



Contribution à la description théorique de la dynamique des processus élémentaires hétérogènes : collisions de l'azote moléculaire et de l'hydrogène atomique avec des surfaces de tungstène

Rémi Petuya-Poublan

► **To cite this version:**

Rémi Petuya-Poublan. Contribution à la description théorique de la dynamique des processus élémentaires hétérogènes : collisions de l'azote moléculaire et de l'hydrogène atomique avec des surfaces de tungstène. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Bordeaux, 2014. Français. <NNT : 2014BORD0134>. <tel-01147509>

HAL Id: tel-01147509

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01147509>

Submitted on 30 Apr 2015

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ : Chimie-Physique

Par Rémi PETUYA-POUBLAN

**Contribution à la description théorique de la dynamique
des processus élémentaires hétérogènes : collisions de
l'azote moléculaire et de l'hydrogène atomique avec des
surfaces de tungstène**

Sous la direction de : Pascal LARREGARAY
(co-directeur : Cédric CRESPOS)

Soutenue le : 17 Septembre 2014

Membres du jury :

M. BONNET Laurent, Directeur de Recherche au CNRS, Université de Bordeaux	Président du Jury
M. LEMOINE Didier, Chargé de Recherche au CNRS, Université Toulouse III	Rapporteur
M. FERRO Yves, Maître de Conférences, Aix Marseille Université	Rapporteur
M. DONG Wei, Directeur de Recherche au CNRS, Ecole normale supérieure, Lyon	Examineur
M. MARQUARDT Roberto, Professeur, Université de Strasbourg	Examineur
M. LARREGARAY P., Chargé de Recherche au CNRS, Université de Bordeaux	Directeur de thèse
M. CRESPOS Cédric, Maître de conférence, Université de Bordeaux	Co-directeur de thèse (invité)

Unité de recherche

Institut des Sciences Moléculaires – Université de Bordeaux

CNRS UMR 5255

Bâtiment A12, 351 cours de la libération

33405 TALENCE cedex

FRANCE

Contribution à la description théorique de la dynamique des processus élémentaires hétérogènes : collisions de l'azote moléculaire et de l'hydrogène atomique avec le tungstène

Rémi PETUYA-POUBLAN

Sous la direction de :

Dr. Pascal LARREGARAY

Dr. Cédric CRESPOS

Institut des Sciences Moléculaires – Université de Bordeaux

CNRS UMR 5255

Bâtiment A12, 351 cours de la libération

33405 TALENCE cedex

FRANCE

Titre : Contribution à la description théorique de la dynamique des processus élémentaires hétérogènes : collisions de l'azote moléculaire et de l'hydrogène atomique avec le tungstène

Résumé : Les processus élémentaires hétérogènes à l'interface gaz-solide présentent un intérêt fondamental dans de nombreux domaines tels que la catalyse hétérogène, la chimie atmosphérique et des milieux interstellaires, la rentrée atmosphérique de véhicules spatiaux ou encore la description des interactions plasma-paroi. Cette thèse a pour objet l'étude de la dynamique des processus de collision non réactive de l'azote N_2 sur une surface de tungstène W(100) et des processus de recombinaison moléculaire de l'hydrogène H_2 sur des surfaces de tungstène W(100) et W(110). Leur dynamique quasiclassique est simulée au moyen de surfaces d'énergie potentielle préalablement construites à partir de calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité. Un potentiel multi-adsorbats est notamment développé pour tenir compte du taux de couverture de surface afin d'étudier la compétition entre la recombinaison directe, de type Eley-Rideal et la recombinaison par « atomes chauds » après diffusion hyperthermique d'un atome sur la surface.

Mots clés : Simulations de dynamique quasi-classique, surface d'énergie potentielle, recombinaison Eley-Rideal et « atomes chauds », collision non réactive, azote, hydrogène, tungstène, interface gaz-solide.

Title : Theoretical study of gas-solid elementary processes dynamics: collision of molecular nitrogen and atomic hydrogen with tungsten

Abstract : Heterogeneous elementary processes at the gas-solid interface are of great interest in many domains such as heterogeneous catalysis, atmospheric and interstellar media chemistry, spacecraft atmospheric re-entry and plasma-wall interactions description. This thesis focus on the dynamics of nitrogen, N_2 , non reactive scattering on a tungsten W(100) surface and hydrogen, H_2 , recombination processes on tungsten surfaces W(100) and W(110). The quasiclassical dynamics of these processes is simulated using potential energy surfaces based on density functional theory calculations. In particular, a multi-adsorbate potential is developed to include surface coverage in the dynamics simulation in order to scrutinize the interplay between both direct abstraction, the so-called Eley-Rideal recombination, and the Hot-Atom recombination process after hyperthermal diffusion on the surface

Keywords : Quasiclassical dynamics simulations, potential energy surfaces, Eley-Rideal and Hot-Atom recombination, non reactive scattering, nitrogen, hydrogen, tungsten, gas-solid interface

À ma famille et mes amis

À Alex.

C'est curieux chez les marins ce besoin de faire des phrases...
Francis Blanche, *Les Tonton flingueurs* (1963), écrit par Michel Audiard.

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse n'aurait pu voir le jour sans le rôle essentiel joué par Pascal Larrégaray et Cédric Crespos mes directeurs de thèse. Depuis mon premier stage, ils me transmettent, sans compter, leur passion pour la recherche en général, la Chimie Théorique en particulier mais aussi l'enseignement à l'Université. Tout en me laissant une grande liberté, ils ont parfaitement guidé mes pas en canalisant mon énergie et en m'enseignant les valeurs nécessaires au succès de cette expérience. Je suis totalement conscient que la relation que nous partageons est privilégiée et je sais qu'ils continueront de me prodiguer d'excellents conseils à l'avenir. Pour tout cela, je ne leur exprimerai jamais assez ma reconnaissance et mon amitié, et j'espère que nous aurons à nouveau l'occasion de travailler ensemble.

Je souhaite exprimer ma gratitude aux membres du Jury pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'en faire partie. J'ai tout d'abord pensé chaleureusement pour Laurent Bonnet que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant ces années au laboratoire. Je suis fier qu'il ait accepté le rôle de président du Jury pour la première fois lors de ma soutenance. Je remercie tout particulièrement Didier Lemoine et Yves Ferro pour leur investissement dans la lecture critique de ce manuscrit en tant que rapporteurs. Je remercie aussi Wei Dong et Roberto Marquardt de me faire le plaisir d'assister à ma soutenance de thèse en tant que membres du Jury.

Je tiens à remercier chaleureusement Alejandra Martinez et Fabio Bus-

nengo de m'avoir accueilli deux fois dans leur groupe à Rosario. Ils ont eux aussi énormément contribué à l'accomplissement scientifique de cette thèse. Aller en Argentine, rencontrer cette culture, cette passion et visiter ce pays faisaient partie de mes rêves et ils ont fait de cette magnifique opportunité scientifique une expérience grandiose sur le plan humain. Je remercie aussi l'ensemble du groupe, en particulier Maxi et Ariel, pour tous les agréables moments que nous avons partagés.

Je remercie l'ensemble des membres du groupe de Chimie Théorique de l'Institut des Sciences Moléculaires pour leur contribution aux parfaites conditions de travail dont j'ai bénéficié durant cette thèse. Ceux qui furent mes professeurs durant mon cursus universitaire ont fait naître en moi le goût pour la Chimie Théorique et je les en remercie. J'ai aussi une pensée pour Ohiana et Nosir avec qui j'ai pris plaisir à travailler directement et à échanger sur nos travaux de thèse respectifs. J'espère qu'ils prendront autant de plaisir que moi pour mener à bien les challenges qu'il reste encore à relever au sujet de la recombinaison de l'hydrogène sur le tungstène.

Je profite de ces quelques mots pour saluer mes amis cubains, Ernesto, Wilmer et Otto, avec qui nous avons partagé tant de discussions animées sur les sujets les plus variés durant ces trois années. J'espère que nous pourrions très prochainement les poursuivre chez eux à Cuba, que je puisse enfin découvrir ces endroits qu'ils m'ont tant décrit et déguster un ron au Tun Tun. Un abrazo fuerte.

Je termine en remerciant ma famille et mes amis pour leur soutien indéfectible depuis toujours. Ma famille a su me donner la confiance en soi nécessaire pour accomplir toute chose dans la vie et l'amour pour surmonter toutes les épreuves. Quand à mes amis ils ont toujours été là au cours de ces années pour me permettre de décompresser. Je ne les citerai pas, ils se reconnaîtront et nous fêterons ça comme il se doit. Merci à tous.

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières	iv
Table des figures	vi
Introduction Générale	1
1 Cadre méthodologique	9
1.1 Approximation de Born-Oppenheimer	10
1.2 Construction de la surface d'énergie potentielle	13
1.2.1 Calculs de structure électronique	14
1.2.1.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité	14
1.2.1.2 Application aux systèmes périodiques	18
1.2.2 Une méthode d'ajustement : la FPLEPS	20
1.2.3 Une méthode d'interpolation : la CRP	22
1.3 Simulation quasiclassique de la dynamique réactionnelle	24
1.3.1 Méthode des trajectoires quasiclassiques	25
1.3.2 Dissipation d'énergie à la surface	28
1.3.2.1 Dissipation aux phonons : oscillateur de Lan- gevin généralisé	28
1.3.2.2 Dissipation aux électrons du solide : au delà de l'approximation de Born-Oppenheimer	31
2 Collision non réactive de l'azote moléculaire (N₂) sur une	

surface de tungstène W(100)	33
2.1 Présentation de l'étude	34
2.2 Publication	41
3 Recombinaison Eley-Rideal H+H/W(110) : sensibilité du mécanisme de recombinaison à la représentation de la surface d'énergie potentielle	49
3.1 Présentation de l'étude	50
3.2 Publication	55
4 Comparaison de la dynamique de recombinaison Eley-Rideal de H₂ sur les plans cristallographiques W(100) et W(110)	67
4.1 Présentation de l'étude	68
4.2 Publication	77
5 Compétition entre les mécanismes Hot-Atom et Eley-Rideal pour la recombinaison moléculaire de H₂ sur une surface de W(110)	85
5.1 Présentation de l'étude	86
5.2 Publication	95
6 Perspectives et collaborations	105
6.1 Influence des couplages non-adiabatiques sur la dynamique de recombinaison Eley-Rideal	106
6.2 Effets des substitutions isotopiques sur le mécanisme de re- combinaison Eley-Rideal	109
Conclusion Générale	111
A Détails de construction de la FPLEPS H₂/W(110)	115
Bibliographie	123

TABLE DES FIGURES

1	Quelques processus élémentaires molécule-surface	2
2	Mécanismes de recombinaison moléculaire	3
1.1	Modèle de supercellule	19
1.2	Repère de coordonnées utilisé pour la construction des SEPs	21
1.3	Schéma du modèle GLO	29
2.1	Repère définissant les angles du jet moléculaire et les coordonnées internes de la molécule diatomique	34
2.2	Distributions angulaires de diffusion	35
2.3	Distribution des énergies de translation finales moyennes . .	36
2.4	Evolution de la largeur (FWHM) des distributions angulaires en fonction de l'énergie normale de collision	37
2.5	Distribution spatiales des angles de réflexion	38
3.1	Cellule unité de la surface W(110) et canal d'entrée ER . . .	51
3.2	Section efficace de recombinaison ER en fonction de l'énergie perpendiculaire initiale du <i>projectile</i>	53
3.3	Énergies finales moyennes en fonction de l'énergie perpendiculaire initiale du <i>projectile</i>	53
4.1	Coordonnées du système H+H/W et cellules unités des surfaces W(100) et W(110)	68

4.2	Sections efficaces ER en fonction de l'énergie perpendiculaire initiale du projectile dans les modèles BOSS et GLO	70
4.3	Coupes 2D de la SEP H+H/W(100) et carte d'opacité à $E_p=1,0$ eV et $T=300$ K	71
4.4	Coupe 2D de la SEP H+H/W(110) et carte d'opacité à $E_p=1,0$ eV et $T=300$ K	72
4.5	Distributions vibrationnelles comparées aux données expérimentales	73
5.1	Positions des atomes H adsorbés pour les taux de couverture de surface étudiés	87
5.2	Sections efficaces en fonction de l'énergie initiale perpendiculaire du <i>projectile</i> E_p pour $\theta=0,25$ ML	91
5.3	Distributions vibrationnelles comparées aux données expérimentales pour une couverture $\theta=0,25$ ML	92
5.4	Sections efficaces en fonction de l'énergie initiale perpendiculaire du <i>projectile</i> E_p pour $\theta=0,5, 0,75$ et 1 ML	93
6.1	Sections efficaces ER en fonction de l'énergie perpendiculaire initiale du <i>projectile</i> dans les modèles BOSS, GLO et GLO + LDFA	107
6.2	Energies finales moyennes en fonction de l'énergie perpendiculaire initiale du <i>projectile</i> dans les modèles BOSS, GLO et GLO + LDFA	108
6.3	Sections efficaces ER en fonction de l'énergie perpendiculaire initiale du <i>projectile</i> pour diverses substitution isotopiques de l'hydrogène	110
A.1	Repère de coordonnées atome-surface et cellule unité W(110) utilisée dans les calculs DFT	116

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les processus élémentaires hétérogènes à l'interface gaz-solide sont intensivement étudiés [1] en raison du rôle prépondérant qu'ils jouent dans de nombreux domaines. De nos jours, 90% des procédés chimiques industriels mettent en jeu une réaction de catalyse hétérogène [2,3] dans des buts aussi variés que le raffinage du pétrole, la synthèse de produits chimiques, la fabrication de fibres et plastiques ou le traitement des résidus de combustion dans les véhicules à moteurs [4-6]. A titre d'exemple, la dissociation des molécules H_2 et N_2 est l'étape cinétiquement limitante de la synthèse de l'ammoniac. G. Ertl, qui élucida ce mécanisme [7,8], fut récompensé du prix Nobel de chimie en 2007 pour l'ensemble de ses études au sujet des processus chimiques sur des surfaces solides. Par ailleurs, pour comprendre les réactions d'intérêt en chimie atmosphérique [9] et dans les milieux interstellaires [10-12] il est primordial de parvenir à une description précise des mécanismes réactionnels hétérogènes au niveau moléculaire. La réactivité chimique à l'interface gaz-solide présente aussi un intérêt dans le domaine de la rentrée atmosphérique des véhicules spatiaux, puisqu'elle peut contribuer jusqu'à 30% du flux de chaleur reçu par la paroi du véhicule [13,14]. De plus, la description des interactions plasma-paroi est un enjeu d'importance dans le projet International de Réacteur Thermonucléaire Expérimental (ITER pour son acronyme anglais), en particulier pour choisir les matériaux des murs du réacteur parmi les candidats actuels que sont le tungstène, le béryllium et le carbone [15-19]. Dans ce cadre, il est essentiel d'étudier les interactions entre molécules et atomes d'hydrogène et des surfaces de tungstène dans un très large domaine d'énergies dont celles de l'ordre de l'électronvolt [16].

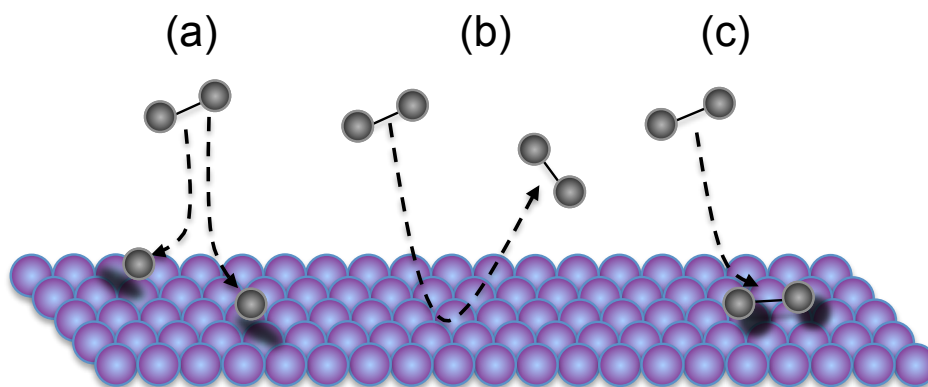


FIGURE 1 – Quelques processus élémentaires entre une molécule et une surface. (a) Adsorption dissociative (Chimisorption); (b) Réflexion; (c) Adsorption moléculaire (Physisorption)

Lorsqu'une molécule diatomique entre en interaction avec une surface, plusieurs processus élémentaires peuvent se produire (Fig. 1). Le mécanisme d'adsorption dissociative (chimisorption), au cours duquel la liaison interatomique se brise permettant aux atomes de former de nouvelles liaisons avec la surface, a été étudié pour de nombreux systèmes impliquant une surface métallique et les molécules H_2 , N_2 et O_2 [20–36]. Dans certains cas, à très faible température, la molécule diatomique peut aussi s'adsorber sur la surface sans se dissocier. La liaison formée entre la molécule et la surface est alors bien plus faible que celle des atomes chimisorbés : il s'agit de physisorption. Si la molécule ne s'adsorbe pas à la surface, elle est alors réfléchiée dans la phase gaz. Cette réflexion, aussi appelée collision non réactive, peut être inélastique ou élastique selon qu'elle fasse intervenir ou non des échanges d'énergie avec la surface. L'étude du mécanisme de réflexion permet d'obtenir des informations sur la nature des interactions molécule-surface de façon indirecte en caractérisant l'état final des produits et leur distribution dans l'espace [37–45]. Ces deux types de processus, adsorption et réflexion, se produisent aussi quand un atome seul interagit avec la surface.

Les réactions de recombinaison moléculaire sur des surfaces (Fig.2) forment une autre famille de processus élémentaires séparable en deux mécanismes limites. Pour le premier, de type Langmuir-Hinshelwood (LH) [46], deux atomes préalablement adsorbés en équilibre thermique avec la surface dif-

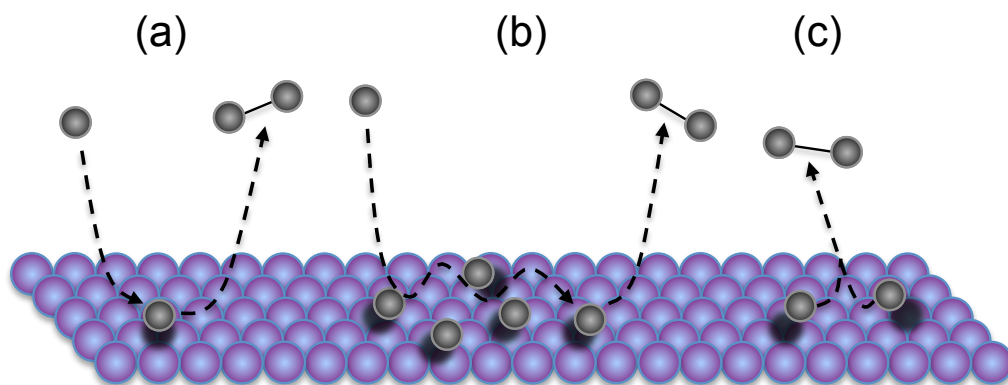


FIGURE 2 – Mécanismes de recombinaison moléculaire. (a) Recombinaison Eley-Rideal; (b) Recombinaison Hot-Atom; (c) Recombinaison Langmuir-Hinshelwood.

fusent l'un vers l'autre avant de se recombinaison en une molécule. Ce mécanisme, très souvent endothermique dans le cas des surfaces métalliques, est limité, à basse température, par la diffusion des espèces adsorbées. L'autre mécanisme limite, appelé recombinaison Eley-Rideal (ER), est une recombinaison directe entre un atome préalablement adsorbé sur la surface et un atome de la phase gaz [47, 48], la surface jouant le rôle de spectateur. Ce mécanisme, proposé théoriquement dès les années 1940, fut mis en évidence expérimentalement seulement dans les années 1990 par les travaux de C. T. Rettner [49–52]. Ce processus, généralement exothermique pour l'hydrogène sur des surfaces métalliques ($> 1,5$ eV pour $H+H/W$), produit des molécules rovibrationnellement très excitées présentant un intérêt potentiel dans la production d'ions négatifs comme source pour la fusion thermonucléaire [53, 54]. Cependant, les travaux théoriques [55–73] et expérimentaux [49–52, 74–84] portant sur la recombinaison de l'hydrogène sur des surfaces métalliques suggèrent que la recombinaison moléculaire procède principalement par un mécanisme intermédiaire dit "d'atomes chauds", communément appelé mécanisme *Hot-Atom* (HA), proposé par Harris et Kasemo [85]. La recombinaison HA se produit après diffusion hyperthermique d'un atome provenant de la phase gaz sur la surface au cours de laquelle il transfère une partie de son énergie au substrat et aux autres espèces adsorbées avant recombinaison. Le transfert d'énergie aux phonons étant généralement faible dans le cas de l'hydrogène [70], la recombinaison HA peut, elle aussi, donner des produits très excités rovibrationnellement. L'étude de ce mécanisme requiert la prise en compte de la couverture d'atomes chimisorbés sur la surface.

De nombreuses techniques expérimentales furent développées durant la seconde moitié du XX^{ème} siècle pour caractériser les surfaces de façon très précise [86]. Les expériences de diffraction d'électrons (*Low-Energy Electron Diffraction*, LEED) et de neutrons permettent de déterminer la structure des surfaces et des arrangements d'adsorbats. Les techniques de spectroscopie photoélectronique comme la spectroscopie d'électrons Auger et les spectroscopies de photoélectrons X ou UV nous renseignent sur la composition chimique de la surface ainsi que sur l'adsorption d'espèces atomiques ou moléculaires et le taux de couverture de la surface. Il est possible d'accéder aux modes de vibration des adsorbats en utilisant les spectroscopies de perte d'énergie électronique (*Energy Electron Loss Spectroscopy*, EELS). Les microscopies champ proche comme la microscopie à force atomique (*Atomic Force Microscopy*, AFM) et microscopie à effet tunnel (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM) sont sensibles à la topologie de surface (AFM et STM) et à la structure électronique de surface (STM). Pour connaître les énergies de liaison et les énergies d'activation entre adsorbats et surface il convient d'utiliser les techniques de désorption thermique (*Temperature Programmed Desorption*, TPD).

Cette liste non-exhaustive donne un aperçu de la multitude de techniques dont nous disposons pour parvenir à une description fine des surfaces au niveau atomique. Cependant, pour étudier un événement réactif à cette échelle, il est nécessaire d'utiliser des techniques de jets moléculaires [87–89]. Ces expériences consistent à propager un jet de gaz supersonique en direction d'un échantillon. Pour éviter les contaminations de l'environnement, l'échantillon est placé dans une enceinte sous conditions d'ultra vide (*Ultra High Vacuum*, UHV, $\sim 10^{-8}$ Pa) et pureté et orientation de la surface sont contrôlées par diverses techniques de caractérisation évoquées précédemment. Le jet supersonique est produit par la propagation du gaz d'une source à haute pression vers une chambre à faible pression par un petit orifice ($\sim 0,1$ millimètre) appelé tuyère. Les nombreuses collisions entre molécules de gaz durant la propagation du jet permettent un transfert efficace de l'énergie interne au mouvement de translation [88, 89]. Ainsi, il est possible d'affiner la distribution des vitesses des molécules de gaz. L'énergie de translation du flux de gaz varie en fonction de la température de la tuyère. Afin de ne pas détruire les conditions UHV autour de l'échantillon, le jet super-

sonique doit passer par plusieurs étapes de focalisation et de pompage avant son entrée dans l'enceinte UHV. Dans le cas de molécules diatomiques hétéronucléaires comme NO, les expérimentateurs sont capables, par l'action de champs électriques, d'imposer l'orientation de la molécule afin de choisir quel atome entre initialement en collision avec la surface [87]. Il est aussi possible, pour le méthane par exemple, de coupler les techniques de jets moléculaires à des techniques d'excitation par laser pour étudier la sélectivité de la réactivité selon l'excitation d'un mode rovibrationnel particulier de la molécule incidente [90–92]. L'acquisition d'informations sur l'interaction des atomes ou des molécules de gaz avec la surface se fait par l'utilisation de détecteurs déplaçables autour de la surface. Il s'agit généralement de spectromètres de masse à ionisation électrique qui permettent d'identifier la nature des éléments réfléchis par la surface (molécules ou atomes) et d'effectuer des mesures de temps de vol afin de connaître l'énergie de translation finale de ces éléments. En déplaçant le détecteur dans le plan formé par le jet incident et la normale à la surface, il est possible de mesurer la distribution angulaire des molécules diffusées par la surface dans ce plan. La probabilité d'adsorption sur la surface peut être obtenue en mesurant la pression de gaz résiduel dans l'enceinte UHV et en la comparant au cas d'un jet non réactif. Pour connaître l'état rovibrationnel des produits provenant de la surface, il est nécessaire d'utiliser des méthodes de détection laser comme la photo-ionisation des molécules (*Resonance Enhanced Multiphoton Ionization*, REMPI) ou la fluorescence induite par laser (*Laser Induced Fluorescence*, LIF).

Les expériences de jets moléculaires permettent d'obtenir de nombreuses informations sur les processus élémentaires à l'interface gaz-solide. En revanche, il n'est pas possible d'observer de manière directe le mécanisme réactionnel d'adsorption dissociative ou de recombinaison. L'information est toujours obtenue de façon indirecte, par analyse des produits de l'interaction gaz-surface. La théorie peut apporter, dans certains cas, une description de ces mécanismes à l'échelle atomique. En effet, durant des simulations de dynamique réactionnelle classique par exemple, on peut connaître les positions, les vitesses et les forces qui s'exercent sur une molécule à chaque instant de sa trajectoire au voisinage d'une surface. La situation idéale consiste, dans un premier temps, à reproduire les observables expérimentales telles que les probabilités de dissociation ou de recombinaison, les énergies finales des

produits ou les distributions angulaires de diffusion par exemple. Lorsque les résultats théoriques sont en accord avec les observables expérimentales, il est alors possible de tirer profit de toutes les informations accessibles pour décrire la dynamique du mécanisme réactionnel mis en jeu.

L'étude théorique de tels processus réactifs implique souvent plusieurs approximations. Une grande majorité des travaux s'appuient sur l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) qui permet de séparer le mouvement des noyaux du mouvement des électrons afin de traiter chaque problème séparément. La surface est ensuite considérée rigide de sorte que les atomes de surface sont fixes à leur position d'équilibre. En profitant de ces approximations, nous utilisons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer l'énergie électronique totale pour un ensemble de configurations du système. Puis, nous construisons une représentation continue de la surface d'énergie potentielle (SEP) grâce à des méthodes d'ajustement ou des méthodes d'interpolation multi-dimensionnelle. Ces étapes sont essentielles pour simuler la dynamique des noyaux, par exemple, en intégrant les équations classiques du mouvement en utilisant la SEP. Afin de rendre compte de la température de surface et du transfert d'énergie aux phonons, nous employons un modèle effectif d'oscillateur de Langevin généralisé (*generalized Langevin oscillator*, GLO). Ces modèles sont présentés plus en détails dans le chapitre 1. Il existe une alternative où les équations classiques du mouvement sont résolues directement en s'affranchissant de l'étape de construction de la SEP. Cette méthode, connue sous l'appellation de dynamique moléculaire Born-Oppenheimer (*Born-Oppenheimer molecular dynamics*, BOMD) [93], est numériquement très coûteuse car elle requiert la détermination des forces agissant sur le système à chaque pas d'intégration de la trajectoire par calcul DFT "on-the-fly". Pour cette raison, il est difficile de dépasser la centaine de trajectoires avec cette méthode [94, 95].

Ce travail de thèse porte sur l'étude de la dynamique de deux types de processus élémentaires : la collision non réactive de l'azote N_2 sur une surface de tungstène W(100) et la recombinaison de l'hydrogène sur des surfaces de tungstène W(100) et W(110). Ce manuscrit s'organise de la façon suivante :

- Le chapitre 1 introduit les outils théoriques utilisés. Tout d'abord, l'accent est mis sur l'approximation de Born-Oppenheimer. Puis, nous présentons les deux méthodes de construction de SEPs utilisées dans ce travail, le potentiel analytique Flexible-Periodic-London-Eyring-Polanyi-Sato (FPLEPS) [31, 96, 97] et la méthode d'interpolation de réduction de la corrugation (*corrugation reducing procedure*, CRP) [98–100], avant de préciser les modèles employés pour simuler la dynamique classique des noyaux.

- Dans le chapitre 2, nous étudions la collision non réactive de N_2 sur une surface de $W(100)$. Disposant des résultats des travaux expérimentaux de C. T. Rettner [37], nous nous plaçons théoriquement dans des conditions similaires à l'expérience. Les simulations de dynamique permettent de reproduire les observables expérimentales et nous proposons une interprétation originale du mécanisme de diffusion dans le cas particulier de ces expériences. Les résultats relatifs à ce travail font l'objet d'un article publié au *Journal of Physical Chemistry C*.

- Le chapitre 3 présente une comparaison de deux SEPs construites selon les méthodes CRP et FPLEPS pour le système $H+H/W(110)$. Nous étudions les différences de structure entre les deux SEPs ainsi que la sensibilité de la dynamique du mécanisme de recombinaison ER par rapport à la représentation de la SEP. Ce travail est publié dans *The Journal of Chemical Physics*.

- Le chapitre 4 est une étude de l'influence de la symétrie de surface sur la dynamique de recombinaison ER pour les deux plans réticulaires $W(100)$ et $W(110)$. Ces résultats sont publiés au *Journal of Physical Chemistry C*.

- Dans le chapitre 5 nous introduisons la couverture de surface dans l'étude des processus de recombinaison. Nous présentons la construction d'un potentiel multi-adsorbats ainsi que l'étude de la dynamique de recombinaison pour plusieurs taux de couverture pour le système $H+H/W(110)$. Ce travail est présenté sous la forme d'un article à soumettre prochainement.

- Dans le chapitre 6, nous présentons brièvement quelques résultats des travaux menés en collaboration avec O. Galparsoro et M. Nosir dont les

recherches actuelles s'inscrivent dans la continuité de ce travail de thèse. Le travail d'O. Galparsoro porte sur l'effet des excitations de paires électron-trou sur la dynamique d'abstraction. Avec M. Nosir nous étudions l'effet des substitutions isotopiques sur le mécanisme de recombinaison.

- Dans une dernière partie nous résumons les résultats les plus importants de ce travail et concluons.

Note : Les chapitres 2 à 5 de ce manuscrit sont présentés sous forme d'articles tels qu'ils sont parus ou ont été soumis. Ils sont précédés d'une brève introduction des objectifs, des méthodes utilisées, des principaux résultats et conclusions de l'étude.

CHAPITRE 1

CADRE MÉTHODOLOGIQUE

Sommaire

1.1	Approximation de Born-Oppenheimer	10
1.2	Construction de la surface d'énergie potentielle	13
1.2.1	Calculs de structure électronique	14
1.2.1.1	La théorie de la fonctionnelle de la densité	14
1.2.1.2	Application aux systèmes périodiques .	18
1.2.2	Une méthode d'ajustement : la FPLEPS	20
1.2.3	Une méthode d'interpolation : la CRP	22
1.3	Simulation quasiclassique de la dynamique réactionnelle	24
1.3.1	Méthode des trajectoires quasiclassiques	25
1.3.2	Dissipation d'énergie à la surface	28
1.3.2.1	Dissipation aux phonons : oscillateur de Langevin généralisé	28
1.3.2.2	Dissipation aux électrons du solide : au delà de l'approximation de Born-Oppenheimer	31

1.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Considérons un système formé de N noyaux et de n électrons dont nous négligeons le spin. Les coordonnées nucléaires \mathbf{R}_k ($k = 1, \dots, N$) et les coordonnées électroniques \mathbf{r}_i ($i = 1, \dots, n$) sont respectivement notées $\{\mathbf{R}\}$ et $\{\mathbf{r}\}$. Pour un état stationnaire, la fonction d'onde du système $\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$ satisfait l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \quad (1.1)$$

où E est l'énergie totale et \hat{H} l'hamiltonien total du système. Ce dernier se décompose en cinq contributions comprenant les énergies cinétiques des noyaux \hat{T}_N et des électrons \hat{T}_e ainsi que les potentiels d'interaction coulombienne entre électrons \hat{V}_{ee} , entre noyaux \hat{V}_{NN} et entre électrons et noyaux \hat{V}_{eN} .

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad (1.2)$$

En unités atomiques, ces contributions s'écrivent de la façon suivante :

$$\hat{T}_N = \sum_{k=1}^N -\frac{1}{2M_k} \nabla_{\mathbf{R}_k}^2 \quad (1.3)$$

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \quad (1.4)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.5)$$

$$\hat{V}_{eN} = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N -\frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \quad (1.6)$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{k=1}^N \sum_{k'>k}^N \frac{Z_k Z_{k'}}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}|} \quad (1.7)$$

où M_k et Z_k sont respectivement la masse et la charge des noyaux. Les quatre derniers termes forment l'hamiltonien électronique \hat{H}_e du système :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad (1.8)$$

Soit $\{\phi_q\}$ une base complète de fonctions propres orthonormales de l'hamiltonien électronique \hat{H}_e pour un ensemble de positions nucléaires données $\{\mathbf{R}\}$.

$$\hat{H}_e \phi_q(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = E_q(\{\mathbf{R}\}) \phi_q(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \quad (1.9)$$

L'équation de Schrödinger électronique (1.9) étant résolue pour des positions fixes de noyaux, \hat{V}_{NN} est un terme constant. Ainsi les fonctions électroniques $\{\phi_q\}$ dépendent paramétriquement des coordonnées nucléaires $\{\mathbf{R}\}$. La fonction d'onde du système peut être développée sur cette base de fonctions propres comme suit :

$$\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = \sum_q \chi_q(\{\mathbf{R}\}) \phi_q(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \quad (1.10)$$

où les χ_q sont les coefficients du développement. En insérant les équations (1.2), (1.8) et (1.10) dans l'équation de Schrödinger indépendante du temps (1.1) il vient :

$$[\hat{T}_N + \hat{H}_e - E] \sum_q \chi_q(\{\mathbf{R}\}) \phi_q(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = 0 \quad (1.11)$$

qui, en adoptant la notation de Dirac, s'écrit :

$$\sum_q (\hat{T}_N + \hat{H}_e - E)(\chi_q | \phi_q) = 0 \quad (1.12)$$

Soit la projection de cette équation sur $\langle \phi_s |$, une fonction donnée de la base de fonctions propres $\{\phi_q\}$:

$$\sum_q \langle \phi_s | (\hat{T}_N + \hat{H}_e - E)(\chi_q | \phi_q) = 0 \quad (1.13)$$

$$\sum_q [\langle \phi_s | \hat{T}_N(\chi_q | \phi_q) + \langle \phi_s | \hat{H}_e(\chi_q | \Phi_q) - E \langle \phi_s | \phi_q \rangle \chi_q] = 0 \quad (1.14)$$

La propriété d'orthonormalité des fonctions de la base $\{\phi_q\}$, $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$, permet de réduire l'équation à :

$$\sum_q [\langle \phi_s | \hat{T}_N(\chi_q | \phi_q) + E_s \chi_s - E \chi_s] = 0 \quad s = 0, 1, 2, \dots \quad (1.15)$$

où

$$E_s(\{\mathbf{R}\}) = \langle \phi_s | \hat{H}_e | \phi_q \rangle \quad (1.16)$$

D'après l'équation (1.3), le terme de l'équation (1.15) dépendant de l'opérateur énergie cinétique des noyaux \hat{T}_N se développe comme suit :

$$\begin{aligned} \langle \phi_s | \hat{T}_N (\chi_q | \phi_q) \rangle &= \langle \phi_s | \left(\sum_{k=1}^N -\frac{1}{2M_k} \nabla_{\mathbf{R}_k}^2 \right) (\chi_q | \phi_q) \rangle \\ &= - \sum_{k=1}^N \frac{1}{2M_k} \langle \phi_s | \nabla_{\mathbf{R}_k} \left[(\nabla_{\mathbf{R}_k} \chi_q) | \phi_q \rangle + \chi_q (\nabla_{\mathbf{R}_k} | \phi_q) \right] \rangle \\ &= - \sum_{k=1}^N \frac{1}{2M_k} \langle \phi_s | \left[(\nabla_{\mathbf{R}_k}^2 \chi_q) | \phi_q \rangle + 2(\nabla_{\mathbf{R}_k} \chi_q) (\nabla_{\mathbf{R}_k} | \phi_q) \right. \\ &\quad \left. + \chi_q (\nabla_{\mathbf{R}_k}^2 | \phi_q) \right] \rangle \end{aligned} \quad (1.17)$$

L'approximation BO [101] consiste à négliger les termes $\nabla_{\mathbf{R}_k} | \phi_q \rangle$ et $\nabla_{\mathbf{R}_k}^2 | \phi_q \rangle$ qui forment les termes de couplage entre les mouvements nucléaires et électroniques. En raison de l'énorme différence de masse entre noyaux et électrons (l'électron est ~ 1836 fois plus léger que le proton), les noyaux sont infiniment lents devant les électrons. L'état électronique du système s'adapte donc instantanément au mouvement des noyaux de façon adiabatique. Dans cette approximation, l'équation (1.17) devient :

$$\begin{aligned} \langle \phi_s | \hat{T}_N (\chi_q | \phi_q) \rangle &= \sum_{k=1}^N -\frac{1}{2M_k} \langle \phi_s | (\nabla_{\mathbf{R}_k}^2 \chi_q) | \phi_q \rangle \\ &= \langle \phi_s | (\hat{T}_N \chi_q) | \phi_q \rangle \end{aligned} \quad (1.18)$$

En injectant cette expression dans l'équation (1.15) et en appliquant une nouvelle fois la propriété d'orthonormalité des fonctions de la base $\{\phi_q\}$, on obtient :

$$(\hat{T}_N + E_s(\{\mathbf{R}\}) - E) \chi_s(\{\mathbf{R}\}) = 0, \quad s = 0, 1, 2, \dots \quad (1.19)$$

Le mouvement des électrons est effectivement découplé du mouvement des noyaux qui sont considérés comme un potentiel externe des électrons. La fonction propre de l'opérateur hamiltonien électronique \hat{H}_e , $E_s(\{\mathbf{R}\})$, est appelée surface d'énergie potentielle de l'état électronique s . La SEP constitue le potentiel effectif créé par les électrons dans l'état s qui gouverne le

mouvement des noyaux. D'après l'équation précédente, le mouvement des noyaux se déroule sur un seul état électronique s . Généralement, le système est traité dans son état fondamental, $E_s(\{\mathbf{R}\})$ devient alors $E_0(\{\mathbf{R}\})$ et le mouvement des noyaux se déroule dans le potentiel effectif correspondant aux valeurs de \hat{H}_e dans cet état.

Pour un système composé de deux atomes en interaction avec une surface, dont les atomes de surface sont supposés immobiles dans leur position d'équilibre et les électrons du système stables dans leur état fondamental, l'équation (1.19) prend la forme suivante

$$(\hat{T}_N + E_0(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) - E) \chi_0(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) = 0 \quad (1.20)$$

où \mathbf{R}_A et \mathbf{R}_B sont les coordonnées respectives des atomes A et B. $E_0(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B)$ représente l'énergie électronique du système dans son état fondamental, c'est à dire la SEP, et décrit l'interaction électronique entre les deux atomes et la surface.

L'approximation BO permet de décomposer la description théorique de la dynamique réactionnelle en deux étapes. Dans un premier temps, le problème électronique est traité en résolvant l'équation de Schrödinger électronique (1.9) pour diverses positions des noyaux (configurations) en utilisant dans notre cas la DFT adaptée aux systèmes périodiques. Nous en déduisons la SEP qui contient toute l'information sur les forces s'appliquant à notre système. Dans un second temps, nous simulons la dynamique des noyaux sur cette SEP, soit par une approche quantique [102, 103] soit par une approche classique [103, 104]. Il est important de noter que, dans le cadre de cette approximation, les excitations électroniques sont négligées durant la simulation de la dynamique.

1.2 Construction de la surface d'énergie potentielle

La BOMD permet de résoudre les équations du mouvement en calculant directement les forces à chaque pas d'intégration sans construire de SEP. En contrepartie, cette méthode, extrêmement coûteuse numériquement, pré-

sente des limites statistiques lors de l'étude de mécanismes présentant une faible section efficace comme la recombinaison ER ou certaines observables très fines comme les distributions angulaires de diffusion, en raison du grand nombre de trajectoires nécessaires. L'utilisation de la BOMD n'est donc pas adaptée aux études présentées dans cette thèse. La construction de la SEP est une étape fondamentale de l'étude des processus hétérogènes élémentaires. Elle peut s'avérer longue et difficile mais de la qualité de la SEP dépend toute l'étude de la dynamique du processus étudié. Nous présentons dans cette section quelques idées de base sur les calculs électroniques effectués dans la communauté gaz-surface en général. Par la suite, il existe un large éventail de méthodes de représentation continue de la SEP présentées dans la référence [105]. Nous détaillons ici les deux méthodes employées dans ce travail.

1.2.1 Calculs de structure électronique

La première étape de la construction de la SEP requiert la résolution de l'équation de Schrödinger électronique pour différentes configurations du système. Les méthodes inscrites dans le formalisme de la fonction d'onde, largement utilisées en chimie quantique, permettent de tenir compte de la corrélation électronique. Cependant, la dimension de la fonction d'onde évolue comme $3N_e$, pour un système à N_e électrons ce qui devient rapidement numériquement trop coûteux. Au cours des trente dernières années, l'augmentation considérable de la puissance informatique, associée à l'essor de la DFT, qui s'appuie sur l'idée que les propriétés électroniques peuvent être déterminées à partir de la seule densité électronique (fonctions à 3 dimensions), ont permis de nombreuses avancées dans le domaine de la physique de la phase condensée.

1.2.1.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité

La DFT, dans sa formulation actuelle, repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [106] dont l'idée principale est que toute l'information nécessaire à la connaissance de l'état fondamental d'un système est contenue dans la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. De manière formelle, pour un

système de N_e électrons en interaction avec un potentiel externe V_{eN} (dû aux noyaux), l'état fondamental du système électronique est une unique fonctionnelle¹ de la densité électronique. La puissance de la DFT vient du fait que cette fonctionnelle, $E[\rho(\mathbf{r})]$, dépend seulement de 3 coordonnées d'espace, indépendamment du nombre d'électrons du système. L'énergie de l'état fondamental peut donc s'écrire :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{eN}[\rho(\mathbf{r})] = V_{eN}[\rho(\mathbf{r})] + F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.21)$$

où $T_e[\rho(\mathbf{r})]$ et $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ représentent l'énergie cinétique des électrons et l'énergie d'interaction coulombienne entre électrons. Ces deux termes sont contenus dans la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ car ils sont caractéristiques d'une interaction coulombienne donnée et sont indépendants du potentiel externe. Le terme d'interaction entre électrons peut se décomposer en deux contributions :

$$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = E_H[\rho(\mathbf{r})] + G_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.22)$$

où $E_H[\rho(\mathbf{r})]$ est la somme des interactions coulombiennes classiques de paire entre densités électroniques, aussi appelée énergie de Hartree, et $G_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ contient la contribution d'échange et la corrélation électronique. Le terme d'échange découle du fait, connu comme principe d'exclusion de Pauli, que deux électrons ne peuvent se trouver au même endroit dans un même état quantique.

Le second théorème de Hohenberg et Kohn affirme que l'énergie totale $E[\rho(\mathbf{r})]$ est minimale lorsque la densité correspond à la densité de l'état fondamental et que toute autre densité donnera une valeur de l'énergie supérieure à l'énergie réelle donnée par la densité de l'état fondamental. Ainsi, si on connaît la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$, on peut appliquer le principe variationnel pour déterminer la densité exacte de l'état fondamental. Cependant, la forme analytique de cette fonctionnelle n'est pas connue et requiert donc d'utiliser certaines approximations énoncées dans l'ansatz Kohn et Sham [107].

1. Une fonctionnelle est une fonction qui a pour argument une autre fonction. Dans le cas de la DFT, l'énergie est une fonction qui dépend de la densité électronique qui elle-même est une fonction dépendant de la position dans l'espace à 3 dimensions, \mathbf{r}

Kohn et Sham introduisent l'idée qu'il existe un système fictif d'électrons indépendants de densité $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ égale à la densité du système réel d'électrons en interaction $\rho(\mathbf{r})$. La fonction d'onde associée à ce système d'électrons indépendants prend donc la forme d'un déterminant de Slater construit avec un ensemble d'orbitales $\hat{\phi}_i$ appelées orbitales de Kohn-Sham. La densité du système fictif formé de N_e électrons indépendants s'écrit donc :

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \hat{\phi}_i | \hat{\phi}_i \rangle = \rho(\mathbf{r}) \quad (1.23)$$

Dans cet ansatz, le terme d'énergie cinétique du système réel $T_e[\rho(\mathbf{r})]$ peut être décomposé en deux contributions :

$$T_e[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\hat{\rho}(\mathbf{r})] + T_C[\hat{\rho}(\mathbf{r})] \quad (1.24)$$

La première, $T_S[\hat{\rho}(\mathbf{r})]$ constitue l'énergie cinétique du système fictif d'électrons indépendants dans un potentiel effectif $v_{eff}(\mathbf{r})$:

$$T_S[\hat{\rho}(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \langle \hat{\phi}_k | \nabla_k^2 | \hat{\phi}_k \rangle \quad (1.25)$$

et la deuxième, $T_C[\hat{\rho}(\mathbf{r})]$ est un terme de correction sur l'énergie cinétique dû à la corrélation entre électrons. Ce terme de correction $T_C[\hat{\rho}(\mathbf{r})]$ et le terme d'échange-corrélation de l'interaction entre électrons $G_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ sont rassemblés dans la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ qui comprend tous les effets d'interaction à plusieurs corps. Dans ce formalisme, la fonction énergie totale peut s'écrire de la forme suivante :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\hat{\rho}(\mathbf{r})] + V_{eN}[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.26)$$

En dérivant la fonctionnelle $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ par rapport à la densité électronique, on obtient le potentiel d'échange-corrélation :

$$v_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.27)$$

Le problème à N_e électrons en interaction dans un potentiel externe V_{eN} est changé pour un problème plus simple de N_e électrons indépendants dans un potentiel effectif v_{eff} dont la solution prend la forme d'un déterminant de Slater. La relation entre le potentiel effectif v_{eff} et le potentiel externe V_{eN}

est la suivante :

$$v_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = V_{eN}[\rho(\mathbf{r})] + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.28)$$

Les équations de Kohn-Sham qui découlent de cet ansatz sont semblables à l'équation de Schrödinger à un électron :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}[\rho(\mathbf{r})]\right)\hat{\phi}_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\hat{\phi}_i(\mathbf{r}) \quad (1.29)$$

où ϵ_i est l'énergie de l'orbitale de Kohn-Sham $\hat{\phi}_i$.

Les équations (1.23) et (1.29) sont résolues par une procédure de champ auto-cohérent. A partir d'une valeur de départ de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, nous calculons le potentiel effectif correspondant et nous résolvons l'équation de Kohn-Sham (1.29). La solution est l'orbitale de Kohn-Sham $\hat{\phi}_i$ qui permet de calculer une nouvelle densité électronique et de recommencer le cycle jusqu'à convergence selon un critère choisi, sur l'énergie ou les forces par exemple. L'énergie de l'état fondamental n'est pas seulement la somme des énergies des orbitales de Kohn-Sham mais s'écrit comme suit :

$$E = \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] - \int v_{XC}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.30)$$

Lorsque la fonctionnelle d'échange corrélation est connue, les équations de Kohn-Sham sont exactes et la DFT permet d'obtenir l'énergie fondamentale exacte du système. Toutefois, il est nécessaire de rappeler encore que la forme exacte de cette fonctionnelle est inconnue. La précision du calcul DFT dépend donc de la fonctionnelle $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ choisie.

Une première manière d'approximer la fonctionnelle d'échange corrélation est de considérer qu'elle dépend seulement de la valeur locale de la densité électronique. Le système est alors considéré comme un gaz d'électrons uniforme. Ce modèle, connu sous l'acronyme LDA (*local density approximation*), permet d'obtenir de très bons résultats pour les systèmes dans lesquels la densité électronique varie de façon suffisamment lente comme l'intérieur des solides et même les surfaces. En revanche, l'approximation LDA n'est pas satisfaisante pour les systèmes présentant une rupture brutale de la densité électronique. Pour cette raison, de nouvelles fonctionnelles, de type GGA

(*generalized gradient approximation*) furent développées afin de considérer la non uniformité de la densité électronique du gaz d'électrons en prenant en compte le gradient de la densité électronique dans la LDA. Les deux fonctionnelles de ce type les plus employées dans la construction des SEPs pour décrire les interactions gaz-surface sont les fonctionnelles PW91 (Perdew-Wang 91) [108–111] et RPBE (Revised Perdew-Burke-Ernzerhof) [112,113].

1.2.1.2 Application aux systèmes périodiques

Dans le domaine de la réactivité des processus élémentaires hétérogènes, les systèmes que nous étudions, comme les surfaces métalliques par exemple, contiennent un très grand nombre d'électrons. Il existe des moyens de réduire le coût computationnel des calculs de structure électronique.

De nombreux codes de DFT, VASP (*Vienna ab-initio simulation package*) [114–117] par exemple, utilisent des bases d'ondes planes pour décrire les fonctions électroniques. En effet, les ondes planes sont solutions de l'équation de Schrödinger pour l'électron libre et donc parfaitement adaptées à l'approximation faite dans l'ansatz de Kohn-Sham. De plus, leur propriété de périodicité (elles satisfont par construction au théorème de Bloch) est particulièrement adaptée aux systèmes périodiques comme les cristaux ou les surfaces sans impuretés. Elles permettent, par ailleurs, une diagonalisation très efficace de l'hamiltonien électronique. Cependant, les ondes planes ne sont pas adaptées pour décrire la région de forte interaction du potentiel, proche du noyau, où la densité électronique se met à varier rapidement. En effet, une description précise de cette région requiert l'utilisation d'un grand nombre d'ondes planes dans le développement en série de Fourier du potentiel, ce qui s'avère numériquement très coûteux.

À la fois pour contourner ce problème et réduire le nombre d'électrons à traiter, nous utilisons des pseudopotentiels [118–120]. Il est habituel de considérer que les électrons de coeur d'un système ne sont pas impliqués dans la liaison chimique et que ses propriétés chimiques dépendent seulement des électrons de valence. Les électrons de coeur sont donc gelés et remplacés par un potentiel effectif ou pseudopotentiel qui rend compte de leur influence sur les électrons de valence. En utilisant des pseudopotentiels [120–125],

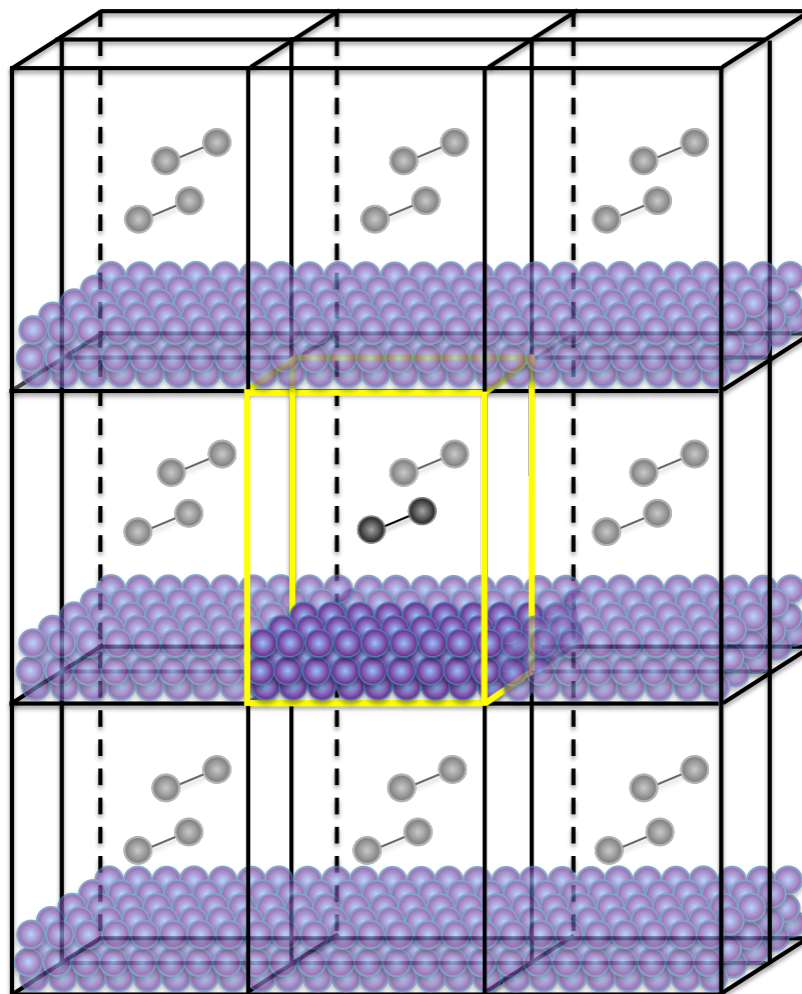


FIGURE 1.1 – Modèle de supercellule simulant la périodicité du système d'étude. En jaune apparaissent les limites de la cellule primitive qui est répliquée dans les 3 dimensions.

il est possible de réduire le nombre d'ondes planes à utiliser et traiter des systèmes plus grands grâce à la diminution du nombre d'électrons à prendre en compte.

Pour profiter de la périodicité des ondes planes, nous employons généralement un modèle de surcellule pour décrire le système chimique étudié. Cette méthode consiste à construire une cellule primitive définissant notre système d'étude qui est ensuite répliquée périodiquement. La réplication périodique a lieu dans les trois directions de l'espace et impose quelques contraintes à respecter pour la construction de la cellule primitive. Lors de l'étude de l'interaction entre une molécule et une surface, Fig. 1.1, la surface est représentée par une superposition de couches d'atomes appelée *slab*. Le *slab* doit être assez épais pour qu'il n'y ait pas d'interaction entre ses

surfaces supérieure et inférieure, autrement dit, que les atomes de la couche du milieu aient les propriétés du solide étudié. De plus, la cellule primitive doit aussi contenir une couche de vide au-dessus du *slab* suffisamment grande pour éviter les interactions non physiques entre un *slab* et son image périodique. Enfin, la cellule doit être suffisamment grande pour que la molécule étudiée ne soit pas en interaction avec son image périodique dans les cellules voisines. Ainsi, nous étudions l'interaction d'une molécule avec une surface périodique et infinie. Pour éviter d'effectuer des calculs trop coûteux, il convient d'utiliser la plus petite taille de cellule possible respectant ces contraintes.

Une fois les calculs de structure électronique réalisés pour un ensemble suffisamment important de configurations, il est nécessaire de construire une représentation continue de la SEP. Pour cela, dans le domaine de la réactivité à l'interface gaz-solide nous disposons d'un ensemble de méthodes d'ajustement ou d'interpolation numérique [105, 126]. Dans ce travail de thèse, les études de dynamique sont réalisées sur des SEPs construites à partir de deux méthodes développées au laboratoire : méthode dite *Corrugation Reducing Procedure* (CRP) et méthode *Flexible Periodic London-Eyring-Polanyi-Sato* (FPLEPS). Dans les deux sections suivantes, nous présentons les bases de ces deux modèles dans le cadre du système $\text{H}_2/\text{W}(110)$.

1.2.2 Une méthode d'ajustement : la FPLEPS

Historiquement, Sato [127] puis McCreery et Wolken [20, 128–130] les premiers, adaptèrent le modèle analytique de London-Eyring-Polanyi-Sato (LEPS) [131–133] à la représentation continue de l'interaction entre une molécule diatomique et une surface. Ce modèle, périodique-LEPS (PLEPS) [105], présentait l'avantage de ne requérir qu'un faible nombre de calculs de structure électronique (autour de la centaine de points) tout en étant asymptotiquement correct par construction pour l'ensemble de l'espace des configurations. Il devint donc le modèle le plus utilisé pour l'étude du mécanisme de recombinaison ER sur des surfaces métalliques [60, 65, 66, 68, 134–137]. Récemment, le modèle Flexible-LEPS (FPLEPS) fut développé à Bordeaux durant la thèse de L. Martin-Gondre [14, 31, 96, 97] afin de mieux décrire les zones fortement corruguées des potentiels d'interaction molécule-surface en rajoutant de la flexibilité à la forme analytique.

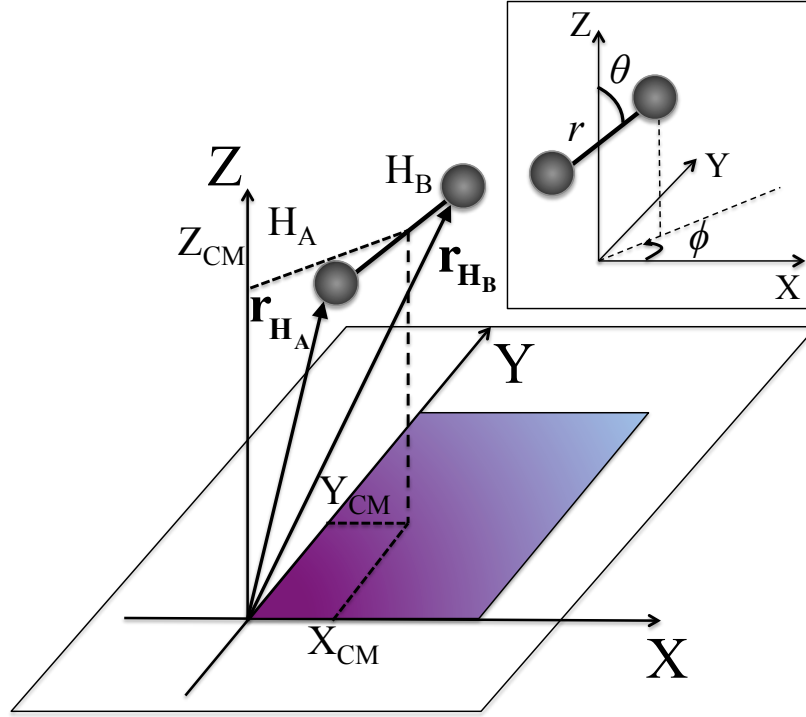


FIGURE 1.2 – Repère de coordonnées utilisé pour décrire le système lors de la construction des SEPs pour l'interaction entre une molécule d'hydrogène et la surface. (X_{CM}, Y_{CM}, Z_{CM}) sont les coordonnées du centre de masse de la molécule diatomique $H_A H_B$ et (r, θ, ϕ) sont les coordonnées internes. \mathbf{r}_{H_A} et \mathbf{r}_{H_B} sont les vecteurs position respectifs des atomes H_A et H_B . L'origine du repère est placé au centre d'un atome de surface de la couche supérieure.

Dans le modèle FPLEPS, le potentiel à six dimensions $V^{6D}(\mathbf{r}_{H_A}, \mathbf{r}_{H_B})$ représentant l'interaction de deux atomes d'hydrogène avec une surface périodique s'exprime en fonction des vecteurs positions $\mathbf{r}_{H_A}(X_A, Y_A, Z_A)$ et $\mathbf{r}_{H_B}(X_B, Y_B, Z_B)$ (Fig. 4.3) de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 V^{6D}(\mathbf{r}_{H_A}, \mathbf{r}_{H_B}) &= U_{H_A W}(\mathbf{r}_{H_A}) + U_{H_B W}(\mathbf{r}_{H_B}) + U_{H_2}(\|\mathbf{r}_{H_A} - \mathbf{r}_{H_B}\|) \\
 &\quad - [Q_{H_2}^2(\|\mathbf{r}_{H_A} - \mathbf{r}_{H_B}\|) + (Q_{H_A W}(\mathbf{r}_{H_A}) + Q_{H_B W}(\mathbf{r}_{H_B}))^2] \\
 &\quad - Q_{H_2}(\|\mathbf{r}_{H_A} - \mathbf{r}_{H_B}\|)(Q_{H_A W}(\mathbf{r}_{H_A}) + Q_{H_B W}(\mathbf{r}_{H_B}))^{\frac{1}{2}} \\
 &\quad + A_g \exp \left[-\frac{(Z_{CM} - Z_g^0)^2}{\sigma_g^2} \right] \quad (1.31)
 \end{aligned}$$

où U_i et Q_i sont respectivement les intégrales colombiennes et les intégrales d'échange pour les termes de paire suivants : H_2 , $H_A W$, $H_B W$. Z_{CM} est l'altitude du centre de masse (CM) de la molécule. A_g , Z_g^0 et σ_g sont les paramètres de la fonction gaussienne introduite à l'origine pour représenter

correctement les multiples barrières apparaissant dans le canal de dissociation moléculaire [14, 31, 96, 97]. A_g représente l'amplitude, Z_g^0 est la position du maximum ou du minimum, et σ_g est un paramètre contrôlant la largeur de la fonction gaussienne. Lorsque les états liants et anti-liants des termes de paire sont approximés par des fonctions de Morse et anti-Morse, U_i et Q_i s'écrivent :

$$U_i = \frac{D_i}{4(1 + \Delta_i)} [(3 + \Delta_i)e^{(-2\alpha_i(d_i - d_i^{eq}))} - (2 + 6\Delta_i)e^{(-\alpha_i(d_i - d_i^{eq}))}] \quad (1.32)$$

$$Q_i = \frac{D_i}{4(1 + \Delta_i)} [(1 + 3\Delta_i)e^{(-2\alpha_i(d_i - d_i^{eq}))} - (6 + 2\Delta_i)e^{(-\alpha_i(d_i - d_i^{eq}))}] \quad (1.33)$$

avec $d_i = \|\mathbf{r}_{\mathbf{H}_B} - \mathbf{r}_{\mathbf{H}_A}\|$ pour $i = H_2$ et $d_i = Z_A$ (Z_B) pour $i = H_A W$ ($H_B W$). D_i , α_i et d_i^{eq} sont les paramètres de Morse. D_i représente la profondeur du puits, α_i la portée du potentiel et d_i^{eq} la distance d'équilibre entre les deux corps. Ils sont déterminés par un ajustement sur des points DFT selon la méthode d'ajustement des moindres carrés. Pour les interactions $H_A W$ et $H_B W$, ces paramètres sont interpolés en utilisant une série de Fourier adaptée à la symétrie de la surface considérée. Les paramètres de Sato $\Delta_{H_A W}$ ($= \Delta_{H_B W}$) et Δ_{H_2} décrivent la région de forte interaction de la SEP. Les paramètres de la fonction gaussienne et les paramètres de Sato dépendent à la fois de l'orientation de la molécule par rapport à la surface, définie par les deux angles θ et ϕ (Fig. 4.3), et de la position du centre de masse de la molécule (X_{CM} , Y_{CM}). Ces paramètres sont obtenus via ajustement, par méthode des moindres carrés, sur des coupes de points DFT 2D (Z_{CM}, r), où r est la distance interatomique ($r = \|\mathbf{r}_{\mathbf{H}_A} - \mathbf{r}_{\mathbf{H}_B}\|$), pour des sites de haute symétrie. L'interpolation angulaire de ces paramètres sur (θ, ϕ) est faite en utilisant des fonctions trigonométriques de symétrie adaptées pour chaque site et une nouvelle série de Fourier est utilisée pour décrire leur dépendance en (X, Y) . De plus amples détails sur le modèle FPLEPS peuvent être trouvés dans les références suivantes [14, 31, 96, 97, 138].

1.2.3 Une méthode d'interpolation : la CRP

Malgré les améliorations du modèle FPLEPS, les méthodes d'ajustement restent moins précises que les méthodes d'interpolation. Il existe de nombreuses méthodes d'interpolation [98–100, 105, 139–144] pour représenter précisément l'interaction entre une molécule diatomique et une surface,

en particulier pour l'étude du processus de dissociation moléculaire. La CRP [98–100] est reconnue comme l'une des plus efficaces.

La procédure de réduction de la corrugation repose sur l'idée que l'essentiel de la corrugation de la SEP à six dimensions (6D) d'une molécule diatomique en interaction avec une surface provient de l'interaction atome-surface. Il est donc intéressant de décomposer le potentiel 6D molécule-surface comme une somme de potentiels 3D atome-surface et d'une fonction 6D appelée fonction d'interpolation qui contient l'information sur l'interaction entre les deux atomes. Pour le système $H_2/W(110)$ la SEP 6D, $V_{H_2/W(110)}$, se décompose de la façon suivante :

$$\begin{aligned} V_{H_2/W(110)}(X_{CM}, Y_{CM}, Z_{CM}, r, \theta, \phi) = & \\ & I_{H_2/W(110)}(X_{CM}, Y_{CM}, Z_{CM}, r, \theta, \phi) \\ & + V_{H/W(110)}(X_A, Y_A, Z_A) \\ & + V_{H/W(110)}(X_B, Y_B, Z_B) \end{aligned} \quad (1.34)$$

où $V_{H/W(110)}$ est le potentiel 3D atome-surface et $I_{H_2/W(110)}$ la fonction d'interpolation 6D. Alors que le potentiel 6D $V_{H_2/W(110)}$ est compliqué à interpoler avec précision car il varie fortement, la fonction $I_{H_2/W(110)}$ évolue de façon beaucoup plus souple car la contribution atome-surface, fortement corruguée, a été retirée. Son interpolation est donc bien plus facile et beaucoup plus précise. Les erreurs d'interpolation sont, typiquement, de l'ordre de 10 meV à 100 meV dans les régions les plus répulsives ou corruguées [105]. Cependant, il faut préalablement retirer à l'énergie totale calculée par DFT la contribution des potentiels atomiques ce qui requiert la connaissance de la SEP 3D en tout point de l'espace des configurations. Comme mentionné précédemment, le potentiel atome surface est très corrugué. Une méthode de réduction de la corrugation similaire à celle évoquée précédemment est adoptée afin d'éviter une interpolation directe. Elle consiste à décomposer le potentiel 3D, pour l'atome H_A par exemple, en deux parties :

$$V_{H/W(110)}(X_A, Y_A, Z_A) = I_{H/W(110)}(X_A, Y_A, Z_A) + \sum_{i=1}^n Q(R_i) \quad (1.35)$$

où chaque $Q(R_i)$ représente l'interaction de paire entre l'atome H_A dans notre exemple et le i^{me} atome de surface situé à une distance R_i parmi les n atomes de surface et $I_{H/W(110)}(X_A, Y_A, Z_A)$ est l'équivalent 3D pour

l'interaction atome-surface de la fonction d'interpolation $I_{H_2/W(110)}$. L'interpolation est effectuée sur $I_{H/W(110)}$ et la SEP 3D est obtenue en rajoutant les termes $Q(R_i)$ fortement corrugués. En général, la fonction de référence 1D $Q(R_i)$ est choisie pour la configuration "on-top", c'est à dire l'atome H_A au dessus de l'atome de surface à l'origine du repère. Des détails supplémentaires sur l'interpolation de la SEP par la méthode CRP sont disponibles dans les références [98–100].

Il est cependant nécessaire de mentionner que l'utilisation de la méthode CRP requiert le calcul d'une grille régulière et dense de points DFT 3D et 6D afin de construire les SEPs $V_{H/W(110)}$ et $V_{H_2/W(110)}$ dans notre cas. C'est pourquoi, en raison de la large zone de l'espace des configurations à décrire, la CRP a été peu utilisée pour l'étude des mécanismes de recombinaison [73,145]. A titre d'exemple, l'extension de la méthode CRP présentée dans le chapitre 3 afin d'obtenir une SEP globale et d'étudier le processus de recombinaison ER de l'hydrogène sur la surface de tungstène W(110) implique le calcul de 13 458 points DFT.

1.3 Simulation quasiclassique de la dynamique réactionnelle

Les paragraphes précédents nous ont amenés à détailler les étapes et approximations nécessaires à la construction d'une représentation continue de la SEP pour l'étude des processus élémentaires à l'interface gaz-solide. Une fois les forces agissant sur le système d'étude connues pour l'ensemble de l'espace des configurations, l'accès à une description précise du mécanisme réactionnel passe par la simulation de la dynamique des noyaux. Dans la suite de ce chapitre, les modèles employés au cours de cette thèse sont présentés dans le cadre de la description de l'interaction d'une molécule diatomique avec une surface.

Ces simulations peuvent s'effectuer selon une approche quantique ou (quasi)classique (QC). L'approche quantique, consistant à résoudre l'équation de Schrödinger nucléaire dépendante du temps ou indépendante du temps est décrite dans les références [146–148]. Dans cette thèse, nous choi-

sissons d’adopter un formalisme QC pour simuler la dynamique des noyaux qui se justifie pour plusieurs raisons. En premier lieu, la complexité des mécanismes étudiés, en particulier dans le cas de la recombinaison ER, requiert le traitement du système dans son entière dimensionnalité. Des simulations de dynamique quantique prenant en compte les six dimensions du problème ont été réalisées pour l’étude des processus d’adsorption dissociative [102, 149–155] et de diffraction [156, 157] mais jamais à ce jour, à notre connaissance, pour les processus de recombinaison. Dans le cas de l’hydrogène, les résultats des simulations QC sont généralement en bon accord avec les résultats des calculs quantiques [104, 158, 159]. Par ailleurs, les simulations de dynamique QC sont largement utilisées pour l’étude du mécanisme de recombinaison ER [57, 60–66, 68–71, 134, 160–162] et donnent des résultats, dans le cas des processus impliquant des atomes d’hydrogène, en bon accord avec les calculs quantiques en dimensionnalité réduite [59, 65, 66, 69, 70, 134, 160, 163–171].

1.3.1 Méthode des trajectoires quasiclassiques

Dans le formalisme classique de la dynamique des noyaux [172], le mouvement des atomes est gouverné par l’équation de Newton (ou de manière équivalente, les équations d’Hamilton) :

$$\frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} = -\frac{1}{m}\nabla_i V^{6D}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (1.36)$$

avec m la masse de l’atome i et $V^{6D}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ le potentiel à six dimensions représentant l’interaction des deux atomes i et j de la molécule diatomique avec la surface tels que $i \neq j$ et \mathbf{r}_i et \mathbf{r}_j leurs vecteurs positions respectifs. Lors de la construction de la SEP, nous nous plaçons dans le cadre de l’approximation BO. En plus de cette approximation, il est fréquent de supposer la surface rigide et immobile à sa position d’équilibre durant la simulation de la dynamique. Ces deux approximations forment le modèle récemment baptisé BOSS (*Born-Oppenheimer Static Surface*) [173, 174]. Dans un premier temps, les simulations de dynamique sont effectuées dans le cadre de ce modèle, pour lequel le système est conservatif, c’est à dire que les échanges d’énergie entre la surface et la molécule ou les atomes en interaction sont négligés.

Dans les codes de simulations de dynamique QC utilisés dans cette thèse, l'intégration numérique des trajectoires est effectuée selon un algorithme de Beeman publié par Schofield [175]. Cette méthode d'intégration à pas fixe, très similaire à celle développée initialement par Verlet [176, 177] puis améliorée en algorithme Verlet-vitesse, procède par développements en séries de Taylor de l'expression des positions et des vitesses à un temps $t + \Delta t$. Dans cette méthode [175], les vecteurs position \mathbf{r} et vitesse \mathbf{v} au temps $t + \Delta t$ s'écrivent :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{6}[\mathbf{a}(t + \Delta t) + 2\mathbf{a}(t)]\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (1.37)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = (\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)) + \frac{1}{6}[2\mathbf{a}(t + \Delta t) + \mathbf{a}(t)]\Delta t^2 \frac{1}{\Delta t} + O(\Delta t^4) \quad (1.38)$$

où \mathbf{a} est le vecteur accélération. Dans le cas de nos simulations, les forces qui agissent sur les atomes, et donc l'accélération, sont connues en chaque point de l'espace des configurations par dérivation de la SEP. L'avantage de l'algorithme de Beeman sur l'algorithme Verlet-vitesse est qu'il utilise une expression plus précise des vitesses ce qui permet d'obtenir une meilleure conservation de l'énergie totale du système. Cependant, comme cette expression est plus complexe, cet algorithme est aussi légèrement plus coûteux en temps de calcul. Par la suite, Beeman développa une méthode d'intégration de type prédicteur-correcteur en plusieurs étapes [178]. Des détails sur les différentes méthodes d'intégration généralement utilisées en dynamique moléculaire classique sont présentés dans les ouvrages [179, 180].

Dans les simulations, nous considérons des réactifs initialement dans un état rovibrationnel donné [181]. En accord avec la mécanique quantique, l'état fondamental possède une énergie de vibration appelée énergie de point zéro (*zero point energy*, ZPE). Lors des simulations de collision non réactive de N_2 sur la surface de $\text{W}(100)$, la molécule d'azote a initialement l'énergie de ZPE semi-classique de la molécule N_2 . La phase de vibration est tirée aléatoirement. Pour les simulations de la dynamique de recombinaison ER $\text{H} + \text{H}/\text{W}$, l'atome d'hydrogène initialement adsorbé sur la surface a une énergie initiale de ZPE semi-classique obtenue par un calcul numérique de l'action semi-classique sur le potentiel atome-surface selon une décomposition en modes de vibration dans les directions X , Y et Z . Nous avons vérifié qu'un calcul et un tirage du ZPE selon les modes normaux du po-

tentiel atome-surface n'affectent aucunement les résultats des simulations.

Une fois les simulations réalisées il est nécessaire de caractériser l'état final des produits de la dynamique. Lorsqu'il s'agit d'une molécule diatomique, l'Hamiltonien nucléaire H_n peut s'écrire :

$$H_n = \frac{p_X^2 + p_Y^2 + p_Z^2}{2m} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + \frac{p_r^2}{2\mu} + V(r) \quad (1.39)$$

avec m la masse de la molécule diatomique et μ sa masse réduite. p_X , p_Y et p_Z sont les moments conjugués des noyaux, L le moment angulaire de la molécule, r la distance interatomique et p_r le moment de vibration. Le premier terme de l'Hamiltonien correspond à l'énergie de translation du centre de masse de la molécule et les autres termes correspondent à l'énergie interne avec respectivement un terme de rotation, un terme de vibration et $V(r)$ le potentiel. L'équivalent semi-classique du nombre quantique de rotation est le moment rotationnel j . Il est relié au moment angulaire, L , de la façon suivante :

$$L^2 = j(j+1)\hbar^2 \quad (1.40)$$

$$j = \frac{1}{2} \left[\sqrt{1 + 4 \left(\frac{L}{\hbar} \right)^2} - 1 \right] \quad (1.41)$$

Le nombre quantique de vibration v des produits est obtenu en appliquant la règle de quantification semi-classique de l'action vibrationnelle [134,182] :

$$\oint p_r dr = 2\pi(v + \frac{1}{2})\hbar \quad (1.42)$$

$$v = \frac{\oint p_r dr}{2\pi\hbar} - \frac{1}{2} \quad (1.43)$$

L'action vibrationnelle est obtenue ici par un calcul numérique sur le potentiel asymptotique. Il n'est donc pas nécessaire d'effectuer d'approximation harmonique. La dynamique étant simulée dans le formalisme quasiclassique, les résultats obtenus pour v et j sont des nombres réels. Il est donc nécessaire afin de pouvoir comparer nos résultats aux simulations quantiques ou aux expériences, de discrétiser l'état final des produits de la dynamique. La méthode standard [183] (*standard binning method*, SB) consiste, pour chaque trajectoire, à attribuer aux actions v et j la valeur entière la plus proche. Il existe aussi une méthode de discrétisation gaussienne [184–186] développée pour pallier les limites du SB lorsque les produits disposent de

peu d'énergie. Dans cette méthode, une pondération de type gaussienne (*Gaussian weighting*) est appliquée sur chaque trajectoire de telle sorte que les trajectoires aux valeurs de v et j les plus proches des valeurs entières possèdent le poids le plus élevé. Ces deux méthodes mènent à des résultats très similaires pour les simulations de dynamique ER et de collision non réactive de $N_2/W(100)$ donc nous représentons les résultats des chapitres 2, 3 et 4 en appliquant la méthode SB. Pour le chapitre 5, en raison de possibles transferts d'énergie aux multiples adsorbats, nous appliquons le *Gaussian weighting* sur l'ensemble des observables représentées.

1.3.2 Dissipation d'énergie à la surface

1.3.2.1 Dissipation aux phonons : oscillateur de Langevin généralisé

Il est en général possible d'étudier les processus élémentaires hétérogènes en restant dans le cadre de l'approximation de surface rigide. En effet, pour certains systèmes ou processus, les observables expérimentales ne dépendent que très légèrement de la température de surface. Les processus relativement directs, comme la recombinaison ER (un rebond du *projectile* sur la surface) en sont un exemple. Cependant, pour certaines observables (de type énergétique) ou certains processus élémentaires tel que l'adsorption moléculaire il est important de tenir compte des échanges d'énergie avec la surface. Afin de modéliser la température de surface et de prendre en compte la dissipation d'énergie aux phonons, nous utilisons dans cette thèse un modèle effectif d'oscillateur de Langevin généralisé (*Generalized Langevin Oscillator*, GLO) dans lequel la surface est représentée par un oscillateur harmonique à 3 dimensions (3D) couplé avec un bain thermique.

Dans le modèle GLO l'oscillateur harmonique 3D, de coordonnées \mathbf{r}_s , représentant la surface, possède la masse d'un atome de surface, m_s , car l'événement collisionnel entre un atome ou une molécule et la surface se produit en première approximation avec un seul atome de surface. La matrice des fréquences de vibration 3×3 associée à l'oscillateur de surface est notée $\hat{\omega}_s$. L'oscillateur de surface est couplé à un second oscillateur 3D appelé oscillateur fantôme (*ghost oscillator*) de coordonnées \mathbf{r}_g et de matrice associée $\hat{\omega}_g$. Cet oscillateur fantôme, lui aussi de masse m_s , couplé à un

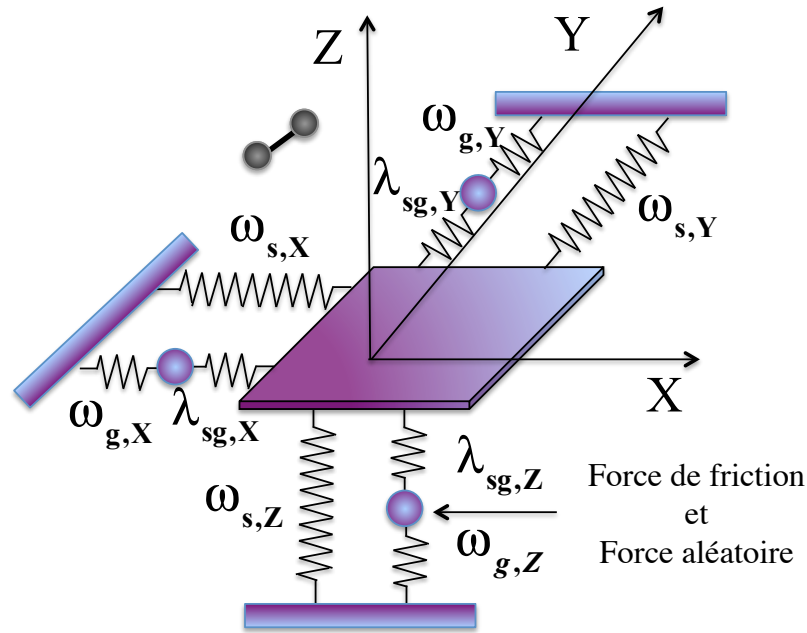


FIGURE 1.3 – Schéma du modèle GLO. La figure est une reproduction de celle de la référence [180]

bain thermique, ressent une force de friction proportionnelle à sa vitesse et une force aléatoire reliées entre elles par le second théorème de fluctuation-dissipation de Langevin. La matrice des coefficients de friction, aussi appelée matrice d'amortissement (*damping matrix*), s'écrit $\hat{\gamma}_g$ et la force aléatoire (*random force*) se note $\mathbf{F}_r(t)$. La force aléatoire fluctue selon une loi de type bruit blanc gaussien de variance $(2k_B T_s \gamma_g / m_s \Delta t)^{\frac{1}{2}}$ avec Δt le pas de temps d'intégration des calculs, k_B la constante de Boltzmann et T_s la température de surface. L'oscillateur de surface et l'oscillateur fantôme sont couplés par la matrice des fréquences $\hat{\lambda}_{gs}$ qui permet de modéliser les échanges d'énergie entre eux. Ainsi l'énergie transférée par la molécule à la surface est ensuite transférée à l'oscillateur fantôme puis au *bulk* via le bain thermique et la température de surface reste constante.

L'étude de l'interaction d'une molécule avec une surface dans le modèle GLO nécessite de résoudre deux équations différentielles du deuxième ordre supplémentaires, une pour l'oscillateur de surface 3D et une pour l'oscillateur fantôme 3D. Les équations du mouvement dans ce traitement classique sont donc :

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\frac{1}{m} \nabla_i V^{6D}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_s, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_s) \quad (1.44)$$

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_s}{dt^2} = -\frac{1}{m_s} \nabla_s V^{6D}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_s, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_s) - \hat{\omega}_s^2 \mathbf{r}_s + \hat{\lambda}_{gs} \mathbf{r}_g \quad (1.45)$$

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_g}{dt^2} = -\hat{\omega}_g^2 \mathbf{r}_g + \hat{\lambda}_{gs} \mathbf{r}_s - \hat{\gamma}_g \frac{d\mathbf{r}_g}{dt} + \frac{1}{m_s} \mathbf{F}_r(t) \quad (1.46)$$

L'équation (1.44) régit le mouvement des atomes i et j de la molécule diatomique tels que $i \neq j$ dont \mathbf{r}_i et \mathbf{r}_j sont les vecteurs positions respectifs. La force agissant sur chacun des atomes dépend donc maintenant du déplacement de la surface \mathbf{r}_s par rapport à sa position d'équilibre. Les équations (1.45) et (1.46) gouvernent le mouvement de la surface via les deux oscillateurs 3D présentés précédemment. Les matrices $\hat{\omega}_s$ et $\hat{\omega}_g$ sont toutes deux supposées identiques et diagonales et les valeurs des fréquences utilisées sont les fréquences de Debye déterminées expérimentalement pour les phonons de surface du système étudié en limite de zone de Brillouin. Pour les surfaces de tungstène étudiées dans cette thèse, leurs valeurs sont tirées de la référence [187]. Il est possible de simplifier l'expression des matrices de fréquences et de la matrice de couplage comme suit :

$$(\hat{\omega}_s^2)_{\alpha\alpha} = (\hat{\omega}_g^2)_{\alpha\alpha} = 2\omega_\alpha^2 \quad \text{et} \quad (\hat{\lambda}_{gs})_{\alpha\alpha} = \omega_\alpha^2 \quad (1.47)$$

où ω_α fait référence aux fréquences de vibration de l'oscillateur dans la direction $\alpha = x, y, z$. Nous vérifions, comme évoqué dans d'autres travaux [188], que la dynamique est peu affectée par une augmentation ou une diminution de ces fréquences d'un ordre de grandeur. La matrice d'amortissement $\hat{\gamma}_g$, supposée isotrope, est obtenue à partir de la fréquence de Debye ω_D [189] :

$$\hat{\gamma}_g = \frac{\pi}{6} \omega_D \mathbf{I} \quad (1.48)$$

avec \mathbf{I} la matrice identité.

La description complète du modèle GLO est disponible dans les références [189, 190] et nous utilisons dans la suite l'implémentation faite par H. F. Busnengo [188, 191].

1.3.2.2 Dissipation aux électrons du solide : au delà de l'approximation de Born-Oppenheimer

La majorité des études de dynamique des processus hétérogènes à l'interface gaz-solide se place dans le cadre de l'approximation BO. Si cette approximation est parfaitement justifiée dans certains cas [192], il existe cependant des preuves expérimentales d'échec de cette approximation pour plusieurs systèmes [193–196]. L'approximation BO est généralement valable lorsque la différence d'énergie entre états électroniques est grande devant l'énergie cinétique de la particule étudiée [197]. Pour les métaux par exemple, les états électroniques forment un continuum et lors de l'interaction avec une molécule ou un atome, un faible transfert d'énergie peut être suffisant pour exciter un électron au dessus du niveau de Fermi et créer une paire électron-trou. Pour autant, le formalisme et les concepts (SEP) présentés dans ce chapitre ne sont pas obsolètes. Ils sont utilisés comme modèles de départ pour décrire le système d'étude et peuvent être ensuite raffinés pour tenir compte des couplages non-adiabatiques entre mouvements électroniques et nucléaires lorsque nécessaire.

Une des méthodes pour intégrer les couplages non-adiabatiques dans le formalisme de la SEP est la méthode *Local Density Approximation for Electronic Friction* (L DFA) [198]. Cette méthode, dans la limite des interactions de faibles énergies entre atomes ou molécules et surfaces métalliques permet de traiter les effets d'excitations de paires électron-trou comme une force de dissipation agissant sur les équations du mouvement de l'atome ou de la molécule en interaction avec la surface du métal. Cette force de dissipation, proportionnelle à la vitesse de la particule étudiée prend la forme suivante :

$$\mathbf{F}_{diss} = -\eta\mathbf{v} \quad (1.49)$$

La première étape du calcul du coefficient de friction η requiert de calculer la densité électronique de la surface seule en chaque position de la trajectoire. Les détails de l'expression du coefficient de friction et de sa détermination sont disponibles dans les références [199, 200].

Lorsqu'on combine les modèles GLO et L DFA, les équations classiques du mouvement (1.44) pour chaque atome d'une molécule en interaction avec

une surface deviennent :

$$\frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} = -\frac{1}{m}\nabla_i V^{6D}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_s, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_s) - \frac{1}{m_i}\eta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_s)\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \quad (1.50)$$

Le dernier terme est la force de dissipation qui rend compte des excitations de paires électron-trou dans l'approximation LDFA. Les équations des oscillateurs de surface (1.45) (1.46) restent identiques. Ce modèle complet permet de prendre en compte approximativement les couplages non-adiabatiques liés aux excitations de paires électron-trou et de comparer l'importance relative de ce canal de dissipation d'énergie par rapport à l'échange avec les phonons [42].

Dans la limite des faibles couplages non-adiabatiques, considérer les excitations de paires électron-trou par un terme de friction dans les équations du mouvement peut s'avérer suffisant [197]. Par ailleurs, selon le mécanisme étudié, il existe de nombreuses autres théories développées pour rendre compte de ces faibles couplages (voir référence [201]). En revanche, lorsque les couplages non-adiabatiques sont trop forts, il est nécessaires d'aller au delà de l'approche de friction électronique [202,203] en employant par exemple des théories basées sur des sauts entre SEPs adiabatiques [204–206] aux intersections entre ces surfaces. Une autre alternative, afin de traiter les forts couplages non-adiabatiques, consiste à utiliser la DFT dépendante du temps (TDDFT) pour simuler quelques trajectoires en traitant à la fois le mouvement des électrons et des noyaux explicitement afin d'identifier le mécanisme prépondérant dans la dissipation d'énergie électronique [174].

CHAPITRE 2

COLLISION NON RÉACTIVE DE L'AZOTE MOLÉCULAIRE (N_2) SUR UNE SURFACE DE TUNGSTÈNE W(100)

Ce chapitre présente l'étude de la dynamique de collision non réactive des molécules de N_2 sur la surface de W(100). C'est un bon exemple pour illustrer l'application des méthodes présentées dans le chapitre 1. En effet, disposant pour ce système des résultats expérimentaux de Rettner *et al.* [37] nous pouvons adopter l'approche idéale décrite dans l'introduction de cette thèse. Dans un premier temps, nous comparons les résultats des simulations avec les données expérimentales. Puis, les modèles théoriques nous permettant d'obtenir un très bon accord avec les travaux expérimentaux, nous analysons les données issues des simulations de dynamique afin de proposer une nouvelle interprétation des résultats.

Sommaire

2.1	Présentation de l'étude	34
2.2	Publication	41

2.1 Présentation de l'étude

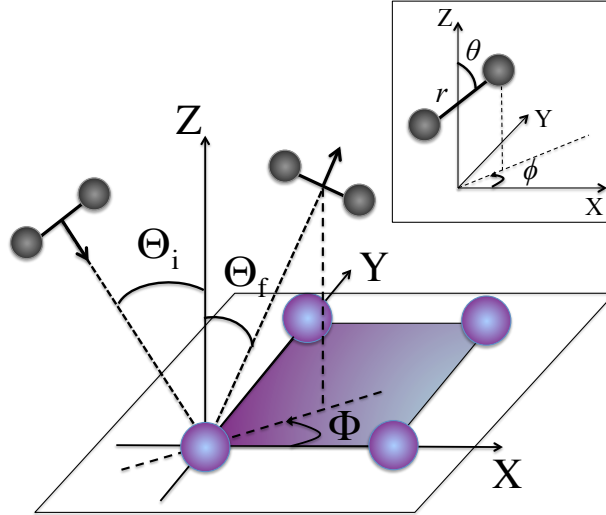


FIGURE 2.1 – Repère définissant les angles polaires Θ_i , Θ_f et l'angle azimutal Φ du jet moléculaire ainsi que les coordonnées internes de la molécule diatomique.

Ce travail s'intéresse aux distributions angulaires de diffusion de N_2 sur la surface de $W(100)$ dans le contexte des expériences de jets moléculaires [37]. Nous réalisons des simulations de dynamique QC sur une SEP développée par G. Volpilhac *et al.*, selon la méthode CRP, pour l'étude de la dynamique du mécanisme d'adsorption dissociative du même système [26]. Les simulations sont effectuées dans un premier temps dans le modèle BOSS puis un modèle de GLO est utilisé pour modéliser la température de surface des expériences $T=800$ K et rendre compte des échanges d'énergie entre molécule et surface. La molécule de N_2 a initialement une énergie de ZPE de 0,143 eV. Les effets électroniques non adiabatiques, tels que les excitations de paires électron-trou, supposés faibles pour le mécanisme d'adsorption dissociative de N_2 sur W [198, 207, 208], sont négligés dans cette étude.

Les travaux de Rettner *et al.* [37] présentent des observables de dynamique telles que les distributions angulaires des molécules réfléchies, l'évolution de la largeur à mi-hauteur (*full width at half maximum*, FWHM) de ces distributions en fonction de l'énergie de collision et la distribution de l'énergie de translation finale en fonction de l'angle de diffusion. Du point de vue théorique, nous nous attachons à respecter précisément les conditions expérimentales. Pour reproduire l'orientation du jet moléculaire (Fig. 2.1),

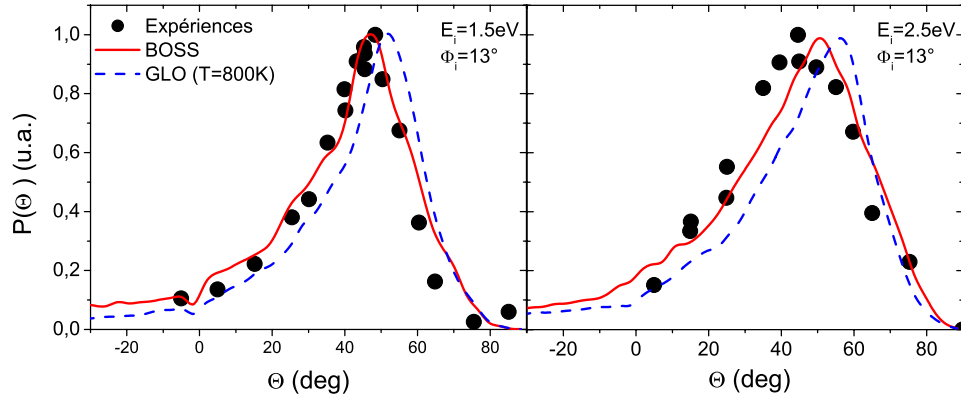


FIGURE 2.2 – Distributions angulaires de diffusion dans le plan $\Phi=13^\circ$ pour des énergies de collision $E_i=1,5$ (à gauche) et $2,5$ eV (à droite). Les données expérimentales sont représentées par des points noirs. Les résultats des simulations sont représentés par une ligne rouge (BOSS) et une ligne pointillée bleue (GLO, $T = 800\text{K}$). Les angles sont en degrés et les probabilités en unités arbitraires.

dans les simulations QC, l'angle polaire d'incidence du centre de masse des molécules est fixé aux valeurs $\Theta_i=45^\circ$, 60° et l'angle azimuthal (par rapport à l'axe X) à $\Phi_i=13^\circ$. L'orientation interne des molécules et la phase de vibration sont déterminées par un échantillonnage aléatoire de type Monte-Carlo. Il est important de noter qu'expérimentalement le détecteur est situé dans le plan formé par le jet incident et la normale à la surface. Un détecteur de taille fixe de fenêtre angulaire $\pm 1^\circ$ est simulé. Pour cette raison il est nécessaire de lancer jusqu'à 3 millions de trajectoires par calcul pour assurer la convergence des observables restreintes au plan. Le premier objectif de cette étude est de reproduire l'allure expérimentale des distributions angulaires des molécules diffusées par la surface ainsi que l'évolution non-monotone de la FWHM de ces distributions.

Les résultats pour ces observables se comparent très bien avec les résultats expérimentaux pour des énergies de collision, E_i , dans la gamme 0,2-5,3 eV. La Fig. 2.2 montre l'accord obtenu entre les simulations QC et les données expérimentales sur les distributions angulaires de diffusion dans le plan $\Phi=13^\circ$ pour un angle d'incidence $\Theta_i=45^\circ$ aux énergies de collision $E_i=1,5$ et $2,5$ eV. Le simple modèle BOSS reproduit parfaitement bien les distributions obtenues expérimentalement, en particulier dans le cas $E_i=1,5$ eV. En modélisant les transferts d'énergie à la surface via le mo-

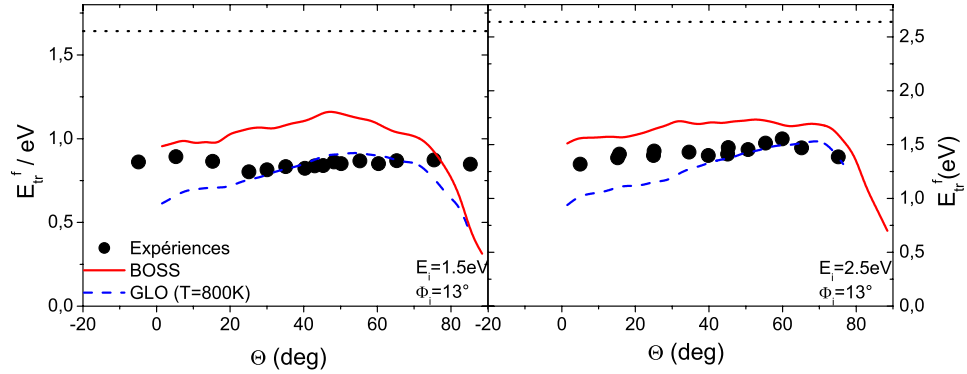


FIGURE 2.3 – Distributions des énergies de translation finales moyennes en fonction de l'angle de réflexion Θ_f pour les énergies de collision $E_i=1,5$ (à gauche) et $2,5$ eV (à droite). Le code couleur utilisé est identique à la Fig. 2.2.

dèle GLO, les angles de réflexion obtenus sont légèrement surestimés comme le montre le décalage du maximum de la distribution vers les grands angles.

En revanche, pour étudier des observables de type énergétique comme les énergies finales des molécules réfléchies le seul modèle BOSS ne peut rendre compte correctement des observations expérimentales. La Fig. 2.3 montre l'allure des distributions des énergies de translation finales moyennes en fonction de l'angle de réflexion. Des différences de l'ordre de $0,2$ eV ($0,5$ eV) sont présentes pour une énergie de collision $E_i=1,5$ eV ($2,5$ eV) entre les données expérimentales et les résultats des simulations dans le modèle BOSS montrant qu'il est nécessaire de prendre en compte le transfert d'énergie aux phonons. L'utilisation d'un modèle effectif de GLO pour modéliser ces échanges d'énergie avec la surface permet d'obtenir un bon accord pour les angles de réflexion de 25° à 75° correspondant au maximum de la distribution angulaire ce qui explique l'excellent accord obtenu sur les observables relatives aux distributions finales des vitesses présentées dans l'article.

Les simulations parviennent aussi, dans le cadre des modèles utilisés (BOSS et GLO), à reproduire l'évolution non monotone de la FWHM des distributions angulaires dans le plan $\Phi=13^\circ$ en fonction de l'énergie normale de collision E_n (Fig. 2.4). Ce comportement, interprété pour les expériences de diffusion de gaz rares comme une transition entre un régime de diffusion thermique (*thermal scattering*) à faible énergie de collision vers un régime de diffusion structurel (*structure scattering*) à haute énergie [209,210], n'est pas

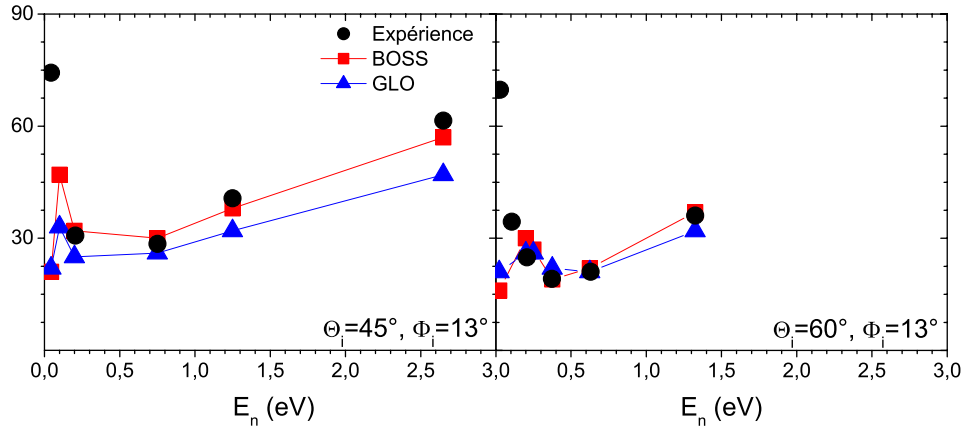


FIGURE 2.4 – Evolution de la largeur (FWHM) des distributions angulaires de diffusion dans le plan $\Phi=13^\circ$ en fonction de l'énergie normale de collision E_n pour des angles d'incidence $\Theta_i=45^\circ$ (à gauche) et $\Theta_i=60^\circ$ (à droite). Le code couleur utilisé est identique à la Fig. 2.2. Des lignes ont été placées comme guide entre les points.

totalemment élucidé pour ce système [37]. En effet, le modèle BOSS négligeant tout échange d'énergie avec la surface, le mécanisme à faible énergie de collision ne peut être attribué à une diffusion thermique. L'élargissement de la FWHM à faible énergie est plutôt attribué par les expérimentateurs [37] à la forte corrugation du potentiel supposée créer un effet de capture, ou *trapping*, des molécules engendrant de multiples rebonds sur la surface. Au cours de ces rebonds, la redistribution de l'énergie entre les différents degrés de liberté du système provoquerait une perte de mémoire de l'incidence d'origine et donc un élargissement de la distribution angulaire des molécules réfléchies. Cependant dans les simulations, le nombre moyen de rebonds étant toujours inférieur à 2 cet argument ne peut expliquer nos résultats.

Ayant remarqué la sensibilité de la FWHM au plan de diffusion étudié et les différences de comportement parmi les plans $\Phi=0^\circ$, 13° et 45° nous représentons dans la Fig. 2.5 les distributions spatiales des angles de réflexion (Θ , Φ) dans un repère de coordonnées polaires $X_f = \Theta \cdot \cos(\Phi)$ et $Y_f = \Theta \cdot \sin(\Phi)$ pour les angles azimutaux initiaux $\Phi_i=0^\circ$, 13° et 45° . L'axe des abscisses (ordonnées) correspond à la direction de haute symétrie [010] ([001]). La ligne en trait gras représente la projection sur la surface du plan de diffusion initial dans lequel la FWHM est évaluée dans les expériences et dans la Fig. 2.4. La dynamique de diffusion de l'ensemble des molécules sur

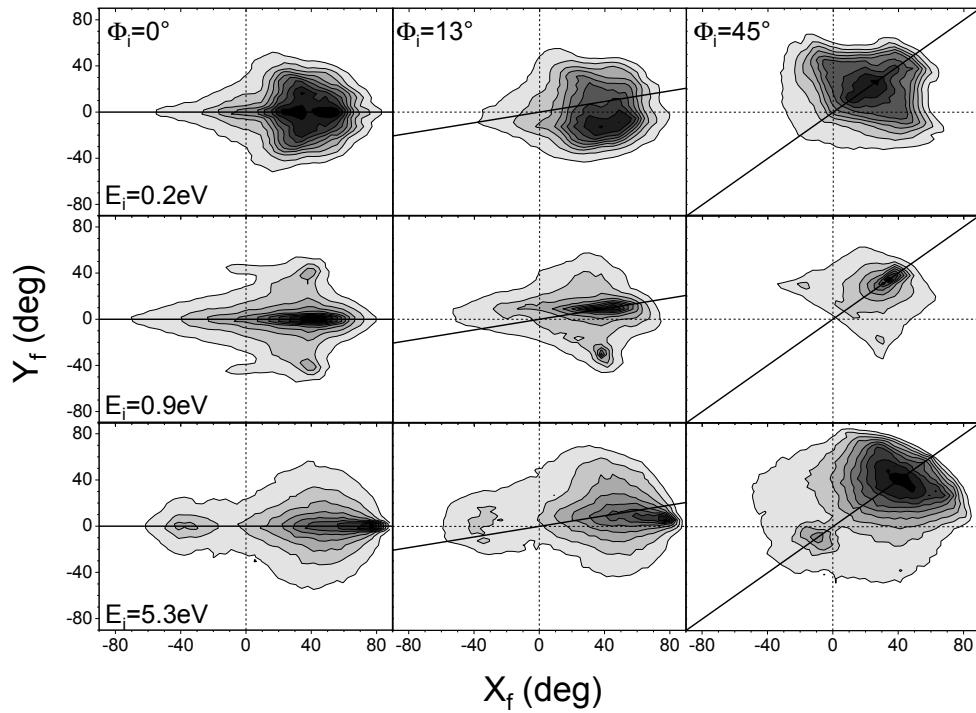


FIGURE 2.5 – Distributions spatiales des angles de réflexion pour les énergies de collision $E_i = 0,2$ (en haut), $0,9$ (au milieu) et $5,3$ (en bas) eV avec $\Theta_i = 45^\circ$ et $\Phi_i = 0^\circ$ (à gauche), 13° (au centre) et 45° (à droite). X_f et Y_f sont définies dans le texte. Chaque distribution est normalisée à l'unité au maximum, les isovalues sont séparées de $0,1$ et les valeurs des angles sont en degrés. La ligne en trait gras est la projection du plan initial de diffusion sur la surface.

la surface présente des points communs entre les différentes orientations azimutales représentées. En effet, pour $E_i = 0,2$ eV, nous observons une grande dispersion hors du plan azimutal d'origine. Puis, lorsque l'énergie de collision augmente, $E_i = 0,9$ eV, les distributions totales des molécules réfléchies apparaissent plus étroites et centrées autour du plan de diffusion initial. A haute énergie, $E_i = 5,3$ eV, les distributions présentent un maximum pour des angles de sortie rasant autour de $\Theta_f = 80^\circ$ ainsi qu'un pic de diffusion vers l'arrière définit comme "*rainbow scattering structure*" [211]. La principale différence entre les plans azimutaux étudiés repose sur l'alignement avec les axes de symétrie de la surface. Pour $\Phi_i = 0^\circ$ et 45° , nous observons des distributions totales des molécules réfléchies symétriques par rapport à l'orientation initiale alors que pour $\Phi_i = 13^\circ$, les interactions entre les molécules et la surface redirigent le faisceau de molécules selon l'axe de symétrie [010]. Cet effet, particulièrement visible pour $E_i = 5,3$ eV est une parfaite illustration du régime de *structure scattering* évoqué dans les expériences

pour décrire le mécanisme de diffusion à haute énergie de collision [37]. Il est ici important de remarquer que selon la symétrie des distributions par rapport à l'orientation initiale, la détection dans le plan initial de diffusion mesure des zones différentes de la distribution totale des molécules réfléchies. Nous pensons donc que le comportement non monotone observé expérimentalement résulte en partie de l'alignement du jet moléculaire dans le plan particulier $\Phi_i=13^\circ$. L'évolution des distributions spatiales Fig. 2.5 s'explique par la topologie de la SEP. A basse énergie, l'élargissement de la distribution totale peut être relié à la présence d'une structure répulsive de la SEP relativement haute ($>5 a_0$). Cette structure provoque une réorientation des molécules selon le chemin de réaction décrit dans les références [23, 26]. Les molécules ne parvenant pas à se dissocier sont cependant fortement réorientées et diffusent dans toutes les directions. Lorsque l'énergie augmente, l'influence de cette structure diminue et les molécules sont alors peu perturbées donnant ainsi des distributions plus étroites. A haute énergie, les molécules se réfléchissent plus proches de la surface ($<4 a_0$) et sont attirées dans un canal le long de l'axe [010] (un canal symétrique selon l'axe [001] existe aussi) ce qui explique la réorientation de la distribution des molécules vers l'axe de symétrie [010] de la surface pour $\Phi_i=13^\circ$ à $E_i=5,3$ eV. Par ailleurs, il faut noter que les résultats des expériences à très faible énergie de collision ($E_i=0.088$ eV) ne sont pas reproduits dans nos simulations (Fig. 2.4). La SEP a déjà montré ses limites dans la description de la dynamique [23, 26, 97] à très basse énergie. Sa précision, par rapport à la taille de la structure répulsive présente dans la voie d'entrée qui joue un rôle important à très basse énergie, peut donc être questionnée. Il serait intéressant dans le futur d'étudier l'influence du choix de la fonctionnelle DFT et des interactions de dispersion sur cette structure du potentiel.

L'étude par simulations QC de la collision non réactive de N_2 sur une surface de W(100) semble donc montrer que l'évolution non monotone de la FWHM pourrait ne pas être uniquement la manifestation d'une transition entre régimes de diffusion. En effet, la sensibilité de cette observable en fonction de l'orientation azimutale souligne la complexité de la dynamique. Afin de décrire la dynamique générale d'un tel processus, il est peut être nécessaire de se tourner vers des observables non limitées à un plan malgré les lourdes contraintes expérimentales que cela implique.

2.2 Publication

Revisiting the non reactive scattering of N₂ off W(100) : On the influence of the scattering azimuth on in-plane angular distribution

R. Pétuya, P.-A. Plötz, C. Crespos and P. Larregaray

Published in Journal of Physical Chemistry C

J. Phys. Chem. C **118**, 21904-21910 (2014)

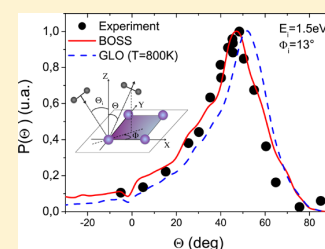
Revisiting the Nonreactive Scattering of N₂ off W(100): On the Influence of the Scattering Azimuth on In-Plane Angular Distributions

R. Pétuya,^{†,‡} P.-A. Plötz,^{†,‡} C. Crespos,^{†,‡} and P. Larregaray^{*,†,‡}

[†]Université Bordeaux, ISM, UMR5255, F-33400 Talence, France

[‡]CNRS, ISM, UMR5255, F-33400 Talence, France

ABSTRACT: The nonreactive scattering dynamics of N₂ off W(100) is theoretically investigated by means of quasi-classical trajectory simulations making use of a density functional theory-based potential energy surface. Over a wide range of collision energies, the evolution of the in-plane angular distributions, in agreement with experiment, can be interpreted in terms of direct scattering on the adiabatic potential energy surface. The results suggest that the evolution of the width of the angular distributions, which is often regarded as the signature of the scattering regime, might significantly depend on the azimuth of the scattering plane.



1. INTRODUCTION

The reactive and nonreactive scattering dynamics of atoms/molecules off solid surfaces has long been investigated.¹ In the past few years, owing to the development of theoretical simulations relying on accurate *ab initio* multidimensional potential energy surfaces (PES), comparison with experiments has reached an unprecedented accuracy.^{2,3}

The distributions of scattering polar angles (with respect to the surface normal) are of particular interest since they prove extremely sensitive to the normal vs parallel differential momentum transfer which originates from both PES corrugation and the motion of surface atoms. These distributions, associated with the angle-resolved velocities, have long been used to characterize scattering regimes, both for rare gas atoms^{4,5} and molecules.^{6–10}

As far as rare gas atoms are concerned, “thermal scattering” is anticipated at low incident energies ($E_i < k_B T$). In such a regime, smooth surface corrugation is expected to conserve parallel momentum. For a fixed incident polar angle (Θ_i), the spread of the scattering polar angles (Θ) thus mainly reflects the differing normal momentum transfer due to thermal vibrations of surface atoms. The width of in-plane scattering angle distributions decreases with E_i for a given surface temperature. The thermal regime is qualitatively rationalized within the surface hard cube model.^{11,12} When increasing E_i to the hyperthermal regime ($E_i \gg k_B T$), incident atoms get closer to the surface and feel an ever-increasing corrugation, leading to the widening of the angular distributions. In such situations, the so-called “structure scattering” can be interpreted using a binary collision model.¹³ As a consequence of both the above-mentioned collision regimes, the full-width-at-half-maximum (fwhm) of in-plane scattering angle distributions typically evolves nonmonotonically with collision energy (see, e.g., ref 4), exhibiting a minimum at intermediate energies.

A similar evolution of the fwhm has been measured⁹ for the scattering of the N₂ diatom off W(100). Nevertheless, an equivalent rationalization for the low energy decrease is unsound as this system is known to involve significant corrugation leading to trapping for low energy dissociative chemisorption and inelastic scattering up to $E_i = 0.5$ eV collision energy.^{9,10,14,15}

An alternative interpretation has thus been proposed: trapping might lead to the strong mixing of normal and parallel momenta and consequently to large angular widths in the low energy regime.⁹ As trapping vanishes with increasing incident energy, scattering turns out to be more direct, and the angular widths reduce. Nevertheless, this narrowing is confusingly observed up to $E_i = 1–2$ eV incident energies for which trapping is expected to represent a minor contribution.

We report here quasi-classical (QC) simulations for the nonreactive scattering of N₂ off W(100) using a DFT-based potential energy surface.¹⁴ The results, in nice agreement with experiments over the $E_i = 0.2–5.3$ eV incident energy range for the $\Theta_i = 45^\circ$ incident angle (and $E_i = 0.8–5.3$ eV for $\Theta_i = 60^\circ$), suggest that in-plane scattering angle distributions are particularly sensitive to the azimuth of the scattering plane. Over this energy range, the experiment can be reasonably reproduced without invoking either thermal scattering or trapping.

The methodology is presented in section 2. Results are discussed in section 3, and section 4 concludes.

Received: February 17, 2014

Revised: August 29, 2014

Published: September 2, 2014

2. METHODOLOGY

The six-dimensional $N_2/W(100)$ potential energy surface used in the present study was developed by Volpilhac et al.¹⁴ to rationalize the dissociative adsorption process. Briefly, the corrugation reducing procedure (CRP)^{16,17} has served to interpolate density functional theory (DFT) energies computed within the generalized gradient approximation. Plane wave basis sets for the electronic orbitals and ultrasoft pseudopotentials,¹⁸ to approximate the interaction with atomic cores, have been used within a periodic supercell approach. All the details about the electronic structure calculations can be found in ref 14 and references therein. Because the experiments to which our results are here compared were performed at temperatures above 200 K, the structural phase transition leading to a $c(2 \times 2)$ zigzag surface atom rearrangement at lower temperatures^{19,20} has been ignored.

QC simulations have been performed within both the Born–Oppenheimer Static Surface (BOSS)¹ and the Generalized Langevin Oscillator (GLO)^{21,22} approximations. The latter model, in which the surface is treated as an oscillator coupled to a thermal bath, reasonably accounts for the coupling to the solid phonon modes. In both sets of calculations, the incident diatoms are initiated in their ro-vibrational ground state ($E_0 = 0.143$ meV). Monte Carlo samplings of the N_2 initial orientation and vibrational phase are carried out. When comparing to experimental results, the direction of the incoming beam is fixed to reproduce the experimental setup: the polar angle (with respect to the surface normal) is set to $\Theta_i = 45^\circ$, 60° , and the azimuthal angle (with respect to the [010] surface axis) is set to $\Phi_i = 13^\circ$. The initial aiming point of the molecule center-of-mass momentum samples uniformly the squared $W(100)$ unit cell area. The molecule is supposed to dissociate whenever the N–N distance reaches the value of 2.24 Å with positive radial momentum, which corresponds to twice the N_2 gas-phase equilibrium distance. If not, molecules are scattered back to the gas phase.

An angle collection of $\pm 1^\circ$ about the scattering plane, defined by the direction vector of the incoming beam and that of the surface normal, is considered to mimic experiments. Standard binning is used to semiclassically quantize the final ro-vibrational state of scattered molecules. More than 3×10^6 trajectories have been necessary to ensure at least 60 000 in-plane scattering events, which provides convergence of in-plane observables at each experimental condition. The fwhms were extracted from the in-plane angular distributions with an estimated error of $\pm 2^\circ$.

The initial rotational state (up to $j = 20$), a 20% uncertainty about the average collision energy (Gaussian initial distribution of collision energies inferred from ref 8), or the binning procedure for the reflected trajectories²³ led to a minor effect on the results.

Electronic effects such as electron/hole pair excitations are not included in our simulations. Such nonadiabatic effects have been shown to negligibly influence the N_2 dissociative adsorption on W and are consequently assumed to be small in inelastic scattering.^{24–26}

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1 and 2 illustrate the typical agreement between QC simulations and experiments for in-plane scattering at $E_i = 1.5$, 2.5 eV and $\Theta_i = 45^\circ$ incident angle. As mentioned above, the azimuthal misalignment of the scattering plane in experiments

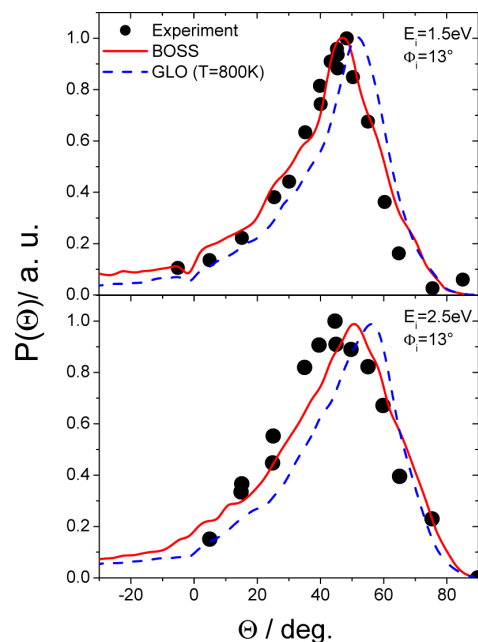


Figure 1. In-plane ($\Phi_i = 13^\circ$) scattering angle distributions for $E_i = 1.5$ eV (upper panel) and $E_i = 2.5$ eV (lower panel) incident energies at $\Theta_i = 45^\circ$ incident angle. Experiments¹⁰ (dots), QC simulations within the BOSS (red solid line) and GLO (blue dashed line, $T = 800$ K) models are displayed. Angles are in degrees and probabilities in arbitrary units.

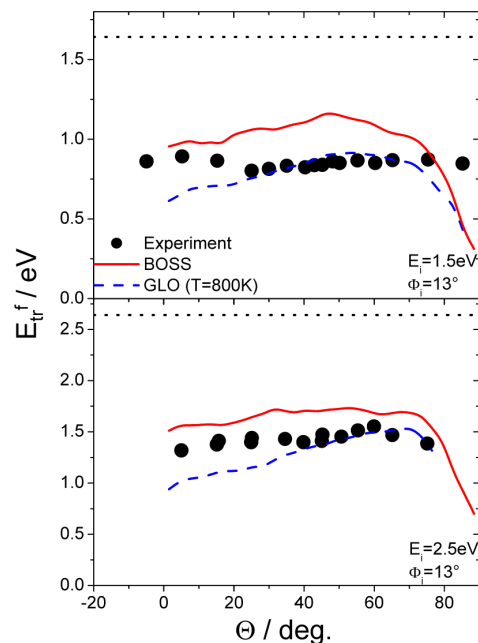


Figure 2. Angle-resolved average translation energies as a function of the scattering angle. Experiments¹⁰ (dots), QC simulations within the BOSS (red solid line), and GLO (blue dashed line, $T = 800$ K) models are displayed. The dotted horizontal line in the lower panel represents the N_2 initial total energy. Energies are in eV and angles in degree.

($\Phi_i = 13^\circ$ with respect to the [010] surface symmetry axis)⁹ is accounted for in the simulations. The scattering angle

distributions (Figure 1) are found in reasonable agreement with experiment, for both the BOSS and GLO models, though the scattering angles tend to be slightly overestimated when allowing energy transfers to the surface.

Figure 2 displays the average translation energy of the scattered molecules as a function of the scattering angles. When accounting for couplings with surface phonons (GLO), about $\langle \Delta E \rangle = 0.38$ eV (0.63 eV) is transferred to the surface at $E_i = 1.5$ eV (2.5 eV). The angle-resolved final translational energies of the N_2 diatom, E_{tr}^f , are nicely predicted for angles between 25° and 75° which corresponds to the maximum of the angular distribution. Consequently, velocity distributions, which are highly non-Boltzmann, are found to be in quantitative agreement with experiments, as illustrated in Table 1.

Table 1. Average Scattering Velocity and Velocity Distribution Full-Width-at-Half-Maximum (fwhm) for $E_i = 1.5$ eV and $E_i = 2.5$ eV, $\Theta_i = 45^\circ$, and $\Phi_i = 13^\circ$

E_i		experiments	QC (GLO)
1.5 eV	$\langle v \rangle / m s^{-1}$	2200	2326
	fwhm/m s ⁻¹	800	890
2.5 eV	$\langle v \rangle / m s^{-1}$	2900	2906
	fwhm/m s ⁻¹	1100	1250

Table 2 displays the average partition of the energy associated with in-plane scattering for both collision energies.

Table 2. Simulated Average Final Energies^a

	$E_i = 1.5$ eV		$E_i = 2.5$ eV	
	GLO	BOSS	GLO	BOSS
$\langle \Delta E \rangle$	0.38	0	0.63	0
$\langle E_{tot} \rangle$	1.26	1.64	2.01	2.64
$\langle E_{rot} \rangle$	0.25 (20)	0.34 (21)	0.40 (20)	0.60 (23)
$\langle E_{vib} \rangle$	0.18 (14)	0.24 (14)	0.30 (15)	0.40 (15)
$\langle E_{tr} \rangle$	0.83 (66)	1.06 (65)	1.31 (65)	1.64 (62)
$\langle E_{tr}^{para} \rangle$	0.39 (31)	0.43 (27)	0.65 (32)	0.74 (28)
$\langle E_{tr}^{norm} \rangle$	0.44 (35)	0.62 (38)	0.66 (33)	0.90 (34)
$\langle \Theta \rangle$	43.5	40	44.4	42.1

^a $\langle E_{tot} \rangle$, $\langle E_{rot} \rangle$, $\langle E_{vib} \rangle$, and $\langle E_{tr} \rangle$ are, respectively, the average total, rotational, vibrational, and translational energies. $\langle E_{tr}^{para} \rangle$ and $\langle E_{tr}^{norm} \rangle$ are the normal and parallel components of the translational energy. $\langle \Delta E \rangle$ is the average energy transferred to the surface. Energies have been rounded to the 2nd decimal place. The numbers in parentheses indicate (in %) the ratio of the respective energy by the average total energy $\langle E_{tot} \rangle$. Energies are in eV. $\langle \Theta \rangle$ is the average scattering angle in degrees.

$\langle E_{tot} \rangle$, $\langle E_{rot} \rangle$, $\langle E_{vib} \rangle$, and $\langle E_{tr} \rangle$ stand, respectively, for the average total, rotational, vibrational, and translational energies. $\langle E_{tr}^{para} \rangle$ and $\langle E_{tr}^{norm} \rangle$ are the components of the final translational energy into the motions parallel and normal to the surface.

Within the GLO model, about 25% of the collision energy is transferred to the surface at $E_i = 1.5$ eV ($\langle \Delta E \rangle = 0.38$ eV) and 2.5 eV ($\langle \Delta E \rangle = 0.63$ eV). This quantity is significantly lower than what is expected from the Baule model²⁶ (about 46%). Such an impulsive binary collision model has proven valid to rationalize the translational inelasticity for rovibrational elastic scattering of diatoms with metallic surfaces at near normal incidence.^{27–30} However, it does not apply here, presumably because of the strong corrugation of the potential energy surface¹⁴ which strongly mixes the internal degrees of freedom

and the translation of the diatom. The present GLO simulations indicate that $\sim 35\%$ of the N_2 final energy is channeled into the rovibrational motion. The remaining translation energy is shared approximately equally between the parallel and normal motions. The average scattering polar angle is thus close to $\langle \Theta \rangle = 45^\circ$. The good agreement between the experimental and simulated angle-resolved translation energies and velocity distributions suggests that, at such collision energies, the QC simulations within the GLO model associated with the DFT-based PES capture reasonably the energy partition between internal motion and translation. However, the description of the sharing of translation energy between parallel and normal motions is not completely satisfactory as experimental angular distributions are wider and peak at angles closer to surface normal (see Figure 1).

Within the BOSS model, though no energy exchange is allowed with the surface, the relative partition of total energy between internal motion and translation is similar to the one from the GLO model and depends weakly on collision energy in that range (see Table 2). The scattering tends to favor translation normal to the surface at the expense of the parallel one. The average scattering polar angles $\langle \Theta \rangle$ are found closer to surface normal, in better agreement with experiment. The angular widths are also better described, but the reason why it is so remains an open question.

The evolutions of the widths of angular distributions as a function of normal incident energy (E_n) are displayed in Figure 3 for two incident angles, $\Theta_i = 45^\circ$ and 60° . QC simulations, within the BOSS and GLO model, reasonably reproduce the experiment above $E_n = 0.1$ eV and $E_n = 0.2$ eV for, respectively, $\Theta_i = 45^\circ$ and $\Theta_i = 60^\circ$. As the BOSS model does not include any

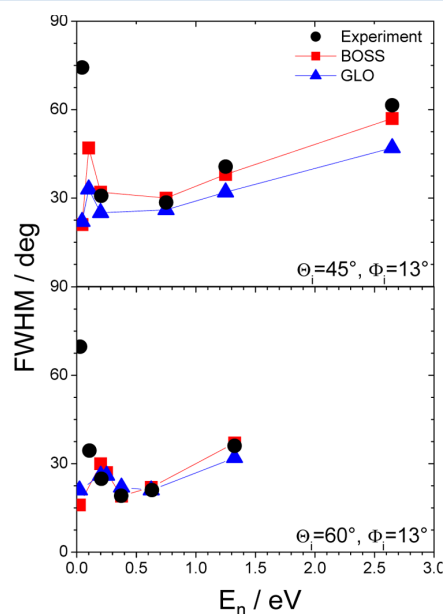


Figure 3. Evolution of the width of the in-plane scattering angle distributions (fwhm) as a function of normal energy E_n for $\Theta_i = 45^\circ$ (upper panel), $\Theta_i = 60^\circ$ (lower panel), and $\Phi_i = 13^\circ$: experiments (dots) and QC simulations within the BOSS (red squares) and GLO (blue triangles) models. Lines are guides to the eyes. The estimated uncertainty on the simulated fwhms is about the size of the symbol used in the plot.

energy exchange with the surface, the decrease of the fwhm between $E_n \sim 0.1$ eV and $E_n = 0.75$ eV normal collision energy might not be due to thermal scattering. A similar conclusion has already been drawn for the scattering of N_2 on Ru(0001).³¹ In that work, Diaz et al. rationalized the evolution of the fwhms in terms of relative momentum exchange $|\Delta K|/K_i$, which is related to the width of the angular distributions. In the low E_i energy range, the corrugation experienced by the molecule is supposed to be similar, the molecules being reflected far from the surface. Thus, over a given energy range, $|\Delta K|$ is approximately constant, and the relative momentum exchange should decrease with increasing energy E_i . With further increasing energy, $|\Delta K|$ is expected to increase because of the higher corrugation experienced by the scattering molecules. For N_2 scattering on Ru(1000) at $\Theta_i = 40^\circ$, the minimum of the relative momentum exchange curve agrees well with the minimum of the fwhm, giving credit to the argument. Figure 4 displays the evolution of

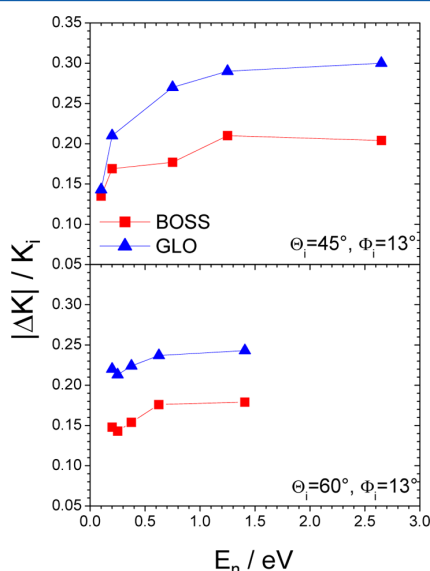


Figure 4. Relative momentum exchange $|\Delta K|/K_i$ as a function of normal energy E_n for $\Theta_i = 45^\circ$ (upper panel), $\Theta_i = 60^\circ$ (lower panel), and $\Phi_i = 13^\circ$: QC simulations within the BOSS (red squares) and GLO (blue triangles) models are displayed. Lines are guides to the eyes.

$|\Delta K|/K_i$ for the title system as a function of normal energy in the $E_n \sim 0.1$ – 2.65 eV range for $\Theta_i = 45^\circ$ and 60° and both the BOSS and GLO models. It appears that the analysis of ref 31 does not apply here as the shapes of the fwhms and $|\Delta K|/K_i$ differ qualitatively. For $\Theta_i = 45^\circ$, $|\Delta K|/K_i$ is a monotonic function of collision energy. A shallow minimum appears at $\Theta_i = 60^\circ$ for $E_n \sim 0.2$ eV, which does not correspond to the minimum of the fwhm ($E_n \sim 0.5$ eV). The evolution of the relative momentum exchange suggests that the corrugation experienced by the scattering molecule is high and increasing over the whole energy range.

A similar evolution of the in-plane fwhms has also been observed for scattering of Ar from Ag(111).^{5,7} Such results could be fairly reproduced by molecular dynamics simulation. Though the nonmonotonic behavior was qualitatively described within a static surface approximation, thermal effects, which lead to a significant increase of the fwhms, were found essential

to reproduce semiquantitatively the experiment. For the present chemical system, the inclusion of thermal effects within the GLO approximation does not lead to an important change of the fwhms, suggesting a predominant role of the corrugation for this observable.

As demonstrated experimentally and theoretically, low energy dynamics involves significant trapping for dissociative chemisorption and scattering.^{9,10,14,15} The QC simulations from Volphilac et al., making use of the same DFT-based PES, have shown that dynamic trapping plays a major role in chemisorption dynamics, at normal incidence, up to $E_i = 0.5$ eV¹⁴ in reasonable agreement with experiment. The present simulations, using the same methodology, suggest that this is not the case for in-plane scattering in the $E_n \sim 0.1$ – 2.65 eV normal energy range for both $\Theta_i = 45^\circ$ and $\Theta_i = 60^\circ$ initial incidence. Indeed, the average number of rebounds (defined as a change of the normal velocity toward normal direction) has been found lower than 2 in all cases. Therefore, trapping is not significant for in-plane scattering in that energy range, and its disappearance cannot be invoked to explain such non-monotonic behavior above $E_n \sim 0.1$ eV.

In the following, we investigate the reason for which the present QC simulations reasonably reproduce the experiment in the $E_n = 0.1$ – 2.65 eV normal collision energy within the framework of the BOSS model, though they do not account for thermal scattering nor involve dynamic trapping for in-plane scattering. We focus our analysis on the scattering at $\Theta_i = 45^\circ$, but all the conclusions are essentially the same for $\Theta_i = 60^\circ$ and for both incidence angles within the framework of the GLO model.

Figure 5 illustrates that, for the $N_2/W(100)$ system, the evolution of the simulated fwhms of the scattering angle

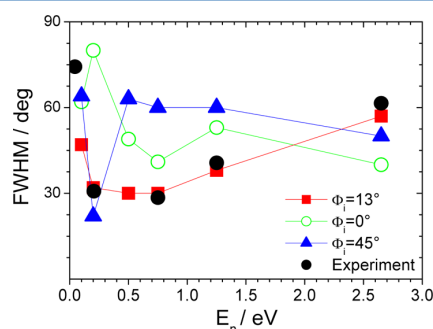


Figure 5. Evolution of the width of in-plane scattering angle distributions as a function of normal energy E_n for $\Theta_i = 45^\circ$ and $\Phi_i = 13^\circ$ (red squares), 0° (green circles), and 45° (blue triangles) from QC simulations (BOSS). Black dots are experimental results. Lines are guides to the eyes. The estimated uncertainty on the simulated fwhms is about the size of the symbol used in the plot.

distributions is highly sensitive to the azimuth of the scattering plane. The fwhms for $\Theta_i = 45^\circ$ and $\Phi_i = 0^\circ$, 13° , and 45° show diverging trends as a function of collision energy in the $E_n = 0.1$ – 2.65 eV range. One is thus led to wonder whether the overall scattering dynamics strongly depends on the initial azimuth or if the differences stem from the strong constraint of in-plane observation.

Relevant information is revealed from Figure 5 in which the normalized spatial distributions of scattering angles (Θ , Φ) are displayed using the $X_f = \Theta \cos(\Phi)$ and $Y_f = \Theta \sin(\Phi)$

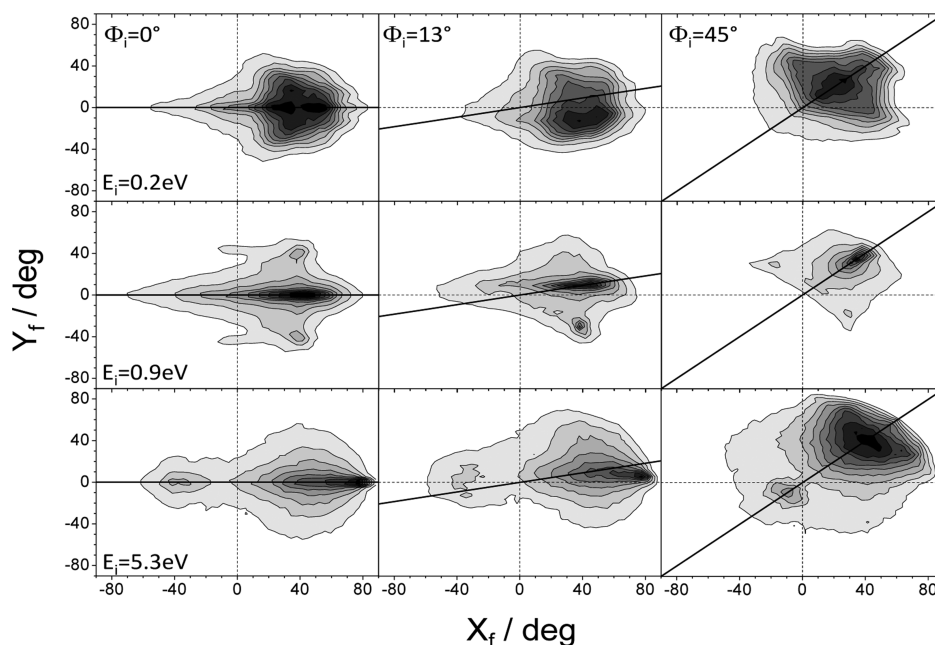


Figure 6. Spatial distributions of scattering angles at $E_i = 0.2, 0.9,$ and 5.3 eV and $\Theta_i = 45^\circ$ for $\Phi_i = 0^\circ$ (left), $\Phi_i = 13^\circ$ (middle), and $\Phi_i = 45^\circ$ (right). X_f and Y_f are defined in the text. Distributions are normalized to one at the maximum. Isovalues are separated by 0.1. The bold line is the projection of the scattering plane onto the surface. Angles are in degrees.

coordinates, for the $\Phi_i = 0^\circ, 13^\circ,$ and 45° initial azimuths. The abscissa (ordinate) axis corresponds to the $[010]$ ($[001]$) high symmetry direction. The bold line corresponds to the scattering plane azimuth in which the fwhms of scattering angle distributions of Figures 3 and 5 have been computed.

The overall dynamics show clear similarities for all initial azimuths. At $E_i = 0.2$ eV collision energy ($E_n = 0.1$ eV, upper panels), the contribution of out-of-plane scattering is significant leading to an important spread of the scattering azimuths. When increasing collision energy up to $E_i = 0.9$ eV ($E_n = 0.45$ eV, middle panels), the distribution of the scattering azimuths narrows and focuses about the scattering plane. At high energy $E_i = 5.3$ eV ($E_n = 2.65$ eV), the maximum of the distribution shows up at grazing angles (close to $\Theta = 80^\circ$). A back-scattered maximum, previously defined as a “rainbow scattering structure”,¹¹ appears.

A basic difference between the various azimuths stems from the alignment of the scattering plane with respect to a surface symmetry axis. When $\Phi_i = 0^\circ$ and 45° , the spatial distribution of scattering angles is symmetric about this plane in which the maximum lies. When $\Phi_i = 13^\circ$, molecule–surface interaction symmetry tends to reorient the set of scattering molecules. As a consequence, observation in the scattering plane samples different regions of the scattering angle spatial distribution of different fwhms. This reorientation, which highlights the role of surface structure and symmetry, reveals the “structure scattering” mentioned by Rettner et al.⁹ Our results thus suggest that the behavior of the fwhms experimentally observed might, at least partly, originate from the misalignment with respect to the $[010]$ axis.

The evolution of the spatial distributions of scattering angles might be qualitatively understood in terms of the topology of the PES. At low energy, the dynamics is governed by a repulsive structure showing up at large distances from the surface (>5

a_0). Figure 7 (upper panel) displays a two-dimensional cut of the PES as a function of the position of the diatom over the surface unit cell. The diatom center-of-mass is set at an altitude of $Z = 5 a_0$, with normal orientation with respect to the surface and gas-phase equilibrium distance. Interactions are repulsive in the center of the unit cell (>0.2 eV) and strongly attractive toward the top atoms (≤ 0.9 eV). At the same altitude, parallel orientations lead to repulsive interactions all over the unit cell with a maximum of $+0.18$ eV in the center of the cell (not shown). As the result of this entrance channel potential energy structure, at low collision energies, some of the impinging diatoms are reflected at high altitudes (above $5 a_0$), and others tend to align their molecular axis along the surface normal and descend toward top W atoms. This dynamical effect is highlighted in Figure 8 where the distribution of lowest rebounds altitude for scattered N_2 molecules is displayed.

At altitudes lower than $\sim 4 a_0$, molecules are attracted toward the bridge sites. Such reorientation, which has been previously identified as the reaction path leading to reactive trapping at low collision energies,^{14,15} strongly affects the azimuths of the impinging diatoms before collision with the surface. At 0.2 eV collision energy, $\sim 70\%$ of the collisions experience such a dynamical reorientation on the way down to the surface and bounce at altitude lower than $4.5 a_0$, leading to the aforementioned spread of the spatial distribution. As the collision energy increases ($E_i = 0.9$ eV, middle panels of Figure 6), the influence of the entrance channel structure is reduced. No rebound is observed at altitudes higher than $4.5 a_0$ (see Figure 8), and the azimuths of the impinging molecules are almost preserved down to the rebound, leading to a much narrower spread of the incident scattering angle. As in other systems,⁵ out-of-plane scattering seems to significantly depend on collision energy. At high energies, $E_i = 5.3$ eV, the altitudes of rebound decrease ($<4 a_0$), for which significant attractive

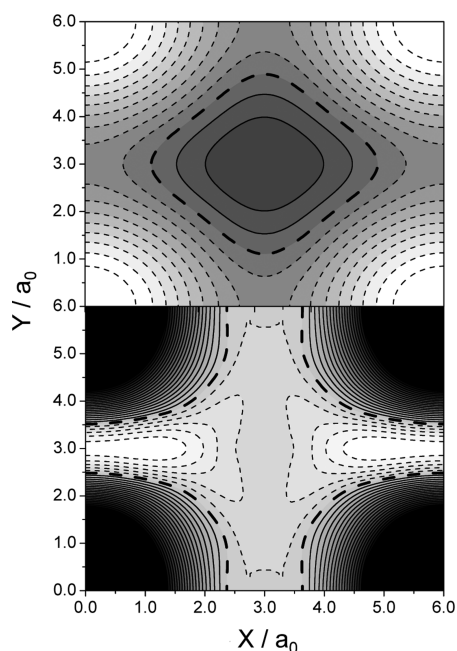


Figure 7. Two-dimensional cuts of the *ab initio* $N_2/W(100)$ PES as a function of the X,Y position of the molecule over the surface unit cell. Upper panel: the altitude of the diatom center-of-mass is $5 a_0$, and its orientation is normal to the surface. Lower panel: the altitude of the diatom center-of-mass is $3 a_0$, and its orientation is parallel to the $[001]$ surface axis. Solid and dashed lines are, respectively, positive and negative isovalues (separated by 0.1 eV). Interaction potential increases with level of gray. The bold dashed line is the zero isovalue corresponding to N_2 in its equilibrium distance at $20 a_0$ from the surface. Distances are in atomic units.

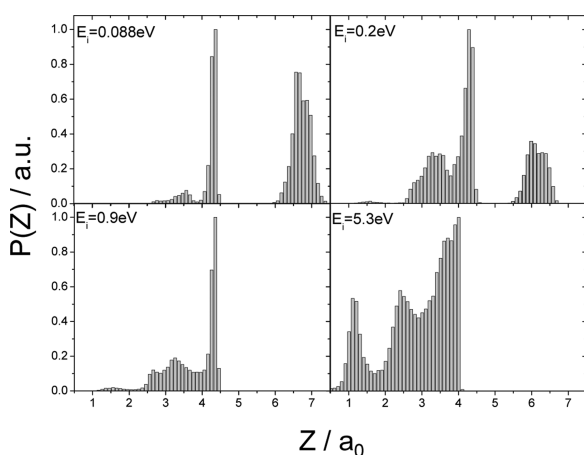


Figure 8. Distribution of the lowest rebound altitudes (resulting from the BOSS approximation) for the collision energies indicated in each panel. Distributions have been normalized to one at the maximum. Distances are in atomic units and probabilities in arbitrary units.

interactions along the $[010,001]$ surface axes appear. As an illustration, a two-dimensional cut of the potential is displayed in the lower panel of Figure 7. The diatom center-of-mass is set at an altitude of $Z = 3 a_0$ above the surface, with parallel orientation along the surface $[001]$ direction and gas-phase

equilibrium distance. Attractive interactions show up along the $[010]$ axis. (Similar interactions appear along the $[001]$ axis if the molecule is set parallel to the $[010]$ axis.) Such attractive channels, associated with the non-negligible contribution of grazing angles, influence the deflection of the scattered diatom azimuths toward the surface $[010]$ symmetry axis in the case of $\Phi_i = 13^\circ$.

Experiments at low collision energy ($E_i = 0.088$ eV), which were shown to involve trapping–desorption scattering,¹⁰ are not reproduced by the present simulations, as apparent from Figure 3. At this energy, the majority of reflected trajectories ($>70\%$) bounces to altitudes above $6 a_0$ (see Figure 8) on the repulsive entrance channel structure. At this high altitude, smooth corrugation leads to specular and narrow scattering angle distributions. This is the reason why the simulated fwhms narrows below $E_n \sim 0.1$ eV in contradiction to experiments. The remaining subset of scattered trajectories is able to reach more corrugated regions of the surface and, interestingly, leads to wide distributions (fwhm $\sim 80^\circ$) centered about the normal direction (not shown). However, the present PES seems unable to quantitatively capture low energy dynamics, as previously evidenced in studies of N_2 dissociative chemisorption on $W(100)$.^{14,15,32} The role of the entrance channel potential energy structure at large distances ($>5 a_0$) is certainly essential at such low collision energy. Future work thus needs to investigate the influence of the DFT functional and that of dispersion interactions, which are not accounted for in DFT calculations on which the present *ab initio* PES relies.¹⁴

4. CONCLUSION

QC simulations of the N_2 nonreactive scattering off $W(100)$ have been performed. In the $E_n = 0.1$ – 2.65 eV normal collision energy range, the evolution of the widths of the scattering angular distributions, as a function of collision energy, can be reproduced without invoking either thermal scattering or trapping and might be explained mainly from the topology of the $N_2/W(100)$ interactions. For the present chemical system, our results highlight the extreme sensitivity of in-plane scattering angle distributions to the direction of the plane. When the scattering plane is not aligned to a surface symmetry axis, reorientation of the set of scattering diatoms might influence significantly in-plane observables. As a consequence, the evolution of the fwhms with collision energy might not be a unique indicator of a transition between scattering regimes. At normal collision energies lower than ~ 0.1 eV, discrepancies between simulations and experiments show up. In such conditions, dynamics is largely governed by the topology of the PES upon approach to the surface. The details of the interactions in that region, which might significantly influence trapping, thus seem of critical importance and need further investigation.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: pascal.larregaray@u-bordeaux.fr. Phone: +33540002961.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ REFERENCES

(1) *Dynamics of Gas-Surface Interactions*; Busnengo, H.F., Diez-Muñoz, R., Eds.; Springer Series in Surface Science; Springer:

Heidelberg, New York, Dordrecht, London, 2013; Vol. 50, ISBN 978-3-642-32954-8.

(2) Diaz, C.; Pijper, E.; Olsen, R. A.; Busnengo, H. F.; Auerbach, D. J.; Kroes, G. J. Chemically Accurate Simulation of a Prototypical Surface Reaction: H_2 Dissociation on Cu(111). *Science* **2009**, *326*, 832–834.

(3) Kroes, G. J. Towards Chemically Accurate Simulation of Molecule-Surface Reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14966–14981.

(4) Rettner, C. T.; Barker, J. A.; Bethune, D. S. Angular and Velocity Distributions Characteristic of the Transition between the Thermal and Structure Regimes of Gas-Surface Scattering. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 2183–2186.

(5) Lahaye, R. J. W. E.; Kleyn, A. W.; Stolte, S.; Holloway, S. The Scattering of Ar from Ag(111): a Molecular Dynamics Study. *Surf. Sci.* **1995**, *338*, 169–182.

(6) Papageorgopoulos, D. C.; Berenbak, B.; Verwoest, M.; Riedmuller, B.; Stolte, S.; Kleyn, A. W. A Molecular Beam Study of the Scattering and Chemisorption Dynamics of N_2 on Ru(0001). *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *305*, 401–407.

(7) Raukema, A.; Dirksen, R. J.; Kleyn, A. W. Probing the (Dual) Repulsive Wall in the Interaction of O_2 , N_2 , and Ar with the Ag(111) Surface. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6217–6231.

(8) Rettner, C. T.; DeLouise, R. A.; Auerbach, D. J. Effect of Incidence Kinetic Energy and Surface Coverage on the Dissociative Chemisorption of Oxygen on W(110). *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 1131–1149.

(9) Rettner, C. T.; Schweizer, E. K.; Stein, H. Dynamics of the Chemisorption of N_2 on W(100) Precursor-Mediated and Activated Dissociation. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1442–1454.

(10) Rettner, C. T.; Schweizer, E. K.; Stein, H.; Auerbach, D. J. Role of Surface Temperature in the Precursor-Mediated Dissociative Chemisorption of N_2 on W(100). *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61*, 986–989.

(11) Logan, R. M.; Stickney, R. E. Simple Classical Model for the Scattering of Gas Atoms from a Solid Surface. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 195–201.

(12) Grimmelmann, E. K.; Tully, J. C.; Cardillo, M. Hard-cube Model Analysis of Gas-Surface Energy Accommodation. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 1039–1043.

(13) Amirav, A.; Cardillo, M. J.; Trevor, P. L.; Lim, C.; Tully, J. C. Atom-Surface Scattering Dynamics at Hyperthermal Energies. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 1796–1807.

(14) Volpilhac, G.; Salin, A. Dissociative Adsorption of N_2 on the W(100) Surface. *Surf. Sci.* **2004**, *556*, 129–144.

(15) Alducin, M.; Diez-Muñoz, R.; Busnengo, H. F.; Salin, A. Why N_2 Molecules with Thermal Energy Abundantly Dissociate on W(100) and Not on W(110). *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 056102.

(16) Busnengo, H. F.; Salin, A.; Dong, W. Representation of the 6D Potential Energy Surface for a Diatomic Molecule Near a Solid Surface. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 7641–7651.

(17) Olsen, R. A.; Busnengo, H. F.; Salin, A.; Somers, M. F.; Kroes, G. J.; Baerends, E. J. Constructing Accurate Potential Energy Surfaces for a Diatomic Molecule Interacting with a Solid Surface: H_2 +Pt(111) and H_2 +Cu(100). *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3841–3855.

(18) Vanderbilt, D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892–7895.

(19) Ernst, H.-J.; Hulpke, E.; Toennies, J. P. Helium-Atom-Scattering Study of the Structure and Phonon Dynamics of the W(001) Surface between 200 and 1900K. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 16081–16106.

(20) Titmuss, S.; Wander, A.; King, D. A. Reconstruction of a Clean and Adsorbate Covered Metal Surfaces. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1291–1306.

(21) Tully, J. C. Dynamics of Gas-Surface Interactions: 3D Generalized Langevin Model applied to fcc and bcc Surfaces. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 1975–1985.

(22) Busnengo, H. F.; Dong, W.; Salin, A. Trapping, Molecular Adsorption, and Precursors for Nonactivated Chemisorption. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 236103.

(23) Bonnet, L.; Rayez, J.-C. Gaussian Weighting in the Quasi-Classical Trajectory Method. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *397*, 106–109.

(24) Juaristi, J. I.; Alducin, M.; Diez-Muñoz, R.; Busnengo, H. F.; Salin, A. Role of the Electron-Hole Pair Excitations in the Dissociative Adsorption of Diatomic Molecules on Metal Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 116102.

(25) Juaristi, J. I.; Alducin, M.; Diez-Muñoz, R.; Busnengo, H. F.; Salin, A. Reply on the Comment on “Role of the Electron-Hole Pair Excitations in the Dissociative Adsorption of Diatomic Molecules on Metal Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 109601.

(26) Goikoetxea, I.; Juaristi, J. I.; Alducin, M.; Diez-Muñoz, R. Dissipative Effects in the Dynamics of N_2 on Tungsten Surfaces. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 264007.

(27) Baule, B. Theoretische Behandlung der Erscheinungen in verdünnten Gasen. *Ann. Phys.* **1914**, *349*, 145–176.

(28) Rahinov, I.; Cooper, R.; Yuan, C.; Yang, X.; Auerbach, D. J.; Wodtke, A. M. Efficient Vibrational and Translational Excitations of a Solid Metal Surface: State-to-State Time-of-Flight Measurements of HCl($v=2, J=1$) Scattering from Au(111). *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 214708.

(29) Rahinov, I.; Cooper, R.; Yuan, C.; Yang, X.; Auerbach, D. J.; Wodtke, A. M. Efficient Translational Excitation of a Solid Metal Surface: State-to-State Translational Energy Distributions of Vibrational Ground State HCl Scattering from Au(111). *J. Vac. Sci. Technol. A* **2009**, *27* (4), 907–912.

(30) Golibrzuch, K.; Shirhatti, P. R.; Altschäffel, J.; Rahinov, I.; Auerbach, D. J.; Wodtke, A. M.; Bartels, C. State-to-State Time-of-Flight Measurements of NO Scattering from Au(111): Direct Observation of Translation-to-Vibration Coupling in Electronically Nonadiabatic Energy Transfer. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 8750–8760.

(31) Diaz, C.; Vincent, J. K.; Krishnamohan, G. P.; Olsen, R. A.; Kroes, G. J.; Honkala, K.; Nørskov, J. K. Reactive and Non-Reactive Scattering of N_2 from Ru(0001): A Six-Dimensional Adiabatic Study. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 114706.

(32) Martin-Gondre, L.; Crespos, C.; Larregaray, P.; Rayez, J.-C.; van Ootegem, B.; Conte, D. Dynamics Simulation of N_2 Scattering onto W(100,110) Surfaces: a Stringent Test for the Recently Developed Global FPLEPS Potential Energy Surface. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 204501.

CHAPITRE 3

RECOMBINAISON ELEY-RIDEAL H+H/W(110) : SENSIBILITÉ DU MÉCANISME DE RECOMBINAISON À LA REPRÉSENTATION DE LA SURFACE D'ÉNERGIE POTENTIELLE

Dans ce chapitre, nous étudions la sensibilité des observables de la dynamique de recombinaison ER à la représentation de la SEP. Nous effectuons des simulations de trajectoires QC du processus de recombinaison ER H+H/W(110) sur deux SEPs 6D différentes développées selon une méthode d'ajustement, la FPLEPS, et une méthode d'interpolation, la CRP. Les structures des SEPs et les résultats des simulations sont comparés.

Sommaire

3.1	Présentation de l'étude	50
3.2	Publication	55

3.1 Présentation de l'étude

Les SEPs de type LEPS, sont largement utilisées pour étudier la dynamique de recombinaison de l'hydrogène sur des surfaces métalliques [60, 65, 66, 68, 134–137]. La méthode CRP est principalement adoptée pour étudier le mécanisme d'adsorption dissociative [22, 23, 26, 29, 33, 36, 98–100, 158, 212–218] pour lequel elle se compare avec succès aux résultats des calculs AIMD [218, 219]. Cependant, l'étude des processus de recombinaison implique de décrire des régions de l'espace des configurations pour lesquelles les calculs DFT et l'interpolation peuvent s'avérer complexes. Pour cette raison, le modèle CRP, bien que plus précis, est peu employé pour étudier ce type de réactions [73, 145]. Les détails des calculs DFT et de l'extension de la SEP CRP, préalablement construite par H. F. Busnengo *et al.* pour l'étude de l'adsorption dissociative de $H_2/W(110)$ [216], à la description de l'ensemble de l'espace des configurations sont disponibles en appendice de l'article. Les détails techniques de la construction de la FPLEPS sont présentés en annexe de cette thèse.

Les deux SEPs employées dans cette étude reproduisent correctement le site d'adsorption atomique le plus stable situé proche du site hollow (Fig. 3.1 (a)). Les coordonnées de ce site pour la CRP (FPLEPS) sont : $X_{ads} = 1,585 \text{ \AA}$, $Y_{ads} = 0,65 \text{ \AA}$ ($0,6305 \text{ \AA}$) et $Z_{ads} = 1,07 \text{ \AA}$ ($1,096 \text{ \AA}$). L'énergie de chimisorption d'un atome d'hydrogène dans ce site est de 3,06 eV (3,07 eV) pour la CRP (FPLEPS). Les deux SEPs sont qualitativement similaires au niveau de leur structure générale en particulier pour la description de l'interaction atome-surface. Cependant, pour des zones précises proches du site d'adsorption atomique, l'écart type moyen (*root mean square deviation*, RMSD), avec des points DFT non inclus dans leur construction, est largement supérieur pour la FPLEPS. Sur des coupes 2D du potentiel dans les plans X et Y au niveau du site d'adsorption, le RMSD pour la FPLEPS est de l'ordre de 230 meV alors qu'il est seulement de 55 meV pour la CRP. Dans le canal d'entrée ER, un atome adsorbé dans le site hollow et un autre approchant de la phase gaz (Fig. 3.1 (b)), à faible paramètre d'impact, $b < 0,5 \text{ \AA}$, le RMSD est de 300 meV (15 meV) pour la FPLEPS (CRP). Lorsque le paramètre d'impact augmente le potentiel 6D est gouverné par l'interaction atome-surface. Les deux SEPs sont alors en bon accord entre elles et avec les données DFT. Comme mentionné dans

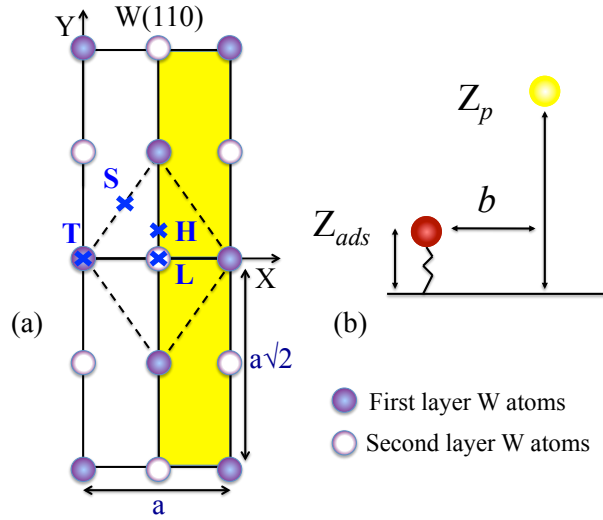


FIGURE 3.1 – (a) Cellule unité de la surface W(110) avec définition des sites de haute symétrie ($a=3,17 \text{ \AA}$ est le paramètre de maille) : T, top ($X=0, Y=0$); L, long bridge ($X=a/2, Y=0$); S, short bridge ($X=a/4, Y=a\sqrt{2}/4$); H, threefold hollow ($X=a/2, Y=a\sqrt{2}/8$). La zone en jaune représente la région d'échantillonnage de la position (X, Y) initiale du *projectile* dans les simulations QC. (b) Coordonnées utiles à la caractérisation du canal d'entrée Eley-Rideal.

les premiers articles sur la FPLEPS [31, 96, 97], la CRP est globalement en meilleur accord avec les calculs DFT que la FPLEPS. Il est alors intéressant d'étudier la sensibilité de la dynamique de recombinaison ER face à ces différences de structure entre les potentiels dans le canal d'entrée ER.

Nous étudions le processus de recombinaison ER, à incidence normale, dans la limite de couverture tendant vers zéro, c'est à dire avec un seul atome adsorbé sur la surface. Nous nous plaçons dans le modèle BOSS en négligeant à la fois les excitations de paires électron-trou et les échanges d'énergie avec les phonons. En raison d'un temps de réaction très rapide (de l'ordre de la centaine de femtoseconde), les effets électroniques non adiabatiques apparaissent comme négligeables pour la recombinaison de H_2 sur Cu(111) [220]. Le couplage avec les phonons est lui aussi minime à cause de la grande différence de masse entre hydrogène et tungstène [161, 221]. Dans les simulations de trajectoires QC, un atome d'hydrogène, dénommé *cible*, est placé dans le site d'adsorption atomique le plus stable avec une énergie initiale de point zéro. L'autre atome, dénommé *projectile*, est placé dans la zone asymptotique du potentiel, à une altitude $Z_p=7,0 \text{ \AA}$, et l'effet de l'énergie perpendiculaire initiale du *projectile*, aussi appelée énergie de

collision, est étudié dans la gamme $E_p=0,1-5,0$ eV. Profitant de la symétrie de la surface, la position initiale du *projectile* (X_p, Y_p) est déterminée aléatoirement dans la zone en jaune (Fig. 3.1 (a)). La section efficace ER est définie comme :

$$\sigma_r = 2 \int_D P_r(X_p, Y_p) dX_p dY_p \quad (3.1)$$

où le domaine d'intégration D est la zone d'échantillonnage représentée en jaune Fig. 3.1 (a). $P_r(X_p, Y_p)$, fonction d'opacité 2D, est la probabilité de recombinaison ER pour un ensemble donné de coordonnées initiales X_p et Y_p . Pour chaque énergie de collision nous simulons 640 000 trajectoires pour assurer la convergence des énergies finales moyennes des molécules formées. Une recombinaison ER se produit lorsque les deux atomes d'hydrogène atteignent l'altitude initiale du *projectile* avec un vecteur vitesse positif et une distance interatomique $r \leq 2,2 \text{ \AA}$.

La Fig. 3.2 présente l'évolution des sections efficaces obtenues pour le processus de recombinaison ER, sur les deux SEPs précédemment décrites, en fonction de E_p . Le comportement est similaire sur les deux SEPs, avec tout d'abord une légère augmentation de la section efficace quand l'énergie de collision augmente jusqu'à $E_p=2,0$ eV, puis, une diminution quand elle augmente entre 2,0 et 5,0 eV. La valeur maximale de la section efficace reste faible, 0,14 et 0,20 \AA^2 respectivement pour la FPLEPS et la CRP, comme précédemment observé pour la recombinaison de H_2 sur des surfaces métalliques [60,68,70].

Sur la Fig. 3.3 sont représentées les énergies finales moyennes de translation, rotation et vibration des molécules formées en fonction de E_p . Les molécules sont excitées à la fois rotationnellement et vibrationnellement comme attendu pour ce processus exothermique de plus de 1,5 eV. L'excitation interne des molécules augmente avec l'énergie de collision mais le mouvement de translation conserve la plus grande partie de l'énergie. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour la recombinaison de l'hydrogène sur d'autres surfaces métalliques [60,64]. Il est important de noter que pour ces observables les deux SEPs présentent un accord semi-quantitatif avec moins de 20% de différences relatives.

Il semble donc que ces observables soient peu sensibles aux différences

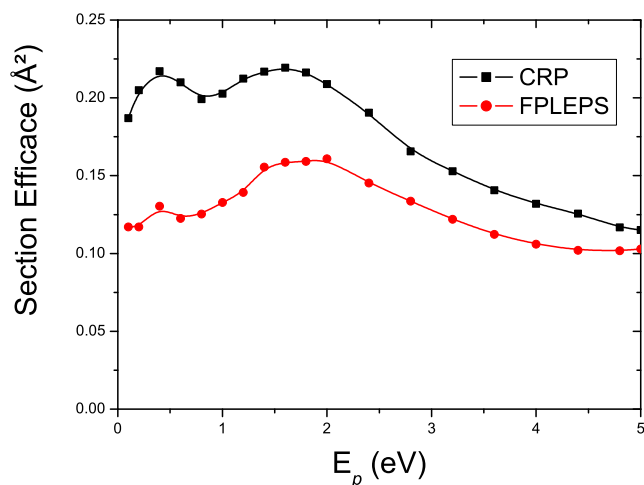


FIGURE 3.2 – Section efficace (\AA^2) de recombinaison ER en fonction de l'énergie perpendiculaire initiale du *projectile*, E_p (eV).

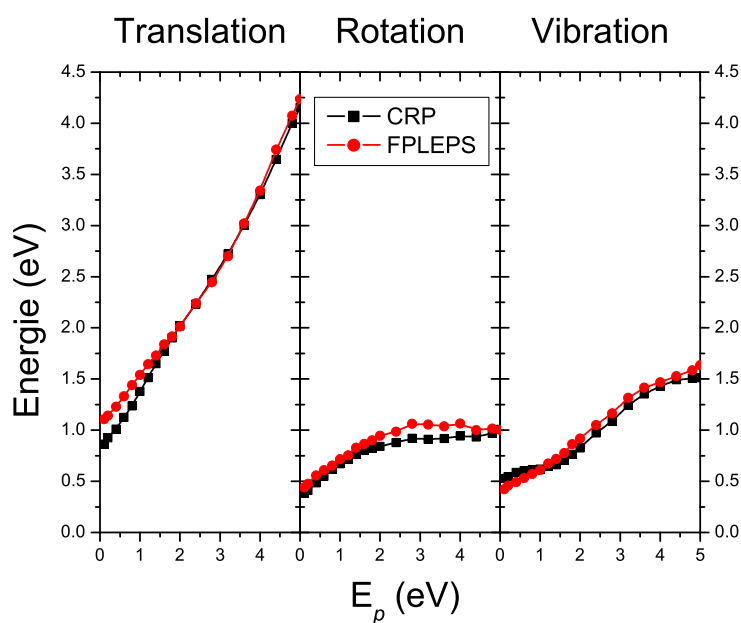


FIGURE 3.3 – Énergies finales moyennes de translation (à gauche), de rotation (au milieu) et de vibration (à droite) des molécules de H_2 formées en fonction de l'énergie perpendiculaire initiale du *projectile*, E_p .

de structure entre les deux SEPs. Par ailleurs, afin de comparer la précision des deux SEPs dans des zones de l'espace des configurations importantes pour la dynamique de recombinaison, nous sélectionnons ~ 50 configurations au cours de 10 trajectoires réactives de nos simulations sur la CRP.

Puis, nous calculons l'énergie totale DFT de ces configurations que nous comparons aux valeurs issues des SEPs CRP et FPLEPS. Dans ce cas, le RMSD obtenu est de 42 meV pour la CRP et de 142 meV pour la FPLEPS.

Les simulations QC de la dynamique du processus de recombinaison ER sur la FPLEPS et la CRP montrent l'influence limitée sur les observables dynamiques des différences de structures entre ces deux SEPs relativement précises. Une comparaison rapide du mécanisme de recombinaison sur la CRP et la FPLEPS présentée dans l'article de ce chapitre souligne plusieurs similitudes importantes comme un mécanisme de rebond sur un atome de W de la surface avant la recombinaison et la faible réactivité des trajectoires à petit paramètre d'impact (b proche de zéro). Ces observations mettent en évidence l'impossibilité de réduire le mécanisme de réaction à une géométrie colinéaire comme lors des premières études sur ce système [55–57] et la nécessité de traiter le problème dans son entière dimensionnalité. Une analyse approfondie du mécanisme de recombinaison ER sur la FPLEPS est présentée dans le chapitre suivant, mais il est intéressant de mentionner ici que toutes les conclusions de cette étude sont aussi vérifiées sur la CRP. Nous montrons donc que malgré la précision supérieure de la SEP CRP, il est parfaitement valide d'utiliser des SEPs construites selon la méthode FPLEPS pour étudier les processus de recombinaison.

3.2 Publication

Dynamics of H₂ Eley-Rideal Abstraction from W(110) : sensitivity to the representation of the molecule-surface potential

R. Pétuya, P. Larrégaray, C. Crespos, H. F. Busnengo and A. E. Martínez

Published in The Journal of Chemical Physics

J. Chem. Phys. **141**, 0242701 (2014)



Dynamics of H₂ Eley-Rideal abstraction from W(110): Sensitivity to the representation of the molecule-surface potential

R. Pétuya,^{1,2,a)} P. Larrégaray,^{1,2} C. Crespos,^{1,2} H. F. Busnengo,³ and A. E. Martínez³

¹Université de Bordeaux, ISM, CNRS UMR 5255, 33405 Talence Cedex, France

²CNRS, ISM, UMR5255, F-33400 Talence, France

³Instituto de Física Rosario (IFIR) CONICET-UNR. Ocampo y Esmeralda (2000) Rosario, Argentina

(Received 13 January 2014; accepted 12 June 2014; published online 8 July 2014)

Dynamics of the Eley-Rideal (ER) abstraction of H₂ from W(110) is analyzed by means of quasi-classical trajectory calculations. Simulations are based on two different molecule-surface potential energy surfaces (PES) constructed from Density Functional Theory results. One PES is obtained by fitting, using a Flexible Periodic London-Eyring-Polanyi-Sato (FPLEPS) functional form, and the other by interpolation through the corrugation reducing procedure (CRP). Then, the present study allows us to elucidate the ER dynamics sensitivity on the PES representation. Despite some sizable discrepancies between both H+H/W(110) PESs, the obtained projectile-energy dependence of the total ER cross sections are qualitatively very similar ensuring that the main physical ingredients are captured in both PES models. The obtained distributions of the final energy among the different molecular degrees of freedom barely depend on the PES model, being most likely determined by the reaction exothermicity. Therefore, a reasonably good agreement with the measured final vibrational state distribution is observed in spite of the pressure and material gaps between theoretical and experimental conditions. © 2014 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4885139>]

I. INTRODUCTION

The interaction of hydrogen with metal surfaces is of great importance in several domains of research like heterogeneous catalysis, hydrogen storage, plasma physics, etc. In particular, the (H+H₂)/W system is of current technological interest in the context of the ITER experimental fusion reactor,¹⁻³ as tungsten is the main candidate for use in the divertors of the tokamaks. More generally, the many elementary processes that take place in the (H+H₂)/W interface are highly relevant, and remain a *hot topic* after almost a century of intense research.⁴

A tungsten surface exposed to a gas of atomic and/or molecular hydrogen will be quickly covered by H atoms. Then, an impinging H atom coming from the gas phase (named in the following *projectile*) can react with a second H atom adsorbed on the surface (named *target*) to form a desorbing H₂ molecule. The mechanism through which this molecular recombination process takes place in a quasi-unique collision is known as Eley-Rideal (ER).⁵ The ER mechanism is often considered as a short time process which prevents a sizable energy exchange between the impinging atom and the surface.

The total energy (internal plus translational) of H₂ molecules formed through the ER mechanism is $\sim D_{H_2} - E_H + E_{proj}$, where D_{H_2} is the binding energy of H₂, E_H is the H adsorption energy (for metal surfaces, 2.4 eV $\lesssim E_H \lesssim$ 2.9 eV), and E_{proj} is the initial kinetic energy of the *projectile*. Thus, the total energy of the nascent molecules varies between $E_{proj}+1.85$ eV and $E_{proj}+2.35$ eV, depending

on the metal surface. This energy is distributed into translational and internal degrees of freedom, in fractions that depend on the dynamics of the ER process. Thus, to predict/understand the rovibrational-state population distribution of H₂ usually measured for (H+H₂) mixtures in contact with a metal surface,⁶⁻¹⁰ molecular dynamics simulations of the ER abstraction process are required.

The dynamics of ER abstraction using quasi-classical trajectories (QCT) has been extensively studied during the last 15 years.¹¹⁻²⁶ Results of classical trajectory calculations have been found in reasonable agreement with those of quantum scattering simulations for ER abstraction involving hydrogen atoms in reduced dimension models.^{12,13,20,23,25-36} Early dynamical studies of the H+H/W ER process made use of two-dimensional (2D) model potential energy surfaces (PES), depending on the altitude of the molecule above the surface and the H-H distance, representing only a collinear geometry where the *projectile* impinges on top of the *target* atom.^{11,37} More recently, Rutigliano and Cacciatore³⁸ investigated the ER abstraction process for H+H/W(100) by using a tight binding approximation for the PES^{39,40} that allowed them to consider explicitly not only the six degrees of freedom of the H₂ but also the dynamical coupling with tungsten phonons. Still, a word of caution must be given about the accuracy of the PES employed in the latter study since it predicts the fourfold hollow site as the most stable for H adsorption, in contrast with experiments⁴¹ and Density Functional Theory (DFT) calculations⁴² for which the lowest energy adsorption site at low H coverage is the bridge site. To what extent such an error in the PES might affect the outcome of the ER dynamics and in particular, the rovibrational-state distribution of the nascent H₂ molecules, is unclear.

^{a)}Electronic mail: r.petuya@ism.u-bordeaux1.fr

Unfortunately, the very small cross sections of the H+H ER process on metal surfaces ($<1 \text{ \AA}^2$)^{12, 14, 20, 21, 25, 43-46} hamper the use of *Ab Initio* Molecular Dynamics (AIMD) simulations⁴⁷⁻⁵¹ that circumvent the errors of any PES-parametrization method. Therefore, studies of the sensitivity to the PES parametrization of the ER dynamics are desirable. Accordingly, in this work we report results of quasi-classical trajectory (QCT) simulations of the H+H/W(110) ER abstraction process based on two PESs constructed from DFT total energy data. One of the PESs (hereafter referred to as FPLEPS) is a result of a global analytical fitting^{52, 53} using a generalization⁵⁴⁻⁵⁶ of the London-Eyring-Polanyi-Sato (LEPS) function⁵⁷⁻⁵⁹ widely used in the past to investigate H+H ER abstraction processes on metal surfaces.^{12, 14, 20, 21, 25, 43, 44, 46} The other PES (hereafter referred to as CRP) has been obtained by interpolation using the corrugation reducing procedure⁶⁰ which has been widely used^{42, 49, 60-74} and successfully gauged against AIMD results^{49, 75} of dissociative adsorption probabilities but scarcely used to investigate ER abstraction processes. It has to be mentioned that CRP has already been used in the context of recombination process but for modeling the Langmuir-Hinshelwood mechanism (LH),⁷⁶ which can be seen as the reverse mechanism of dissociative adsorption. In consequence CRP models determined for dissociative adsorption can be used straightforwardly without any additional data. As detailed later in the text, the simulation of ER mechanism is more demanding assuming that more configuration space data are required (atomic configurations corresponding to ER entrance channel has to be added in the CRP interpolation scheme). The most common PES determination methods used in gas-surface dynamics studies have been recently reviewed by Gamallo *et al.* (see Ref. 53 and references therein). Through the comparison of these PESs obtained with two types of parametrization methods (fitting procedure vs numerical interpolation scheme), and of the corresponding QCT results, we analyze the influence of the PES topology on the total cross sections and the final-state population distribution of H₂ molecules formed through ER reactions on W(110).

The paper is organized as follows. In Sec. II, we briefly compare the main properties of the FPLEPS and the CRP PESs. In Sec. III, we present the results of QCT simulations of the H+H/W(110) ER abstraction process and we compare them with available experimental data. Finally, in Sec. IV, we summarize the conclusions of our study.

II. THE PES FOR H+H/W(110)

To investigate the influence of the PES topology on the usual dynamical observables of interest for the ER process (i.e., the total cross section and the distribution of the total energy into the various degrees of freedom of the nascent molecules), two different model PESs have been used in our simulations. Both PESs have been built to accurately reproduce a large set of DFT total energies for the H+H/W(110) system by means of a fitting procedure in the case of the FPLEPS, and numerical interpolation in the case of the CRP. The PESs reproduce properly the most stable atomic adsorption configuration located very close to the hollow

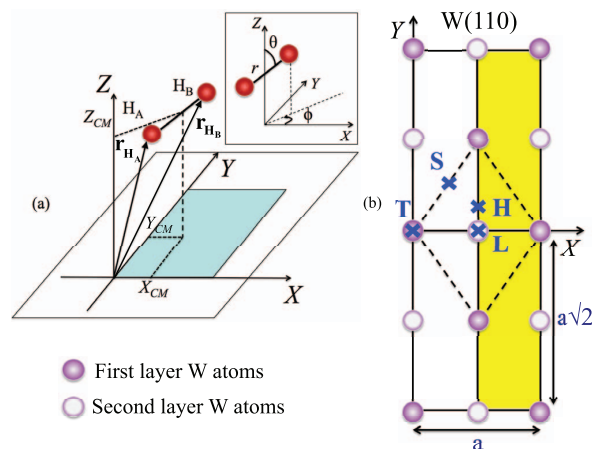


FIG. 1. (a) Definition of the atomic and molecular coordinates employed in this work. (b) W(110) surface unit cell with definition of some surface sites ($a = 3.17 \text{ \AA}$ is the lattice constant of bulk W): T, top ($X=0, Y=0$); L, long bridge ($X=a/2, Y=0$); S, short bridge ($X=a/4, Y=a\sqrt{2}/4$); and H, threefold hollow ($X=a/2, Y=a\sqrt{2}/8$). The yellow area represents the region where we have carried out the sampling of the (X, Y) initial position of the *projectile* in the QCT calculations.

site (see Fig. 1), $X_{ads} = a/2 = 1.585 \text{ \AA}$, $Y_{ads} = 0.145a\sqrt{2} = 0.65 \text{ \AA}$, $Z_{ads} = 1.07 \text{ \AA}$, as well as the DFT chemisorption energy of 3.06 eV. Details about the DFT calculations and the parametrization procedures employed are given in the Appendix. The definition of the coordinates used to describe the atom- and molecule-surface systems throughout this work as well as a schematic representation of the W(110) surface are shown in Fig. 1.

Figure 2 illustrates the topology of both PESs (FPLEPS: upper panels, and CRP: lower panels) by representing

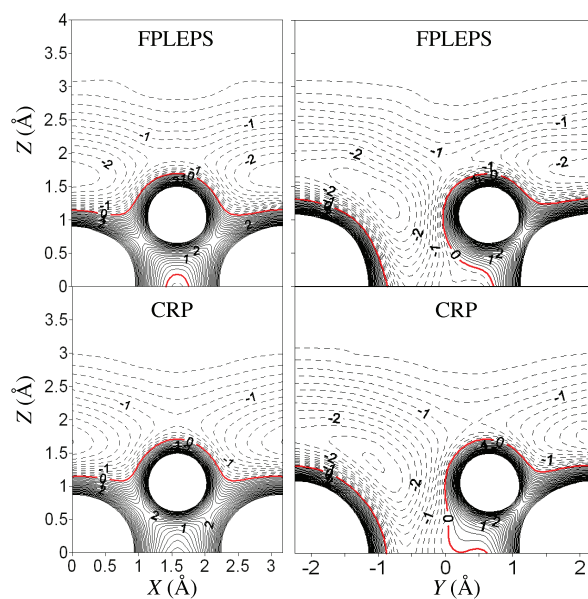


FIG. 2. 2D cuts of the FPLEPS (top) and the CRP (bottom) PESs. The adsorbate sits in its equilibrium position and the *projectile* spans the (X, Z) plane for $Y=a\sqrt{2}/8$ (left) or the (Y, Z) plane for $X = a/2$ (right). Full lines (dashed lines) are positive (negative) isovalues separated by 0.2 eV.

2D-cuts of the 6D-potential energy in the ER entrance channel. The *target* atom is kept fixed in the atomic adsorption configuration $(X_{ads}, Y_{ads}, Z_{ads})$, whereas the *projectile* is allowed to move on two different planes: left (right) panels correspond to a 2D-cut for the *projectile* atom in the X,Z (Y,Z) plane characterized by $Y=Y_{ads}$ ($X=X_{ads}$). Negative values of the potential energy are indicated by dashed lines (the zero of the potential energy corresponding to the *target* in $X_{ads}, Y_{ads}, Z_{ads}$ and the *projectile* located at the infinity of the surface). Figure 2 illustrates the large fraction of the configuration space energetically accessible for the *projectile*. In particular, in the (Y, Z) -plane characterized by $X = X_{ads}$ and for $-1 \text{ \AA} \leq Y \leq 0$, the *projectile* can reach Z values lower than the Z_{ads} allowing the *projectile* to *attack* the *target* from below. The two PESs are qualitatively very similar. However, close to the *target* position, some discrepancies are observed. For the 2D cuts of the PES considered in Fig. 2 we have found root mean square deviations (RMSD) of the FPLEPS and CRP PESs (with respect to a set of DFT data not used in the fitting/interpolation procedures) equal to 230 meV and 55 meV, respectively.

Figure 3 offers a comparison between both PESs and the Spin Polarized DFT (DFT-SP) data by showing 1D-cuts of the potential as a function of the *projectile* altitude for given impact parameters, b , along both X and Y directions. The *target* is fixed in the hollow site. For all impact parameters considered here, $b = 0, 0.5$, and 1.585 \AA along X and Y , the agreement between DFT data and the CRP PES is very good (discrepancies being $\leq 0.1 \text{ eV}$). For small impact parameters, $b = 0$ and 0.5 \AA , the FPLEPS is not as accurate as the CRP one. This could be due to the fact that FPLEPS model is, by construction, based on the fitting of DFT data corresponding to molecular dissociative adsorption channels and not specif-

ically to ER entrance channel fitting. As a consequence, DFT data for vertical configurations ($\theta = 0$) around the hollow site were not included in the construction of the FPLEPS (see the Appendix for more details) following the prescription of the FPLEPS method exposed elsewhere.⁵⁴⁻⁵⁶ For larger impact parameters, $b = 1.585 \text{ \AA}$, both the CRP and FPLEPS are in good agreement with the DFT data. Finally, as an additional evaluation of the accuracy of the FPLEPS and CRP PESs in regions of configuration space relevant for the dynamics, we have selected a set of ~ 50 snapshots from 10 reactive trajectories in our QCT calculations (see Sec. III). Then, we evaluated the DFT-SP total energy of these configurations and we compared them with the values predicted by the FPLEPS and CRP PESs. The RMSD obtained in this way were 42 meV for the CRP and 142 meV for the FPLEPS. The FPLEPS fitting procedure is shown to be less accurate than the CRP interpolation scheme for reproducing the DFT calculations point to point, as already stated in early FPLEPS papers.⁵⁴⁻⁵⁶ Our comparison of the ER dynamics for both PESs will allow us to explore the influence of the representation of the potential on the ER process.

III. DYNAMICS OF H₂ ELEY-RIDEAL RECOMBINATION ON W(110)

A. Methodology and computational details

We investigate normal incidence scattering dynamics of atomic hydrogen over H-pre-adsorbed W(110) surface within the Born Oppenheimer Static Surface approximation (BOSS) model via QCT. Neither electron-hole (e-h) pair excitations, nor energy dissipation to the surface phonons are taken into account. Electronic effects have been found negligible in the recombination of H₂ on Cu(111)⁷⁷ because of the ultrafast reaction time. Coupling to phonons are also expected to be small due to the large mass mismatch.^{15,78}

The initial conditions for QCT simulations have been specified as follows: the *target*, located in the adsorption well, is given initial energies and random initial vibrational phases corresponding to the quasi-classical zero point energy (ZPE) of each normal mode, calculated within the harmonic approximation.,^{18,20,26,36} Alternative Wigner distribution in the sampling of the *target* initial conditions have revealed very little differences from quasi-classical ZPE sampling for the ER recombination of H₂ on graphene.³⁶ The ZPE for vibrational motion normal to the surface is 71 meV (68 meV) for the CRP (FPLEPS). For parallel motion to the surface, the ZPE is 47 meV and 60 meV for the CRP respectively for the X and Y directions, and 55 meV for the FPLEPS on both directions. These values obtained with both PESs are in good agreement with theoretical^{79,80} and experimental^{81,82} values reported previously for H/W(110).

The initial altitude of the *projectile*, Z_{proj} , is chosen in the asymptotic region of the potential at 7.0 \AA and perpendicular collision energies are sampled within the range 0.1 – 5.0 eV . Taking advantage of the symmetry of the H/W(110) unit cell, the initial coordinates (X_{proj}, Y_{proj}) of the *projectile* are randomly sampled in the yellow area displayed in

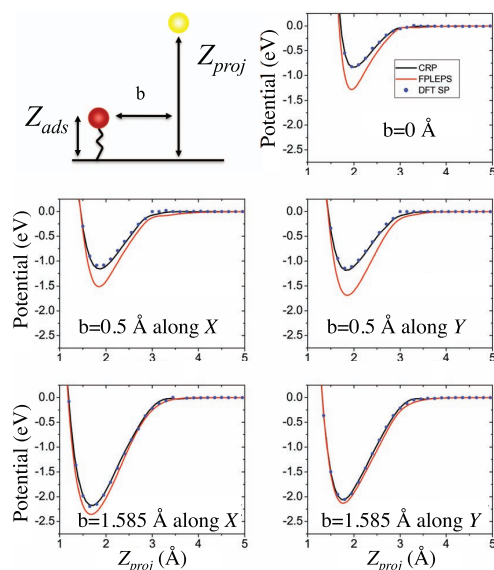


FIG. 3. Comparison between the CRP (black lines), the FPLEPS (red lines), and the DFT SP calculations (blue dots) in the ER entrance channel for impact parameters $b = 0, 0.5$, and 1.585 \AA along X and Y directions.

Fig. 1(b). The ER cross section is thus defined by

$$\sigma_r = 2 \int_D P_r(X_{proj}, Y_{proj}) dX_{proj} dY_{proj}, \quad (1)$$

D being the integration domain represented as the sampling area indicated in yellow on Fig. 1(b). $P_r(X_{proj}, Y_{proj})$, the two-dimensional opacity function, is the fraction of trajectories leading to an ER recombination for a given X_{proj} and Y_{proj} and averaged with respect to *target* initial coordinates and momenta. For each collision energy, 640 000 trajectories have been computed. ER recombination is considered to take place whenever both hydrogen atoms reach the initial altitude of the *projectile* with a positive H_2 center-of-mass momentum along Z , an inter-atomic distance $r \leq 2.2 \text{ \AA}$ after only one rebound of the diatom center-of-mass along the trajectory.^{83,84}

In order to compare our results with experimental data,¹⁰ we have also performed QCT calculations using a generalized Langevin oscillator (GLO) model^{85–89} to account for surface temperature effects and energy exchange with phonons.^{83,84} However, we have found that adding such ingredients in the dynamics simulations barely alter the results obtained within the rigid surface approximation (at least, as far as the total ER reaction cross sections and products energy distributions are concerned).

B. Results and discussion

In Fig. 4, the ER recombination cross sections obtained with the FPLEPS and CRP PESs are presented as a function of the initial kinetic energy of the *projectile*, E_{proj} . The E_{proj} -dependence of both ER cross sections is very similar. First, they slightly increase with increasing E_{proj} up to 2 eV and then, decrease when E_{proj} increases. These cross sections remain low (maxima between 0.14 and 0.20 \AA^2 for the FPLEPS and CRP PES, respectively), as already shown for H_2 recombination on metal surfaces (see, e.g., Refs. 14, 21, and 23). In the end, the differences between both PESs, discussed in Sec. II, seem to barely affect the dynamics.

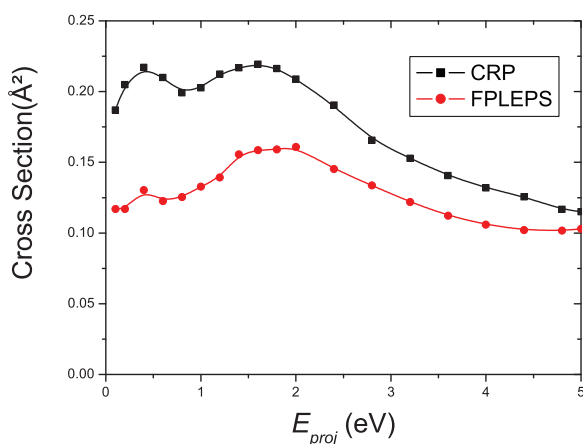


FIG. 4. Eley-Rideal recombination Cross Section, (\AA^2), as a function of the initial kinetic energy of the *projectile*, E_{proj} (eV).

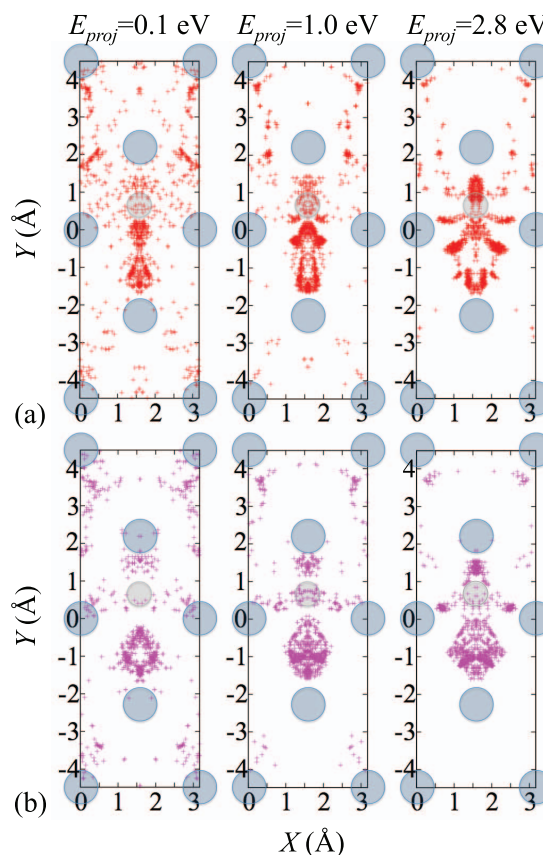


FIG. 5. Opacity maps obtained for dynamics simulations performed with the FPLEPS PES model: (a) (X, Y) initial positions of *projectiles* for trajectories leading to ER abstraction at three *projectile* energies (0.1, 1.0, and 2.8 eV), (b) (X, Y) rebound positions of *projectiles* for the same trajectories. For clarity only 1/5 of the trajectories have been represented.

For a better understanding of this result it is convenient to compare the opacity maps obtained with the FPLEPS and the CRP which are shown in Figs. 5 and 6 for three different values of E_{proj} : 0.1, 1.0, and 2.8 eV. In the upper panels, we represent the X, Y coordinates of the *projectile* for trajectories leading to ER recombination. In the lower panels, we show the X, Y coordinates of the points where the Z component of the *projectile* velocity changes from negative to positive (i.e., when the *projectile* rebounds).

The opacity maps obtained for both PES compare well: ER recombination is more likely to take place for similar initial positions of the *projectile*. Interestingly, only a minority of the reactive trajectories correspond to the *projectile* impinging on top of the initial position of the *target* atom in a collinear geometry. This clearly shows that the contribution of this particular initial condition to the ER total cross section is marginal. Moreover, the rebound position of the *projectile* for reactive trajectories starting near adsorption site are in general shifted away this site. Thus, the great majority of the ER abstraction events take place after a rebound of the *projectile* on a surface atom prior to recombination with the *target*. The main effect of this strong *projectile*/surface atom interaction is the redirection of the *projectile* towards the *target* favoring

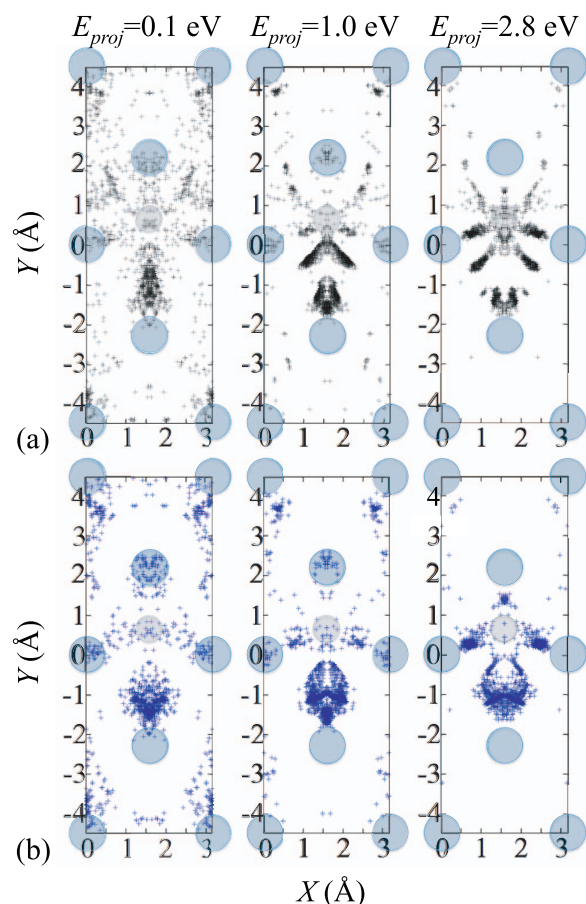


FIG. 6. Idem Fig. 5 but for dynamics simulations performed with the CRP PES.

the recombination and molecular abstraction in a rather direct process (after only one rebound of the *projectile*). Such a mechanism involving first a direct collision of the *projectile* with surface atoms explains why the rebound positions for reactive trajectories are focused near lines joining the *target* equilibrium position with its closest surrounding surface atoms.

As a result, opacity maps for rebound positions are in very good agreement when comparing the two PESs. However, dynamics on both PESs is not straightforwardly comparable trajectory per trajectory. Comparison is only meaningful by looking at groups of trajectories and under this consideration CRP and FPLEPS exhibit same dynamical behaviors.

An analysis of the *projectile* rebound position in Z , for reactive trajectories, is shown in Fig. 7 for the CRP PES case (at 0.1, 1.0, and 2.8 eV). The results for the FPLEPS PES (not shown) are very similar. As expected, the Z coordinate of the rebound position decreases when E_{proj} increases but even for the lowest energy considered ($E_{proj} = 0.1$ eV) most of the rebounds of the *projectile* take place below or around $Z_{ads} \sim 1.1$ Å. These results indicate that most ER recombination events take place for the *projectile* attacking the *target* from below or from the side after a first collision with one of the surface atoms closest to the *target*.

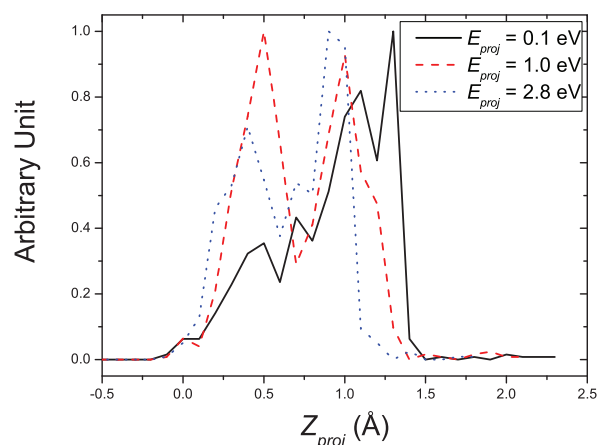


FIG. 7. Distribution of the Z coordinate of the rebound position vector of the *projectile* obtained in the QCT calculations using the CRP PES.

In Fig. 8, the mean final translational energy, together with mean rotational and vibrational energies of the recombined H_2 molecules are displayed as a function of E_{proj} . Rotationally and vibrationally excited products are observed, as expected for a process whose exothermicity is ~ 1.8 eV. Such rovibrational excitations increase when the initial kinetic energy of the *projectile* increases. Nevertheless, the major part of the energy remains in translational motion. Such results compare well with studies of H_2 recombination on other metal surfaces.^{14,19} Dynamical observables reveal a semi-quantitative agreement for both CRP-PESs and FPLEPS (lower than 20% relative differences), thus suggesting that the dynamics bears similarities, regardless the discrepancies highlighted above.

The vibrational state distribution of H_2 molecules recombining on a polycrystalline W sample, which were measured by Markelj *et al.*,¹⁰ are displayed in Fig. 9. Experimentally, atom recombination was observed in a cell where a tungsten sample was exposed to hydrogen atoms resulting from hydrogen molecules dissociation on a hot tungsten filament. The atomic gas temperature was estimated to be ~ 2000 K whereas the tungsten surface sample temperature was maintained to ~ 300 K. Vibrationally highly excited hydrogen molecules (up to $v=9$) were observed. Such strong excitations were attributed to ER recombination with H atoms adsorbed in low energy binding sites of the polycrystalline tungsten surface. Such results gave comparable results with former experiments.⁶⁻⁸ However it is worth mentioning that the population of excited levels higher than $v=3$ is very small ($< 1.5 \cdot 10^{-3}$).

To compare with experiments, vibrational state distributions have been computed by thermal averaging normal collision energy resolved results in the limit of normal and total energy scaling.⁹⁰ Both limits give almost identical results as vibrational state distributions depend weakly on collision energy, in particular for $E_{proj} > 0.1$ eV leading to non-negligible cross-sections. Hereafter, we only consider the normal energy scaling limit. As apparent from Fig. 9, QCT results, computed within the standard binning method,⁹¹ are in

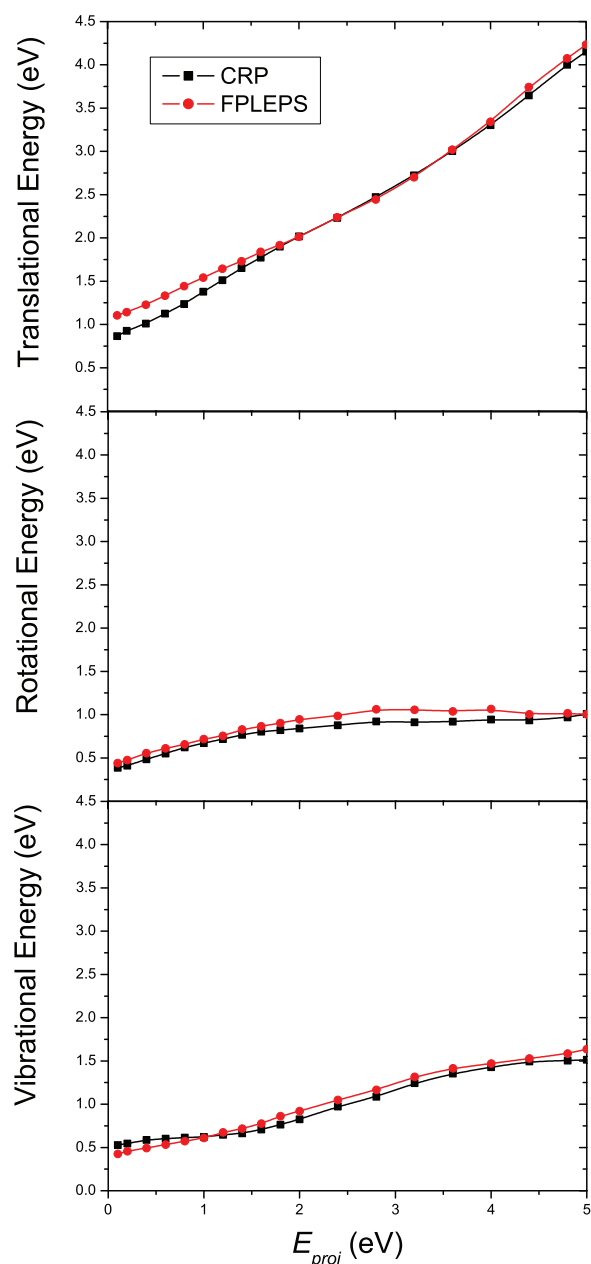


FIG. 8. Final translational (upper panel), rotational (middle), and vibrational (lower panel) final energies of the H_2 recombined molecules as a function of E_{proj} .

remarkable agreement with experiments up to $v = 5$ vibrational state for the FPLEPS PES. The choice of the binning procedure for vibrational action^{92,93} has negligible influence on vibrational state distribution. In view of the simplifications of the present theoretical treatment, such a good agreement might result from a cancellation of error. The experiments use polycrystalline W samples (including defects) and might be sensitive to “Hot Atom” (HA) processes whereas our simulations are restricted to ultrafast abstraction in the zero coverage limit off a perfect W(110) surface. However, these re-

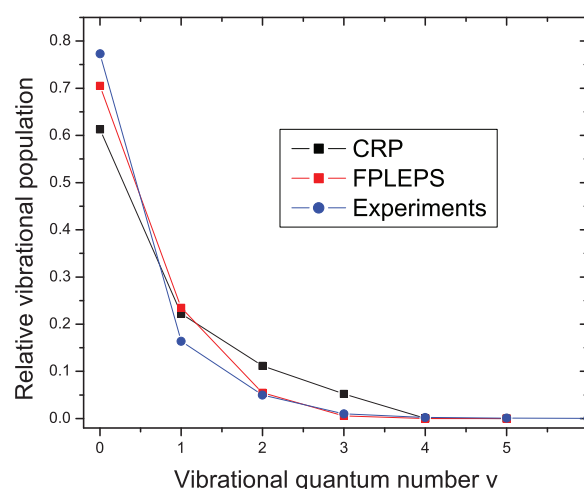


FIG. 9. Relative vibrational populations of the produced molecules. Results for the Extended-CRP are in black squares and for the FPLEPS in red squares whereas experiments results¹⁰ are in blue dots. Lines are drawn to guide the eye. For clarity of the figure, experimental results for excitations higher than $v = 6$ are not represented.

sults might suggest the vibrational distribution of H_2 molecule resulting from ER abstraction is weakly sensitive to surface symmetry. Additional studies for $H+H/W(100)$ are currently underway to address the role of surface symmetry as well as isotope effects. The CRP PES leads to a somewhat hotter vibrational distribution, but with comparable trend. For both PESs, the ER process leads to molecules vibrationally hotter than the gas in contact with the W sample (~ 2000 K), because 20%-30% of the total initial energy is driven into vibration. Interestingly, the population of the lowest 4 vibrational levels are in reasonable agreement with experiments. In any case, the comparison with experiments must be made with caution because additional ingredients not considered in the present dynamics simulations might be necessary: e.g., abstraction from other faces of W in the polycrystalline sample, H-coverage effects, and the role of HA.

In this perspective, the apparent better agreement of the FPLEPS with experiments does not allow to conclude on a better performance of this PES representation.

Besides, our results are hardly comparable with previous works.^{11,37,94} Indeed, in such previous works, because of the little rotational excitation experimentally observed in earlier experiments,⁶ ER cross section was assumed to proceed via collinear vertical collision between both H atoms. In the present 6D calculations, the collinear case, as for most of $H+H/metal$ systems with high binding energies,^{13,14,23} contributes to less than 5% of the recombination cross section and rotational excitation is as high as vibrational one. As in other systems,^{83,84} ER recombination is found to mainly occur via collision with surface atoms prior to recombination underlying the fact that the representation of the PES has to be accurate more specifically in ER entrance channels corresponding to large impact parameters where both PES are in really good agreement to DFT energies (see Fig. 3 at $b = 1.585$ Å).

IV. CONCLUSION

The Eley-Rideal (ER) abstraction dynamics of H_2 on W(110) has been analyzed through Quasi Classical Trajectory (QCT) calculations. We have used two potential energy surfaces (PESs) obtained with different parametrization methods based on Density Functional Theory (DFT) data: the interpolation corrugation reducing procedure (CRP), and the fitting to a Flexible Periodic London-Eyring-Polanyi-Sato (FPLEPS) functional form. The obtained ER cross sections, final translational, rotational, and vibrational energies of the formed molecules are similar in spite of some sizable discrepancies between both PESs, in particular for small impact parameters of the projectile. In contrast with the usual belief, the PES features corresponding to quasi-collinear impact geometry has a minor influence on the ER dynamics. Collisions with large impact parameters (for which both PESs are more accurate and agree with each other) contribute more to the ER process which is most likely to take place after a rebound of the projectile against a surface atom allowing an attack from the back on the target atom. Finally, also important is the role played by the reaction exothermicity (being equally well represented by the two PESs used) which determines in great extent the final energy of the nascent molecules.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge ECOS-sud program for funding and Mesocentre de Calcul Intensif Aquitain (MCIA) for computer resources. A.E.M. and H.F.B. also acknowledge financial support from CONICET (project PIP 0667), ANPCyT (project PICT Bicentenario No. 1962), and UNR (project PID ING404).

APPENDIX: PES MODEL

1. DFT calculations

The FPLEPS and the CRP PESs, which are presented in Subsections 2 and 3 of the Appendix, rely on the DFT calculations performed using parameters detailed by Busnengo *et al.* in the study of dissociative adsorption of H_2 on W(100) and W(110).⁴² They were carried out with the Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP)⁹⁵⁻⁹⁹ within the slab supercell approach and using the generalized gradient approximation (GGA) proposed by Perdew and Wang (PW91) for the exchange-correlation functional.¹⁰⁰ Plane wave basis set is used for the description of electronic wave functions with a cut-off energy of 230 eV. Interactions with the atomic cores is described by ultrasoft pseudopotentials (US).¹⁰¹ A five layers W slab for which the inter layer distances have been optimized was employed to represent a (2×2) cell with 15 \AA vacuum space between consecutive slabs. The k -point sampling of the Brillouin zone made use of a Monkhorst-Pack $(5 \times 5 \times 1)$ grid and an electron smearing of $\sigma = 0.4 \text{ eV}$ was introduced. To extend the CRP PES of Ref. 42, both non-spin polarized (NSP) and spin polarized (SP) DFT calculations were required. Indeed, the description of the ER entrance channel (the *target* atom adsorbed in its equilibrium position and the *projectile* atom approaching from the gas phase) requires tak-

ing into account the spin magnetization of the impinging H atom. The initial magnetization of the H *projectile* atom results equal to $1 \mu_B$ far from the surface and gradually falls down to $0 \mu_B$ when the atom gets close to the surface.

2. The FPLEPS PES

The FPLEPS analytical functional form⁵⁴⁻⁵⁶ was recently developed to extend the validity of the periodic LEPS^{7,44,101-105} to the description of strongly corrugated diatom-surface interactions. The six-dimensional potential $V^{6D}(\mathbf{r}_{H_A}, \mathbf{r}_{H_B})$ of the two H atoms over an infinite and periodic surface is expressed as a function of the two coordinate vectors $\mathbf{r}_{H_A}(X_A, Y_A, Z_A)$ and $\mathbf{r}_{H_B}(X_B, Y_B, Z_B)$ (see Fig. 1) in a coordinate system with the origin on a topmost layer surface atom:

$$\begin{aligned} V^{6D}(\mathbf{r}_{H_A}, \mathbf{r}_{H_B}) = & U_{H_A W}(\mathbf{r}_{H_A}) + U_{H_B W}(\mathbf{r}_{H_B}) \\ & + U_{H_2}(\|\mathbf{r}_{H_A} - \mathbf{r}_{H_B}\|) \\ & - (Q_{H_2}^2(\|\mathbf{r}_{H_A} - \mathbf{r}_{H_B}\|) \\ & + (Q_{H_A W}(\mathbf{r}_{H_A}) + Q_{H_B W}(\mathbf{r}_{H_B}))^2 \\ & - Q_{H_2}(\|\mathbf{r}_{H_A} - \mathbf{r}_{H_B}\|)(Q_{H_A W}(\mathbf{r}_{H_A}) \\ & + Q_{H_B W}(\mathbf{r}_{H_B})))^{\frac{1}{2}} \\ & + A_g \exp\left[-\frac{(Z_{CM} - Z_g^0)^2}{\sigma_g^2}\right], \quad (A1) \end{aligned}$$

where U_i and Q_i are the Coulomb and exchange integrals for the two body terms respectively (i stands for H_2 , $H_A W$, and $H_B W$). Z_{CM} is the altitude of the center of mass (CM) of the molecule. A_g , Z_g^0 , and σ_g are the parameters of a Gaussian function which has been originally introduced to correctly fit multiple barrier structures appearing in 2D- (Z_{CM}, r) DFT cuts describing dissociative adsorption. A_g is the amplitude, Z_g^0 and σ_g , respectively the position of the maximum/minimum and a parameter controlling the width of the Gaussian function. When the bonding and anti-bonding states of the two body terms are approximated with Morse and anti-Morse functions, U_i and Q_i read:

$$\begin{aligned} U_i = & \frac{D_i}{4(1 + \Delta_i)} [(3 + \Delta_i) \exp(-2\alpha_i(d_i - d_i^{eq})) \\ & - (2 + 6\Delta_i) \exp(-\alpha_i(d_i - d_i^{eq}))] \quad (A2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_i = & \frac{D_i}{4(1 + \Delta_i)} [(1 + 3\Delta_i) \exp(-2\alpha_i(d_i - d_i^{eq})) \\ & - (6 + 2\Delta_i) \exp(-\alpha_i(d_i - d_i^{eq}))] \quad (A3) \end{aligned}$$

with $d_i = \|\mathbf{r}_{H_B} - \mathbf{r}_{H_A}\|$ for $i = H_2$ and $d_i = Z_A$ (Z_B) for $i = H_A W$ ($H_B W$). D_i , α_i , and d_i^{eq} are the Morse parameters, determined by least square fitting of DFT points. For $H_A W$ and $H_B W$ interactions, such parameters are expanded in Fourier series adapted to the (110) symmetry of the bcc crystal. The Sato parameters, $\Delta_{H_A W}$ ($=\Delta_{H_B W}$) and Δ_{H_2} describe the strong interaction region of the PES. The Gaussian

function and Sato parameters depend not only on the orientation of the molecule with respect to the surface, defined by the two angles θ and ϕ (see Fig. 1) but also on the lateral position of the CM of the molecule (X_{CM}, Y_{CM}). Such parameters are computed by a least-square fitting of the two-dimensional 2D- (Z_{CM}, r) DFT cuts, where r is the interatomic distance ($r = \|\mathbf{r}_{H_A} - \mathbf{r}_{H_B}\|$), on high symmetry sites. The angular interpolation over (θ, ϕ) is performed using a symmetry adapted expansion of trigonometric functions and a Fourier series is employed to describe the (X, Y) dependence of the molecular parameters (Gaussian and Sato parameters). The molecular parameters were fitted on 2D- (Z_{CM}, r) DFT cuts computed by Busnengo *et al.*⁴² The details for the implementation of the FPLEPS can be found in Ref. 56. The FPLEPS is thus not specifically fitted in the ER entrance channel but is asymptotically correct by construction.

The original building procedure of the FPLEPS has been followed so the Sato and Gaussian parameters are fitted on high symmetry sites.⁵⁴⁻⁵⁶

3. The CRP PES

The CRP relies on the fact that most of the strong corrugation of the molecule-surface PESs is due to the atom-surface interaction. Therefore, it is convenient to decompose the full 6D PES as the sum of the atom-surface potentials and a remaining six-dimensional function usually called 6D interpolation function. In the case of $H_2/W(110)$, the 6D PES can be written as:

$$\begin{aligned} V_{H_2/W(110)}(X_{CM}, Y_{CM}, Z_{CM}, r, \theta, \phi) \\ = I_{H_2/W(110)}(X_{CM}, Y_{CM}, Z_{CM}, r, \theta, \phi) \\ + V_{H/W(110)}(X_A, Y_A, Z_A) \\ + V_{H/W(110)}(X_B, Y_B, Z_B), \end{aligned} \quad (A4)$$

where $V_{H/W(110)}$ is the atom-surface potential, and $I_{H_2/W(110)}$ is the interpolation function. The use of Eq. (A4) allows one to interpolate $I_{H_2/W(110)}$ and $V_{H/W(110)}$ instead of the full potential. On the one hand, the interpolation of the atom-surface potential is relatively simple because of its 3D character, and on the other hand, $I_{H_2/W(110)}$ is a much smoother function of X_{CM}, Y_{CM}, θ , and ϕ than the full potential. Thus, even a relatively small number 2D cuts- (Z_{CM}, r) allow an accurate interpolation of the interpolation function over the remaining four molecular coordinates (see Refs. 60 and 62 for a full description of the CRP method).

Though the corrugation reducing strategy is valid throughout the six-dimensional molecule-surface configuration space and so, suitable to investigate any reactive or unreactive molecule-surface process, the CRP method has been mostly applied to study dissociative adsorption. In the case of singlet-ground-state molecules (e.g., H_2 and N_2) on non-magnetic surfaces, dissociative adsorption takes place entirely in a region of configuration space where NSP calculations provide a reliable description of the molecule-surface PES. Thus, for $H_2/W(110)$ the CRP PESs of Ref. 42 was built from NSP DFT results only. However, as mentioned above, the en-

trance channel of Eley-Rideal reactions is characterized by the presence of a single atom far from the surface which requires SP DFT calculations.⁴⁴ In the particular case of H_2 interacting with W(110) (and other non-magnetic metal surfaces⁴⁴), SP DFT calculations are required whenever the interatomic distance $r \gtrsim 1.6 \text{ \AA}$ and at least one of the atoms is relatively far from the surface, e.g., for $Z \gtrsim 2.6 \text{ \AA}$. Therefore, we have carried out extra SP DFT atom-surface calculations for $Z > 2.6 \text{ \AA}$ and molecule-surface calculations for $1.6 \text{ \AA} \leq r \leq 3 \text{ \AA}$.

In the case of the SP atom-surface potential, $V_{H/W(110)}^{SP}$, we have carried out a direct interpolation (using 3D cubic splines) of the SP data because for $Z > 2.6 \text{ \AA}$ the atom-surface PES corrugation is relatively weak. Then, an asymptotically correct atom-surface potential for H/W(110), $V_{H/W(110)}$, was obtained as follows:

$$\begin{aligned} V_{H/W(110)}(X, Y, Z) = V_{H/W(110)}^{NSP}(X, Y, Z) f_{\alpha, \beta}(Z) \\ + V_{H/W(110)}^{SP}(X, Y, Z) [1 - f_{\alpha, \beta}(Z)], \end{aligned} \quad (A5)$$

where $V_{H/W(110)}^{NSP}$ is the NSP atom-surface PES of Ref. 42 and $f_{\alpha, \beta}(Z)$ a smooth switch off function equal to 1 (0) for $Z \leq \alpha$ ($Z \geq \beta$).

The SP molecule-surface DFT data were interpolated also using the CRP and assuming that for $r > 1.6 \text{ \AA}$, $I_{H_2/W(110)}$ only depends on r, Z_{CM}, θ . This is justified by the fact that for large r values, $I_{H_2/W(110)}$ becomes less dependent on the lateral position and azimuthal orientation of the H_2 molecule and approaches to zero (see Eq. (A4)). Thus, we have only carried out SP DFT calculations on the long bridge site (Fig. 1) for the perpendicular ($\theta = 0$) and a parallel ($\theta = \pi/2, \phi = \pi/2$) configuration. Then, the molecule-surface SP interpolation function, $I_{H_2/W(110)}^{SP}$, was written as:

$$\begin{aligned} I_{H_2/W(110)}^{SP}(r, Z_{CM}, \theta) \\ = \left[\frac{A(r, Z_{CM})}{2} + \frac{B(r, Z_{CM})}{2} \cos(2\theta) \right] f_{\gamma, \delta}(r) \end{aligned} \quad (A6)$$

being

$$A(r, Z_{CM}) = V^{SP}(\theta = 0) + V^{SP}(\theta = \pi/2, \phi = \pi/2) \quad (A7)$$

$$B(r, Z_{CM}) = V^{SP}(\theta = 0) - V^{SP}(\theta = \pi/2, \phi = \pi/2),$$

$\gamma = 2.75 \text{ \AA}$, and $\delta = 3.0 \text{ \AA}$. Thus, for $r \geq 3 \text{ \AA}$ the SP PES is simply the sum of the two atom-surface potentials (Eq. (A5)). The full SP molecule-surface PES can be computed using Eq. (A4). It is worth to emphasize that in spite of the 3D character of $I_{H_2/W(110)}^{SP}$, the corresponding SP PES obtained for $r \geq 1.6 \text{ \AA}$ is six dimensional due to the presence of the atom-surface potentials. Finally, the 6D PES of $H_2/W(110)$ was approximated by

$$\begin{aligned} V_{H_2/W(110)}(X_{CM}, Y_{CM}, Z_{CM}, r, \theta, \phi) \\ = V_{H_2/W(110)}^{NSP}(X_{CM}, Y_{CM}, Z_{CM}, r, \theta, \phi) f_{\chi, \rho}(r) \\ + V_{H_2/W(110)}^{SP}(X_{CM}, Y_{CM}, Z_{CM}, r, \theta, \phi) [1 - f_{\chi, \rho}(r)] \end{aligned} \quad (A8)$$

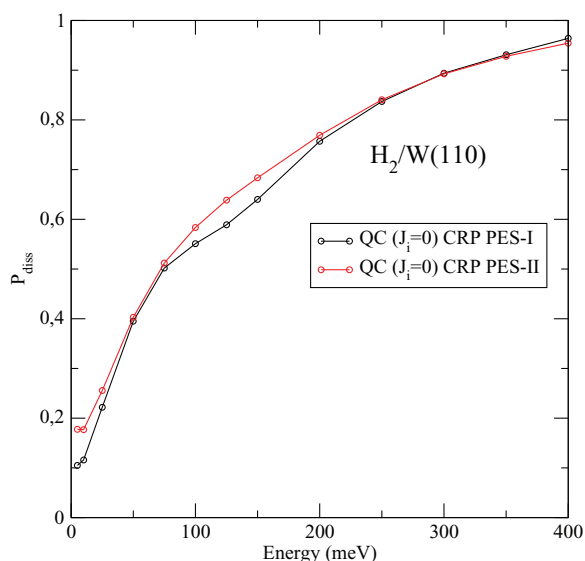


FIG. 10. Comparison of the H_2 dissociative adsorption probabilities as a function of impact energy, E_i , at normal incidence obtained with the 6D PES of Ref. 42 (PES-I) and the one presented in the present work (PES-II).

with $\chi = 1.55 \text{ \AA}$ and $\rho = 1.75 \text{ \AA}$. In Eq. (9), $V_{H_2/W(110)}^{NSP}$ is a NSP molecule-surface PES similar to the one described in Ref. 42. The only difference between $V_{H_2/W(110)}^{NSP}$ and that of Ref. 42 is that, in order to improve the description of the energy of molecular configurations in the entrance channel of the ER reaction, we have added DFT data for molecular configurations on three additional surface sites: $(X_{CM}, Y_{CM}) = (a/4, a\sqrt{2}/8)$, $(a/2, a\sqrt{2}/8)$, and $(a/2, 3a\sqrt{2}/8)$ (for $\theta = 0, \pi/4$, and π) as well as new configurations with $\theta = \pi/4$ on the high symmetry sites top and long bridge (Fig. 1). Thus, $V_{H_2/W(110)}$ (hereafter referred to as PES-II) is based on 56 molecular configurations $(X_{CM}, Y_{CM}, \theta, \phi)$ whereas the 6D PES of Ref. 42 (hereafter referred to as PES-I) was based on only 26 molecular configurations. Interestingly, the dissociative adsorption probabilities obtained with both PESs are quite similar (Fig. 10) in spite of the large number of additional data used in the new PES presented in the present work.

- ¹A. W. Kleyn, N. J. L. Cardozo, and U. Samm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1761 (2006).
- ²V. Barabash, G. Federici, R. Matera, A. R. Raffray, and I. H. Teams, *Phys. Scr.* **T81**, 74 (1999).
- ³M. H. J. 't Hoen, M. Mayer, A. W. Kleyn, and P. A. Zeijlman van Emmichoven, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 225001 (2013).
- ⁴D. Eley and E. Rideal, *Nature (London)* **146**, 401 (1940).
- ⁵W. H. Weinberg, in *Dynamics of Gas Surface Interactions*, edited by C. T. Rettner and M. N. R. Ashfold (Royal Society of Chemistry, London, 1991), Chap. 5, pp. 171–219.
- ⁶R. I. Hall, I. Cadez, M. Landau, F. Pichou, and C. Schermann, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 337 (1988).
- ⁷P. J. Eenhuizen, J. H. M. Bonnie, J. Los, and H. J. Hopman, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 341 (1988).
- ⁸C. Schermann, F. Pichou, M. Landau, I. Cadez, and R. I. Hall, *J. Chem. Phys.* **101**, 8152 (1994).
- ⁹P. Vankan, D. Schram, and R. Engeln, *Chem. Phys. Lett.* **400**, 196 (2004).
- ¹⁰S. Markelj and I. Cadez, *J. Chem. Phys.* **134**, 124707 (2011).
- ¹¹B. Jackson and M. Persson, *J. Chem. Phys.* **96**, 2378 (1992).
- ¹²M. Persson and B. Jackson, *J. Chem. Phys.* **102**, 1078 (1995).

- ¹³B. Jackson and M. Persson, *J. Chem. Phys.* **103**, 6257 (1995).
- ¹⁴S. Caratzoulas, B. Jackson, and M. Persson, *J. Chem. Phys.* **107**, 6420 (1997).
- ¹⁵D. V. Shalashilin and B. Jackson, *J. Chem. Phys.* **109**, 2856 (1998).
- ¹⁶D. V. Shalashilin, B. Jackson, and M. Persson, *Faraday Discuss.* **110**, 287 (1998).
- ¹⁷C. Kalyanaraman, D. Lemoine, and B. Jackson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 1351 (1999).
- ¹⁸D. V. Shalashilin, B. Jackson, and M. Persson, *J. Chem. Phys.* **110**, 11038 (1999).
- ¹⁹B. Jackson and D. Lemoine, *J. Chem. Phys.* **114**, 474 (2001).
- ²⁰Z. B. Guvenc, X. Sha, and B. Jackson, *J. Chem. Phys.* **115**, 9018 (2001).
- ²¹Z. B. Guvenc, X. Sha, and B. Jackson, *J. Phys. Chem. B* **106**, 8342 (2002).
- ²²Z. B. Guvenc and D. Guvenc, *Surf. Sci.* **529**, 11 (2003).
- ²³R. Martinazzo, S. Assoni, G. Marinoni, and G. F. Tantardini, *J. Chem. Phys.* **120**, 8761 (2004).
- ²⁴G. Lanzani, R. Martinazzo, G. Materzanini, I. Pino, and G. F. Tantardini, *Theor. Chem. Acc.* **117**, 805 (2007).
- ²⁵D. Lemoine, J. D. Quattrucci, and B. Jackson, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 268302 (2002).
- ²⁶J. G. Quattrucci, B. Jackson, and D. Lemoine, *J. Chem. Phys.* **118**, 2357 (2003).
- ²⁷M. Persson and B. Jackson, *Chem. Phys. Lett.* **237**, 468 (1995).
- ²⁸S. Morisset, A. Aguillon, M. Sizun, and V. Sidis, *Chem. Phys. Lett.* **378**, 615 (2003).
- ²⁹S. Morisset, A. Aguillon, M. Sizun, and V. Sidis, *J. Chem. Phys.* **121**, 6493 (2004).
- ³⁰S. Morisset, A. Aguillon, M. Sizun, and V. Sidis, *J. Phys. Chem. A* **108**, 8571 (2004).
- ³¹S. Morisset and A. Allouche, *J. Chem. Phys.* **129**, 024509 (2008).
- ³²S. Morisset, Y. Ferro, and A. Allouche, *Chem. Phys. Lett.* **477**, 225 (2009).
- ³³S. Morisset, Y. Ferro, and A. Allouche, *J. Chem. Phys.* **133**, 044508 (2010).
- ³⁴S. Cazaux, S. Morisset, M. Spaans, and A. Allouche, *Astron. Astrophys.* **535**, A27 (2011).
- ³⁵D. Bachelier, M. Sizun, A. Aguillon, D. Teillet-Billy, N. Rougseau, and V. Sidis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 2715 (2009).
- ³⁶M. Sizun, D. Bachelier, A. Aguillon, and V. Sidis, *Chem. Phys. Lett.* **498**, 32 (2010).
- ³⁷P. Kratzer and W. Brenig, *Surf. Sci.* **254**, 275 (1991).
- ³⁸M. Rutigliano and M. Cacciatore, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7475 (2011).
- ³⁹A. Forni, M. C. Desjonquères, D. Spanjaard, and G. F. Tantardini, *Surf. Sci.* **274**, 161 (1992).
- ⁴⁰A. Forni, M. C. Desjonquères, D. Spanjaard, and G. F. Tantardini, *Surf. Sci.* **269–270**, 201 (1992).
- ⁴¹M. Barnes and R. Willis, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1729 (1978).
- ⁴²H. F. Busnengo and A. E. Martinez, *J. Phys. Chem. C* **112**, 5579 (2008).
- ⁴³B. Jackson, M. Persson, and B. D. Kay, *J. Chem. Phys.* **100**, 7687 (1994).
- ⁴⁴M. Persson, J. Stroemquist, L. Bengtsson, B. Jackson, D. V. Shalashilin, and B. Hammer, *J. Chem. Phys.* **110**, 2240 (1999).
- ⁴⁵B. Jackson in *The Chemical Physics of Solid Surfaces*, edited by D. Woodruff (Elsevier, Amsterdam, 2003), Vol. 11, pp. 51–77.
- ⁴⁶J. G. Quattrucci and B. Jackson, *J. Chem. Phys.* **122**, 074705 (2005).
- ⁴⁷A. Groß and A. Dianat, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206107 (2007).
- ⁴⁸A. Groß, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 246101 (2009).
- ⁴⁹A. Lozano, A. Gross, and H. F. Busnengo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 5814 (2009).
- ⁵⁰M. Blanco-Rey, J. Juaristi, R. D. Muiño, H. Busnengo, G. Kroes, and M. Alducin, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 103203 (2014).
- ⁵¹S. Casolo, G. F. Tantardini, and R. Martinazzo, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **110**, 6674 (2013).
- ⁵²A. Fernández-Ramos, J. A. Miller, S. J. Klippenstein, and D. G. Truhlar, *Chem. Rev.* **106**, 4518 (2006).
- ⁵³P. Gamallo, L. Martin-Gondre, R. Sayós, C. Crespos, and P. Larrégaray, in *Dynamics of Gas Surface Interactions*, Springer Series in Surface Sciences Vol. 50, edited by R. Díez-Muiño and H. F. Busnengo (Springer, 2013), Chap. 2, pp. 25–50.
- ⁵⁴L. Martin-Gondre, C. Crespos, P. Larrégaray, J.-C. Rayez, B. van Ootegem, and D. Conte, *Chem. Phys. Lett.* **471**, 136 (2009).
- ⁵⁵L. Martin-Gondre, C. Crespos, P. Larrégaray, J.-C. Rayez, D. Conte, and B. van Ootegem, *Chem. Phys.* **367**, 136 (2010).
- ⁵⁶L. Martin-Gondre, C. Crespos, P. Larrégaray, J.-C. Rayez, B. van Ootegem, and D. Conte, *J. Chem. Phys.* **132**, 204501 (2010).

- ⁵⁷F. London, *Z. Elektrochem* **35**, 552 (1929).
- ⁵⁸H. Eyring and M. Polanyi, *Z. Phys. Chem.* **12**, 279 (1931).
- ⁵⁹P. J. Kuntz, E. M. Nemeth, J. C. Polanyi, S. D. Rosner, and C. E. Young, *J. Chem. Phys.* **44**, 1168 (1966).
- ⁶⁰H. F. Busnengo, A. Salin, and W. Dong, *J. Chem. Phys.* **112**, 7641 (2000).
- ⁶¹G. Kresse, *Phys. Rev. B* **62**, 8295 (2000).
- ⁶²R. A. Olsen, H. F. Busnengo, A. Salin, M. F. Somers, G. J. Kroes, and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **116**, 3841 (2002).
- ⁶³C. Díaz, R. A. Olsen, H. F. Busnengo, and G. J. Kroes, *J. Phys. Chem. C* **114**, 11192 (2010).
- ⁶⁴A. Salin, *J. Chem. Phys.* **124**, 104704 (2006).
- ⁶⁵H. F. Busnengo, W. Dong, and A. Salin, *Chem. Phys. Lett.* **320**, 328 (2000).
- ⁶⁶H. F. Busnengo, C. Crespos, W. Dong, J. C. Rayez, and A. Salin, *J. Chem. Phys.* **116**, 9005 (2002).
- ⁶⁷E. Pijper, M. F. Somers, G. J. Kroes, R. A. Olsen, E. J. Baerends, H. F. Busnengo, A. Salin, and D. Lemoine, *Chem. Phys. Lett.* **347**, 277 (2001).
- ⁶⁸G. Volpilhac and A. Salin, *Surf. Sci.* **556**, 129 (2004).
- ⁶⁹M. Luppi, D. A. McCormack, R. A. Olsen, and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **123**, 164702 (2005).
- ⁷⁰M. Luppi, R. A. Olsen, and E. J. Baerends, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 688 (2006).
- ⁷¹M. Alducin, R. Díez-Muiño, H. F. Busnengo, and A. Salin, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 056102 (2006).
- ⁷²M. Alducin, R. Díez-Muiño, H. F. Busnengo, and A. Salin, *J. Chem. Phys.* **125**, 144705 (2006).
- ⁷³G. Bocan, R. Díez, M. Alducin, and H. F. Busnengo, *J. Chem. Phys.* **128**, 154704 (2008).
- ⁷⁴M. Alducin, H. F. Busnengo, and R. Díez-Muiño, *J. Chem. Phys.* **129**, 224702 (2008).
- ⁷⁵F. Nattino, C. Díaz, B. Jackson, and G.-J. Kores, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 236104 (2012).
- ⁷⁶A. Perrier, L. Bonnet, D. A. Liotard, and J. C. Rayez, *Surf. Sci.* **581**, 189 (2005).
- ⁷⁷H. Nienhaus, *Surf. Sci. Rep.* **45**, 1 (2002).
- ⁷⁸J. Strömquist, L. Bengtsson, M. Persson, and B. Hammer, *Surf. Sci.* **397**, 382 (1998).
- ⁷⁹A. Nojima and K. Yamashita, *Surf. Sci.* **601**, 3003 (2007).
- ⁸⁰P. Nordlander, S. Holloway, and J. Norskov, *Surf. Sci.* **136**, 59 (1984).
- ⁸¹M. Balden, S. Lehwald, H. Ibach, and D. L. Mills, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 854 (1994).
- ⁸²M. Balden, S. Lehwald, and H. Ibach, *Phys. Rev. B* **53**, 7479 (1996).
- ⁸³E. Quintas-Sánchez, P. Larrégaray, C. Crespos, L. Martin-Gondre, J. Rubayo-Soneira, and J.-C. Rayez, *J. Chem. Phys.* **137**, 064709 (2012).
- ⁸⁴E. Quintas-Sánchez, C. Crespos, J.-C. Rayez, L. Martin-Gondre, and J. Rubayo-Soneira, *J. Chem. Phys.* **138**, 024706 (2013).
- ⁸⁵S. A. Adelman, *J. Chem. Phys.* **71**, 4471 (1979).
- ⁸⁶J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **73**, 1975 (1980).
- ⁸⁷M. Dohle, P. Saalfrank, and T. Uzer, *J. Chem. Phys.* **108**, 4226 (1998).
- ⁸⁸J. C. Polanyi and R. J. Wolf, *J. Chem. Phys.* **82**, 1555 (1985).
- ⁸⁹H. F. Busnengo, W. Dong, and A. Salin, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 236103 (2004).
- ⁹⁰M. Ramos, M. Minniti, C. Díaz, R. Miranda, F. Martin, A. E. Martinez, and H. F. Busnengo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 14936 (2013).
- ⁹¹K. S. Bradley and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem.* **98**, 3788 (1994).
- ⁹²L. Bonnet and J. C. Rayez, *Chem. Phys. Lett.* **277**, 183 (1997).
- ⁹³L. Bonnet and J. C. Rayez, *Chem. Phys. Lett.* **397**, 106 (2004).
- ⁹⁴B. Jackson and M. Persson, *Surf. Sci.* **269–270**, 195 (1992).
- ⁹⁵G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- ⁹⁶G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **48**, 13115 (1993).
- ⁹⁷G. Kresse and J. Furthmuller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
- ⁹⁸G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- ⁹⁹G. Kresse and J. Hafer, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 8245 (1994).
- ¹⁰⁰J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- ¹⁰¹D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- ¹⁰²J. H. McCreery and G. Wolken, *J. Chem. Phys.* **63**, 2340 (1975).
- ¹⁰³J. H. McCreery and G. Wolken, *J. Chem. Phys.* **67**, 2551 (1977).
- ¹⁰⁴J. Dai and J. Z. H. Zhang, *J. Chem. Phys.* **102**, 6280 (1995).
- ¹⁰⁵A. Forni, G. Wiesenekker, E. J. Baerends, and G. F. Tantardini, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 7195 (1995).

CHAPITRE 4

COMPARAISON DE LA DYNAMIQUE DE RECOMBINAISON ELEY-RIDEAL DE H_2 SUR LES PLANS CRISTALLOGRAPHIQUES W(100) ET W(110)

Ce chapitre rapporte une étude détaillée du mécanisme de recombinaison ER sur les deux plans cristallographiques W(100) et W(110). La compréhension de l'anisotropie cristallographique est une question récurrente du domaine gaz-surface [22, 23]. De plus, ces deux plans présentent des différences vis à vis du mécanisme d'adsorption dissociative [216]. Par ailleurs, des études de l'influence de l'anisotropie cristallographique sur la recombinaison de H_2 existent sur des surfaces métalliques [75–79, 81, 222] mais pas pour le tungstène.

Sommaire

4.1	Présentation de l'étude	68
4.2	Publication	77

4.1 Présentation de l'étude

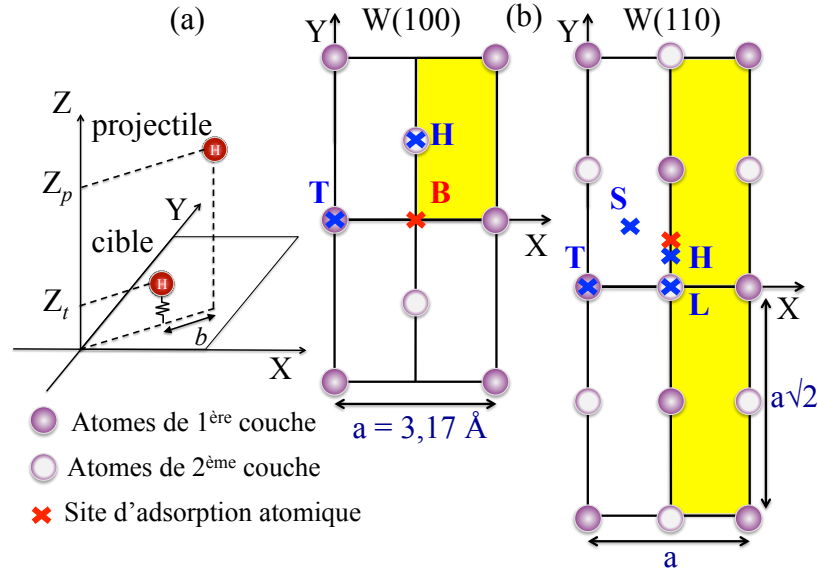


FIGURE 4.1 – (a) Coordonnées du système $H+H/W$. L'origine du repère cartésien est située au centre d'un atome de tungstène de la couche supérieure de la surface. Z_p et Z_t sont respectivement les altitudes du *projectile* et de la *cible* et b est le paramètre d'impact. (b) Cellules unité des surfaces $W(100)$ et $W(110)$ et sites de haute symétrie ($a=3,17 \text{ \AA}$ est le paramètre de maille) : T, top; B, bridge; H, hollow; L, Long bridge; S short bridge. Le site d'adsorption atomique le plus stable est représenté en rouge. Les zones en jaune représentent les régions d'échantillonnage des positions (X,Y) initiales des *projectiles* dans les simulations QC.

Nous simulons la dynamique QC à incidence normale et dans la limite de couverture tendant vers zéro en employant la méthodologie décrite au chapitre 3. Le modèle FPLEPS ayant démontré sa validité pour ce type d'études lors de la comparaison avec la CRP (chapitre 3), nous employons deux SEPs de type FPLEPS. Nous nous plaçons dans un premier temps dans le modèle BOSS, puis un modèle effectif de GLO est utilisé pour modéliser la température de surface et les échanges d'énergie avec les phonons. La surface $W(100)$ présente une transition de phase pour des températures inférieures à 200 K [223, 224]. Il en découle une reconstruction avec un réarrangement des atomes de surface en une structure en zigzag $c(2 \times 2)$ en dessous de 200 K alors qu'à haute température la surface présente une structure (1×1) . Nous considérons seulement cette surface (1×1) (Fig. 4.1) dans ce travail, les effets de température de surface sont donc étudiés pour des températures supérieures à 200 K. Contrairement au travail de Rutigliano *et al.* sur le

système H+H/W(100) [72], les SEPs de ce travail présentent un accord très satisfaisant avec les calculs DFT pour la position du site d'adsorption atomique et son énergie de liaison [216]. Pour la surface W(100) le site d'adsorption atomique est le site bridge (Fig. 4.1) à 1,2 Å au dessus de la surface et l'énergie de liaison est de 3,08 eV. Pour la surface W(110) le site d'adsorption atomique est situé très proche du site hollow pour $X=a/2$ et $Y=0,634$ Å à 1,096 Å au dessus de la surface avec une énergie de liaison de 3,07 eV. La *cible* a initialement un ZPE de valeur 67 meV (68 meV) selon Z, 55 meV (55 meV) selon X et 33 meV (55 meV) selon Y pour le système H/W(100) (H/W(110)). En utilisant la symétrie de chaque système, les positions initiales du *projectile* sont tirées aléatoirement dans les zones en jaune Fig. 4.1. Nous simulons 320 000 (640 000) trajectoires par énergie de collision dans la gamme 0,1-5,0 eV pour le système W(100) (W(110)). La section efficace ER est définie comme :

$$\sigma_r = A \int \int_D P_r(X_p, Y_p) dX_p dY_p$$

où le domaine d'intégration D est la zone d'échantillonnage représentée en jaune Fig. 4.1 et $A = 4$ ($A = 2$) pour H+H/W(100) (H+H/W(110)). $P_r(X_p, Y_p)$, fonction d'opacité 2D, est la probabilité de recombinaison ER pour un ensemble donné de coordonnées initiales X_p et Y_p .

Sur la Fig. 4.2, les sections efficaces de recombinaison ER sont représentées en fonction de l'énergie initiale perpendiculaire du projectile, E_p , dans le modèle BOSS et à plusieurs températures de surface. Les résultats obtenus sont cohérents avec les études précédentes de recombinaison de l'hydrogène sur des surfaces métalliques [60, 68, 70]. La réactivité est deux fois plus élevée pour le plan W(100) que pour plan le W(110). Cependant, l'évolution de la section efficace en fonction de l'énergie de collision est similaire pour les deux plans cristallographiques. L'influence de la température de surface sur la recombinaison ER apparaît comme négligeable ce qui met en évidence un très faible couplage avec les phonons. Ce résultat, en accord avec la référence [72], peut se comprendre en raison de la grande différence de masse entre hydrogène et tungstène.

Afin d'étudier plus en détails le mécanisme de recombinaison sur la surface W(100) nous représentons Fig. 4.3 deux coupes (Z,Y) de la SEP en

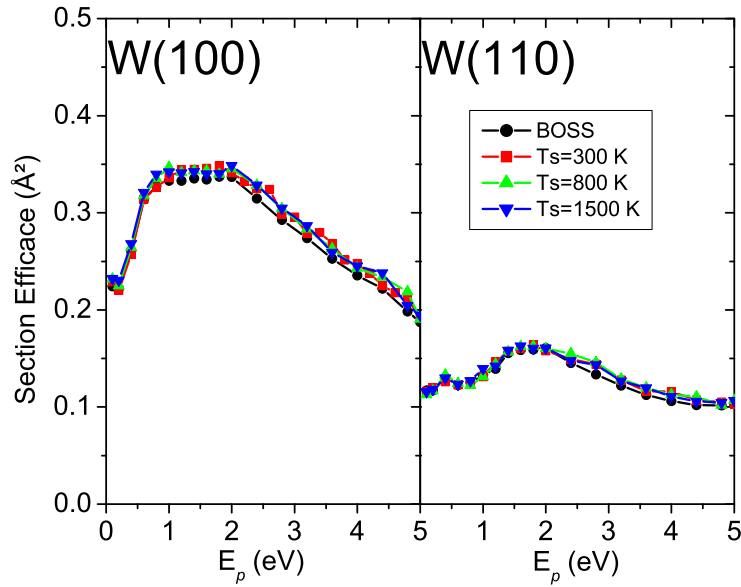


FIGURE 4.2 – Sections efficaces ER en (\AA^2) dans le modèle BOSS et pour les températures de surface 300, 800 et 1 500 K, en fonction de l'énergie perpendiculaire initiale du projectile E_p .

plaçant la *cible* dans sa position d'équilibre et en fixant la coordonnée X du *projectile* à $X_p=2,5 \text{ \AA}$ pour la coupe (a) et à $X_p=1,585 \text{ \AA}$ pour la coupe (b). Les positions de rebond des *projectiles* menant à des recombinaisons ER sont représentées sur ces coupes pour un calcul à $E_p=1,0 \text{ eV}$ et pour une température de surface $T=300 \text{ K}$. Ces mêmes positions de rebond sont représentées dans le plan (X,Y) sur la carte d'opacité à droite des coupes Fig. 4.3. La carte d'opacité montre la faible contribution à la réactivité ER des trajectoires à faible paramètre d'impact (b proche de zéro, Fig. 4.1). En effet, les rebonds sont principalement situés le long des lignes d'atomes. Par ailleurs, certains rebonds en noirs ont lieu au milieu de la cellule unité. Sur la coupe (a), apparaissent trois structures répulsives, représentant les atomes de W de la première couche, sur lesquels rebondissent les *projectiles*. Le mécanisme de recombinaison ER implique donc un rebond du *projectile* sur un atome de surface avant la recombinaison, comme déjà observé pour la recombinaison de N_2 sur W(100) [225]. Sur la coupe (b), la structure répulsive centrée en $Y=0,0 \text{ \AA}$ est la *cible*. Les deux autres structures répulsives centrées en $Y=1,585$ et $-1,585 \text{ \AA}$ correspondent aux atomes de W de la deuxième couche. Seuls les *projectiles* représentés en noir rebondissent

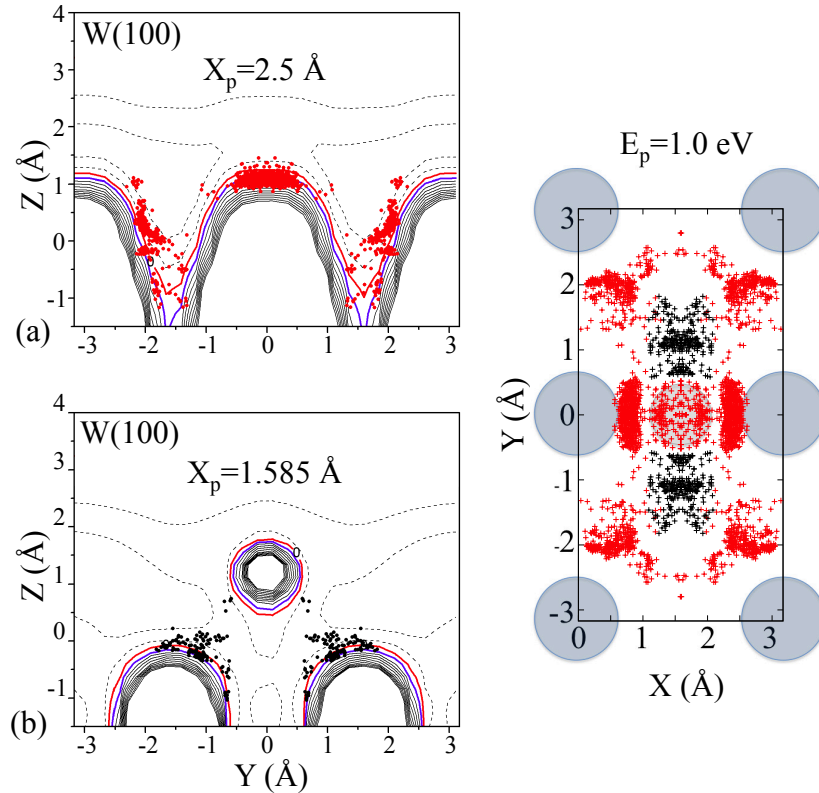


FIGURE 4.3 – Gauche : Coupes 2D de la SEP H+H/W(100) en fonction de la position (Z, Y) du *projectile* sur la surface. La *cible* est placée dans sa position d'équilibre (site bridge) et la coordonnée X du *projectile* est fixée à $X_p=2,5$ Å (a) et à $X_p=1,585$ Å (b). Les lignes en traits pleins et en pointillés représentent respectivement les isovaleurs positives et négatives (séparées par 1,0 eV). La ligne rouge en gras, qui symbolise le zéro, correspond à la configuration où la *cible* est dans sa position d'équilibre et le *projectile* est dans la phase gaz à une altitude $Z_p=7,0$ Å. La ligne bleue en gras correspond à l'isovaleur 1,0 eV. Les points rouges et noirs correspondent aux positions de rebond des *projectiles* donnant lieu à une recombinaison ER pour les calculs à $E_p=1,0$ eV et $T=300$ K. Droite : Cartes d'opacité montrant les positions (X, Y) de rebond des mêmes *projectiles*. Par soucis de clarté seulement 1/5 des trajectoires sont représentées.

au milieu de la cellule unité sont représentés sur cette coupe. La coupe (b) montre qu'ils rebondissent sur un atome de W de deuxième couche. Ce mécanisme, négligeable à faible énergie de collision, contribue pour 16,7 % à $E_p=1,0$ eV et jusqu'à 24,4 % pour $E_p=3,0$ eV.

De façon similaire, une coupe 2D de la SEP H+H/W(110) en fonction de la position (Z, Y) du *projectile* sur la surface est représentée sur la Fig. 4.4. La *cible* est placée dans sa position d'équilibre et la coordonnée X du *projectile* est fixée à $X_p=1,585$ Å. Les positions de rebond des *projectiles* des trajec-

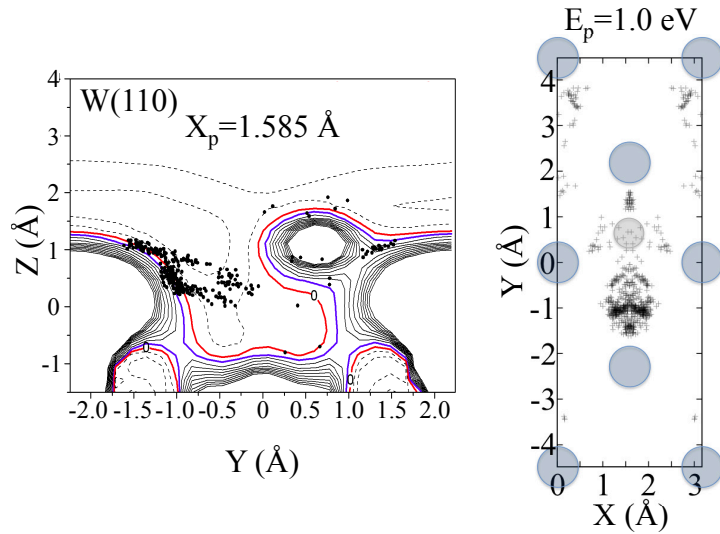


FIGURE 4.4 – Gauche : Coupe 2D de la SEP H+H/W(110) en fonction de la position (Z,Y) du *projectile* au dessus de la surface. La *cible* est placée dans sa position d'équilibre et la coordonnée X du *projectile* est fixée à $X_p=1,5 \text{ \AA}$. Les normes de représentation sont identiques à la Fig. 4.3. Les points noirs correspondent aux positions de rebond des *projectiles* donnant lieu à une recombinaison ER pour les calculs à $E_p=1,0 \text{ eV}$ et $T_s=300\text{K}$. Droite : Carte d'opacité montrant les positions (X,Y) de rebond des mêmes *projectiles*. Par soucis de clarté seulement 1/5 des trajectoires sont représentées.

toires ER sont représentées en points noirs pour $E_p=1,0 \text{ eV}$ et $T_s=300 \text{ K}$. La carte d'opacité à droite de la coupe montre ces mêmes positions de rebond dans le plan (X,Y). Comme pour le plan W(100), cette carte d'opacité met en évidence une faible réactivité ER pour les paramètres d'impact proches de zéro. Sur la coupe de la SEP, les deux structures répulsives symétriques sont les atomes de W de première couche placés au centre de la cellule unité de W(110). La structure répulsive la plus basse, centrée en $Y=0,0 \text{ \AA}$, est un atome de W de la deuxième couche et la structure circulaire centrée en $Y=0,634 \text{ \AA}$ et $Z=1,096 \text{ \AA}$ est la *cible*. Le potentiel est le plus attractif dans la région $-1,0 \text{ \AA} < Y < 0,0 \text{ \AA}$ offrant un large espace au *projectile* pour passer sous la *cible* et l'attraper lors de son retour vers la phase gaz après rebond sur l'atome de W centré en $Y=-2,24 \text{ \AA}$. A la différence du plan W(100), le *projectile* ne rebondit que très rarement sur l'atome de W de la deuxième couche bien que ce soit énergétiquement permis. Ceci est peu être dû au fait que la deuxième couche d'atomes de W est plus profonde pour le plan W(110) ($-2,16 \text{ \AA}$ pour W(110) contre $-1,42 \text{ \AA}$ pour W(100)). Cependant, il faut garder à l'esprit que les coupes 2D offrent seulement une représentation partielle d'une dynamique multidimensionnelle et complexe.

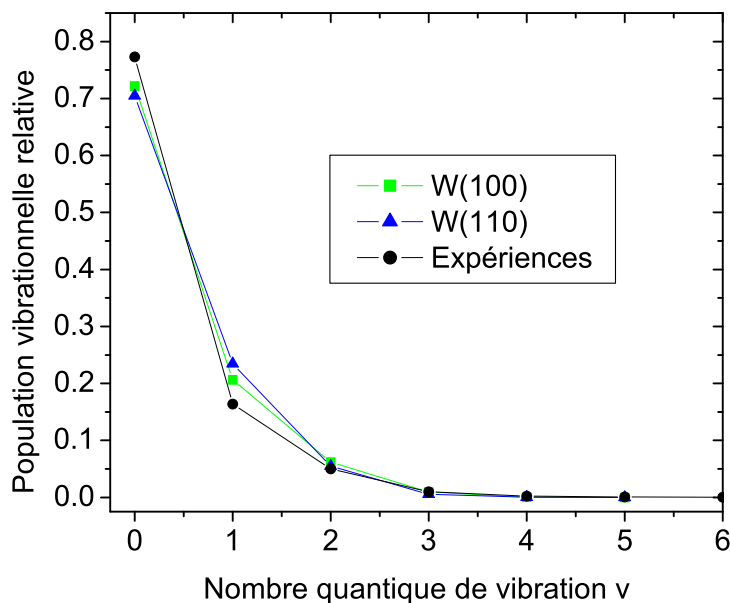


FIGURE 4.5 – Populations vibrationnelles des molécules H_2 résultant des simulations sur les plans W(100) (carrés verts) et W(110) (triangles bleus) comparées aux résultats expérimentaux (points noirs). Les résultats expérimentaux pour des excitations supérieures à $v = 6$ (populations $\leq 10^{-4}$) ne sont pas représentés. Les lignes sont des guides pour l'oeil.

Des expériences récentes [226] s'intéressent à la recombinaison de H_2 sur des parois de tungstène. Dans ces expériences, un échantillon de tungstène est exposé à des atomes d'hydrogène provenant de la dissociation de molécules sur un filament de tungstène chauffé à 2 000 K. Les atomes se recombinaient ensuite sur l'échantillon refroidi à 286 K dans des conditions de vide moyen (10^{-3} mbar). En accord avec de plus anciennes expériences [227], des molécules excitées vibrationnellement jusqu'au niveau $v = 9$ sont détectées. Elles sont attribuées à des recombinaisons ER avec des atomes adsorbés dans des sites de faible énergie de liaison de la surface de tungstène polycristalline. Les populations vibrationnelles relatives des molécules formées sont représentées sur la Fig. 4.5 pour les deux SEPs et sont comparées aux résultats expérimentaux. Afin de comparer les simulations de dynamique QC et les expériences, il est nécessaire de réaliser une moyenne thermique des populations vibrationnelles de façon similaire à la procédure détaillée, pour le calcul du coefficient de dissociation moyenné thermiquement, dans le docu-

ment support de la référence [228]. Nous calculons les distributions d'états vibrationnels, à incidence normale, pour 14 énergies dans la gamme $E_p=0,05$ - $1,0$ eV. Ces distributions sont pondérées par les sections efficaces ER correspondantes et une moyenne thermique est réalisée pour les régimes limites de *normal energy scaling* (NES) et *total energy scaling* (TES). Les résultats des deux régimes étant très semblables nous représentons seulement ceux du NES. Malgré de nombreuses incertitudes concernant la nature exacte de la surface de tungstène (surface polycristalline) ou la présence d'impuretés, les résultats des simulations sont en bon accord avec les données expérimentales pour les populations des niveaux jusqu'à $v = 5$. Il semble donc que l'excitation vibrationnelle des molécules formées soit peu dépendante de la symétrie de surface. La Fig. 4.5 met en évidence une excitation moyenne des molécules formées supérieure dans les simulations. Ceci peut être dû au fait que nous simulons exclusivement la dynamique du processus de recombinaison ER alors qu'expérimentalement la recombinaison peut aussi se produire via le processus HA.

Cette étude dynamique QC du mécanisme de recombinaison ER pour les systèmes H+H/W(100) et H+H/W(110), confirme une faible section efficace ER, du même ordre de grandeur que les précédents résultats obtenus pour la recombinaison de H₂ sur des surfaces métalliques. Les effets de température de surface apparaissent comme négligeables sur la section efficace mais aussi sur le mécanisme de répartition de l'énergie entre degrés de liberté des molécules formées (voir article). Ce dernier est, par ailleurs, très peu dépendant de la symétrie de surface (voir article) comme le montre l'accord entre simulations sur les deux plans W(100) et W(110) et données expérimentales pour les distributions vibrationnelles des molécules formées. Pour les deux plans, nous observons très peu de réactivité à faible paramètre d'impact et un mécanisme de collision avec un atome de surface avant la recombinaison ER. Cependant, malgré un comportement qualitatif similaire pour les deux plans étudiés, la réactivité ER est deux fois plus élevée pour le système H+H/W(100). Nous observons notamment pour ce plan W(100) un mécanisme de recombinaison avec rebond sur un atome de W de la deuxième couche dont la contribution à la section efficace n'est pas négligeable (jusqu'à 24,4 %). Enfin, la complexité du mécanisme de recombinaison confirme la nécessité d'aller au-delà des approximations faites dans les premières études sur des SEP 2D [55–57] et d'étudier ces processus dans

leur entière dimensionnalité.

4.2 Publication

Comparative Theoretical Study of H₂ Eley-Rideal Recombination Dynamics on W(100) and W(110)

R. Pétuya, C. Crespos, E. Quintas-Sanchez and P. Lar-
régaray

Published in Journal of Physical Chemistry C

J. Phys. Chem. C **118**, 11704-11710 (2014)

Comparative Theoretical Study of H₂ Eley–Rideal Recombination Dynamics on W(100) and W(110)

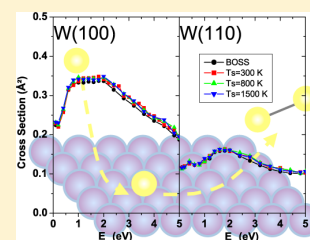
R. Pétuya,^{†,‡} C. Crespos,^{*,†,‡} E. Quintas-Sanchez,^{†,‡,§} and P. Larrégaray^{†,‡}

[†]Université de Bordeaux, ISM, CNRS UMR 5255, 33405 Talence Cedex, France

[‡]CNRS, ISM, UMRS255, F-33400 Talence, France

[§]InSTEC, Ave. Salvador Allende esq. Luaces, 10600 La Habana Cuba

ABSTRACT: Quasiclassical molecular dynamics simulations are performed to study the Eley–Rideal recombination of H₂ on two crystallographic planes of tungsten. Potential energy surfaces, based on density functional theory, are used to describe the H+H/W(100, 110) interactions. The calculations are carried out within the single adsorbate limit under normal incidence of the impinging H atoms. The influence of the crystallographic anisotropy on reaction cross sections and energy distribution of the formed molecules is analyzed in detail. Despite some discrepancies in the dynamics of recombination between W(100) and W(110) surfaces, translational, rotational, and vibrational energies of the formed molecules do not depend significantly on surface symmetry. Vibrational distribution of formed H₂ molecules are found in good agreement with experiments.



1. INTRODUCTION

The understanding of elementary processes at the gas–solid interface is of great interest in many domains, as for example in chemistry of atmospheric^{1,2} and interstellar media,^{3,4} heterogeneous catalysis,^{5–7} plasma–wall interactions.^{8,9} The last 20 years have revealed an important fundamental interest in the dynamics of molecular recombination on metal surfaces. Numerous experimental^{10–12} and theoretical^{13–30} works have analyzed the mechanisms involved in hydrogen recombination on metals. This reaction, usually non activated and largely exothermic, provides highly excited molecules^{10–12} of potential interest for the production of negative ions sources for thermonuclear fusion.^{31,32} Many of the molecular recombinations proceed via the so-called hot atom (HA) and/or Eley–Rideal (ER) mechanisms. For both mechanisms, an impinging atom from the gas phase (projectile) collides with an adsorbed one (target) to produce the molecule, the distinction between HA and ER being the diffusion time of the projectile above the surface prior to reaction with the target. In the HA process, the projectile is initially trapped onto the surface and experiences several rebounds before colliding with the target. In contrast, the ER mechanism involves a rather direct encounter between both atoms.^{19,20,23,25,33–36} In the present work, a theoretical study of the ER hydrogen recombination on the W surface is proposed within the zero coverage limit where the direct encounter mechanism is expected to play a major role. Indeed, because of the projectile diffusion step, the HA reaction cross section is expected to decrease with the lowering of preadsorbed species coverage. Although theoretically suggested in the 1940s,^{37–39} the ER process has only been experimentally demonstrated 50 years later by the ultrahigh vacuum (UHV) molecular beam experiments of Rettner and Auerbach for the case of H(D) reacting with a D(H) atom preadsorbed on Cu(111).^{10,12} The experimental study of molecular hydrogen

recombination on tungsten walls started in the late 1980s,^{40,41} using various detection techniques (REMPI, dissociative electron attachment process) to characterize the highly excited formed molecules. In these experiments, H₂, vibrationally excited up to $\nu = 5$ ⁴¹ and $\nu = 9$ ⁴⁰ quantum states, were observed. Recently, experiments⁴² were performed on a polycrystalline tungsten surface. Like in early works, highly excited H₂ has been observed and attributed to ER recombination with H atoms adsorbed in low energy binding sites. A theoretical investigation of H₂ ER recombination on W(100) using quasiclassical trajectories (QCT) simulations³⁰ has also been developed. However, the accuracy of the tight-binding potential energy surface (PES) used can be challenged, as the most stable adsorption site was erroneously found to be the 4-fold hollow site whereas it is settled, both experimentally⁴³ and theoretically,^{44,45} that the H atoms preferentially bind on the bridge position for this system.

In this paper, the analysis of ER recombination of H₂ molecules on tungsten is theoretically revisited via QCT calculations on accurate full-dimensional density functional theory (DFT) based PESs for both W(100) and W(110) crystallographic planes. In particular, the effect of surface symmetry on the reactivity is scrutinized. Indeed, understanding the crystallographic anisotropy is a key issue of surface science. It has been shown that W(100) and W(110) planes exhibit different behaviors regarding the dissociative adsorption dynamics of H₂.⁴⁵ Though several studies have investigated the effect of the crystallographic plane on H₂ recombination on metals,^{33,46–51} no such studies exist for the recombination on W. As a consequence, the objective of the present work is 2-

Received: February 17, 2014

Revised: April 16, 2014

Published: April 21, 2014

fold: (i) performing a comparative analysis of the ER recombination cross section for both surfaces, and (ii) checking if notable differences on H₂ ro-vibrational excitation are observed when going from W(100) to W(110).

The paper is structured as follows. Methodology and details of the calculations are presented in section 2. In section 3, the results of the ER dynamics are discussed for both crystallographic planes. A comparison with recent experimental measurements is proposed in section 4. Finally, we conclude in section 5.

2. METHODOLOGY

The normal incidence scattering of atomic hydrogen over H-preadsorbed W surfaces is investigated within the zero coverage limit (single adsorbate), using a QCT approach. The details of the methodology which are conveyed in previous papers^{52,53} are only briefly summarized here. Within the Born–Oppenheimer approximation, dynamics are simulated on a single electronic ground-state PES. Because of ultrafast ER reaction times (subpicosecond time scale), electron–hole pair excitations are neglected.⁵⁴ H atoms are depicted in the Cartesian reference frame displayed in Figure 1 with the origin

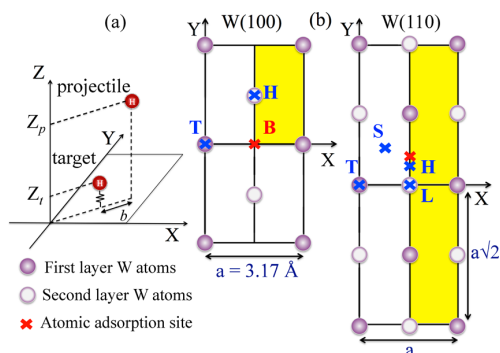


Figure 1. (a) Coordinates of the H+H/W system. The Cartesian frame origin is located on a tungsten top surface atom. Z_p and Z_t are respectively the altitude of the projectile and the target, and b is the impact parameter. (b) W(100) and W(110) surfaces with some specific surface sites (a is the lattice constant parameter of 3.17 Å): T, top; B, bridge; H, hollow; L, long bridge; S, short bridge. The most stable atomic adsorption sites are represented in red. The yellow areas are the sampling areas of the (X,Y) initial positions of the projectiles.

on a tungsten top surface atom. The Z axis is defined normal to the surface and the (X,Y) axes lie on the surface plane unit cell. For H+H/W(100) and H+H/W(110), flexible periodic London–Eyring–Polanyi–Sato (FPLEPS) potentials^{55–57} have been used to model the interaction of the H atoms with an infinite and periodic surface. For the H+H/W(110) system, the accuracy of the FPLEPS model was recently tested in comparison with a PES constructed with an adaptation of the corrugation reducing procedure (CRP)^{58–60} to study the ER abstraction dynamics.

As in previous works,^{52,53} simulations have been first performed within the Born–Oppenheimer Static Surface (BOSS) approximation. Furthermore, a general Langevin oscillator (GLO)^{61–65} was used to model the surface temperature effects and the energy exchanges with the W surface. Within this model, the motion of surface atoms is described via a three-dimensional harmonic oscillator coupled

to a thermal bath to account for energy dissipation into the bulk. The W(100) surface is known to undergo structural phase transition, below 200 K,^{66,67} leading to a $c(2 \times 2)$ zigzag atomic rearrangement, whereas at higher temperatures, the unreconstructed (1×1) structure is observed. This unreconstructed (1×1) surface (Figure 1) is considered in this work; therefore, temperature effects are only examined above 200 K.

The most stable position of the adsorbed H atom on W(100) is on the bridge site (B: $X = a/2, Y = 0$, with a lattice parameter $a = 3.17$ Å) at 1.20 Å above the surface with a binding energy of 3.08 eV (3.09 eV in ref 45 and 3.08 eV in ref 68). On W(110), the most stable site for atomic adsorption is located very close to the 3-fold hollow site on $X = a/2$ and $Y = 0.634$ Å, at 1.096 Å above the surface with binding energy of 3.07 eV (3.06 eV in ref 45).

The initial conditions of QCT simulations are identical to the ones used in a previous work. The target initially sits in the most favorable adsorption site with an energy equal to the zero-point energy (ZPE) calculated through a X, Y and Z mode decomposition. The initial vibrational phase of the target is sampled randomly. Values used for the ZPE along X, Y , and Z modes, in reasonable agreement with experiments,^{43,69–71} are displayed in Table 1. The projectile atom starts at $Z_p = 7.0$ Å, in

Table 1. Values of the ZPE along X, Y , and Z Axes (given in meV) for H/W(100) and H/W(110) Systems

system	Z	X	Y
H/W(100)	67	55	33
H/W(110)	68	55	55

the asymptotic region of the potential, with normal incidence. Influence of the initial perpendicular collision energy of the projectile, E_p , is studied within the range 0.1–5.0 eV. Taking advantage of the symmetry of each system, the (X,Y) initial coordinates of the projectiles are randomly sampled in the yellow areas indicated in Figure 1. For the H+H/W(100) system, 320 000 trajectories are performed to reach convergence of the ER cross section, whereas for the H+H/W(110) system, 640 000 trajectories are used for each collision energy. The ER cross section reads:

$$\sigma_r = A \iint_D P_r(X_p, Y_p) dX_p dY_p$$

with integration over D , the sampling yellow area in Figure 1 and $A = 4$ ($A = 2$) for H+H/W(100) (H+H/W(110)). $P_r(X_p, Y_p)$, the two-dimensional opacity function, is the density of probability of ER recombination for a given set of X_p and Y_p which denote the initial position of the projectile.

Exit channels of the simulations are defined in detail elsewhere.^{52,53} A recombination event is classified as ER whenever the formed molecule reaches the initial altitude of the projectile with positive center-of-mass momentum along Z . As the calculations are performed within the single adsorbate limit, HA recombination cannot be simulated here.

3. DYNAMICS RESULTS AND DISCUSSION

Cross sections for ER abstraction are presented in Figure 2 as a function of the initial perpendicular energy of the projectile, E_p , for different temperatures and within the BOSS approximation. As in previous works on hydrogen recombination on other metals,^{18,26,28} cross sections are small, with maxima about 0.33 Å² (0.14 Å²) for H+H/W(100) (H+H/W(110)). ER reactivity

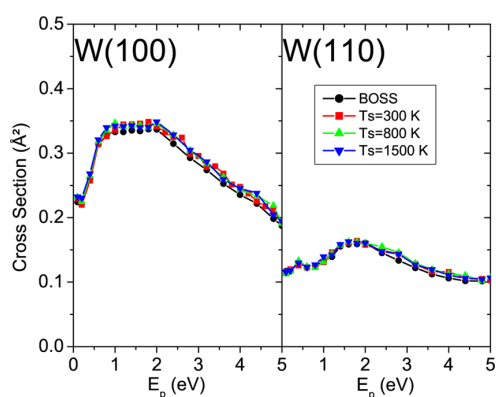


Figure 2. Cross sections in (\AA^2) for ER abstraction within the BOSS model and the moving surface model at $T_s = 300, 800,$ and 1500 K as a function of the perpendicular initial energy of the projectile, E_p (eV).

is at least twice higher on the W(100) plane than on the W(110). However, on both planes the qualitative behavior of the ER cross section is similar. The reactivity increases with the perpendicular energy of the projectile up to energies around 2.0 eV (1.8 eV) on the W(100) (W(110)) plane and then decreases up to the highest energy investigated, $E_p = 5.0$ eV.

Figure 2 highlights the almost negligible impact of the surface temperature on the ER reactivity of hydrogen molecules on both planes. As expected, because of the large mass mismatch between hydrogen and tungsten atoms, the coupling to phonons is very small in agreement with previous work.³⁰ Therefore, unlike the case of nitrogen⁵³ on W(100), ER cross sections for hydrogen are almost independent of the surface temperature.

Several opacity maps for the W(100) reticular plane are represented in Figure 3, describing (X, Y) initial positions (row a in green), and (X, Y) rebound positions (row b in red), of the projectiles for trajectories leading to ER abstraction. Initial projectile perpendicular energies of $0.1, 1.0,$ and 3.0 eV are considered for $T_s = 300$ K. Trajectories leading to ER abstraction involve projectile rebounds in similar areas of the unit cell irrespective of the collision energy. These opacity maps highlight the low ER reactivity for impact parameters b close to zero for H+H/W(100), as for most H/H-metal systems with high binding energy of the target.^{18,28,72}

Rebounds area are located along lines joining the W atoms and the target adsorption site together with two symmetric rebound areas close to the center of each W(100) square cell. To investigate further the abstraction mechanism, two 2D(Z, Y)-cuts of the W(100) PES are represented in Figure 4 where the target sits in its equilibrium position and the X coordinate of the projectile is set to $X_p = 2.5$ \AA in cut a and $X_p = 1.585$ \AA in cut b. Rebound positions of the projectiles are displayed on the two PES cuts. The calculation performed for $E_p = 1.0$ eV at $T_s = 300$ K is selected as an example. On opacity map of Figure 4, the rebound positions of the projectiles close to the center of the cell are now plotted as black dots to be distinguished from the other rebound positions plotted as red dots.

On cut a, the three repulsive structures where the projectile rebounds take place are the top-layer W atom of the cell. This analysis shows that ER mechanism proceeds via collision with the tungsten surface atoms, prior to recombination. ER recombination pathways involving collision with the surface

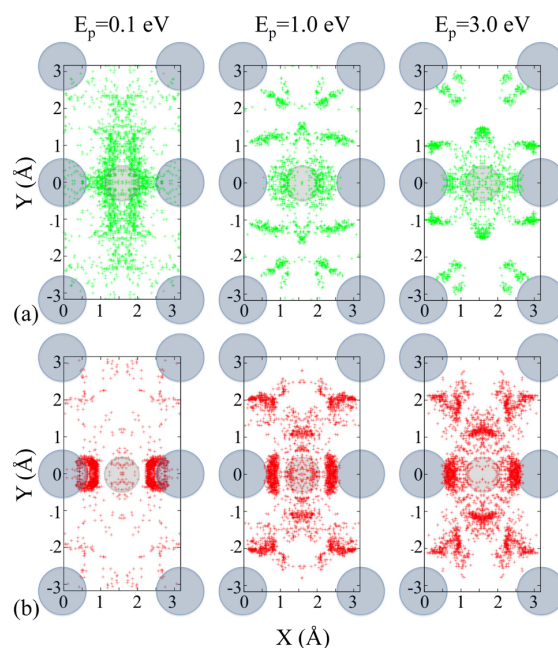


Figure 3. Opacity maps for the W(100) reticular plane: (a) In green, (X, Y) initial positions of trajectories leading to ER recombination at initial perpendicular energy of the projectile $E_p = 0.1, 1.0,$ and 3.0 eV and a surface temperature $T_s = 300$ K. (b) In red, (X, Y) rebound positions of the projectile for the same trajectories leading to ER recombination at the same collision energies. For clarity, only 1/5 of the trajectories have been represented.

atoms were already observed for nitrogen molecules recombination on W(100).⁵² On cut b, one repulsive structure is due to the target centered in $Y = 0.0$ \AA . The two other repulsive structures, centered in $Y = 1.585$ or -1.585 \AA , correspond to the second-layer W atoms. The projectiles with rebound positions in the center of the square cell thus bounce on the subsurface W atoms of the second layer. This mechanism, negligible for $E_p = 0.1$ eV, contributes up to 16.7% for $E_p = 1.0$ eV and 24.4% for $E_p = 3.0$ eV.

Similar opacity maps for W(110) plane are displayed in Figure 5. As for W(110), the ER reactivity for W(100) is small for impact parameters close to zero. Similarly, the reactive areas involved in the ER mechanism are slightly dependent on the initial perpendicular energy of the projectile. Figure 6 displays a two-dimensional cut of the H+H/W(110) PES as a function of the (Z, Y) position of the projectile over the surface with the target in its equilibrium position and the X coordinate of the projectile set to $X_p = 1.585$ \AA . The two symmetric repulsive structures are the top-layer atoms in the center of the W(110) unit cell. The lower repulsive structure centered in $Y = 0.0$ \AA is a tungsten atom of the second layer and the circular repulsive structure at $Y = 0.634$ \AA and $Z = 1.096$ \AA is the target. The rebound positions for ER trajectories, for $E_p = 1.0$ eV at $T_s = 300$ K, are represented as black dots. Because of the target equilibrium position, the most attractive part of the potential is located in a range -1.0 $\text{\AA} < Y < 0.0$ \AA , giving a large window for the projectile to go below the target and catch it in its way back to gas phase after a rebound on the W atom centered in $Y = -2.24$ \AA . However, it is interesting that, though energetically possible, the projectiles almost never enter the surface deep enough to bounce on the second layer atom as in

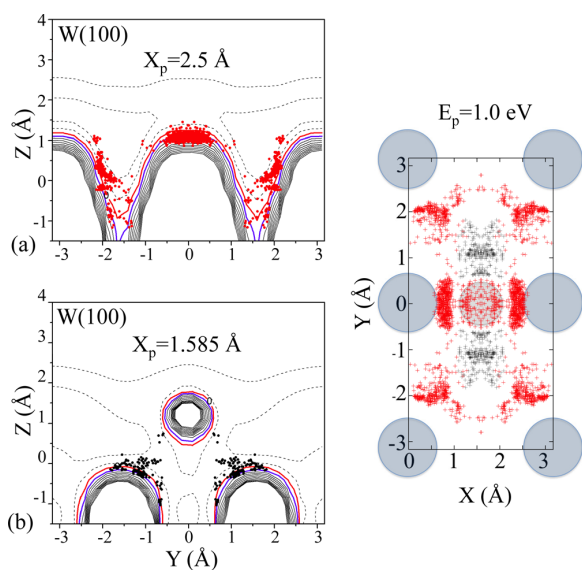


Figure 4. Two-dimensional cuts of the H+H/W(100) PES as a function of the (Z,Y) position of the projectile over the surface. The target sits in its equilibrium position (bridge) and the X coordinate of the projectile is fixed to $X_p = 2.5$ Å on the cut a and $X_p = 1.585$ Å on the cut b. Solid and dashed lines are respectively positive and negative isovalues (separated by 1.0 eV). The bold red line is the zero, corresponding to the energy of the target in its equilibrium position and the projectile in gas phase at $Z_p = 7.0$ Å, and the bold blue line is the 1.0 eV isovalue. The red (black) dots are the rebound positions of the projectiles of trajectories leading to ER recombination for calculation with $E_p = 1.0$ eV at $T_s = 300$ K.

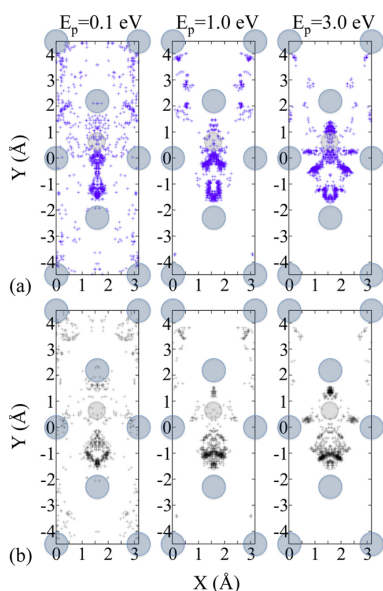


Figure 5. Opacity maps for the W(110) reticular plane: (a) In blue, (X,Y) initial positions of trajectories leading to ER recombination at initial perpendicular energy of the projectile $E_p = 0.1, 1.0,$ and 3.0 eV and a surface temperature $T_s = 300$ K. (b) In black, (X,Y) rebound positions of the projectile for the same trajectories leading to ER recombination at the same collision energies. For clarity only 1/5 of the trajectories have been represented.

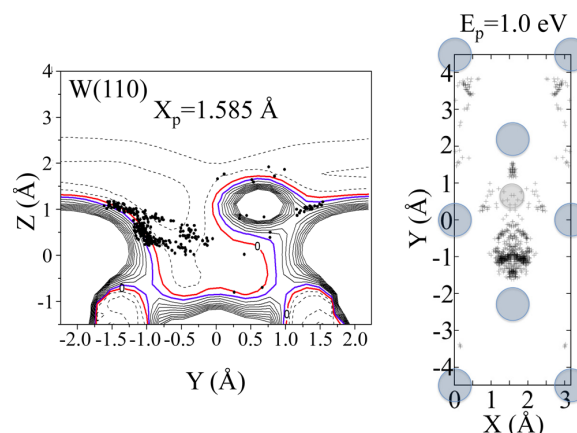


Figure 6. Two-dimensional cut of the H+H/W(110) PES as a function of the (Z,Y) position of the projectile over the surface. The target sits in its equilibrium position, and the X coordinate of the projectile is fixed to $X_p = 1.585$ Å. Solid and dashed lines are respectively positive and negative isovalues (separated by 1.0 eV). The bold red line is the zero, corresponding to the energy of target in its equilibrium position and the projectile in gas phase at $Z_p = 7.0$ Å, and the bold blue line is the 1.0 eV isovalue. The black dots are the rebound positions of the projectiles for trajectories leading to ER recombination for $E_p = 1.0$ eV at $T_s = 300$ K.

the case on the W(100) plane. This may be related to the second layer position which is located at -1.42 Å on the W(100) plane whereas it is much deeper, -2.16 Å, in the W(110) plane. Moreover, 2D cuts of the potential only give a partial picture of the full dimensional dynamics, and an effect of the target mobility on the hindering of the second layer W atom is possible.

One potential interest in ER abstraction dynamics comes from its ability to form hot products. The adsorption energy of an H atom on a W surface is 3.08 and 3.07 eV, respectively, for W(100) and W(110). The binding energy of H_2 in vacuum is 4.75 eV. Therefore, the ER process is exothermic by 1.67 eV (1.68 eV) on W(100) (W(110)). Thus, the energy available for the formed molecule in the BOSS model is 1.67 eV (1.68 eV) on W(100) (W(110)) plus the ZPE of the target (0.159 eV on W(100) and 0.154 eV on W(110)) plus the initial collision energy of the projectile, E_p . Finally, for $E_p = 0.1$ eV, on W(100) (W(110)), 1.929 eV (1.934 eV) are available for redistribution into the translational and ro-vibrational degrees of freedom of the recombined H_2 molecule. In Figure 7, the final average translational, rotational, and vibrational energy of the formed H_2 molecules are plotted as a function of the initial perpendicular energy of the projectile, E_p . Most of the available energy is transferred to the translational motion. At low collision energies, internal energy is almost equally shared between rotation and vibration, and then the energy ratio between vibration and rotation increases with E_p . For W(100), the energy transferred into vibration is twice larger than the energy transferred into rotation.

By comparing the W(100) and W(110) surfaces, one important conclusion is the low influence of the reticular plane on the products energy balance. The available energy for partition between the different degrees of freedom is almost identical for both planes. Moreover, the energy partitioning mechanism appears to be insensitive to surface temperature, which confirms the small coupling with the surface phonons

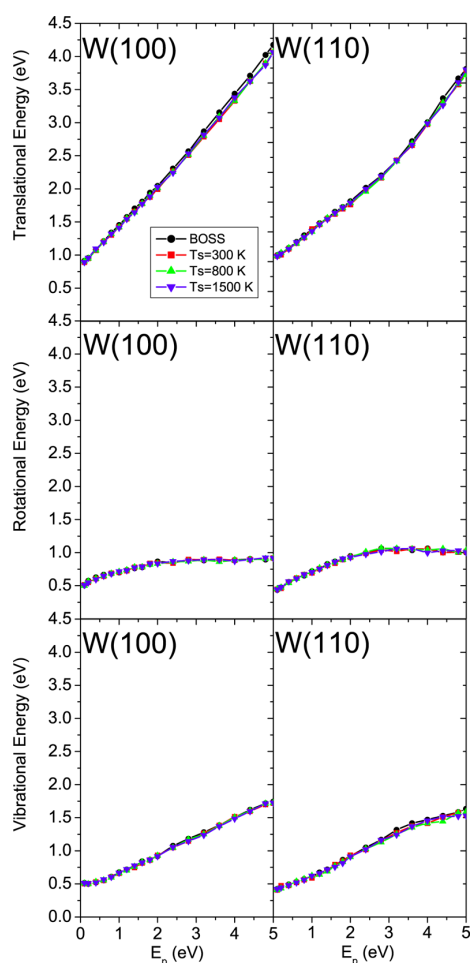


Figure 7. Final average translational (upper panel), rotational (middle panel), and vibrational (lower panel) energies as a function of the perpendicular initial energy of the projectile, E_p (eV).

already observed for the ER cross sections. These results compare well with results of previous theoretical simulations.³⁰

4. COMPARISON WITH EXPERIMENTS

As mentioned in Introduction, recently, new H_2 recombination experiments were performed by Markelj et al.⁴² In these experiments, a tungsten sample is exposed to hydrogen atoms produced by predissociation of hydrogen molecules on a resistively heated tungsten filament at a temperature of about 2000 K. Then the hydrogen atoms recombine on the sample cooled at 286 K in medium vacuum conditions (10^{-3} mbar). Vibrationally excited hydrogen molecules were found up to $\nu = 9$, and these highly excited molecules have been attributed to recombination with H atoms adsorbed in low energy binding sites of their polycrystalline tungsten surface. In Figure 8 are represented the relative vibrational populations of the recombined molecules on both PESs and compared to the experimental results. For comparison with experiments, a thermal average of the vibrational populations has been computed following a procedure similar to the one developed in the supplementary file of ref 73 to compute thermally averaged sticking coefficients. Vibrational state distributions

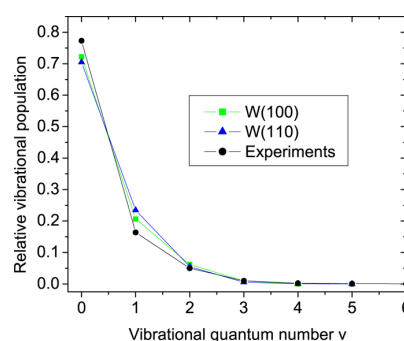


Figure 8. Relative vibrational populations of the recombined molecules. Green squares represent simulation results for the W(100) plane, and blue triangles represent results for the W(110). Experimental results are represented as black dots. Lines are drawn to guide the eye. Experimental results for excitation higher than $\nu = 6$ (populations about 10^{-4} and lower) are not represented.

have been computed, at normal incidence, for 14 energies in the $E_p = 0.05$ – 1 eV range. These distributions have been weighted by the corresponding Eley–Rideal cross sections and thermally averaged assuming a normal energy scaling (NES) or a total energy scaling (TES) regime for ER abstraction cross sections. The vibrational distributions are almost identical within the NES and TES assumptions. We only represent the former ones in the following.

Despite crucial uncertainties concerning the exact nature of the cell surface (polycrystalline surface) or the presence of impurities, our theoretical simulations are in good agreement with the experiments for vibrational populations up to $\nu = 5$. Populations of levels higher than $\nu = 3$ are almost negligible. The vibrational excitation determined in this work are also quite similar to the ones of previous theoretical works^{13–15} on other systems. The vibrational excitation of the formed molecules appears to be weakly dependent on the temperature and the crystallographic anisotropy. The only significant dependency is found for projectile energy E_p .

5. CONCLUSION

QCT simulations of hydrogen atom normal scattering over a single adsorbate H/W surface are presented for the H+H/W(100) and H+H/W(110) systems. FPLEPS model potentials have been used to reproduce the interactions specificity for both system. In the 0.1–5.0 eV collision energy range, ER abstraction cross sections are found to be small in agreement with previous works on H+H/metal recombination.^{18,26,28} The surface temperature effect on ER cross sections and energy partition between the different degrees of freedom of the recombined molecules is almost negligible for both systems. Small ER reactivity is observed at small impact parameters (when the projectile is colliding directly with the target from the gas phase), as already observed for other metals^{18,28,72} with high binding energy of the target. Furthermore, ER abstraction pathways proceed via collision of the projectile with the W surface atoms prior to recombination on both systems. However, even if ER cross sections are qualitatively similar for both planes, ER reactivity is twice higher on W(100) than on W(110). For W(100), projectiles bounce on the second layer tungsten atoms before reacting with the target; this mechanism gives a non negligible contribution to the ER reaction cross section (up to 24.4%), underscoring the

importance of taking into account the subsurface atoms in the simulations. The formed molecules are found to be vibrationally excited in good agreement with recent experiments. The energy partition between translation, vibration, and rotation is weakly influenced by surface symmetry. Molecule vibrational distributions are in good agreement with experiments conducted at room temperature regardless of the crystallographic plane of W.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Phone: +33540006310. E-mail: cedric.crespos@u-bordeaux.fr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

REFERENCES

- (1) Greenberg, J. M. Cosmic Dust and Our Origins. *Surf. Sci.* **2002**, *500*, 793–822.
- (2) Molina, M. J.; Molina, L. T.; Golden, D. M. Environmental Chemistry (Gas and Gas–Solid Interactions): The Role of Physical Chemistry. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12888–12896.
- (3) Winnewisser, G.; Herbst, E. Interstellar Molecules. *Rep. Prog. Phys.* **1993**, *56*, 1209–1273.
- (4) Mathis, J. S. Observations and Theories of Interstellar Dust. *Rep. Prog. Phys.* **1993**, *56*, 605–652.
- (5) Somorjai, G. A. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*; Wiley: New York, 1994.
- (6) Honkala, K.; Hellman, A.; Remediakis, I.; Logadottir, A.; Carlsson, A.; Dahl, S.; Christensen, C.; Norskov, J. Ammonia Synthesis from First-Principles Calculations. *Science* **2005**, *307*, 555–558.
- (7) Rayment, T.; Schlögl, R.; Thomas, J. M.; Ertl, G. Structure of the Ammonia Synthesis Catalyst. *Nature* **1985**, *315*, 311–313.
- (8) Federici, G.; et al. Key ITER Plasma Edge and Plasma–Material Interaction Issues. *J. Nucl. Mater.* **2003**, *313*, 11–22.
- (9) Kleyn, A. W.; Cardozo, N. J. L.; Samm, U. Plasma–Surface Interaction in the Context of ITER. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1761–1774.
- (10) Rettner, C. T. Dynamics of the Direct Reaction of Hydrogen Atoms Adsorbed on Cu(111) with Hydrogen Atoms Incident from the Gas Phase. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 383–386.
- (11) Rettner, C. T. Reaction of an H–Atom Beam with Cl/Au(111): Dynamics of Concurrent Eley–Rideal and Langmuir–Hinshelwood Mechanisms. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 1529–1546.
- (12) Rettner, C. T.; Auerbach, D. J. Dynamics of the Eley–Rideal Reaction of D Atoms with H Atoms Adsorbed on Cu(111): Vibrational and Rotational State Distributions of the HD Product. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 4551–4554.
- (13) Kratzer, P.; Brenig, W. Highly Excited Molecules from Eley–Rideal Reactions. *Surf. Sci.* **1991**, *254*, 275–280.
- (14) Jackson, B.; Persson, M. Vibrational Excitation in Recombinative Desorption of Hydrogen on Metal Surfaces: Eley–Rideal Mechanism. *Surf. Sci.* **1991**, *269*, 195–200.
- (15) Jackson, B.; Persson, M. A Quantum Mechanical Study of Recombinative Desorption of Atomic Hydrogen on a Metal Surface. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2378–2387.
- (16) Shin, H. K. Vibrationally Excited Molecules from the Reaction of H Atoms and Chemisorbed H Atoms on a Metal Surface. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *244*, 235–244.
- (17) Persson, M.; Jackson, B. Isotope Effects in the Eley–Rideal Dynamics of the Recombinative Desorption of Hydrogen on a Metal Surface. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *237*, 468–473.
- (18) Caratzoulas, S.; Jackson, B.; Persson, M. Eley–Rideal and Hot-Atom Reaction Dynamics of H(g) with H Adsorbed on Cu(111). *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 6420–6431.
- (19) Shalashilin, D. V.; Jackson, B.; Persson, M. Eley–Rideal and Hot-Atom Dynamics of HD Formation by H(D) Incident from the Gas Phase on D(H)-Covered Cu(111). *Faraday Discuss.* **1998**, *110*, 287–300.
- (20) Shalashilin, D. V.; Jackson, B.; Persson, M. Eley–Rideal and Hot-Atom Reactions of H(D) Atoms with D(H)-Covered Cu(111) Surfaces: Quasiclassical Studies. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 11038–11046.
- (21) Kalyanaraman, C.; Lemoine, D.; Jackson, B. Eley–Rideal and Hot-Atom Reactions Between Hydrogen Atoms on Metals: Quantum Mechanical Studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 1351–1358.
- (22) Jackson, B.; Lemoine, D. Eley–Rideal Reactions between H Atoms on Metal and Graphite Surfaces: The Variation of Reactivity with Substrate. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 474–482.
- (23) Guvenc, Z. B.; Sha, X.; Jackson, B. Eley–Rideal and Hot Atom Reactions between Hydrogen Atoms on Ni(100): Electronic Structure and Quasiclassical Studies. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 9018–9027.
- (24) Lemoine, D.; Quattrucci, J. D.; Jackson, B. Efficient Eley–Rideal Reactions of H Atoms with Single Cl Adsorbates on Au(111). *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 268302.
- (25) Jackson, B.; Sha, X.; Guvenc, Z. B. Kinetic model for Eley–Rideal and Hot Atom Reactions between H Atoms on Metal Surfaces. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2599–2608.
- (26) Guvenc, Z. B.; Sha, X.; Jackson, B. The Effects of Lattice Motion on Eley–Rideal and Hot Atom Reactions: Quasiclassical Studies of Hydrogen Recombination on Ni(100). *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8342–8348.
- (27) Quattrucci, J. G.; Jackson, B.; Lemoine, D. Eley–Rideal Reactions of H Atoms with Cl Adsorbed on Au(111): Quantum and Quasiclassical Studies. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 2357–2365.
- (28) Martinazzo, R.; Assoni, S.; Marinoni, G.; Tantardini, G. F. Hot-Atom versus Eley–Rideal Dynamics in Hydrogen Recombination on Ni(100). I. The Single-Adsorbate Case. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8761–8771.
- (29) Lanzani, G.; Martinazzo, R.; Materzanini, G.; Pino, I.; Tantardini, G. F. Chemistry at Surfaces: from Ab Initio Structures to Quantum Dynamics. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 805–825.
- (30) Rutigliano, M.; Cacciatore, M. Eley–Rideal Recombination of Hydrogen Atoms on a Tungsten Surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 7475–7484.
- (31) Bechu, S.; Bes, A.; Lemoine, D.; Pelletier, J.; Bacal, M. Investigation of H[−] production by surface interaction of the plasma generated in “Camembert III” reactor via distributed electron cyclotron resonance at 2.45 GHz. *Rev. Sci. Instrum.* **2008**, *79*, 02A505.
- (32) Bechu, S.; Lemoine, D.; Bacal, M.; Bes, A.; Pelletier, J. Production of H[−] Ions by Surface Mechanisms in Cs-free Multipolar Microwave Plasma. *AIP Conf. Proc.* **2009**, *74*, 1097–2008.
- (33) Kammler, T.; Wehner, S.; Küppers, J. The Role of Sticking and Reaction Probabilities in Hot-Atom Mediated Abstraction Reactions of D on Metal Surfaces by Gaseous H Atoms. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 4071–4077.
- (34) Kammler, T.; Kolovos-Vellianitis, D.; Küppers, J. A Hot-Atom Reaction Kinetic Model for H Abstraction from Solid Surfaces. *Surf. Sci.* **2000**, *460*, 91–100.
- (35) Kim, J. Y.; Lee, J. Kinetics, Mechanism, and Dynamics of the Gas-Phase H(D) Atom Reaction with Adsorbed D(H) Atom on Pt(111). *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2856–2865.
- (36) Harris, J.; Kasemo, B. On Precursor Mechanisms for Surface Reactions. *Surf. Sci.* **1981**, *105*, L281–L287.
- (37) Eley, D. D.; Rideal, E. K. Parahydrogen Conversion on Tungsten. *Nature* **1940**, *146*, 401–402.
- (38) Eley, D. D. The Interchange of Hydrogen in the Adsorbed Film on Tungsten. *Proc. R. Soc. London A* **1941**, *178*, 452–464.
- (39) Eley, D. D.; Rideal, E. K. The Catalysis of the Parahydrogen Conversion by Tungsten. *Proc. R. Soc. London A* **1941**, *178*, 429–451.
- (40) Hall, R. I.; Cadez, I.; Landau, M.; Pichou, F.; Shermann, C. Vibrational Excitation of Hydrogen via Recombinative Desorption of Atomic Hydrogen Gas on a Metal Surface. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *60*, 337–340.
- (41) Eenshuistra, P. J.; Bonnie, J. H. M.; ans Hopman, J. L. H. J. Observation of Exceptionally High Vibrational Excitation of Hydrogen

- Molecules Formed by Wall Recombination. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *60*, 341–344.
- (42) Markelj, S.; Cadez, I. Production of Vibrationally Excited Hydrogen Molecules by Atom Recombination on Cu W Materials. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 124707.
- (43) Barnes, M. R.; Willis, R. F. Hydrogen-Adsorption-Induced Reconstruction of Tungsten (100): Observation of Surface Vibrational Modes. *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *41*, 1729–1733.
- (44) White, J. A.; Bird, D. M.; Payne, M. C. Dissociation of H₂ on W(100). *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 1667–1674.
- (45) Busnengo, H. F.; Martinez, A. E. H₂ Chemisorption on W(100) and W(110) Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5579–5588.
- (46) Kammler, T.; Lee, J.; Küppers, J. A Kinetic Study of the Interaction of Gaseous H(D) Atoms with D(H) Adsorbed on Ni(100) Surfaces. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 7362–7371.
- (47) Wehner, S.; Küppers, J. Abstraction of D Adsorbed on Pt(111) Surfaces with Gaseous H Atoms. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 3353–3359.
- (48) Kammler, T.; Küppers, J. Interaction of H Atoms with Cu(111) Surfaces: Adsorption, Absorption and Abstraction. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8115–8123.
- (49) Kolovos-Vellianitis, D.; Kammler, T.; Küppers, J. Interaction of Gaseous H atoms with Cu(100) Surfaces: Adsorption, Absorption, and Abstraction. *Surf. Sci.* **2000**, *454*–456, 316.
- (50) Wehner, S.; Küppers, J. Abstraction of H Adsorbed on Pt(111) Surfaces with Gaseous D Atoms: Isotope and Flux Effects. *Surf. Sci.* **1998**, *411*, 46–53.
- (51) Zecho, T.; Brandner, B.; Küppers, J. Abstraction of D Adsorbed on Pt(100) Surfaces by Gaseous H Atoms: Effect of Surface Heterogeneity. *Surf. Sci. Lett.* **1998**, *418*, L26–L30.
- (52) Quintas-Sánchez, E.; Larrégaray, P.; Crespos, C.; Martin-Gondre, L.; Rubayo-Soneira, J.; Rayez, J.-C. Dynamical Reaction Pathways in Eley-Rideal Recombination of Nitrogen from W(100). *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 064709.
- (53) Quintas-Sánchez, E.; Crespos, C.; Rayez, J.-C.; Martin-Gondre, L.; Rubayo-Soneira, J. Surface Temperature Effects on the Dynamics of N₂ Eley-Rideal Recombination on W(100). *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 024706.
- (54) Nienhaus, H. Electronic Excitations by Chemical Reactions on Metal Surfaces. *Surf. Sci. Rep.* **2002**, *45*, 1–78.
- (55) Martin-Gondre, L.; Crespos, C.; Larrégaray, P.; Rayez, J.-C.; van Ootegem, B.; Conte, D. Is the LEPS Potential Accurate Enough to Investigate the Dissociation of Diatomic Molecules on Surfaces? *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *471*, 136–142.
- (56) Martin-Gondre, L.; Crespos, C.; Larrégaray, P.; Rayez, J.-C.; Conte, D.; van Ootegem, B. Detailed Description of the Flexible Periodic London–Eyring–Polanyi–Sato Potential Energy Function. *Chem. Phys.* **2010**, *367*, 136–147.
- (57) Martin-Gondre, L.; Crespos, C.; Larrégaray, P.; Rayez, J.-C.; van Ootegem, B.; Conte, D. Dynamics Simulation of N₂ Scattering onto W(100,110) Surfaces: A Stringent Test for the Recently Developed Flexible Periodic London–Eyring–Polanyi–Sato Potential Energy Surface. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 204501.
- (58) Busnengo, H. F.; Salin, A.; Dong, W. Representation of the 6D Potential Energy Surface for a Diatomic Molecule near a Solid Surface. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 7641–7651.
- (59) Olsen, R. A.; Busnengo, H. F.; Salin, A.; Somers, M. F.; Kroes, G. J.; Baerends, E. J. Constructing Accurate Potential Energy Surfaces for a Diatomic Molecule Interacting with a Solid Surface: H₂ + Pt(111) and H₂ + Cu(100). *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3841–3857.
- (60) Kresse, G. Dissociation and sticking of H₂ on the Ni(111), (100), and (110) substrate. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 8295–8305.
- (61) Adelman, S. A. Generalized Langevin Theory for Manybody Problems in Chemical Dynamics: General Formulation and the Equivalent Harmonic Chain Representation. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4471–4486.
- (62) Tully, J. C. Dynamics of Gas-Surface Interactions: 3D Generalized Langevin Model Applied to fcc and bcc Surfaces. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 1975–1985.
- (63) Dohle, M.; Saalfrank, P.; Uzer, T. The Dissociation of Diatomic Molecules on Vibrating Surfaces: A Semiclassical Generalized Langevin Approach. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4226–4236.
- (64) Polanyi, J. C.; Wolf, R. J. Dynamics of Simple Gas-Surface Interaction. II. Rotationally Inelastic Collisions at Rigid and Moving Surfaces. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 1555–1566.
- (65) Busnengo, H. F.; Dong, W.; Salin, A. Trapping, Molecular Adsorption, and Precursors for Nonactivated Chemisorption. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 236103.
- (66) Ernst, H.-J.; Hulpke, E.; Toennies, J. P. Helium-Atom-Scattering Study of the Structure and Phonon Dynamics of the W(001) Surface between 200 and 1900 K. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 16081–17007.
- (67) Titmuss, S.; Wander, A.; King, D. A. Reconstruction of Clean and Adsorbate-Covered Metal Surfaces. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1291–1306.
- (68) Alnot, P.; Cassuto, A.; King, D. A. Adsorption and Desorption Kinetics with No Precursor Trapping: Hydrogen and Deuterium on W(100). *Surf. Sci.* **1989**, *215*, 29–46.
- (69) Ho, W.; Willis, R. F.; Plummer, E. W. Observation of Nondipole Electron Impact Vibrational Excitations: H on W(100). *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *40*, 1463–1466.
- (70) Balden, M.; Lehwald, S.; Ibach, H.; Mills, D. L. Hydrogen Covered W(110) Surface: A Hydrogen Liquid with a Propensity for One-Dimensional Order. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 854–857.
- (71) Balden, M.; Lehwald, S.; Ibach, H. Substrate and Hydrogen Phonons of the Ordered $p(2 \times 1)$ and (2×2) Phase and the Anomalous (1×1) Phase of Hydrogen on W(110). *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 7479–7491.
- (72) Jackson, B.; Persson, M. Effects of Isotopic Substitution on Eley–Rideal Reactions and Adsorbate-Mediated Trapping. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6257–6279.
- (73) Ramos, M.; Minniti, M.; Díaz, C.; Miranda, R.; Martin, F.; Martinez, A. E.; Busnengo, H. F. Environment-driven reactivity of H₂ on Pd Ru surface alloys. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 14936–14940.

CHAPITRE 5

COMPÉTITION ENTRE LES MÉCANISMES HOT-ATOM ET ELEY-RIDEAL POUR LA RECOMBINAISON MOLÉCULAIRE DE H₂ SUR UNE SURFACE DE W(110)

Ce chapitre présente l'aboutissement de ce travail de thèse : tenir compte dans les simulations de dynamique de recombinaison du recouvrement de la surface par des espèces préalablement adsorbées. En adaptant une idée développée par Shalashilin et Jackson [61,62] (S&J), nous construisons une SEP multi-adsorbats afin de modéliser une surface W(110) recouverte d'atomes d'hydrogène. Nous simulons ensuite la dynamique de l'ensemble des processus de recombinaison pour étudier en particulier la compétition entre les mécanismes HA et ER pour plusieurs taux de couverture de surface.

Sommaire

5.1	Présentation de l'étude	86
5.2	Publication	95

5.1 Présentation de l'étude

La comparaison entre études expérimentales [49, 52] et théoriques [59, 60, 62, 134, 160] de recombinaison d'atomes H(D) sur une surface de Cu(111) recouverte de D(H) met en évidence la domination du mécanisme HA sur le mécanisme ER. En effet, les sections efficaces expérimentales, pour lesquelles les deux mécanismes ne sont pas différentiables, sont un ordre de grandeur plus élevé que celle des simulations de dynamique ER dans la limite de couverture tendant vers zéro. Les simulations effectuées en tenant compte de la couverture de surface [61, 62, 65, 68, 162, 229, 230] parviennent à un meilleur accord avec les expériences à faibles énergies de collision ($<0,3$ eV). Dans ce travail, nous simulons la dynamique QC de recombinaison à incidence normale d'un atome H avec une surface de W(110) recouverte d'atomes H afin d'étudier la compétition entre les processus HA et ER. Pour une couverture de surface de $\theta=0,25$ ML, nous étudions l'effet de l'énergie de collision sur les observables de la dynamique dans la gamme 0,1-5,0 eV. Nous analysons ensuite l'effet de l'augmentation de la couverture de surface de $\theta=0,25$ ML à $\theta=0,5$, 0,75 et 1 ML.

Afin de décrire l'interaction de la surface W(110) avec plus de deux atomes et ainsi modéliser une couverture de surface nous appliquons l'idée développée par S&J [61, 62] à la SEP CRP étendue à l'étude de la recombinaison ER (1.2.3 et 3). Le potentiel multi-adsorbats $V(\{\mathbf{r}_i\})$ peut alors s'écrire comme une somme de potentiels atome-surface V^{3D} et une somme de fonctions d'interpolation I^{6D} :

$$V(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{i=1}^N V^{3D}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N I^{6D}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (5.1)$$

où \mathbf{r}_i est le vecteur position de l'atome i avec, en bonne approximation, $I^{6D}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)=0$ lorsque la distance interatomique $r = \|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\| \geq 3,0 \text{ \AA}$. Nous faisons donc l'hypothèse que les interactions à trois atomes d'hydrogène sont négligeables au cours de la simulation de la dynamique. La restriction à des termes à deux corps dans l'écriture du potentiel multi-adsorbats impose certaines contraintes sur lesquelles nous revenons dans la suite.

En accord avec les données expérimentales [187, 231–233] et les calculs

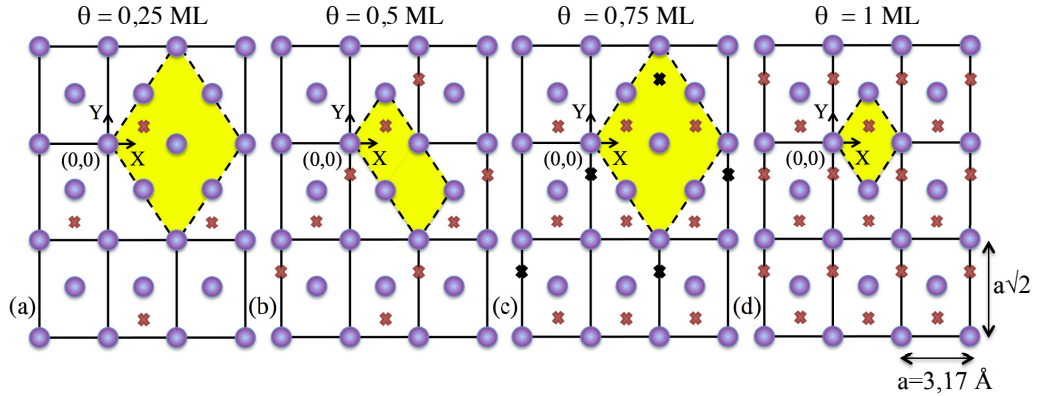


FIGURE 5.1 – Positions des atomes H adsorbés pour les taux de couverture de surface étudiés dans ce travail : (a) $\theta=0,25$ ML, (b) $\theta=0,5$ ML, (c) $\theta=0,75$ ML and (d) $\theta=1$ ML. Les croix représentent la position des atomes H et $a=3,17$ Å est le paramètre de maille. En (c), des croix rouges et noires sont utilisées pour différencier les deux sous-réseaux d'adsorbats observés expérimentalement et reproduits par la SEP pour $\theta=0,75$ ML. En jaune sont représentées les zones de tirages des positions initiales (X_p, Y_p) des *projectiles* pour chaque taux de couverture.

DFT [216, 234, 235], le site d'adsorption atomique le plus stable prédit par la SEP est situé très proche du threefold hollow ($X=1,585$ Å, $Y=0,6503$ Å, $Z=1,07$ Å dans la cellule origine), avec une énergie de chimisorption de 3,06 eV. Pour une couverture de surface $\theta=0,25$ ML, les atomes H s'adsorbent dans cette position (Fig. 5.1) et nous les plaçons de façon à maximiser les distances entre adsorbats. Lorsque le taux de couverture augmente, les interactions entre adsorbats modifient légèrement leurs positions d'équilibre. Les positions d'équilibre exactes des atomes H pour chaque taux de couverture de la SEP multi-adsorbats sont présentées Tab. 5.1. Malgré la grande mobilité des adsorbats pour de faibles taux de couverture comme $\theta=0,25$ ML, la SEP multi-adsorbats parvient à reproduire les différentes structures observées expérimentalement [187, 231, 232, 236–238] à faible température. Deux structures ordonnées sont observées : une $p(2\times 1)$ à $\theta=0,5$ ML (Fig. 5.1 b) et une (2×2) à $\theta=0,75$ ML (Fig. 5.1 c) qui sont respectivement stables jusqu'à 200 et 250 K. A une couverture $\theta=0,75$ ML, en accord avec les expériences, la SEP induit deux sous-réseaux d'adsorbats différenciés par des croix rouges et noires sur la Fig. 5.1 c qui adoptent des positions d'équilibre légèrement différentes. Pour une surface saturée d'hydrogène, $\theta=1$ ML, les adsorbats adoptent une structure (1×1) (Fig. 5.1 d) dans laquelle ils sont très mobiles mais restent cependant dans leur cellule d'origine dans un état qualifié de "phase quasi-liquide à deux dimensions"

Taux de couverture		SEP multi-adsorbats (en Å)	DFT (en Å)	ΔE (en meV)	ZPE (en meV)
$\theta = 0,25$	<i>X</i>	1,585	1,585	0,66	47
	<i>Y</i>	0,6503	0,6478		60
	<i>Z</i>	1,07	1,08		71
$\theta = 0,5$	<i>X</i>	1,585	1,573	11,8	34
	<i>Y</i>	0,6803	0,684		48
	<i>Z</i>	1,15	1,116		78
$\theta = 0,75$ croix rouges Fig. 1	<i>X</i>	1,591	1,571	34,9	35
	<i>Y</i>	0,6823	0,6725		47
	<i>Z</i>	1,145	1,124		76
$\theta = 0,75$ croix noires Fig. 1	<i>X</i>	1,585	1,5849		40
	<i>Y</i>	0,6923	0,6969		54
	<i>Z</i>	1,216	1,135		82
$\theta = 1,0$	<i>X</i>	1,585	1,585	80,6	41
	<i>Y</i>	0,6993	0,6825		50
	<i>Z</i>	1,1974	1,1207		81

TABLE 5.1 – Positions d'équilibre des adsorbats (pour un adsorbat dans la cellule origine) obtenues sur la SEP multi-adsorbats et par calculs DFT aux taux de couverture étudiés. ΔE représente la différence d'énergie totale DFT entre un calcul pour les positions d'équilibre de la SEP multi-adsorbats et un calcul pour celles obtenues en DFT. Les valeurs du ZPE utilisées dans les simulations de dynamique sont affichées dans la dernière colonne. [187]

par Balden *et al.* [187]. Pour vérifier la précision de la SEP multi-adsorbats à propos des arrangements de surface, nous effectuons des calculs d'optimisation DFT à plusieurs taux de couverture de surface avec les paramètres utilisés pour la construction de la SEP CRP [216]. Les résultats (Tab. 5.1) sont en bon accord avec la SEP multi-adsorbats et les différences d'énergie totale DFT, ΔE , entre les structures d'équilibre DFT et celles de la SEP sont très faibles. La différence principale est dans la direction normale à la surface, *Z*, pour laquelle la SEP multi-adsorbats donne des positions d'adsorption plus hautes. Par ailleurs, les deux sous-réseaux à $\theta=0,75$ ML apparaissent aussi dans les calculs DFT.

La dynamique QC de recombinaison d'un atome d'hydrogène à incidence normale sur une surface de W(110) recouverte d'hydrogène est simulée dans l'approximation BO sur la SEP multi-adsorbats de l'état électronique fondamental et les excitations électroniques sont négligées. La surface est statique

et les transferts d'énergie aux phonons, faibles dans la fenêtre de temps des simulations [61, 62, 221], ne sont pas modélisés. Pour les taux de couverture de ce travail, les échanges d'énergie ont principalement lieu au cours de collisions entre *projectile* et adsorbats. L'absence de canal de dissipation d'énergie aux électrons du solide peut mener à une surestimation du canal HA à faible taux de couverture.

Afin de simuler une surface infinie recouverte d'atomes H nous utilisons une cellule de simulation rectangulaire 6×6 composée de 36 cellules unités de taille $a \times a\sqrt{2}$ en appliquant des conditions aux limites périodiques. Les équations du mouvements sont intégrées pour 18, 36, 54 et 72 adsorbats pour des couvertures respectivement de $\theta=0,25$, 0,5, 0,75 et 1 ML. Comme dans les études précédentes, [61, 62, 65, 68, 162, 229, 230] l'augmentation de la taille de la cellule de simulation jusqu'à 12×12 (10×10) pour une couverture de $\theta=0,25$ ML ($\theta=0,5$ ML) n'affecte pas de façon conséquente les résultats. Les conditions initiales des simulations sont définies comme suit : les adsorbats sont dans leurs positions d'équilibre (Fig. 5.1 et Tab. 5.1) avec une énergie initiale de point zéro. Pour la couverture de $\theta=0,25$ ML, comme initialement les adsorbats n'interagissent pas entre eux, le ZPE est celui calculé chapitre 3 dans le cas d'un seul adsorbat. Pour les autres taux de couverture, nous utilisons la valeur expérimentale (Tab. 5.1). Un changement d'un facteur 2 de la valeur du ZPE n'affecte pas les résultats de la dynamique. A l'exception du ZPE, les effets quantiques des atomes d'hydrogène adsorbés [239] ne sont pas pris en compte dans ce travail.

Le *projectile* est initialement dans la zone asymptotique du potentiel à $7,0 \text{ \AA}$ de la surface. Ses coordonnées initiales (X_p, Y_p) sont tirées aléatoirement dans les zones en jaune Fig. 5.1 définies, pour chaque taux de couverture, par la symétrie de la surface recouverte d'hydrogène. En fonction de la taille de ces zones, nous simulons 120 000 trajectoires à $\theta=0,25$ ML et $\theta=0,75$ ML, 60 000 trajectoires à $\theta=0,5$ ML et 30 000 à $\theta=1$ ML.

Les trajectoires sont intégrées jusqu'à ce qu'un atome entre dans la surface plus profondément que $Z < -0,75 \text{ \AA}$ (*absorption*), qu'un atome (*réflexion*) ou une molécule (*recombinaison totale*) atteigne l'altitude initiale du projectile ou que le temps maximal d'intégration de 2 ps soit dépassé (*adsorption*). Le temps d'intégration est choisi suffisamment long pour per-

mettre à tous les processus de se produire. Dans le canal de *recombinaison totale*, la recombinaison directe *Eley-Rideal* se produit avec au maximum un rebond du centre de masse de la molécule après la collision entre la surface et le *projectile*. Sinon, la recombinaison du *projectile* avec un adsorbats est comptée comme *Hot-Atom primaire*. Si la recombinaison s'effectue entre deux adsorbats elle est classée comme *Hot-Atom secondaire*. La section efficace par adsorbats de chaque mécanisme est définie comme :

$$\sigma = \int \int_D \frac{P(X_p, Y_p)}{N_t} dX_p dY_p \quad (5.2)$$

en intégrant sur D , la zone de tirage en jaune Fig. 5.1. $P(X_p, Y_p)$, la fonction d'opacité à deux-dimensions est la probabilité de chaque mécanisme pour un ensemble de coordonnées initiales (X_p, Y_p) du projectile et N_t est le nombre d'adsorbats initialement dans la zone de tirage. Une procédure de *Gaussian weighting* [184–186] est appliquée afin de donner le plus de poids aux trajectoires dont l'action est la plus proche d'une valeur entière.

Nous supposons, en construisant le potentiel multi-adsorbats comme une somme de termes à deux corps, que trois atomes d'hydrogène ne sont jamais assez proches durant la dynamique pour que l'interaction à trois corps soit importante. Nous arrêtons donc les trajectoires pour lesquelles un atome H a deux autres atomes H plus proches que 1,5 Å. Dans le pire des cas, toutes ces trajectoires auraient réagi pour former H₂. Pour $\theta=0,25$ ML, les simulations décrivent correctement, en moyenne sur la gamme d'énergie $E_p=0,0-5,0$ eV, au moins 92,5 % des trajectoires réactives. A cette couverture de surface, nous représentons la section efficace totale des trajectoires arrêtées par des barres d'erreur pour chaque canal de sortie de la dynamique. A des taux de couverture plus élevés, le nombre de trajectoires arrêtées augmentant il est nécessaire de restreindre la gamme d'énergie étudiée à $E_p=0,1-2,0$ eV. Dans cette gamme d'énergie, les simulations représentent correctement au moins 84,6 % des trajectoires réactives à $\theta=0,5$ ML, 76,8 % à $\theta=0,75$ ML et 67,1 % à $\theta=1$ ML. Pour ces couvertures, nous représentons, pour les processus HA et ER, les deux courbes limites des sections efficaces en considérant 0 % ou 100 % de recombinaison parmi les trajectoires arrêtées. Il est alors possible d'analyser qualitativement la compétition entre processus HA et ER.

Les sections efficaces des différents canaux de sortie de la dynamique

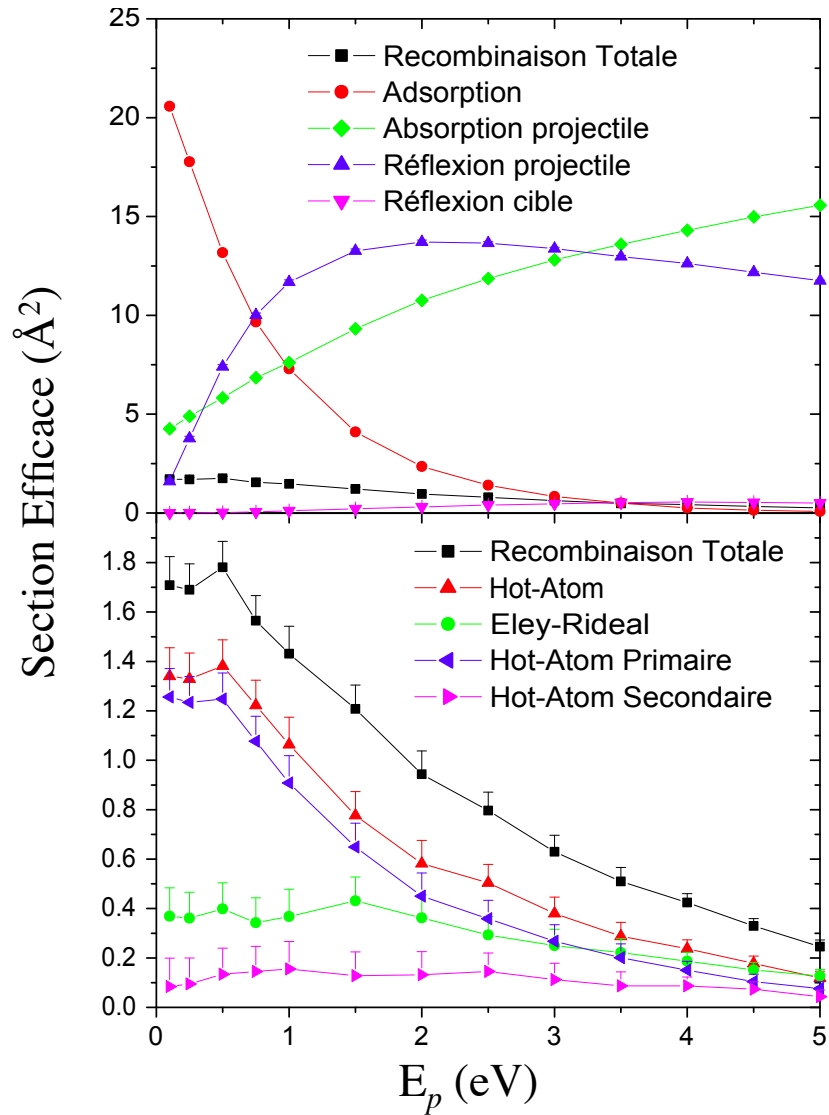


FIGURE 5.2 – Sections efficaces (\AA^2) en fonction de l'énergie initiale perpendiculaire du *projectile* E_p (eV) pour $\theta=0,25$ ML. Les principaux canaux de sortie de la dynamique sont présentés dans la partie supérieure alors que la partie inférieure détaille les différents mécanismes de recombinaison.

sont représentées Fig. 5.2 en fonction de l'énergie perpendiculaire initiale du *projectile* E_p pour un taux de couverture $\theta=0,25$ ML. A faible énergie de collision, la majorité des trajectoires s'adsorbent sur la surface. Quand l'énergie de collision augmente, ce canal diminue rapidement au profit de l'absorption et de la réflexion. La recombinaison totale est un ordre de grandeur inférieur à la somme des autres canaux de sortie et diminue de façon similaire de l'adsorption sur la gamme $E_p=0,1-5,0$ eV. A faible énergie, la section efficace du mécanisme HA primaire est quatre fois supérieure à celle

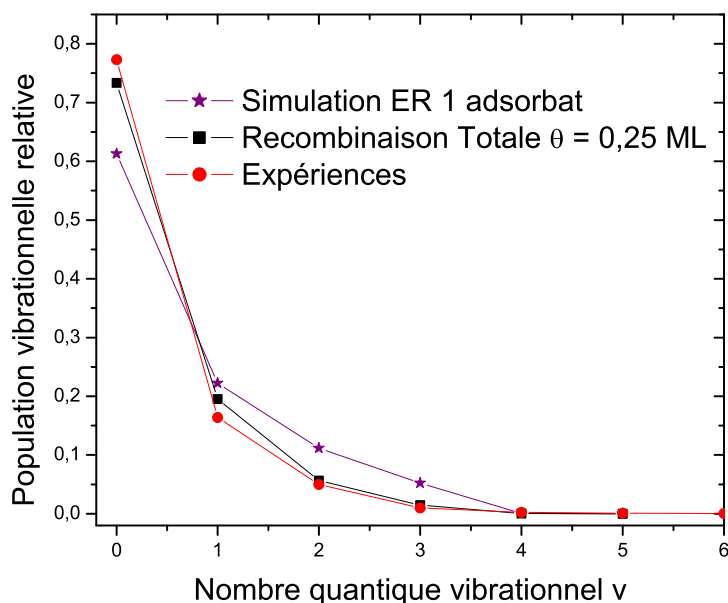


FIGURE 5.3 – Populations vibrationnelles des molécules formées. Les étoiles violettes sont les résultats des simulations à 300 K dans la limite de couverture tendant vers zéro et les carrés noirs représentent le canal de recombinaison totale pour une couverture de $\theta=0,25$ ML dans l'approximation de surface statique. Les résultats expérimentaux, en point rouges, ne sont pas représentés pour des excitations supérieures à $v = 6$ (populations $\leq 10^{-4}$).

du mécanisme ER. Cependant, lorsque l'énergie de collision augmente, la section efficace HA primaire diminue rapidement alors que la section efficace ER reste constante jusqu'à 2,0 eV. Les deux processus sont du même ordre de grandeur pour des énergies de collision supérieures à 2,5 eV. En raison d'une zone de tirage de la position initiale (X_p, Y_p) du projectile différente et de recombinaisons avec des adsorbats des cellules voisines, la section efficace ER représentée ici est supérieure mais qualitativement comparable aux résultats des chapitres 3 et 4. En accord avec les études précédentes, les nouvelles trajectoires ER mettent elles aussi en jeu une collision avec un atome de W de surface avant la recombinaison.

En appliquant la procédure de moyenne thermique présentée chapitre 4, nous comparons Fig. 5.3 les populations vibrationnelles relatives des molécules formées obtenues pour les simulations à $\theta=0,25$ ML aux données expérimentales et aux résultats des simulations dans la limite de couverture tendant vers zéro présentés dans l'article du chapitre 3. Les résultats

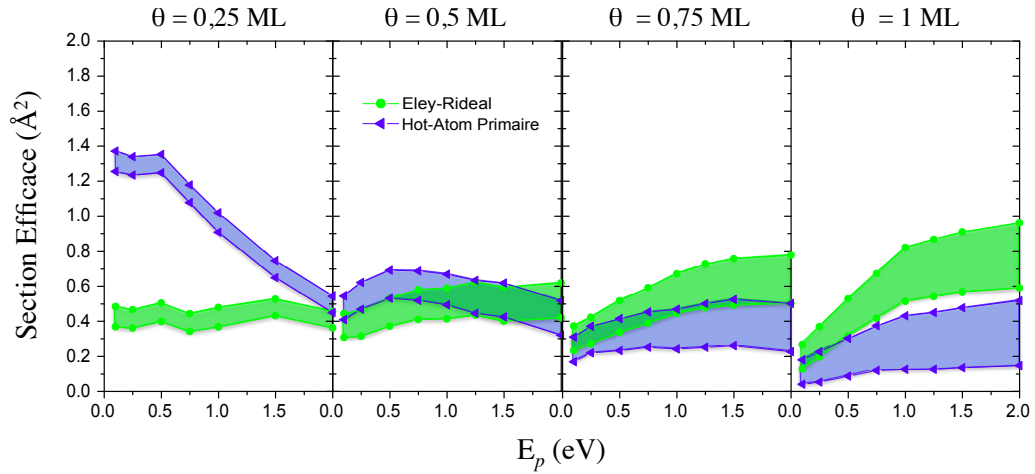


FIGURE 5.4 – Sections efficaces (\AA^2) en fonction de l'énergie initiale perpendiculaire du *projectile* E_p (eV) pour plusieurs taux de couverture de surface.

obtenus pour la recombinaison totale en tenant compte de la couverture de surface sont en meilleur accord avec les expériences, montrant qu'il est nécessaire de simuler l'ensemble des processus de recombinaison.

La Fig. 5.4 présente les sections efficaces HA primaire et ER en fonction de l'énergie perpendiculaire initiale du projectile E_p pour plusieurs taux de couverture de surface $\theta=0.25, 0.5, 0.75$ et 1 ML dans la gamme d'énergie $E_p=0,1-2,0$ eV. A faible couverture, $\theta=0,25$ ML Fig. 5.2, la section efficace HA primaire diminue avec l'augmentation de l'énergie de collision alors que pour des couvertures supérieures elle est beaucoup plus faible à basse énergie de collision puis augmente jusqu'à $E_p=0,5$ eV ($E_p=1,5$ eV et $2,0$ eV) pour $\theta=0,5$ ML ($\theta=0,75$ et 1 ML). Cette chute à basse énergie de collision provient d'une augmentation de l'adsorption qui reste même supérieure à l'absorption et la réflexion du projectile lorsque l'énergie de collision augmente. A $\theta=0,5$ ML, la section efficace ER est similaire à celle pour $\theta=0,25$ ML mais celle du processus HA primaire est du même ordre de grandeur. En augmentant le taux de couverture de surface à $\theta=0,75$ et 1 ML, le processus ER augmente clairement au point de dominer la formation de H_2 et ne peut plus être considéré négligeable, comme dans les études à faible couverture et faible énergie de collision. [61, 62]

Les autres observables présentées dans l'article de ce chapitre comme les distributions des temps de réaction et les énergies finales moyennes des

produits tendent à montrer qu'à haute couverture de surface les mécanismes HA et ER partagent plusieurs caractéristiques communes. Par exemple, leur échelle de temps devient similaire et pour les deux processus, collisions et transferts d'énergie aux adsorbats interviennent au cours de la recombinaison. Il devient difficile, pour des taux de couverture de surface élevés, de différencier les mécanismes HA primaire et ER par les observables de la dynamique. Il semble donc préférable de discuter d'un mécanisme de recombinaison général plutôt que de continuer de les séparer arbitrairement.

5.2 Publication

Hot-Atom versus Eley-Rideal Abstraction Dynamics of H-covered W(110) Surface by Atomic H.

R. Pétuya, P. Larrégaray, C. Crespos, H.F. Busnengo
and A. E. Martínez

To be submitted

Hot-Atom versus Eley-Rideal Abstraction Dynamics of H-covered W(110) Surface by Atomic H.

R. Pétuya,^{1,2, a)} P. Larrégaray,^{1,2} C. Crespos,^{1,2} H.F. Busnengo,³ and A. E. Martínez³

¹⁾ *Université de Bordeaux, ISM, CNRS UMR 5255, 33405 Talence Cedex, France*

²⁾ *CNRS, ISM, UMR5255, F-33400 Talence, France.*

³⁾ *Instituto de Física Rosario (IFIR) CONICET-UNR. Av. Pellegrini 250 (2000) Rosario, Argentina*

(Dated: September 22, 2014)

Normal incidence scattering of hydrogen atoms off an H-covered tungsten W(110) surface is simulated via quasiclassical trajectories. A Density Functional Theory (DFT) based multi-adsorbate potential is first developed to account for coverage in the abstraction process. Such potential reasonably describes the observed low temperature specific surface arrangements. The competition between Hot-Atom (HA) and Eley-Rideal (ER) abstractions is studied as a function of collision energy and coverage. Cross sections, final energies of the recombination products and reaction times are analyzed. At low coverage ($\theta=0.25$ ML) and low collision energy (< 2 eV), HA dominates the abstraction, whereas both recombination processes are comparable when collision energy increases. At high surface coverage, ER dominates the abstraction and the dynamical observables highlight the similarity between both processes suggesting that their distinction should be disregarded.

I. INTRODUCTION

Over the last 20 years, many studies have addressed the Eley-Rideal (ER) and Hot-Atom (HA) reactions of hydrogen molecules on metal surfaces experimentally^{1–14} and theoretically.^{15–33} At low surface temperature the Langmuir-Hinshelwood³⁴ process is limited by diffusion of the adsorbate species, so that molecular recombination proceed via ER mechanism and the so-called HA mechanism.³⁵ In the ER abstraction, an atom impinging from the gas phase (projectile) recombines directly with an adsorbate (target) in a single collision with the surface. In the HA reaction, the projectile diffuses on the surface before the recombination. During this diffusion step, the projectile experiences several encounters with the surface and can exchange energy with the surface or adsorbates at finite coverage before recombination. However, as far as hydrogen is concerned, dissipation to the phonons is almost inefficient^{21,22,36} and the incident atom mainly loses energy through collisions with adsorbates. Electron-hole³⁷ excitations might also play a non-negligible role. Comparison between experimental^{1,3} and theoretical studies for recombination of H(D) atoms with D(H)-covered Cu(111) surface^{19,20,22,38,39} have suggested that HA mechanism dominates the reaction. Indeed, experimental total abstraction cross section was found one order of magnitude higher than ER theoretical cross sections within the single adsorbate approximation. Pioneering theoretical dynamics studies taking into account the surface coverage^{21,22,25,28,40–42} led to better agreement with experiments at low collision energies (< 0.3 eV).

The recombination of hydrogen on tungsten is a system of interest, as this metal is the main candidate for the divertors of the ITER fusion reactor^{43–47}. However, theoretical works^{15–18,32,48,49} on this process were performed in the single adsorbate approximation and thus limited to the description of the ER process. Besides, H-covered W(110) surfaces have generated interest^{50–59} because of the substrate phonon anomalies observed near saturation coverage. For lower coverages ($\theta = 0.5$ and 0.75 ML), specific surface arrangements of adsorbates are observed at low temperature (< 250 K).

In this paper, the competition between HA and ER processes for the H+H/W(110) system is investigated via quasi-classical trajectory (QCT) simulations under normal incidence. We first present the multi-adsorbate PES following the idea developed by Shalashilin and Jackson (S&J).^{21,22} The multi-adsorbate PES, based on Density Functional Theory (DFT) calculations and interpolated using the corrugation reducing procedure (CRP)⁶⁰, is able to reproduce the observed surface arrangements. Dynamics simulations are first performed for $\theta = 0.25$ ML surface coverage focusing on the effect of collision energy in the range 0.1 – 5.0 eV and the distinction between each mechanism from dynamical observables such as final energies, reaction times or exit angles. Influence of the surface coverage on HA vs ER competition is thus investigated for $\theta = 0.5$, 0.75 and 1 ML. Comparison with available experimental data is also presented.

The paper is structured as follow. Characteristics of the multi-adsorbate PES and methodological details of the QCT simulations are presented in section 2. In section 3 results from the dynamics are described and discussed. Section 4 concludes.

^{a)}Electronic mail: r.petuya@ism.u-bordeaux1.fr

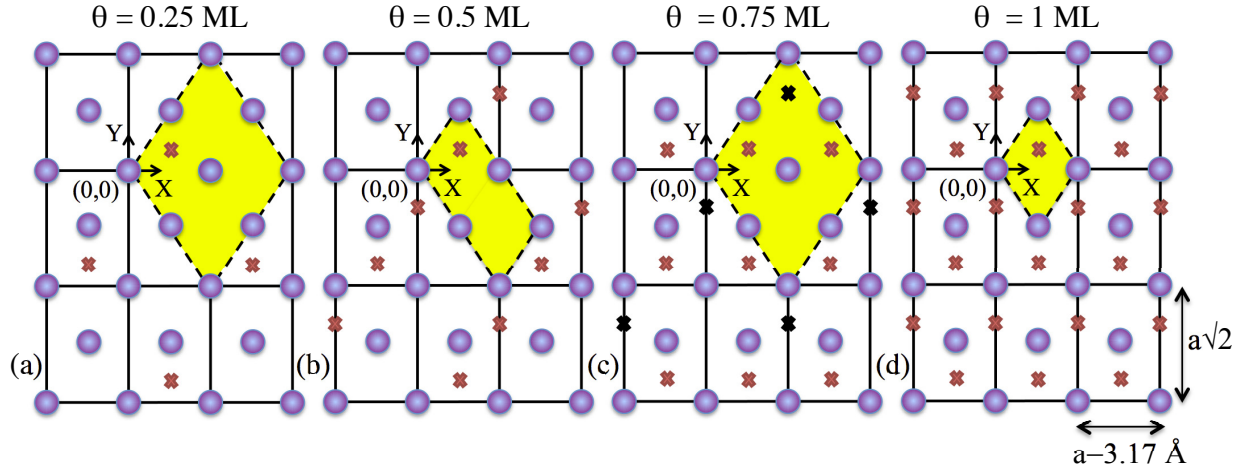


Figure 1. Position of the adsorbed H atoms at: (a) $\theta = 0.25$ ML, (b) $\theta = 0.5$ ML, (c) $\theta = 0.75$ ML and (d) $\theta = 1$ ML. The crosses represent the H atoms positions and $a=3.17$ Å is the lattice constant parameter. On (c), red and black crosses are used to differentiate the two sub-lattices for $\theta = 0.75$ ML. Sampling areas of initial (X_p, Y_p) positions of the projectiles for each coverage are represented in yellow.

II. THEORY

A. Multi-adsorbate PES

In a recent work,⁴⁸ we have extended the CRP PES constructed by Busnengo *et al.*⁶¹ for the investigation of H_2 chemisorption on W(110) to the study of ER abstraction dynamics. In this interpolation scheme, the full 6 dimension (6D) PES, V^{6D} , is decomposed as sum of the atom-surface potentials, V^{3D} , and a remaining 6D interpolation function, I^{6D} :

$$V^{6D}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V^{3D}(\mathbf{r}_1) + V^{3D}(\mathbf{r}_2) + I^{6D}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (1)$$

where \mathbf{r}_1 and \mathbf{r}_2 are the position vectors of both atoms. Within a good approximation $I^{6D}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)=0$ when the interatomic distance $r = \|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\| \geq 3.0$ Å. To describe the interaction of the tungsten surface with more than two atoms and simulate a surface coverage, we adapt to the CRP PES the idea first developed by S&J^{21,22} which consists in expanding the multi-adsorbate potential $V(\{\mathbf{r}_i\})$ as two-body terms sum for the N H atoms:

$$V(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{i=1}^N V^{3D}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N I^{6D}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (2)$$

where \mathbf{r}_i is the position vector of atom i . Thus the assumption is made that three H-atom interactions are negligible during the dynamics. Such a limitation is discussed in the next subsection.

In agreement with experiments^{50,54–56} and DFT calculations,^{59,61,62} the most stable atomic adsorption site predicted by the interpolated PES is located very close to the threefold hollow site ($X=1.585$ Å,

$Y=0.6503$ Å and $Z=1.07$ Å in the primitive cell), with a chemisorption energy of 3.06 eV. For $\theta = 0.25$ ML, the targets are adsorbed in such a position (Figure 1 a) and distributed on the surface to maximize the distance between adsorbates. However, with increasing coverage, interactions between adsorbates slightly modify the equilibrium positions. Exact equilibrium positions on the PES, for each coverage, are displayed in Table 1. Despite the high mobility of the H atoms for low coverages such as $\theta = 0.25$ ML, the multi-adsorbate PES is able to reproduce the observed surface arrangements at low temperature^{50–55}. Two ordered $p(2 \times 1)$ and (2×2) are respectively characterized for $\theta=0.5$ ML (Figure 1 b) and $\theta=0.75$ ML (Figure 1 c) which disorder respectively around 200 and 250 K.^{51–53} At $\theta = 0.75$ ML, in agreement with experiment, the PES shows two sub-lattices of adsorbates differentiated by red and black crosses in Figure 1 c. The adsorbates on the black crosses are surrounded by 4 nearest neighbors whereas the adsorbates on the red crosses have two nearest and two next-nearest neighbors. Accordingly, they adopt slightly different equilibrium positions (Table 1). Close to saturation, coverage $\theta=1$ ML, the H atoms follow a (1×1) structure (Figure 1 d) and exhibit a great mobility around their adsorption site but still stay in their original unit cell conserving the (1×1) structure qualified as a "two-dimensional quasi-liquid-like phase" by Balden *et al.*⁵⁵ To check the accuracy of the multi-adsorbate PES, regarding these surface arrangements, we performed DFT optimisation calculations using the parameters previously adopted for the construction of the CRP PES.⁶¹ The primitive cell used in the DFT calculation is displayed in yellow in Figure 1. At each surface coverage, the agreement between the multi-adsorbate PES and DFT equilibrium positions is reasonable and discrepancies in total DFT energy (ΔE) between both structures are small (Table 1). The major

Coverage		multi-adsorbate PES (in Å)	DFT (in Å)	ΔE (in meV)	ZPE (in meV)
$\theta = 0.25$	<i>X</i>	1.585	1.585	0.66	47
	<i>Y</i>	0.6503	0.6478		60
	<i>Z</i>	1.07	1.08		71
$\theta = 0.5$	<i>X</i>	1.585	1.573	11.8	34
	<i>Y</i>	0.6803	0.684		48
	<i>Z</i>	1.15	1.116		78
$\theta = 0.75$	<i>X</i>	1.591	1.571	34.9	35
	red crosses Fig. 1	0.6823	0.6725		47
$\theta = 0.75$	<i>X</i>	1.585	1.5849		40
	black crosses Fig. 1	0.6923	0.6969		54
$\theta = 1.0$	<i>X</i>	1.585	1.585	80.6	41
	<i>Y</i>	0.6993	0.6825		50
	<i>Z</i>	1.1974	1.1207		81

Table I. Equilibrium positions of the adsorbates (for an adsorbate in the origin cell) for the multi-adsorbate PES and DFT calculations at the coverages studied. ΔE represents the total DFT energy difference between the multi-adsorbate PES and DFT equilibrium positions. Values of the ZPE used in the dynamics simulations are displayed in the last column.⁵⁵

differences in the equilibrium positions appear in the normal coordinate (*Z*) for which the multi-adsorbate PES leads to higher relaxation. Nevertheless, the two sublattices of adsorbates at $\theta=0.75$ ML coverage are also revealed by the DFT calculations.

B. Dynamics

The normal incidence scattering of an H projectile over an H-covered W(110) surface is simulated via QCT for $\theta = 0.25, 0.5, 0.75$ and 1 ML coverages. Within the Born-Oppenheimer approximation, the dynamics simulations are performed on the ground state PES. Electronic non-adiabatic effects such as electron-hole pair excitations are neglected. The surface is considered static and coupling with phonons is not included. Due to the large mass mismatch, energy dissipation to phonons is expected to be slow in comparison with the simulations timescale. However, collisions with H targets is expected to be the dominant energy-transfer mechanism at the coverages of this work.^{21,22,36} In a recent work,³⁷ excitation of electron-hole pairs appears to be a significant channel for energy dissipation of hydrogen atoms diffusing on Pd(100). Thus, the absence of energy dissipation to the surface through coupling to electron-hole pair excitations can lead to an overestimation of the HA process at low coverage.

To model an infinite covered surface we use a 6×6 rectangular ($a \times a\sqrt{2}$) array with periodic boundary conditions. We integrate the classical equations of motion with a Beeman algorithm^{63,64} for 18, 36, 54 and 72 targets for respectively $\theta = 0.25, 0.5, 0.75$ and 1 ML. We have increased the simulation cell size up to a 12×12 (10×10) array with 72 (100) targets at

$\theta = 0.25$ ML ($\theta=0.5$ ML). In agreement with previous works,^{21,22,25,28,40-42} changes on the results were not significant. Initial conditions of the QCT simulations are the following: the targets sit in their equilibrium positions (Table 1 and Figure 1) and are given an initial ZPE. For $\theta = 0.25$ ML, the targets initially do not interact between themselves ($I^{6D} = 0$), therefore the ZPE (Table 1) have been calculated in the single adsorbate case through a *X*, *Y*, and *Z* mode decomposition^{48,49} because no experimental data were available. For higher coverages we use the experimental ZPE values (Table 1).⁵⁵ We checked that a change by a factor two in the value of the ZPE does not affect the results of the dynamics. Apart from ZPE, quantum effects of H adsorbates⁶⁵ are not accounted for. Projectile starts in the asymptotic region of the potential at 7.0 Å from the surface. Its (X_p, Y_p) initial coordinates are randomly sampled in the primitive cell of the H-covered surface displayed for each coverage in yellow in Figure 1. For each collision energy, we compute 120 000 trajectories for $\theta = 0.25$ ML and $\theta = 0.75$ ML, 60 000 trajectories for $\theta = 0.5$ ML and 30 000 trajectories for $\theta = 1$ ML.

Integration of trajectories is performed until one atom enters the surface below $Z < -0.75$ Å (*absorption*), one atom (*reflection*) or one molecule (*total abstraction*) reaches the initial altitude of the projectile, or the total integration time of 2 ps is completed (*adsorption*). As shown in the following section, the total integration time is sufficient to allow all processes to happen. Among the *total abstraction* channel, *Eley-Rideal* abstraction occurs when projectile and target recombine with only one rebound of the center of mass of the molecule after the collision between projectile and surface. Otherwise the abstraction is counted as *primary Hot-Atom*. Whether the abstraction takes place involving two targets, it is

classified as *secondary Hot-Atom*. The cross section per adsorbate for each mechanism is defined by:

$$\sigma = \int \int_D \frac{P(X_p, Y_p)}{N_t} dX_p dY_p \quad (3)$$

with integration over D , the sampling area in yellow in Figure 1. $P(X_p, Y_p)$, the two-dimensional opacity function, is the density of probability of each mechanism for a given set of initial coordinates (X_p, Y_p) of the projectile and N_t is the number of targets initially adsorbed in the sampling area. A Gaussian weighting binning procedure is applied to give the higher weights to trajectories with final semi-classical actions closer to integrate values.^{66–68}

As mentioned earlier, the PES is limited to a two-adsorbate terms expansion and can lead to unphysical results when three H atoms are too close. Therefore, trajectories are stopped when one H atom has two others H atoms closer than 1.5 Å (twice the equilibrium distance in vacuum). The actual fate of these trajectories is thus unknown. At $\theta=0.25$ ML coverage, the simulations describe correctly over the $E_p=0.1-5.0$ eV energy range, at least 92.5 % of the total reactive trajectories. At this coverage, we represent the total cross section of stopped trajectories as error bars for each exit channel. With increasing the coverage, the proportion of stopped trajectories increases and we have to limit the energy range studied to $E_p=0.1-2.0$ eV. In this energy range the simulations model correctly at least 84.6 % of the total reactive trajectories at $\theta=0.5$ ML, 76.8 % at $\theta=0.75$ ML and 67.1 % at $\theta=1$ ML. We thus predict a range of possible cross sections by assuming that either 0 % or 100 % of the stopped trajectories lead to ER and primary HA channels. This makes possible qualitative analysis of the ER vs HA competition.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Coverage $\theta = 0.25$ ML

The cross sections for the different exit channels of the dynamics are displayed in Figure 2 as a function of the perpendicular initial energy of the projectile, E_p , at $\theta=0.25$ ML coverage. At very low collision energy, most of the projectiles stayed adsorbed in the surface whereas when E_p increases this channel highly decreases and absorption and reflexion channels increase. The total abstraction, which appears to be one order of magnitude lower than the sum of the other channels, decreases similarly to the adsorption channel over the 0.1-5.0 eV energy range. At low energy, the primary HA process is found much higher (almost 4 times) than ER as observed in previous studies.^{21,22,25} However, when E_p increases the HA abstraction decreases rapidly whereas ER abstraction remains almost constant until $E_p=2.0$ eV. This two processes are thus competitive for energies

higher than 2.5 eV. Because of a different sampling area of the initial (X_p, Y_p) position of the projectiles and recombinations with targets initially adsorbed outside the sampling area, ER cross section is higher but qualitatively comparable with single adsorbates studies^{48,49}. Consistently with previous works^{48,49,69,70} such ER trajectories bounce on a W surface atom prior to recombination. The secondary HA contribution to the abstraction cross section remains low and constant (~ 0.1 Å²).

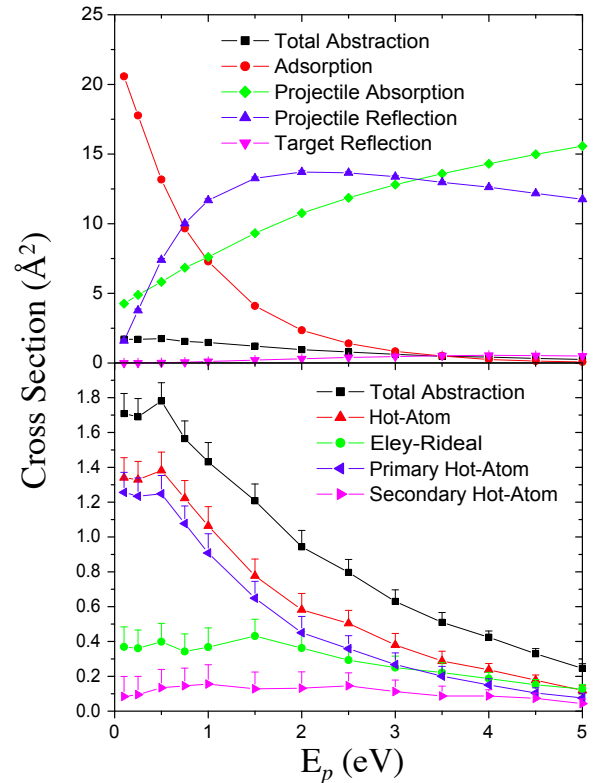


Figure 2. Cross sections (Å²) as a function of the perpendicular initial energy of the projectile E_p (eV). Upper panel presents the main exit channels whereas lower panel details the abstraction mechanisms.

In Figure 3, the final mean translational, rotational and vibrational energy of the recombined molecules are represented as a function of E_p . As already observed^{48,49}, most of the available energy is transferred to translational motion. Both ER and HA processes produce rotationally and vibrationally excited molecules. Nevertheless, molecules formed via ER abstraction appear to be more excited than the ones recombined via primary HA mechanism. The HA, diffusing close to the surface (Figure 3), might scatter from other adsorbates thus transferring energy before recombination. Secondary HA mechanism requires an energy transfer from the projectile sufficiently important to kick a target out of its adsorption site before the latter recombines with another target. Thus, as

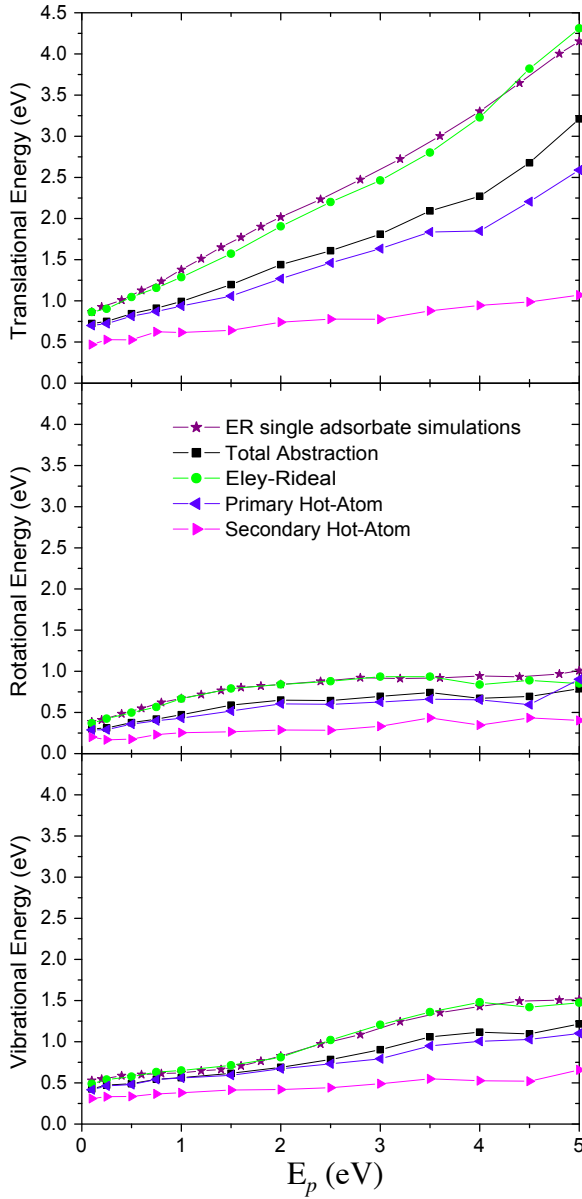


Figure 3. Final mean translational (upper panel), rotational (middle) and vibrational (lower panel) energies plotted as a function of the perpendicular initial energy of the projectile, E_p (eV). In purple stars are represented the results obtained for the ER abstraction studies in the single adsorbate approximation.⁴⁸

observed in Figure 3, final energies of this channel are much lower than others. For $\theta = 0.25$ ML, ER abstraction total final energy and partition between the different degrees of freedom are identical to results obtained in single adsorbate studies⁴⁸.

To deepen our understanding of the recombination processes, we plot in Figure 4 the final time distributions of the different reactive channels for $E_p = 1.0$ eV. For this

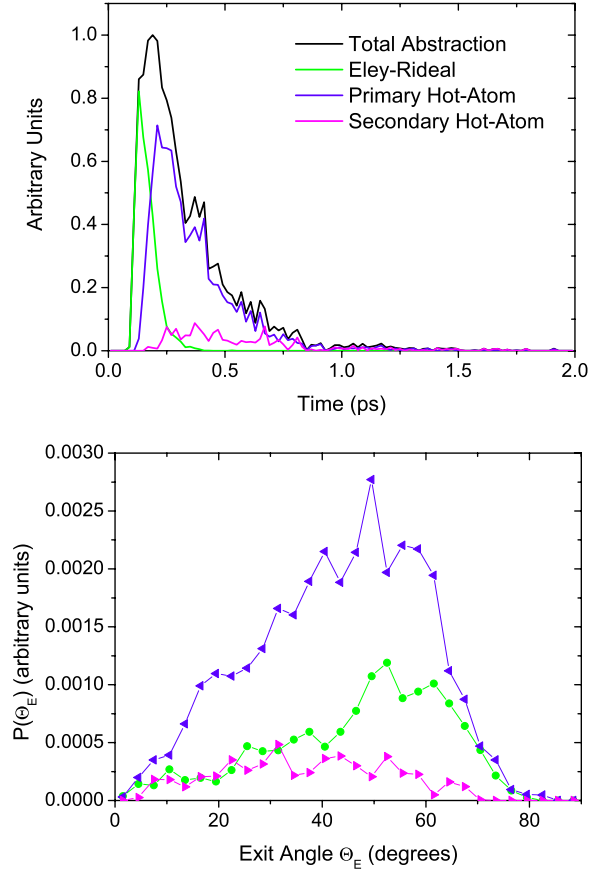


Figure 4. Final time distributions of abstraction for $E_p = 1.0$ eV (upper panel). Distributions of exit polar angles Θ_E of the formed molecules (lower panel), with respect to the surface normal axis. On the lower panel, the color code is the same than Figure 2 and 4. 240 000 trajectories have been computed for these plots.

collision energy, ER abstraction appears to be faster than 0.25 ps whereas most of primary HA abstraction happens between 0.25 and 0.75 ps. We also display the distributions of exit polar angles Θ_E of the recombined molecules, with respect to the surface normal axis. The ER and primary HA processes are hardly different and on the contrary to recombination on Cu(111)²², H_2 molecules do not leave the surface with normal incidence.

B. Influence of the coverage

We here investigate the influence of surface coverage on the dynamics. In Figure 5, the possible range for ER and primary HA cross sections are represented for coverages $\theta = 0.25, 0.5, 0.75$ and 1 ML as a function of the perpendicular initial energy of the projectile in the range $E_p = 0.1-2.0$ eV. We observe, with increasing coverage, important changes on the cross sections. At

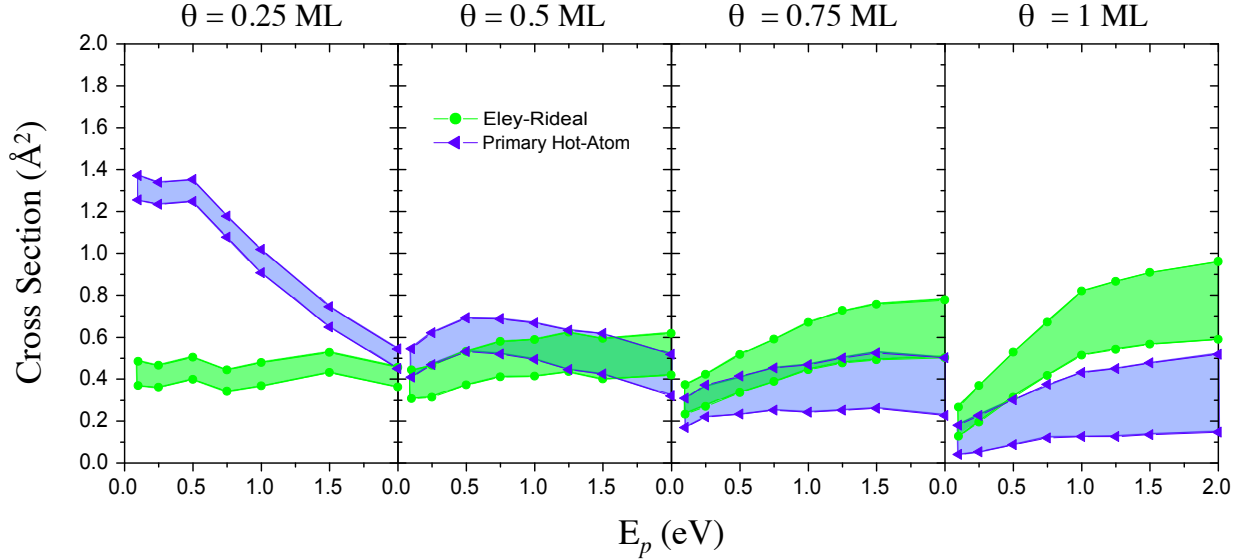


Figure 5. Cross sections (\AA^2) as a function of the perpendicular initial energy of the projectile E_p (eV) for different coverages.

coverage, important changes on the cross sections. At low coverage, $\theta = 0.25$ ML (Figure 2), the primary HA cross section is maximum at very low collision energy and decreases with increasing E_p whereas at higher coverage it starts from much lower values and increases up to $E_p=0.5$ eV ($E_p=1.5$ eV and 2.0 eV) for $\theta = 0.5$ ML ($\theta = 0.75$ and 1 ML). This diminution at low collision energy is due to an increase of the adsorption channel which stays higher than absorption and reflection of the projectile even when the collision energy increases. At $\theta=0.5$ ML, ER cross section does not change much from $\theta=0.25$ ML but ER and primary HA processes are of the same order of magnitude. With increasing the coverage ER mechanism clearly increases and dominates the molecular hydrogen formation and can not be neglected as in low coverage and low energy studies.^{21,22}

Figure 6 displays the total abstraction time distributions at $E_p=1.0$ eV for the four coverages studied in this work. In agreement with a previous work,²⁵ we observe that lowering the coverage increases the abstraction time. In the lower panel we detail the time distributions for the abstraction mechanism at $\theta = 0.75$ ML (left) and $\theta = 1$ ML (right). Comparison with Figure 4 highlights the increasing contribution of ER with increasing coverage. However, it is important to remark that both primary and secondary HA are also much faster when coverage increases. Primary HA and ER processes occur in the same timescale at $\theta = 1$ ML.

In Figure 7, similarly to Figure 3, are represented the final mean translational, rotational and vibrational energies of the recombined molecules at $\theta = 0.5$, 0.75 and 1 ML. The total diatom final energies values are not much affected by coverage changes. How-

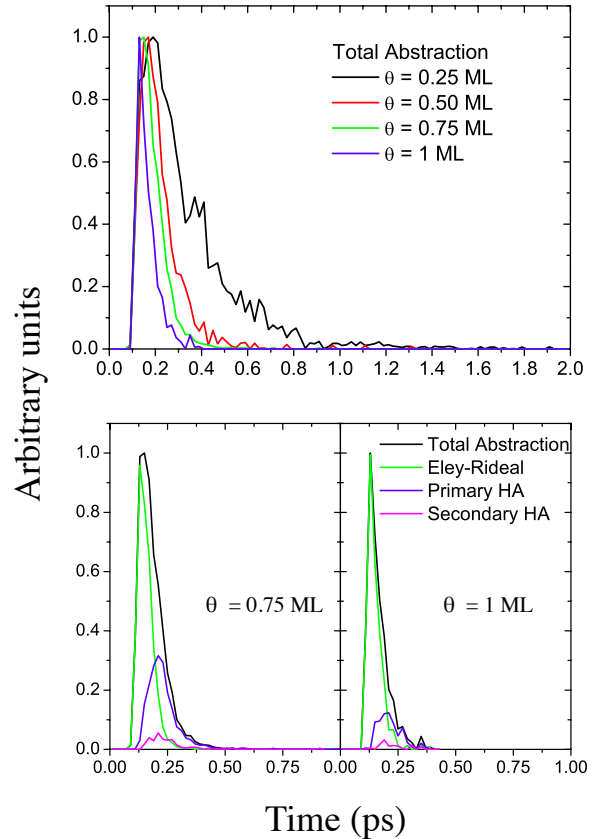


Figure 6. Upper panel: total abstraction time distributions for $E_p=1.0$ eV at the different coverages studied. Lower panel: Times distributions of abstraction mechanisms for $E_p=1.0$ eV at $\theta = 0.75$ ML (left) and $\theta = 1$ ML (right).

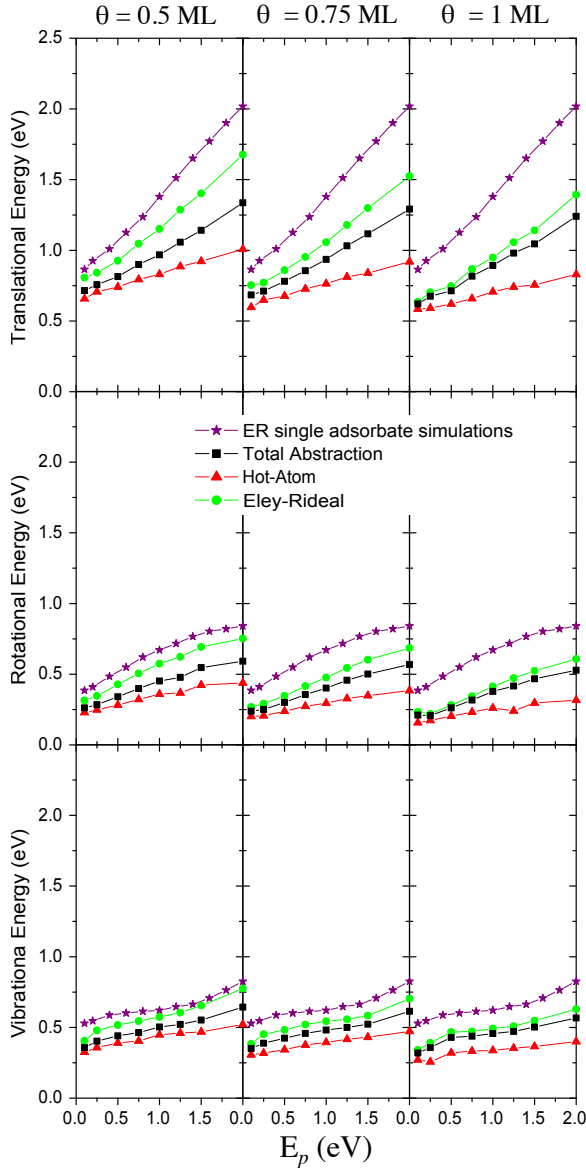


Figure 7. Final mean translational (upper panel), rotational (middle) and vibrational (lower panel) energies represented as a function of the perpendicular initial energy of the projectile, E_p , at coverages $\theta = 0.5$ (left), 0.75 (middle) and 1 ML (right). In purple stars are represented the results obtained for the ER abstraction studies in the single adsorbate approximation.⁴⁸

ever, final energies for ER recombination are found different from the single adsorbate studies results.⁴⁸ With increasing coverage the mean final energies of the molecules formed through ER decrease but still remain higher than the ones for the HA channel. At $\theta=0.5$ ML coverage, final mean total energy of ER trajectories represents on average 85 % of the value at $\theta=0.25$ ML, the remaining part being transferred to adsorbed atoms. This percentage decreases to 77 % and 68 % with increasing coverage respectively to

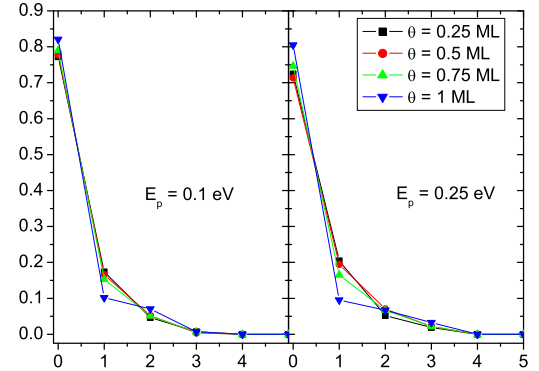


Figure 8. Relative vibrational populations of the recombined molecules for the different coverage studied at collision energy $E_p=0.1$ (left) and 0.25 (right) eV.

$\theta=0.75$ and 1 ML. In the single adsorbate studies and at $\theta = 0.25$ ML coverage, ER abstraction proceed via collision with a W surface atom prior to recombination which role is to redirect the projectile toward the target. When surface coverage increases, the projectile is more likely to scatter from a target and transfer some energy in its way to another adsorbate with which it recombines.

In the following section, we compare the vibrational populations simulated with experiments performed at $2\,000$ K. Figure 8 shows the vibrational distributions for collision energies $E_p=0.1$ and 0.25 eV which are about the average collision energy of the experiments. In this energy range, vibrational populations are not affected by coverage changes between $\theta = 0.25$ and 0.75 ML. Therefore, in the following section, the comparison with experiments should not be affected by such coverage changes.

The study of the influence of surface coverage on the dynamics highlights the difficulty to differentiate ER and primary HA processes at high coverage. The balance between the two mechanisms changes. ER is not negligible anymore and share many characteristics with the primary HA process. They both occur in the same timescale and they both experience collision and energy exchange with adsorbate before recombination. These observations suggest that at high coverage ER and primary HA are hardly separable. The distinction between both thus seems arbitrary.

C. Comparison with experiments

Experiments of molecular hydrogen recombination on polycrystalline tungsten samples have recently been performed by Markelj et al.⁷¹ In this experiment,

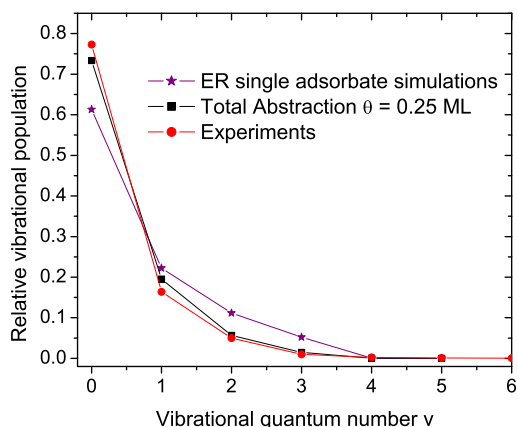


Figure 9. Relative vibrational populations of the recombined molecules. Purple stars represent the ER single adsorbate simulation results⁴⁸ at a surface temperature of 300 K and black squares represent the total abstraction results at $\theta = 0.25$ ML in the static surface approximation. Experimental results are in red dots. Lines are drawn to guide the eye. Experimental results for excitation higher than $v = 6$ (population about 10^{-4} and lower) are not represented.

hydrogen atoms are previously dissociated on a tungsten filament at 2 000 K. In recent work, we compared the results of the simulations of ER abstraction with such experiments. To that end, a thermal averaging of the simulated vibrational population detailed in ref^{48,72} was performed. As apparent from Figure 9, such simulation lead to vibrational distributions slightly to hot, though qualitatively correct. Besides, in previous studies,^{28,49} vibrational excitation has been found weakly dependent on surface symmetry and surface temperature. Therefore, we compute vibrational populations in the static surface approximation at $\theta = 0.25$ ML and perform a thermal averaging of the vibrational populations^{48,72} to compare with experimental data. As both normal and total energy scaling limits give similar results, we only consider the normal energy scaling limit.

We represent in Figure 9 the vibrational distributions for the total abstraction channel at $\theta = 0.25$ ML and for the ER recombination obtained in the single adsorbate simulations⁴⁸. Results taking into account the HA processes are in better agreement with experiments than the single adsorbate studies for the levels $v = 0$ to $v = 3$. Populations of levels higher than $v = 3$ are almost negligible. Experimentally, ER and HA processes can not be separated in these experiments and the results tend to show the necessity to simulate all the abstraction mechanisms to obtain a correct agreement on the most populated vibrational levels.

IV. CONCLUSION

QCT simulations of atomic hydrogen normal incidence scattering over an H-covered W(110) surface are presented for coverages $\theta = 0.25, 0.5, 0.75$ and 1 ML in the static surface approximation. A multi-adsorbate PES is developed as a two-body terms sum of CRP atom-surface potentials and atom-atom interpolation functions. In agreement with previous works, HA process dominates the abstraction of H_2 at low coverage ($\theta = 0.25$ ML) and low collision energy. Abstraction timescale is shorter than 1 ps. ER and HA processes produce vibrationally and rotationally hot molecules, however ER leads to the more excited ones. Vibrational distributions of the recombined molecules for the total abstraction channel at $\theta=0.25$ ML are found in better agreement with experiments than ER recombination single adsorbate simulations results. With increasing surface coverage, HA versus ER balance change to make ER an equivalent ($\theta = 0.5$ ML) or dominant ($\theta = 0.75, 1$ ML) mechanism. Moreover, the total abstraction time decreases and both primary HA and ER processes take place in the same timescale at saturation coverage. The average energy partition between translation, rotation and vibration is weakly affected by coverage changes. However, ER mean final energies decrease when surface coverage increases because of scattering off other adsorbate before recombination as in the HA mechanism. At high surface coverage, ER and primary HA dynamics share lots of similarities, thus highlighting the arbitrary character of their separation. Primary recombination at high coverage should be consider as a unique reactive process.

V. ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the support of France Grilles for providing computing resources on the French National Grid Infrastructure and ECOS-sud program for funding. AEM and HFB also acknowledge financial support from CONICET (project PIP 0667), ANPCyT (project PICT Bicentenario No. 1962), and UNR (project PID ING404).

REFERENCES

- ¹C. T. Rettner, Phys. Rev. Lett. **69**, 383 (1992).
- ²C. T. Rettner, J. Chem. Phys. **101**, 1529 (1994).
- ³C. T. Rettner and D. J. Auerbach, Phys. Rev. Lett. **74**, 4551 (1995).
- ⁴J. Y. Kim and J. Lee, Phys. Rev. Lett. **82** (1999).
- ⁵J. Y. Kim and J. Lee, J. Chem. Phys. **113**, 2856 (2000).
- ⁶T. Kammler, S. Wehner, and J. Küppers, Surf. Sci. **339**, 125 (1995).
- ⁷T. Kammler, J. Lee, and J. Küppers, J. Chem. Phys. **106**, 7362 (1997).
- ⁸T. Zecho, B. Brandner, and J. Küppers, Surf. Sci. Lett. **418**, L26 (1998).
- ⁹S. Wehner and J. Küppers, Surf. Sci. **411**, 46 (1998).

- ¹⁰S. Wehner and J. Küppers, *J. Chem. Phys.* **109**, 294 (1998).
- ¹¹S. Wehner and J. Küppers, *J. Chem. Phys.* **108**, 3353 (1998).
- ¹²T. Kammler, S. Wehner, and J. Küppers, *J. Chem. Phys.* **109**, 4071 (1998).
- ¹³T. Kammler and J. Küppers, *J. Chem. Phys.* **111**, 8115 (1999).
- ¹⁴D. Kolovos-Vellianitis, T. Kammler, and J. Küppers, *Surf. Sci.* **454-456**, 316 (2000).
- ¹⁵P. Kratzer and W. Brenig, *Surf. Sci.* **254**, 275 (1991).
- ¹⁶B. Jackson and M. Persson, *Surf. Sci.* **269**, 195 (1991).
- ¹⁷B. Jackson and M. Persson, *J. Chem. Phys.* **96**, 2378 (1992).
- ¹⁸H. K. Shin, *Chem. Phys. Lett.* **244**, 235 (1995).
- ¹⁹M. Persson and B. Jackson, *Chem. Phys. Lett.* **237**, 468 (1995).
- ²⁰S. Caratzoulas, B. Jackson, and M. Persson, *J. Chem. Phys.* **107**, 6420 (1997).
- ²¹D. V. Shalashilin, B. Jackson, and M. Persson, *Faraday Discuss.* **110**, 287 (1998).
- ²²D. V. Shalashilin, B. Jackson, and M. Persson, *J. Chem. Phys.* **110**, 11038 (1999).
- ²³C. Kalyanaraman, D. Lemoine, and B. Jackson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 1351 (1999).
- ²⁴B. Jackson and D. Lemoine, *J. Chem. Phys.* **114**, 474 (2001).
- ²⁵Z. B. Guvenc, X. Sha, and B. Jackson, *J. Chem. Phys.* **115**, 9018 (2001).
- ²⁶D. Lemoine, J. D. Quattrucci, and B. Jackson, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 268302 (2002).
- ²⁷B. Jackson, X. Sha, and Z. B. Guvenc, *J. Chem. Phys.* **116**, 2599 (2002).
- ²⁸Z. B. Guvenc, X. Sha, and B. Jackson, *J. Phys. Chem. B* **106**, 8342 (2002).
- ²⁹J. G. Quattrucci, B. Jackson, and D. Lemoine, *J. Chem. Phys.* **118**, 2357 (2003).
- ³⁰R. Martinazzo, S. Assoni, G. Marinoni, and G. F. Tantardini, *J. Chem. Phys.* **120**, 8761 (2004).
- ³¹G. Lanzani, R. Martinazzo, G. Materzanini, I. Pino, and G. F. Tantardini, *Theor. Chem. Acc.* **117**, 805 (2007).
- ³²M. Rutigliano and M. Cacciatore, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7475 (2011).
- ³³M. Blanco-Rey, E. Diaz, G. A. Bocan, R. D. Muino, M. Alducin, and J. I. Juaristi, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3704 (2013).
- ³⁴I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.* **17**, 607 (1922).
- ³⁵J. Harris and B. Kasemo, *Surf. Sci.* **105**, L281 (1981).
- ³⁶J. Strömquist, L. Bengtsson, M. Persson, and B. Hammer, *Surf. Sci.* **397**, 382 (1998).
- ³⁷M. Blanco-Rey, J. Juaristi, R. D. Muiño, H. Busnengo, G. Kroes, and M. Alducin, *Physical Review Letters* **112**, 103203 (2014).
- ³⁸M. Persson and B. Jackson, *J. Chem. Phys.* **102**, 1078 (1995).
- ³⁹B. Jackson and M. Persson, *J. Chem. Phys.* **103**, 6257 (1995).
- ⁴⁰Z. B. Guvenc and D. Guvenc, *Surf. Sci.* **529**, 11 (2003).
- ⁴¹C. D. Vurdu, S. Ozcelik, and Z. B. Guvenc, *Surf. Sci.* **601**, 3745 (2007).
- ⁴²C. D. Vurdu and Z. B. Guvenc, *J. Chem. Phys.* **134**, 164306 (2011).
- ⁴³A. W. Kleyn, N. J. L. Cardozo, and U. Samm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1761 (2006).
- ⁴⁴V. Barabash, G. Federici, R. Matera, A. R. Raffray, and I. H. Teams, *Physica Scripta* **T81**, 74 (1999).
- ⁴⁵G. Federici, H. Wuerz, G. Janeschitz, and R. Tivey, *Fusion Eng. Des.* **61-62**, 81 (2002).
- ⁴⁶G. Federici, P. Andrew, P. Barabaschi, J. Brooks, R. Doerner, A. Geier, and A. Herrmann, *J. Nucl. Mater.* **313**, 11 (2003).
- ⁴⁷J. Roth, E. Tsitrone, A. Loarte, T. Loarer, G. Counsell, R. Neu, V. Philipps, S. Brezinsek, M. Lehnen, P. Coad, et al., *Journal of Nuclear Materials* **390-391**, 1 (2009).
- ⁴⁸R. Pétuya, C. Crespos, P. Larregaray, H. F. Busnengo, and A. E. Martinez, *J. Chem. Phys.* p. Accepted (2014).
- ⁴⁹R. Pétuya, C. Crespos, E. Quintas-Sánchez, and P. Larrégaray, *J. Phys. Chem. C* **118**, 11704 (2014).
- ⁵⁰J. W. Chung, S. C. Ying, and P. J. Estrup, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 749 (1986).
- ⁵¹V. V. Gonchar, O. V. Kanash, A. G. Naumovets, and A. G. Fedorus, *JETP Lett.* **28**, 330 (1978).
- ⁵²I. F. Lyuksyutov and A. G. Fedorus, *Sov. Phys. JETP* **53**, 1317 (1981).
- ⁵³V. V. Gonchar, Y. M. Kagan, O. V. Kanash, A. G. Naumovets, and A. G. Fedorus, *Sov. Phys. JETP* **57**, 142 (1983).
- ⁵⁴M. Balden, S. Lehwald, H. Ibach, and D. L. Mills, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 854 (1994).
- ⁵⁵M. Balden, S. Lehwald, and H. Ibach, *Phys. Rev. B* **53**, 7479 (1996).
- ⁵⁶M. Arnold, G. Hupfauer, P. Bayer, L. Hammer, K. Heinz, B. Kohler, and M. Scheffler, *Surf. Sci.* **382**, 288 (1997).
- ⁵⁷S. C. Wang and R. Gomer, *J. Chem. Phys.* **83**, 4193 (1985).
- ⁵⁸C. Bungaro, S. de Gironcoli, and S. Baroni, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2491 (1996).
- ⁵⁹A. Nojima and K. Yamashita, *Surf. Sci.* **601**, 3003 (2007).
- ⁶⁰H. F. Busnengo, A. Salin, and W. Dong, *J. Chem. Phys.* **112**, 7641 (2000).
- ⁶¹H. F. Busnengo and A. E. Martinez, *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 5579 (2008).
- ⁶²K. W. Kwak, M. Y. Chou, and N. Troullier, *Phys. Rev. B* **53**, 13734 (1996).
- ⁶³P. Schofield, *Computer Physics Communications* **5**, 17 (1973).
- ⁶⁴D. Beeman, *Journal of Computational Physics* **20**, 130 (1976).
- ⁶⁵M. Nishijima, H. Okuyama, N. Takagi, T. Aruga, and W. Brenig, *Surf. Sci. Rep.* **57**, 113 (2005).
- ⁶⁶L. Bonnet and J. C. Rayez, *Chem. Phys. Lett.* **277**, 183 (1997).
- ⁶⁷L. Bonnet and J. C. Rayez, *Chem. Phys. Lett.* **397**, 106 (2004).
- ⁶⁸J. Espinosa-Garcia, L. Bonnet, and J. C. Corchado, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 3873 (2010).
- ⁶⁹E. Quintas-Sánchez, P. Larrégaray, C. Crespos, L. Martin-Gondre, J. Rubayo-Soneira, and J.-C. Rayez, *J. Chem. Phys.* **137**, 064709 (2012).
- ⁷⁰E. Quintas-Sánchez, C. Crespos, J.-C. Rayez, L. Martin-Gondre, and J. Rubayo-Soneira, *J. Chem. Phys.* **138**, 024706 (2013).
- ⁷¹S. Markelj and I. Cadez, *J. Chem. Phys.* **134**, 124707 (2011).
- ⁷²M. Ramos, M. Minniti, C. Díaz, R. Miranda, F. Martin, A. E. Martinez, and H. F. Busnengo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 14936 (2013).

CHAPITRE 6

PERSPECTIVES ET COLLABORATIONS

Ce chapitre a pour objet de présenter, à travers un compte rendu de collaborations récentes, les perspectives ouvertes par ce travail de thèse à propos de l'étude de la recombinaison de l'hydrogène sur le tungstène. Dans un premier temps, nous exposons quelques résultats obtenus par O. Galparsoro (Université du Pays Basque/Université de Bordeaux) incluant les excitations électroniques de paires electron-trou dans les simulations de la dynamique de recombinaison ER $H+H/W$. Puis, nous montrons certains résultats de M. Nosir (Université du Pays Basque) étudiant l'effet des substitutions isotopiques entre hydrogène et deutérium sur la dynamique du processus ER. Ces deux collaborations nous permettent d'assurer la continuité de ce travail et nous donnent l'ambition de parvenir, dans un futur relativement proche, à une description assez complète des mécanismes de recombinaison de l'hydrogène sur le tungstène.

Sommaire

6.1	Influence des couplages non-adiabatiques sur la dynamique de recombinaison Eley-Rideal	106
6.2	Effets des substitutions isotopiques sur le mécanisme de recombinaison Eley-Rideal	109

6.1 Influence des couplages non-adiabatiques sur la dynamique de recombinaison Eley-Rideal : dissipation d'énergie aux paires électron-trou

L'objectif du travail d'O. Galparsoro est d'étudier l'influence des couplages électroniques non-adiabatiques sur les dynamiques de recombinaison de H_2 et N_2 sur les surfaces $W(100)$ et $W(110)$. Les effets d'excitation de paires électron-trou sont traités comme une force de friction permettant la dissipation d'énergie dans le formalisme LDFA décrit dans la section 1.3.2.2. Nous présentons ici les résultats obtenus pour les systèmes $H+H/W(100)$ et $H+H/W(110)$. La dynamique QC de recombinaison ER est simulée à incidence normale et dans la limite de couverture tendant vers zéro sur les deux SEPs de type FPLEPS et selon la méthodologie du chapitre 4 avec 60 000 (120 000) trajectoires pour le système $H+H/W(100)$ ($H+H/W(110)$).

Sur la Fig. 6.1 sont représentées les sections efficaces de recombinaison ER de H_2 sur les surfaces $W(100)$ et (110) en fonction de l'énergie initiale perpendiculaire du projectile, E_p . Les résultats dans le cadre du modèle BOSS et dans le cadre du modèle GLO à une température de surface de 300 K sont ceux présentés chapitre 4. Les courbes en orange sont obtenues lors de simulations pour une température de surface de 300 K en modélisant les excitations des paires électron-trou dans le formalisme LDFA. On observe, pour les deux systèmes, que le raffinement de notre modèle en incluant le canal de dissipation aux paires électron-trou n'affecte que légèrement les valeurs de la section efficace de recombinaison ER sans modifier son évolution en fonction de l'énergie de collision. Ces résultats justifient, a posteriori, l'approximation de négliger les excitations électroniques lors des études de la dynamique de recombinaison ER présentées dans cette thèse.

Sur la Fig. 6.2 nous représentons les énergies finales moyennes de translation, rotation et vibration des molécules formées par recombinaison ER en fonction de l'énergie initiale perpendiculaire du projectile, E_p pour les mêmes simulations que sur la Fig. 6.1. La domination de la dissipation d'énergie aux paires électron-trou sur la dissipation aux phonons est clai-

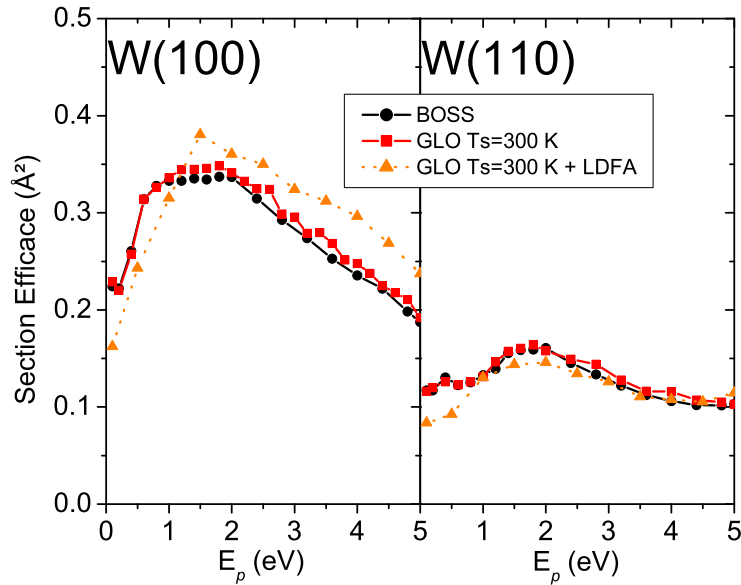


FIGURE 6.1 – Sections efficaces ER (\AA^2) en fonction de l'énergie perpendiculaire initiale du *projectile* E_p (eV) : dans le modèle BOSS (en noir), dans le modèle GLO à 300 K (en rouge) et dans le modèle GLO à 300 K en modélisant les excitations de paires electron-trou dans l'approximation LDFA (en orange).

rement notable. En particulier, les énergies finales moyennes de translation obtenues dans le formalisme GLO+LDFA sont plus faibles de $\sim 0,5$ eV. La principale perte d'énergie provient de l'énergie de translation, cependant, la perte totale d'énergie est quasiment constante sur la gamme d'énergie étudiée. La force de friction appliquée aux équations du mouvement, dans l'approximation LDFA, est proportionnelle à la vitesse de la particule étudiée. Cependant, plus celle-ci se déplace rapidement, moins elle passe de temps proche de la surface, dans la zone de forte densité électronique et de coefficient de friction élevé. Il y a donc une compétition entre la vitesse de la particule et le temps passé proche de la surface pour l'efficacité du processus de dissipation d'énergie aux paires électron-trou.

Finalement, cette étude montre le rôle mineur joué par la dissipation d'énergie aux paires électron-trou dans la dynamique de recombinaison ER. Ce résultat s'explique par le caractère direct de la recombinaison ER qui se produit en une collision avec la surface. L'étape suivante de ce travail est d'étudier l'effet de la friction électronique sur la recombinaison HA en

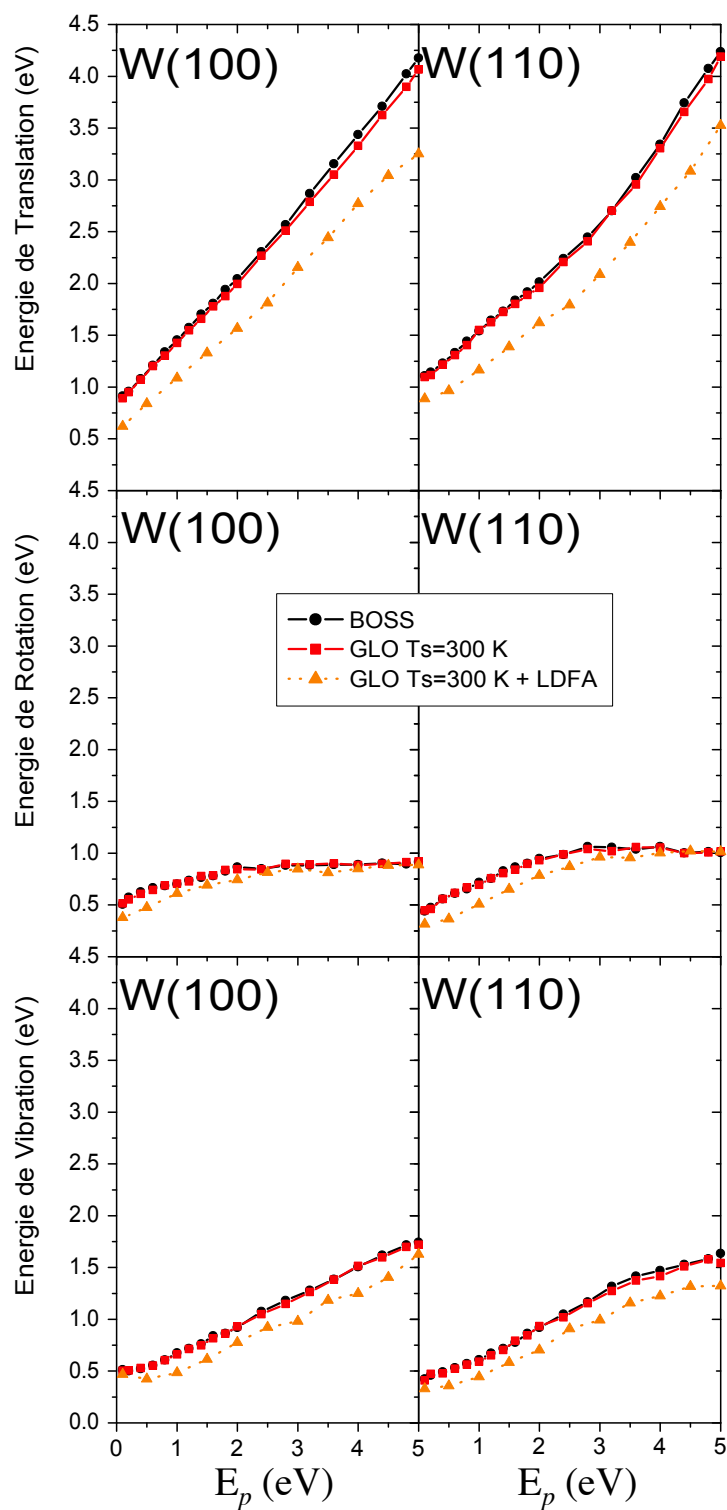


FIGURE 6.2 – Energies finales moyennes de translation, rotation et vibration des molécules formées par recombinaison ER, en fonction de l'énergie perpendiculaire initiale du *projectile* E_p .

simulant la dynamique de l'ensemble des processus de recombinaison sur la SEP multi-adsorbats développée au chapitre 5 permettant de modéliser une couverture de surface. Nous nous attendons à trouver des effets plus importants sur le processus de recombinaison HA, en particulier à de faibles taux de couverture de surface ($\theta \leq 0,25$ ML).

6.2 Effets des substitutions isotopiques sur le mécanisme de recombinaison Eley-Rideal

Nous collaborons aussi avec M. Nosir au sujet de l'étude de l'effet des substitutions isotopiques sur le mécanisme de recombinaison ER. Nous présentons ici quelques résultats obtenus par M. Nosir en substituant la *cible* (H+D/W), le *projectile* (D+H/W) ou les deux atomes d'hydrogène (D+D/W) par du deutérium. La dynamique QC de recombinaison ER est simulée à incidence normale dans la limite de couverture zéro sur les deux SEPs de type FPLEPS utilisées au chapitre 4. La méthodologie employée est identique à celle des études précédentes. 160 000 (320 000) trajectoires sont simulées pour le plan W(100) (W(110)) dans le cadre du modèle BOSS.

La Fig. 6.3 présente les sections efficaces de recombinaison ER de H₂, D₂, HD et DH sur les surfaces de W(100) et W(110) en fonction de l'énergie initiale perpendiculaire du projectile, E_p . Les résultats pour les systèmes H+H/W(100) et H+H/W(110) ont déjà été présentés au chapitre 4. On remarque un effet similaire des substitutions isotopiques sur les sections efficaces de recombinaison ER pour les deux plans réticulaires W(100) et W(110). En effet, les sections efficaces des systèmes homonucléaires H+H/W et D+D/W sont identiques dans chaque plan. On note aussi, que plus le rapport de la masse du *projectile* sur la masse de la *cible*, $\frac{m_p}{m_c}$, est élevé plus la section efficace de recombinaison ER est élevée. Ces deux effets sont aussi observés si on utilise du tritium à la place du deutérium (non représentés par souci de clarté de la figure). Les résultats sont encore en cours d'analyse mais il semblerait que cette augmentation de la section efficace pour des rapports $\frac{m_p}{m_c} > 1$ soit liée à une augmentation de la réactivité aux faibles paramètres d'impact.

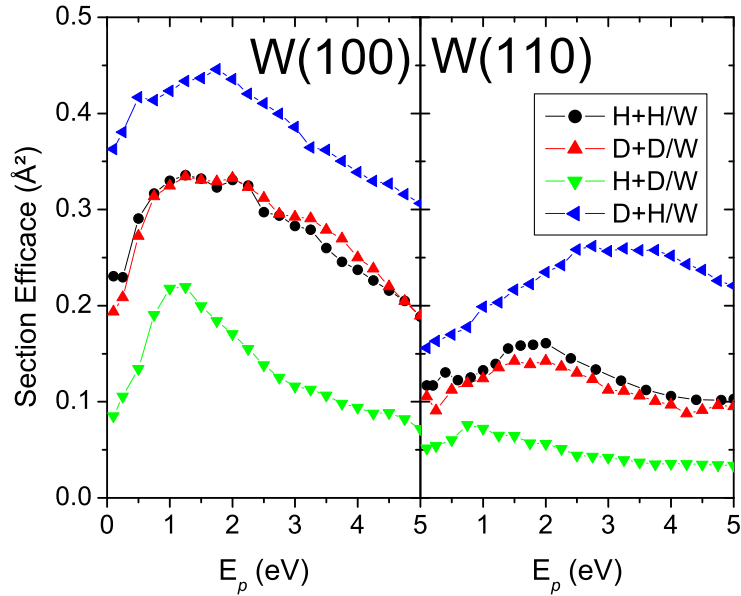


FIGURE 6.3 – Sections efficaces ER (\AA^2) en fonction de l'énergie perpendiculaire initiale du *projectile* E_p pour diverses substitution isotopique de l'hydrogène.

Une fois ces résultats entièrement analysés, nous pourrions vérifier si cet effet du rapport de masse $\frac{m_p}{m_c}$ est aussi observable sur la section efficace du mécanisme HA en simulant la dynamique de recombinaison sur la SEP multi-adsorbats développée au chapitre 5.

Afin de parvenir à une description "complète" des mécanismes de recombinaison de l'hydrogène sur le tungstène, il reste à analyser l'effet de l'incidence du projectile sur ces mécanismes. De nombreuses possibilités s'offrent à nous pour l'étudier, car selon la symétrie de la surface les positions des adsorbats sont différentes. Il est donc possible d'étudier à la fois un effet de l'angle polaire d'incidence menant par exemple à des angles de sorties différents selon le mécanisme de recombinaison et un effet de l'angle azimuthal selon la symétrie de la surface ou selon son taux de recouvrement. Ce travail de thèse peut donc servir de base à ceux qui tenteront de répondre aux problématiques encore non résolues présentées dans ce chapitre.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail de thèse avait pour objectif l'étude de deux types de processus élémentaires hétérogènes à l'interface gaz-solide. Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à la collision non réactive de l'azote N_2 avec une surface de tungstène $W(100)$. Puis, nous avons étudié la recombinaison Eley-Rideal de l'hydrogène sur des surfaces de $W(100)$ et $W(110)$ dans la limite de couverture tendant vers zéro avant de modéliser une couverture de surface et d'analyser la compétition entre les processus de recombinaison Eley-Rideal et atomes chauds pour le plan $W(110)$. La méthodologie de l'ensemble de ces études s'inscrit dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Nous simulons la dynamique réactionnelle quasiclassique des processus étudiés sur des surfaces d'énergie potentielle (SEPs) construites préalablement à partir de calculs DFT.

L'étude de la collision non réactive de N_2 sur une surface de $W(100)$ révèle un très bon accord entre les résultats des simulations et les données expérimentales pour des observables fines telles que les distributions angulaires des molécules diffusées dans le plan ou l'évolution de leur largeur à mi-hauteur en fonction de l'énergie de collision. Profitant des informations apportées par les simulations, nous montrons la complexité du mécanisme de réflexion en soulignant notamment que l'évolution non monotone de la largeur à mi-hauteur des distributions pourrait ne pas être uniquement la signature d'une transition entre régimes de diffusion. Cependant, à très faible énergie de collision, la surface d'énergie potentielle employée confirme certaines limites déjà aperçues lors de l'étude de l'adsorption dissociative. Il

est donc primordial d'étudier l'influence du choix de la fonctionnelle DFT et des interactions de dispersion en particulier dans la voie d'approche de la surface. Ces questions sont actuellement en cours d'investigation.

L'étude du processus de recombinaison Eley-Rideal de l'hydrogène à incidence normale, dans la limite de couverture tendant vers zéro, dévoile plusieurs tendances générales. Dans un premier temps, nous validons l'utilisation de surfaces d'énergie potentielle de type FPLEPS pour l'étude de mécanismes de recombinaison en comparant structure et résultats de dynamique pour le système $H+H/W(110)$ avec un potentiel développé selon la méthode CRP, reconnue comme l'une des méthodes de construction de surfaces d'énergie potentielle les plus précises. Nous montrons par ailleurs l'importance de parvenir à une description de l'interaction atome-surface au plus proche des calculs DFT. Par la suite, nous mettons en évidence des caractéristiques communes aux deux plans cristallographiques $W(100)$ et $W(110)$ pour la recombinaison Eley-Rideal de l'hydrogène. Les résultats soulignent une faible réactivité à petit paramètre d'impact et un effet négligeable de la température de surface en raison de la grande différence de masse entre hydrogène et tungstène. La répartition de l'énergie finale des produits de la recombinaison entre les différents degrés de liberté et les distributions vibrationnelles apparaissent peu dépendantes de la symétrie de surface. Un mécanisme général, procédant par une collision du *projectile* avec un atome de W de surface avant la recombinaison se dégage pour les deux plans cristallographiques. Cependant, la réactivité de la surface $W(100)$ est deux fois plus élevée et il existe pour ce plan un mécanisme de rebond du *projectile* avec un atome de W de deuxième couche, de contribution non négligeable (jusqu'à 24,4 %), absent sur le plan $W(110)$. Par ailleurs, en étudiant l'effet des substitutions isotopiques sur le processus de recombinaison Eley-Rideal, nous avons dernièrement mis en évidence une corrélation entre la valeur de la section efficace et la valeur du rapport de la masse du *projectile* sur la masse de la *cible*, $\frac{m_p}{m_c}$, pour les deux plans cristallographiques $W(100)$ et $W(110)$. Il nous appartient maintenant d'analyser en détails cet effet afin de comprendre son influence sur le mécanisme de recombinaison Eley-Rideal sur chacun des plans étudiés.

L'étude de la recombinaison Eley-Rideal est une étape importante de la compréhension globale des processus de recombinaisons sur des surfaces.

Cependant, pour parvenir à une description complète de ces processus il est nécessaire d'introduire dans nos simulations la couverture d'espèces préadsorbées sur la surface afin de pouvoir comparer les résultats théoriques aux données expérimentales. En effet, expérimentalement il est impossible de distinguer le processus Eley-Rideal du processus de recombinaison atomes chauds. Au cours de cette thèse, nous avons introduit la prise en compte du taux de couverture de surface dans les simulations à travers un modèle de potentiel multi-adsorbats adapté à une surface d'énergie potentielle CRP. Le potentiel multi-adsorbats développé pour la surface W(110) permet de reproduire les arrangements d'atomes d'hydrogène adsorbés sur la surface observés expérimentalement à basse température selon le taux de couverture de surface. Les simulations de dynamique de recombinaison de l'hydrogène à incidence normale sur une surface W(110) pour des taux de couverture croissants mettent en évidence une augmentation du processus Eley-Rideal, qui devient comparable ou plus probable que le processus atomes chauds. A haut taux de couverture, la différence entre les processus Eley-Rideal et *Hot-Atom primaire* sur les observables de la dynamique a tendance à disparaître et la recombinaison primaire semble être un processus unique. Le développement d'un potentiel multi-adsorbats représente ainsi une avancée notable ouvrant de multiples perspectives. Par exemple, il est probable que la modélisation des excitations de paires électron-trou, dont l'effet s'avère mineur sur le mécanisme de recombinaison Eley-Rideal, joue un rôle non négligeable sur la dynamique du processus atomes chauds, à faible taux de couverture de surface, en raison du temps de diffusion non négligeable du *projectile* sur la surface. Il apparaît aussi intéressant d'étudier l'effet des substitutions isotopiques sur le processus atomes chauds afin d'observer l'évolution de la corrélation entre la valeur de la section efficace et le rapport des masses $\frac{m_p}{m_c}$ pour ce processus. L'étude de l'influence de l'incidence du *projectile*, à la fois de l'angle polaire et de l'angle azimuthal, sur la dynamique de recombinaison présente aussi un grand intérêt dans l'optique de trouver des signatures différentes pour les mécanismes Eley-Rideal et atomes chauds.

Pour conclure, les travaux menés au cours de cette thèse soulignent tout l'intérêt des approches théoriques en dynamique des collisions réactives. Dans un premier temps, l'accord raisonnable de nos modélisations avec des observables expérimentales très fines (distributions d'énergie, distribu-

tions angulaires) valide les diverses approximations (approximation Born-Oppenheimer, formalisme classique, surface rigide, oscillateur de surface, ...) qui peuvent parfois sembler sévères. Par la suite, l'analyse poussée des résultats des simulations permet de disséquer les divers mécanismes au niveau microscopique sur des échelles de temps sub-picoseconde et ainsi interpréter la réactivité à l'échelle la plus élémentaire. Nos résultats mettent en évidence la complexité de la dynamique des processus étudiés, pour lesquels il apparaît essentiel de décrire l'interaction par une SEP de qualité *ab initio* dans son entière dimensionnalité. La formidable puissance de calcul actuelle permet de traiter la réactivité de manière toujours plus précise. A titre d'exemple, la prise en compte de la couverture de surface a été rendue possible par l'utilisation simultanée de plus de 3 500 processeurs (réseau France Grille). Une telle puissance informatique laisse à penser que la dynamique moléculaire Born-Oppenheimer (BOMD) va rapidement prendre le dessus sur l'approche traditionnelle puisqu'elle permet d'éviter l'étape longue et difficile de la construction de la SEP et de traiter explicitement le mouvement des atomes de surface. Cependant, il est primordial de continuer à construire des représentations mathématiques de la SEP afin de représenter et rationaliser les mécanismes réactionnels. Le savoir faire utilisé ici doit donc perdurer et continuer à se développer. Ce travail de thèse montre aussi l'importance de disposer de données expérimentales permettant de jauger la validité des modèles. Maintenant que nous disposons des outils théoriques pour simuler les processus d'abstraction de manière réaliste, il serait souhaitable d'avoir accès à de plus nombreux résultats expérimentaux, notamment issus d'expériences de jets moléculaires.

ANNEXE A

DÉTAILS DE CONSTRUCTION DE LA FPLEPS H₂/W(110)

Cette annexe contient les détails techniques de la construction de la SEP FPLEPS H₂/W(110) utilisée dans les chapitres 3 et 4. Tout d'abord, il est nécessaire de construire une SEP 3D H/W(110) afin de connaître les paramètres de Morse du potentiel (D_i , α_i et d_i^{eq} , voir section 1.2.2) en tout point de l'espace des configurations. Les positions d'ajustement de ces paramètres atome-surface, la forme analytique du potentiel V^{3D} et la série de Fourier utilisées sont explicitées. Puis, une étape importante du travail de construction de la SEP consiste à ajuster les paramètres de Sato et les paramètres de la fonction gaussienne de la forme analytique FPLEPS (équations (1.31), (1.32) et (1.33) voir section 1.2.2) sur un ensemble de coupe 2D (Z_{CM}, r). Nous listons ici l'ensemble des configurations moléculaires incluses dans la construction de la SEP. Puis, nous détaillons les expressions de l'interpolation angulaire et de la série de Fourier employées afin d'étendre les paramètres précédemment ajustés et d'obtenir une représentation continue de l'interaction 6D molécule-surface.

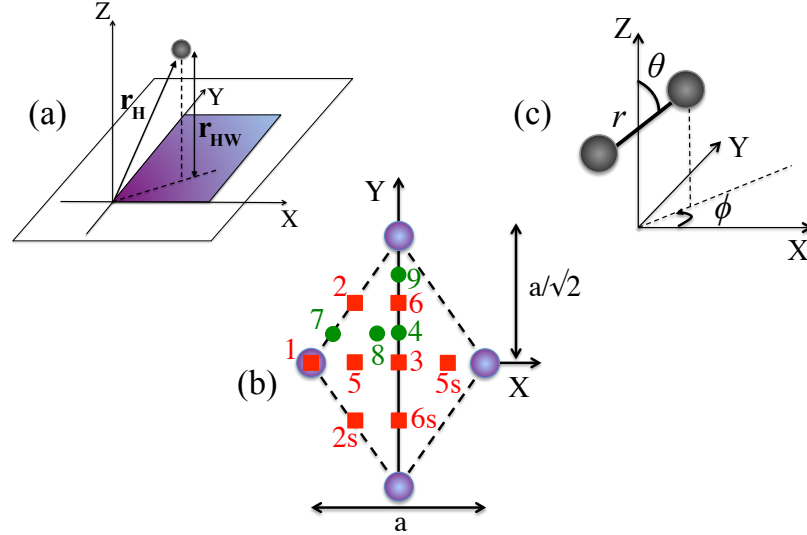
Potentiel 3D $H/W(110)$ 

FIGURE A.1 – (a) Repère de coordonnées atome-surface. (b) Cellule unité $W(110)$ utilisée dans les calculs DFT avec positions des sites utilisés pour l’ajustement des paramètres de la FPLEPS. Les positions 1 à 9 sont les positions d’ajustement des paramètres atome-surface. Les carrés rouges marquent les positions utilisées pour l’ajustement des paramètres molécule-surface. (c) Repère de coordonnées internes de la molécule H_2 .

Pour construire la SEP 3D $H/W(110)$, nous ajustons les paramètres de Morse en reproduisant correctement les données DFT atome-surface spin polarisé. La symétrie de la surface permet de se limiter à un quart de la cellule unité en forme de losange. Nous introduisons dans la construction de la SEP 3D les sites de surface 1 à 9 (Fig. A.1 (b)) dont les coordonnées en fonction de $a=3,17 \text{ \AA}$ le paramètre de maille sont listées ci-dessous :

- 1 : $X=0$; $Y=0$
- 2 : $X=a/4$; $Y=a\sqrt{2}/4$
- 3 : $X=a/2$; $Y=0$
- 4 : $X=a/2$; $Y=a\sqrt{2}/8$
- 5 : $X=a/4$; $Y=0$
- 6 : $X=a/2$; $Y=a\sqrt{2}/4$
- 7 : $X=a/8$; $Y=a\sqrt{2}/8$
- 8 : $X=3a/8$; $Y=a\sqrt{2}/8$
- 9 : $X=a/2$; $Y=3a\sqrt{2}/8$

L’expression analytique du potentiel 3D dans le modèle FPLEPS est une fonction de Morse modifiée :

$$V^{3D}(\mathbf{r}_H) = D_{HW}(e^{-2\alpha_{HW}(r_{HW}-r_{HW}^{eq})} - 2e^{-\alpha_{HW}(r_{HW}-r_{HW}^{eq})}) \quad (\text{A.1})$$

A la différence d’une fonction de Morse classique, le terme α_{HW} est décomposé en plusieurs termes pour donner plus de souplesse à la fonction

analytique et lui permettre de s'ajuster correctement aux données DFT. Il est ainsi possible de présenter le processus d'absorption d'un atome dans la surface chose impossible avec une fonction de Morse classique. Pour les sites 1, 2, 5, 6, 7 et 9 nous utilisons l'expression suivante pour α_{HW} :

$$\begin{aligned}\alpha_{HW}(Z_H) = & (1 - f_\alpha(Z_H))(\alpha_{HWrep}^0 + \alpha_{HWrep}^1 \cdot Z_H) \\ & + f_\alpha(Z_H)(\alpha_{HWatt}^0 + \alpha_{HWatt}^1 \cdot Z_H)\end{aligned}\quad (\text{A.2})$$

avec $\mathbf{r}_{HW} = Z_H$ puisque pour un site de surface donné le potentiel ne dépend que de la coordonnée Z_H . La fonction de *switch* f_α , entre partie répulsive et partie attractive respectivement décrites par les paramètres $(\alpha_{HWrep}^0; \alpha_{HWrep}^1)$ et $(\alpha_{HWatt}^0; \alpha_{HWatt}^1)$, s'écrit :

$$f_\alpha(Z_H) = \frac{1}{2}(1 + \tanh(a \cdot Z_H + b)) \quad (\text{A.3})$$

Pour les sites 3, 4 et 8, l'évolution complexe de V^{3D} en fonction de Z_H requiert d'ajouter d'autres paramètres à l'expression de α_{HW} afin d'augmenter encore la flexibilité de la forme analytique. Dans ces cas là α_{HW} s'écrit :

$$\begin{aligned}\alpha_{HW}(Z_H) = & ((1 - f_\alpha(Z_H))(\alpha_{HWrep}^0 + \alpha_{HWrep}^1 \cdot Z_H) \\ & + f_\alpha(Z_H)(\alpha_{HWatt}^0 + \alpha_{HWatt}^1 \cdot Z_H)) \\ & (1 - g_\alpha(Z_H)) + \alpha_{HWmid} \cdot g_\alpha(Z_H)\end{aligned}\quad (\text{A.4})$$

avec une nouvelle fonction de *switch* g_α :

$$g_\alpha(Z_H) = \frac{1}{2}(1 + \tanh(c \cdot (Z_H - Z_H^1))) \quad (\text{A.5})$$

Une fois les paramètres de Morse obtenus par ajustement, ils sont étendus pour toute position (X,Y) de l'atome au-dessus de la surface à l'aide d'une série de Fourier. Pour un paramètre P donné dans le cas du plan (110) du cristal cubique centré cette série de Fourier prend l'expression suivante dans

les coordonnées cartésiennes :

$$\begin{aligned}
P(X, Y) = & A_0 + A_1(\cos(\frac{2\pi}{a}X - \frac{\sqrt{2}\pi}{a}Y) + \cos(\frac{2\pi}{a}X + \frac{\sqrt{2}\pi}{a}Y)) \\
& + A_2\cos(\frac{2\sqrt{2}\pi}{a}Y) + A_3\cos(\frac{4\pi}{a}X) \\
& + A_4(\cos(\frac{2\pi}{a}X - \frac{3\sqrt{2}\pi}{a}Y) + \cos(\frac{2\pi}{a}X + \frac{3\sqrt{2}\pi}{a}Y)) \\
& + A_5(\cos(\frac{4\pi}{a}X - \frac{2\sqrt{2}\pi}{a}Y) + \cos(\frac{4\pi}{a}X + \frac{2\sqrt{2}\pi}{a}Y)) \\
& + A_6\cos(\frac{4\sqrt{2}\pi}{a}Y) \\
& + A_7(\cos(\frac{6\pi}{a}X - \frac{2\sqrt{2}\pi}{a}Y) + \cos(\frac{6\pi}{a}X + \frac{\sqrt{2}\pi}{a}Y)) \\
& + A_8(\cos(\frac{4\pi}{a}X - \frac{4\sqrt{2}\pi}{a}Y) + \cos(\frac{4\pi}{a}X + \frac{4\sqrt{2}\pi}{a}Y)) \quad (\text{A.6})
\end{aligned}$$

où les coefficients A_i sont obtenus par résolution du système d'équations linéaires en utilisant les valeurs des paramètres de Morse obtenues lors des ajustements sur les 9 sites présentés précédemment.

Potentiel 6D H₂/W(110)

Les paramètres de Morse du potentiel atome-surface V^{3D} étant connus pour toute position (X, Y) de l'espace des configurations il convient d'ajuster les paramètres moléculaires (paramètres de Sato et les paramètres de la fonction gaussienne) de l'expression du potentiel FPLEPS V^{6D} (équations (1.31), (1.32) et (1.33) voir section 1.2.2) sur des coupes 2D (Z_{CM}, r) de données DFT. En profitant de la symétrie de la molécule homonucléaire H₂ par rapport à la surface W(110) nous déterminons les paramètres moléculaires pour les sites 1, 2, 3, 5 et 6 (Fig. A.1). Les sites 2s, 5s et 6s sont respectivement équivalents aux sites 2, 5 et 6 moyennant une variation de l'angle interne de la molécule ϕ (Fig. A.1). En effet, le site 2s est équivalent au site 2 pour $\phi_{2s} = \phi_2 + 109,48^\circ$, le site 5s est équivalent au site 5 pour $\phi_{5s} = 180^\circ - \phi_5$ et le site 6s est équivalent au site 6 pour $\phi_{6s} = \phi_6 + 180^\circ$. Ci-dessous, sont listées les configurations moléculaires sur lesquelles ont été ajustés les paramètres moléculaires :

- Site 1 ($X=0, Y=0$) : (1) $\theta=0^\circ$, (2) $\theta=45^\circ$ et $\phi=0^\circ$, (3) $\theta=45^\circ$ et $\phi=45^\circ$, (4) $\theta=45^\circ$ et $\phi=90^\circ$, (5) $\theta=90^\circ$ et $\phi=0^\circ$, (6) $\theta=90^\circ$ et $\phi=45^\circ$, (7) $\theta=90^\circ$ et $\phi=90^\circ$.

- Site 2 ($X=a/4, Y=a\sqrt{2}/4$) : (1) $\theta=0^\circ$, (2) $\theta=45^\circ$ et $\phi=54,74^\circ$, (3) $\theta=45^\circ$ et $\phi=9,74^\circ$, (4) $\theta=45^\circ$ et $\phi=-35,26^\circ$, (5) $\theta=90^\circ$ et $\phi=54,74^\circ$, (6) $\theta=90^\circ$ et $\phi=9,74^\circ$, (7) $\theta=90^\circ$ et $\phi=-35,26^\circ$.
- Site 3 ($X=a/2, Y=0$) : (1) $\theta=0^\circ$, (2) $\theta=45^\circ$ et $\phi=0^\circ$, (3) $\theta=45^\circ$ et $\phi=45^\circ$, (4) $\theta=45^\circ$ et $\phi=90^\circ$, (5) $\theta=90^\circ$ et $\phi=0^\circ$, (6) $\theta=90^\circ$ et $\phi=45^\circ$, (7) $\theta=90^\circ$ et $\phi=90^\circ$.
- Site 5 ($X=a/4, Y=0$) : (1) $\theta=0^\circ$, (2) $\theta=45^\circ$ et $\phi=0^\circ$, (3) $\theta=45^\circ$ et $\phi=90^\circ$, (4) $\theta=45^\circ$ et $\phi=180^\circ$, (5) $\theta=90^\circ$ et $\phi=0^\circ$, (6) $\theta=90^\circ$ et $\phi=90^\circ$, (7) $\theta=90^\circ$ et $\phi=180^\circ$, (8) $\theta=135^\circ$ et $\phi=0^\circ$, (9) $\theta=135^\circ$ et $\phi=90^\circ$, (10) $\theta=135^\circ$ et $\phi=180^\circ$.
- Site 6 ($X=a/2, Y=a\sqrt{2}/4$) : (1) $\theta=0^\circ$, (2) $\theta=45^\circ$ et $\phi=90^\circ$, (3) $\theta=45^\circ$ et $\phi=45^\circ$, (4) $\theta=45^\circ$ et $\phi=0^\circ$, (5) $\theta=45^\circ$ et $\phi=-45^\circ$, (6) $\theta=90^\circ$ et $\phi=90^\circ$, (7) $\theta=90^\circ$ et $\phi=45^\circ$, (8) $\theta=90^\circ$ et $\phi=0^\circ$, (9) $\theta=90^\circ$ et $\phi=0^\circ$.

L'interpolation angulaire sur (θ, ϕ) des paramètres moléculaires du potentiel est réalisée en utilisant des fonctions trigonométriques de périodicité et parité adaptées à la symétrie du site considéré. Ci-dessous sont présentés les différents développements utilisés pour un paramètre P' donné :

- Sites 1 et 3 :

$$\begin{aligned}
P'(\theta, \phi) = & B_0 + B_1 \cos(2\phi) + B_2 \cos(4\phi) \\
& + B_3 \cos(2\theta) + B_4 \cos(2\theta) \cos(2\phi) + B_5 \cos(2\theta) \cos(4\phi) \\
& + B_6 \cos(4\theta) + B_7 \cos(4\theta) \cos(2\phi) + B_8 \cos(4\theta) \cos(4\phi)
\end{aligned} \tag{A.7}$$

- Sites 2 (avec $\phi = \phi - 54.74^\circ$ car symétrique par rapport à 54.74°) et 2s (avec $\phi = \phi + 54.74^\circ$ car $\phi_{2s} = \phi_2 + 109,48^\circ$) :

$$\begin{aligned}
P'(\theta, \phi) = & B_0 + B_1 \cos(2\phi) + B_2 \sin(2\phi) \\
& + B_3 \cos(2\theta) + B_4 \cos(2\theta) \cos(2\phi) + B_5 \cos(2\theta) \sin(2\phi) \\
& + B_6 \cos(4\theta) + B_7 \cos(4\theta) \cos(2\phi) + B_8 \cos(4\theta) \sin(2\phi)
\end{aligned} \tag{A.8}$$

- Sites 5 et 5s (avec $\phi=180-\phi$) :

$$\begin{aligned}
P'(\theta, \phi) = & B_0 + B_1 \cos(\phi) + B_2 \cos(2\phi) \\
& + B_3 \cos(2\theta) + B_4 \cos(2\theta) \cos(\phi) + B_5 \cos(2\theta) \cos(2\phi) \\
& + B_6 \sin(2\theta) + B_7 \sin(2\theta) \cos(\phi) + B_8 \sin(2\theta) \cos(2\phi) \\
& + B_9 \cos(4\theta) + B_{10} \cos(4\theta) \cos(\phi) + B_{11} \cos(4\theta) \cos(2\phi)
\end{aligned} \tag{A.9}$$

- Sites 6 (avec $\phi=\phi-90^\circ$ car symétrique par rapport à $\phi=90^\circ$) et 6s (avec $\phi=\phi+90^\circ$ car $\phi_{6s}=\phi_6 + 180^\circ$) :

$$\begin{aligned}
P'(\theta, \phi) = & B_0 + B_1 \cos(\phi) + B_2 \cos(2\phi) \\
& + B_3 \cos(2\theta) + B_4 \cos(2\theta) \cos(\phi) + B_5 \cos(2\theta) \cos(2\phi) \\
& + B_6 \sin(2\theta) + B_7 \sin(2\theta) \cos(\phi) + B_8 \sin(2\theta) \cos(2\phi) \\
& + B_9 \cos(4\theta) + B_{10} \cos(4\theta) \cos(\phi) + B_{11} \cos(4\theta) \cos(2\phi)
\end{aligned} \tag{A.10}$$

Les coefficients B_i sont obtenus par résolution du système d'équations linéaires en utilisant les valeurs des paramètres de moléculaires obtenues lors des ajustements sur les coupes 2D.

Nous sommes capables de déterminer la valeur des paramètres moléculaires pour toutes les orientations (θ, ϕ) de la molécule sur chacun des sites mentionnés précédemment. Afin de connaître la valeur pour toute position (X, Y) du centre de masse de la molécule on utilise une expansion en série de Fourier. Pour la molécule homonucléaire H₂ sur le plan réticulaire (110) du cristal cubique centré elle s'exprime en coordonnées cartésiennes de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
P'(X, Y) = & C_0 + C_1 \cos\left(\frac{2\pi}{a}X - \frac{\sqrt{2}\pi}{a}Y\right) + C_2 \cos\left(\frac{2\pi}{a}X + \frac{\sqrt{2}\pi}{a}Y\right) \\
& + C_3 \sin\left(\frac{2\pi}{a}X - \frac{\sqrt{2}\pi}{a}Y\right) + C_4 \sin\left(\frac{2\pi}{a}X + \frac{\sqrt{2}\pi}{a}Y\right) \\
& + C_5 \cos\left(\frac{2\sqrt{2}\pi}{a}Y\right) + C_6 \cos\left(\frac{4\pi}{a}X\right) \\
& + C_7 \left(\cos\left(\frac{4\pi}{a}X - \frac{2\sqrt{2}\pi}{a}Y\right) + \cos\left(\frac{4\pi}{a}X + \frac{2\sqrt{2}\pi}{a}Y\right) \right) \tag{A.11}
\end{aligned}$$

Les coefficients C_i sont obtenus par résolution du système d'équations linéaires en utilisant les valeurs des paramètres moléculaires P' après l'interpolation sur (θ, ϕ) .

Ainsi, les paramètres de Morse sont connus pour toute position (X, Y) de l'atome d'hydrogène et les paramètres moléculaires pour toute configuration (X, Y, θ, ϕ) de la molécule. Nous disposons donc d'une représentation continue de la SEP 6D pour le système $H_2/W(110)$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. D. Muino and H. F. Busnengo ; *Dynamics of Gas-Surface Interactions : Atomic-level Understanding of Scattering Processes at Surfaces* ; Springer Series in Surface Sciences (Springer, 2013)
- [2] J. M. Thomas and W. J. Thomas ; *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis* (WCH, Weinheim, 1997)
- [3] G. A. Somorjai ; *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis* (Wiley, New York, 1994)
- [4] A. M. Thayer ; *Chem. Eng. News* **March 9**, 27 (1992)
- [5] F. Zaera ; *Prog. Surf. Sci.* **69**, 1 (2001)
- [6] V. P. Zhdanov ; *Surf. Sci.* **500**, 966 (2002)
- [7] T. Rayment, R. Schlögl, J. M. Thomas and G. Ertl ; *Nature* **315**, 311 (1985)
- [8] G. Ertl and H. J. Freund ; *Physics Today* **52**, 32 (1999)
- [9] M. J. Molina, L. T. Molina and D. M. Golden ; *J. Phys. Chem.* **100**, 12888 (1996)
- [10] J. M. Greenberg ; *Surf. Sci.* **500**, 793 (2002)
- [11] J. S. Mathis ; *Pep. Prog. Phys.* **56**, 605 (1993)
- [12] G. Winnewisser and E. Herbst ; *Pep. Prog. Phys.* **56**, 1209 (1993)
- [13] B. Halpern and D. E. Rosner ; *J. Chem. Soc. Far. Trans.* pp. 1883–1912 (1978)
- [14] L. Martin-Gondre ; Ph.D. thesis ; Université Bordeaux 1 (2009)
- [15] A. W. Kleyn, N. J. L. Cardozo and U. Samm ; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1761 (2006)

- [16] V. Barabash, G. Federici, R. Matera, A. R. Raffray and I. H. Teams ; *Phys. Scr.* **T81**, 74 (1999)
- [17] G. Federici, H. Wuerz, G. Janeschitz and R. Tivey ; *Fusion Eng. Des.* **61-62**, 81 (2002)
- [18] G. Federici, P. Andrew, P. Barabaschi, J. Brooks, R. Doerner, A. Geier and A. Herrmann ; *J. Nucl. Mater* **313**, 11 (2003)
- [19] J. Roth, E. Tsitrone, A. Loarte, T. Loarer, G. Counsell, R. Neu, V. Philipps, S. Brezinsek, M. Lehnen, P. Coad, C. Grisolia, K. Schmid, K. Krieger, A. Kallenbach, B. Lipschultz, R. Doerner, R. Causey, V. Alimov, W. Shu, O. Ogorodnikova, A. Kirschner, G. Federici and A. Kukushkin ; *Journal of Nuclear Materials* **390-391**, 1 (2009)
- [20] J. H. McCreery and G. Wolken ; *J. Chem. Phys.* **63**, 2340 (1975)
- [21] A. Kara and A. E. DePristo ; *J. Chem. Phys.* **88**, 5240 (1988)
- [22] M. Alducin, R. Díez-Muiño, H. F. Busnengo and A. Salin ; *Phys. Rev. Lett.* **97**, 056102 (2006)
- [23] M. Alducin, R. Díez-Muiño, H. F. Busnengo and A. Salin ; *J. Chem. Phys.* **125**, 144705 (2006)
- [24] M. Alducin, R. Díez, H. F. Busnengo and A. Salin ; *Surf. Sci.* **601**, 3726 (2007)
- [25] A. Salin ; *J. Chem. Phys.* **124**, 104704 (2006)
- [26] G. Volpilhac and A. Salin ; *Surf. Sci.* **556**, 129 (2004)
- [27] C. Díaz, J. K. Vincent, G. P. Krishnamohan, R. A. Olsen, G. J. Kroes, K. Honkala and J. K. Norskov ; *Phys. Rev. Lett.* **96**, 096102 (2006)
- [28] C. Diaz, F. Martin, H. F. Busnengo and A. Salin ; *J. Chem. Phys.* **120**, 321 (2004)
- [29] G. Kresse ; *Phys. Rev. B* **62**, 8295 (2000)
- [30] C. Crespos, H. F. Busnengo, W. Dong and A. Salin ; *J. Chem. Phys.* **114**, 10954 (2001)
- [31] L. Martin-Gondre, C. Crespos, P. Larrégaray, J.-C. Rayez, B. van Ootegem and D. Conte ; *Chem. Phys. Lett.* **471**, 136 (2009)
- [32] I. Goikoetxea, M. Alducin, R. D. Muino and J. I. Juaristi ; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 7471 (2012)
- [33] M. Alducin, H. F. Busnengo and R. Díez-Muiño ; *J. Chem. Phys.* **129**, 224702 (2008)
- [34] A. Gross and M. Scheffler ; *Phys. Rev. B* **57**, 2493 (1998)
- [35] G. J. Kroes, A. Gross, E. J. Baerends, M. Scheffler and D. A. McCormack ; *Acc. Chem. Res.* **35**, 193 (2002)

- [36] C. Diaz, R. A. Olsen, H. F. Busnengo and G. J. Kroes; *J. Phys. Chem. C* **114**, 11192 (2010)
- [37] C. T. Rettner, E. K. Schewizer and H. Stein; *J. Chem. Phys.* **93**, 1442 (1990)
- [38] C. T. Rettner, R. A. DeLouise and D. J. Auerbach; *J. Chem. Phys.* **85**, 1131 (1986)
- [39] C. T. Rettner, E. K. Schweizer, H. Stein and D. J. Auerbach; *Phys. Rev. Lett* **61**, 986 (1988)
- [40] C. Diaz, H. F. Busnengo, F. Martin and A. Salin; *J. Chem. Phys.* **118**, 2886 (2003)
- [41] H. Ueta, M. A. Gleeson and A. W. Kleyn; *J. Chem. Phys.* **135**, 074702 (2011)
- [42] L. Martin-Gondre, M. Alducin, G. A. Bocan, R. Díez-Muiño and J. I. Juaristi; *Phys. Rev. Lett.* **108**, 096101 (2012)
- [43] M. Blanco-Rey, L. Martin-Gondre, R. D. Muino, M. Alducin and J. I. Juaristi; *J. Phys. Chem. C* **116**, 21903 (2012)
- [44] D. C. Papageorgopoulos, B. Berenbak, M. Verwoest, B. R. and S. Stolte and A. W. Kleyn; *Chem. Phys. Lett.* **305**, 401 (1999)
- [45] A. Raukema, R. J. Dirksen and A. W. Kleyn; *J. Chem. Phys.* **103**, 6217 (1995)
- [46] I. Langmuir; *Trans. Faraday Soc.* **17**, 607 (1922)
- [47] D. D. Eley and E. K. Rideal; *Nature* **146**, 401 (1940)
- [48] D. D. Eley and E. K. Rideal; *Proc. R. Soc. Lond. A* **178**, 429 (1941)
- [49] C. T. Rettner; *Phys. Rev. Lett.* **69**, 383 (1992)
- [50] C. T. Rettner; *J. Chem. Phys.* **101**, 1529 (1994)
- [51] C. T. Rettner, H. A. Michelsen and D. J. Auerbach; *J. Chem. Phys.* **102**, 4625 (1995)
- [52] C. T. Rettner and D. J. Auerbach; *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4551 (1995)
- [53] S. Bechu, A. Bes, D. Lemoine, J. Pelletier and M. Bacal; *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 02A505 (2008)
- [54] S. Bechu, D. Lemoine, M. Bacal, A. Bes and J. Pelletier; *AIP Conference Proceedings* **74**, 1097 (2009)
- [55] P. Kratzer and W. Brenig; *Surf. Sci.* **254**, 275 (1991)
- [56] B. Jackson and M. Persson; *Surf. Sci.* **269**, 195 (1991)
- [57] B. Jackson and M. Persson; *J. Chem. Phys.* **96**, 2378 (1992)

- [58] H. K. Shin; *Chem. Phys. Lett.* **244**, 235 (1995)
- [59] M. Persson and B. Jackson; *Chem. Phys. Lett.* **237**, 468 (1995)
- [60] S. Caratzoulas, B. Jackson and M. Persson; *J. Chem. Phys.* **107**, 6420 (1997)
- [61] D. V. Shalashilin, B. Jackson and M. Persson; *Faraday Discuss.* **110**, 287 (1998)
- [62] D. V. Shalashilin, B. Jackson and M. Persson; *J. Chem. Phys.* **110**, 11038 (1999)
- [63] C. Kalyanaraman, D. Lemoine and B. Jackson; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 1351 (1999)
- [64] B. Jackson and D. Lemoine; *J. Chem. Phys.* **114**, 474 (2001)
- [65] Z. B. Guvenc, X. Sha and B. Jackson; *J. Chem. Phys.* **115**, 9018 (2001)
- [66] D. Lemoine, J. D. Quattrucci and B. Jackson; *Phys. Rev. Lett.* **89**, 268302 (2002)
- [67] B. Jackson, X. Sha and Z. B. Guvenc; *J. Chem. Phys.* **116**, 2599 (2002)
- [68] Z. B. Guvenc, X. Sha and B. Jackson; *J. Phys. Chem. B* **106**, 8342 (2002)
- [69] J. G. Quattrucci, B. Jackson and D. Lemoine; *J. Chem. Phys.* **118**, 2357 (2003)
- [70] R. Martinazzo, S. Assoni, G. Marinoni and G. F. Tantardini; *J. Chem. Phys.* **120**, 8761 (2004)
- [71] G. Lanzani, R. Martinazzo, G. Materzanini, I. Pino and G. F. Tantardini; *Theor. Chem. Acc.* **117**, 805 (2007)
- [72] M. Rutigliano and M. Cacciatore; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7475 (2011)
- [73] M. Blanco-Rey, E. Diaz, G. A. Bocan, R. D. Muino, M. Alducin and J. I. Juaristi; *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3704 (2013)
- [74] T. Kammler, S. Wehner and J. Küppers; *Surf. Sci.* **339**, 125 (1995)
- [75] T. Kammler, J. Lee and J. Küppers; *J. Chem. Phys.* **106**, 7362 (1997)
- [76] S. Wehner and J. Küppers; *Surf. Sci.* **411**, 46 (1998)
- [77] S. Wehner and J. Küppers; *J. Chem. Phys.* **108**, 3353 (1998)
- [78] T. Kammler and J. Küppers; *J. Chem. Phys.* **111**, 8115 (1999)
- [79] D. Kolovos-Vellianitis, T. Kammler and J. Küppers; *Surf. Sci.* **454-456**, 316 (2000)
- [80] T. Kammler, D. Kolovos-Vellianitis and J. Küppers; *Surf. Sci.* **406**, 91 (2000)

- [81] T. Zecho, B. Brandner and J. Küppers; *Surf. Sci. Lett.* **418**, L26 (1998)
- [82] T. Zecho, B. Brandner and J. Küppers; *Surf. Sci. Lett.* **418**, L26 (1998)
- [83] G. E. Eilmsteiner and A. Winkler; *Surf. Sci.* **366**, 1750 (1996)
- [84] G. E. Eilmsteiner, W. Walkner and A. Winkler; *Surf. Sci.* **352-354**, 263 (1996)
- [85] J. Harris and B. Kasemo; *Surf. Sci.* **105**, L281 (1981)
- [86] G. A. Somorjai; *J. Phys. Chem. B* **104**, 1969 (2000)
- [87] C. T. Rettner, D. J. Auerbach, J. C. Tully and A. W. Kleyn; *J. Chem. Phys.* **100**, 13021 (1996)
- [88] A. W. Kleyn; *Chem. Soc. Rev.* **32**, 87 (2003)
- [89] L. Vattuone, G. Bracco, M. Smerieri, L. Savio and M. Rocca; in *Dynamics of Gas-Surface Interactions : Atomic-level Understanding of Scattering Processes at Surfaces*, edited by R. D. Muino and H. F. Busnengo; Springer Series in Surface Sciences; chapter 1 (Springer, 2013)
- [90] M. P. Schmid, P. Maroni, R. D. Beck and T. R. Rizzo; *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 1 (2003)
- [91] R. Beck, P. Maroni, D. C. Papageorgopoulos, T. T. Dang, M. P. Schmid and T. R. Rizzo; *Science* **302**, 98 (2003)
- [92] P. Maroni, D. C. Papageorgopoulos, M. Sacchi, T. T. Dang, R. D. Beck and T. R. Rizzo; *Phys. Rev. Lett.* **94**, 246104 (2005)
- [93] T. D. Kühne; *WIREs Comput. Mol. Sci.* **4** (2013)
- [94] A. Gross; *Phys. Rev. Lett.* **103**, 246101 (2009)
- [95] S. Casolo, G. F. Tantardini and R. Martinazzo; *Proceedings of the National Academy of Sciences* **110**, 6674 (2013)
- [96] L. Martin-Gondre, C. Crespos, P. Larrégaray, J.-C. Rayez, D. Conte and B. van Ootegem; *Chem. Phys.* **367**, 136 (2010)
- [97] L. Martin-Gondre, C. Crespos, P. Larrégaray, J.-C. Rayez, B. van Ootegem and D. Conte; *J. Chem. Phys.* **132**, 204501 (2010)
- [98] H. F. Busnengo, A. Salin and W. Dong; *J. Chem. Phys.* **112**, 7641 (2000)
- [99] R. A. Olsen, H. F. Busnengo, A. Salin, M. F. Somers, G. J. Kroes and E. J. Baerends; *J. Chem. Phys.* **116**, 3841 (2002)
- [100] M. Luppi, R. A. Olsen and E. J. Baerends; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 688 (2006)
- [101] M. Born and J. R. Oppenheimer; *Ann. Physik* **84**, 457 (1927)
- [102] G. J. Kroes; *Prog. Surf. Sci.* **60**, 1 (1999)

- [103] A. Gross ; *Surf. Sci. Rep.* **32**, 291 (1998)
- [104] G. R. Darling and S. Holloway ; *Rep. Prog. Phys* **58**, 1595 (1995)
- [105] P. Gamallo, L. Martin-Gondre, R. Sayós, C. Crespos and P. Larregaray ; in *Dynamics of Gas-Surface Interactions : Atomic-level Understanding of Scattering Processes at Surfaces*, edited by R. D. Muino and H. F. Busnengo ; Springer Series in Surface Sciences ; chapter 2 (Springer, 2013)
- [106] P. Hohenberg and W. Kohn ; *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964)
- [107] W. Kohn and L. J. Sham ; *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965)
- [108] J. P. Perdew ; *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986)
- [109] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais ; *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992)
- [110] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais ; *Phys. Rev. B* **48**, 4978 (1993)
- [111] J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang ; *Phys. Rev. B* **54**, 16533 (1996)
- [112] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof ; *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
- [113] B. Hammer, L. B. Hansen and J. K. Norskov ; *Phys. Rev. B* **59**, 7413 (1999)
- [114] G. Kresse and J. Hafner ; *Phys. Rev. B* **48**, 13115 (1993)
- [115] G. Kresse and J. Hafner ; *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993)
- [116] G. Kresse and J. Furthmuller ; *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996)
- [117] G. Kresse and J. Furthmuller ; *Comut. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996)
- [118] P. E. Blöchl ; *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994)
- [119] G. Kresse and D. Joubert ; *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999)
- [120] D. Vanderbilt ; *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990)
- [121] K. Laasonen, R. Car, C. Lee and D. Vanderbilt ; *Phys. Rev. B (Rapid Communication)* **43**, 6796 (1991)
- [122] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee and D. Vanderbilt ; *Phys. Rev. B* **47**, 10142 (1993)
- [123] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schluter and C. Chiang ; *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982)
- [124] N. Troullier and J. L. Martins ; *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991)
- [125] N. Troullier and J. L. Martins ; *Phys. Rev. B* **43**, 8861 (1991)
- [126] A. Fernandez-Ramos, J. A. Miller, S. J. Klippenstein and D. G. Truhlar ; *Chem. Rev.* **106**, 4518 (2006)
- [127] S. Sato ; *Nippon kagaku zasshi* **77**, 1202 (1956)
- [128] J. H. McCreery and G. Wolken ; *J. Chem. Phys.* **64**, 2845 (1976)

- [129] J. H. McCreery and G. Wolken; *J. Chem. Phys.* **65**, 1310 (1976)
- [130] J. H. McCreery and G. Wolken; *Chem. Phys. Lett.* **39**, 478 (1976)
- [131] F. London; *Z. Electrochem* **35**, 552 (1929)
- [132] H. Eyring and M. Polanyi; *Z. Phys. Chem.* **12**, 279 (1931)
- [133] P. J. Kuntz, E. M. Nemeth, J. C. Polanyi, S. D. Rosner and C. E. Young; *J. Chem. Phys.* **44**, 1168 (1966)
- [134] M. Persson and B. Jackson; *J. Chem. Phys.* **102**, 1078 (1995)
- [135] M. Persson, J. Stroemquist, L. Bengtsson, B. Jackson, D. V. Shalashilin and B. Hammer; *J. Chem. Phys.* **110**, 2240 (1999)
- [136] B. Jackson, M. Persson and B. D. Kay; *Journal of Chemical Physics* **100**, 7687 (1994)
- [137] J. G. Quattrucci and B. Jackson; *Journal of Chemical Physics* **122**, 074705 (2005)
- [138] E. Quintas-Sánchez; Ph.D. thesis; Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, La Habana, Cuba (2013)
- [139] C. Crespos, M. A. Collins, E. Pijper and G. J. Kroes; *Chem. Phys. Lett.* **376**, 566 (2003)
- [140] C. Crespos, M. A. Collins, E. Pijper and G. J. Kroes; *J. Chem. Phys.* **120**, 2392 (2004)
- [141] P. N. Abufager, C. Crespos and H. F. Busnengo; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 2258 (2007)
- [142] T. Frankcombe and M. A. Collins; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 8379 (2011)
- [143] S. Lorenz, A. Gross and M. Scheffler; *Chem. Phys. Lett.* **395**, 210 (2004)
- [144] S. Lorenz, M. Scheffler and A. Gross; *Phys. Rev. B* **73**, 115431 (2006)
- [145] C. Arasa, V. Morón, H. F. Busnengo and R. Sayós; *Surf. Sci.* **603** (2009)
- [146] G. J. Kroes; *Prog. Surf. Sci.* **60**, 1 (1999)
- [147] G. J. Kroes, A. Gross, E. J. Baerends, M. Scheffler and D. A. McCormack; *Acc. Chem. Res.* **35**, 193 (2002)
- [148] A. Gross; *Theoretical Surface Science : A Microscopic Perspective*; Advanced texts in physics, (Springer, 2003)
- [149] A. Gross, S. Wilke and M. Scheffler; *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2718 (1995)
- [150] A. Gross and M. Scheffler; *Phys. Rev. B* **57**, 2493 (1998)
- [151] A. Gross, C. M. Wei and M. Scheffler; *Surf. Sci.* **416**, L1095 (1998)
- [152] A. Eichler, J. Hafner, A. Gross and M. Scheffler; *Phys. Rev. B* **59**, 13297 (1999)

- [153] G. J. Kroes, E. J. Baerends and R. C. Mowrey; *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3583 (1997)
- [154] G. J. Kroes, E. J. Baerends and R. C. Mowrey; *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3583 (1997)
- [155] D. A. McCormack and G. J. Kroes; *Chem. Phys. Lett.* **296**, 515 (1998)
- [156] D. Farias, C. Diaz, P. Riviere, H. F. Busnengo, P. Nieto, M. F. Somers, G. J. Kroes, A. Salin and F. Martin; *Phys. Rev. Lett.* **93**, 246104 (2004)
- [157] C. Diaz, M. F. Somers, G. J. Kroes, H. F. Busnengo, A. Salin and F. Martin; *Phys. Rev. B* **72**, 035401 (2005)
- [158] E. Pijper, M. F. Somers, G. J. Kroes, R. A. Olsen, E. J. Baerends, H. F. Busnengo, A. Salin and D. Lemoine; *Chem. Phys. Lett.* **347**, 277 (2001)
- [159] H. F. Busnengo, E. Pijper, G. J. Kroes and A. Salin; *J. Chem. Phys.* **119**, 12553 (2003)
- [160] B. Jackson and M. Persson; *J. Chem. Phys.* **103**, 6257 (1995)
- [161] D. V. Shalashilin and B. Jackson; *J. Chem. Phys.* **109**, 2856 (1998)
- [162] Z. B. Guvenc and D. Guvenc; *Surf. Sci.* **529**, 11 (2003)
- [163] S. Morisset, A. Aguillon, M. Sizun and V. Sidis; *Chem. Phys. Lett.* **378**, 615 (2003)
- [164] S. Morisset, A. Aguillon, M. Sizun and V. Sidis; *J. Chem. Phys.* **121**, 6493 (2004)
- [165] S. Morisset, A. Aguillon, M. Sizun and V. Sidis; *J. Phys. Chem. A* **108**, 8571 (2004)
- [166] S. Morisset and A. Allouche; *J. Chem. Phys.* **129**, 024509 (2008)
- [167] S. Morisset, Y. Ferro and A. Allouche; *Chem. Phys. Lett.* **477**, 225 (2009)
- [168] S. Morisset, Y. Ferro and A. Allouche; *J. Chem. Phys.* **133**, 044508 (2010)
- [169] S. Cazaux, S. Morisset, M. Spaans and A. Allouche; *Astronomy and Astrophysics* **535**, 1 (2011)
- [170] D. Bachellerie, M. Sizun, A. Aguillon, D. Teillet-Billy, N. Rougseau and V. Sidis; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 2715 (2009)
- [171] M. Sizun, D. Bachellerie, A. Aguillon and V. Sidis; *Chem. Phys. Lett.* **498**, 32 (2010)
- [172] G. D. Billing; *Molecule Surface Interactions* (John Wiley & Son, Inc., New York, 2000)
- [173] G.-J. Kroes, C. Díaz, E. Pijper, R. A. Olsen and D. J. Auerbach; *Proceedings of the National Academy of Sciences* **107**, 20881 (2010)

- [174] M. Grotmeyer and E. Pehlke; in *Dynamics of Gas-Surface Interactions : Atomic-level Understanding of Scattering Processes at Surfaces*, edited by R. D. Muino and H. F. Busnengo; Springer Series in Surface Sciences; chapter 12 (Springer, 2013)
- [175] P. Schofield; *Computer Physics Communications* **5**, 17 (1973)
- [176] L. Verlet; *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967)
- [177] L. Verlet; *Phys. Rev.* **165**, 201 (1968)
- [178] D. Beeman; *Journal of Computational Physics* **20**, 130 (1976)
- [179] P. Allen and D. Tildesley; *Computer simulation of liquids*; Oxford science publications (Clarendon Press, 1987)
- [180] A. R. Leach; *Molecular Modelling : Principles and Applications*; Pearson Education (Prentice Hall, 2001)
- [181] M. Karplus, R. N. Porter and R. D. Sharma; *J. Chem. Phys.* **43**, 3259 (1965)
- [182] G. J. Kroes, E. Pijper and A. Salin; *The Journal of Chemical Physics* **127**, 164722 (2007)
- [183] K. S. Bradley and G. C. Schatz; *J. Phys. Chem.* p. 3788 (1994)
- [184] L. Bonnet and J. C. Rayez; *Chem. Phys. Lett.* **277**, 183 (1997)
- [185] L. Bonnet and J. C. Rayez; *Chem. Phys. Lett.* **397**, 106 (2004)
- [186] J. Espinosa-Garcia, L. Bonnet and J. C. Corchado; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 3873 (2010)
- [187] M. Balden, S. Lehwald and H. Ibach; *Phys. Rev. B* **53**, 7479 (1996)
- [188] H. F. Busnengo, M. A. Di Césare, W. Dong and A. Salin; *Phys. Rev. B* **72**, 125411 (2005)
- [189] S. A. Adelman; *J. Chem. Phys.* **71**, 4471 (1979)
- [190] J. C. Tully; *J. Chem. Phys.* **73**, 1975 (1980)
- [191] H. F. Busnengo, W. Dong and A. Salin; *Phys. Rev. Lett* **93**, 236103 (2004)
- [192] P. Nieto, E. Pijper, D. Barredo, G. Laurent, R. A. Olsen, E.-J. Baerends, G.-J. Kroes and D. Farías; *Science* **312**, 86 (2006)
- [193] A. M. Wodtke; *Science* **312**, 64 (2006)
- [194] I. Rahinov, R. Cooper, D. Matsiev, C. Bartels, D. J. Auerbach and A. M. Wodtke; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 12680 (2011)
- [195] J. Behler, B. Delley, S. Lorenz, K. Reuter and M. Scheffler; *Phys. Rev. Lett.* **94**, 036104 (2005)

- [196] D. J. Auerbach and A. M. Wodtke; in *Dynamics of Gas-Surface Interactions : Atomic-level Understanding of Scattering Processes at Surfaces*, edited by R. D. Muino and H. F. Busnengo; Springer Series in Surface Sciences; chapter 12 (Springer, 2013)
- [197] J. C. Tully; *Annu. Rev. Phys. Chem* **51**, 153 (2000)
- [198] J. I. Juaristi, M. Alducin, R. Diez, H. F. Busnengo and A. Salin; *Phys. Rev. Lett.* **100**, 116102 (2008)
- [199] M. Alducin, R. D. Muino and J. I. Juaristi; in *Dynamics of Gas-Surface Interactions : Atomic-level Understanding of Scattering Processes at Surfaces*, edited by R. D. Muino and H. F. Busnengo; Springer Series in Surface Sciences; chapter 15 (Springer, 2013)
- [200] I. Goikoetxea; Ph.D. thesis; University of the Basque Country (2013)
- [201] P. Saalfrank, G. Füchsel, S. Monturet, J. C. Tremblay and T. Klamroth; in *Dynamics of Gas-Surface Interactions : Atomic-level Understanding of Scattering Processes at Surfaces*, edited by R. D. Muino and H. F. Busnengo; Springer Series in Surface Sciences; chapter 13 (Springer, 2013)
- [202] C. Bartels, R. Cooper, D. J. Auerbach and A. M. Wodtke; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1647 (2011)
- [203] R. Cooper, C. Bartels, A. Kandratsenka, I. Rahinov, N. Shenvi, K. Golibruch, Z. Li, D. J. Auerbach, J. C. Tully and A. M. Wodtke; *Angewandte Chemie International Edition* **51**, 4954 (2012)
- [204] N. Shenvi, S. Roy and J. C. Tully; *Science* **326**, 829 (2009)
- [205] N. Shenvi, S. Roy and J. C. Tully; *J. Chem. Phys.* **130**, 174107 (2009)
- [206] N. Shenvi, S. Roy and J. C. Tully; *J. Chem. Phys.* **125**, 154703 (2006)
- [207] J. I. Juaristi, M. Alducin, R. Diez-Muino, H. F. Busnengo and A. Salin; *Phys. Rev. Lett.* **102**, 109602 (2009)
- [208] I. Goikoetxea, J. I. Juaristi, M. Alducin and R. Diez; *J. Phys : Condens. Matter* **21**, 264007 (2009)
- [209] C. T. Rettner, J. A. Barker and D. S. Bethune; *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2183 (1991)
- [210] R. J. W. E. Lahaye, A. W. Kleyn, S. Stolte and S. Holloway; *Surf. Sci.* **338**, 160 (1995)
- [211] A. Amirav, M. J. Cardillo, P. L. Trevor, C. Lim and J. C. Tully; *J. Chem. Phys.* **87**, 1796 (1987)
- [212] A. Salin; *J. Chem. Phys.* **124**, 104704 (2006)
- [213] H. F. Busnengo, W. Dong and A. Salin; *Chem. Phys. Lett.* **320**, 328 (2000)

- [214] H. F. Busnengo, C. Crespos, W. Dong, J. C. Rayez and A. Salin; *J. Chem. Phys.* **116**, 9005 (2002)
- [215] M. Luppi, D. A. McCormack, R. A. Olsen and E. J. Baerends; *J. Chem. Phys.* **123**, 164702 (2005)
- [216] H. F. Busnengo and A. E. Martinez; *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 5579 (2008)
- [217] G. Bocan, R. Díez, M. Alducin and H. F. Busnengo; *J. Chem. Phys.* **128**, 154704 (2008)
- [218] A. Lozano, A. Gross and H. F. Busnengo; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 5814 (2009)
- [219] F. Nattino, C. Díaz, B. Jackson and G.-J. Kores; *Phys. Rev. Lett.* **108**, 236104 (2012)
- [220] H. Nienhaus; *Surf. Sci. Rep.* **45**, 1 (2002)
- [221] J. Strömquist, L. Bengtsson, M. Persson and B. Hammer; *Surf. Sci.* **397**, 382 (1998)
- [222] T. Kammler, S. Wehner and J. Küppers; *J. Chem. Phys.* **109**, 4071 (1998)
- [223] H.-J. Ernst, E. Hulpke and J. P. Toennies; *Phys. Rev. B* **46**, 16081 (1992)
- [224] S. Titmuss, A. Wander and D. A. King; *Chem. Rev.* **96**, 1291 (1996)
- [225] E. Quintas-Sánchez, C. Crespos, P. Larrégaray, J.-C. Rayez, L. Martin-Gondre and J. Rubayo-Soneira; *J. Chem. Phys.* **138**, 024706 (2013)
- [226] S. Markelj and I. Cadez; *J. Chem. Phys.* **134**, 124707 (2011)
- [227] R. I. Hall, I. Cadez, M. Landau, F. Pichou and C. Schermann; *Phys. Rev. Lett.* **60**, 337 (1988)
- [228] M. Ramos, M. Minniti, C. Díaz, R. Miranda, F. Martin, A. E. Martinez and H. F. Busnengo; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 14936 (2013)
- [229] C. D. Vurdu, S. Ozcelik and Z. B. Guvenc; *Surf. Sci.* **601**, 3745 (2007)
- [230] C. D. Vurdu and Z. B. Guvenc; *J. Chem. Phys.* **134**, 164306 (2011)
- [231] J. W. Chung, S. C. Ying and P. J. Estrup; *Phys. Rev. Lett.* **56**, 749 (1986)
- [232] M. Balden, S. Lehwald, H. Ibach and D. L. Mills; *Phys. Rev. Lett.* **73**, 854 (1994)
- [233] M. Arnold, G. Hupfauer, P. Bayer, L. Hammer, K. Heinz, B. Kohler and M. Scheffler; *Surf. Sci.* **382**, 288 (1997)
- [234] A. Nojima and K. Yamashita; *Surf. Sci.* **601**, 3003 (2007)
- [235] K. W. Kwak, M. Y. Chou and N. Troullier; *Phys. Rev. B* **53**, 13734 (1996)
- [236] V. V. Gonchar, O. V. Kanash, A. G. Naumovets and A. G. Fedorus; *JETP Lett.* **28**, 330 (1978)

-
- [237] I. F. Lyuksyutov and A. G. Fedorus; *Sov. Phys. JETP* **53**, 1317 (1981)
- [238] V. V. Gonchar, Y. M. Kagan, O. V. Kanash, A. G. Naumovets and A. G. Fedorus; *Sov. Phys. JETP* **57**, 142 (1983)
- [239] M. Nishijima, H. Okuyama, N. Takagi, T. Aruga and W. Brenig; *Surf. Sci. Rep.* **57**, 113 (2005)

