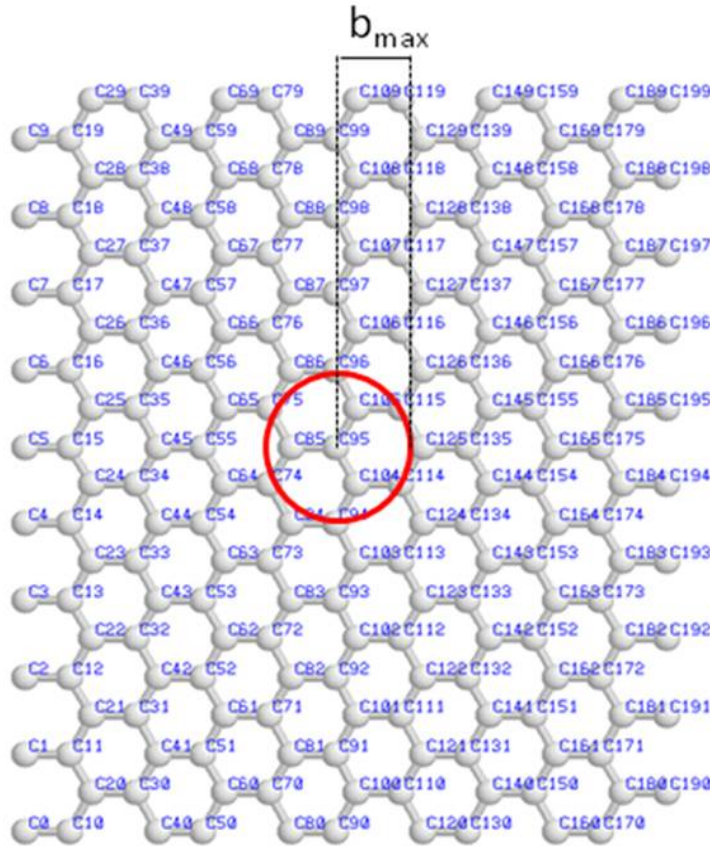


FIG. 3.3 – Disque de rayon  $b_{max}$

Cette figure montre le disque de rayon  $b_{max}$  décrit par les multiples positions initiales pouvant posséder le second atome d'hydrogène. Dans ce cas précis,  $b_{max}$  vaut  $2.75 \text{ \AA}$  ce qui correspond à la valeur de  $b_{max}$  pour une énergie de collision,  $E_{coll}$ , de  $H_b$  de  $0.2eV$ .

$m$  correspond à la masse de l'atome d'hydrogène

### 3.1.4 Les voies de sortie et l'attribution des niveaux rovibrationnels de $H_2$

#### 3.1.4.1 Les différentes voies de sortie

Aux faibles énergies de collision que nous étudions et qui correspondent aux énergies des nuages diffus et des PDR, seules trois voies de sortie sont ouvertes. Ce sont la réaction, la réflexion et le collage.

Une trajectoire est dite réactive si les deux hydrogènes sont suffisamment loin de la surface ( $zH_a$  et  $zH_b > 4r_{CH}^{(2)} = 10 \text{ \AA}$ ), afin d'éviter toute interaction avec un atome de carbone excité et si la distance inter-hydrogène est inférieure à  $r_{HH}^{(2)}$  ( $5 \text{ \AA}$ ).

Une trajectoire est dite réfléchie si l'atome d'hydrogène  $H_a$  est toujours en interaction avec le carbone auquel il était chimisorbé et s'il n'y a plus d'interaction entre les deux atomes d'hydrogène

$$(d(H_a H_b) > r_{HH}^{(2)} = 5 \text{ \AA}).$$

Enfin, il y a collage si le second hydrogène,  $H_b$ , forme une liaison avec un atome de carbone de la surface. Nous verrons par la suite, que seule la double chimisorption en ortho est ouverte dans notre étude de dynamique moléculaire.

### 3.1.4.2 Attribution des niveaux rovibrationnels de $H_2$

Bien que notre étude de dynamique moléculaire soit faite de manière classique et ne puisse pas nous fournir les vrais quanta de vibration et de rotation, il est néanmoins possible à partir des caractéristiques des atomes d'hydrogène (positions et vitesses relatives) d'attribuer des niveaux rovibrationnels qui correspondraient à ceux trouvés lors d'une étude quantique.

Plusieurs méthodes sont couramment utilisées afin d'obtenir les niveaux rovibrationnels d'une molécule après avoir effectué une étude de dynamique classique. Le moment angulaire relatif est calculé classiquement grâce aux coordonnées finales et pour calculer le niveau vibrationnel  $v$  plusieurs méthodes sont possibles. Une des méthodes consiste à déterminer les points tournants du potentiel de  $H_2$  correspondant à l'énergie interne de la molécule. On détermine ensuite la période de vibration entre ces deux points et on peut ensuite à l'aide du nombre quantique de rotation calculer la valeur du nombre quantique de vibration,  $v$ . Dans ce cas,  $v$  est continu. Il est courant d'arrondir les valeurs de  $j$  et  $v$  à l'entier. Nous avons choisi d'employer une autre méthode.

Pour cela, nous avons par avance calculé les différents niveaux rovibrationnels de  $H_2$  pour notre potentiel. Puis pour chaque molécule obtenue dans le calcul de dynamique moléculaire, nous avons, à partir des positions et vitesses relatives des deux hydrogènes, calculé leur moment angulaire. Une fois ceux-ci obtenus nous avons choisi de conserver leur valeur arrondie à l'entier ce qui nous fournit ainsi le quantum de rotation,  $j$ . Nous avons ensuite comparé la valeur de l'énergie interne de la molécule aux différents niveaux  $v$  calculés pour le niveau  $j$  déterminé précédemment et attribué le quantum de vibration dont le niveau est le plus proche de l'énergie interne de la molécule.

Une attribution simultanée sur les quanta  $v$  et  $j$  aurait pu être effectuée en cherchant directement le couple  $(v,j)$  dont le niveau est le plus proche de l'énergie interne de la molécule  $H_2$  sans prendre au préalable la valeur arrondie du moment angulaire comme quantum  $j$ . Les résultats auraient été très proches de ceux obtenus.

## 3.2 La dynamique de recombinaison en limitant la géométrie du système

### 3.2.1 Comparaison de la dynamique de recombinaison avec différentes surfaces d'énergie potentielle

Lors de la première utilisation de notre potentiel, nous avons choisi d'effectuer une étude de la dynamique de formation de  $H_2$  dans une géométrie réduite, afin de la comparer à celle effectuée, dans les mêmes conditions, avec un potentiel obtenu par interpolation de points issus de calculs de DFT. Pour cela, nous avons limité l'approche du second hydrogène,  $H_b$ , en imposant  $b_{max}=0 \text{ \AA}$ . Ainsi, celui-ci ne peut plus arriver que perpendiculairement à l'aplomb de l'hydrogène  $H_a$  initialement chimisorbé

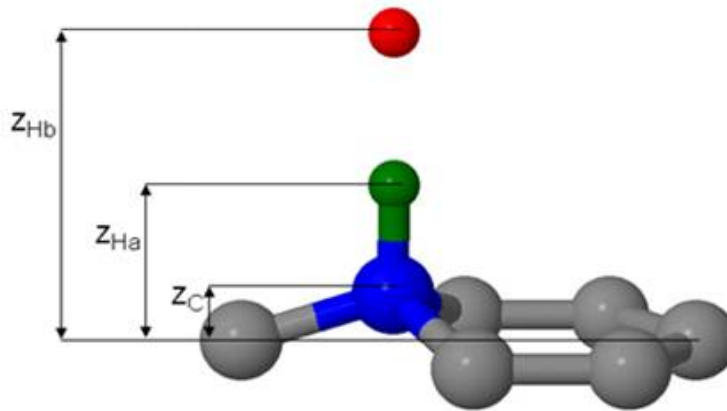


FIG. 3.4 – Approche de  $H_b$

*Cette figure représente un schéma illustrant l'approche du second hydrogène (en rouge) à l'aplomb du premier.*

Cette étude faite avec 3 degrés de liberté ( $z_C$ ,  $z_{H_a}$ ,  $z_{H_b}$ ) a été réalisée pour trois valeurs d'énergie de collision différentes, 0.015, 0.05 et 0.2 eV.

Nous nous sommes intéressés à chaque fois à la répartition de l'énergie du système entre la surface, l'énergie interne de  $H_2$  et l'énergie de translation de  $H_2$ .

Cette énergie peut être définie comme la somme de l'énergie de collision,  $E_{coll}$ , de l'énergie libérée à la formation de  $H_2$ ,  $D_e$  (4.7509eV) et de l'énergie de chimisorption de l'hydrogène  $H_a$  qui est négative.

$$\begin{aligned} E_{tot} &= E_{coll} + E_{chimisorption} + D_e \\ E_{tot} &= E_{coll} + 4.1809 \end{aligned} \quad (3.6)$$

Quelle que soit l'énergie de collision, la répartition de l'énergie est la même à la fin de la réaction,

76% de l'énergie libérée reste dans la molécule H<sub>2</sub> en énergie interne, 13% se retrouve dans la translation de la molécule et seulement 11% part dans la surface.

	$E_{int}H_2$ (eV)	$\langle v \rangle$	$E_{int}H_{surf}$	$E_{tr}H_2$
Morriset et al. Quantique (0.04eV)	3.66	7	0.54	0.15
Classique Potentiel DFT	3.60	7	0.39	0.18
Classique Nouveau Potentiel	3.23	7	0.45	0.54

TAB. 3.1 – Bilan énergétique de la réaction sur une surface à T=0K pour une énergie de  $E_{coll}=0.05\text{eV}$

Si on regarde la répartition de l'énergie du système lors de la dynamique effectuée à partir d'un potentiel obtenu par DFT, celle-ci est un peu différente, bien qu'indépendante aussi de l'énergie de collision, 86% de l'énergie se retrouve dans l'énergie interne de H<sub>2</sub>, 4% seulement dans la translation et 10% part dans la surface. L'écart entre ces deux répartitions peut s'expliquer par les différences précédemment vues (2.8 et 2.9) dans les pentes du chemin de réaction dans la voie de sortie de la surface de potentiel.

Nous avons aussi effectué une comparaison avec un calcul quantique réalisé par Morisset et al. Ce calcul est un peu différent, car il prend en compte le point d'énergie zéro ce que nous ne pouvons pas reproduire avec cette étude. Néanmoins, en comparant les résultats obtenus par Morisset et al. pour une énergie de collision de 0.04eV (énergie fournie la plus proche) et nos résultats obtenus pour une énergie de collision de 0.05eV avec d'une part notre potentiel et d'autre part celui obtenu par DFT, nous obtenons des résultats très proches (table 3.1). Dans les trois études, nous obtenons une molécule H<sub>2</sub> avec un quantum de vibration de 7.

Cette comparaison valide une fois de plus notre approche classique.

On peut pour ce potentiel déterminer le chemin de réaction en fonction de trois variables dans cette géométrie colinéaire (figure 3.5). L'obtention du chemin de réaction, permet de mettre en évidence la très faible barrière à la recombinaison dans la voie d'entrée qui avait été déterminée par Morisset et al. dans le cadre DFT. Avec notre potentiel, nous obtenons une barrière située à :

$$zC = 0.46 \text{ \AA} \quad zH_a = 1.52 \text{ \AA} \quad zH_b = 4.5 \text{ \AA}$$

d'une valeur de 13meV. Celle-ci est du même ordre de grandeur que celle obtenue par Morisset et al. de 10 meV. Cette barrière ne nous posera pas de problème pour effectuer la réaction car nous nous intéressons au minimum à des énergies de collision de 0.015 eV ce qui permet à l'atome d'hydrogène incident de passer au dessus de la barrière.

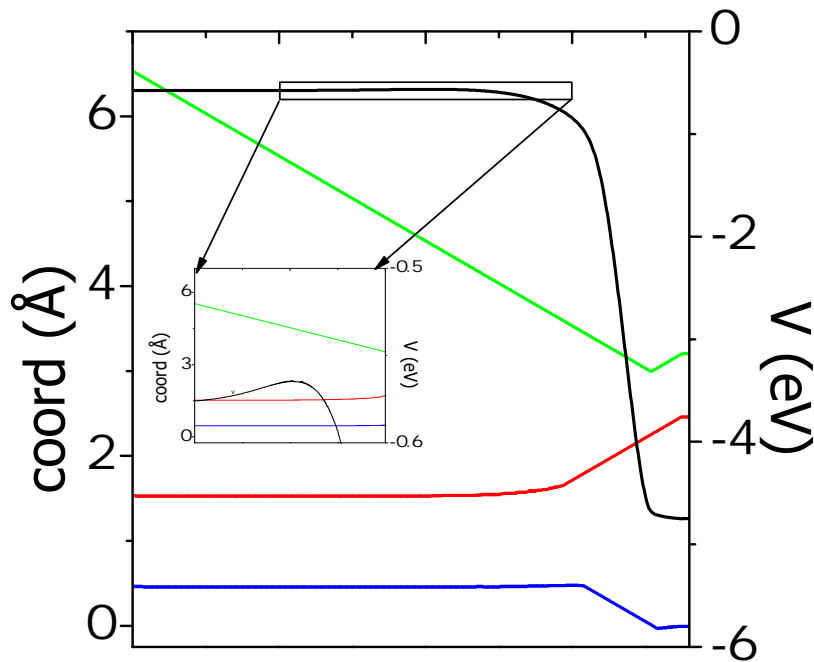


FIG. 3.5 – Chemin de réaction de graphène-H + H

*On peut voir sur l'échelle de gauche les distances des atomes par rapport au plan de la surface et sur celle de droite, la valeur de l'énergie potentielle du système. Les traits correspondent respectivement en vert, rouge et bleu, à  $H_b$ ,  $H_a$  et au carbone sous-jacent. Un zoom est effectué au niveau de la barrière.*

Si on s'intéresse à présent à une trajectoire (figure 3.6), nous pouvons voir le déplacement des trois atomes au cours du temps. On peut clairement voir que le premier hydrogène (en bleu) et le carbone (en noir) ne bougent quasiment pas de leurs positions au début de la dynamique. Puis lorsque le second hydrogène (en rouge) arrive à proximité du premier, le carbone descend alors sous le plan du graphène afin d'aider à la recombinaison. Ce phénomène a déjà été montré par Morisset et al.

Bien que l'étude faite avec notre potentiel surestime légèrement l'énergie de translation de  $H_2$  par rapport à son énergie interne, nous pouvons effectuer une étude plus générale, en nous libérant de cette géométrie à trois variables.

### 3.2.2 Dynamique de formation du dihydrogène avec une surface pouvant relaxer entièrement lors d'une approche apicale du second H

Tout d'abord, nous avons effectué la réaction de recombinaison dans les mêmes conditions initiales que précédemment, le second hydrogène est à l'aplomb du premier, mais cette fois-ci nous autorisons tous les atomes, les 200 carbones de la surface ainsi que les deux hydrogènes, à se déplacer suivant

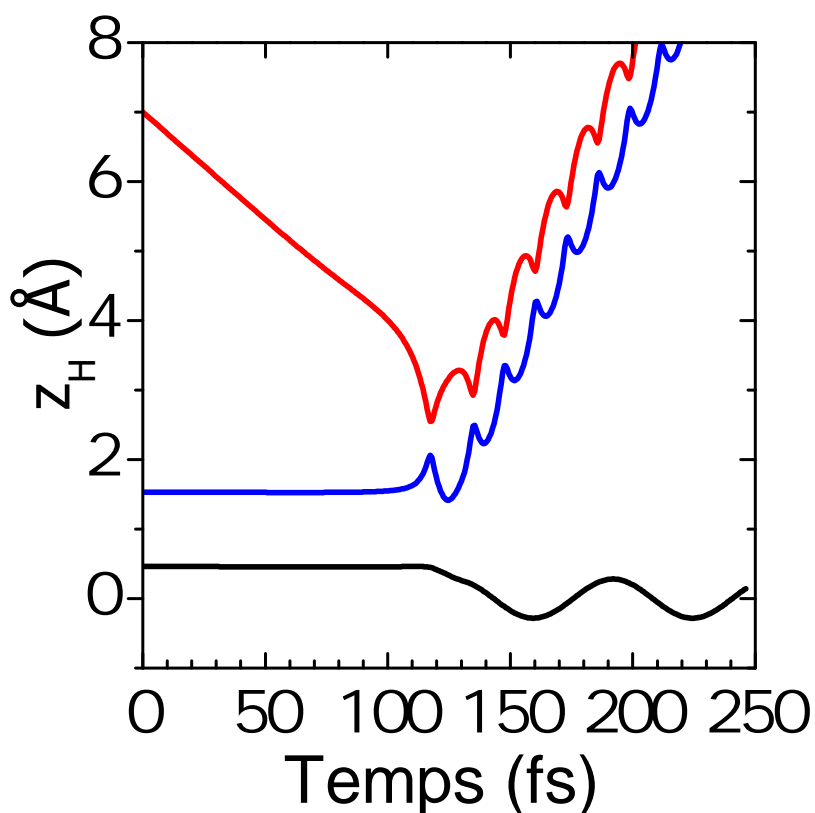


FIG. 3.6 – Déplacement des 2 hydrogènes et du carbone durant une réaction de recombinaison lorsque la relaxation de la surface est limitée

*Le carbone est représenté en noir et les deux hydrogènes sont respectivement pour  $H_a$  et  $H_b$  en bleu et rouge.*

toutes les directions.

Si on s'intéresse dans un premier temps à la répartition de l'énergie à la fin de la réaction, nous obtenons des résultats bien différents. Comme précédemment, la répartition énergétique est quasiment indépendante de l'énergie incidente. Alors que 76% de l'énergie totale du système allait dans l'énergie interne de  $H_2$ , il n'y en a plus maintenant que 64%, la surface ayant à présent 24% de l'énergie totale et la translation de  $H_2$ , 12%. On gagne ainsi deux quanta de vibrations comme on peut le voir ci-dessous (Tableau 3.2).

Afin de comprendre d'où provenait la différence, nous avons alors comme précédemment étudié le mouvement des atomes au cours du temps. Cependant, nous ne nous sommes pas limités aux deux hydrogènes et au seul carbone sous-jacent, mais nous avons aussi regardé le mouvement des autres carbones situés à proximité du premier (figure 3.7).

Si on regarde alors le mouvement de ces carbones, on remarque un comportement bien différent

	$E_{int}H_2$ (eV)	$\langle v \rangle$	$E_{int}H_{surf}$	$E_{tr}H_2$
3 variables ( $z_C, z_{Ha}, z_{Hb}$ ) Surface contrainte	3.23	7	0.45	0.54
3D Surface pouvant relaxer entièrement	2.72	5	1.01	0.49

TAB. 3.2 – Bilan énergétique lors d’une approche colinéaire du second hydrogène lorsque la surface est contrainte et lorsqu’on l’autorise à relaxer entièrement. L’atome incident possède une énergie,  $E_{coll} = 0.05\text{eV}$ .

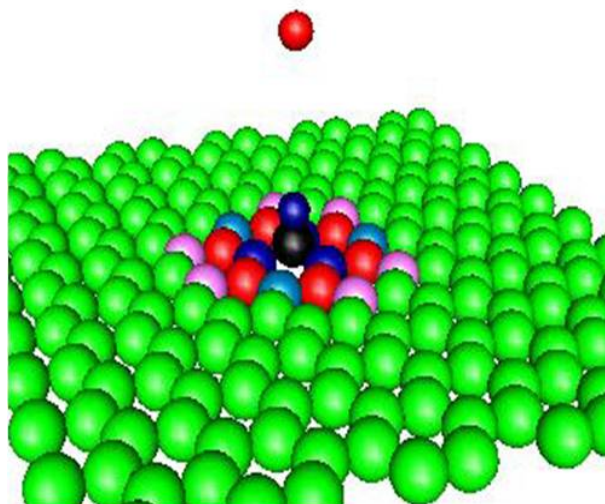


FIG. 3.7 – Schéma du système au début de la réaction

*Cette figure montre le code couleur employé pour différencier les carbones dont on a analysé le mouvement dans la figure (3.8).*

au cours de la recombinaison. Alors que le carbone central (noir) et le premier hydrogène (en bleu) attendaient que le second hydrogène (en rouge) vienne à proximité du premier pour bouger (figure 3.6), à présent (figure 3.8), on voit que dès le début de la dynamique, le premier hydrogène sort de sa position d’équilibre pour aller à la rencontre du second hydrogène en tirant derrière lui le carbone auquel il est chimisorbé. Ce dernier attire à son tour avec lui les autres carbones de la surface ce qui crée une déformation locale de la plaque de graphène. Lorsque les deux hydrogènes arrivent à proximité, le carbone redescend alors vers le plan puis passe sous celui-ci avant de commencer à vibrer. Si on continue de suivre la dynamique longtemps après la libération de la molécule de dihydrogène, ce qui n’est pas représenté ici, on peut voir la déformation locale se déplacer à la surface du graphène comme l’onde, provoquée par un caillou tombant dans l’eau.

Des calculs de DFT ont été réalisés afin de mieux comprendre le déplacement des atomes voisins de l’atome central. Si on s’intéresse au déplacement des atomes suivant l’axe Oz, on remarque que les



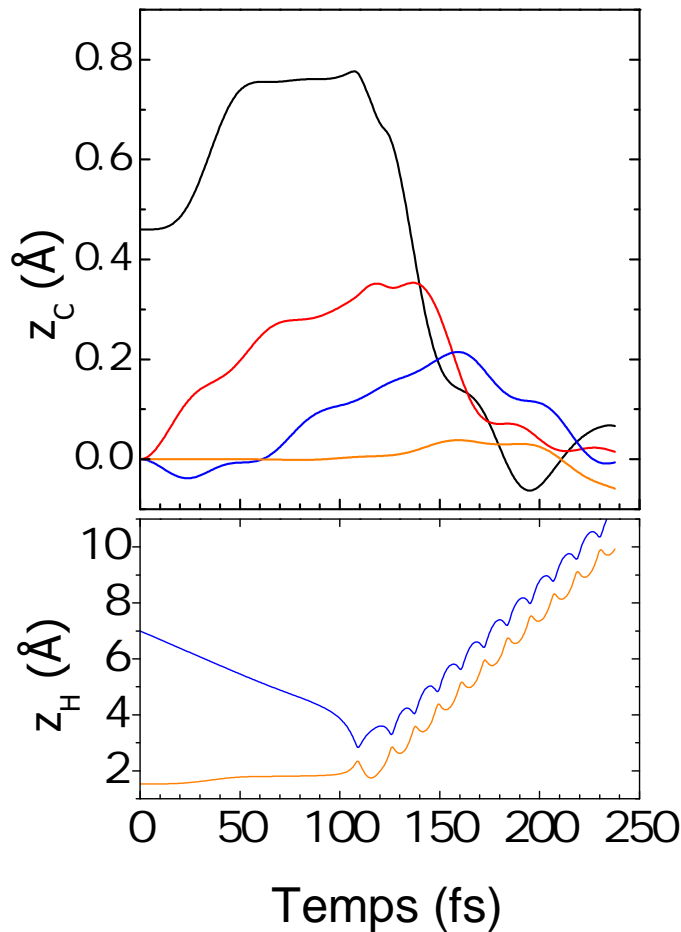


FIG. 3.8 – Déplacement des atomes en relaxation totale

*Similaire à la figure (3.6). Cette figure montre dans la première moitié, le mouvement de plusieurs atomes de carbone de la surface et dans la seconde, celui des atomes d'hydrogène.*

atomes de carbones voisins semblent suivre le premier carbone de manière quasi-adiabatique. Ce phénomène de vague a déjà été évoqué par Martinazzo et al. [3] lors de la réflexion d'atomes d'hydrogène sur une surface de nickel (100).

Dans les calculs se limitant uniquement au seul mouvement du carbone sous-jacent pour relaxer la surface, l'énergie libérée dans la surface est bloquée dans la vibration du carbone et donc, seule une certaine quantité peut y rester. Si on autorise la surface à relaxer dans son intégralité, l'énergie libérée part dans la vibration du carbone puis très rapidement se propage à travers toute la surface comme une onde ce qui permet ainsi de prendre beaucoup plus d'énergie.

Si on regarde plus particulièrement sur la figure (3.8) le déplacement des atomes aux temps courts ( $t < 25$ fs), on remarque l'absence de "plateaux" caractéristiques d'un départ de la dynamique dans une

position d'équilibre du système. En effet, au début de la dynamique, le second hydrogène n'interagit ni avec la surface, ni avec le premier atome H. Sur la figure (3.8) seul H<sub>b</sub>, en rouge sur le graphique inférieur, devrait donc évoluer au cours du temps pour les petites valeurs de t ; les autres atomes ne devant commencer à se mouvoir que lorsque la distance H<sub>a</sub>-H<sub>b</sub> sera inférieur à  $r_{HH}^{(2)}$ . On peut donc penser que la position initiale des atomes choisie ne correspond pas à la véritable position d'équilibre de chimisorption d'un atome d'hydrogène sur une surface de graphite.

La position d'équilibre a été obtenue à l'aide d'un calcul de DFT autorisant 3 degrés de liberté au système. L'ajout d'autres degrés de liberté lors de la chimisorption d'un H semble donc modifier la chimisorption. De nouveaux calculs de DFT en prenant en compte plus de degrés de liberté devront donc être envisagés afin de valider cette hypothèse.

Cette première étude en autorisant la relaxation de la surface lors d'une géométrie d'approche apicale du second hydrogène a montré l'importance que cette relaxation pouvait avoir sur le bilan énergétique de la réaction de recombinaison et notamment sur l'état interne de la molécule H<sub>2</sub> naissante. Nous avons donc ouvert cette étude non plus en nous limitant à la seule géométrie apicale, mais en autorisant le second hydrogène à arriver dans un cercle situé au dessus du premier hydrogène et de rayon  $b_{max}$ .

### 3.3 Dynamique complète de la formation de H<sub>2</sub> sur une surface initialement froide

Nous avons étudié la dynamique de la formation de H<sub>2</sub> pour trois valeurs différentes de l'énergie de collision, 0.015, 0.05 et 0.2eV. Pour chacune de ces valeurs, nous avons employé une valeur de  $b_{max}$  différente (tableau 3.3). Plus les énergies de collisions sont importantes, plus il est nécessaire d'avoir une valeur de  $b_{max}$  élevée. En étudiant les probabilités de réaction, nous voyons très nettement le phénomène. Ceci est dû au fait que plus une énergie de collision est élevée, plus il est facile de pénétrer dans le potentiel en forme d'entonnoir formé par le premier hydrogène chimisorbé sur la surface.

$E_{coll}$ (eV)	$b_{max}$ Å
0.015	1.5
0.05	2
0.2	2.75

TAB. 3.3 – Ce tableau fournit les valeurs de  $b_{max}$  en fonction de  $E_{coll}$ .

Pour cette étude, nous avons réalisé 12000 trajectoires pour les énergies de collisions de 0.05 et 0.2 eV. Le double a été effectué pour 0.015eV.

Peu de calculs ont été effectués pour des approches non colinéaires du second hydrogène. On peut cependant citer les travaux de Sha et al. [4, 5] ainsi que celui de Martinazzo et al. [6]. Les travaux

de Sha et al. ont été effectués aussi bien pour des atomes d'hydrogène chimisorbés que physisorbés. Dans le cas des atomes chimisorbés, les calculs ont été doubles. Une première étude a été effectuée avec une approximation soudaine dans laquelle l'atome de carbone sur lequel est chimisorbé l'atome d'hydrogène reste figé à hauteur de chimisorption et une seconde en prenant en compte la relaxation suivant l'axe  $z$  de cet atome de carbone. Le potentiel employé pour décrire le système est un potentiel modèle obtenu par l'interpolation de résultats ab-initio de DFT dans des géométries colinéaires et quasi-colinéaires. La deuxième étude effectuée par Martinazzo et al. a été réalisée avec une approximation soudaine à l'aide du même potentiel présenté par Sha et al. afin d'étudier les mécanismes et la dynamique de désorption induite par collision d'un atome d'hydrogène chimisorbé sur une surface de graphite. Ces auteurs ont réalisé une comparaison entre des calculs de dynamiques classiques, quasi-classiques et quantiques. Nous effectuerons par la suite des comparaisons avec certains résultats de ces travaux.

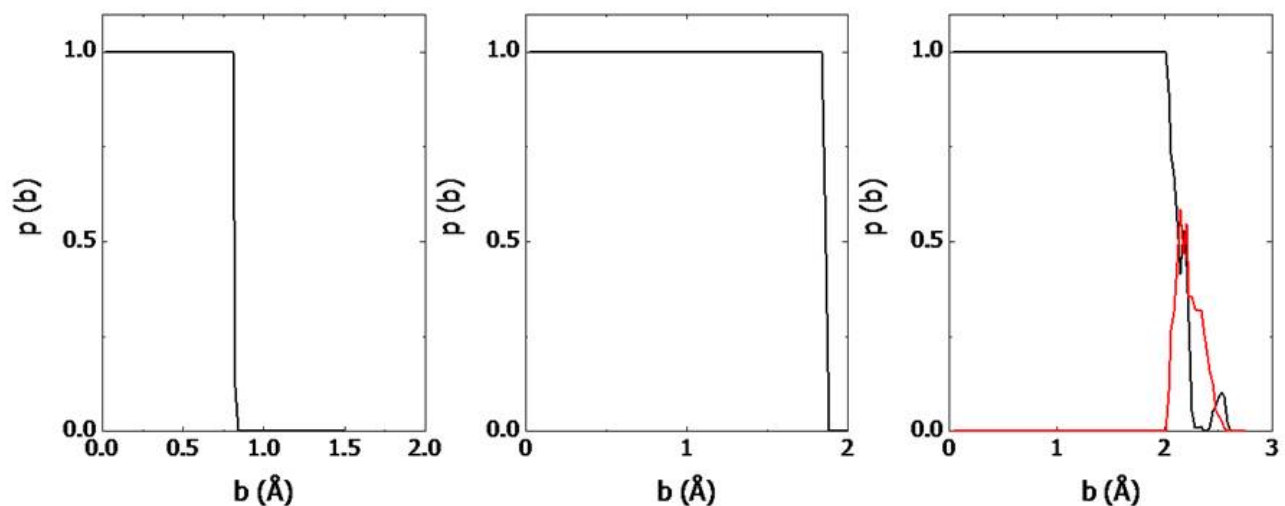


FIG. 3.9 – Probabilité de réaction sur une surface initialement froide

*De gauche à droite, les énergies de collisions sont 0.015, 0.05 et 0.2eV. La seconde courbe sur la probabilité de réaction effectuée à  $E_{coll} = 0.2eV$  correspond à la probabilité de collage du second hydrogène.*

### 3.3.1 Probabilités de réaction et bilan énergétique moyen

#### 3.3.1.1 Les probabilités de réaction

Si on regarde les probabilités de réaction (figure 3.9), on remarque que la réaction lorsqu'elle a lieu sur une surface initialement froide, est totale jusqu'à une certaine valeur de  $b$  puis nulle. Par contre, pour une énergie de collision de 0.2eV, on voit apparaître une probabilité secondaire de double chimisorption qui concurrence la réaction de recombinaison. Bien que la double chimisorption ne soit pas l'intérêt principal de ce travail, nous avons tout de même essayé de la caractériser. Si on suit au cours du temps une trajectoire qui aboutit à de la double chimisorption, nous remarquons que cette double chimisorption a lieu en ortho du premier hydrogène, soit sur le carbone adjacent à celui sur lequel est chimisorbé le premier. Cette double chimisorption a les caractéristiques mis en évidence par Hornekaer et al. [7, 8] ainsi que Rougeau et al. [9] (chapitre 2). Voir apparaître la possibilité d'une double chimisorption en ortho peut laisser un doute sur la possibilité qu'a notre potentiel de représenter correctement le système lors de la dynamique puisqu'il ne peut reproduire la double chimisorption en para. Cependant, si on étudie les trajectoires effectuées à  $E_{coll} = 0.2\text{eV}$ , on remarque que le second hydrogène est attiré en biais vers le premier hydrogène avant qu'il ne puisse s'approcher verticalement suffisamment de la surface pour pouvoir se chimisorber en para. Il n'y a donc pas de problème.

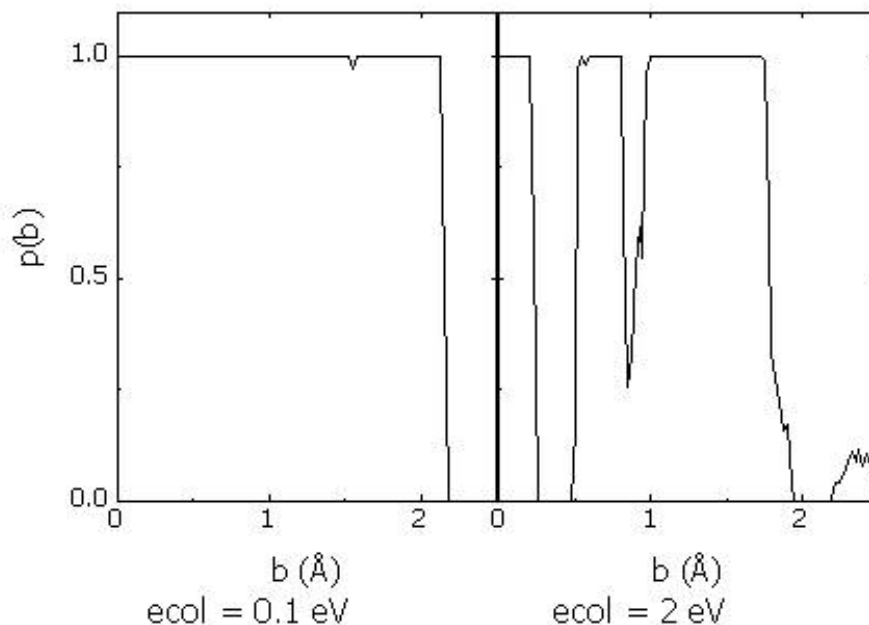


FIG. 3.10 – Probabilité de réaction pour la recombinaison de H lors d'une approximation soudaine dans laquelle le carbone sur lequel est chimisorbé l'hydrogène est figé.

Les probabilités de réaction présentées ci-dessus peuvent être directement mis en parallèle avec

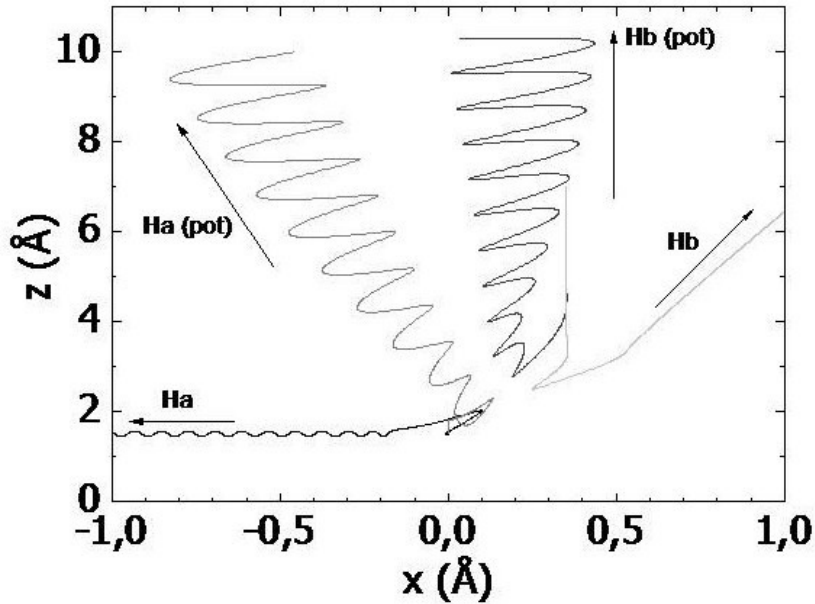


FIG. 3.11 – Comparaison entre les potentiels de Sha et al. [5] et le notre lors d'une approximation soudaine

*On peut lire la distance des atomes par rapport au plan,  $z$ , en fonction de leur écart par rapport à la position d'équilibre de  $H_a$  suivant l'axe  $Oxx'$ . Les atomes en gris clair et noir représentent respectivement  $H_b$  et  $H_a$  pour le potentiel de Sha et al. et ceux en gris foncé et gris, respectivement  $H_b$  et  $H_a$  avec notre potentiel*

les résultats de Martinazzo et al. Si on regarde leurs trajectoires obtenues à l'aide d'une dynamique classique ainsi que leurs probabilités de réaction obtenues en quasi-classique, on peut s'étonner de l'absence dans nos résultats des "trous" pour les petites valeurs du paramètre d'impact,  $b$ . Ces "trous" dans les probabilités de réaction proviennent d'interactions "dures" entre les atomes. L'écart entre nos résultats peut être dans un premier temps expliqué par le fait qu'à l'inverse de Martinazzo et al., notre dynamique est effectuée sans approximation soudaine.

Afin de nous assurer de cet argument, nous avons donc réalisé plusieurs trajectoires en fixant le carbone sur lequel l'hydrogène est chimisorbé à sa position initiale. Si on regarde les probabilités de réaction obtenues (figure 3.10), on remarque qu'on a bien apparition d'un "trou" dans la probabilité de réaction pour de grandes énergies de collision,  $E_{coll} = 2\text{eV}$ . Cependant pour une énergie plus faible,  $E_{coll} = 0.1\text{eV}$ , nous n'en avons pas, ce qui ne correspond toujours pas au résultat de Martinazzo et al. On peut néanmoins expliquer cet écart pour les faibles énergies de collision par la différence entre les potentiels décrivant le système. Martinazzo et al. emploient un potentiel développé par Sha et al. [5], décrivant deux atomes d'hydrogène en interaction avec une surface plane possédant un atome de carbone surélevé, cependant, leur potentiel à l'inverse de celui que nous avons développé néglige les effets de corrugation.

Nous avons effectué une même trajectoire à l'aide de notre potentiel et de celui employé par Martinazzo et al. Les conditions initiales ont été choisies identiques. Un hydrogène est chimisorbé à l'équilibre sur une surface froide et un second hydrogène approche normalement vers la surface à  $b = 0.35 \text{ \AA}$  avec une énergie de collision de  $0.1 \text{ eV}$ . La surface est maintenue figée avec le carbone sur lequel est chimisorbé l'hydrogène hors du plan. Si on compare les deux trajectoires, figure 3.11, on remarque qu'au début de la dynamique, il n'y a pas de différence,  $H_b$  s'approche normalement vers la surface (trait gris clair) et  $H_a$  reste fixe. Lorsque la distance entre les hydrogènes se réduit, il y a alors répulsion. Au moment de la répulsion, on voit avec notre potentiel que  $H_a$  (en gris) se retrouve bloqué dans le puits de chimisorption, il peut subir de nouveau l'attraction de  $H_b$  (en gris foncé) et ainsi former la molécule  $H_2$  qui peut désorber.

Par contre, dans le potentiel de Sha et al. il n'y a pas d'influence de la corrugation donc  $H_a$  n'est pas retenu à proximité du carbone qui se trouve hors du plan et s'écarte donc de la position d'équilibre sans possibilité de revenir.

Cela permet donc d'expliquer la différence dans les probabilités de réaction ("trou"). Cet effet n'a cependant lieu que pour les très petits paramètres d'impact et aura donc de faibles répercussions sur les sections efficaces de réaction.

### 3.3.1.2 Bilan énergétique moyen

Si on s'intéresse à présent à la répartition de l'énergie totale du système en fonction de l'énergie de collision, on remarque qu'il n'y a pas de grande différence par rapport à ce que nous avons vu lors d'une approche apicale du second hydrogène.

Pour les trois énergies de collision, il y a à chaque fois au minimum  $1 \text{ eV}$  qui part dans la surface. On peut aussi remarquer que pour  $E_{coll} = 0.2 \text{ eV}$ , il y a moins d'énergie dans le mouvement interne de  $H_2$  ( $2.15 \text{ eV}$ ) et beaucoup plus dans sa translation ( $0.94 \text{ eV}$ ). Si on s'intéresse aux valeurs moyennes des quanta de vibration et de rotation, on remarque que le premier est d'environ 5, et le second de 2-4. Enfin, si on s'intéresse à la section efficace de la réaction, qui peut être obtenue en intégrant les probabilités de réactions suivant  $x$  et  $y$ , on remarque que pour les petites énergies de collision, la section efficace est très petite,  $2.1 \text{ \AA}^2$  pour  $E_{coll} = 0.015 \text{ eV}$ . Par contre, pour les grandes énergies de collision, elle devient très importantes, pour  $E_{coll} = 0.2 \text{ eV}$ , on a  $14.7 \text{ \AA}^2$ . Si on compare ces sections efficaces à celles obtenues par Sha et al. et Martinazzo et al. ( $8 \text{ \AA}^2$ ) pour  $E_{coll} = 0.2 \text{ eV}$ , on peut être étonné du facteur deux présent entre les deux calculs. Cependant, comme nous l'avons montré précédemment (3.2.2) et comme l'avait montré dans une moindre mesure Morisset et al., lorsque la surface est autorisée à relaxer entièrement, le mouvement des atomes de carbone facilite la réaction de recombinaison, ce qui ne peut être vu lorsqu'on emploie des approximations soudaine.

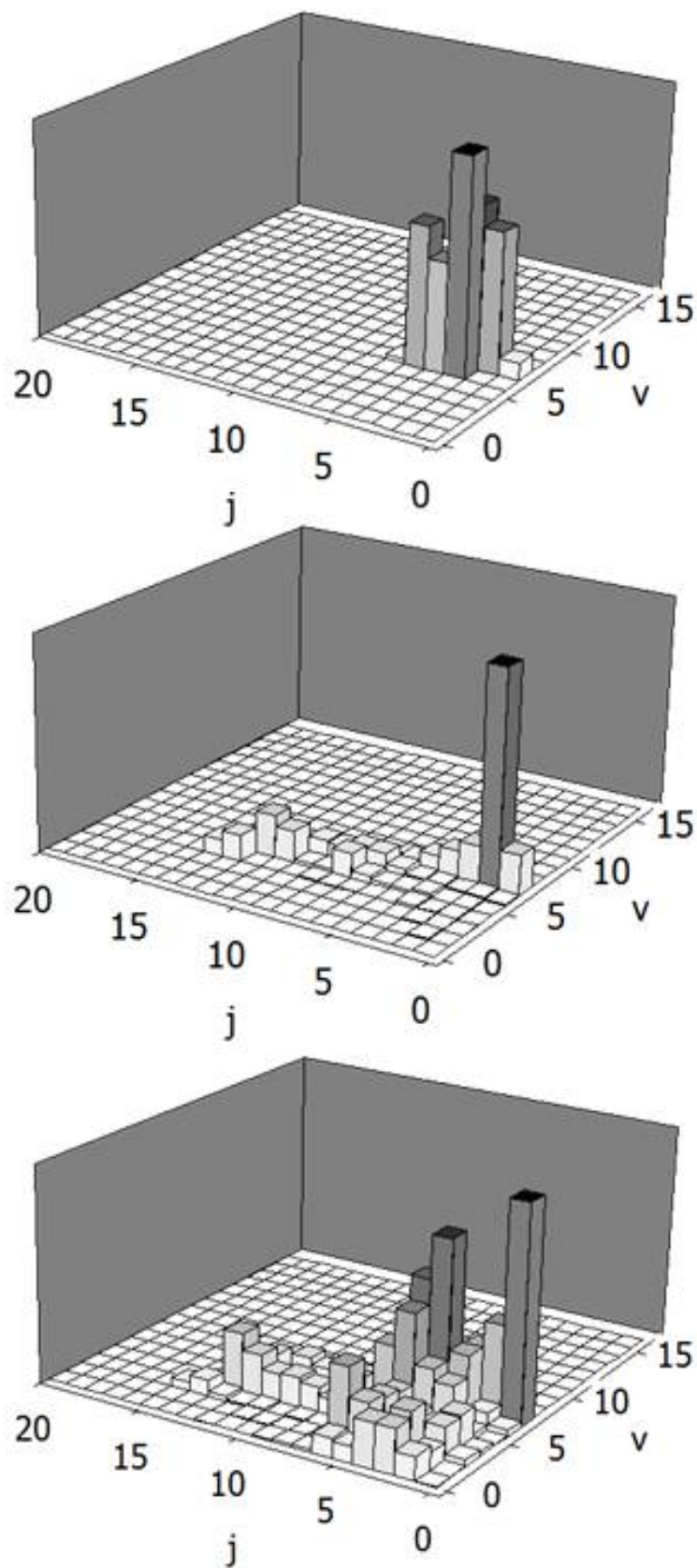
Une autre étude effectuée par Rutigliano et al. [10] a pris en compte la relaxation de la surface en modélisant les phonons de celle-ci par une méthode semi-classique. Ils emploient un potentiel de paire constitué de trois termes. Le premier correspond au potentiel entre les deux hydrogènes et est

$E_{coll}$ (eV)	$\langle E_{int} H_2 \rangle$ (eV)	$\langle v \rangle$	$\langle j \rangle$	$\langle E_{int} H_{surf} \rangle$ (eV)	$\langle E_{tr} H_2 \rangle$ (eV)	$\langle t \rangle$ (fs)	$\sigma$ ( $\text{\AA}^2$ )
0.015	2.70	5	2	1.00	0.49	397	2.1
0.05	2.76	5	5	1.05	0.41	277	10.9
0.2	2.15	4	4	1.29	0.94	184	14.7

TAB. 3.4 – Ce tableau fournit les valeurs de  $b_{max}$  en fonction de  $E_{coll}$ .

une fonction de Morse. Le second terme représente les interactions entre les atomes d'hydrogène et la surface. Enfin le dernier terme représente les échanges d'énergie entre le système et les phonons de la surface. Il dépend à la fois des positions des atomes de la surface et des degrés d'excitation des phonons de celle-ci.

Une comparaison peut être réalisée avec leurs résultats obtenus pour une surface ayant une basse température (10K) et lorsque le second hydrogène a une approche colinéaire au premier avec une énergie de collision de 0.05eV. Ils ont obtenu comme nous une probabilité de réaction de 1 pour l'approche colinéaire (dans notre cas cela correspond à  $b = 0 \text{ \AA}$ ). Pour le bilan énergétique, ils obtiennent respectivement pour l'énergie interne et de translation de  $H_2$  et pour l'énergie dans la surface, 69%, 26% et 9% ce qui peut être comparé à nos 65%, 11% et 24%. Nous avons un bon accord pour l'énergie interne de la molécule. Cet accord se reflète aussi dans les niveaux rovibrationnels. Ils obtiennent pour leur distribution vibrationnelle un pic à  $v = 5$  et une distribution rotationnelle allant de 0 à 9. Ceci est en très bon accord avec nos propres résultats (figures 3.13 et 3.14). Les écarts que nous pouvons voir au niveau de la répartition entre énergie de translation et énergie interne de la molécule peuvent être dus à des différences dans les surfaces d'énergie potentielle ou bien au fait que les conditions initiales ne sont pas identiques dans les deux études, leur surface est maintenue à 10K alors que la nôtre est initialement au repos.

FIG. 3.12 – Distribution rovibrationnelle des molécules H<sub>2</sub> formées.

*Les énergies de collisions valent respectivement de haut en bas 0.015, 0.05 et 0.2eV.*



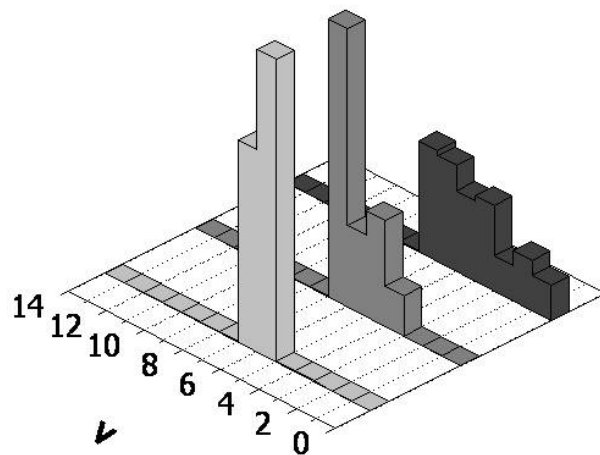


FIG. 3.13 – Distribution vibrationnelle sommée sur les niveaux  $j$   
*Les énergies de collisions valent respectivement d'avant en arrière : 0.015, 0.05 et 0.2eV.*

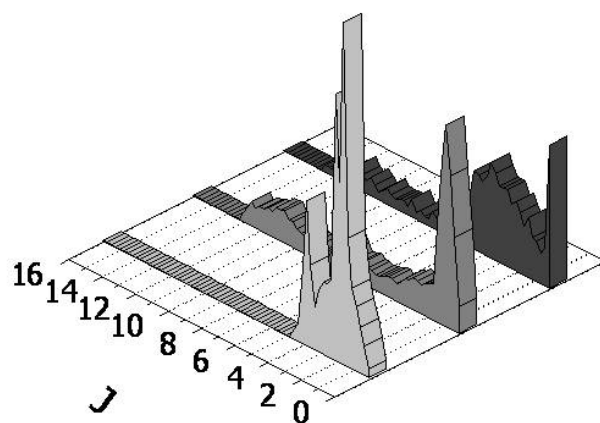


FIG. 3.14 – Distribution rotationnelle sommée sur les niveaux  $v$   
*Les énergies de collisions valent respectivement d'avant en arrière : 0.015, 0.05 et 0.2eV.*

### 3.3.2 Distributions rovibrationnelles et bilan énergétique de la réaction

Si on s'intéresse à présent à la distribution rovibrationnelle des molécules naissantes (figure 3.12), on peut voir que pour les petites énergies de collision, celle-ci est très piquée par contre, plus on augmente l'énergie de collision, moins la distribution rovibrationnelle est piquée.

Afin de mieux étudier les différents niveaux de vibration et de rotation, nous pouvons sommer ceux-ci afin d'avoir uniquement des distributions vibrationnelles et rotationnelles. Dans ce cas, nous voyons clairement que pour les énergies de collisions de 0.015, 0.05 et 0.2eV respectivement, les niveaux vibrationnels sont de 5-6, 3-6 et 0-6 (figure 3.13).

Les niveaux rotationnels s'étalent de  $j = 0$  à  $j = 5$  pour  $E_{coll} = 0.015$ eV avec un pic vers  $j = 2$  et de  $j = 0$  à  $j = 14$  pour  $E_{coll} = 0.05$  et 0.2 eV avec des pics respectifs vers  $j = 1$  et  $j = 4$  (figure 3.14).

Si on regarde à présent la distribution des énergies de translation de H<sub>2</sub> et des énergies restant dans la surface, on peut remarquer un phénomène similaire à celui vu pour l'énergie interne de H<sub>2</sub>. Pour les faibles valeurs de l'énergie de collision, les distributions sont très piquées, par contre plus on augmente l'énergie de collision, plus les distributions s'étalent vers des grandes valeurs (figures 3.15 et 3.16).

Si on compare le bilan énergétique obtenu lors d'une approche colinéaire du second hydrogène (Tableau 3.2) avec le bilan énergétique moyen obtenu lors d'une approche non-colinéaire (Tableau 3.4) on ne remarque pas de différence notable. On peut donc être intéressé par regarder le bilan énergétique en fonction du paramètre d'impact  $b$  afin de voir s'il y a tout de même des différences (figure 3.17).

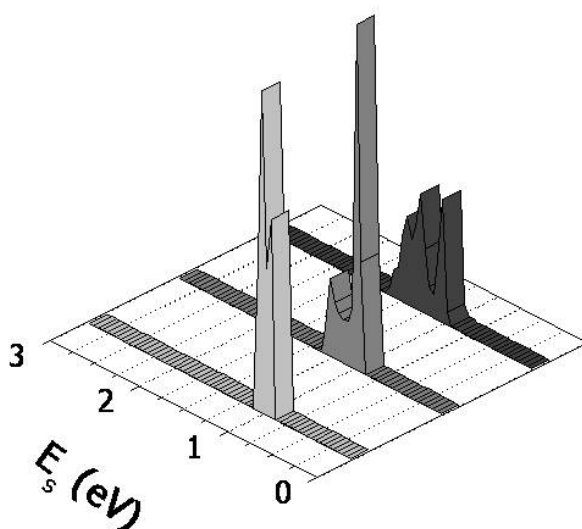


FIG. 3.15 – Distribution de l'énergie allant dans la surface en fonction de l'énergie de collision.  
Les énergies de collisions valent respectivement d'avant en arrière : 0.015, 0.05 et 0.2eV.

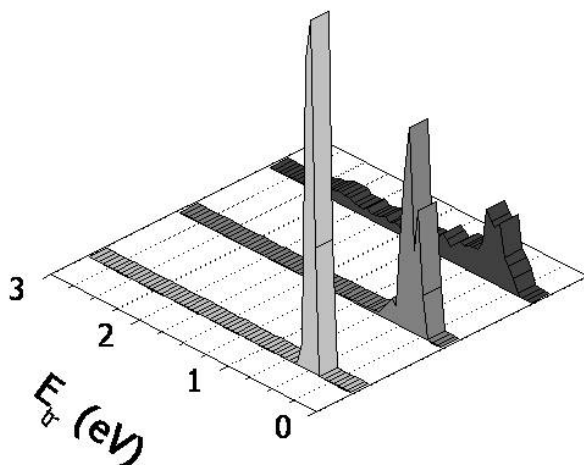


FIG. 3.16 – Distribution de l'énergie allant dans la translation de  $H_2$  en fonction de l'énergie de collision.

*Les énergies de collisions valent respectivement d'avant en arrière : 0.015, 0.05 et 0.2eV.*

Pour la réaction effectuée avec une énergie de collision de 0.015 eV, on remarque que globalement, il n'y a quasiment pas d'effet du paramètre d'impact. Cependant, pour les deux autres énergies de collisions, on peut voir un effet notable pour les grandes valeurs de  $b$ . Ceci peut être expliqué par l'approche du second hydrogène. A petit paramètre d'impact, le second hydrogène est rapidement canalisé vers l'autre atome d'hydrogène et se retrouve donc rapidement dans une approche colinéaire ou quasi-colinéaire. Par contre, à grand paramètre d'impact, le second hydrogène descend beaucoup plus proche de la surface, il est donc à même de voir les atomes de carbones adjacents au carbone central et d'être influencé par eux. C'est entre autre ce phénomène qui permet, pour les grands paramètres d'impact, à  $H_b$ , lorsque son énergie de collision est très importante,  $E_{coll} = 0.2\text{eV}$ , de se chimisorber en ortho.

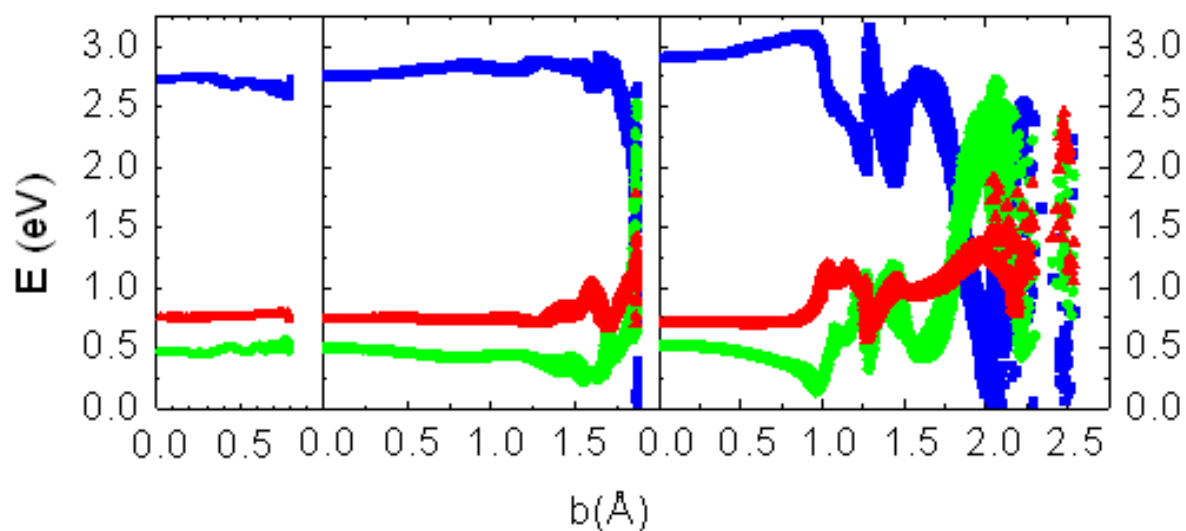


FIG. 3.17 – Bilan énergétique en fonction du paramètre d'impact  $b$ .  
De gauche à droite les énergies de collisions sont respectivement de 0.015, 0.05 et 0.2 eV. Les énergies interne et de translation de H<sub>2</sub> sont respectivement en bleu et vert. L'énergie interne de la surface est en rouge.

### 3.4 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre les premiers emplois de notre potentiel lors d'une dynamique moléculaire classique à partir d'une surface initialement froide.

Dans un premier temps, une étude a été effectuée pour être mise en parallèle avec celle effectuée par Morisset et al. à l'aide d'un calcul classique. Cette comparaison nous a permis de confirmer l'accord entre notre étude classique à l'aide de notre potentiel et une étude quantique effectuée avec une surface de potentiel obtenue par interpolation de points de DFT.

Ensuite, dans un second temps, nous avons montré lors d'une géométrie d'approche colinéaire la différence flagrante entre la relaxation de la surface par un seul degré de liberté et la relaxation de celle-ci dans son intégralité. Ceci a été confirmé par des calculs de DFT effectués au laboratoire.

Enfin, dans un troisième temps, nous avons réalisé une étude complète de la dynamique de formation de  $H_2$  avec relaxation de la surface quand le système est initialement au repos. Cela nous a permis de voir que le fait de relaxer la surface permet de gagner 2 quanta de vibration par rapport aux études qui négligent ou ne prennent que partiellement en compte la relaxation.

Ces calculs bien que très pertinents ne sont pas parfaits. En effet, les observations du milieu interstellaire montrent la présence de molécules d'hydrogène pouvant être rotationnellement très chaudes  $j=0-30$  [11], cependant seuls de faibles niveaux vibrationnels ont été observés au maximum jusqu'à  $v=4$  mais avec de très faibles colonnes de densités, la majorité des molécules ayant des  $v=0$  [11, 12]. Ceci est donc en contradiction avec nos résultats. De même, les dernières expériences de recombinaison d'atomes d'hydrogène sur graphite ou HOPG ont montré des niveaux vibrationnels au maximum de  $v=5$  et des niveaux rotationnels faibles, au maximum  $j=6$  [13].

On peut à présent s'interroger sur l'influence que peut avoir la température de la surface du grain interstellaire sur la formation de  $H_2$  lorsque celle-ci peut relaxer. En effet, les grains de poussières interstellaires ont des températures allant de 10 à 50K dans les nuages diffus et les PDR. De plus, mis à part de rares exceptions telles que des expositions massives à des rayonnements UV ou lors de chocs, la température de la surface des grains est constante.

Dans le prochain chapitre, il sera donc présenté une étude de la dynamique de recombinaison par mécanisme ER sur des grains thermostatés aux températures du milieu interstellaire en prenant en compte la relaxation de la surface dans son intégralité.

## Bibliographie

- [1] Y. Ferro, F. Marinelli, and A. Allouche, *J.Chem.Phys.* **116**, 8124 (2002).
- [2] S. Morisset, F. Aguilon, M. Sizun, and V. Sidis, *J.Phys.Chem.A* **108**, 8571 (2004).
- [3] R. Martinazzo, S. Assoni, G. Marinoni, and G. F. Tantardini, *J.Chem.Phys.* **120**, 8761 (2004).
- [4] X. Sha and B. Jackson, *Surf.Sci.* **496**, 318 (2002).
- [5] X. Sha, B. Jackson, and D. Lemoine, *J.Chem.Phys.* **116**, 7158 (2002).
- [6] R. Martinazzo and G. F. Tantardini, *J.Chem.Phys.* **124**, 124702 (2006).
- [7] L. Hornekaer *et al.*, *PRL*. **96**, 156104 (2006).
- [8] L. Hornekaer *et al.*, *PRL* **97**, 186102 (2006).
- [9] N. Rougeau, D. Teillet-Billy, and V. Sidis, *Chem.Phys.Lett.* **431**, 135 (2006).
- [10] M. Rutigliano, M. Cacciatore, and G. D. Billing, *Chem.Phys.Lett.* **340**, 13 (2001).
- [11] D. Rosenthal, F. Bertoldi, and S. Drapatz, *A&A* **356**, 705 (2000).
- [12] M. Burton *et al.*, *Mon. Not. R. Astr. Soc.* **257**, 1 (1992).
- [13] E. Latimer, F. Islam, and S. Price, *Chem.Phys.Lett.* **455**, 174 (2008).



# Chapitre 4

## Formation de $H_2$ sur une surface thermalisée

Le but de ce chapitre est de présenter une étude de la dynamique de recombinaison de H lors d'un mécanisme Eley-Rideal (ER) sur une surface de graphite représentée dans son entière dimensionnalité. A l'inverse du chapitre précédent, dans lequel la dynamique avait été effectuée dans un ensemble microcanonique avec une surface initialement à 0K, nous allons à présent étudier l'influence que peut avoir l'agitation thermique du grain sur la formation de  $H_2$ .

Nous avons vu précédemment dans le chapitre 1, que le milieu interstellaire est constitué de différentes régions. Parmi toutes ces régions, seules quelques unes contiennent de l'hydrogène sous forme moléculaire, les nuages denses, les nuages diffus et les PDR. Il est maintenant admis que dans les nuages diffus et les PDR, le mécanisme prédominant de recombinaison d'atomes H pour former  $H_2$  est le mécanisme ER. Pour notre étude, nous allons donc travailler sur des grains ayant des températures typiques de ces deux milieux à savoir entre 10 et 30K. Notre système d'étude doit pouvoir représenter des grains de grandes tailles. Ceux-ci, du fait de leur taille, peuvent répartir l'énergie gagnée localement à leur surface sur tous leurs degrés de liberté. Le gain d'énergie peut provenir de tout phénomène comme l'absorption de photon ou le fait de servir de catalyseur, ce que nous étudions ici. Ainsi, même si les grains peuvent absorber de grandes quantités d'énergie, la répartition de celle-ci permet de maintenir quasiment constante leur température. Cette énergie peut ensuite être émise sous forme de rayonnement IR.

Dans le but de représenter les régions du milieu interstellaire qui nous intéressent, nous avons choisi des énergies de collision pour la dynamique reflétant les températures de gaz que l'on peut trouver dans les nuages diffus et les PDR, à savoir plusieurs centaines de Kelvin, soit de 0.015 à 0.05eV. De plus, afin de pouvoir réaliser des comparaisons avec nos précédents calculs, mais aussi afin d'évaluer l'influence que peuvent avoir des températures de gaz plus importantes, par exemple sous l'effet de réchauffement brusque, nous étudierons aussi une énergie de collision de 0.2eV (2300K).

Les calculs effectués dans ce chapitre s'appuient sur ceux précédemment présentés dans le chapitre 3. La surface d'étude sera presque identique, à l'exception des modifications nécessaires à sa



thermalisation (cf. 4.2). Le potentiel décrivant le système ainsi que la méthode de dynamique moléculaire employée seront similaires. Enfin, à l'exception de la température initiale de la surface qui sera non-nulle, les conditions initiales seront identiques.

## 4.1 La thermalisation d'un système

Afin de pouvoir représenter une surface maintenue à la température désirée du milieu interstellaire, deux étapes sont nécessaires.

En premier, durant l'initialisation du système, il faut mettre la surface à la température d'étude  $T$ .

Cette mise à la température est indépendante de la seconde étape et pourrait en fait permettre aussi d'effectuer une étude de la dynamique dans un ensemble microcanonique avec une surface initialement non-froide mais à une température donnée. Dans ce cas la dynamique est effectuée en maintenant l'énergie totale du système constante au cours du temps. L'énergie totale, mais aussi le nombre d'atome du système et son volume sont fixés au cours du temps. C'est ce que nous avons fait dans le chapitre précédent à partir d'une surface froide,  $T_{surf} = 0K$  à  $t = 0s$ .

La deuxième étape consiste à maintenir au cours du temps la température de la surface. Le fait de maintenir la température autour d'une valeur,  $T$ , tout en l'autorisant à avoir des oscillations correspond à un ensemble appelé canonique. Dans cet ensemble, le nombre d'atomes, le volume et la température du système sont maintenus constants au cours du temps.

### 4.1.1 Mise de la surface à la température initiale à $t = 0fs$

Cette phase de préparation est nécessaire et consiste en un processus d'équilibrage qui a pour but d'amener le système d'une configuration initiale à une configuration respectant les conditions thermodynamiques imposées à savoir la température.

La mise à la température de la surface à  $t = 0fs$  est faite en utilisant le théorème du Viriel pour un système dont le potentiel est harmonique. Celui-ci précise que pour un grand système en équilibre dynamique, l'énergie totale du système est équitablement répartie entre l'énergie cinétique et l'énergie potentielle de celui-ci.

On peut déduire la température,  $T$ , d'un système à  $N$  corps à partir de son énergie cinétique,  $E_c$  :

$$E_c = \frac{3}{2} N k_B T \quad (4.1)$$

Pour avoir une surface à une température  $T$ , il s'agit donc d'obtenir une énergie cinétique moyenne de  $3/2 N k_B T$ , où  $N$  est le nombre d'atomes de la surface et  $k_B$ , la constante de Boltzmann. (Par la suite,  $k_B$  désignera toujours la constante de Boltzmann.)

Pour cela, on définit d'abord la structure à l'équilibre pour  $T = 0K$ . Cette structure correspond à la surface de départ présentée au chapitre 3. On calcule ensuite les constantes de force pour un atome  $i$  associées à ces liaisons suivant  $x$ ,  $y$  et  $z$  pour un déplacement infime de cet atome. Ce traitement peut être différencié pour quatre sortes d'atomes dans notre cas :

- l'atome d'hydrogène chimisorbé
- le carbone central sur lequel a lieu la chimisorption
- les carbones environnant le carbone central
- un carbone quelconque de la plaque

Cela permet d'obtenir les positions des atomes pour un potentiel de  $\Delta V = \eta k_B T$  dans chacune des directions, avec  $0 < \eta < 1$  ( $\eta$  étant échantillonné aléatoirement sur cet intervalle).

On attribue de même une énergie cinétique de  $\eta k_B T$  à chacun de ces atomes dans chaque direction, avec  $0 < \eta < 1$ . On vérifie la température obtenue et on réajuste s'il y a lieu les positions et vitesses de chaque atome. Enfin, on laisse évoluer le système surface-H pendant une durée  $t = 2400$ fs. Cela permet d'atteindre en moyenne sur chaque degré de liberté, des énergies potentielle et cinétique qui auront alors pour valeur  $1/2 k_B T$ .

#### 4.1.2 Maintien de la température, T, de la surface au cours de la dynamique

Une étude de dynamique moléculaire effectuée sans thermostat a de nombreux avantages. Elle est déterministe, permet d'obtenir des résultats qui sont réversibles en temps et se fait de manière continue. Cependant, elle ne peut représenter les oscillations de températures qui ont normalement lieu. Sans l'emploi d'un thermostat, une étude de dynamique moléculaire permet donc seulement de travailler dans un ensemble microcanonique. L'emploi d'un thermostat devra être fait en essayant de conserver les avantages précisés ci-dessus.

Lors de la dynamique, les échanges d'énergie avec les atomes au voisinage de la surface vont provoquer un changement de température de celle-ci. Pour pouvoir maintenir la température de la surface constante au cours du temps, il est nécessaire de relier la surface à un thermostat. Celui-ci dispose d'une certaine inertie thermique qui permet de contrôler la température au sein du système modélisé. Cela revient à simuler des échanges d'énergie avec un milieu extérieur et ainsi de compenser les changements de température dus au processus de dynamique.

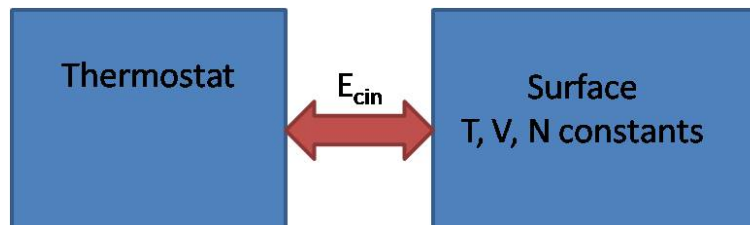


FIG. 4.1 – Principe du thermostat

Effectuer une étude de dynamique moléculaire tout en reliant la surface à un thermostat est une tâche délicate. En effet, pour effectuer cela, il est nécessaire d'intégrer des contraintes thermodynamiques au système afin de pouvoir maintenir la température constante.

Les contraintes nécessaires au maintien de la température sont des forces de friction appliquées au système qui ont pour effet de modifier à intervalles réguliers les vitesses des atomes (figure 4.1). Il est nécessaire de connaître ce qui est utilisé en général dans un contexte différent quand le système n'est pas en interaction avec un processus perturbateur.

### 4.1.3 Présentation d'algorithmes utilisés dans la littérature [1]

De nombreux thermostats existent, il est néanmoins nécessaire de différencier les thermostats qui permettent des fluctuations de températures ce qui représente correctement la dynamique d'un système à ceux qui la maintiennent fixée. Les thermostats qui permettent des fluctuations de température autour de  $T$  permettent de travailler dans un ensemble canonique. Dans le second cas, l'ensemble n'est plus microcanonique mais n'est pas vraiment canonique non plus.

Il est important lors d'une étude de dynamique dans un ensemble canonique de choisir judicieusement le thermostat que l'on va employer. En effet, même si de nombreux thermostats permettent de maintenir la température du système et donc de travailler dans un ensemble canonique, certains, de par l'apport des forces de friction, peuvent provoquer de nombreuses erreurs sur les résultats de la dynamique. Plusieurs algorithmes existent et permettent de relier un système d'étude à un thermostat. Je vais présenter les plus utilisés pour justifier mon choix.

#### 4.1.3.1 L'algorithme de Nosé-Hoover

Le thermostat le plus connu est l'algorithme de Nosé-Hoover [2,3]. Il permet d'effectuer des études à température constante et d'obtenir des résultats déterministes, qui sont réversibles en temps. Les trajectoires obtenues sont continues et la température a la possibilité de fluctuer et ainsi de représenter des ensembles canoniques.

Le principe du thermostat de Nosé-Hoover consiste à relier le système à de nombreuses forces de friction. Ces forces de friction sont très faibles, ce qui implique un couplage système-thermostat faible et permet de ne pas provoquer de violentes variations de la température du système. Cependant afin d'être efficace, le thermostat de Nosé-Hoover nécessite d'ajouter un grand nombre de variables artificielles dans la dynamique. Plus il y a de variables, plus l'algorithme est efficace. Il existe une variante de cet algorithme, qualifiée de "chaînes de Nosé". Dans cette variante, le système est relié à un thermostat de Nosé, qui est lui-même relié à un autre thermostat de Nosé et ainsi de suite. De cette manière, chaque "chaîne" peut modifier de façon discrète la température du système.

#### 4.1.3.2 Les thermostats de "faibles couplages"

Avant que Nosé et Hoover proposent leur thermostat, de nombreux algorithmes employant des faibles couplages entre le système et le thermostat ont été développés. Le premier de ces thermostats

avait pour but de réajuster les vitesses au cours du temps en les multipliant par un terme de dilatation, *dilat*, dépendant de la température instantanée du système,  $T_{actuelle}$  et de la température désirée,  $T_{désirée}$ . Cet algorithme simple s'appelle le "velocity rescaling".

$$dilat = \sqrt{\frac{T_{désirée}}{T_{actuelle}}} \quad (4.2)$$

Le second algorithme, proposé par Berendsen [4] emploie une méthode similaire au "velocity rescaling". Il s'agit de multiplier les vitesses par un terme de dilatation. Cependant, à l'inverse du "velocity rescaling", le terme de dilatation de Berendsen dépend en plus des températures instantanée et désirée, d'un paramètre de réajustement,  $\tau$ , ayant un temps pour unité et du pas de propagation,  $dt$  :

$$dilat = \sqrt{1 + \frac{T_{désirée} * dt}{T_{actuelle} * \tau}} \quad (4.3)$$

Le terme de dilatation de l'algorithme de Berendsen peut être écrit différemment en fonction du propagateur employé. Il est important de bien choisir la valeur du terme  $\tau$ . Il représente une vitesse déterminant le couplage du système avec le bain. Une valeur trop grande provoquera des modifications de la température trop faibles. Le cas extrême quand  $\tau$  tend vers l'infini équivaut à un ensemble microcanonique, aucune modification n'est effectuée sur les vitesses. A l'inverse, choisir une trop petite valeur de  $\tau$  provoquera des modifications violentes de la température. La valeur choisie est en général de 100fs.

Dans notre cas, le système comprend la surface à maintenir à une température donnée qu'il faut représenter correctement comme un ensemble canonique à une température désirée et simuler à la fois sa perturbation par la dynamique de réaction. Ce n'est pas une tâche aisée. Il faut conserver les avantages caractéristiques de la dynamique moléculaire, à savoir la réversibilité en temps des trajectoires ainsi que leur continuité. Avec ces contraintes, seul l'algorithme de Nosé-Hoover correspondrait à nos besoins, mais le temps-calcul qu'il nécessite, du fait du grand nombre de variables nécessaire, ne nous permet pas de l'employer.

Il reste un dernier point cependant à prendre en compte. Ces algorithmes sont généralement reliés à la totalité des systèmes et ce pour effectuer des études de dynamiques très longues. Pour effectuer notre étude, il n'est pas nécessaire que le thermostat soit directement relié à la surface, en effet, de brèves et fortes variations locales de température à la surface des grains peuvent avoir lieu (absorption d'un photon, réaction de catalyse...). Relier directement le thermostat à la surface risquerait alors de changer la dynamique du système en empêchant ses variations. De plus, notre étude de dynamique est faite sur des temps courts, au maximum 500fs.

Nous avons donc essayé d'adapter à notre système les algorithmes de faibles couplages en les couplant non pas directement à la plaque d'atomes de carbone mais à une couronne d'atomes de carbone qui entoure la plaque.

## 4.2 Evolution du système pour effectuer une dynamique dans un ensemble canonique

### 4.2.1 Etude préalable du temps de relaxation d'un excès d'énergie dans la surface

Lors de la réaction de formation de  $H_2$  nous avons vu au chapitre précédent que le grain absorbe environ 1 eV d'énergie émise durant la réaction. Il est nécessaire d'évaluer si l'énergie absorbée par la surface a le temps de se répartir sur toute la surface durant la réaction ou si elle reste localisée. Dans le premier cas, comme le grain est apte à répartir l'énergie sur toute sa surface, la plaque de 200 atomes de carbone ne sera plus suffisante pour représenter le grain durant une étude à température constante. Dans le second cas, il n'y aura pas besoin de relier la surface à un thermostat, la dynamique de formation étant trop rapide par rapport à la diffusion de l'énergie par les phonons dans la surface.

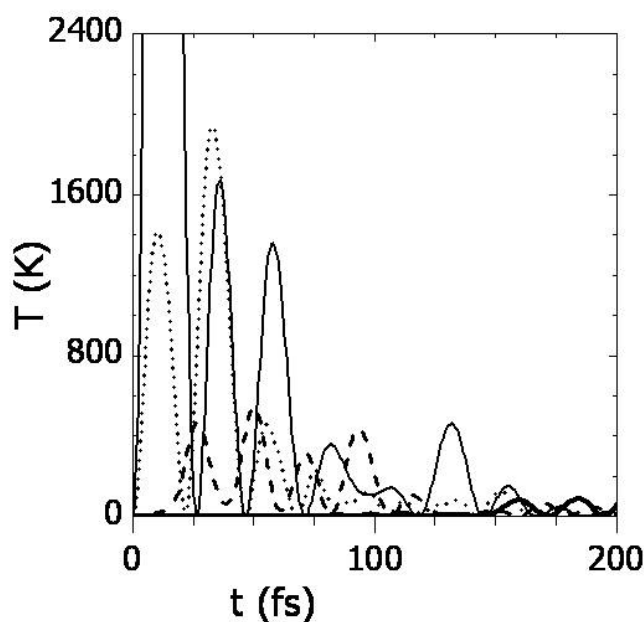


FIG. 4.2 – Evolution de l'énergie cinétique de certains atomes de la surface

Afin d'évaluer le temps de répartition de l'énergie, nous avons employé la plaque de 200 atomes de

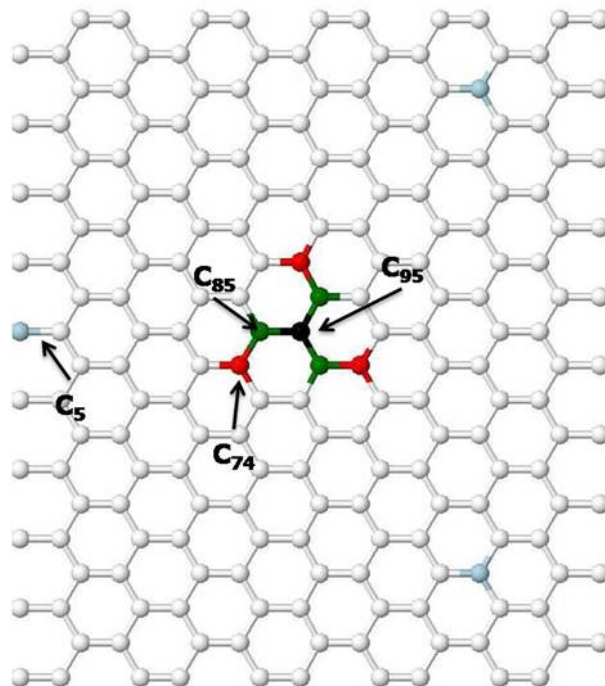


FIG. 4.3 – Schéma indiquant la position des atomes étudiés sur la figure (4.2)  
*Les carbones équivalents ont les mêmes couleurs.*

carbone décrite au chapitre 3. Nous avons soulevé le carbone central (C95) à hauteur de chimisorption ( $z_C = 0.46 \text{ \AA}$ ) et laissé le système évoluer. On peut alors suivre l'énergie cinétique rapportée à la température de certains atomes de carbone de la surface afin de suivre la répartition de l'énergie au cours du temps.

La figure 4.2 représente l'énergie cinétique (assimilé à la température en Kelvin) de différents atomes de la surface au cours de l'évolution du système après avoir initialement positionné l'atome C95 de carbone à sa position de chimisorption. Le trait fin noir représente l'énergie de C95, celui en pointillé de son voisin le plus proche (C85), en tiret l'énergie du second voisin (C74), et en gras, un carbone situé sur le bord de la plaque (C5). On peut voir ces différents carbones sur la figure 4.3.

On peut remarquer dans la figure 4.2 que l'énergie initialement localisée en C95 se disperse rapidement sur la surface de la plaque et que dès 150fs, celle-ci atteint le carbone C5 qui représente le bord de la plaque. Cela met donc en évidence le fait que pour représenter convenablement un grain ayant une température de surface constante lors de la réaction de recombinaison de H, une plaque de 200 atomes de carbones est trop petite et un thermostat est nécessaire.

## 4.2.2 Procédure employée pour introduire le thermostat

Pour ne pas relier directement le thermostat à la plaque d'atomes de carbone sur laquelle a lieu la réaction de formation de H<sub>2</sub>, nous avons ajouté une couronne d'atomes de carbone autour. Sur la

figure 4.4, on peut voir la zone centrale dans laquelle aura lieu la réaction de recombinaison, que l'on appellera par la suite "zone dynamique". La partie centrale est exactement similaire à celle employée au chapitre 3. Elle est constituée de 200 atomes de carbone. On peut aussi voir une couronne d'atomes de carbone entourant la zone dynamique, cette zone sera appelée "bain". Le "bain" a la possibilité d'avoir un nombre d'atomes variable. Celui-ci ne sera fixé qu'au 4.2.2.2 lorsque nous discuterons du thermostat.

Le partage d'une plaque en deux zones va nous permettre de définir une température pour chacune de ces zones, ainsi qu'une pour l'ensemble des deux zones : pour la zone centrale de 200 atomes la température dynamique, pour la couronne, la température du bain et enfin la température totale.

Dans la zone centrale où a lieu la dynamique de réaction, les atomes subiront une variation de leur énergie cinétique donc de leur température, due à l'impact de l'atome incident. C'est un phénomène réel qui doit être reproduit, mais, la variation de leur température "T dynamique" doit avoir lieu dans la simulation comme si le grain était infini.

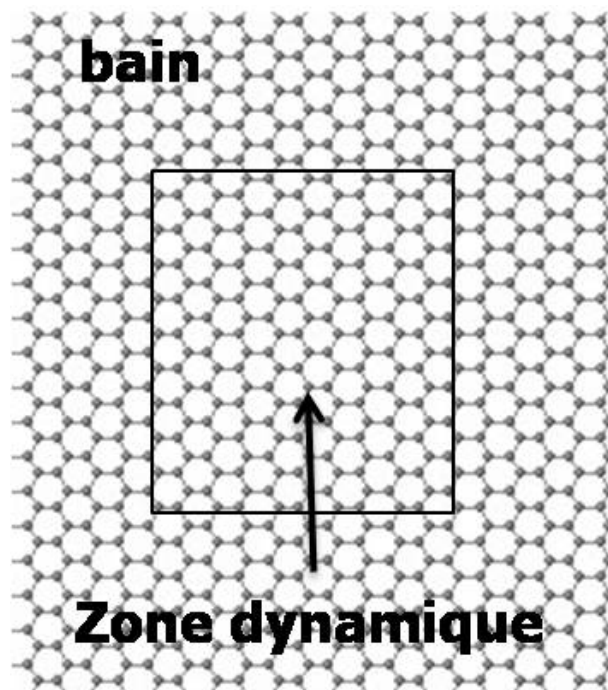


FIG. 4.4 – Plaque de carbone simulant la surface d'un grain interstellaire.)

*Le cadre délimite la séparation entre la zone dite dynamique (à l'intérieur) constituée de 200 atomes de carbone et la zone dite de bain (à l'extérieur) qui sera reliée au thermostat.*

C'est pourquoi avant de choisir la taille du "bain", il est nécessaire de connaître le comportement qu'aurait un grain de très grande taille sur l'évolution de l'énergie présente dans la "zone dynamique". Afin d'évaluer ce comportement, nous avons étudié l'évolution de la température de la zone dynamique au cours du temps quand celle-ci est reliée à un grand bain constitué de 7000 atomes de carbone dont



le rôle est d'évacuer l'énergie cinétique de la zone centrale. Cette étude servira de référence pour permettre le choix de la taille de la couronne.

#### 4.2.2.1 Etude de référence pour introduire le thermostat

Pour effectuer cette étude, nous avons donné au carbone central de la zone dynamique une énergie cinétique de 1.6eV dans sa vibration Vz, normale à la surface. Le carbone est initialement dans le plan de la surface. Nous laissons alors le système évoluer au cours de 400fs, qui représente le temps moyen d'une dynamique de recombinaison de H effectuée à petite énergie de collision (cf chapitre 3).

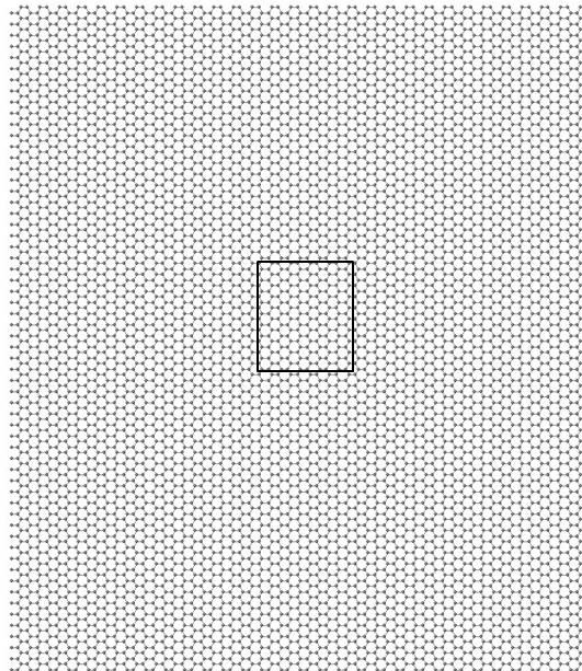


FIG. 4.5 – Bain géant

*Figure représentant le bain géant de 7000 atomes de carbone et la zone dynamique de 200 atomes en son centre.*

Cette étude a été réalisée pour deux cas. Dans le premier, à l'exception du carbone auquel nous avons donné l'énergie cinétique de 1.6eV, les autres atomes de carbones sont tous "froid" à  $t = 0$ fs (4.6). Dans le second cas, la surface avait initialement une température moyenne de 50K avant que nous fournissions l'excédent de 1.6eV au carbone central (4.7).

La figure (4.6) représente l'étude de la répartition d'une énergie de 1.6eV attribuée au carbone central d'une surface constituée de 7200 atomes de carbone durant 400fs. La surface est initialement à  $T = 0$ K. On peut voir respectivement en noir, rouge et bleu la température totale de la surface, la température du bain de 7000 atomes et la température de la zone dynamique.

La figure (4.7) représente une étude similaire à la figure (4.6) mais en employant une surface initialement à  $T = 50$ K.

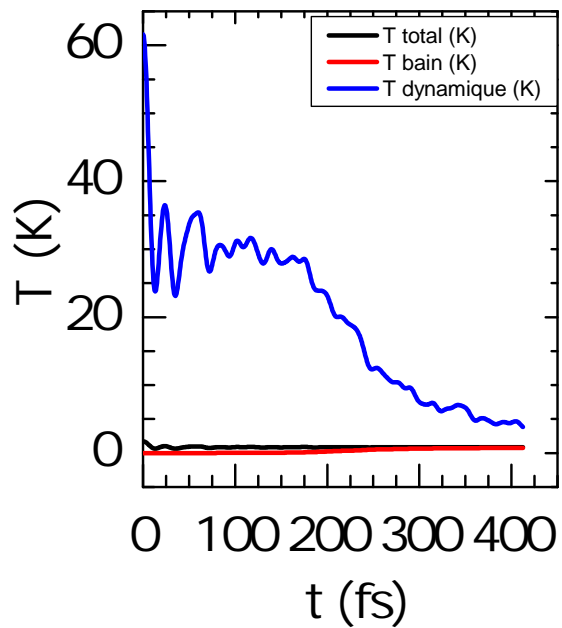


FIG. 4.6 – Evolution des températures après perturbation d’une surface à 0K.

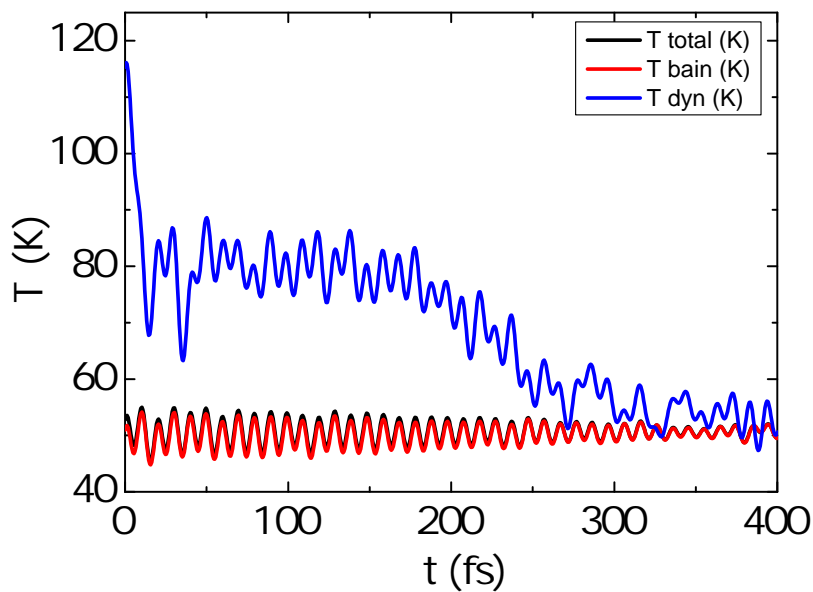


FIG. 4.7 – Evolution des températures après perturbation d’une surface à 50K.

Dans les deux cas (figures 4.6 et 4.7), on peut voir la température de la zone dynamique diminuer au cours du temps et tendre vers un équilibre avec la température du bain. Du fait de l'importance du bain par rapport à la zone dynamique, la température totale du grain est quasi constante durant la relaxation.

A présent que nous connaissons l'évolution que doit avoir la température de la zone dynamique au cours du temps, lorsqu'elle est reliée à un bain "géant", nous pouvons essayer de simuler cette évolution en employant un bain beaucoup plus petit relié à un thermostat.

#### 4.2.2.2 Choix de la taille du bain et du thermostat

Afin de choisir l'algorithme de thermostat ainsi qu'une taille pour le bain, nous avons mis en place les deux algorithmes de faibles couplages présentés au 4.1.3.2 et comparé l'évolution de la température de la zone "dynamique" par rapport à celle obtenue précédemment au 4.2.2.1. Cette procédure consiste à utiliser l'algorithme en modifiant les vitesses des atomes de la zone du bain afin de reproduire la variation de la température de la zone "dynamique" obtenue lorsque le bain était de taille quasi-infinie.

##### *Résultats avec l'algorithme de "velocity rescaling"*

Dans cet algorithme, le seul paramètre modifiable est la taille de la zone servant de bain puisque la température totale du système dépend de l'énergie cinétique du système.

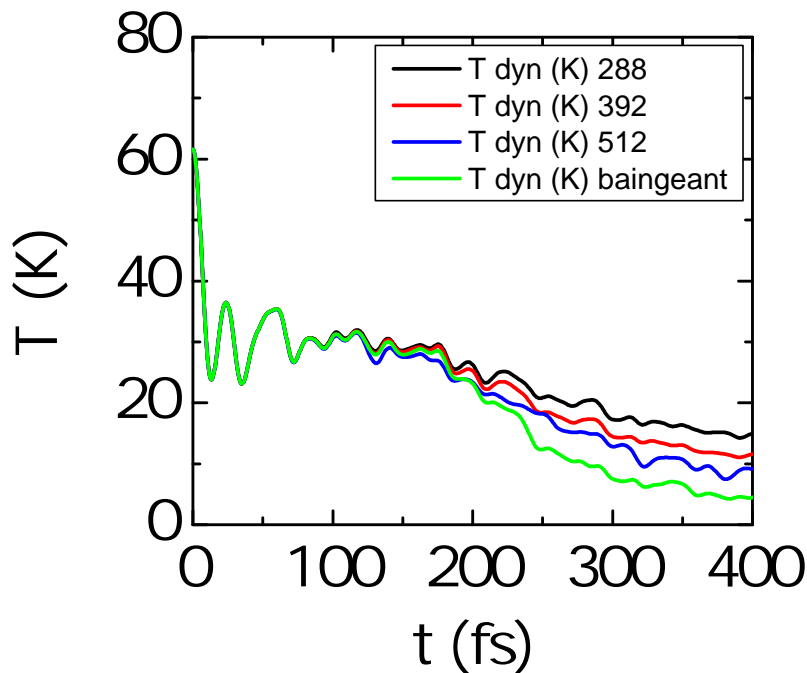


FIG. 4.8 – Comparaison de  $T_{dynamique}$  avec l'algorithme "Velocity rescaling"

Afin d'analyser l'efficacité de ce bain, on peut comparer l'évolution de la température de la zone dynamique de notre système auquel on a initialement attribué une certaine énergie cinétique dans plusieurs cas. Le reste de la surface est considéré froid  $T = 0K$  à  $t = 0fs$ . On cherche à maintenir la surface à  $T = 0K$ . Ceci correspond à ce qui a été fait au 4.2.2.1 avec le bain géant. Les 4 cas choisis correspondent à :

- une zone de "bain" contenant 7000 atomes C sans velocity rescaling (voir 4.1.2)
- une zone de bain de 88 atomes C avec velocity rescaling
- une zone de bain de 192 atomes C avec velocity rescaling
- une zone de bain de 312 atomes C avec velocity rescaling

La figure (4.8) représente la température de la zone dynamique en fonction du temps lorsque celle-ci est reliée à un bain géant (vert) ou des bains de 88 carbones (noir), de 192 carbones (rouge) et de 312 carbones (bleu) couplés à un algorithme de "velocity rescaling"

On se rend compte que même avec une zone de bain très grande, on n'arrive pas à l'aide de l'algorithme de "velocity rescaling", à reproduire l'effet d'une très grande surface. Cet algorithme, bien que très léger, n'a pas les capacités que nous recherchons. Nous allons donc nous intéresser à présent à l'algorithme de Berendsen.

### ***Résultats avec l'algorithme de Berendsen***

Afin d'évaluer à la fois l'influence de la taille de la zone dite de "bain" et du paramètre d'ajustement  $\tau$ , nous avons effectué plusieurs tests.

Comme précédemment avec le velocity rescaling, nous avons comparé la température de la zone dynamique reliée à divers types de bain, eux-mêmes couplés à l'algorithme de Berendsen et celle obtenue avec le très grand bain.

Nous avons étudié deux tailles de bains différents, le premier contient 88 atomes de carbones et le second 192 atomes.

Nous effectuons une dynamique pour des durées de propagation relativement petites par rapport à celles qui sont faites en général avec l'algorithme de Berendsen ( $\sim 400fs$ ). On a vu que prendre des valeurs de  $\tau$  trop grandes ne représente pas convenablement les fluctuations de températures. Nous avons donc testé, dans les deux cas, la valeur employée communément en dynamique moléculaire avec cet algorithme, 100fs, mais aussi des valeurs plus petites qui correspondraient mieux à notre système, à savoir 10fs et 1fs.

Ainsi, nous pouvons choisir aussi bien la taille du bain qui sera nécessaire pour simuler un bain géant mais aussi le paramètre  $\tau$ .

La figure (4.9) représente l'évolution de  $T_{dynamique}$  pour les différents types de bain lorsque la surface est initialement à 0K. A gauche, le bain est constitué de 88 atomes de carbone et à droite de

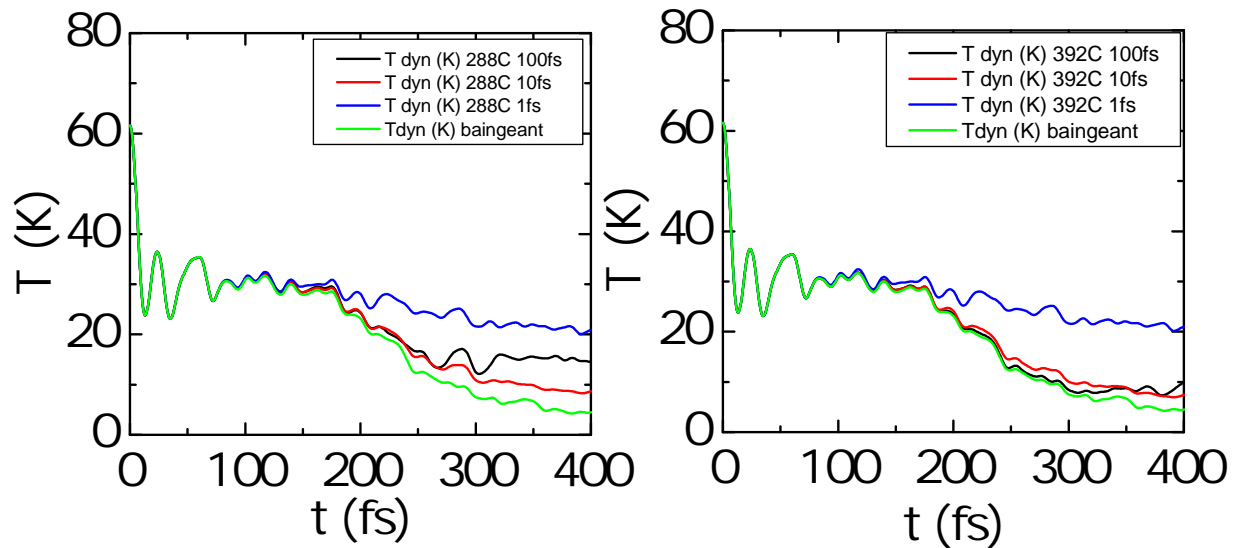


FIG. 4.9 – Comparaison de  $T_{dynamique}$  avec l'algorithme de Berendsen pour une surface à  $T = 0K$

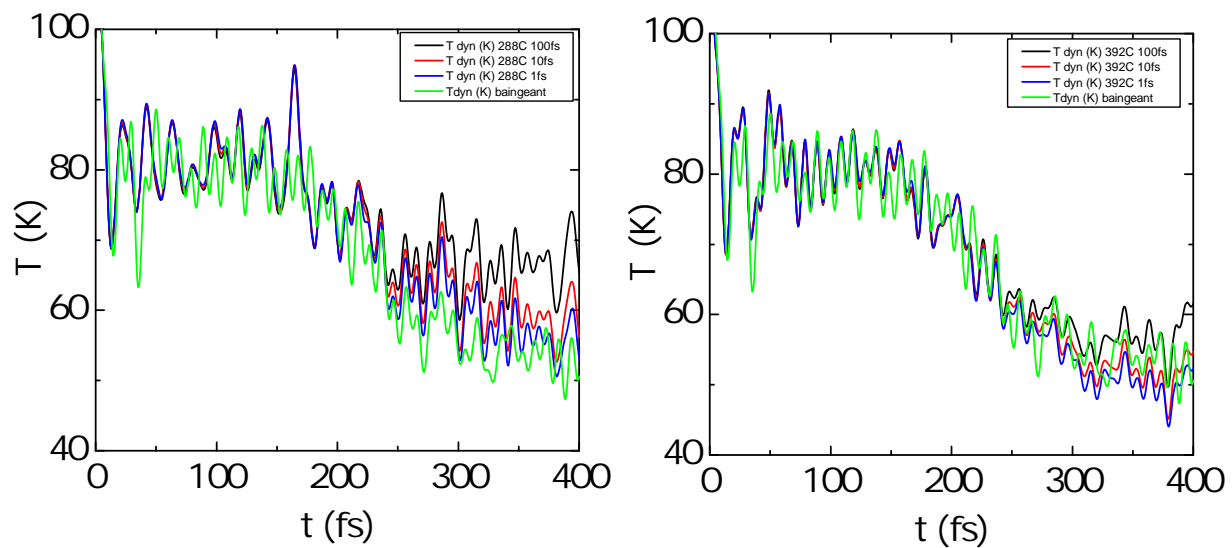


FIG. 4.10 – Comparaison de  $T_{dynamique}$  avec l'algorithme de Berendsen pour une surface à  $T = 50K$

192 atomes.  $\tau$  vaut pour les deux graphiques, 100fs (noir), 10fs (rouge) et 1fs (bleu). Le bain géant est en vert.

La figure (4.10) représente l'évolution de  $T_{dynamique}$  pour les différents types de bain lorsque la surface est initialement à 50K. A gauche, le bain est constitué de 88 atomes de carbone et à droite de 192 atomes.  $\tau$  vaut pour les deux graphiques, 100fs (noir), 10fs (rouge) et 1fs (bleu). Le bain géant est en vert.

On remarque que lors des deux tests, le paramètre  $\tau$  qui donne des résultats les plus proches du bain géant est  $\tau = 10fs$ . Le pas de propagation des trajectoires est le même que celui employé au chapitre 3,  $dt = 0.12fs$ .

Par contre, il y a peu de différence entre les deux tailles de bain, bien qu'il soit évident que le bain le plus grand permette d'obtenir des résultats légèrement meilleurs. Cependant, l'écart ne devient flagrant entre les 2 tailles de bain qu'au bout de 250fs et à ce moment de la dynamique, les atomes d'hydrogène qui ont pu réagir ne sont plus suffisamment à portée de la surface pour pouvoir être influencés par celle-ci et de ce fait, l'écart entre les deux tailles de bain ne changera rien.

De plus, il est important de prendre en compte le temps de calcul lors de l'emploi de bain de taille différente. Prendre un bain de 192 atomes de carbone augmente le temps de calcul par un facteur 8 en comparaison de calculs de dynamique équivalent sans bain. Par contre, le fait de prendre un bain de 88 atomes de carbone n'augmente le temps de calcul que d'un facteur 2.

Vu les maigres bénéfices de l'emploi d'un bain de 192 atomes en comparaison du temps de calcul demandé, le choix du bain est donc fixé à 88 atomes de carbone.

Le facteur  $\tau$  employé durant les calculs qui vont être montrés ci-dessous, est  $\tau=10fs$ . C'est la valeur qui permet de reproduire le mieux les résultats du bain géant.

Nous avons essayé de comprendre pourquoi cette valeur de  $\tau$  permettait d'obtenir les meilleurs résultats. Si on étudie les variations de l'énergie cinétique des atomes de carbone, auxquels on a donné une certaine énergie initiale au cours du temps, on remarque que celles-ci fluctuent avec une période d'environ 10fs. Cette valeur peut être obtenue en regardant le nombre d'oscillations de l'énergie totale sur la figure (4.7) durant les 100 premières femtosecondes. Comme on peut décrire la variation de la position d'un atome comme :

$$x = x_0 + \gamma \cos(\omega t + \phi) \quad (4.4)$$

on peut donc en déduire la composante de la vitesse et ainsi le carré de celle-ci. En réduisant le sinus carré obtenu, on obtient alors :

$$E_c = \alpha \cos(2\omega t + \phi) \quad (4.5)$$

ce qui met en évidence un facteur deux. La fréquence associée à une vibration de 20fs est de 50THz (ce qui correspond à une énergie de 207meV). Il est connu que les phonons de plus grandes énergies du graphite ont une fréquence de 47.4THz (ce qui correspond à une énergie de 200meV) [5]. On en conclue donc en premier que le potentiel modifié reproduit aussi bien les phonons que le potentiel de Brenner [6] et en second que la valeur choisie de  $\tau$  correspond à la fréquence des phonons les plus rapides du graphite.

### 4.3 Résultats d'une dynamique de recombinaison d'atomes H lors d'un mécanisme ER avec une surface thermalisée

Durant cette étude dans un ensemble canonique de la formation de H<sub>2</sub>, nous nous sommes intéressés à deux températures de surface. La première, 10K, correspond à une température de grains que l'on peut observer dans les nuages diffus, les nuages denses ainsi que dans les régions profondes des PDR (pour des valeurs de  $A_v$  grandes, 5-10). La seconde, 30K, correspond à des grains qui peuvent être observés dans les zones moins profondes des PDR.

L'étude de la dynamique a été réalisée à ces deux températures de surface pour quatre énergies de collision de l'hydrogène incident, 0.015, 0.03, 0.05 et 0.2eV. Les trois premières valeurs correspondent à des températures de gaz pouvant être observées dans des nuages diffus et des PDR. La dernière ne devrait normalement pas être observée dans des PDR, hormis lors d'événement particulier comme des chocs ou des irradiations intensives de photons dûes à une étoile voisine. Cependant, cette énergie de collision va nous permettre de comparer nos résultats à certains résultats de la littérature.

Les conditions initiales, de l'atome H<sub>b</sub> incident, correspondent pour le choix des valeurs de  $b_{max}$  et de  $z_{init}$  à celles décrites au chapitre 3 pour des énergies équivalentes. L'étude de la réaction avec une énergie de collision de 0.03eV a été effectuée en employant les mêmes conditions initiales de H<sub>b</sub> ( $b_{max}$  et  $z_{init}$ ) que pour  $E_{coll}=0.05eV$ . Pour ce qui est de la surface, elle est préparée comme nous l'avons décrit au 4.1.1 afin d'avoir une température initiale de  $T = 10K$  ou  $T = 30K$  suivant la dynamique effectuée.

Pour chacune de ces énergies de collision et pour chacune des températures de grain, nous avons effectué 8000 trajectoires ayant des conditions initiales tirées aléatoirement comme il a été décrit au chapitre précédent. On peut noter qu'à partir de 6000 trajectoires, l'ajout de nouvelles statistiques ne modifie plus de manière représentative les résultats.

#### 4.3.1 Les sections efficaces et les probabilités de réaction

On peut remarquer un très faible effet de la température sur la valeur de la section efficace (tableau 4.1). En effet, les sections efficaces obtenues sur une surface thermalisée à 30K sont pour toutes

les énergies de collision légèrement supérieures à celles obtenues sur une surface thermalisée à 10K. Comme lors de la dynamique effectuée à  $T = 0K$  (voir tableau 3.4), on voit que l'augmentation de l'énergie de collision augmente considérablement la valeur des sections efficaces. Ceci est dû à la possibilité qu'a  $H_b$ , provenant de la phase gaz, de pénétrer dans l'entonnoir de réaction créé par  $H_a$  initialement chimisorbé sur la surface.

$T_{grain}$	10K				30K			
$E_{coll}(eV)$	0.015	0.03	0.05	0.2	0.015	0.03	0.05	0.2
Section efficace ( $\text{Å}^2$ )	0.84	6.98	10.47	14.85	0.87	7.11	10.8	15.1

TAB. 4.1 – Sections efficaces de réaction sur des grains thermalisés

On peut à présent comparer les sections efficaces entre la dynamique effectuée sur une surface froide et celle effectuée avec une surface thermalisée (tableau 4.2). On remarque que pour les petites énergies de collision ( $E_{coll} = 0.015eV$ ), le fait d'avoir une surface thermalisée diminue drastiquement la valeur de la section efficace (60%). Ce phénomène peut être expliqué par une déformation de l'entonnoir de réactivité due à l'agitation thermique de la surface. Afin de s'en assurer, nous pouvons étudier les probabilités de réaction en fonction du paramètre d'impact,  $b$ .

$T_{grain}$	0K			10K		
$E_{coll}(eV)$	0.015	0.05	0.2	0.015	0.05	0.2
Section efficace ( $\text{Å}^2$ )	2.1	10.9	14.7	0.84	10.47	14.85

TAB. 4.2 – Comparaison de sections efficaces de réaction entre ensemble microcanonique et canonique

On peut comparer les probabilités de réaction (figure 4.11), en fonction de l'énergie de collision et du type de surface d'étude, thermalisée à 10K et 30K ou initialement à 0K et non thermalisée. Pour  $E_{coll} = 0.015eV$ , on remarque que la probabilité de réaction qui était à  $T = 0K$  de 1 jusqu'à une certaine valeur de  $b$  maximale puis chutait à 0 au delà de cette valeur, ne suit plus le même profil et présente maintenant des disparités. Cela met en évidence l'influence de la température de la surface sur la réaction.

On peut se demander si la corrugation de la surface a un effet sur la réaction de recombinaison, lorsque celle-ci s'effectue sur une surface thermalisée, et si cela peut expliquer les différences observées dans les probabilités de réaction à  $E_{coll} = 0.015eV$ . Pour cela, il est possible d'étudier la distribution initiale des trajectoires, ayant une énergie de collision de 0.015eV et aboutissant à la formation de  $H_2$ , sur un diagramme polaire (figure 4.13).

On peut tracer deux autres probabilités de réaction. En premier, la probabilité de réaction sur une surface thermalisée à  $T = 10K$  et  $T = 30K$  pour une énergie de collision de 0.03eV (Figure 4.12 à gauche). On remarque qu'il n'y a quasiment aucune différence sur les probabilités obtenues pour les deux températures de surface.



Nous avons montré au chapitre 3, que pour de grandes énergies de collision,  $E_{coll} = 0.2\text{eV}$ , il était possible d'aboutir à la fin de la dynamique à de la double chimisorption sur un site Ortho. On peut encore une fois voir cela lorsque l'étude est effectuée sur une surface thermalisée (figure 4.12 à droite).

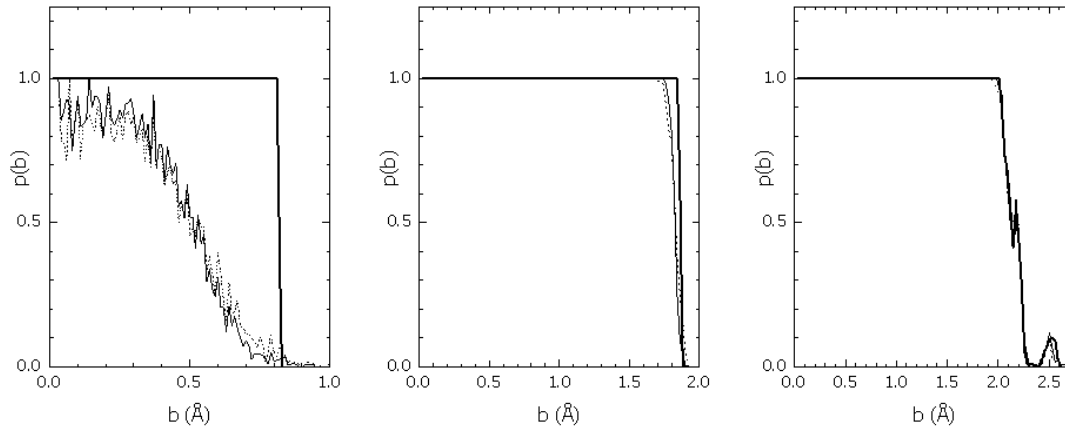


FIG. 4.11 – Comparaison des probabilités de réactions sur des surfaces de température différentes

*Les énergies de collision valent respectivement de gauche à droite, 0.015eV, 0.05eV et 0.2eV. On peut comparer la réaction sur une surface thermalisée à 10K (trait plein), 30K (tiret) et sur une surface non thermalisée initialement à 0K (trait plein épais).*

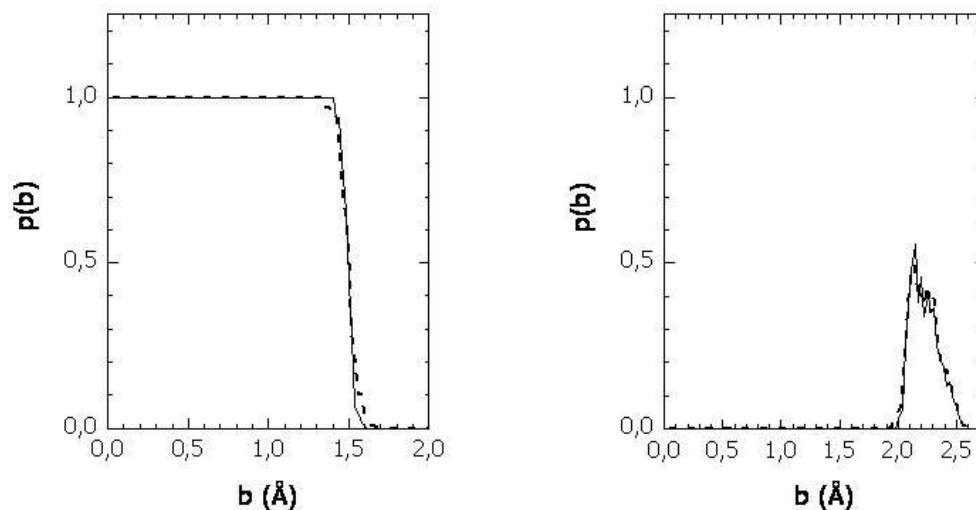


FIG. 4.12 – Probabilité de réaction pour  $E_{coll} = 0.03\text{eV}$  (a gauche) et probabilité de double chimisorption pour  $E_{coll} = 0.2\text{eV}$  (a droite).

*La réaction a eu lieu sur une surface thermalisée à 10K (trait plein) et à 30K (tiret).*

De plus, si on compare les figures 3.9 et 4.12, on remarque qu'il n'y a pas de différence entre les résultats obtenus sur une surface non-thermalisée initialement froide et sur une surface thermalisée en ce qui concerne la double chimisorption.

L'origine du diagramme (au centre,  $b = 0\text{Å}$ ) correspond à la position d'équilibre du carbone sur lequel est chimisorbé  $H_a$ .

On ne remarque pas d'effet particulier de la corrugation de la surface sur cette répartition. En effet, alors que la surface présente une symétrie d'ordre 3, celle-ci est inexistante dans la figure (4.13). La corrugation de la surface n'a donc pas d'effet visible sur la modification de l'entonnoir de réactivité provoquée par l'agitation thermique.

## 4.3.2 Le bilan énergétique de la réaction

### 4.3.2.1 Le bilan énergétique moyen de la réaction

On peut s'intéresser à présent au bilan énergétique moyen de la réaction.

Alors qu'au chapitre précédent, le bilan énergétique prenait en compte les énergies interne et de translation de  $H_2$  ainsi que l'énergie interne de la surface, il ne concerne plus que la translation de la molécule  $H_2$  et les degrés internes, vibration et rotation.

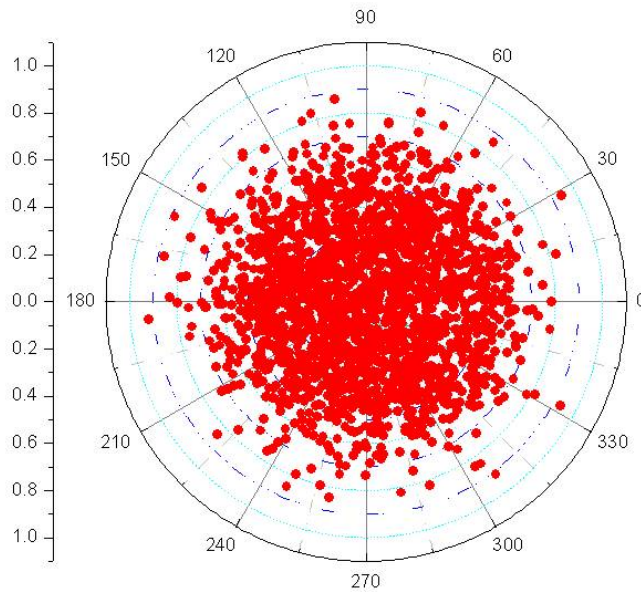


FIG. 4.13 – Distribution initiale des positions de H<sub>b</sub> des trajectoires formant H<sub>2</sub> à  $E_{coll} = 0.015\text{eV}$  sur une surface thermalisée à 10K. L'échelle de gauche est en Angstroem et permet d'obtenir la valeur de  $b$ .

$T_{grain}$	10K				30K			
$E_{coll}(eV)$	0.015	0.03	0.05	0.2	0.015	0.03	0.05	0.2
$\langle E_{int}H_2 (eV) \rangle$	2.71	2.74	2.78	2.20	2.72	2.75	2.78	2.22
$\langle v \rangle$	5	5	5	4	5	5	5	4
$\langle j \rangle$	2	4	4	4	4	4	5	5
$\langle E_{tr}H_2 (eV) \rangle$	0.47	0.47	0.42	0.91	0.46	0.45	0.42	0.90

TAB. 4.3 – Bilan énergétique moyen de réaction sur des grains thermalisés

Le tableau 4.3 détaille les moyennes des énergies interne et de translation de H<sub>2</sub> pour chacune des études de dynamiques effectuées. Il contient aussi les niveaux vibrationnels et rotationnels moyen. On peut remarquer que la différence de température de la surface n'a pas d'effet caractéristique sur les résultats présentés à l'exception du niveau moyen de rotation à  $E_{coll} = 0.015\text{eV}$ .

On peut comparer ces résultats à ceux obtenus précédemment lorsque la surface était initialement froide et non thermalisée (tableau 3.4). On remarque que la valeur moyenne finale de l'énergie interne de la molécule H<sub>2</sub> ne dépend pas du procédé employé pour conduire la dynamique de réaction.

Si on compare à présent le temps moyen de propagation des trajectoires réactives (tableau 4.4), on ne voit pas non plus d'effet du à la température de la surface. Cependant il n'y a pas de raison particulière pour qu'il y ait un effet quelconque ici.

$T_{grain}$	10K				30K			
$E_{coll}(eV)$	0.015	0.03	0.05	0.2	0.015	0.03	0.05	0.2
$\langle \text{temps propagation (fs)} \rangle$	376	293	264	181	381	300	266	181

TAB. 4.4 – Sections efficaces de réaction sur des grains thermalisés

### 4.3.2.2 Les distributions rovibrationnelles et énergétiques de la réaction

Nous avons vu ci-dessus au 4.3.2.1 qu'effectuer la dynamique dans un ensemble canonique permettait d'obtenir des molécules  $H_2$  ayant les mêmes énergies interne et de translation moyennes que si on la réalisait dans un ensemble microcanonique avec une surface initialement froide. On peut à présent étudier les distributions rovibrationnelles des molécules formées.

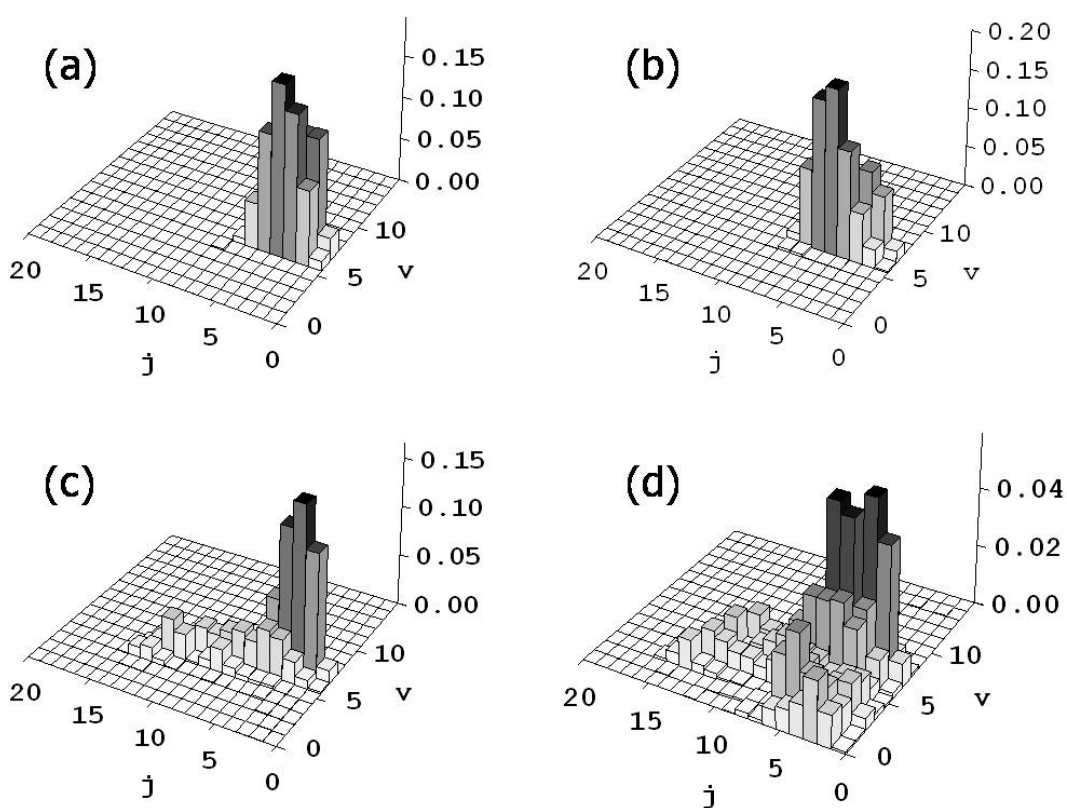


FIG. 4.14 – Distributions rovibrationnelles obtenues sur une surface thermalisée à 10K. Les distributions correspondent aux énergies de collisions de 0.015 (a), 0.03 (b), 0.05 (c) et 0.2eV (d).

Si on regarde les distributions obtenues lors d'une réaction sur une surface thermalisée à 10K (Figure 4.14), on remarque qu'à faible énergie de collision (en haut à gauche), les niveaux vibrationnels et rotationnels sont très piqués,  $v = 5-6$  et  $j = 0-6$ . Puis plus l'énergie de collision augmente, plus la distribution s'étale vers des valeurs de  $v$  petites et de  $j$  grandes pour aboutir à  $E_{coll} = 0.2eV$  à des niveaux  $v = 0-7$  et  $j = 0-14$ .

Si on regarde les distributions rovibrationnelles obtenues lors d'une réaction sur une surface ther-

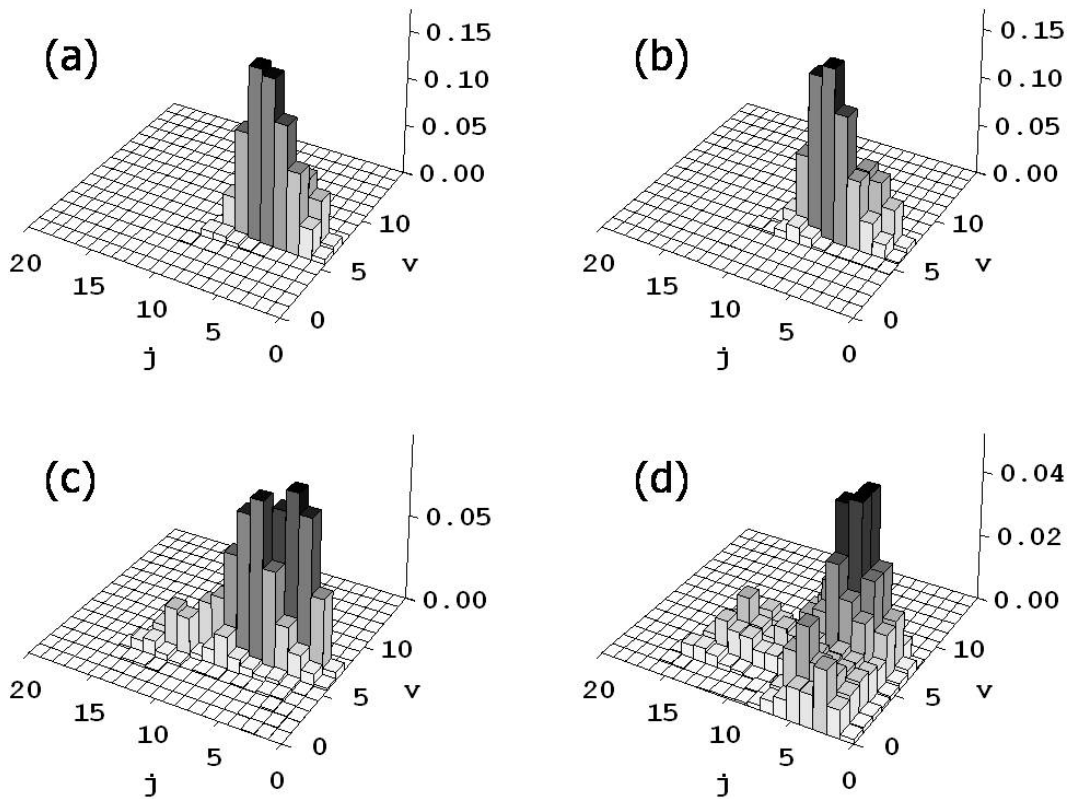


FIG. 4.15 – Distributions rovibrationnelles obtenues sur une surface thermalisée à 30K. Les distributions correspondent aux énergies de collisions de 0.015 (a), 0.03 (b), 0.05 (c) et 0.2eV (d).

malisée à 30K (Figure 4.15), on observe le même comportement d'étalement des distributions que sur une surface thermalisée à 10K (ci-dessus). En effet, on a, à  $E_{coll} = 0.015\text{eV}$ ,  $v = 4-6$  et  $j = 0-7$  et on aboutit à  $E_{coll} = 0.2\text{eV}$  à  $v = 0-7$  et  $j = 0-14$ .

Ce comportement, élargissement des distributions lorsque l'énergie de collision augmente, correspond à celui obtenu au chapitre 3 (figure 3.12). Les distributions vont de  $v = 5-6$  et  $j = 0-5$  à  $E_{coll} = 0.015\text{eV}$  jusqu'à  $v = 0-6$  et  $j = 0-14$  à  $E_{coll} = 0.2\text{eV}$ . De plus, on peut remarquer que la recombinaison d'atomes d'hydrogène sur une surface thermalisée forme des molécules H<sub>2</sub> dont la distribution rovibrationnelle est moins piquée que les molécules H<sub>2</sub> formées sur une surface non thermalisée et initialement froide.

Cet élargissement des distributions se retrouve aussi en comparant les figures (4.14) et (4.15) pour des énergies équivalentes. On peut donc en conclure que l'augmentation de la température de la surface provoque en partie cette dilatation des distributions rovibrationnelles.

Pour mieux comparer les distributions rovibrationnelles obtenues, on peut les sommer sur les niveaux  $v$  et  $j$ .

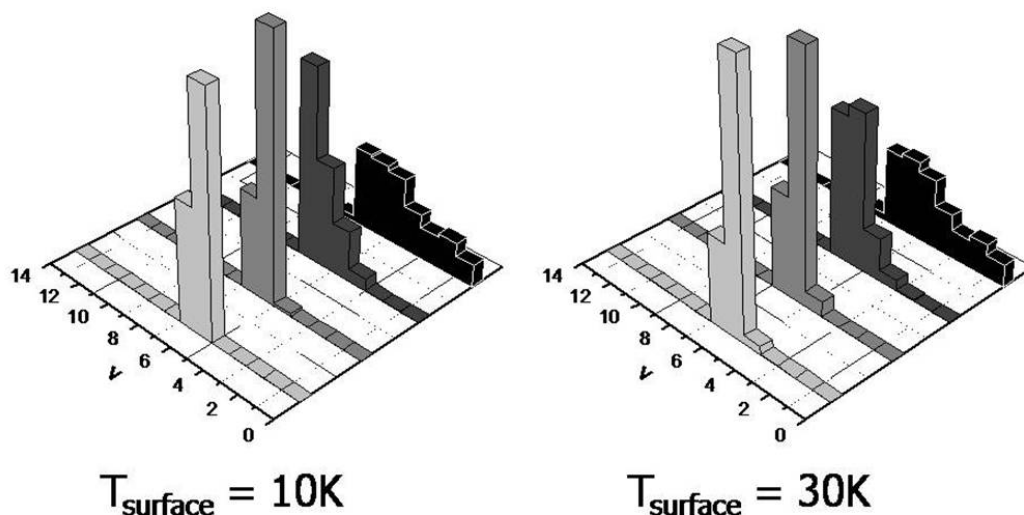


FIG. 4.16 – Distributions vibrationnelles obtenues sur une surface thermalisée  
*D'avant en arrière, les distributions correspondent aux énergies de collisions de 0.015 (gris clair), 0.03 (gris), 0.05 (gris foncé) et 0.2eV (noir).*

Si on compare les distributions vibrationnelles obtenues lors de l'étude sur une surface thermalisée (figure 4.16), on remarque que la température de la surface ne modifie en rien les distributions effectuées à énergie de collision équivalente sur des surfaces thermalisées. En comparant les résultats obtenus avec une surface à 10K et ceux obtenus au chapitre 3 (figure 3.13), on ne voit pas de différence significative dans les distributions vibrationnelles.

On peut tout de même voir un faible effet pour  $E_{coll} = 0.05\text{eV}$ , alors que sur une surface thermalisée à 10K, on obtient des  $\text{H}_2$  principalement avec  $v = 6$ , pour une surface thermalisée à 30K, les molécules  $\text{H}_2$  obtenus ont des niveaux de vibrations qui se répartissent entre  $v = 5$  et  $v = 6$ . Si on compare cette figure à la figure 3.13 obtenue au chapitre précédent, on remarque une différence uniquement pour une énergie de collision de 0.05eV. En effet, on remarque que les deux valeurs de  $v$  principale sont  $v = 4$  et  $v = 6$  et  $v = 5$  est moins important. Les calculs effectués sur des surfaces thermalisées (ci-dessus) ne montrent pas d'importance particulière pour  $v = 4$ .

Comme pour les distributions vibrationnelles, les distributions rotationnelles (figure 4.14) ne présentent pas de différence flagrante lors d'étude sur des surfaces thermalisées à différentes températures. On peut cependant relever un petit écart à  $E_{coll} = 0.015\text{eV}$ , les niveaux  $j$  étant plus piqués avec  $T = 10\text{K}$ . Par contre, on peut voir que les distributions obtenues lors d'étude sur une surface thermalisée sont beaucoup plus dilatées que celles obtenues au chapitre précédent (Figure 3.14).

Enfin, si on s'intéresse aux distributions des énergies de translation des  $\text{H}_2$  formées (figure 4.18), on ne remarque aucune différence entre les études réalisées sur une surface thermalisée pour deux températures de collisions différentes et celles réalisées sur une surface non-thermalisée initialement

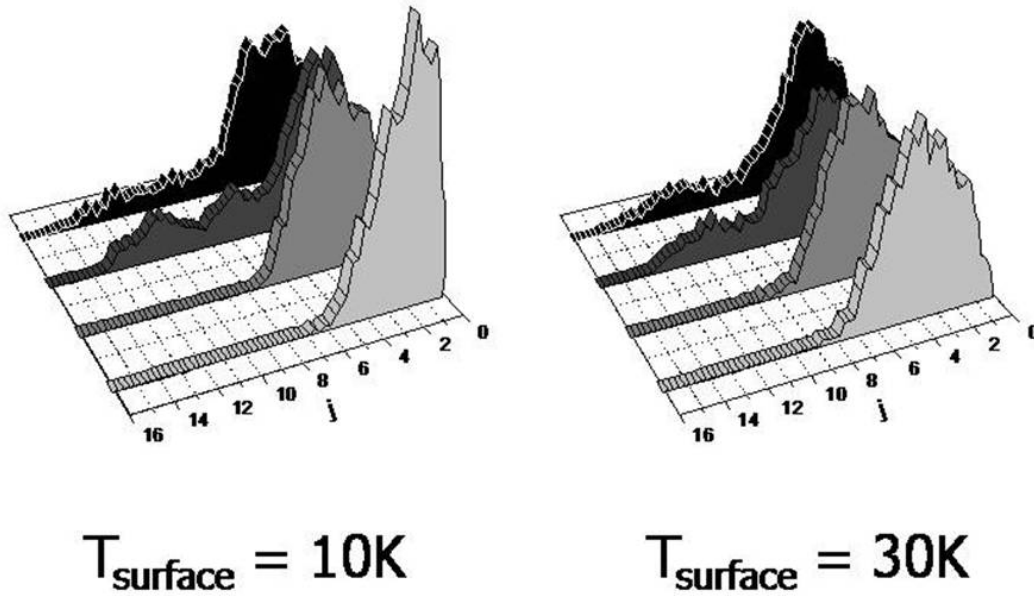


FIG. 4.17 – Distributions rotationnelles obtenues sur une surface thermalisée  
*D'avant en arrière, les distributions correspondent aux énergies de collisions de 0.015 (gris clair), 0.03 (gris), 0.05 (gris foncé) et 0.2eV (noir).*

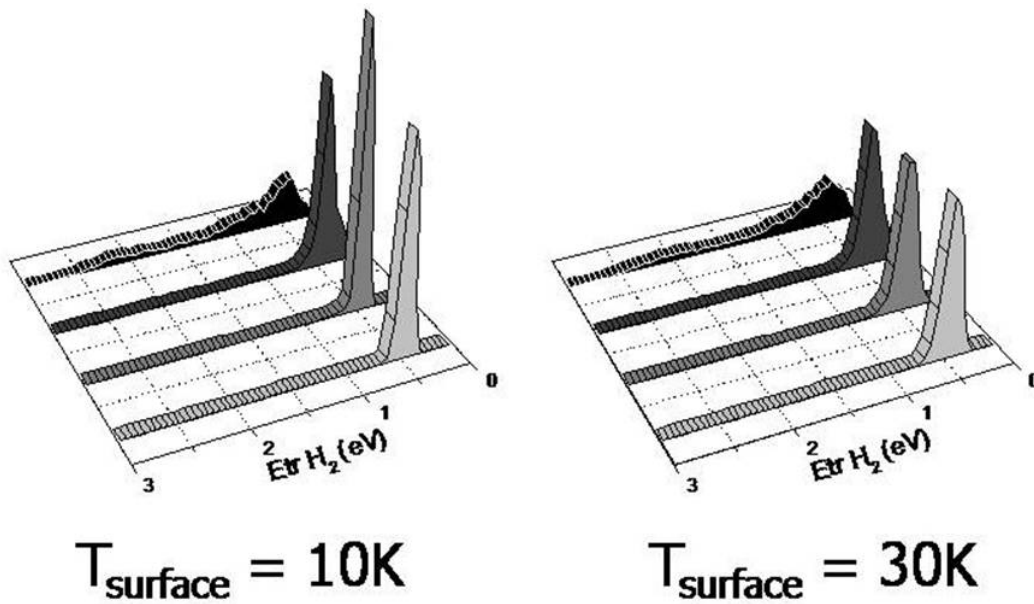


FIG. 4.18 – Distributions des énergies de translation obtenues sur une surface thermalisée  
*D'avant en arrière, les distributions correspondent aux énergies de collisions de 0.015 (gris clair), 0.03 (gris), 0.05 (gris foncé) et 0.2eV (noir).*

froide (3.16).

On peut comparer nos résultats à ceux réalisés par différentes équipes. En premier on peut de

nouveau comparer les valeurs des sections efficaces obtenues à celle trouvées par Sha et al. [7, 8] ainsi que par Martinazzo et al [9]. Dans le chapitre précédent, nous avons discuté du fait que les sections efficaces obtenues par ces deux équipes pour de grandes valeurs d'énergie de collision ( $E_{coll} = 0.2\text{eV}$ ) étaient de  $8 \text{ \AA}^2$ , soit la moitié de celles que nous obtenions sur une surface froide. Comme nous l'avons précisé, pour de grandes énergies de collisions, nous obtenons des sections efficaces équivalentes à celles obtenues lors de l'étude sur une surface non thermalisée initialement froide. Pour ces raisons, nous avons donc toujours un facteur 2 présent entre nos résultats.

Il a aussi été indiqué au chapitre 3 que nous obtenions des énergies internes moyennes des molécules  $\text{H}_2$  qui correspondaient à celles obtenues par Rutigliano et al. [10]. Comme les valeurs moyennes n'ont pas changé entre les deux études présentées aux chapitre 3 et 4, nous avons encore un bon accord avec les travaux de Rutigliano et al.

Nous pouvons aussi comparer les distributions vibrationnelles obtenues avec celle trouvées par Morisset et al. [11]. Nous pouvons mettre en évidence une diminution de 3 à 4 quanta de vibrations. On ne peut cependant pas savoir si ces différences sont dues à la fois à la relaxation de la surface, à l'approche non apicale de l'hydrogène incident et à la température de la surface ou seulement à l'un de ces éléments. Il pourrait être intéressant d'étudier comme nous l'avons fait au chapitre 3, une approche colinéaire de l'hydrogène incident sur une surface thermalisée à une température  $T$  dans un ensemble canonique ainsi que sur une surface non-thermalisée mais initialement à une température  $T$  dans un ensemble microcanonique.



## 4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, il a tout d'abord été décrit de quelle manière nous avons réalisé une étude de la formation de H<sub>2</sub> sur une surface de graphite dans un ensemble "canonique". Puis, les différents résultats obtenus grâce à cette étude ont été détaillés et comparés aux résultats obtenus dans un ensemble microcanonique et exposés dans le chapitre précédent ainsi qu'aux résultats d'autres équipes.

Grace à cette étude, nous pouvons conclure que :

- La formation de H<sub>2</sub> est moins efficace pour des petites énergies de collision sur une surface thermalisée que sur une surface non-thermalisée et initialement froide, la section efficace étant réduite de 60%. Avant de considérer que le mécanisme ER n'est pas efficace dans les régions très froides de l'ISM comme les nuages neutres, il faut rappeler que notre étude ne peut pas prendre en compte l'effet tunnel puisque c'est un effet purement quantique. On peut donc s'attendre à voir la section efficace augmenter grâce à un effet tunnel permettant de passer plus facilement les barrières provoquées par l'entonnoir à la réactivité.
- Il n'y a pas d'effet important sur la section efficace pour des énergies de collision importantes ( $E_{coll} = 0.05\text{eV}$  et  $E_{coll} = 0.2\text{eV}$ ). L'étude de la réaction sur une surface non-thermalisée initialement froide pour des énergies de collision entre 0.015 et 0.05eV permettrait de mieux comprendre ce phénomène. En effet, on peut s'attendre à voir s'atténuer la diminution des sections efficaces au fur et à mesure que l'on augmentera l'énergie de collision. Un premier test serait de réaliser une étude dans un ensemble microcanonique sur une surface initialement froide pour  $E_{coll} = 0.03\text{eV}$ . Cela pourrait ainsi être aussitôt mis en comparaison avec nos résultats.
- Si on compare uniquement la formation de H<sub>2</sub> sur des surfaces thermalisées, celle-ci semble plus efficace sur une surface ayant une température plus élevée. Cependant, cet effet est très faible et il faudrait effectuer des études pour d'autres énergies de surface afin de le confirmer.
- Les énergies moyennes interne et de translation de H<sub>2</sub> sont identiques que la recombinaison ait lieu sur une surface thermalisée ou qu'elle soit effectuée sur une surface non thermalisée.
- Les distributions rovibrationnelles et d'énergie de translation de H<sub>2</sub> sont moins piquées lorsque la réaction a lieu sur une surface thermalisée que lorsqu'elle a lieu sur une surface non-thermalisée et initialement froide.

Comme lors de l'étude réalisée au chapitre précédent, nous avons mis en évidence la possibilité d'obtenir des molécules H<sub>2</sub> dans des états vibrationnels plus proches ( $v = 0-6$ ) de ceux observés ( $v < 6$ ) que les différentes études théoriques précédentes. Cela met en évidence une fois de plus l'importance de la relaxation de la surface dans la recombinaison d'atomes d'hydrogène sur des surfaces de graphite.

Cependant, seules les études de dynamiques effectuées pour de grandes énergies de collision (0.2eV) ont montré la possibilité de former des molécules H<sub>2</sub> dans les états rovibrationnels observés dans le milieu interstellaire. Des atomes d'hydrogène possédant de telles énergies de collision

sont cependant rares dans les régions de l'ISM étudiées et cela ne permettrait donc pas d'expliquer l'abondance de la molécule  $H_2$ .

L'importance de la relaxation de la surface lors d'un mécanisme ER, bien qu'apportant de nombreuses réponses, ne semble donc pas pouvoir expliquer à elle seule la réaction de recombinaison de H.

## Bibliographie

- [1] P. Hünenberger, in *Advanced Computer Simulation*, Vol. 173 of *Advances in Polymer Science*, edited by C. Holm and K. Kremer (Springer, Berlin, 2005), Chap. Thermostat Algorithms for Molecular Dynamics Simulations, pp. 105–149.
- [2] S. Nosé, *Molecular Physics* **52**, 255 (1984).
- [3] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
- [4] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, *J.Chem.Phys.* **81**, 3684 (1984).
- [5] L. Lang, S. Doyen-Lang, A. Charlier, and M. F. Charlier, *Phys. Rev. B* **49**, 5672 (1994).
- [6] V. P. Sokhan, D. Nicholson, and N. Quirke, *J.Chem.Phys.* **113**, 2007 (2000).
- [7] X. Sha and B. Jackson, *Surf.Sci.* **496**, 318 (2002).
- [8] X. Sha, B. Jackson, and D. Lemoine, *J.Chem.Phys.* **116**, 7158 (2002).
- [9] R. Martinazzo and G. F. Tantardini, *J.Chem.Phys.* **124**, 124702 (2006).
- [10] M. Rutigliano, M. Cacciatore, and G. D. Billing, *Chem.Phys.Lett.* **340**, 13 (2001).
- [11] S. Morisset, F. Aguillon, M. Sizun, and V. Sidis, *J.Phys.Chem.A* **108**, 8571 (2004).

# Conclusion générale

Nous avons étudié la formation de la molécule  $H_2$  dans le milieu interstellaire à la surface de grains de poussières représentés par une surface de graphite (0001). Nous nous sommes intéressés au mécanisme de formation Eley-Rideal avec un atome d'hydrogène initialement chimisorbé sur la surface. Notre étude a porté sur les mécanismes de recombinaison d'atomes d'hydrogène dans les nuages diffus et les PDR. A l'inverse de la majorité des travaux précédents, nous avons cherché à comprendre l'importance de la relaxation de la surface sur la formation de la molécule  $H_2$ .

Nos travaux ont consisté en une étude de dynamique moléculaire de la réaction de recombinaison. Pour pouvoir prendre en compte la relaxation de la surface dans son intégralité, la dynamique du système a dû être étudiée de manière classique. Afin d'obtenir la surface de potentiel sur laquelle évolue la dynamique du système, il a été nécessaire de concevoir un nouveau potentiel empirique représentant le système graphite-H-H.

L'étude de dynamique a été effectuée sur une surface initialement froide dans un ensemble micro-canonique, pour des énergies de collision de 0.015, 0.05 et 0.2eV. Elle a aussi été réalisée dans un ensemble canonique sur des surfaces thermalisées aux températures des milieux étudiés, 10K et 30K. Dans le système canonique, nous nous sommes intéressés à des énergies de 0.015, 0.03, 0.05 et 0.2eV.

Parmi les apports de ce travail, on peut citer principalement :

1. la création d'un nouveau potentiel semi-empirique décrivant le système graphite-H-H
2. la mise en évidence de l'importance de prendre en compte la relaxation totale de la surface pour la formation de  $H_2$  lors d'un mécanisme Eley-Rideal

Ce travail a permis de répondre à certaines des questions que nous nous posions dans l'introduction sur la réactivité de la formation de  $H_2$  lors d'un mécanisme Eley-Rideal, concernant en particulier le bilan énergétique à la fin de la réaction et l'influence de la température de la surface.

En effet, nous avons obtenu les résultats suivants :

1. Des sections efficaces variant de  $2\text{Å}^2$  à  $14\text{Å}^2$  pour des énergies de collisions de 0.015 à 0.2eV

2. Des molécules H<sub>2</sub> formées dans des états rovibrationnels proches des observations astrophysiques, les niveaux vibrationnels allant de 6 à 0.
3. Un bilan énergétique en faveur de la surface, celle-ci récupérant environ 25% de l'énergie libérée lors de la réaction, ce qui n'avait jamais été montré auparavant.
4. L'influence de la température de la surface sur la section efficace de la réaction pour des petites énergies de collision (0.015eV), la section efficace étant plus de deux fois plus petite ( $\sim 0.91 \text{ \AA}^2$ ) que celle obtenue sur une surface froide. Ce changement ne se retrouve pas pour des énergies de collisions supérieures.
5. La faible influence de la température de la surface sur la distribution rovibrationnelle des molécules H<sub>2</sub> et sur le bilan énergétique de la réaction

Ces nombreux résultats mettent en évidence l'importance de prendre en compte la relaxation de la surface lors de la recombinaison d'atomes d'hydrogène pour former la molécule H<sub>2</sub>. ou lorsque cela n'est pas possible, de prendre en compte l'effet que cette relaxation aurait eu.

De nombreuses questions restent cependant sans réponse et nécessitent la continuation des recherches sur la formation de H<sub>2</sub> :

1. On ne sait toujours pas comment un atome d'hydrogène a la possibilité de se chimisorber sur une surface de graphite, du fait de la présence de la barrière de 0.2eV. Il est nécessaire de s'intéresser à cette question car la chimisorption de cet atome est l'étape initiale du mécanisme Eley-Rideal, comme il est décrit dans ces travaux. Des réponses pourraient être apportées par l'étude de la chimisorption sur des surfaces différentes que le graphite (0001), comme :
  - Des surfaces de graphite présentant des défauts (lacune ou atome supplémentaire de différentes natures chimiques)
  - Des surfaces de carbones amorphes
  - Des surfaces de silicates
  - Des surfaces recouvertes entièrement ou partiellement de glace (H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, ...), dépendant aussi de la porosité
2. Au niveau de la chimisorption d'un atome d'hydrogène sur une surface de graphite, il faudrait étudier l'influence d'une relaxation totale sur la position d'équilibre de chimisorption. Celle-ci a été obtenue à l'aide de calcul de DFT en autorisant 3 degrés de liberté, il faudrait envisager une étude prenant en compte le déplacement des différents carbones entourant le site de chimisorption, soit au moins une quarantaine de degrés de liberté.
3. Nous n'avons traité dans ces travaux que des dynamiques dans lesquelles le second hydrogène approche normalement vers la surface. Il pourrait être intéressant de s'intéresser à des approches en biais ce qui pourrait à la fois modifier la section efficace et le bilan énergétique de la réaction

4. Un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood mettant en jeu un atome d'hydrogène chimisorbé et un atome d'hydrogène physisorbé a été proposé. il n'a cependant jamais été étudié jusqu'à présent. C'est une piste intéressante pour la formation de  $H_2$  en augmentant considérablement la section efficace de réaction.
5. Dans un contexte non-astrophysique, nous pouvons aussi nous intéresser aux différents mécanismes mettant en jeu l'adsorption (dissociative ou non) de molécules d'hydrogène sur des surfaces de graphite ou de nature similaire (nanotubes).

Le potentiel que nous avons conçu durant ce travail de thèse pourra être employé pour répondre à certaines de ces questions.

Dans les perspectives directes de ce travail de thèse, il pourrait aussi être intéressant d'améliorer le potentiel afin de pouvoir représenter correctement la double chimisorption en para. Celle-ci n'était pas utile dans l'étude de dynamique que nous avons effectuée, mais pourrait être importante pour les travaux de recherche présentés ci-dessus.



# Annexes





# Etude de la dynamique de formation de H<sub>2</sub> lors d'un mécanisme ER sur une surface présentant un ad-atom H

Comme on a pu le voir dans le corps du manuscrit, les molécules H<sub>2</sub> formées à l'aide d'un mécanisme ER sur une surface nue de graphite, ne présentent pas une distribution vibrationnelle correspondante à celle observée dans le MIS.

Parmi les nombreuses pistes possibles concernant la structure des grains carbonés impliqués dans la formation de H<sub>2</sub>, on peut envisager celle d'une surface de graphite présentant des défauts comme par exemple des impuretés et en particulier des atomes d'hydrogène supplémentaires chimisorbés à proximité de celui utilisé pour former la molécule.

En effet plusieurs auteurs ont montré à la fois théoriquement et expérimentalement (Rougeau et al., Miura et al., Roman et al., Hornekaer et al. et Ferro et al. [1–5]) qu'un second atome d'hydrogène a la possibilité de se chimisorber sur un cycle carboné possédant déjà un premier atome H chimisorbé. Les puits correspondants pour les sites ortho et para sont d'environ de -2eV. Il s'en suit une énergie à répartir lors de la formation de H<sub>2</sub> à partir d'un des deux atomes H doublement chimisorbés, plus faible, ~1.5eV, que celle provenant de la réaction en l'absence d'un atome supplémentaire. Ceci pourrait avoir une répercussion sur l'énergie interne de la molécule naissante. De plus, comme Rougeau et al. [1] l'ont montré, le site para, ne présentant pas de barrière à l'absorption, est un site privilégié.

Nous avons donc étudié la dynamique de formation de H<sub>2</sub> sur un coronène simulant une surface de graphite à l'aide d'un mécanisme ER pour une approche apicale d'un hydrogène sur un atome chimisorbé, en présence d'un ad-atom chimisorbé en para. Cette étude a été effectuée à l'aide d'une dynamique quasi-classique.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence que la présence de l'atome supplémentaire sur le site para permettait de former des molécules vibrationnellement plus froides ( $\nu \sim 5$ ) que celles obtenues en l'absence de ce défaut ( $\nu \sim 9$ ).

Ce travail publié dans le journal Chemical Physics Letters est présenté dans cette annexe.

---

## Bibliographie

- [1] N. Rougeau, D. Teillet-Billy, and V. Sidis, *Chem.Phys.Lett.* **431**, 135 (2006).
- [2] Y. Miura, H. Kasai, W. Dino, H. Nakanishi, and T. Sugimoto, *JAP* **93**, 3395 (2003).
- [3] T. Roman, W. A. Diño, H. Nakanishi, H. Kasai, T. Sugimoto, and K. Tange, *Carbon* **45**, 218 (2007).
- [4] L. Hornekaer, Z. Sljivancanin, W. Xu, R. Otero, E. Rauls, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, B. Hammer, and F. Besenbacher, *PRL*. **96**, 156104 (2006).
- [5] Y. Ferro, F. Marinelli, and A. Allouche, *Chem.Phys.Lett.* **368**, 609 (2003).

# Eley-Rideal formation of H<sub>2</sub> involving one of two *para*-chemisorbed H atoms on a graphite surface

D. Bachelierie <sup>\*</sup>, M. Sizun, D. Teillet-Billy, N. Rougeau, V. Sidis

*Université Paris-Sud, Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires,  
CNRS, UMR8625,  
Bâtiment 351, UPS 11, Orsay F-91405, France*

Received 24 July 2007; in final form 24 September 2007

Available online 29 September 2007

## Abstract

Following the work of Rougeau et al. [N. Rougeau, D. Teillet-Billy, V. Sidis, Chem. Phys. Lett. 431 (2006) 135] we study the title reaction when a gas phase H atom impinges on one of two *para*-chemisorbed H atoms on a graphite surface. DFT calculations of the PES and QCT dynamics calculations are carried out for the on top approach. We find that *the studied reaction is barrier-less*. The vibrational energy of the nascent H<sub>2</sub> molecule is centered on the  $v = 5$  level which is significantly lower than what is found for the singly chemisorbed H atom case; also, the energy left in the C atom vibration at the surface is somewhat larger.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The adsorption of H atoms on dust grains of the interstellar medium (ISM) and their subsequent recombination via Eley-Rideal (ER) [1], Langmuir-Hinshelwood (LH) [1] or ‘hot atom’ (HA) [2] reactions are presently considered to constitute the key steps for H<sub>2</sub> formation and its anomalous large abundance especially in diffuse regions of the ISM [3,4]. The dust grains of the ISM are believed to be composed of carbonaceous or silicate-like material (possibly covered by ice mantles in dense clouds).

Most of the theoretical work achieved in this field has considered H atom adsorption to [5–15] and recombination [16–22] from carbonaceous, graphite (0001)-like, surfaces. On the experimental side, *physisorption* of H atoms to a variety of surfaces and H<sub>2</sub> formation at temperatures representative of the ISM conditions have been extensively investigated by thermal programmed desorption (TPD) [23,24]. TPD studies on *chemisorbed* H atoms to graphite surfaces have been carried out [25] when it was realized,

after theoretical predictions [5–7], that H atom chemisorption to graphite is an activated process: it has to overcome a  $\sim 0.2$  eV barrier. These experiments have been subsequently followed by STM and laser assisted desorption studies [13,26,27]. At present, there are only two experiments on the H–H associative desorption, respectively from water ice [28] and graphite [29,30], which have attempted to determine the internal energy of the nascent H<sub>2</sub> molecules.

Physisorbed H atoms on a graphite surface are quite mobile [31] and thus efficiently give rise to recombination via the LH mechanism [19]. Yet, in the diffuse regions of the ISM the dust grain is exposed to background UV radiation; grain heating above 20 K [23] readily leads to thermal evaporation of those loosely bound H atoms before they may encounter. Another problem is that the LH mechanism is theoretically predicted to produce H<sub>2</sub> molecules with substantial internal energy (vibrational levels around  $v \approx 11$  and rotational levels around  $j \approx 10$ ) [19]. Comparable internal energy distributions are found theoretically for the ER mechanism with a physisorbed H atom [16,22]. This is at variance with what is presently inferred from astrophysical observations [32].

<sup>\*</sup> Corresponding author. Fax: +33 1 69 15 76 71.

E-mail address: [damien.bachelierie@u-psud.fr](mailto:damien.bachelierie@u-psud.fr) (D. Bachelierie).

Considering the first of the above mentioned problems, tighter bound chemisorbed rather than physisorbed H atoms are often preferred in H<sub>2</sub> formation scenarios. Chemically bound atoms are considerably less (if at all) mobile than physisorbed ones. Then the relevant mechanism involves the interaction of the chemisorbed H atom and an initially free H atom from the gas phase (ER or even HA). DFT calculations [5–7] showed that H atom chemisorption onto graphite occurs atop a C atom which has to move out of the surface (by 0.35 Å) towards the adsorbate. This puckering of the surface is associated with an activation barrier of nearly 0.2 eV. Such high activation energy should hinder H chemisorption onto graphitic grains at ISM temperatures (10–100 K) save perhaps for photon dominated regions (PDR) where temperatures may reach 1000 K [33]. Anyway, the dynamics of the ER mechanism has been investigated theoretically [16,18,20,21]. Here too, the calculations predict that the H<sub>2</sub> molecules are formed with substantial internal energy (vibrational levels around  $v \approx 9$  in Ref. [18] and  $v \approx 7$  in Ref. [16]). It is noteworthy that the computed potential energy surface (PES) [16–18] exhibits a 12 meV barrier in the entrance reaction path. Accordingly the ER reaction barely occurs below collision energies corresponding to 100 K. While it is not expected that density functional theory (DFT), on which the PES calculations are based, warrant such an accuracy, this feature is still worth keeping in mind.

Given the above, one may wonder whether surface defects could give rise to more suitable catalytic conditions for the ISM. In a recent work by Rougeau et al. [14] a first H atom (H<sub>I</sub>) already chemisorbed on the basal plane of graphite was considered to serve as an impurity for a second chemisorbing H atom (H<sub>II</sub>) on the same carbon ring of the surface. Investigation of site and spin effects for this case has revealed that for singlet spin coupling and H<sub>II</sub> atop the para site (opposite to H<sub>I</sub>) there is *no barrier* to chemisorption already when the C atom underneath (C<sub>II</sub>) is still lying in the surface plane. The C out of plane displacement (puckering) merely enhances the chemisorption energy by  $\sim 1$  eV. Similar information was obtained in an independent work by Hornekaer et al. [15]. The absence of barrier makes the para site a quite interesting candidate for H<sub>2</sub> formation by the ER mechanism in the temperature conditions of the ISM.

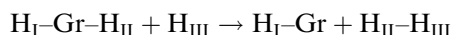
The purpose of the present contribution is to investigate theoretically the latter reaction, that is: the case when a third H atom from the gas phase (H<sub>III</sub>) interacts with one of the two *para*-chemisorbed H atoms. We thereby determine the related PES and then study the reaction dynamics. Bearing in mind the considerable computational effort needed to allow all atoms to freely move during the study, we restrict our investigation to the ‘collinear case’ where three atoms: the gas phase H atom (H<sub>III</sub>), the *para*-chemisorbed H atom (say H<sub>II</sub>) and the C atom underneath (C<sub>II</sub>) move along a line perpendicular to the surface. The puckered C<sub>I</sub> atom at the opposite site and the impurity H<sub>I</sub> attached on top of it remain fixed throughout the reaction.

We actually find that the considered ER reaction is *barrierless* too. In as much as in such conditions tunneling is off the subject and considering that in classically accessible regions previous quantal and quasi-classical calculations on a similar ER reaction [18] yielded consistent results we find it expedient to resort to a quasi-classical molecular dynamics (QCT) treatment of the reaction.

## 2. Method

As in Refs. [14,18] we consider Coronene (C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>) as a cluster model of the graphite (0001) basal surface (thereafter denoted Gr). In Gr, the C atoms form a planar hexagonal mesh; we set the C–C bond length at the fixed value of 1.415 Å (as in graphite). The border H atoms serve only to passivate the dangling bonds of the C<sub>24</sub> cluster; the corresponding C–H bond length is fixed at the recommended value of 1.09 Å.

We investigate the ER reaction (noted ER2 throughout):



where H<sub>I</sub>–Gr–H<sub>II</sub> designates the (singlet spin) surface with its two *para*-chemisorbed H atoms on a common ring [14].

The calculations of the PES are based on the unrestricted Kohn-Sham DFT approach and make use of the ADF 2006 code [34]. All other technical details are the same as described in Refs. [14,18].

The PES is calculated for the ‘collinear case’: 20 points for the H<sub>II</sub>–H<sub>III</sub> distance in the range [0.35 Å, 4.15 Å], 12 points for the C<sub>II</sub>–H<sub>II</sub> distance in the range [0.75 Å, 4 Å] and 10 points in the range [–0.5 Å, 0.65 Å] for the distance of the C<sub>II</sub> atom from the basal plane. The C<sub>I</sub> atom at the opposite site is puckered and fixed at a distance 0.36 Å from the basal plane and the impurity H<sub>I</sub> attached on top of it is fixed at a C<sub>I</sub>–H<sub>I</sub> distance of 1.14 Å [14]. It turns out that these latter equilibrium distances are insensitive to the considered displacements of the C<sub>II</sub>, H<sub>II</sub> and H<sub>III</sub>

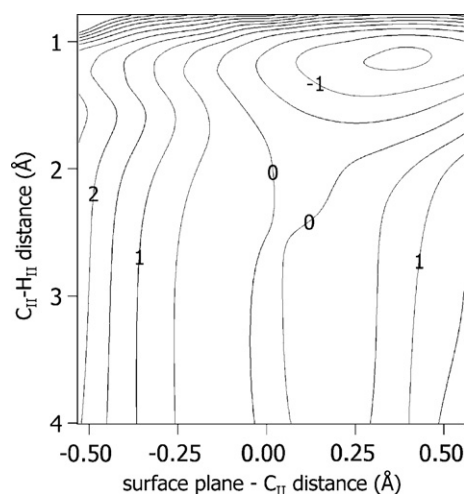


Fig. 1. Cut of the PES for ER2, for the fixed H<sub>II</sub>–H<sub>III</sub> distance of 4.15 Å. Contour lines are plotted every 0.5 eV. The energies along some contour lines (0 eV, 1 eV and –1 eV) are indicated.

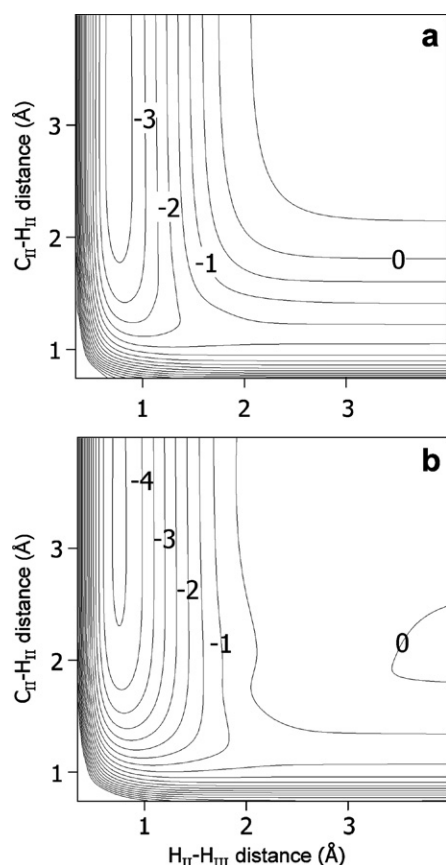


Fig. 2. Cuts, for fixed positions  $z_C$  of the  $C_{II}$  atom above the surface plane, of the computed PES for reaction ER2: (a)  $z_C = 0.36$  Å; (b)  $z_C = 0$ . Contour lines are plotted every 0.5 eV. The energies along some contour lines are indicated.

atoms. Moreover, we checked on a larger PAH that the relaxation of the nearest surface atoms neighboring  $C_{II}$  barely affect the  $H_{II}$  chemisorption characteristics.

Fig. 1 shows a cut of the PES for ER2 in the  $C_{II}$  and  $H_{II}$  degrees of freedom for the fixed  $H_{II}$ – $H_{III}$  distance of 4.15 Å. Fig. 2 shows cuts, for fixed positions of the  $C_{II}$  atom above the surface plane, of the computed PES for reaction ER2 as functions of the  $C_{II}$ – $H_{II}$  and of the  $H_{II}$ – $H_{III}$  distances. Noteworthy features of this PES are: *the absence of barrier for the  $H_{II}$  chemisorption* [14,15] (Fig. 1), and *the absence of barrier to reaction ER2* (Fig. 2). These are important differences from the PES computed without the surface impurity [5–7,17,18]. Another difference is the exothermicity of the reaction; while high in both cases, it is reduced by 1.1 eV in presence of the impurity.

The molecular dynamics calculations are carried out using the quasi-classical trajectory (QCT) approach. As in Ref. [18], for each collision energy, classical trajectories are run with initial conditions representing the quantum  $C_{II}$  and  $H_{II}$  ground state motions in the PES of ER2 when  $H_{III}$  is at infinity. These are determined from random samplings of the corresponding 2D-quantum space- and momentum-probability densities. Samplings of 10 000 trajectories have been used for each collision energy.

### 3. Results and discussion

We have investigated the dynamics of reaction ER2 in the collision energy range  $0.001 \text{ eV} \leq E_{\text{col}} \leq 0.5 \text{ eV}$  of the impinging  $H_{III}$  atom. The results are systematically compared with those of Ref. [18] for the reaction (noted ER1) involving a single chemisorbed H atom.

Owing to the absence of barrier in the PES for ER2 the reaction probability is 100% throughout the entire energy range. This is an important difference with the ER1 case which shows a threshold at  $E_{\text{col}} \approx 9.3 \text{ meV}$  related to its 12 meV barrier in the PES (see Figs. 2 and 5 of Ref. [18] and related discussion).

Fig. 3 shows the sharing of the available energy between the internal (vibration) energy of the  $H_2$  molecule, its translation energy and the energy of vibration, relative to the surface plane, of the released C atom. The available energy is defined as

$$E_{\text{avail}} = E_{\text{prod}} - E_{\text{react}} + \text{ZPE} + E_{\text{col}}, \quad (1)$$

where  $E_{\text{react}}$  and  $E_{\text{prod}}$  are the binding energies of the exchanged H atom in the reactant and product states, respectively. Note that the DFT calculation gives  $E_{\text{prod}} = 4.55 \text{ eV}$  for the  $H_2$  binding energy (instead of the exact value 4.75 eV). ZPE is the initial zero point vibration energy of the active C and H atoms at the graphite surface. For a given  $E_{\text{col}}$  the available energies in the ER2 and ER1 reactions differ from each other essentially through the  $E_{\text{react}}$  terms (1.57 eV and 0.47 eV, respectively [14]); the ZPE terms are nearly the same (0.2 eV and 0.19 eV, respectively). The QCT results for both ER2 and ER1 show that most of  $E_{\text{avail}}$  goes into  $H_2$  vibration. The C atom vibration at the surface comes next but at a much smaller extent. Actually, in ER2 this degree of freedom carries  $\approx 0.2 \text{ eV}$

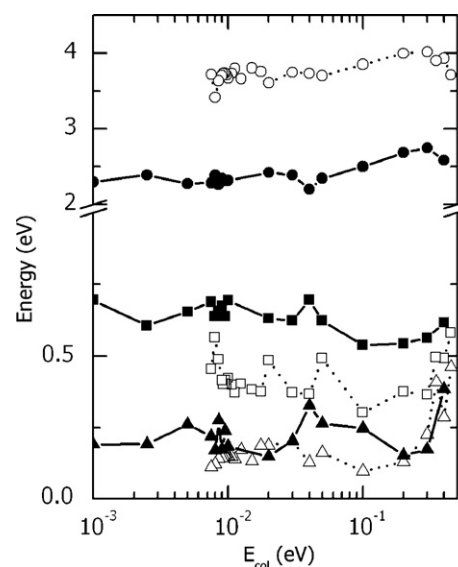


Fig. 3. Energy sharing in the reactions ER2 (full symbols and full lines) and ER1 (open symbols and dotted lines). Circles: internal (vibration) energy of the  $H_2$  molecule; squares: vibration energy of the released C atom about the surface plane; triangles: translation energy of the  $H_2$  molecule.

more energy than ER1 at the expenses of the H<sub>2</sub> vibration. In ER1 the H atom binding to the surface and its release in the reaction are highly sensitive to the C atom motion [18]. This is much less crucial in ER2 what probably explains the recovery in the C<sub>II</sub> vibration of a larger amount ( $\approx 2/3$ ) of the potential energy (0.89 eV) stored initially in its puckering. Only a very little amount of  $E_{\text{avail}}$  goes into the H<sub>2</sub> translation energy. This contribution is nearly the same in both ER2 and ER1.

Fig. 4 shows distributions of vibration energy levels of the nascent H<sub>2</sub> molecule. These plots are representative of those obtained for all other energies. The soundness of the QCT approach (Section 2) is demonstrated by the comparison of the QCT and quantum wavepacket results for ER1 [18]. The computed distribution in ER2 is significantly shifted to lower vibrational levels (around  $v \approx 5$ ) than in ER1 (around  $v \approx 8$ –9). This is a straightforward consequence of the reduction by 1.1 eV of the available energy and of the abovementioned  $\approx 0.2$  eV energy loss towards the C<sub>II</sub> vibration.

Calculations have been carried out with the four H and D isotopic combinations. Except for some scarce epiphe-

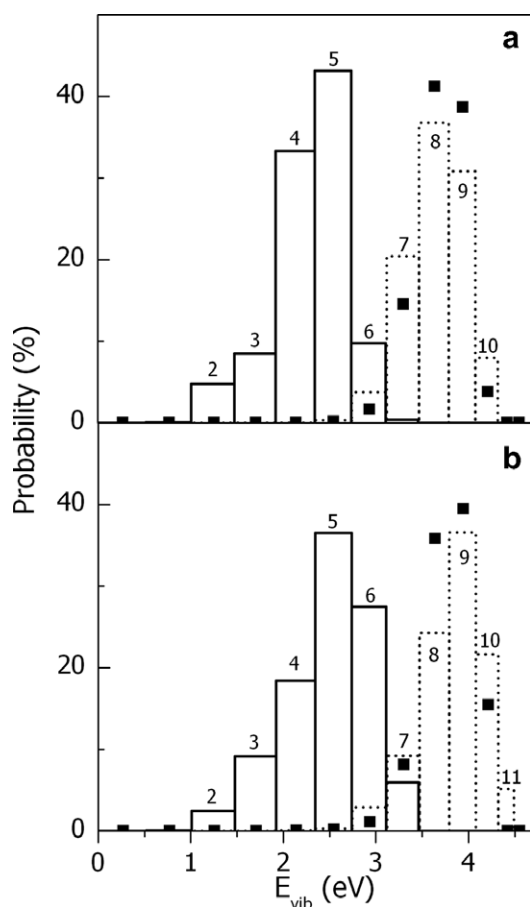


Fig. 4. QCT vibrational distributions of the nascent H<sub>2</sub> molecule from the reactions ER2 (full lines) and ER1 (dotted lines). Quantum wavepacket results of Ref. [18] for ER1 (full squares) are shown for comparison. The numbers accompanying the columns indicate the vibrational level of the molecule. Results for two collision energies are shown: (a)  $E_{\text{col}} = 0.01$  eV and (b)  $E_{\text{col}} = 0.1$  eV.

nomena the energy sharing results do not exhibit any new significant effect. Accordingly, the vibrational distributions for HD are similar to those shown in Fig. 4 owing to the rather close vibrational spacings of H<sub>2</sub> and HD and to the correlative bin widths in the QCT histograms.

In a recent experimental work [29,30], 100 K–300 K H and D atoms are fired at a low temperature (15 K) graphite surface and the vibrational distribution of the nascent HD molecules is measured by the REMPI technique. The measurements of Ref. [30] extend those of Ref. [29] to higher  $v$  levels than  $v = 4$  and its vibrational distributions bear some resemblance with the ER2 results of Fig. 4. A priori, the conditions in which the experiment is carried out let one think that the HD molecules are produced by LH or ER mechanisms involving *physisorbed H/D atoms* on the surface. However, as recalled in Section 1, the theories of Ref. [19] and Refs. [16,22] predict a much higher internal energy of the nascent molecules in this case. One may speculate that if the hypothesis of surface impurities is not excluded, then the H<sub>2</sub> formation scenario discussed in the present work could constitute a possible candidate [35].

The present results are admittedly limited by our restriction to the ‘collinear case’. Sha et al. [16] studied ER1 without this restriction. Comparing their results with those of Morisset et al. [18] indicates that non-collinear effects shift the H<sub>2</sub> vibrational distribution to lower values by typically 2–3 quanta for  $E_{\text{col}} < 0.1$  eV; Sha et al. [16] showed that the rotation is important in this effect. This might be taken as a rough estimate of non-collinear effects on the plots of Fig. 4.

#### 4. Summary and conclusion

Following the findings of Rougeau et al. [14] and Hornekaer et al. [15] that H atoms *chemisorb without any barrier* at the para site relative to an already chemisorbed H atom (taken to play the role of an impurity) we have investigated the ER reaction in that special case (ER2). Our DFT calculations of the corresponding PES show that *the ER2 reaction is also barrier-less*. The para site thus appears to be an ideal catalytic spot for the ER reaction at ISM temperatures. Our 3D-QCT dynamics calculations show in addition that the vibrational distribution of the nascent H<sub>2</sub> molecule from ER2 is displaced by  $\approx 1.3$  eV to lower energies from what is found in the singly chemisorbed H atom case (ER1). This is due to the larger chemisorption energy at the para site and to a somewhat larger energy left in the C atom vibration as a result of ER2. These findings are thought to be of value for the understanding and modeling of H<sub>2</sub> formation in the interstellar medium.

#### Acknowledgement

The authors acknowledge the French national program ‘Physico-Chimie du Milieu Interstellaire’ (CNRS/INSU) for financial support.

## References

- [1] G. Ertl, Surf. Sci. 299/300 (1994) 742.
- [2] J. Harris, B. Kasemo, Surf. Sci. 105 (1981) L281.
- [3] D.H. Hollenbach, E.E. Salpeter, Astrophys. J. 163 (1971) 155.
- [4] L. Schlabach, A. Züttel, Nature (London) 414 (2001) 353.
- [5] L. Jeloica, V. Sidis, Chem. Phys. Lett. 300 (1999) 157.
- [6] V. Sidis, L. Jeloica, A.G. Borisov, S.A. Deutscher, in: F. Combes, G. Pineau des Forêts (Eds.), *Molecular Hydrogen in Space*, Cambridge Contemporary Astrophysics Series, Cambridge University Press, Cambridge, 2000, p. 89.
- [7] X.W. Sha, B. Jackson, Surf. Sci. 496 (2002) 318.
- [8] Y. Ohta, K. Ohta, Synth. Mater 152 (2005) 329.
- [9] Y. Miura, H. Kasai, W. Dino, H. Nakanishi, T. Sugimoto, J. Appl. Phys. 93 (2003) 3395.
- [10] Y. Ferro, F. Marinelli, A. Allouche, Chem. Phys. Lett. 368 (2003) 609.
- [11] A. Allouche, A. Jelea, F. Marinelli, Y. Ferro, Phys. Scripta T24 (2006) 91.
- [12] Y. Ferro, F. Marinelli, A. Allouche, J. Chem. Phys. 116 (2002) 8124.
- [13] L. Hornekær, Ž. Šljivančanin, W. Xu, R. Otero, E. Rauls, I. Stensgaard, E. Lægsgaard, B. Hammer, F. Besenbacher, Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 156104.
- [14] N. Rougeau, D. Teillet-Billy, V. Sidis, Chem. Phys. Lett. 431 (2006) 135.
- [15] L. Hornekær, E. Rauls, W. Xu, Z. Šljivančanin, R. Otero, T. Zecho, I. Steensgaard, E. Lægsgaard, B. Hammer, F. Besenbacher, Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 186102.
- [16] X.W. Sha, B. Jackson, D. Lemoine, J. Chem. Phys. 116 (2002) 7158.
- [17] S. Morisset, F. Aguillon, M. Sizun, V. Sidis, Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 506.
- [18] S. Morisset, F. Aguillon, M. Sizun, V. Sidis, J. Phys. Chem. A 108 (2004) 8571.
- [19] S. Morisset, F. Aguillon, M. Sizun, V. Sidis, J. Chem. Phys. 122 (2005) 194702.
- [20] A.J.H.M. Meijer, A.J. Farebrother, D.C. Clary, A.J. Fisher, J. Phys. Chem A. 105 (2001) 2173.
- [21] R. Martinazzo, G.F. Tantardini, J. Chem. Phys. 124 (2006) 124702.
- [22] R. Martinazzo, G.F. Tantardini, J. Chem. Phys. 124 (2006) 124703.
- [23] V. Pirronello, O. Biham, G. Manicó, J.E. Roser, G. Vidali, in: F. Combes, G. Pineau des Forêts (Eds.), *Molecular Hydrogen in Space*, Cambridge Contemporary Astrophysics Series, Cambridge University Press, Cambridge, 2000, p. 71.
- [24] G. Vidali, J.E. Roser, G. Manicó, V. Pirronello, in: Proc. IAU Symp No. 231, D.C. LIS, G.A. Blake, E. Herbst (Eds.), 2005 p. 355.
- [25] T. Zecho, A. Güttler, X. Sha, B. Jackson, J. Küppers, J. Chem. Phys. 117 (2002) 8486.
- [26] A. Andree, M. Le Lay, T. Zecho, J. Küpper, Chem. Phys. Lett. 425 (2006) 99.
- [27] S. Baouche, G. Gamborg, V.V. Petrunin, A.C. Luntz, A. Baurichter, L. Hornekær, J. Chem. Phys. 125 (2006) 084712.
- [28] L. Amiaud et al., J. Chem. Phys. doi:10.1063/1.2746323.
- [29] F. Islam, E.R. Latimer, S.D. Price, J. Chem. Phys. 127 (2007) 064701.
- [30] E.R. Latimer, F. Islam, contributed paper in ‘Molecules in Space and Laboratory’, S. Diana, J.L. Lemaire (Eds.), Paris 2007, p. 120.
- [31] M. Bonfanti, R. Martinazzo, G.F. Tantardini, A. Ponti, J. Phys. Chem. C Lett. 111 (2007) 5825.
- [32] T. Giannini, C. McCoe, A. Caratti o Garatti, B. Nisini, D. Lorenzetti, D.R. Flower, Astron. Astrophys. 419 (2004) 999.
- [33] E. Herbst, Q. Chang, H.M. Cuppen, J. Phys.: Conf. Ser. 6 (2005) 18.
- [34] ADF: Amsterdam density functional, scientific computing and modelling (SCM), Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands. <<http://www.scm.com>>.
- [35] The authors acknowledge that this point was brought to their attention by L. Hornekaer, S.D. Price at the ‘Molecules in Space and Laboratory’ conference, Paris, May, 2007.





# **Etude de la formation de H<sub>2</sub> lors d'un mécanisme LH sur une surface non contrainte**

## **Relaxation de molécules H<sub>2</sub> par multiples collisions sur les parois d'une surface de carbone poreuse**

Morisset et al. [1, 2] ont étudié la formation de H<sub>2</sub> sur une surface de graphite à l'aide d'un mécanisme Langmuir-Hinshelwood à partir de deux atomes physisorbés. Leurs travaux ont mis en évidence que les molécules H<sub>2</sub> formées étaient vibrationnellement très chaudes ( $v > 11$ ). Cependant, ces travaux ont été réalisés en considérant la surface comme une surface rigide.

Il a été montré dans ce manuscrit que lors de la formation de la molécule à l'aide d'un mécanisme ER à partir d'un atome chimisorbé, prendre en compte la relaxation complète de la surface permettait d'obtenir la molécule dans des niveaux vibrationnels plus bas. On peut envisager que de la même façon la relaxation de la surface influe aussi sur la répartition de l'énergie lors de la formation à partir du mécanisme LH. Nous avons donc effectué une étude de dynamique de la formation de H<sub>2</sub> lors d'un mécanisme LH sur une surface de graphite ayant la possibilité de relaxer entièrement.

La dynamique a été réalisée à l'aide d'une hypersurface de potentiel conçue à partir d'un potentiel décrivant les atomes de la surface (potentiel de Brenner [3]), d'un potentiel décrivant la physisorption des atomes d'hydrogène sur la surface (potentiel créé à partir de résultats expérimentaux) et d'un potentiel de Morse décrivant les interactions entre atomes d'hydrogènes. Des calculs de dynamique classique ont été effectués et ont mis en évidence que la relaxation de la surface n'influe pratiquement pas sur la formation de H<sub>2</sub>. Les molécules H<sub>2</sub> obtenues sont toujours vibrationnellement très chaudes ( $v > 11$ ).

On peut alors envisager que ces molécules H<sub>2</sub> formées vibrationnellement chaudes soient refroidies ultérieurement.

En effet, la morphologie des grains de poussière interstellaire sur lesquels la réaction se déroule n'est pas connue et une des hypothèses plausibles est qu'ils pourraient présenter une structure poreuse.

On peut donc supposer qu'une molécule H<sub>2</sub> naissante au sein d'un pore subisse plusieurs collisions sur

---

les parois avant d'être éjectée à l'extérieur. Ces collisions pourraient permettre de refroidir vibrationnellement la molécule.

Nous avons étudié la dynamique de collisions successives de molécules H<sub>2</sub> sur les parois d'un pore simulées par des surfaces de graphite pouvant relaxer complètement.

Nous avons mis en évidence qu'une succession de collisions permet de refroidir vibrationnellement les molécules H<sub>2</sub> grâce essentiellement à des transferts d'énergies de la vibration vers la rotation et la translation, la surface ne prenant qu'une infime partie de l'énergie disponible lors de chaque collision.

L'ensemble de ces travaux a été publié dans un article au sein du Journal of Physical Chemistry A qui est présenté dans cette annexe.

## **Bibliographie**

- [1] S. Morisset, F. Aguillon, M. Sizun, and V. Sidis, J.Chem.Phys. **121**, 6493 (2004).
- [2] S. Morisset, F. Aguillon, M. Sizun, and V. Sidis, J.Chem.Phys. **122**, 194702 (2005).
- [3] D. W. Brenner, Phys. Rev. B **42**, 9458 (1990).

**Effects of a non-rigid graphene surface on the LH associative desorption of H atoms and on the de-excitation of nascent H<sub>2</sub> molecules colliding with model walls of carbonaceous porous material.**

D. Bachellerie, M. Sizun, F. Aguillon and V. Sidis

*Université Paris-Sud, Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires,*

*CNRS, UMR8625*

*Bâtiment 351, UPS 11, Orsay, F-91405*

damien.bachellerie@u-psud.fr

**Abstract**

A planar slab of 200 C atoms bound by the Brenner potential is used to study the Langmuir-Hinshelwood (LH) recombination of two physisorbed H atoms on a graphene sheet and to simulate afterwards successive collisions of the nascent H<sub>2</sub> molecule with pore walls of a carbonaceous dust grain of the interstellar medium. The study is based on successive propagations of classical trajectories for the 200 C + 2 H atoms. The characteristics of H<sub>2</sub> molecules formed by the LH reaction on the flexible surface are found to differ but negligibly from those formed on a rigid one. Collisions of those H<sub>2</sub> molecules with graphitic pore walls are studied next. Reflection from and “trapping” onto the surface is observed and discussed. The most important energy transfer is from the molecule vibration to its rotation. This conversion mediates the transfer of the molecule internal energy to its translation or to surface

heating. It is found that a single H<sub>2</sub>-surface impact has little effect on the internal energy of the molecules. The grain absorbs on the average but a very weak energy. Several impacts are required to appreciably cool the molecule. The molecule cooling is accompanied by a significant increase of its translational energy. The swifter the molecules are or get, the larger the number of their impacts on the surface they undergo per unit time and the more efficiently cooled they get.

## I. INTRODUCTION

### A. Astrophysical incentive

The formation of very large amounts of molecular hydrogen from the recombination of H atoms in the interstellar medium (ISM) is a crucial issue in the understanding of the birth and evolution of pre-stellar clouds in the universe. It is now well accepted by the astrophysical community that, in the low temperature (10-100 K) and low density ( $< 1000$  atoms per  $\text{cm}^3$ ) conditions of the ISM,  $\text{H}_2$  formation in interstellar clouds takes place via H atom adsorption and recombination on the surface of dust grains, i.e. a heterogeneous catalysis process. There is also consensus on the dust grain composition: in diffuse clouds and PDR's (Photon Dominated regions) they are thought to be made of carbonaceous and/or siliceous material; in dense molecular clouds these grain cores are most probably covered by ice mantles. It is conjectured that the sizes of the grains are in the range 1 nm – 0.1  $\mu\text{m}$  with a size distribution favoring the smallest grains.[1] The structure and morphology of the grains are still matters of exciting and stimulating debate.

$\text{H}_2$  formation on the surface of dust grains may proceed via different mechanisms[2-3] : Langmuir-Hinshelwood (LH) or Eley-Rideal (ER) or "hot atom" (HA) reactions. Most theoretical studies to date have considered carbonaceous dust grains which were modeled as graphitic surfaces[4-5] or large PAH (Polycyclic Aromatic hydrocarbon) platelets[6-7]. The H-H recombination reaction at the surface turns out to be quite exothermic. This is mainly due to the strong  $\text{H}_2$  binding energy which is larger, by 3 eV to 4.5 eV, than the H atom adsorption energies (physisorption or chemisorption). All theoretical studies of the two main mechanisms, namely: LH, for physisorbed H atoms on a rigid surface[8-11], or ER, with or without

surface relaxation, for a chemisorbed [5, 12-15] or physisorbed [5] H atom, have shown that the nascent H<sub>2</sub> molecule has substantial internal energy especially in the form of vibration. Experiments on dust grain analogues in which the internal energy of the product H<sub>2</sub> (HD) molecules is measured have been undertaken recently. In the most recent ones [16-18] significant vibrational excitation is reported albeit not as high as those predicted by theory. Such a vibrational excitation is at variance with what is usually inferred from astrophysical observations [19-20]. Let us point out however that a high energy vibration-rotation excitation tail of H<sub>2</sub> emission extending up to quite high rotational levels (e.g.  $v = 0, j = 30$  and  $v = 3, j = 7$ ) has been reported in Ref. [21]. Though the origin the observed lines is uncertain, newly formed H<sub>2</sub> molecules have been tentatively proposed among the possible candidates.

With these pieces of information in mind two tracks of investigation are open: (i) to conceive new H-H recombination scenarios that are able to produce internally cold (or colder) H<sub>2</sub> molecules; (ii) to investigate processes that could quench the internal excitation of the nascent H<sub>2</sub> molecule. An example of an attempt along track (i) is provided by the complementary works of Refs [22-24] for the ER recombination reaction in presence of a surface impurity, actually taken as a spectator H atom. The present work goes along track (ii). It concerns the study of energy conversion in the molecule and energy flow out of it near the surface. This is done in two ways; on the one hand, with reference to the work of Morisset et al. [8-9], we investigate the effect of *freeing the substrate* during the LH recombination of two *physisorbed and mobile* H atoms on a graphitic surface, and, on the other hand, we endeavor to explore the effect of a succession of vibrationally-rotationally inelastic collisions of an internally hot H<sub>2</sub> molecule with non-rigid walls of a porous dust grain.

## B. Physisorption versus chemisorption

The reason why we favor physisorption in the present study as done in Refs. [8-11] is that H atoms with energies well below 2000 K, as is the case in the ISM, cannot chemisorb on a graphitic surface owing to the presence of a  $\approx 0.2$  eV (2400 K) activation barrier at a distance  $\approx 2$  Å from the surface. This has been established in refs. [4,6,7,25] and has been confirmed in several subsequent works. Recent work [22,23,26-29] has put in evidence and discussed in some depth the existence of chemisorption pairing on graphene. Yet, aside from the existence of chemisorption barriers of few tenths of an eV in all cases but one, namely that of the so-called para pair with singlet spin [22,23,29], a prerequisite condition for the discussed pairing is that one H atom is already chemisorbed on the surface; but this already requires the overcoming of the abovementioned  $\approx 0.2$  eV activation barrier; again an energy which is not available in the ISM conditions. An additional argument[11] for putting chemisorption aside is that when H atoms are chemisorbed, they are quite tightly bound to the carbon atoms of the surface; in order to hop from site to site and diffuse on the surface until their encounter according to the LH mechanism, they have to overcome barriers whose heights are huge ( $> 0.5$  eV) compared to the available energies in the ISM (see e.g. Ref. [30]). Hence, at present we do not consider the possibility that the hydrogen adsorption is dominated by defects without barriers leading to chemisorbed states with properties very different from the physisorbed states considered here [22,23, 31-33].

For similar reasons, we consider at present that H<sub>2</sub> scattering from a graphitic surface at ISM temperatures is likely to be governed exclusively by physisorption type interactions [34].



### C. Framework of the present study

In the work of Morisset et al.[8-9] the LH mechanism involves two physisorbed and mobile H atoms on a *rigid surface* (*i.e. without any energy accommodation to the surface*). The recombination process occurs as a result of *momentum transfer* in the H + H collision and scattering near the surface. The H-H scattering causes one atom to be sent towards the vacuum and the other atom towards the surface; the latter atom thus rebounds and finally moves towards the vacuum too. This gives rise to a quite stretched H<sub>2</sub> molecule that contains substantial vibrational and rotational energy: the vibrational distribution lies in the range  $5 < v < 15$  and peaks near  $v \approx 11-13$ ; the rotational distribution covers the range below  $j = 20$  and has a maximum at  $j \approx 10-11$ . In the simplest case, the translational energy of the nascent H<sub>2</sub> molecule is large enough to lead to a direct desorption. Otherwise, the H<sub>2</sub> molecule is trapped in a quasi stationary state where it oscillates in the physisorption well with a significant amount of vibrational and rotational energy. As these H<sub>2</sub> motions are hindered by the surface there is a coupling between them and the H<sub>2</sub> translation relative to the surface; this allows for the escape of the molecule. One may thus wonder whether consideration of a non rigid surface is likely to modify the energy balance of LH reaction and in particular to significantly reduce the vibration-rotation excitation of the nascent H<sub>2</sub> molecule.

The porosity of ISM dust grains is invoked in many contexts: coagulation of protoplanetary disks[35], optical properties of the ISM [36], H<sub>2</sub> formation on icy grains[37-42] and on dust analogues [43], etc. The possibility of having pores (crevices, cavities, vesicles, etc.) in the grain material provides the means of having a nascent hot H<sub>2</sub> molecule interact several times with the walls of the pore and cooled

down. Here we also endeavor to shed some light on the efficiency of this quenching process.

The outline of the study is as follows. First we study the LH recombination of two H atoms physisorbed on a *non-rigid* surface. This allows us to quantify the percentage of reacting events and to determine the sharing between the internal energy of the nascent molecule in rotation and vibration, its translational energy and the energy put into surface excitation as a function of the temperature of the medium. Then we simulate the reflections of this nascent molecule on walls of a pore until its release. This is done by making the molecule undergo a succession of collisions at random incidence angles on a *non rigid* surface. This simulation allows us to assess if and how the molecule, trapped in a porous material, is able to convert and relax its energy (especially its vibrational energy).

Throughout this study the dust grain is assumed to be composed of carbonaceous and locally graphitic material, that is: the LH reaction and each H<sub>2</sub>-surface collision involve a slab of 200 carbon atoms forming a piece of a graphene layer. The above presented simulation scenarios involving unconstrained motions of so many atoms are presently conceivable and tractable only in a classical molecular dynamics framework. We discuss below why we believe such an approach is permissible.

#### **D. Features of the considered problem allowing the use of classical mechanics.**

Let us consider first the LH recombination reaction. It has been shown by Morisset et al[8-9] that quasiclassical trajectory calculations (i.e. classical calculations with conditions simulating the initial quantal H-surface zero point energy) yield results in general good agreement with full 4D quantal calculations. Such a success

was not expected for light atoms (H) interacting and reacting at very low energies. In fact, this is the consequence of a few favorable conditions. Firstly, since the H<sub>2</sub> formation reaction is barrier-less, there is no tunneling to worry about. Moreover, the reaction is highly exothermic: it involves the strongly attractive H–H interaction which is 100 times greater than the H–surface interaction. As recalled above this produces the H<sub>2</sub> molecule in quite high vibration-rotation (v,j) states close to the dissociation limit. Actually, the spectrum obtained by gathering all v,j levels of the H<sub>2</sub> molecule in its ground electronic state is rather dense (see e.g. Ref. [10]) especially for high v,j pairs. Thence, owing to the large number and close spacing of the vibration-rotation v,j states (not merely separate vibration or rotation states) the dynamics of vibrational-rotational-translational transitions near a rigid surface is actually described correctly enough by classical mechanics.

We may next wonder whether allowance of the surface vibrations in the LH reaction and in the subsequent H<sub>2</sub>–surface collisions is likely to change the situation in a manner that severely invalidates the use of classical mechanics.

It is clear that if the H<sub>2</sub> interaction with the vibrating surface were solely of the vibration-vibration ( $v_{\text{molecule}}-V_{\text{surface}}$ ) type then worrying problems would indeed arise. These problems are related to the large energy spacings of the H<sub>2</sub> vibrational energy levels (from 0.1 eV for the largest v's up to 0.5 eV for the lowest ones). For comparison, the phonon density of states of the graphene surface (PDOS) is essentially continuous and extends from 0 to 0.2 eV [44,45]. So in general, the quenching of one quantum of H<sub>2</sub> vibration requires the simultaneous excitations of a few or several surface phonons. If such events are susceptible of taking place they should involve resonant multiphonon excitation which might not have a classical counterpart. However, one soon realizes that, owing to the small mass ratio of the H

atoms to the C atoms of the surface, most H<sub>2</sub> impacts with the surface, except the very impulsive ones, should release less than 0.2 eV into the surface in pure  $v_{\text{molecule}} - V_{\text{surface}}$  transfers [46]. In as much as vibrational jumps with continuous small bits of energy are classically allowed but quantally forbidden, because of the large spacing of the discrete H<sub>2</sub> vibrational quantum levels, the quenching of the molecule by pure vibrational energy transfer to the surface would be overestimated by classical mechanics.

Nevertheless, one should keep in mind that the problem actually involves altogether the vibration-rotation-translation of the molecule and the vibrations (all sorts of phonons [44,45]) of the surface. In as much as (i) vibrational-rotational-translational transitions near a rigid surface are likely to be properly described by classical mechanics as argued above and (ii) the majority of energy transfers between an H<sub>2</sub> molecule and a carbonaceous non rigid surface is likely to occur by small bits of energy, the problem is likely to be consistently and properly described by classical mechanics if vibrational-rotational transitions  $v,j \rightarrow v',j'$  with  $v > v'$ ,  $j < j'$  and with small internal energy changes occur prior to or even simultaneously with comparable energy transfers to the molecule translation or surface vibrations. Anticipating on the presentation of the results let us mention that this is indeed what actually happens.

The next sections successively describe the interaction potentials, the LH calculations of H<sub>2</sub> formation and the multiple H<sub>2</sub>-surface collision calculations

## II. INTERACTION POTENTIALS

The model consists of two H atoms interacting with the C atoms of a graphene sheet (one layer of a graphite (0001) surface). The H atoms individually or bound in an H<sub>2</sub> molecule are assumed to interact with the surface via physisorption-type interactions.

In the case of physisorption we can assume that the interaction potential can be written as the sum of three terms. The first one concerns the carbon atoms of the surface, the second one the interaction of each H atom with the surface atoms and the third one the H–H interaction potential.

### **A. The graphite potential**

In our model, the graphite (0001) surface is reduced to its outer layer: a graphene sheet spreading along the XY plane. This model surface is further represented as a rectangular slab of 200 carbon atoms arranged in a hexagonal mesh with a C-C bond distance of 1.45 Å. Periodic boundary conditions are applied in the X and Y directions. The number of atoms constituting the slab is directly related to the H–surface potential (Sec. I.B below); it is chosen in such a way that the H–surface potential at the center of the slab is insensitive to any further addition of C atoms at the slab borders.

We use the empirical bond-order potential due to Brenner[47] to represent the interactions of the C atoms of the surface. This potential is quite popular and is widely and satisfactorily used for miscellaneous hydrocarbon structure and dynamics calculations. In particular, it was found to satisfactorily reproduce the PDOS of graphene and graphite [45]. It is basically a sum of nearest neighbor interactions but it includes a many-body term reflecting the local environment of each bond. Thus, the

potential is short ranged and determines the forces between the C atoms within and about the graphene sheet.

## B. The H–surface potential

As recalled in Sec. I.B., for low energy H atoms (well below 0.2 eV, that is:  $T \ll 2400$  K) interacting with a graphite (0001) surface the H–graphite interaction potential is of the physisorption-type and is characterized by a relatively small corrugation[6-7,48]. As indicated above, we represent the H–surface interaction as a sum over all C atoms in the slab (Sec. I.A.) of pairwise C–H potentials.

$$V_{\text{H-Surface}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, z, \{\bar{\rho}_i\}) = \sum_{i=1}^n V_{\text{H-C}}(r_i)$$

where  $r_i$  is the distance between the H atom and the  $i^{\text{th}}$  C atom of the surface;  $\{\bar{\rho}_i\}$  represents the coordinates of the C atoms collectively,  $z$  is the distance of the H atom from the surface and  $x, y$  are its coordinates in the plane parallel to the surface.

$$V_{\text{H-C}}(r_i) = D \left[ \left( 1 + \frac{\Lambda(r_i - r_{\text{eq}})}{p} \right)^{-2p} - 2 \left( 1 + \frac{\Lambda(r_i - r_{\text{eq}})}{p} \right)^{-p} \right]$$

The parameters of this formula given by Ghio and used for the H–C potential were fitted in order to reproduce the equilibrium H–surface distance ( $z_{\text{eq}} = 4.13$  Å) taken from the DFT calculations of Sidis et al.[7] and the experimental physisorption energy ( $D_{\text{eq}} = 43$  meV) taken from Ghio et al.[49]. In this way the present calculations may unambiguously be compared with those of Morisset et al.[8-9]. The parameters of the potential are thus:  $n = 200$ ,  $D = 2.42$  meV,  $\Lambda = 1.48$  Å<sup>-1</sup>,  $r_{\text{eq}} = 4.6$  Å,  $p = 4.9$ .

A cut of the resulting potential, when all C atoms lie in the  $z = 0$  plane at their equilibrium graphite distance  $\{\bar{\rho}_{i,0}\}$ , is shown in Fig. 1 along a line  $S(x, y)$  passing through two opposite C atoms of a hexagonal carbon ring of the surface (para sites).

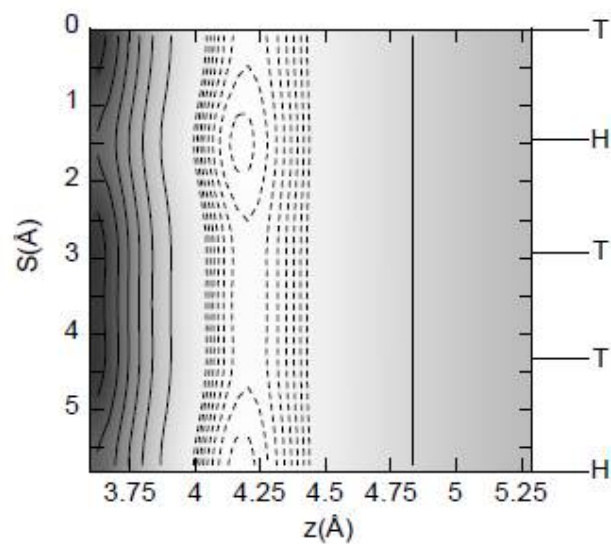


FIG. 1 – Cut of the model potential used in the present work to describe the interaction between an H atom and a graphite surface. The potential is plotted as a function of the H-surface distance  $z$  and the distance along a line  $S$  passing through two opposite C atoms (para sites) of a hexagonal carbon ring of the surface. In this figure the carbon atoms are in the same plane at their equilibrium position. The symbols T and H respectively indicate the positions of the Top and Hollow sites respectively. Contour lines are plotted every  $10^{-2}$  eV from 0.02eV to -0.04eV (solid lines) and every  $5 \cdot 10^{-4}$  eV between -0.04eV and -0.0435eV (dashed lines).

It presents a large corridor almost independent on the position in the XY plane with a well of -0.043 eV at the distance  $z = 4.13 \text{ \AA}$ . A faint corrugation is observed, namely: slightly deeper minima occur at the center of the rings (H sites) than on top of the C atoms (T sites) or on the C-C bonds ( $2.9 \text{ \AA} < S < 4.35 \text{ \AA}$ ). However, the energy gap between the minima at these positions is less than 1 meV (12 K) which means that the physisorbed atoms are free to diffuse along the surface at rest ; this is consistent with the calculations of Ref. [48].

The  $V_{\text{H-Surface}}$  potential is smaller than  $10^{-5}$  eV for  $z$  distances larger than  $9.5 \text{ \AA}$ ; the latter value was taken as the range  $z_M$  of this potential.

### C. The H–H Potential

This interaction potential is given by a simple Morse function of the H–H separation  $R$ :

$$V_{\text{H-H}}(R) = D_e \{ \exp[2\beta(R_e - R)] - 2 \exp[\beta(R_e - R)] \}$$

with the parameters:  $D_e = 4.75\text{eV}$ ,  $\beta = 1.95 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $R_e = 0.74 \text{ \AA}$ . This potential is smaller than  $10^{-10}$  eV for  $R > 8 \text{ \AA}$ ; the latter value was taken as the range  $R_M$  of this potential in the LH calculations of Sec. 3.

## III. DYNAMICAL CALCULATIONS: H–H ASSOCIATIVE DESORPTION

### A. Initial conditions and propagation

The initial conditions are defined for a system made of the above defined surface and two physisorbed H atoms at temperature  $T$ . The calculations are undertaken in a classical framework; they are thus marred by the *zero-point energy* problem of the bound atoms.



The initial conditions for the surface are chosen by first assigning to each degree of freedom of the C atoms velocities corresponding to random kinetic energies in the range  $[0, k_B T]$ . The atoms are then equilibrated for 24 fs after which the velocities are scaled in order that their total kinetic energy sum corresponds to  $\frac{3}{2} k_B T$  per atom.

Each degree of freedom of each H atom is ascribed a mean kinetic energy of  $\frac{1}{2} k_B T$ . This is done separately, on the one hand, for the free motions parallel to the surface plane XY and, on the other hand, for the bound vibrations along the Z direction.

For the H *motions parallel to the surface plane* we attribute an energy  $k_B T$  to each of the relative and center of mass (CM) motions. The procedure to fix the initial conditions is as follows. The two atoms are first placed along an arbitrary axis  $S(x,y)$  at a mutual relative distance  $R_M$ . The initial direction  $D_\alpha(x,y)$  of their relative motion *toward each other* is taken to make an angle  $\alpha$  with the  $S(x,y)$  axis such that  $\sin \alpha = b^*/R_M$ ;  $b^*$  is thus a sort of projected impact parameter (associated with  $R_M$ ) in the XY plane. The actual initial  $x,y$  positions and direction of relative motion are thereafter fixed by a random overall rotation of  $S(x,y)$  and  $D_\alpha(x,y)$  about the CM and a random displacement of the  $x$  and  $y$  coordinates of the CM. The randomly oriented CM velocity vector is finally added to the relative atom velocities to yield the individual atom velocities parallel to the surface.

For each H atom the position and the velocity along the Z direction are chosen for a total energy  $k_B T$  in the potential  $V_{H-Surface}(x,y,z,\{\bar{p}_{i,0}\})$  which essentially depends on  $z$  (Sec II. B): the initial  $z$  positions are picked at random from the bound oscillatory motion between the two classical turning points in such a way that on the average there is  $\approx \frac{1}{2} k_B T$  in each of the kinetic and potential energies.

The propagation of the trajectories for the 200 C + 2 H atoms is done in the microcanonical ensemble; this implies energy conservation even though the initial conditions are made to sample an initial temperature. Each  $b^*$  characterizes a trajectory. The  $b^*$  values are evenly distributed in the  $[0, b^*_{\max}(T)]$  range.  $b^*_{\max}(T) < R_M$  is determined beforehand, by coarse exploratory scans, as the  $b^*$  value for which the reaction probability drops below  $2 \cdot 10^{-3}$ . For each trajectory, the classical equations of motion are propagated using the velocity Verlet algorithm[50] with a time step of 0.12 fs. The maximum duration of one trajectory is  $t_{LH} = 12$  ps.

A dilemma arises upon choosing the temperature range of the study. The astrophysical literature on the diffuse ISM incites one to choose temperatures in the 10-100 K range[1]. However, in our classical trajectory framework, selecting this range does not allow to account for the zero point energy (ZPE) motions of the H atoms in their physisorption wells. This is actually a crucial issue. Indeed, the previous study of the LH recombination reaction[8-9] indicated that fluctuations of the z positions of the physisorbed H atoms as allowed at least by their ZPE motions are essential for an adequate description of the reaction and for making classical calculations agree with the reference quantal ones. In as much as the ZPE of the physisorbed H atoms is 11.8 meV (corresponding to 136 K) we have decided to carry out our calculations at  $T \geq 200$  K. Thus for the bound atom motions T is clearly a *pseudo temperature* which is used to set up an initial albeit reasonable degree of disorder in the system. However, one should be aware that a *pseudo temperature*  $T \geq 200$  K is pretty large in view of the temperatures of astrophysical relevance for the considered LH mechanism. It may lead to processes which do not occur in a quantum calculation. In adsorption processes of light particles at low temperatures this may lead to strong differences between classical and quantum calculations [51].

Compared with the work of Morisset et al.[8-9] the C atom vibrations at temperature T introduce a sort of *dynamical corrugation* of the surface that may influence the course of the reaction. Moreover, the possibility of energy exchange between the H atoms and the flexible surface introduces some probability of H atom desorption in the incoming stage of the collision.

From the Arrhenius-Polanyi-Wigner law the probability  $P_{\text{survival}}(T)$  of having *both* H atoms still physisorbed on the surface after an incoming encounter time  $t_{\text{in}}$  may be estimated as :

$$P_{\text{survival}}(T) = p(T)^2$$

with :  $p(T) = \exp[-\Gamma(T) t_{\text{in}}]$  and  $\Gamma(T) = \nu \exp[-E_d/(k_B T)]$ .  $\nu$  is the vibration frequency of a physisorbed H atom relative to the surface and  $E_d$  is the physisorption well depth.  $t_{\text{in}}$  is also a function T; it may be roughly estimated as the time it takes for the H-H internuclear distance to decrease from  $R_M$  to 1 Å. Values of  $P_{\text{survival}}$  are respectively 0.74, 0.58 and 0.49 at 200 K, 300K and 400K. The latter values are but estimates, the computed reaction probabilities contain in effect the actual thermal leakage of the reactants in the course of the encounter.

## B. Final conditions

During the trajectory propagation two tests are done to determine whether it should be stopped before the maximum propagation time. In the first test, the distance of the two H atoms is controlled to evaluate if they are still interacting ( $R < R_M$ ). This condition eliminates non reactive trajectories. The second test determines for each H atom whether it has desorbed ( $z > z_M$ ) or not. Trajectories for which both H atoms still interact ( $R < R_M$ ) and have not desorbed ( $z_{1,2} < z_M$ ) before the maximum integration time are still able to react; trajectories of this kind that have still not

**Table I.** Characteristics of the H<sub>2</sub> recombination reaction via the LH mechanism on a flexible graphene surface as a function of T. The initial relative energy E<sub>rel</sub> of H–H motion is given in brackets in the first column. The efficient length and mean translational energy of the stable desorbed molecules are given. The percentages of stable, metastable and trapped trajectories among reactive events are also given. As mentioned in the text, the metastable species are ultimately considered as dissociated.

T (E <sub>rel</sub> )	Efficient length (Å)	Mean E <sub>tr</sub> (eV)	Stable desorbed (%)	Metastable-dissociative desorbed (%)	Trapped t <sub>LH</sub> = 12 ps (%)
200 K (0.0172 eV)	0.765	0.078	96.1	0.3	3.5
300 K (0.0259 eV)	0.39	0.091	95.7	2.6	1.7
400 K (0.0345 eV)	0.115	0.114	83.5	15.9	0.5

desorbed when the maximum integration time has elapsed ( $t_{LH} = 12$  ps) are considered as “trapped”.

For trajectories in which both H atoms have desorbed with  $R < R_M$  the reaction has taken place. One then defines the properties of the nascent molecule: angular momentum  $j$  and internal energy  $E_{int}$ . Any molecule with an internal energy larger than  $D_e$  is considered as dissociative even though it may be bound by a rotational barrier (quantally metastable); these are referred to as metastable-dissociative.

The reactive trajectories are thus separated in three categories: (i) stable, desorbed, (ii) metastable-dissociative desorbed and (ii) “trapped” at  $t_{LH} = 12$  ps. For the first category one can determine the energy partitioning between the molecule internal energy  $E_{int}$ , its translational energy  $E_{tr}$  and the energy exchanged with the surface. Moreover, the internal vibration and rotation energies of the molecule can be put in correspondence with  $v$  and  $j$  quantum numbers respectively.

### C. Results

Ensemble of trajectories were run for temperatures  $T = 200$  K,  $300$  K and  $400$  K. The number of trajectories is  $20000$  except for  $400$  K where  $50000$  trajectories were launched.

The gross characteristics of the computed LH reaction as functions of  $T$  for a flexible graphene surface are presented in Tab. I. The percentage of “trapped” trajectories at  $t_{LH}$  is generally much smaller than the desorbed ones ( $\leq 3.5$  %). Therefore, we have not deemed it worth to extend the integration time limit  $t_{LH}$  to higher values to inquire about their further development.

The reaction probability  $p(b^*)$  for the stable desorbed molecules is shown in Fig. 2 for the three values of  $T$ . By integration of this probability over  $b^*$  we may

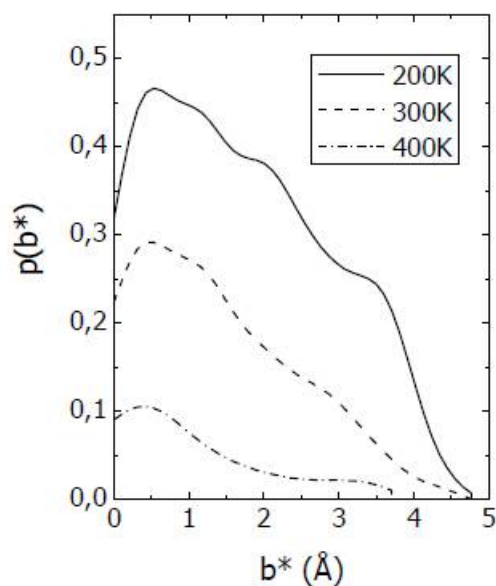


FIG. 2 – Reaction probability for the H-H associative desorption via the Lagmuir-Hinshelwood mechanism on a flexible graphene sheet as a function of the impact parameter  $b^*$  for three surface temperatures.

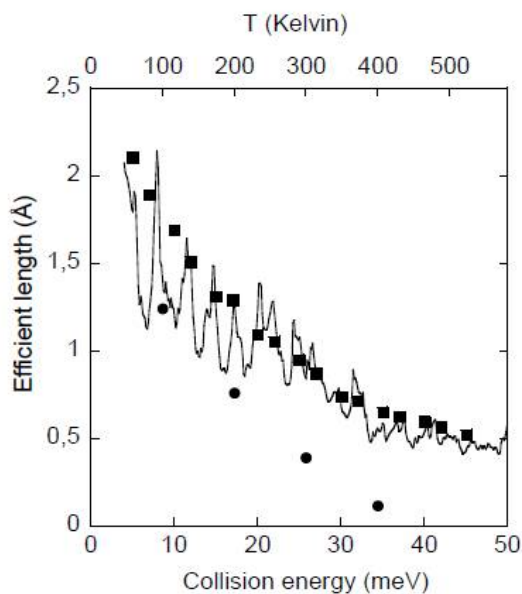


FIG. 3 – Efficient length for the H-H associative desorption via the Lagmuir-Hinshelwood mechanism as a function of the H-H collision energy. Line and square : quantal and quasiclassical results of Ref. [9] respectively for a flat and rigid surface at 0K, dots : present results using a flexible graphene sheet at temperature T.

deduce an estimate of the so-called “efficient length”[9]  $\lambda$  though strictly speaking such a quantity may not be defined for H atoms evolving on a *shaky* surface:

$$\lambda = f \int_{-\infty}^{+\infty} p(b^*) db^* \approx 2f \int_0^{b^*_{\max}} p(b^*) db^*$$

$f = 1/4$  is the statistical weight for singlet spin coupling of the electrons when dealing with electronic spin-unpolarized H atoms [9-10]. The integration boundaries in the first integral take into account the fact that the reduced particle may pass to the right or to the left of the scattering center in the considered quasi-2D world when the atoms are migrating on the surface. The efficient lengths for the three T values are displayed and compared in Tab. I.

On the whole, one observes an appreciable decrease of the reaction probability and efficient length with the system temperature (Figs. 2, 3). This effect is partly due to reasons already identified in Ref. [8]. Indeed, as recalled in Sec. I, the considered LH reaction may be viewed as an H + H collision in front of the surface. During this encounter, one H atom is deflected towards the vacuum and the other one towards the surface; the latter atom thus rebounds and finally moves towards the vacuum too. The formation of a bound H<sub>2</sub> molecule requires that the latter rebound occurs on the surface with a substantial amount of kinetic energy. This occurs only when the deflection angle of the H + H collision significantly differs from 0° (and incidentally 180°). Raising the temperature increases both the relative energy of the H + H encounter and the vibration energy of each H atom relative to the surface. For a given H–H impact parameter the increase of the relative collision energy has the effect of reducing the discussed deflection angle. Moreover, the increase of the H–surface vibration energies widens the z-range of the two H–surface motions thereafter spreading the z-range of impact parameters of the H + H encounter. This

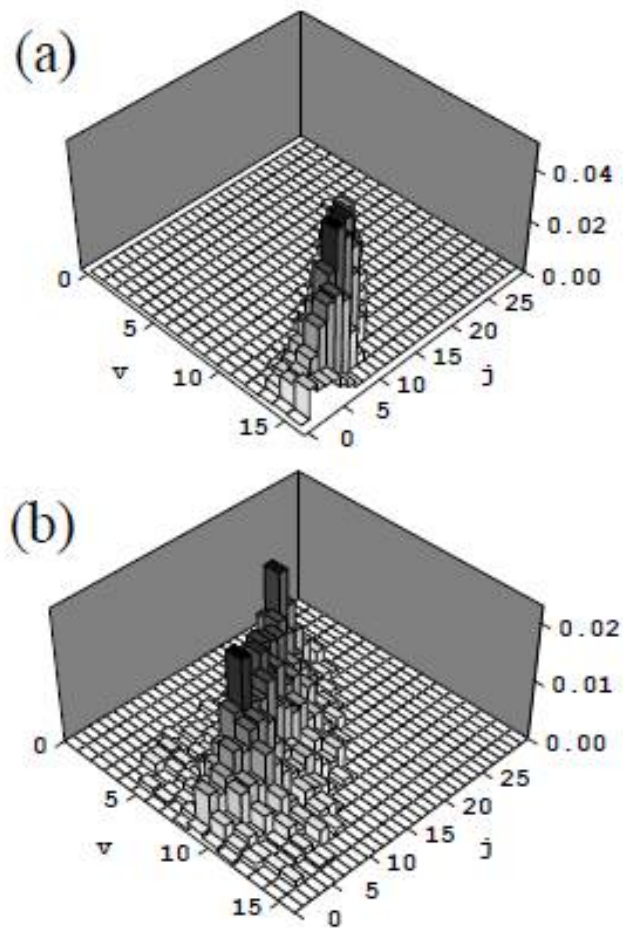


FIG. 4 – Rovibrational distribution of H<sub>2</sub> molecules emerging from a flexible graphene surfaces at  $T = 200\text{K}$  : (a) nascent molecules issuing from the Langmuir-Hinshelwood reaction ; (b) reflected molecules after one collision with the surface.



reduces the efficiency of the LH reaction too (Fig. 3). This latter effect is a quite prominent one that did not exist in the quasi classical calculations of Refs. [8,9] since in the later work the only available H–surface energy was the zero point energy (11.8 meV).

Other effects contributing to the reduction with temperature of the reaction probability and of the efficient length (Figs. 2 and 3) are, as pointed out above, the increasing disorder and thus corrugation of the surface when T increases as well as the increasing leakage of reactants owing to thermal desorption (Sec. III. A.). Pursuing this digression, it is clear that the systematic increase in T will ultimately lead to the breakage of the H–surface bond (desorption) thereby rendering the discussed LH reaction off the subject. Anyhow, Fig. 3 shows that as  $k_B T$  approaches the  $H_2$  zero point energy ( $T \approx 136$  K) the present calculations yield an efficient length consistent with the quantal result of Ref. [9]

Of particular concern in the present work is the effect on the LH reaction, and especially on the internal energy of the molecule, of freeing the surface atom motions. Without entering into detailed comparisons let us just mention that we find that whether the surface is rigid or not plays a minor role in the molecule formation and in the energy balance of the LH reaction. In particular the energy transfer to the surface is less than 0.1 eV, and on the average around 0.05 eV. This is quite small compared to the exothermicity of the reaction.

Figures 4a and 5 show the vibrational and rotational distributions of the nascent  $H_2$  molecule at  $T = 200$  K. In as much as very little amounts of energy are transferred to the surface ( $\leq 0.1$  eV, see above) or go into the molecule translation away from the surface ( $\leq 0.15$  eV, Tab. I) the internal energy of the molecule lies very close to the *maximum energy allowed*. As found by Morisset et al.[9] for a rigid

surface, the vibrational distribution spans the range  $5 < v < 15$  with a maximum around  $v \approx 12-14$ ; moreover the rotational distribution is rather broad: it extends up to  $j = 20$  and is largest around  $j \approx 10$ . The distributions at  $T = 300$  K and  $400$  K have nearly the same characteristics as those just discussed. Following the discussion of Sec. I.D., the above results come in support of our classical trajectory approach.

To conclude this section we may say that the allowance given in the present work to the surface atoms to freely move according to the laws of classical mechanics during the LH associative desorption does not change in any significant way the earlier rigid surface findings of Morisset et al.[9] as concerns the very high internal energy content of the nascent  $H_2$  molecule. These theoretical results are thus still in disagreement with the available experimental data[16-18]. Though recent measurements extending the previous ones have been reported[18]  $v$  and  $j$  levels beyond  $v = 7$  and  $j = 6$  have not been detected in these experiments.

In what follows we use the results of this section as starting points for the study of a succession of  $H_2(v,j)$ -surface collisions.

#### **IV. DYNAMICAL CALCULATIONS: SUCCESSIVE $H_2(v,j)$ -SURFACE IMPACTS**

As stated above, the set of trajectories yielding stable desorbed molecules from the LH reaction constitute a good representative sampling when proceeding to set up initial conditions for the subsequent  $H_2(v,j)$ -surface collisions simulating interactions with walls of carbonaceous porous material.

##### **A. Single $H_2$ -surface impact**

$H_2$  molecules issued from the LH reaction at temperature  $T$  (Sec. III) are directed towards a graphene surface representing a pore wall. This is conveniently

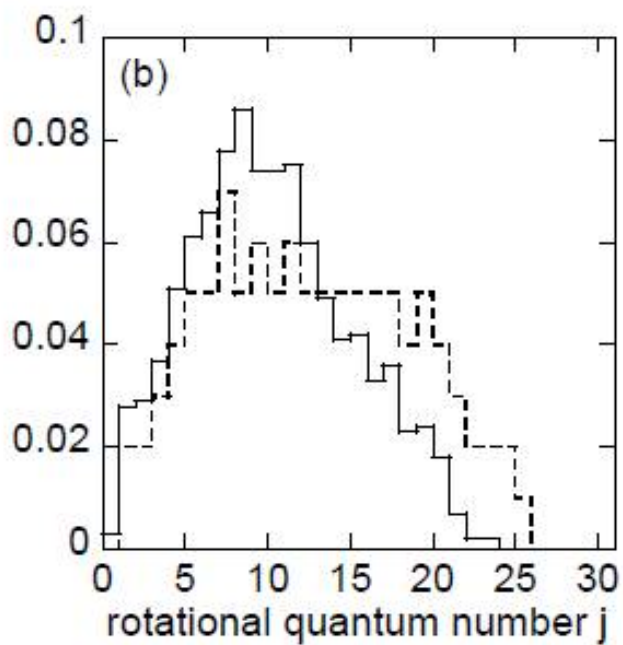
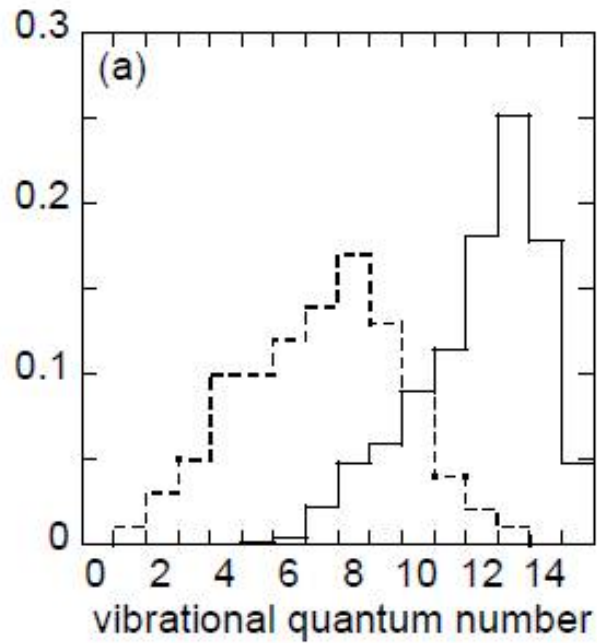


FIG. 5 – (a) Vibrational distribution summed over rotations of the  $H_2$  molecules emerging from a flexible graphene surface at  $T = 200K$ . Thin solid line : nascent molecules issuing from the Langmuir-Hinshelwood reaction ; dashed line : after one collision with the surface. (b) Same caption and symbols as (a) but for the rotational distribution summed over vibrations.

achieved in practice by keeping the same surface, properly reset at temperature  $T$ , and randomly reorienting the CM velocity vector of the molecule motion; if still necessary, the Z component of the reoriented vector is made negative to have the molecule move towards the surface. Of course, the CM velocity vector reorientation lets the characteristics of the  $H_2$  internal motion intact. The set of reoriented trajectories of the molecules are subsequently propagated using the same method as in Sec. III. The maximum duration of a trajectory is  $t_{\max} = 12$  ps.

As a result of an  $H_2$ -surface impact the molecules can be reemitted from the surface as bound (cooled:  $\Delta E_{\text{int}} < 0$ , or heated:  $\Delta E_{\text{int}} > 0$ ) molecules. Molecules heated above  $D_e$  are considered as dissociated (metastable-dissociative). There is also a possibility that after a time interval  $t_{\max}$  from the impact some molecules have not yet been reemitted from the surface; these are called “trapped” molecules.

### *1. Molecules reflected from a single $H_2$ -surface impact*

Figures 4b and 5 show the vibrational ( $v$ ) and rotational ( $j$ ) distributions of the bound molecules reflected after one impact onto the surface at  $T = 200$  K. The comparison between the  $v, j$  distributions before (Figs. 4a and 5) and after (Figs. 4b and 5) the impact readily shows an appreciable vibration to rotation conversion: the vibrational distribution peak is displaced to lower  $v$  values by 5 quanta and the rotational distribution broadens and extends to higher  $j$  values by 5-10 quanta. As discussed in Sec. I.D. this is in agreement with our expectations and thus comes in support of our use of a classical molecular dynamics description.

Figures 6a, 6b and 6c show respectively the distributions of the molecule internal energy change ( $\Delta E_{\text{int}}$ ), that of its translational energy change ( $\Delta E_{\text{tr}}$ ) and that of the surface energy gain ( $\Delta E_{\text{surf}}$ ) as a result of a single  $H_2$ -surface impact. These

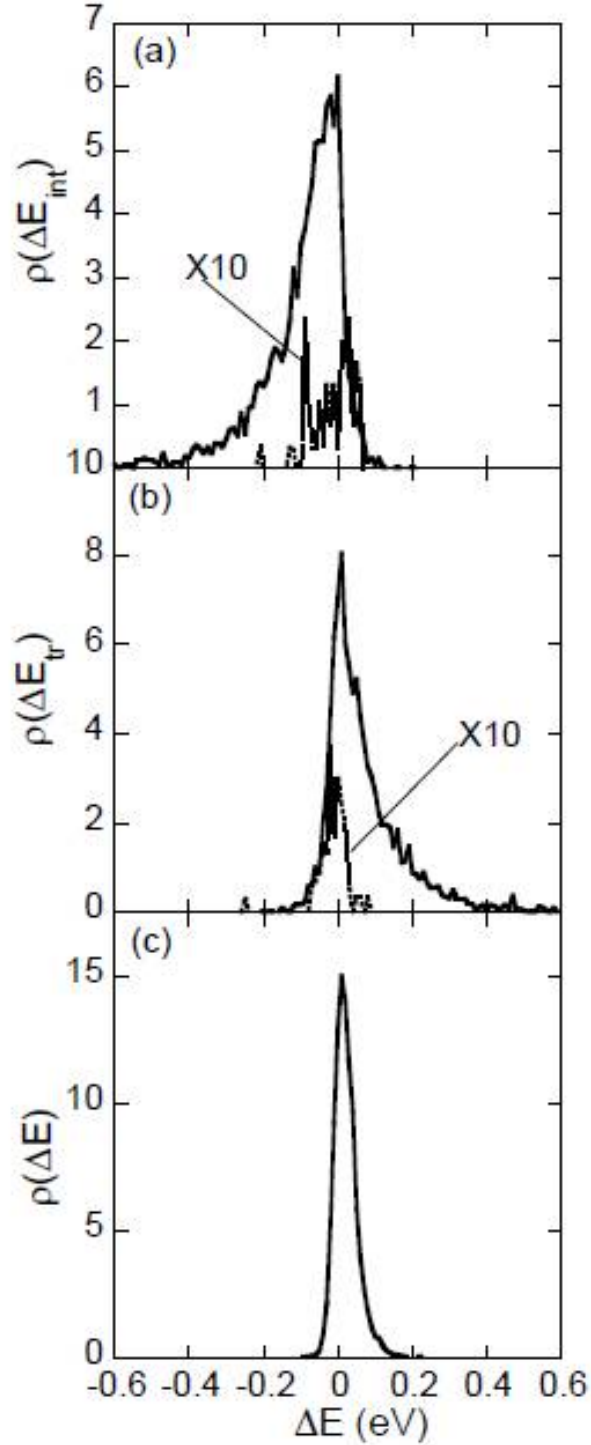


FIG. 6 – Energy distribution of  $H_2$  molecules emerging from the surface. Solid lines : molecules reflected after a time interval  $t_{max}$  from a single impact ; dashed lines : molecules released between  $t_{max}$  and  $2t_{max}$ . (a) interval energy of the molecules ; (b) translational energy of the molecules ; (c) energy transferred to the surface

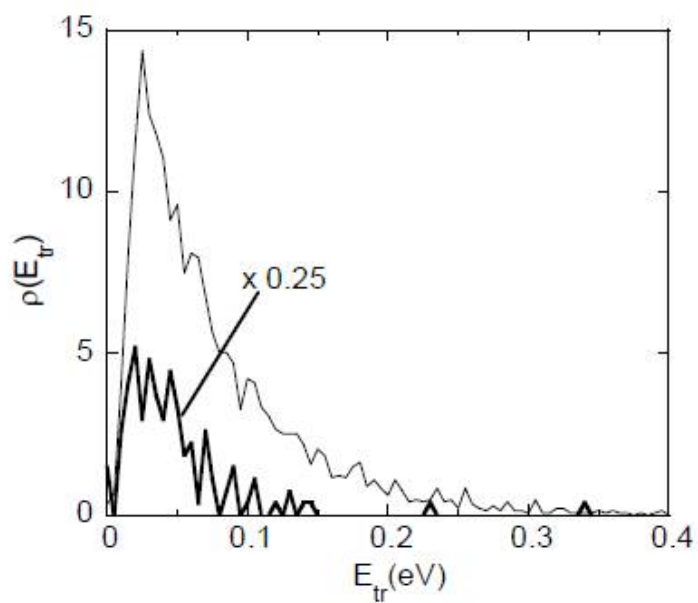


FIG. 7 – Translational energy distributions before the H<sub>2</sub>-surface impact of the molecules that get reflected from the surface (solid line) and of the molecules that end "trapped" (bold line) within the  $t_{max}$  time interval.

plots convey the following information: (i) the percentage of cooled molecules is much larger than that of heated ones (Fig. 6a); (ii) the molecule cooling ( $\Delta E_{\text{int}} < 0$ ) occurs to the benefit of its translational energy ( $\Delta E_{\text{tr}} > 0$ ) and much less to that of energy transfer to the surface (Figs. 6b,c). Thus statistically, the molecules are accelerated and little energy is imparted to the surface ( $\Delta E_{\text{surf}} < 0.15$  eV).

## 2. “Trapped” molecules resulting from the first $H_2$ –surface impact

7% of the molecules that are fired at the surface at  $T = 200\text{K}$  get trapped. Molecules that are likely to be “trapped” are actually those that have small translational energy before the impact. This is illustrated in Fig. 7 which compares, the translational energy distributions before the  $H_2$ –surface impact of the molecules that get reflected from the surface with that of the molecules that end “trapped” within the  $t_{\text{max}}$  time interval. The latter molecules have initial translational energies smaller than  $\approx 0.1$  eV; this is comparable with the  $H_2$ –surface physisorption well depth.

In order to examine what happens to the “trapped” molecules we have allowed them to evolve further from  $t_{\text{max}}$  to  $2t_{\text{max}}$ . In so doing, nearly 25% of the “trapped” molecules succeed desorbing. Thenceforth, the half lifetime of the “trapped” molecules amounts to  $\approx 29$  ps. Moreover, figures 6a and 6b show that, when the “trapped” molecules succeed desorbing, their internal and translational energies upon desorption are but very little different from their values prior to the impact; the average  $\Delta E_{\text{int}}$  and  $\Delta E_{\text{tr}}$  values are very close to  $-0.02$  eV and  $-0.008$  eV respectively.

From the above we may infer that most of the molecules internal energy conversion essentially occurs when the molecule hits the surface and is reflected back. If the translational energy is large then efficient energy transfer ensues. On the

**Table II.** Probabilities for internal energy variations of an H<sub>2</sub> molecule after one collision on a flexible graphene surface at temperature T.  $\Delta E_m$  is the mean  $|\Delta E_{int}|$  value.

T (K)	Cooled $\Delta E_{int} < 0$	Warmed $\Delta E_{int} > 0$	Metastable- dissociative	$\Delta E_m$ (eV) cooled	$\Delta E_m$ (eV) warmed
200	78.0 %	10.0 %	5 %	0.12	0.02
300	72.5 %	12.4 %	13.5 %	0.12	0.03
400	67.5 %	11.3 %	21 %	0.12	0.04



other hand, energy exchange with the grain during the stay of “trapped” molecules near the surface is not very efficient.

### 3. Results as functions of temperature

Table II summarizes the information on the internal energy variation of the excited H<sub>2</sub> molecule after a single H<sub>2</sub>–surface impact at temperature T. The percentages of cooled, heated and metastable-dissociative (heated above D<sub>e</sub>) molecules are given together with the mean internal energy variations in one or the other direction. For each temperature the percentages given do not sum up to 1; the small remainder that decreases with T corresponds to “trapped” molecules.

As shown above, the percentage of cooled molecules dominates that of heated ones. Also, the change in the internal energy of the molecule is not sensitive to the temperature. The molecule internal energy reduction is on the average close to 0.12 eV whereas its increase is much smaller  $\approx 0.03$  eV. These figures are not predictable using simple kinematic models [52] and are not readily interpretable using the much more evolved theory of multiphonon excitation in molecule-surface collisions[53,54]

#### **B. Successions of H<sub>2</sub>–surface impacts. Multiple collisions with pore walls**

To simulate multiple collisions with pore walls we iterate the procedure adopted in the preceding section for one collision: the n<sup>th</sup> H<sub>2</sub>–surface impact utilizes as initial input H<sub>2</sub> molecules with internal and translational energies as formed at completion of the (n-1)<sup>th</sup> step. We let each trajectory propagate and undergo successive impacts for  $t_{\text{prop}} = 12$  ps; the number of impacts is limited to 25. Actually

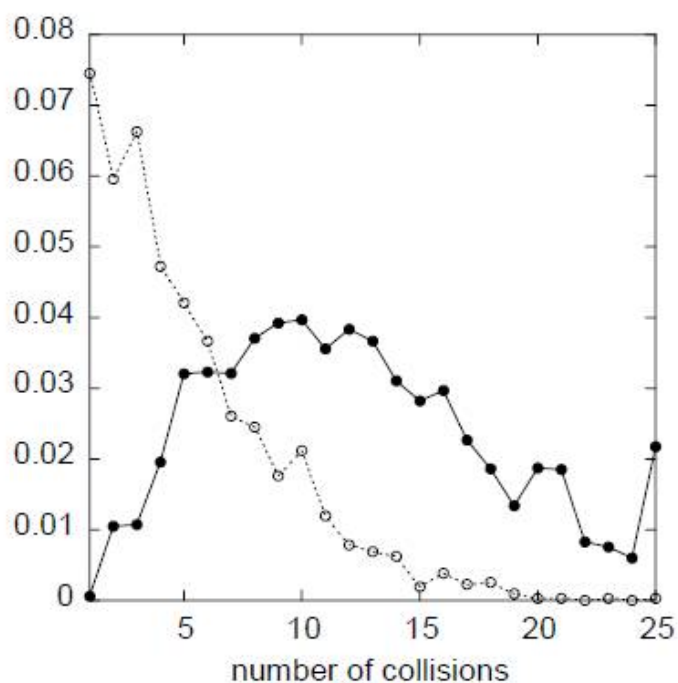


FIG. 8 – Probabilities of the 3200 trajectories issuing from the initial Langmuir-Hinshelwood reaction that undergo within 12ps the indicated number of collisions with a flexible graphene sheet at 200K and lead to trapped (dashed line) or reflected (solid line)  $H_2$  molecules.

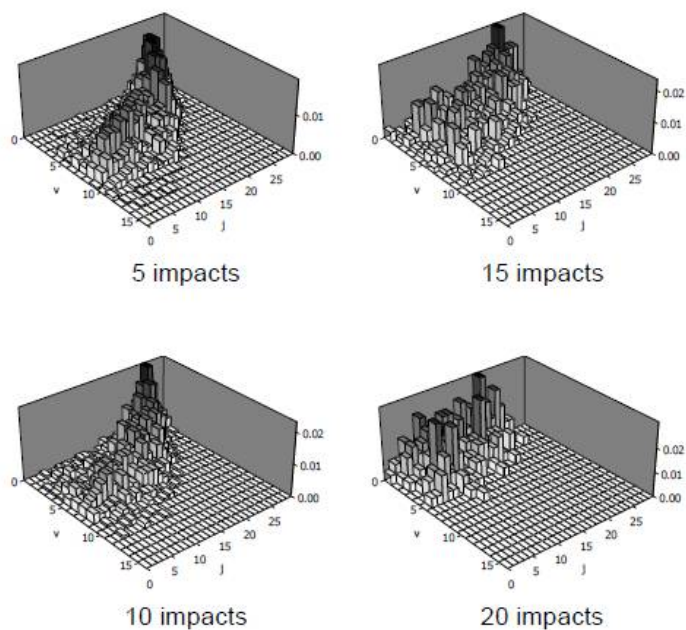


FIG. 9 – rovibrational distributions of  $H_2$  molecules reflected from a flexible graphene surface at  $T = 200K$  after the indicated numbers of impacts since their formation by the LH reaction.

this latter limitation concerns only 2% of the trajectories (see below). The next discussions focus mainly on the results obtained at  $T = 200\text{K}$ .

After the above described iteration procedure, among the 3200 initial trajectories issued from the LH reaction on the surface that produced  $\text{H}_2$ , 56% are reflected from the surface and 44% are “trapped”. Figure 8 shows the percentages of the molecules that undergo a given total number of impacts with reflections ( $\leq 25$ ) during  $t_{\text{prop}}$ . For the 1800 reflected trajectories the average number of impacts is  $\approx 12$ . Figure 8 also shows the percentages of the molecules that undergo a given total number of impacts and are finally “trapped” during  $t_{\text{prop}}$ . The latter percentages are seen to rapidly decrease with the number of impacts; molecules that have undergone more than 15 impacts have negligible chances of being “trapped”.

### *1. Molecules reflected from the succession of $\text{H}_2$ -surface impacts*

Figure 9 shows the evolution of the molecule vibrational-rotational distributions for different numbers of  $\text{H}_2$ -surface impacts at  $T = 200\text{K}$ . Along with Figs. 4 and 5 it clearly shows, up to the 15<sup>th</sup> impact, a conversion of vibration into rotation: the vibration gets cooled (down to the range  $0 < v < 10$ ) while the rotation gets heated (up to  $j$  values as high as  $j = 28$ ). After the 15<sup>th</sup> impact the  $v$  range gets narrower  $0 < v < 5$  and a “backward surge” of the molecule rotation appears.

Figures 10 and 11 show the evolution of the internal ( $E_{\text{int}}$ ) and translational ( $E_{\text{tr}}$ ) energies of the molecules for different numbers of impacts. Comparison is also made with the results obtained for the nascent molecule and after a single  $\text{H}_2$ -surface impact. The effect of the succession of impacts appears as displacements and broadenings of the  $E_{\text{int}}$  and  $E_{\text{tr}}$  distributions together with their prolongation by tails extending towards 0 and beyond 1.5 eV respectively. These figures clearly show

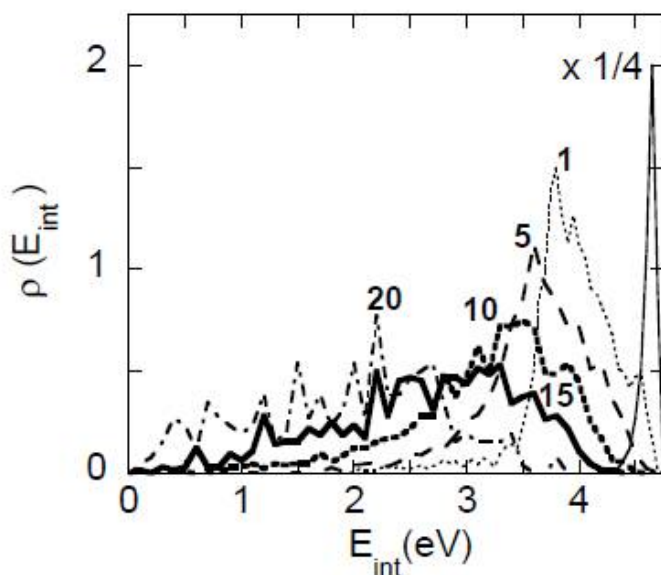


FIG. 10 – Internal energy distributions of  $H_2$  molecules reflected from a flexible graphene surface at  $T = 200K$  after the indicated numbers of impacts since their formation by the LH reaction : (full thin line) nascent molecules, (dotted line) 1 impact, (dashed line) 5 impacts, (thick short dashes) 10 impacts, (bold line) 15 impacts, (dashed dotted line) 20 impacts. Each distribution is normalized separately.

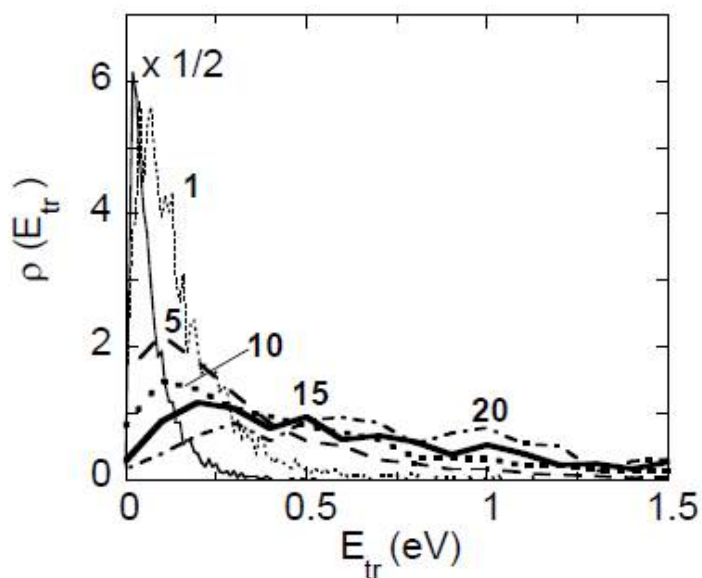


FIG. 11 – Same as Fig. 10 for the translational energy of the  $H_2$  molecules.

that the molecules are more and more accelerated with the number of impacts. Their analysis also shows that the swifter the molecules the stronger their  $E_{\text{int}}$  reduction. These results depict a “virtuous circle” in which the molecules are cooled to the benefit of their translational energy which in turn favors their cooling.

Figure 12 shows the distribution of the cumulated energy brought by the successions of impacts to the grain heating ( $E_{\text{surf}}$ ). As expected these distributions move to larger energies with the number of impacts. On the average, typical bits of 0.05 eV per impact are imparted to the surface.

## *2. Molecules “trapped” during the succession of H<sub>2</sub>–surface impacts*

As pointed out above, at the end of our calculations on the succession of H<sub>2</sub>–surface impacts, 44% of the molecules are found “trapped”. Figure 8 shows that, among the successive collisions, the contribution of the first one to this percentage ( $\approx 7\%$ ) is the largest. This figure also shows that the percentage of trapped trajectories progressively diminishes with the number of collisions; this is because at each impact the mean translational energy of the molecules increases. The average number of impacts leading to “trapping” is  $\approx 6$ .

Since the “trapping” duration is finite (Sec. IV.A.2), when “trapped” molecules are at last released into the vacuum only a fraction of them is susceptible of being trapped again in subsequent impacts. The complementary fraction thus enters into the above described “virtuous circle” (Sec. IV.B.1) and gets more and more accelerated; this increases their chance of escaping any further “trapping”.

The results of Sec. IV.A.2 for the single H<sub>2</sub>–surface impact have also established that the “trapped” molecules ultimately desorb with very little changes of the internal and translational energies they had before being “trapped”. Thus it is

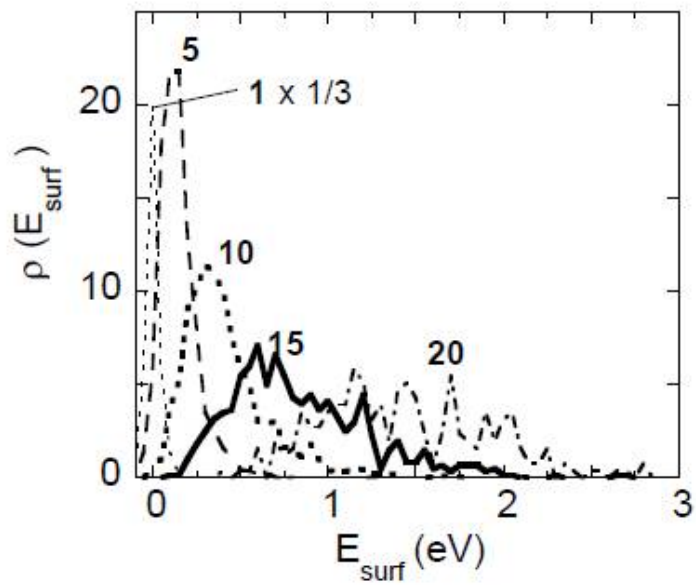


FIG. 12 – Same as Fig. 10 for the cumulated energy imparted to the surface as a result of the indicated numbers of impacts.

plausible that a molecule that gets “trapped”  $m$  times will have after  $n$  impacts an internal energy close to that of a molecule having undergone  $n-m$  impacts without being trapped. In other words, “trapping” slows down the cooling.

## V. SUMMARY AND CONCLUSIONS

Using a non-rigid graphene sheet to model the surface of carbonaceous dust grains of the ISM we have investigated the LH associative desorption of physisorbed H atoms and have thereafter simulated collision successions of the resulting H<sub>2</sub> molecules with pore walls of the grain.

Concerning the LH reaction, we find quite similar results to those obtained by Morisset et al.[9] using a rigid surface: the nascent H<sub>2</sub> molecules have quite high internal energies ( $v \approx 12-14$  and  $j \approx 10$ ). Thus very little energy (typically  $\approx 0.05$  eV) is imparted to the surface during the reaction. This conclusion casts doubts on the adequacy of the mere LH mechanism to explain the H–H recombination mechanism that takes place in the experiments of Refs. [16-18].

In a single collision of the nascent H<sub>2</sub> molecule with the graphene surface (intended to represent a pore wall) the molecule may be reflected back from, or get “trapped” onto, the surface. The reflected molecules are in a majority; their probability of having got cooled down increases (from 68 % to 80 %) when temperature decreases (from 400 K to 200K resp.). One observes a significant conversion from the vibration to the rotation of the molecule but its mean internal energy reduction remains small  $\sim 0.12$  eV. Here too, typically 0.05 eV of the molecule internal energy loss flows on the average into the surface; the remainder goes into the molecule translational energy: the reflected molecules are thus statistically cooled and accelerated. “Trapped” molecules have a half lifetime of  $\approx 29$  ps. Contrary to the

reflected molecules they show, when released into the vacuum, insignificant changes of the internal and translational energies they had before being “trapped”: trapping neutralizes the cooling process.

As a result of our simulation of *several collisions* with graphitic pore walls we may say that a sample of H<sub>2</sub> molecules issuing from an LH reaction may undergo immediate successions of roughly 12 impacts with reflections and 6 impacts with trapping during 12 ps. Actually, 56% of the sample is reflected and 44% is trapped.

The reflected molecules show in the first 5 to 15 impacts a substantial conversion of their vibrational energy into rotation. This conversion actually mediates the flow of the molecule internal energy into its translational energy and surface heating. The molecules are cooled but *the internal energy change is slow*. Indeed, compared to the initial internal energy of the molecule  $\approx 4.6$  eV, on the average only 0.10 eV is lost per impact. The cooling of the reflected molecules benefits in part to their translational energy, on the average: 0.03 eV per impact. However, this average value is an underestimation and it imperfectly reflects what actually happens: the swifter the molecules are or get the larger the number of impacts on the surface they undergo and the more efficiently cooled they get. A *“virtuous circle” of acceleration-cooling thus sets up for the reflected molecules*. Impacts with reflections also impart energy to the surface heating; on the average bits of 0.05-0.06 eV per impact flow into the surface.

As concerns the fraction of “trapped” molecules, cooling is neutralized for the “trapping” duration: trapping thus slows down the already slow cooling process. Nevertheless, it is most plausible that, upon their release, previously “trapped” molecules progressively enter into the abovementioned “virtuous circle” and thus get accelerated-cooled.



In conclusion we have shed some light on how the quite important internal energy content of the nascent H<sub>2</sub> molecules issued from the LH reaction between physisorbed H atoms on a graphitic grain surface is possibly converted by a succession of collisions with pore walls of a carbonaceous dust grain. A substantial vibration-to-rotation conversion takes place prior to or simultaneously with the reduction of the molecule internal energy; this extends the already high rotational distribution of the nascent molecules  $5 < j < 20$  upwards by 5 to 10 quanta. The cooling of the molecules is relatively slow but a clear displacement of the nascent vibrational distribution from the  $5 < v < 15$  range down to the  $0 < v < 10$  range is observed after a succession of impacts (typically 10-15). It is tempting to relate these findings to the ISO-SWS (Infrared Space Observatory - Short-Wavelength-Spectrometer) observations of high  $v, j$  ( $v \leq 4, j \leq 30$ ) values in the H<sub>2</sub> emission from the Orion OMC-1 cloud [21] but this is admittedly too early of an association. While the bits of energy transferred to the surface or to the translation per collision are small compared to the total internal energy of the molecule they constitute quite important energy inputs into such a cold medium as the ISM. This should stimulate the investigation of the astrophysical implications of the present findings.

### **Acknowledgments**

The authors thank the French program 'Physico-Chimie du Milieu Interstellaire' for financial support. They are grateful to the 'Agence Nationale de la Recherche' (ANR) that supports this work in the framework of the IRHONI n° ANR-07-BLAN-0129-2 project.

## References

- [1] E Herbst, Q Chang and H M Cuppen, J. Phys.: Conf. Ser. **6**, 18 (2005)
- [2] G. Ertl, Surf. Sci. **299/300**, 742 (1994)
- [3] J. Harris and B. Kasemo, Surf. Sci. **105**, L281 (1981)
- [4] X.W. Sha and B. Jackson, Surf. Sci. **496**, 318 (2002)
- [5] X.W. Sha, B. Jackson and D. Lemoine, J. Chem. Phys. **116** (2002) 7158
- [6] L. Jeloica and V. Sidis, Chem. Phys. Lett. 300, **157** (1999)
- [7] V. Sidis, L. Jeloica, A.G. Borisov and S.A. Deutscher, in: F. Combes, G. Pineau des Forêts (Eds.), "*Molecular Hydrogen in Space*", Cambridge Contemporary Astrophysics Series, Cambridge University Press, Cambridge, 2000, p. 89.
- [8] S.Morisset, F. Aguillon, M. Sizun and V. Sidis, J. Chem. Phys. **121**, 6493 (2004)
- [9] S.Morisset, F. Aguillon, M. Sizun and V. Sidis, J. Chem. Phys. **122**, 194702 (2005)
- [10] S. Morisset , Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud 11 (2004) <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00008537/T>
- [11] B. Kerkeni and D.C. Clary, Chem. Phys. **338**, 1 (2007)
- [12] A.J.H.M. Meijer, A.J. Farebrother, D.C. Clary and A.J. Fisher, J. Phys. Chem A. **105**, 2173 (2001)
- [13] S. Morisset, F. Aguillon, M. Sizun and V. Sidis, Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 506 (2003)
- [14] S. Morisset, F. Aguillon, M. Sizun and V. Sidis, J. Phys. Chem. A **108**, 8571 (2004)
- [15] M. Cacciatore and M. Rutigliano, Int. J. Quantum Chem. **106**, 631 (2006)
- [16] S. C. Creighan, J.S. A. Perry and S. D. Price, J. Chem. Phys. **124**, 114701 (2006)
- [17] F. Islam, E. R. Latimer and S. D. Price, J. Chem. Phys. **127**, 064701 (2007)

- [18] E. R. Latimer, F. Islam and S. D. Price, Chem. Phys. Lett. 455, **174** (2008)
- [19] M.G.,Burton M.Bulmer, A. Moorhouse, T.R. Geballe and P.W.J.L. Brand, MNRAS **257**, 1 (1992)
- [20] T. Giannini , C. McCoey , A. Caratti o Garatti , B. Nisini , D. Lorenzetti and D. R. Flower, Astron. Astrophys. **419**, 999 (2004)
- [21] D. Rosenthal, F. Bertoldi, and S. Drapatz A&A **356**, 705 (2000)
- [22] N. Rougeau, D. Teillet-Billy and V.Sidis, Chem. Phys. Lett. **431**, 135 (2006)
- [23] L. Hornekær, E. Rauls, W. Xu, Ž. Šljivančanin, R. Otero, T. Zecho, I. Steensgaard, E. Lægsgaard, B. Hammer, and F. Besenbacher, Phys. Rev. Lett. **97**, 186102 (2006)
- [24] D. Bachellerie, M.Sizun, D. Teillet-Billy, N. Rougeau and V. Sidis, Chem. Phys. Lett. **448**, 223 (2007)
- [25] T. Zecho, A. Güttler, X. Sha, B. Jackson and J. Küppers, J. Chem. Phys. **117**, 8486 (2002)
- [26] L. Hornekaer, Ž. Šljivančanin, W. Xu, R. Otero, E. Rauls, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, B. Hammer, and F. Besenbacher, Phys. Rev. Lett. **96**, 156104 (2006).
- [27] T. Roman, W. A. Dino, H. Nakanishi, H. Kasai, T. Sugimoto, K. Tange, Carbon **45**, 203 (2007).
- [28] D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, Phys. Rev. B **77**, 35427 (2008)
- [29] Y. Ferro, D. Teillet-Billy, N. Rougeau, V. Sidis, S. Morisset and A. Allouche, Phys. Rev. B **78**,085417 (2008)
- [30] F. Dumont, Y. Ferro, F. Picaud, C. Ramseyer, A. Allouche, and C. Girardet, Phys. Rev. B **77**, 233401 (2008)

- [31] X. Sha and B. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 13095 (2004)
- [32] A. Allouche and Y. Ferro, *Carbon* **44**, 3320 (2006)
- [33] E. Rauls and L. Hornekaer, *Ap.J.* **679**, 531 (2008)
- [34] Y. Miura, H. Kasai, W.A. Dinó, H. Nakanishi, T. Sugimoto, *J. Appl. Phys.* **93**, 3395 (2003)
- [35] C.W.Ormel, M. Spaans and A.G.G.M. Tielens, *Astron. Astrophys.* **461**, 215 (2007)
- [36] N.V. Voshchinnikov, V.B. Il'in, Th. Henning and D.N. Dubkova, *Astron. Astrophys.* **445**, 167 (2006)
- [37] L. Hornekaer, A. Baurichter, V.V. Petrunin, D. Field and A.C. Luntz, *Science* **302**, 1943 (2003)
- [38] F. Dulieu, L. Amiaud, S. Baouche, A. Momeni, J-H. Fillon, J.L. Lemaire, *Chem Phys. Lett.* **404**, 187 (2005)
- [39] L. Hornekaer, A. Baurichter, V.V. Petrunin and A. C. Luntz, B.D. Kay and A. Al-Halibi, *J. Chem. Phys.* **122**, 124701 (2005)
- [40] H.B. Perets and O. Biham, *MNRAS* **365**, 801 (2006)
- [41] L. Amiaud, J-H. Fillon, S. Baouche, F. Dulieu, A. Momeni and J.L. Lemaire, *J. Chem. Phys.* **124**, 094702 (2006)
- [42] C. Meny, V. Gromov, N. Boudet, J-PH. Breernard, D. Paradis and C. Nayral, *Astron. Astrophys.* **468**, 171 (2007)
- [43] G. Vidali, J. Roser, G. Manicó, V. Pirronello, H. B. Perets and O. Biham, *J. Phys.: Conf. Ser.* **6**, 36 (2005)
- [44] L. Lang, S. Doyen-Lang, A. Charlier and M. F. Charlier, *Phys. Rev. B* **49**, 5672 (1994)
- [45] V. P. Sokhan, D. Nicholson, and N. Quirke, *J. Chem. Phys.* **113**, 2007 (2000)

- [46] R. Baule, Ann. Phys. **44**, 145 (1914)
- [47] D.W. Brenner Phys Rev B **42**, 9458 (1990)
- [48] M.Bonfanti, R.Martinazzo, G. F. Tantardini and A.Ponti, J. Phys. Chem. C **111**, 5825 (2007)
- [49] E.Ghio, L. Mattero, C. Salvo, C. Tommasini and U.Valbusa, J Chem Phys **73**, 556 (1980)
- [50] M. P.Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1994)
- [51] H. Schlichting, D. Menzel, T. Brunner, W. Brenig, and J.C. Tully, Phys. Rev. Lett. **60**, 2515 (1988)]
- [52] E.K. Grimmelmann, J.C. Tully and M. J. Cardillo, J. Chem. Phys. **72**, 1039 (1980)
- [53] I. Iftimia and J. R.Manson, Phys. Rev. B **65**, 125401 (2002)
- [54] J. R.Manson, in E. Hasselbrink (Ed.) "*Handbook of Surface Science*", vol. 3 Dynamics, Elsevier (2008)

---

## Résumé

La formation de  $H_2$  dans le milieu interstellaire, à partir de deux atomes H, est une question essentielle en astrophysique. Cette réaction exothermique qui a lieu à la surface d'un grain de poussière interstellaire est la première étape d'une suite de réactions primordiales pour la physico-chimie.

Dans les nuages diffus et les régions de photodissociation, on invoque pour mécanisme de formation une réaction de catalyse hétérogène Eley Rideal, un des atomes étant chimisorbé. Les grains sont principalement carbonés et constitués notamment de graphite.

Les travaux théoriques antérieurs effectués en géométrie réduite n'ont pas permis d'expliquer la formation de  $H_2$  dans les états rovibrationnels observés ( $v < 5$ ). Pour prendre en compte les degrés de liberté de tous les atomes, nous avons conçu à partir du potentiel de Brenner, un nouveau potentiel pour modéliser le système graphène-H-H avec lequel nous avons réalisé une étude de dynamique moléculaire classique de la formation de  $H_2$ . Cette étude a été effectuée pour des énergies de collision d'atomes H incidents de 0.015eV à 0.2eV et pour des surfaces à 0, 10 et 30K.

Un des résultats principaux est que la section efficace de réaction est directement reliée à l'allure du potentiel que voit l'atome H incident. De plus, il a été mis en évidence que la distribution rovibrationnelle obtenue en autorisant la relaxation de la surface correspond mieux à celle observée par les astrophysiciens ( $v < 6$ ), la surface absorbant  $\sim 25\%$  de l'énergie disponible. Des travaux étudiant l'influence de la présence d'un atome H supplémentaire sur la surface ou d'une possible structure poreuse des grains, sur la formation de  $H_2$ , sont présentés en annexe.

---

The formation of  $H_2$  in the interstellar medium, from two hydrogen atoms, is a fundamental question in astrophysics. This very exothermic reaction is indeed the first step of a series of essential reactions for the interstellar physical-chemistry that takes place on the surface of interstellar dust grains.

In the warm regions of the ISM, diffuse clouds and Photodissociation regions, the invoked formation mechanism is the Eley-Rideal heterogeneous catalysis reaction, in which one H atom is initially chemisorbed. The grains have mainly carbonaceous graphitic-like composition.

Previous theoretical works carried out using constrained geometries were unable to explain the formation of  $H_2$  in the observed rovibrational states ( $v < 5$ ). In order to take into account the degrees of freedom of all relevant atoms, we have built, from the Brenner potential, a new potential that models the graphene H H system. With this potential, we have completed a classical molecular dynamics study of the formation of  $H_2$ . This work has been performed for collision energies of the impinging H atoms from 0.015eV to 0.2eV and for surface temperature of 0, 10 and 30K.

One of the salient results is that the reaction cross section is directly related with the shape of the potential seen by the impinging H atom. Furthermore, the rovibrational distribution obtained by

---

allowing the surface atoms to move is in better agreement with the one observed by astrophysicists ( $v < 6$ ), the surface absorbs a large part ( $\sim 25\%$ ) of the available energy. Some works about the influence of : an additional H atom upon the surface or a possible porous structure of the grains, on the formation of  $H_2$  are presented in appendices.